



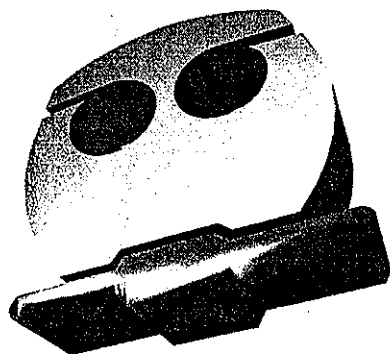
00585,

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Compuestos π -alil-Pd(II) con ligantes
fluoroazufrados.
Un estudio dinámico**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA INORGÁNICA)
PRESENTA:
MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MÉXICO, D. F. 2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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


Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Anatoli Iatsimirski
Vocal:	Dr. David Díaz.
Secretario:	Dr. Armando Ariza Castolo.
Secretario:	Dr. Juventino García Alejandre.
Secretario:	Dr. José Federico del Río Portilla.
Primer suplente:	Dr. Ronan Le Lagadec
Segundo suplente:	Dra. Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza.

Sitio donde se desarrolló el tema:

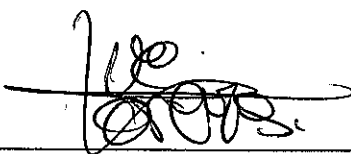
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Sustentante:



Q. María del Rocío Redón de la Fuente

Asesor del Tema:



Dr. Hugo Torrens Miquel

Deseo agradecer a:

CONACYT; DGAPA; DGEP; Intercambio Académico,
UNAM; Fundación UNAM y al Programa de Intercambio
INTERCAMPUS por financiar todas las etapas de este
trabajo. Y a la UNAM

ÍNDICE

Índice	<i>i</i>
Índice de figuras y gráficas	<i>v</i>
Abreviaturas empleadas	<i>xiii</i>
Resumen	<i>xv</i>
Abstract	<i>xviii</i>
Capítulo 1	
Introducción	1
Capítulo 2	
Antecedentes	3
2.1. Mecanismos dinámicos de ligantes alilo.	8
2.2. Inversión de azufre.	11
Capítulo 3	
Compuestos bimetálicos de alil paladio	14
3.1. Introducción.	15
3.2. Resultados y discusión.	15
3.2.1. Solubilidad y rendimiento.	17
3.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN).	18
3.2.3. Espectro de masas FAB ⁺ .	21
3.2.4. Análisis elemental.	22
3.2.5. Espectro vibracional en el infrarrojo	22
3.2.6. Estructura cristalina. Difracción de rayos-X.	22
Capítulo 4	
Estudio dinámico	27
4.1. Resultados y discusión.	30
4.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H.	30
4.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹⁹ F.	33
4.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C en estado sólido, CP-MAS.	38
4.1.4. Dinámica de los ligantes alilo.	41

Capítulo 5

Interacciones de los compuestos bimetálicos con trifenilfosfinas <i>para</i>-substituidas	52
5.1. Introducción.	53
5.2. Resultados y discusión.	54
5.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN).	55
5.2.2. Espectrometría de masas FAB ⁺ .	59
5.2.3. Análisis elemental.	59
5.2.4. Espectro vibracional en el infrarrojo	59
5.2.5. Estructuras cristalinas. Difracción de rayos-X.	59
5.3. Efecto del sustituyente X de la trifenilfosfina en el desplazamiento químico (δ) de los protones del alilo.	63
5.4. Efecto del fluorotiofenolato en el desplazamiento químico de los protones del alilo.	65
5.5 Efecto del sustituyente del alilo, sobre las propiedades espectroscópicas de las especies monometálicas.	66
5.6. Estudio dinámico.	70

Capítulo 6

Conclusiones	73
---------------------	----

Capítulo 7

Procedimiento experimental	76
7.1. Instrumentación.	77
7.2. Reactivos y disolventes.	78
7.3. Síntesis de compuestos bimetálicos de alil-Pd(II).	79
7.3.1. Datos de caracterización de los compuestos bimetálicos	79
7.4. Síntesis de compuestos monometálicos de alil-Pd(II) con trifenilfosfinas <i>para</i> -substituidas.	82
7.4.1. Datos de caracterización de los compuestos monometálicos	82

Apéndice I.

Producción científica obtenida durante el doctorado, incluidas estancias de

Investigación	89
Allyl-palladium compounds with fluorinated benzenethiolate ligands. X-ray crystal structure of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$	90
 Estancias de investigación	97
Inglaterra. Essex University. Profesor Jonathan R. Dilworth.	
Enero 1997 – Julio 1997.	98
Artículo: “Synthesis of neutral rhenium(V) complexes with fluorinated benzenethiols: the crystal and molecular structure of $[\text{ReO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-F})_3(\text{PPh}_3)]$ ”	99
 España. Universidad de Valladolid. Dra. Ana C. Albeniz.	
Enero 98 - Marzo 98.	104
Artículo: “Bonding Modes in Palladium(II) Enolates: Consequences for Dynamic Behavior and Reactivity”	105
 Estados Unidos de Norteamérica. University of Hawaii. Profesor Craig M. Jensen.	
Julio 98 – Enero 99.	111
Artículo: “Selective dehydrogenation of alcohols and diols catalyzed by a dihydrido Iridium PCP pincer complex”	112
 Apéndice II	
Espectros de RMN de ^1H y ^{19}F a temperatura variable para los compuestos bimetálicos	119
 Apéndice III	
Datos de difracción de Rayos-X de los compuestos...	132

ÍNDICE DE FIGURAS Y GRÁFICAS

Fig. 1. Reacción de metátesis para la síntesis de un compuesto bimetalico con tiofenolatos puente	8
Fig. 2. Reacción de formación de un compuesto monometálico a partir de un compuesto bimetalico.....	8
Fig. 3. Rearreglo π - σ - π de los ligantes alilo, para compuestos monometálicos alil-metal y el espectro de RMN de ^1H observado.....	9
Fig. 4. Mecanismo de colapsamiento para compuestos metal-alilo y el espectro del tipo AX_4 observado.....	10
Fig. 5. Mecanismo de rotación del alilo en compuestos metal-alilo y el espectro de RMN de ^1H observado. En el espectro (A) se muestra la presencia de dos señales para cada uno de los protones del alilo, correspondientes a dos isómeros de diferente proporción en un intercambio lento. En el espectro (B) el intercambio de los dos isómeros es rápido por lo que sólo se observa el promedio de las dos señales.....	10
Fig. 6. Mecanismo de rotación aparente. Ruptura de un enlace ligante puente-metal en compuestos bimetalicos metal-alilo.....	11
Fig. 7. Mecanismo intramolecular o clásico para explicar la inversión de ligantes azufrados en compuestos de coordinación.....	12
Fig. 8. Mecanismo intermolecular para explicar la inversión de ligantes azufrados en compuestos de coordinación.....	12
Fig. 9a. Señales de RMN de ^1H esperadas para los ligantes alilo en los compuestos bimetalicos obtenidos	18

Fig. 9b. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 , a 25°C para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}3\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (4).....	19
Fig. 9c. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 , a 25°C para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (7). Las señales marcadas con un asterisco (*) son impurezas... ..	20
Fig. 10. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_3)(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (6), en acetona- d_6 , a 25°C	21
Fig. 11. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5).....	24
Fig. 12. Arreglo <i>syn-exo</i> para los anillos de los fluorotiofenolatos en el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5).....	25
Fig. 13. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en el que se observan las dos posiciones determinadas para el carbono central (C2a, C2b) de uno de los ligantes alilo causada por la alta vibración térmica del mismo.....	26
Fig. 14. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en el que se observa el arreglo mutuamente <i>cis</i> de los ligantes alilo, (las flechas indican la dirección en la que apunta el carbono central de cada alilo, considerando que el factor de ocupación para los carbonos “a” y “b” es diferente).....	26
Fig. 15. Estructuras probables de los isómeros geométricos de los compuestos bimetalicos alil-paladio, las flechas indican la dirección en la que apuntan los carbonos centrales de los grupos alilo, (<i>cis</i> o <i>trans</i>).....	28
Fig. 16. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (2) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$. Las señales marcadas con un asterisco (*) pertenecen a impurezas.....	31

Fig. 17. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}2\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (3) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$. El espectro a -50°C tiene baja resolución debido a la baja solubilidad del compuesto a esta temperatura.....32

Fig. 18. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (1) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $25^\circ\text{C}]$. (o) indica las señales correspondientes a los isómeros para Fo; ($\triangleright, \triangleright$) indica las señales correspondientes a los isómeros para Fp y (+) indica las señales correspondientes a los isómeros para Fm.....34

Fig. 19. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}2\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (3) en acetona- d_6 a -50°C35

Fig. 20. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 a -50°C36

Fig. 21. Espectros de RMN-CP-MAS de ^{13}C en estado sólido para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (2), a tres diferentes temperaturas. (+) indica las señales correspondientes a los isómeros para $\text{C}_{\text{Aromáticos}}$; (o) indica las señales correspondientes a los isómeros para C_2 y (\downarrow) indica las señales correspondientes a los isómeros para C_139

Fig. 22. Espectro de RMN de ^{13}C en cloroformo- d para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (2), a 25°C40

Fig. 23. Espectros de RMN de ^1H para los compuestos $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (2) y $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetonitrilo- d_3 a 25°C44

Fig. 24. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en benceno- d_6 y metanol- d_4 a 25°C	45
Fig. 25. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 y cloroformo- d a 25°C	46
Fig. 26. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) acetonitrilo- d_3 en el intervalo de temperatura $[-40$ a $50^\circ\text{C}]$	47
Fig. 27A. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetonitrilo- d_3 en el intervalo de temperatura $[10$ a $50^\circ\text{C}]$	48
Fig. 27B. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetonitrilo- d_3 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $0^\circ\text{C}]$	49
Fig. 28. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 y acetonitrilo- d_3 a -40°C	50
Fig. 29. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 y acetonitrilo- d_3 a -40°C	51
Fig. 30. Esquema de reacción de los compuestos bimetalicos alil-paladio para la obtención de los compuestos monometalicos.....	54
Fig. 31. Espectros de RMN de ^1H para los compuestos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (23) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (26) en cloroformo- d a 25°C en los que se muestran las diferentes asignaciones de la sección alilica para compuestos monometalicos con ligantes alilo y 2-metilalilo.....	56

Fig. 32. Espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (25), en cloroformo- <i>d</i> , a 25°C. Las señales marcadas con un asterisco (*) son impurezas.....	57
Fig. 33. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (25), en cloroformo- <i>d</i> , a 25°C.....	58
Fig. 34. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (12).....	60
Fig. 35. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-H-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (13).....	61
Fig. 36. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (14).....	62
Gráfica 1. Correlación entre el parámetro electrónico (χ) de las fosfinas y el desplazamiento químico (δ) de ^1H de los átomos de hidrógeno del grupo alilo.....	63
Gráfica 2. Correlación entre el parámetro electrónico (χ) de las fosfinas y el desplazamiento químico (δ) de ^1H del átomo de hidrógeno “ H_c ” del alilo. En cada punto sobre la recta, se anota el <i>para</i> -sustituyente X de la trifenilfosfina en estudio.....	64
Gráfica 3. Correlación del desplazamiento químico de los protones del alilo en función de la electronegatividad grupal de los fluorotiofenoles.....	65
Gráfica 4. Desplazamientos químicos (δ) de los átomos de hidrógeno de los ligantes alilo y 2-metil alilo en función del parámetro electrónico (χ) de las trifenilfosfinas <i>para</i> -sustituidas. Las gráficas marcadas con (') corresponden a 2-metil alilo.....	67
Gráfica 5. Desplazamientos químicos de H_c de los ligantes alilo y 2-metil alilo, en la que se observa que la pendiente es diferente de cero. (') representa los datos de 2-metil alilo.....	68

Gráfica 6. Desplazamientos químicos (δ) de F_o de los ligantes alilo y 2-metil alilo, en la que se observa que la pendiente es diferente de cero. () representa los datos de 2-metil alilo....68

Fig. 37. Espectros de RMN de 1H para el compuesto $[Pd(SC_6F_5)(\eta^3-2-CH_3-C_3H_4)(P(4-OCH_3-C_6H_4)_3)]$ (25), en cloroformo- d_3 en el intervalo de temperatura [-55 a 50°C].....71

Fig. 38. Espectros de RMN de 1H para el compuesto $[Pd(SC_6F_5)(\eta^3-2-CH_3-C_3H_4)(P(4-CF_3-C_6H_4)_3)]$ (27), en cloroformo- d_3 en el intervalo de temperatura [-55 a 50°C].....72

Fig. 39. Espectros de RMN de 1H para el compuesto $[Pd(\mu-SC_6F_5)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ (1) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C].....121

Fig. 40. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[Pd(\mu-4-SC_6F_4H)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ (2) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C].....122

Fig. 41. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[Pd(\mu-2-SC_6FH_4)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ (3) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C].....123

Fig. 42. Espectros de RMN de 1H y ^{19}F para el compuesto $[Pd(\mu-3-SC_6FH_4)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ (4) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 25°C].....124

Fig. 43. Espectros de RMN de 1H para el compuesto $[Pd(\mu-4-SC_6FH_4)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 25°C].....125

Fig. 44. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[Pd(\mu-4-SC_6FH_4)(\eta^3-C_3H_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 25°C].....126

Fig. 45. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (6) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-60$ a $45^\circ\text{C}]$	127
Fig. 46A. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (6) a -90 y $50^\circ\text{C}]$	128
Fig. 46B. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (6) en acetona- d_6 a $-$ En el intervalo de temperatura $[-30$ a $40^\circ\text{C}]$	129
Fig. 47. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (7) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$	130
Fig. 48. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-2-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (8) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$	131
Fig. 49. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (10) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$	132

ABREVIATURAS EMPLEADAS

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
FAB ⁺	Fast Atomic Bombardment
IR	Infrarrojo
RMN-CP-MAS	Resonancia Magnética Nuclear de Polarización cruzada, utilizando la técnica de ángulo mágico de espín
Anl. Elm.	Análisis Elemental
Espct. Ms. FAB ⁺	Espectrometría de masas Bombardeo por átomos acelerados (Fast Atomic Bombardment)
v	frecuencia
cm ⁻¹	número de onda
Hz	Hertz
MHz	Megahertz
ppm	partes por millón
δ	desplazamiento químico
$J_{H_a-H_b}$	Constante de acoplamiento entre los protones H _a -H _b
m/z	relación masa/carga
[M ⁺]	ión molecular
s	simple
d	doble
dd	doble de dobles
t	triple
crtt	cuádruple
qntplt	quíntuple
m	múltiple
Me	metilo
Et	etilo
tbe	ter-butiletileno
Bu ^t	terbutilo
μL	microlitros
mL	mililitros
mg	miligramos
g	gramos
clc.	calculada
η ^x	hapticidad x
μ	ligante puente entre dos metales
SR	fluorotiofenolato
p.	página

RESUMEN

Se sintetizaron diez nuevos compuestos bimetalicos de fórmula general $[\text{Pd}(\mu\text{-SR})(\eta^3\text{-2-Y-C}_6\text{H}_4)]_2$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{Y}=\text{H}$ (1), CH_3 (6); $4\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{Y}=\text{H}$ (2), CH_3 (7); $2\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{Y}=\text{H}$ (3), CH_3 (8); $3\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{Y}=\text{H}$ (4), CH_3 (9) y $4\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{Y}=\text{H}$ (5), CH_3 (10). Para estos compuestos, se realizaron experimentos de RMN de ^1H y ^{19}F a baja temperatura, en los que se detectó la existencia de cinco isómeros geométricos en disolución.

Experimentos de RMN en diferentes disolventes deuterados (acetona, acetonitrilo, etanol, metanol, benceno, cloroformo) mostraron que el mecanismo mediante el cual se interconvierten estos isómeros es el denominado "rotación aparente, asistida por el disolvente".

Como parte del estudio estructural se realizaron experimentos de difracción de rayos-X de monocristal para $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (5), en el que se observa una vibración térmica intensa para el carbono central de uno de los alilos en la estructura. Estos resultados muestran que estas especies se encuentran en movimiento aún en estado sólido. Este comportamiento se verificó mediante estudios de RMN de ^{13}C en estado sólido (CP-MAS) a diferentes temperaturas, en los que se observan tres especies diferentes a baja temperatura (-50°C).

Con el fin de observar el efecto electrónico sin la contribución del efecto estérico, se llevaron a cabo reacciones de los compuestos bimetalicos con trifenilfosfinas *para*-substituidas, obteniéndose compuestos monometalicos de fórmula $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$ $\text{X}=\text{H}$, Cl , F , CH_3 , CF_3 , OCH_3 , mismos que presentan una relación directa entre el sustituyente y el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno del ligante alilo, siendo desplazados hacia campo más alto los átomos de hidrógeno de los compuestos que contienen las fosfinas más electrodonadoras.

El ligante alilo de estos complejos monometalicos presenta rearmos $\pi\text{-}\sigma\text{-}\pi$, también denominado $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$, en disolución mismos que no son afectados de manera significativa por el sustituyente de la trifenilfosfina.

El análisis de difracción de rayos-X de tres diferentes compuestos monometalicos, de fórmula general $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$, $\text{X}=\text{CH}_3$ (12), $\text{X}=\text{H}$ (13), $\text{X}=\text{F}$ (14), no muestra una diferencia apreciable en su estructura con el cambio en la trifenilfosfina empleada.

Para los compuestos monometálicos de tipo $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-Y-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$, se realizó el análisis de los efectos a) del sustituyente Y del alilo ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{Y} = \text{H}$, $\text{X} = \text{OCH}_3$, CH_3 , CF_3 , $\text{Y} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{OCH}_3$, CH_3 , CF_3) y b) del fluorotiofenolato sobre las propiedades de los compuestos monometálicos obtenidos ($\text{X} = \text{F}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, 2- C_6FH_4 , 3- C_6FH_4 , 4- C_6FH_4) observándose que:

- i) Las propiedades del compuesto son afectadas por el tipo de sustituyente en la posición C-2 del alilo, de esta forma cuando $\text{Y} = \text{H}$, los átomos H_b , H_c , H_d y H_e se encuentran menos protegidos que cuando $\text{Y} = \text{CH}_3$.
- ii) Los átomos de hidrógeno del alilo en los que se observa una mayor influencia del tiofenolato son: H_c , que se encuentra espacialmente más cercano a dicho ligante y H_e , que está en la posición *trans* al mismo ligante. De aquí se propone que, se pueden modular las propiedades del alilo y en particular en las posiciones que ocupan estos átomos de hidrógeno, mediante el cambio de tiofenolato.

ABSTRACT

Ten new bimetallic allyl-palladium(II) compounds with fluorothiophenolate ligands were synthesized.

For these complexes, five geometric isomers were detected in solution by low temperature NMR experiments.

Results from NMR experiments in different deuterated solvents reveal that the mechanism by which these isomers interconvert is the one denominated "of apparent rotation".

X-ray diffraction experiments were carried out for one of these new species. A high thermal vibration for the central carbon of one of the allyl ligands in the structure was observed. The results showed that these compounds exhibit movement even in the solid state. This dynamic behavior was verified by ^{13}C NMR CP-MAS experiments at different temperatures where three different species were detected at -50°C .

In addition, reactions between the bimetallic compounds and *para*-substituted triphenylphosphines were carried out. The monometallic species obtained, showed a direct correlation between the electronic parameter (χ) of the *para* substituent and the ^1H chemical shift of the allyl protons. Thus, the allyl protons of the compounds with the more electrodonor triphenylphosphines are shifted to higher field.

The monometallic complexes showed π - σ - π rearrangements in solution, which are not strongly affected by the *para*-substituent in the triphenylphosphine.

The X-ray diffraction analysis of three different monometallic compounds did not show big differences in the geometry, bond distances or angles by changing the triphenylphosphine.

For the monometallic species $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-Y-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$ the following analysis were done: a) Effect of the substituent Y over the ^1H chemical shift of the protons in the allyl ligand ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{OCH}_3$, CH_3 , CF_3 , $\text{Y}=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{OCH}_3$, CH_3 , CF_3) and b) Effect of the flurothiophenolate in the ^1H chemical shift (allyl) of the monometallic compounds obtained ($\text{X}=\text{F}$, $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, 4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, 2- C_6FH_4 , 3- C_6FH_4 , 4- C_6FH_4). Thus, the following can be concluded:

i) The properties of the complexes are affected by the substituent at the C(2) in the allyl group, thus when $\text{Y}=\text{H}$, the H_b , H_c , H_d and H_e in the allyl are less protected than those when $\text{Y}=\text{Me}$.

ii) The most thiophenolate affected hydrogen atoms in the allyl ligand are H_c , which is the closest to the thiophenolate ligand; and H_e , which is the one *trans* to the same ligand. Thus it can be concluded that the properties of the allyl ligand can be tuned by the mere change of the thiophenolate particularly those in the positions mentioned above.

CAPÍTULO 1

Introducción

Algunos autores sugieren que, de todas las aplicaciones de las reacciones de ataque nucleofílico, la de los compuestos alilo coordinados a paladio es la que ha sido más ampliamente aplicada a la Química Orgánica¹. Otros afirman que los procesos dinámicos que llevan a cabo los grupos alilo coordinados a paladio, son los responsables de las propiedades catalíticas de dichos compuestos².

Debido a lo anterior y por la experiencia e interés que tiene nuestro grupo en el estudio de compuestos organometálicos con ligantes fluorados³, se decidió llevar a cabo el estudio dinámico de compuestos alil-Pd(II) que contengan en su estructura ligantes fluorotiofenolato.

Los objetivos establecidos para este trabajo son los siguientes:

- Síntesis y caracterización de compuestos alil-Pd(II) de fórmula general, $[\text{Pd}(\mu\text{-SR})(\eta^3\text{-2-Y-C}_6\text{H}_4)]_2$, en donde; $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $4\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$, $2\text{-C}_6\text{FH}_4$, $3\text{-C}_6\text{FH}_4$ y $4\text{-C}_6\text{FH}_4$; $\text{Y}=\text{H}$, CH_3 .
- Estudio dinámico de las especies obtenidas, mediante el uso de RMN a baja temperatura.
- Determinar el tipo de interacciones que ocurren entre las especies bimetalicas iniciales con trifenilfosfinas *para* substituidas.
- Evaluación de los efectos electrónicos y estéricos de los ligantes fluorotiofenolato y trifenilfosfinas *para* substituidas en los compuestos bi y monometálicos obtenidos. Esta evaluación se llevará a cabo mediante el análisis de los desplazamientos químicos en RMN de ^1H en función de los parámetros electrónicos (χ) de las trifenilfosfinas *para* substituidas y de las electronegatividades grupales de los fluorotiofenoles de los ligantes fluorotiofenolato empleados.

¹ a) Trost, B. M., Weber, L., Strege, P. E., Fullerton, T. J., Dietsche, T. J. *J. Am Chem Soc* 1978, 100, 3416-3426. b) Trost, B. M. *Acc Chem Res*. 1980, 13, 385-393. c) Backvall, J. E. *Acc Chem Res*. 1983, 16, 335-342. d) Fullerton, Tsuji, J. *Tetrahedron*. 1986, 42, 4361-4401. e) Trost, B. M. *Tetrahedron* 1977, 33, 2615-2649.

² a) Sakaki, S., Satoh, H., Shono, H., Ujino, Y. *Organometallics*. 1996, 15, 1713-1720. b) Trost, B. M & Bunt, R. C. *J. Am Chem Soc* 1996, 118, 235-236. c) Breutel, C., Pregosin, P. S., Salzmann, R., Togni, A. *J. Am Chem Soc* 1994, 116, 4067-4068.

³ a) García, J. J., Sierra, C., Torrens, H. *Tetrahedron Letts*. 1996, 37, 6097-6098, b) Fierro, J. L. G., Martínez Ripoll, M., Merchan, M., D., Rodríguez, A., Terreros, P., Torrens, H., Vivar Cerrato, M. A. *J. Organomet. Chem* 1997, 544, 243-255, c) García, J. J., Baron, G., Arévalo, A., Torrens, H., Carmona, D., Estevan M., La Hoz, F. J. López, J. A., Oro, L. A. *J. Organomet. Chem* 1998, 551, 55-65, d) Andrade, J., García, J. J., Torrens, H., DelRío, F., Claver, C., Ruíz, N. *Inorg Chim Acta*. 1997, 255, 389-393.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

El primer compuesto π -alil paladio fue preparado por Prichard en 1952⁴ mediante la adición de cloruro de paladio a butadieno, aunque la estructura del π -alilo no fue reconocida originalmente como tal por el autor, fue identificada seis años después por Jonassen y colaboradores⁵.

Después de comprobada la existencia de este ligante, se llevaron a cabo estudios exhaustivos con diferentes metales y ligantes; siendo el interés principal, el estudio de la estructura y los procesos dinámicos que llevaban a cabo estos ligantes en los diferentes compuestos⁶. En años recientes la investigación de compuestos con ligantes alilo se ha enfocado a estudios de catálisis para la obtención de compuestos orgánicos, siendo en muchos casos la única forma de síntesis^{2,7}.

Existen varias rutas sintéticas para generar compuestos organometálicos con ligantes alilo⁸, que incluyen i) reacciones de compuestos de metales transicionales con compuestos alilo de los metales de los grupos representativos.

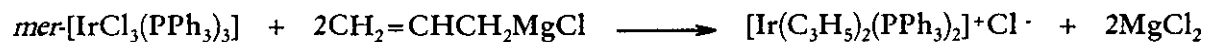
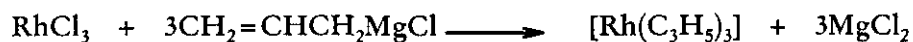
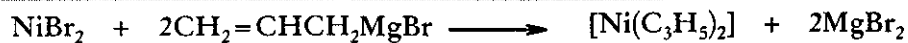
⁴ Prichard, W. W. *U. S. Patent* 2,600,571 (June 17, 1952)

⁵ a) Slade, P. E., Jonassen, H. B. *J. Am Chem Soc.*, 1957, 79 1277, b) Shaw, B. L. *Chem Ind. (London)* 1962, 1190, c) Jonassen, H. B., Stearns, R. I., Kenttämán, J., Moore, D. W., Whitaker, A. G. *J. Am Chem Soc.* 1958, 80, 2586, d) Aldridge, C. L., Jonassen, H. B., Pulkkinen E. *Chem Ind. (London)* 1960, 174, e) Moore, D. W., Jonassen, H. B., Joyner, T. B., Bertrand A. J. *Chem Ind. (London)* 1960, 1304, f) Heck, R. F., Breslow D. S. *J. Am Chem Soc.* 1960, 82, 750.

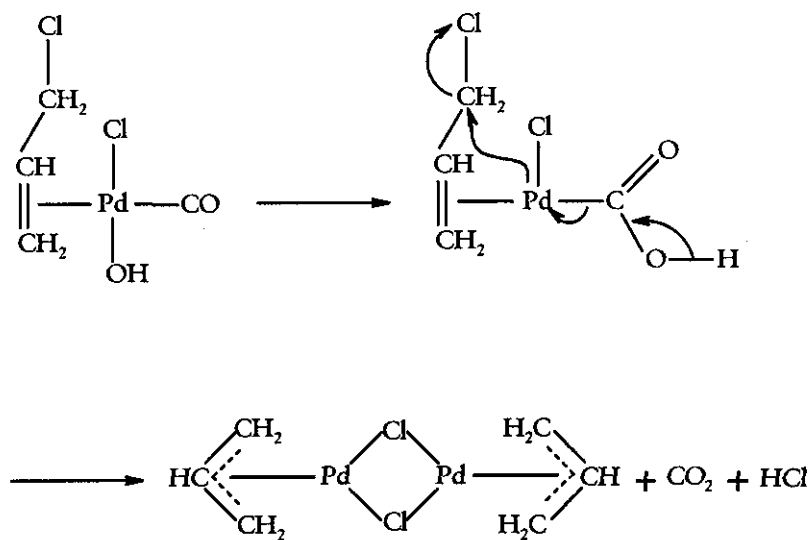
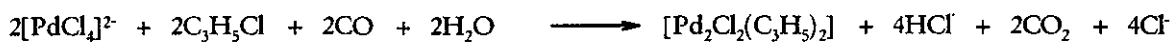
⁶ a) Green, M., Nagy, P. *Adv Organomet. Chem* 1964, 2, 235-263, b) Vrieze, K., Van Leeuwen, P. *Prog Inorg Chem* 1971, 14, 1-63, c) Lobach, M., Babitskii, B., Korner, V. *Russ. Chem Revu* 1967, 36, 476-498.

⁷ a) Trost, M. *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 259, b) Ward, Y. D., Villanueva, L. A., Allred, G. D., Payne, S. C., Semones, M. A., Lieneskind, L. S. *Organometallics.* 1995, 14, 4132, c) Blystone, S. L. *Chem Revu* 1989, 89, 1663, d) Consiglio, G. & Waymouth, R. *Chem Revu* 1989, 89, 257-276.

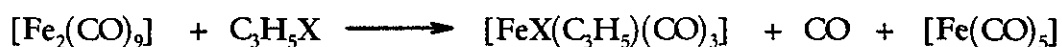
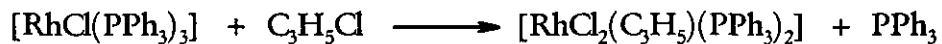
⁸ a) Showell, J. A. S. *J. Organomet. Chem* 1982, 10, 245-282. b) Pruchnik, F. in "Organometallic Chemistry of Transition Elements", Plenum Press, New York, 1990, Ch. 7.



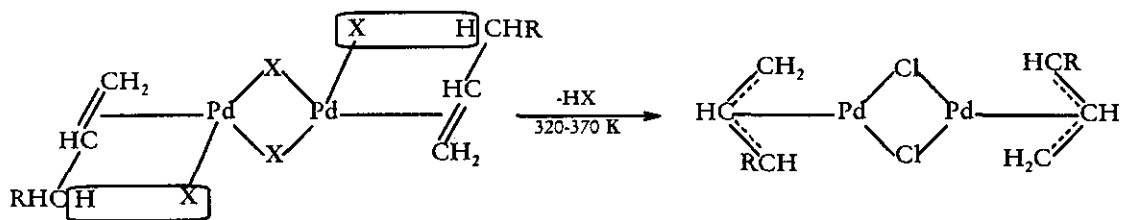
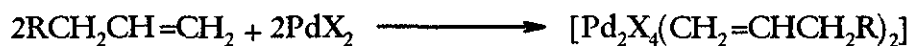
ii) Reacciones de halogenuros de alilo con complejos de metales de transición en presencia de agentes reductores.



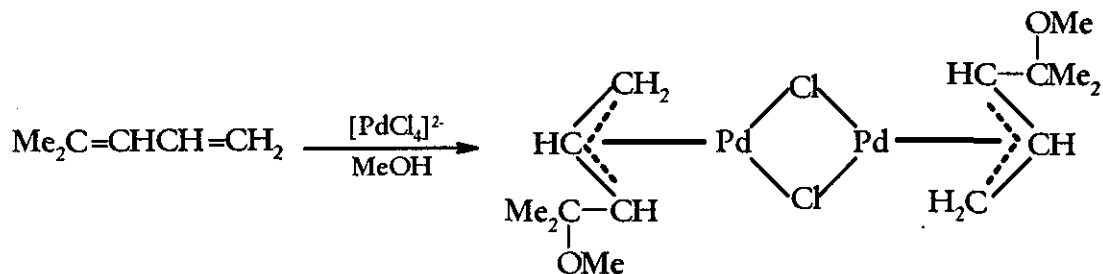
iii) Adición oxidativa de halogenuros de alilo.



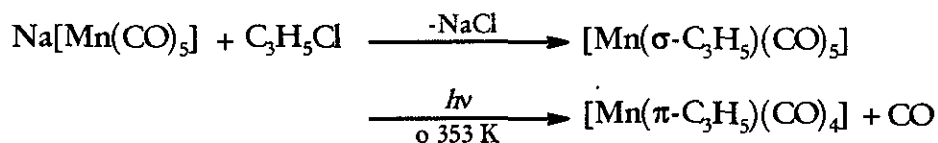
iv) Reacciones de olefinas con compuestos de coordinación.



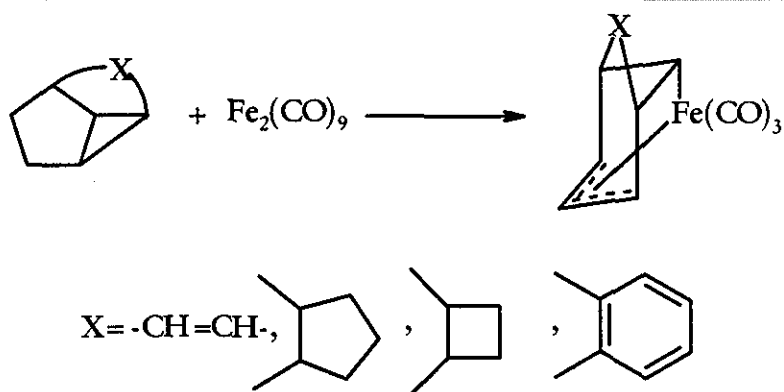
v) Reacciones de 1,3-dienos con compuestos de coordinación.



u) Rearreglos de compuestos σ -alilo a compuestos π -alilo.



u) Síntesis de compuestos de coordinación que contienen ligantes alilo quelato.



Por otro lado, Torrens y colaboradores han informado⁹ que, algunos compuestos bimetalicos puenteados por átomos de cloro pueden llevar a cabo reacciones de metátesis de los ligantes cloro puente, con ligantes fluorotiofenolato (Figura 1).

⁹ a) Fonseca, I., Hernández, E., Sanz Aparicio, J., Terreros, P., Torrens, H. J. *Chem Soc Dalton Trans.* 1994, 781-783, b) García, J. J., Torrens, H., Adams, H., Bailey, N. A., Shacklady, A., Maitlis, P. M. J. *Chem Soc Dalton Trans.* 1993, 1529-1536, c) García, J. J., Torrens, H., Adams, H., Bailey, N. A., Maitlis, P. M. J. *Chem Soc Chem Commun.* 1991, 74-77, d) Cruz-Garriz, D., Garcia-Alejandre, J., Torrens, H., Alvarez, C., Toscano, R. A., Poil-Blanc, R., Thorez, A. *Trans. Met. Chem* 1991, 16, 130-135.

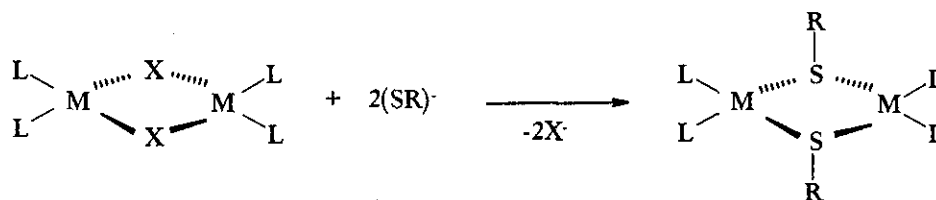


Fig. 1. Reacción de metátesis para la síntesis de un compuesto bimetalico con tiofenolatos puente.

De la misma forma se ha mostrado que tales especies pueden llevar a cabo reacciones que involucran la ruptura de dichos puentes (sean SR ó Cl) generando especies monometálicas como se muestra en la Figura 2.

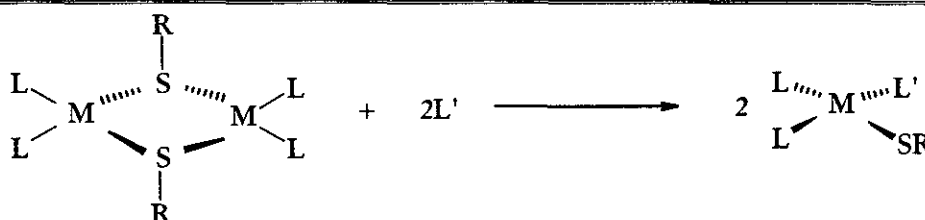


Fig. 2. Reacción de formación de un compuesto monometálico a partir de un compuesto bimetalico.

Estos dos tipos de reactividad son estudiados en el presente trabajo.

2.1. Mecanismos dinámicos de ligantes alilo

Los compuestos metal-alilo han sido estudiados mediante el uso de técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN), en dichos estudios se ha observado la existencia de procesos dinámicos en disolución¹⁰. Para ligantes alilo no sustituidos (C₃H₅), se han encontrado cuatro tipos de comportamientos en RMN de ¹H y los mecanismos que se emplean para su explicación son los siguientes:

¹⁰ a) Vrieze, K. in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Jackmann and Cotton Eds., NY (1975), Vol 11, pp. 441-487. b) Vrieze, K., van Leewer, P. W. N.M. *Prog Inorg Chem* 1971, 14, 1-63. c) Vrieze, K. *Rec Trav Chim* 1966, 85, 1077-1098. d) Pregosin, P. S., Salzman, R. *Coord Chem Rev* 1996, 155, 35-68.

- *Espectro tipo AA'BB'C*. Rearreglo π - σ - π . Los protones 3 y 4 (Figura 3) intercambian posiciones, por lo que en RMN de ^1H a temperatura variable, las señales de estos dos protones se intercambian mientras que el resto de las señales permanecen inalteradas¹¹. Este mecanismo se puede llevar a cabo intra o intermolecularmente, obteniéndose los mismos resultados en RMN de $^1\text{H}^{5d}$. Este mecanismo se ha observado principalmente en compuestos monometálicos^{5a, 5d, 12}.

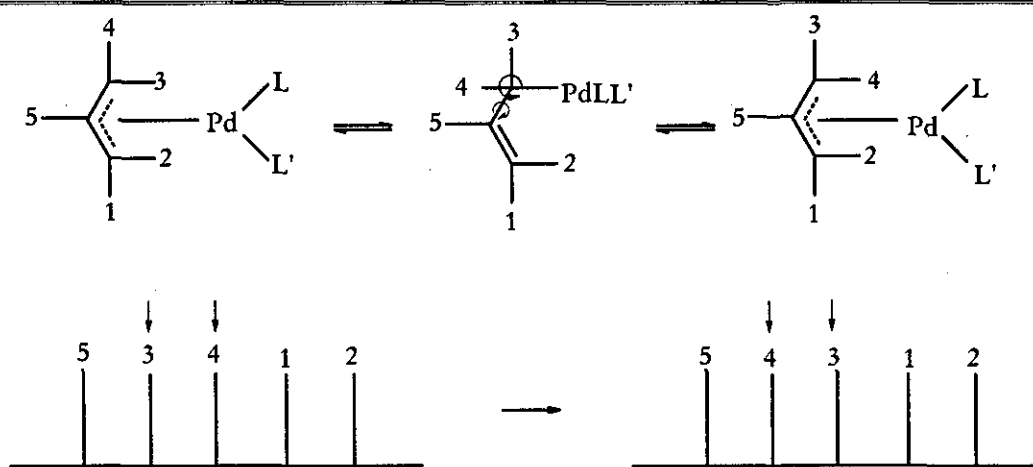


Fig. 3. Rearreglo π - σ - π de los ligantes alilo, para compuestos monometálicos alil-metal y el espectro de RMN de ^1H observado.

- *Espectro tipo AX₄*. Estructuras “dinámicas” que involucran un intercambio rápido, en el cual, cada grupo CH_2 en turno está enlazado de forma σ al átomo metálico, propiciando que las cuatro señales de los protones que se encuentran enlazados a los carbonos marcados con un asterisco, colapsen en una sola¹³ (Figura 4).

¹¹ a) Powell, J., Chan, A. *J. Organomet. Chem.* 1972, 35, 203-215. b) Tsutsui, M., Courtney, A. *Adv. Organomet. Chem.* 1977, 16, 241-282. c) Gogoll, A., Gomes, J., Berkvist, M., Grennverg, E. *Organometallics*. 1995, 14, 1354-1364.

¹² a) Maitlis, P., Espinet, P., Rusell, J. in “Comprehensive Organometallic Chemistry”. Vol. 6, Ed. by Abel, E. Pergamon Press, Oxford, 1982, Ch. 38. b) Pruchnik, F. in “Organometallic Chemistry of Transition Elements”, Plenum Press, New York, 1990, Ch. 7.

¹³ a) Nordlander, J. E., Roberts, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 1769. b) Chien, J. W. C., Dehm, H. C. *Chem. and Ind.* 1961, 745.

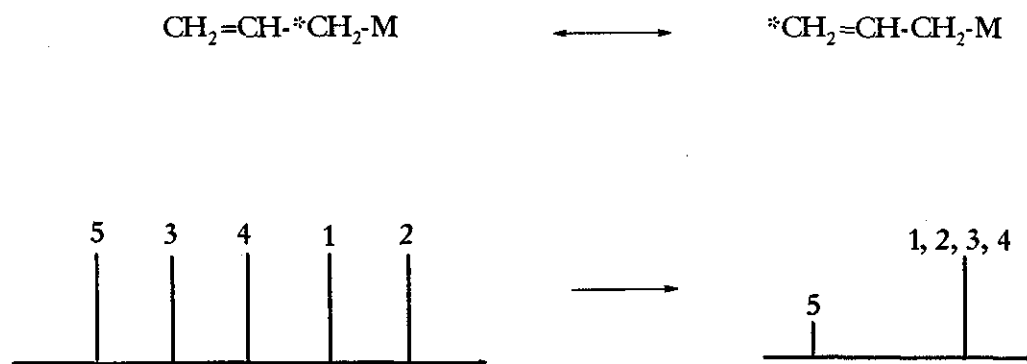


Fig. 4. Mecanismo de colapsamiento para compuestos metal-alilo y el espectro del tipo AX_4 observado.

- *Espectro tipo AB_2C_2 . Rotación del alilo.* Este mecanismo consiste en una rotación a través del metal-alilo en la que no se interconvierten los protones H_b y H_c ¹⁴ (Figura 5).

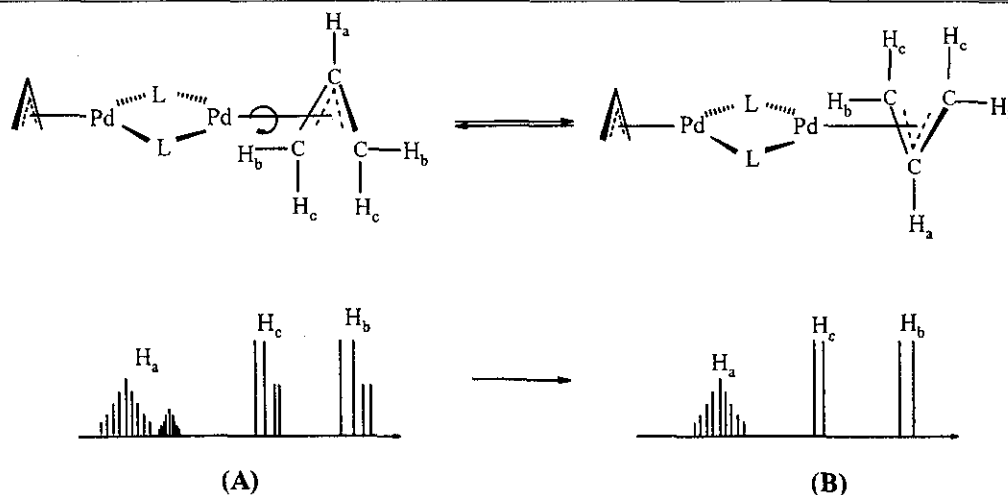
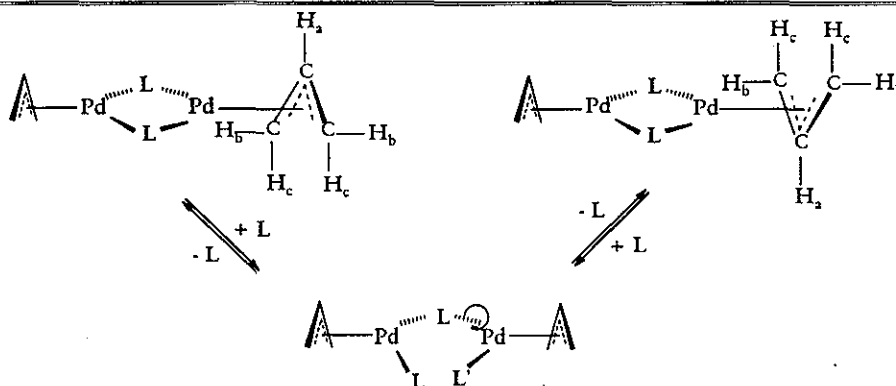


Fig. 5. Mecanismo de rotación del alilo en compuestos metal-alilo y el espectro de RMN de ^1H observado. En el espectro (A) se muestra la presencia de dos señales para cada uno de los protones del alilo, correspondientes a dos isómeros de diferente proporción en un intercambio lento. En el espectro (B) el intercambio de los dos isómeros es rápido por lo que sólo se observa el promedio de las dos señales.

¹⁴ a) Davison, A., Rode, W. C. *Inorg Chem* 1967, 6, 2124-2125. b) Bönnemann, H., Bogdanović, B., Wilke, G. *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 1967, 6, 804. c) Cotton, F., Faller, J., Musco, A. *Inorg Chem* 1967, 6, 179.

- *Espectro tipo AB_2C_2 Rotación aparente.* Para el espectro mostrado en la Figura 5, también se propone otro mecanismo, que consiste en un rompimiento del enlace metal-ligante puente seguido de una rotación¹⁵ (Figura 6). Este mecanismo es intermolecular a diferencia del mostrado en la Figura 5.



donde L = Disolvente

Fig. 6. Mecanismo de rotación aparente. Ruptura de un enlace ligante puente-metal en compuestos bimetalicos metal-alilo.

2.2. Inversión de azufre

Se ha observado que muchos compuestos que contienen átomos de azufre, selenio y telurio, presentan procesos dinámicos. Experimentos de RMN a baja temperatura, han mostrado la existencia de varios isómeros en disolución que se han atribuido a procesos de inversión de estos átomos¹⁶.

Se han propuesto dos mecanismos para este proceso de inversión^{11a}; el primer mecanismo se denomina "intramolecular" o "clásico" en el que, el átomo central que contiene tres átomos coordinados y un par de electrones en una distribución tetraédrica,

¹⁵ a) Hampton, D., Wu, S., Alam, T. *Organometallics*. 1994, 13, 2066-2074. b) Crociani, B., Antonaroli, S., Paci, M., Di Bianca, F., Canovese, L. *Organometallics*. 1997, 16, 384-391.

¹⁶ a) Abel, E., Bhargava, S., Orrell, K. *Prog. Inorg. Chem* 1984, 32, 1-118. b) Blower, P., Dilworth, J. R. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121-185. c) Ascenso, J. R., Carvalho, M. D. Dias, A. R., Romão, C. C., Calhorda, M. J., Veiros, L. F. J. *Organomet. Chem* 1994, 470, 147-152.

invierte el par de electrones libre y los tres átomos coordinados, a través de un intermediario plano, sin romper ningún enlace (Figura 7).

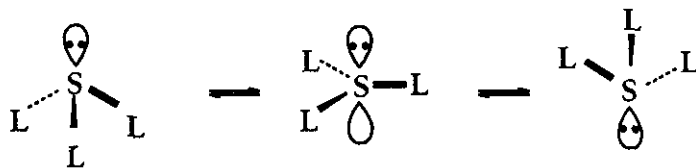


Fig. 7. Mecanismo intramolecular o clásico para explicar la inversión de ligandos azufrados en compuestos de coordinación.

En el segundo mecanismo denominado “intermolecular”, se propone la ruptura de un enlace ligante-átomo central, formándose un catión estable, seguido de una recombinación (Figura 8).

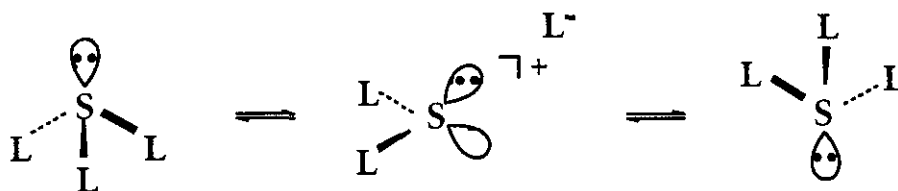


Fig. 8. Mecanismo intermolecular para explicar la inversión de ligandos azufrados en compuestos de coordinación.

Una forma para discernir entre estos dos mecanismos es mediante el valor de la entropía del proceso de inversión ya que, para el mecanismo intermolecular este valor es altamente negativo, mientras que para el primer mecanismo es positivo y cercano a cero¹⁷.

Otra forma para distinguir entre estos dos mecanismos, es mediante experimentos de RMN en varios disolventes (influencia del disolvente), estos pueden asistir o disminuir la barrera rotacional en el mecanismo disociativo sin afectar el mecanismo intramolecular¹⁸.

¹⁷ a) Abel, W., Booth, M., King, G., Orrell, G., Pring, B., Sik, V. J. *Chem Soc Dalton Trans.* 1981, 1944-1950. b) Toyota, S., Oki, M. *Bull. Chem Soc Jpn* 1991, 64, 1563-1569.

¹⁸ Toyota, S., Yamada, Y., Kaneyoshi, M., Oki, M. *Bull. Chem Soc Jpn* 1989, 62, 1509-1512.

Las barreras de inversión del azufre son afectadas por varios factores^{16a, 19}:

- i) disminuyen por coordinación con un metal.
- ii) decrecen con el aumento en la electronegatividad del metal.
- iii) disminuyen cuando aumenta la conjugación π del ligante.
- iv) influencia *trans*.

Los procesos de inversión son estudiados mediante espectroscopía de RMN a baja temperatura, ya que, en estas condiciones el fenómeno de inversión es suficientemente lento como para ser observado mediante esta técnica.

¹⁹ Dance, I. G., Garbutt, R. G. & Bailey, T. D. *Inorg Chem* 1990, 29, 603-608.

CAPÍTULO 3

Compuestos Bimetálicos de alil paladio

3.1. Introducción

Por muchos años, nuestro grupo ha trabajado con compuestos en cuya estructura se incluyen ligantes fluoroazufrados¹⁹. La versatilidad de estos ligantes permite la modulación de sus propiedades electrónicas y estéricas, favoreciendo la formación de especies de baja nuclearidad (monometálicas y bimetalicas). Esta característica permite que, compuestos con metales de transición que contienen estos ligantes puedan ser utilizados como precursores catalíticos. Además, dichas especies facilitan el estudio de los procesos catalíticos en los que se ven involucrados.

Previamente, estos esfuerzos, se habían orientado al estudio de especies con los ligantes antes mencionados y 1,5-ciclooctadieno, carbonilo, pentametilciclopentadienilo y etileno como ligantes donadores por carbono^{3,20}, pero no se había trabajado con ligantes alilo, que son fácilmente observables en RMN de ¹H, además de presentar movimientos dinámicos en disolución, así como su posible implicación en la elucidación de mecanismos de reacción de sistemas catalítico. La reactividad de las especies metal-alilo es muy variada y, en general, se estudian por su repercusión en la obtención de compuestos orgánicos de interés industrial y farmacéutico.


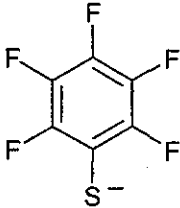


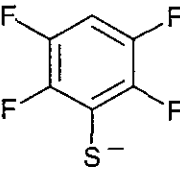
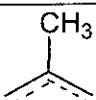

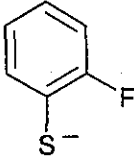
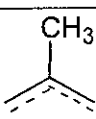

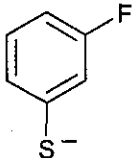
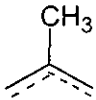

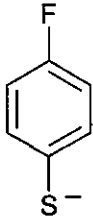

3.2. Resultados y discusión

Los compuestos del tipo $[\text{Pd}(\mu\text{-SR})(\eta^3\text{-2-Y-C}_3\text{H}_4)]_2$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{Y}=\text{H}(1)$, $\text{CH}_3(6)$; $4\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{Y}=\text{H}(2)$, $\text{CH}_3(7)$; $2\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{Y}=\text{H}(3)$, $\text{CH}_3(8)$; $3\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{Y}=\text{H}(4)$, $\text{CH}_3(9)$ y $4\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{Y}=\text{H}(5)$, $\text{CH}_3(10)$, (Esquema 1) se sintetizaron mediante reacciones de metátesis entre el compuesto binuclear $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-2-Y-C}_3\text{H}_4)]_2$ y la sal de plomo del fluorotiofenolato $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$ correspondientes, utilizando acetona como disolvente, bajo atmósfera de nitrógeno; obteniéndose los compuestos 1 a 10 como polvos microcristalinos de color amarillo, en buenos rendimientos (*vide infra*).

¹⁹ a) Torrens, H. *Trends. Organometallic Chem* 1994, 1, 523-547 y referencias ahí citadas, b) Torrens, H. *Coord. Chem. Rev* 2000, 196, 331 y referencias ahí citadas

²⁰ La Hoz, F. J., Martín, E., Tiburcio, J., Torrens, H., Terreros, P. *Transition Met. Chem (London)* 1994, 19, 381-383.

Esquema 1. Ligantes alilo y fluorotiofenolato de cada compuesto bimetálico obtenido.

Compuesto Número	Ligante alilo	Ligante fluorotiofenolato
1		
6		
2		
7		
3		
8		
4		
9		
5		
10		

3.2.1. Solubilidad y rendimiento

En ocasiones, el rendimiento de la reacción se vió mermado por la solubilidad del compuesto obtenido; ya que se requiere mucho disolvente (acetona) para extraer el compuesto deseado. De esta forma, los compuestos más insolubles en acetona son los que contienen pentafluorotiofenolato, seguidos de los que contienen tetrafluorotiofenolato; mientras que los compuestos que contienen fluorotiofenolatos monofluorados son muy solubles. Una explicación probable a este comportamiento es que los compuestos que contienen ligantes fluorotiofenolato más electronegativos (SC_6F_5), generan interacciones intermoleculares más fuertes entre ellos que las interacciones que se generan con el disolvente; mientras que aquellos que contienen ligantes fluorotiofenolato menos electronegativos generan interacciones intermoleculares “compuesto-acetona” mas fuertes que las correspondientes “compuesto-compuesto”.

Además, se observó que entre los compuestos que contienen alilo y 2-metil-alilo también manifiestan diferencias de solubilidad. Todos los compuestos que contienen 2-metil-alilo son más solubles que los que contienen alilo. Al parecer las interacciones intermoleculares “compuesto-compuesto” son más débiles en los compuestos que contienen 2-metil-alilo, que las correspondientes “compuesto-acetona” y por lo tanto una mayor solubilidad, comparada con los compuestos que contienen alilo como ligante.

3.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

RMN de 1H :

i) Sección alifática

a) Para los compuestos que contienen alilo como ligante, se obtienen tres tipos de señales correspondientes a los protones de los ligantes alilo: H_a genera un múltiple (triple de triples), por sus acoplamientos con H_b y H_c ; H_b y H_c generan un doble cada uno por su acoplamiento con H_a (Figuras 9a y 9b).

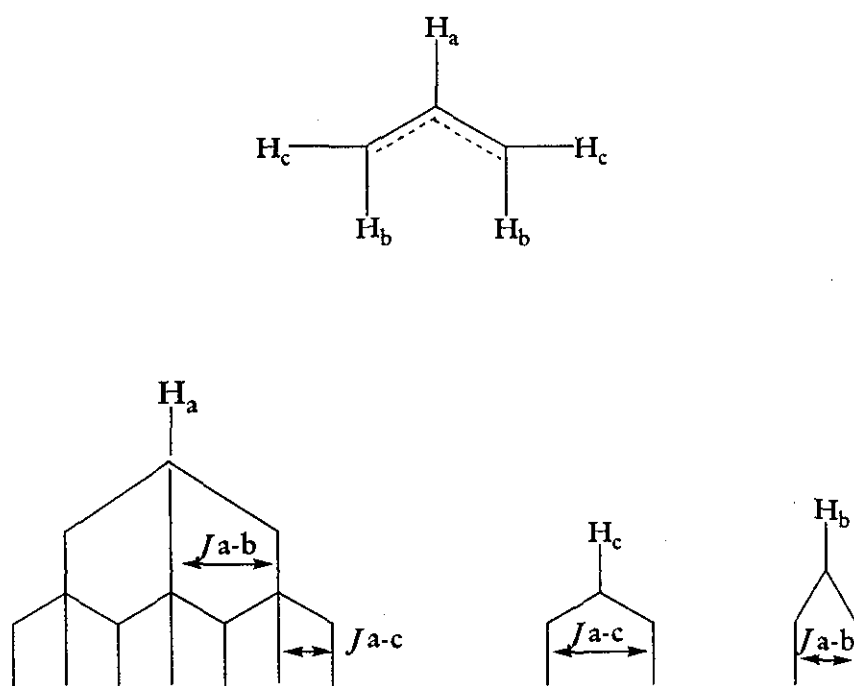


Fig. 9a. Señales de RMN de 1H esperadas para los ligantes alilo en los compuestos bimetalicos obtenidos

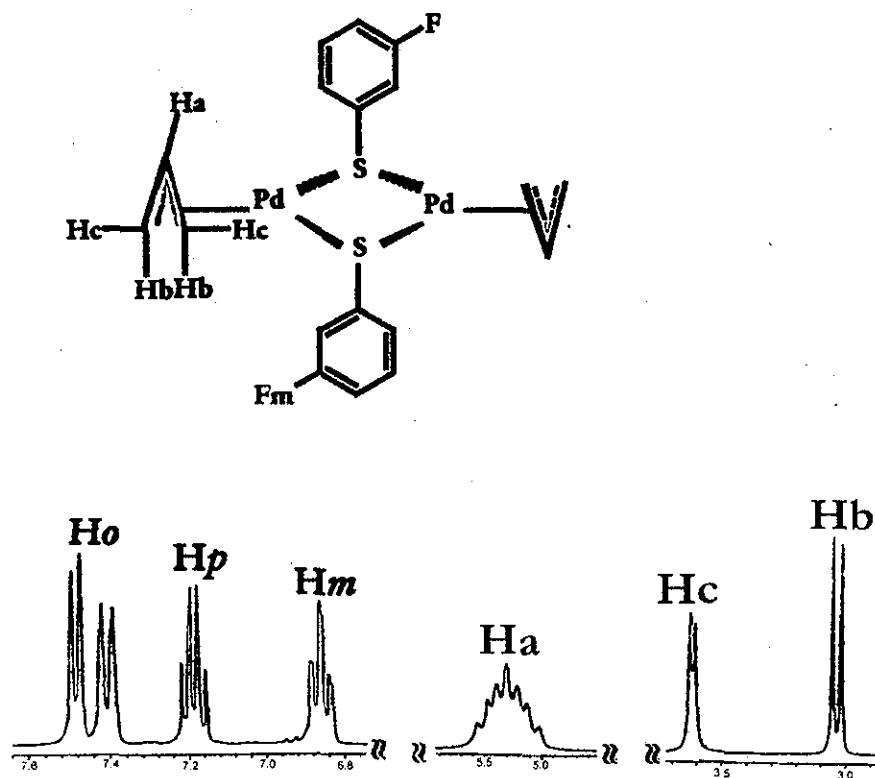


Fig. 9b. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 , a 25°C para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}3\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]_2$ (4)

b) Cuando el ligante es 2-metil-alilo, se substituye la señal correspondiente a H_a por la señal correspondiente al metilo; H_b y H_c generan un simple cada uno (Figura 9c, en esta figura se observan dos señales para H_b , H_c y Me, lo que muestra la presencia de dos isómeros).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

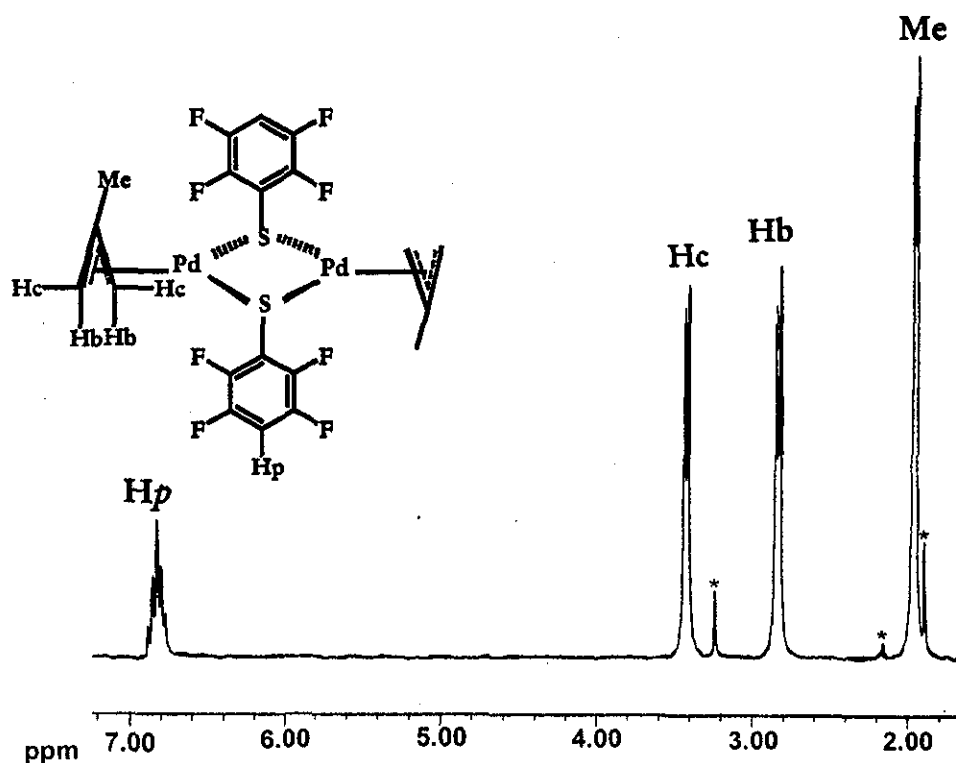


Fig. 9c. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 , a 25°C para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (7). Las señales marcadas con un asterisco (*) son impurezas.

i) *Sección aromática.* Salvo en los compuestos 1 y 6, para el resto se observan las señales de los protones de los anillos de los fluorotiofenolatos puente (Figura 9b y 9c).

En RMN de ^{19}F se obtienen las señales correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones *orto*, *meta* y *para* en SC_6F_5 , las señales de los átomos en las posiciones *orto* y *meta* en $\text{S-}4\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}$ y una señal correspondiente a los átomos de flúor en las posiciones *orto*, *meta* ó *para* en $\text{S-}2\text{-C}_6\text{FH}_4$, $\text{S-}3\text{-C}_6\text{FH}_4$ y $\text{S-}4\text{-C}_6\text{FH}_4$, respectivamente. En la Figura 10 se presenta un espectro representativo de RMN de ^{19}F para el compuesto 6.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

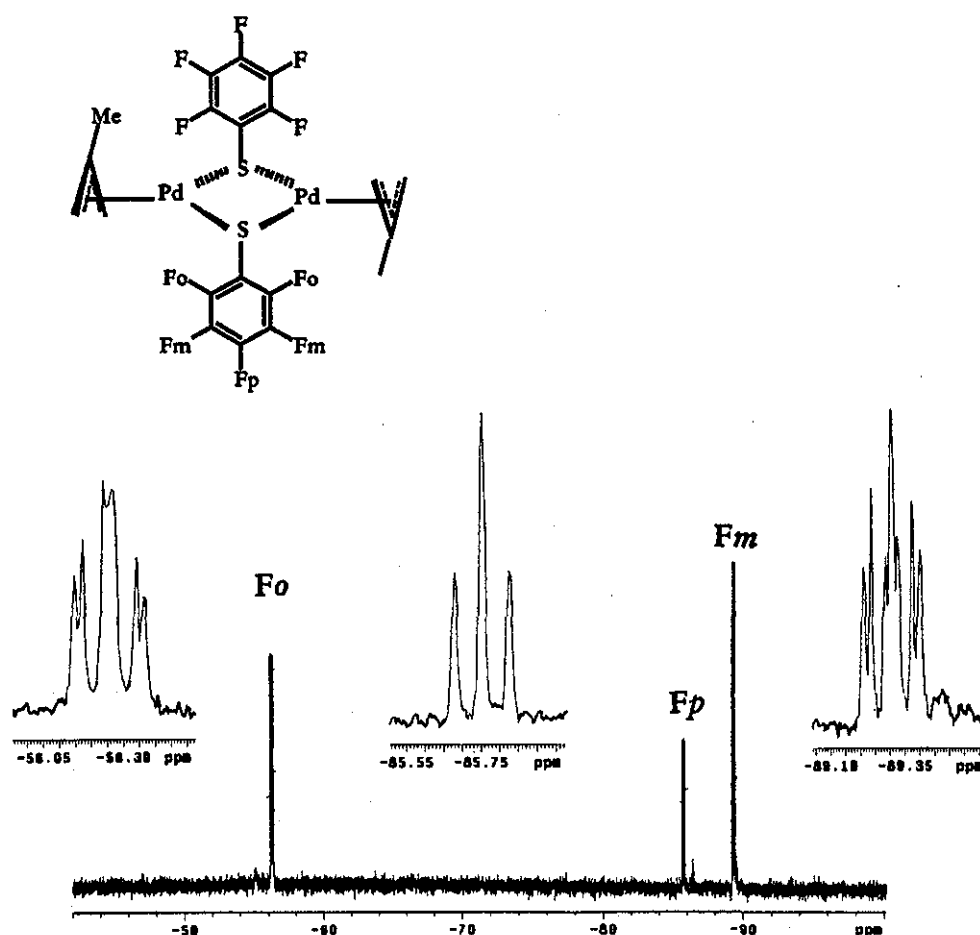


Fig. 10. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (6), en acetona- d_6 , a 25°C .

3.2.3. Espectrometría de masas FAB^+

Del análisis de espectrometría de masas FAB^+ se obtiene el ion molecular esperado en todos los compuestos (Capítulo 7, sección 7.3.1). Adicionalmente se generan otros fragmentos debidos a polimerizaciones típicas para compuestos que contienen ligantes alilo²¹.

²¹ a) Deeming, A. J., Meah, N. M., Bates, P. A., Hursthouse, M. B. *J. Chem Soc., Dalton Trans.* 1988, 2193, b) Fackler, J. P., Zegarski, W. *J. Am Chem Soc* 1973, 95, 8566.

3.2.4. Análisis elemental

Los datos obtenidos para los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre corresponden con los datos calculados para las especies bimetalicas (Capítulo 7, sección 7.3.1.).

3.2.5. Espectro vibracional en el infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo muestran las bandas correspondientes al ligante alilo y a los fluorotiofenolatos correspondientes para cada compuesto bimetalico (Capítulo 7, sección 7.3.1.).

3.2.6. Estructura cristalina. Difracción de rayos-X

Para el compuesto 5 (Figura 11), se obtuvieron cristales con las características adecuadas para llevar a cabo experimentos de difracción de rayos-X de monocristal. La información de las características del cristal, colección de datos y el refinamiento de las estructuras se encuentran compiladas en el apéndice I. Las longitudes de enlace y los ángulos seleccionados se muestran en las Tablas 3.1 y 3.2.

La estructura cristalina del compuesto 5 presenta las siguientes características.

- Los dos átomos de Pd presentan una geometría cuasi-cuadrada; ángulos: C(1)# 1-Pd(1)-S(1), $171.34^\circ(12)$ y C(3)# 1-Pd(2)-S(1), $171.96^\circ(12)$.
- Los anillos de los fluorotiofenolatos presentan un arreglo *synexo* (Figura 12), mismos que se encuentran en un ambiente piramidal alrededor de los átomos de azufre; ángulos: C(5)-S(1)-Pd(2), $111.35^\circ(14)$ y C(5)-S(1)-Pd(1), $112.10^\circ(14)$.
- Los ángulos C-C-C para cada uno de los dos ligantes alilo en la estructura (C(1)-C(2A)-C(1)# 1, $121.7^\circ(11)$; C(1)# 1-C(2B)-C(1), $136.0^\circ(19)$, C(3)-C(4A)-C(3)# 1,

138.08°(15) y C(3)-C(4B)-C(3)# 1 129.8°(15)) se encuentran dentro del valor promedio para compuestos π -alilo (120°)^{8b}, considerando las dos posiciones localizadas en el desorden que se presenta debido a la alta vibración térmica del átomo de carbono central, lo que refleja que el alilo se está moviendo aún en estado sólido (Figura 13). Este resultado coincide con el obtenido por otros autores: Cotton²² y colaboradores obtienen el compuesto $[\text{Mo}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ en el que uno de los ligantes alilo posee un ángulo C-C-C de 143°, dicho valor es atribuido a la alta vibración térmica del carbono central; Del Para²³ *et al.*, encuentran cinco picos para los carbonos del alilo en el mapa de densidad electrónica en lugar de tres, en el compuesto $[\text{PtCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-tolilo})_3)]$ lo cual indica la existencia de dos orientaciones estadísticas equivalentes para el carbono central; Carturan y Belluco²⁴ encuentran ángulos de 143° y 141° en el compuesto $[\text{PtCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{t-butyl})_3)]$. Finalmente, para el compuesto $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$, se ha observado mediante difracción de rayos-X a diferentes temperaturas un ángulo de $128.6 \pm 3.3^\circ$ a 25°C²⁵ para el grupo alilo, mientras que a -140°C este ángulo es de $119.8 \pm 0.9^\circ$ ²⁶.

- Los ligantes alilo se encuentran en posiciones mutuamente *cis* con el átomo de carbono central apuntando en la misma dirección, aún considerando las dos posiciones probables del carbono central, como se puede apreciar en la Figura 14.

²² Cotton, F. A., Pipal, J. R., *J. Amer. Chem. Soc.* 1971, 93, 5441-5445.

²³ Del Para, A., Zanotti, G., Carturan, G. *Inorg. Chim. Acta.* 1979, 33, L137.

²⁴ Carturan, G., Belluco, U., Del Para, A., Zanotti, G. *Inorg. Chim. Acta.* 1979, 33, 155.

²⁵ Oberhansli, W. E., Dahl, L. F. *J. Organomet. Chem.* 1965, 3, 43-54.

²⁶ Smith, A. E. *Acta Cryst.* 1965, 18, 331-340.

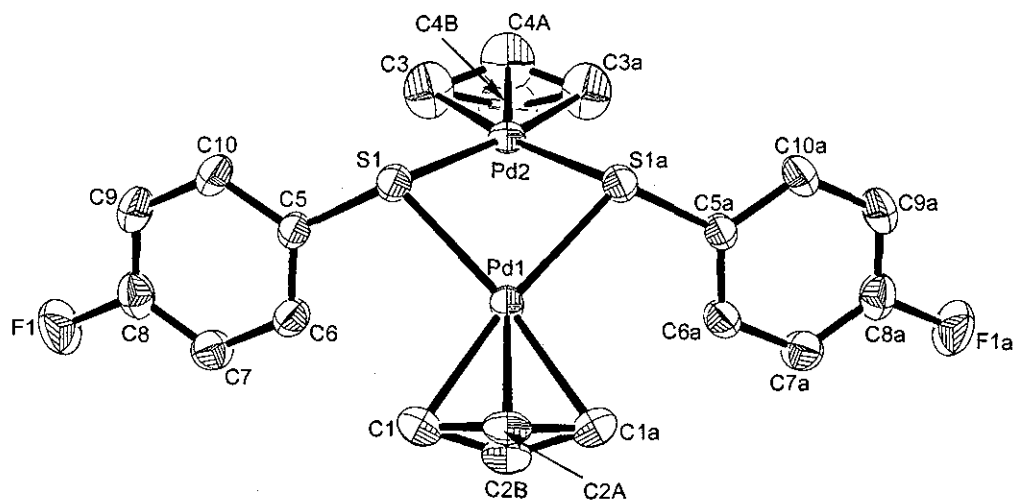


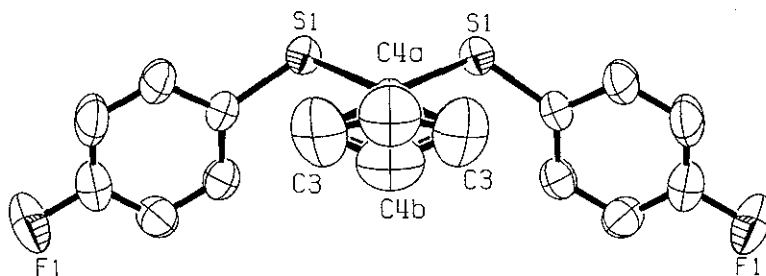
Fig. 11. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5).

Tabla 3.1. Longitudes de enlace (\AA)^(a) seleccionadas para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5).

Enlace	Longitud	Enlace	Longitud
Pd(1)-C(2A)	2.100(12)	Pd(2)-S(1)	2.3677(11)
Pd(1)-C(2B)	2.122(15)	S(1)-C(5)	1.782(5)
Pd(1)-C(1)# 1	2.149(4)	C(2A)-C(1)	1.356(8)
Pd(1)-C(1)	2.149(4)	C(2A)-C(1)# 1	1.356(8)
Pd(1)-S(1)	2.3692(11)	C(2B)-C(1)# 1	1.277(9)
Pd(1)-S(1)# 1	2.3692(11)	C(2B)-C(1)	1.277(9)
Pd(1)-Pd(2)	3.2218(7)	C(3)-C(4A)	1.2676
Pd(2)-C(4A)	2.052(4)	C(3)-C(4B)	1.308(9)
Pd(2)-C(3)	2.130(4)	C(4A)-C(3)# 1	1.268(9)
Pd(2)-C(3)# 1	2.130(4)	C(4B)-C(3)# 1	1.308(9)
Pd(2)-C(4B)	2.176(16)	C(8)-F(1)	1.365(6)
Pd(2)-S(1)# 1	2.3677(11)		

Tabla 3.2. Ángulos de enlace ($^{\circ}$)^(a) seleccionados para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5).

Enlace	Ángulo	Enlace	Ángulo
C(1)# 1-Pd(1)-C(1)	66.9(2)	C(3)-Pd(2)-S(1)	104.55(12)
C(1)# 1-Pd(1)-S(1)	171.34(12)	C(3)# 1-Pd(2)-S(1)	171.96(12)
C(1)-Pd(1)-S(1)	104.88(12)	C(4B)-Pd(2)-S(1)	137.54(12)
C(1)# 1-Pd(1)-S(1)# 1	104.88(12)	S(1)# 1-Pd(2)-S(1)	83.31(5)
C(1)-Pd(1)-S(1)# 1	171.34(12)	C(4A)-Pd(2)-Pd(1)	168.21(13)
S(1)-Pd(1)-S(1)# 1	83.25(5)	C(3)-Pd(2)-Pd(1)	140.17(11)
C(2A)-Pd(1)-Pd(2)	176.4(4)	C(3)# 1-Pd(2)-Pd(1)	140.17(11)
C(2B)-Pd(1)-Pd(2)	148.9(7)	C(4B)-Pd(2)-Pd(1)	146.4(6)
C(1)# 1-Pd(1)-Pd(2)	141.23(12)	S(1)# 1-Pd(2)-Pd(1)	47.17(3)
C(1)-Pd(1)-Pd(2)	141.23(12)	S(1)-Pd(2)-Pd(1)	47.17(3)
S(1)-Pd(1)-Pd(2)	47.12(3)	C(5)-S(1)-Pd(2)	111.35(14)
S(1)# 1-Pd(1)-Pd(2)	47.12(3)	C(5)-S(1)-Pd(1)	112.10(14)
C(3)-Pd(2)-C(3)# 1	67.5(2)	Pd(2)-S(1)-Pd(1)	85.71(4)
C(4A)-Pd(2)-S(1)# 1	136.80(13)	C(1)-C(2A)-C(1)# 1	121.7(11)
C(3)-Pd(2)-S(1)# 1	171.96(12)	C(1)# 1-C(2B)-C(1)	136.0(19)
C(3)# 1-Pd(2)-S(1)# 1	104.55(13)	C(3)-C(4A)-C(3)# 1	138.08(15)
C(4B)-Pd(2)-S(1)# 1	137.54(11)	C(3)-C(4B)-C(3)# 1	129.8(15)
C(4A)-Pd(2)-S(1)	136.78(14)		


Fig. 12. Arreglo *syn-exo* para los anillos de los fluorotiofenolatos en el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5).

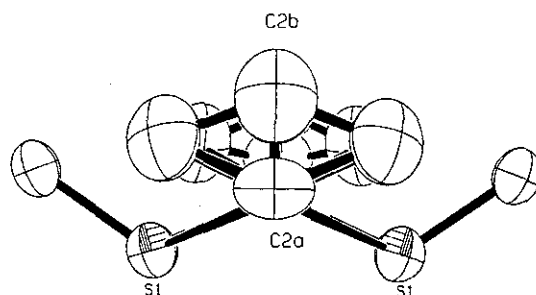


Fig. 13. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en el que se observan las dos posiciones determinadas para el carbono central (C2a, C2b) de uno de los ligantes alilo causada por la alta vibración térmica del mismo.

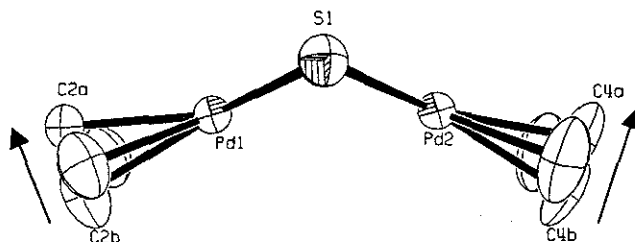


Fig. 14. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en el que se observa el arreglo mutuamente *cis* de los ligantes alilo, (las flechas indican la dirección en la que apunta el carbono central de cada alilo, considerando que el factor de ocupación para los carbonos "a" y "b" es diferente).

El resto de los datos de caracterización se encuentran en el capítulo 7.

CAPÍTULO 4

Estudio dinámico

Las diferentes orientaciones espaciales de los ligantes alilo y fluorotiofenolato en los compuestos bimetalicos, generan nueve isómeros geométricos, cuyas representaciones 1 a 9 se muestran en la Figura 15.

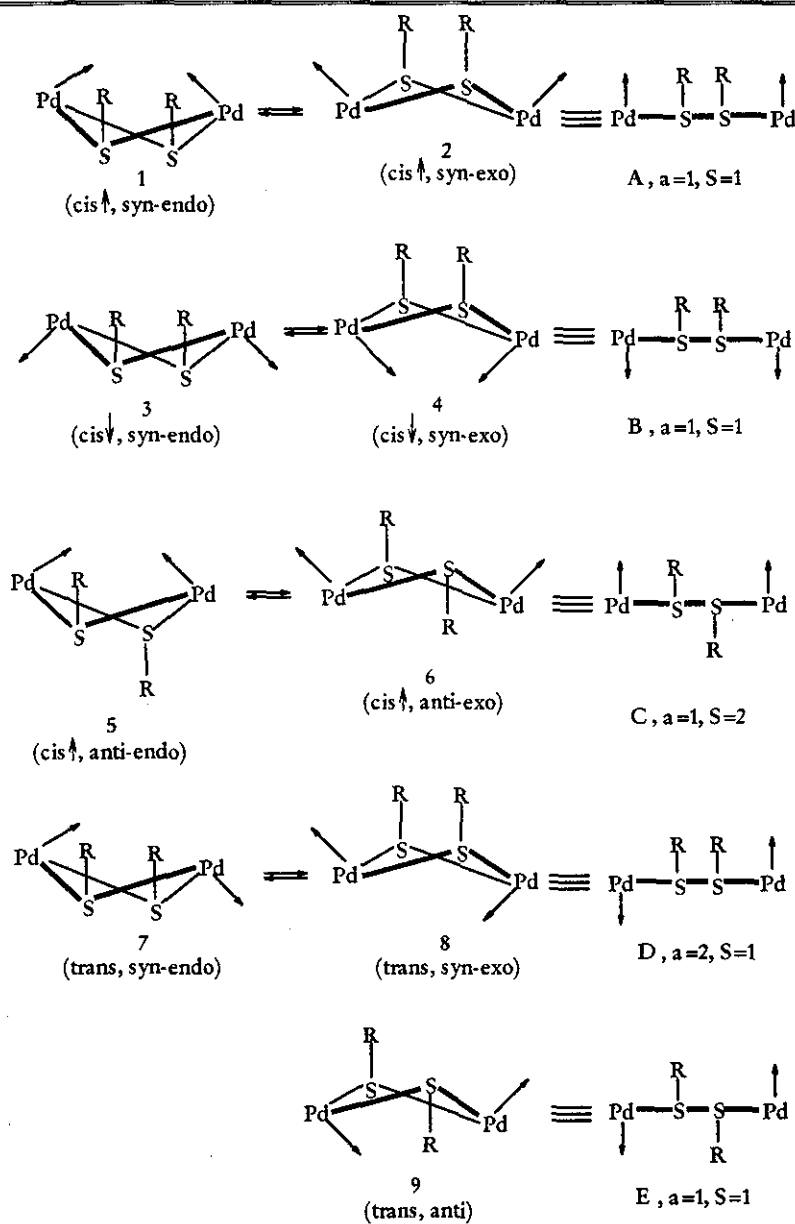


Fig. 15. Estructuras probables de los isómeros geométricos de los compuestos bimetalicos alil-paladio, las flechas indican la dirección en la que apuntan los carbonos centrales de los grupos alilo, (cis o trans).

La energía de interconversión entre los isómeros *exo* y *endo* de los ligantes fluorotiofenolato es muy baja como para detectar ambos isómeros mediante experimentos de RMN a baja temperatura²⁷. Por lo que, asumiendo que existe un promedio entre las dos posiciones (*endo* y *exo*), el anillo $[\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2]$ se puede considerar como plano y no angular, reduciendo el número de isómeros geométricos detectables por experimentos de RMN a baja temperatura a solamente cinco (representaciones A a E en la Figura 15).

Considerando que los isómeros C y D tienen dos ligantes magnéticamente no equivalentes, alilo y fluorotiofenolato, se espera que cada ligante, genere dos señales con la misma intensidad en la zona de alilos y fluorotiofenolatos, respectivamente. Para el resto de los isómeros, tanto los ligantes alilo como los ligantes fluorotiofenolato son magnéticamente equivalentes y solamente generan un grupo de señales para cada uno. Por lo tanto, si se observan todos los isómeros en el experimento de RMN, se espera detectar seis señales correspondientes a los ligantes alilo y seis señales correspondientes a los ligantes fluorotiofenolato. Los resultados de estos experimentos se presentan a continuación.

²⁷ a) Blower, P., Dilworth, J. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 121-185. b) Abel, E. W., Moss, I., Orrell, K. G., Sik, V., Stephenson, D. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 521-531. c) Abel, E. W., Ellis, D., Orrell, K. G., Sik, V. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 3497-3501. d) Ascenso, J. R., Carvalho, M. D. Dias, A. R., Romão, C. C., Calhorda, M. J., Veiros, L. F. J. *Organomet. Chem.* 1994, 470, 147-152.

4.1. Resultados y discusión

Para los compuestos 1-10, se llevaron a cabo experimentos de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{19}F en acetona deuterada a diferentes temperaturas, en el intervalo $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$ con el fin de detectar los isómeros A a E en disolución.

4.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

A 45°C para los compuestos 1, 2, 4 y 5, se observa un patrón característico AB_2C_2 para los ligantes alilo y B_2C_2 para los compuestos 6-10 y un solo grupo de señales para los ligantes SR (excepto para los compuestos 1 y 6, que no tienen átomos de hidrógeno). Lo que indica la presencia de una sola especie en disolución.

A 25°C , en los compuestos 6 y 7; se observan dos simples de diferente intensidad para los átomos de hidrógeno H_b y dos para los metilos, con lo que se deduce que se están detectando, ya a esta temperatura, dos isómeros en disolución; para el resto de los compuestos se sigue observando un sólo grupo de señales.

A -50°C , los compuestos 1 y 2 presentan dos grupos de señales de diferente intensidad para todos los átomos de hidrógeno, con lo que se concluye que a esta temperatura se están detectando dos especies en disolución. En el caso de los compuestos 4-10, se observan tres grupos de señales para todos los átomos de hidrógeno de cada compuesto, por lo que, en este caso se puede decir que se observan tres isómeros; A, B, y E, ya que, en ninguno de los espectros se observan dos señales de igual intensidad. En los resultados que se obtienen a esta temperatura se debe tomar en consideración que la solubilidad disminuye y por lo tanto la resolución de las señales también, por lo que puede ser que existan dos o más señales con la misma intensidad, pero no se aprecie.

Como ejemplo representativo, se muestra una serie de espectros en el intervalo de temperatura trabajado para el compuesto 2, en la Figura 16.

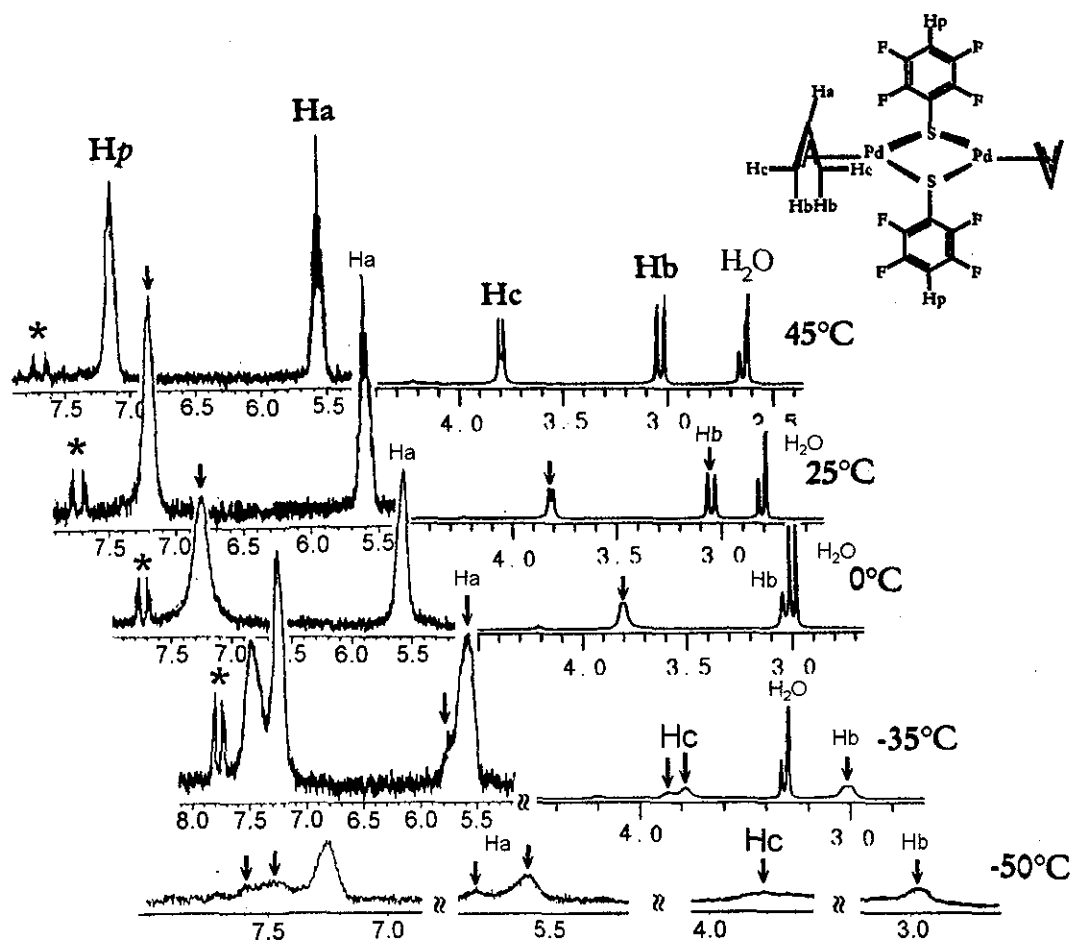


Fig. 16. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (2) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$. Las señales marcadas con un asterisco (*) pertenecen a impurezas.

A 45°C , para el compuesto 3 se observa un patrón AB_2C_2 para los ligantes alilo y un patrón ABCDX para los ligantes fluorotienolato, aunque se puede apreciar una segunda señal para el H_c del grupo alilo y otra para el H_b del fluorotienolato. Cada una de las señales se va ensanchando conforme baja la temperatura hasta llegar a 0°C , en donde se observan dos patrones de tipo AB_2C_2 para H_a y H_c de los ligantes alilo y dos patrones de señales del tipo ABCDX para los protones *orto* del anillo aromático del fluorotienolato. En este caso se detectan dos especies a 0°C . Si se sigue disminuyendo la temperatura, la señal mas intensa para cada uno de los ligantes se va transformando en dos señales de diferente intensidad, hasta llegar a -35°C , donde se observan tres patrones de diferente intensidad para H_c del grupo alilo y H_b para el grupo -SR (Figura 17). Estas señales son asignadas a los tres

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

isómeros A, B y E, ya que no existe un par de señales con la misma intensidad ni para los ligantes alilo, ni para los ligantes tiofenolato (*vide supra* "Estudio dinámico").

Este resultado nos lleva a concluir que a diferencia de los otros fluorotiofenolatos, el 2-SC₆FH₄, es el responsable de que los procesos de interconversión de los isómeros A, B y E sean de menor energía, ya que se requiere de una temperatura menor para poder detectarlos.

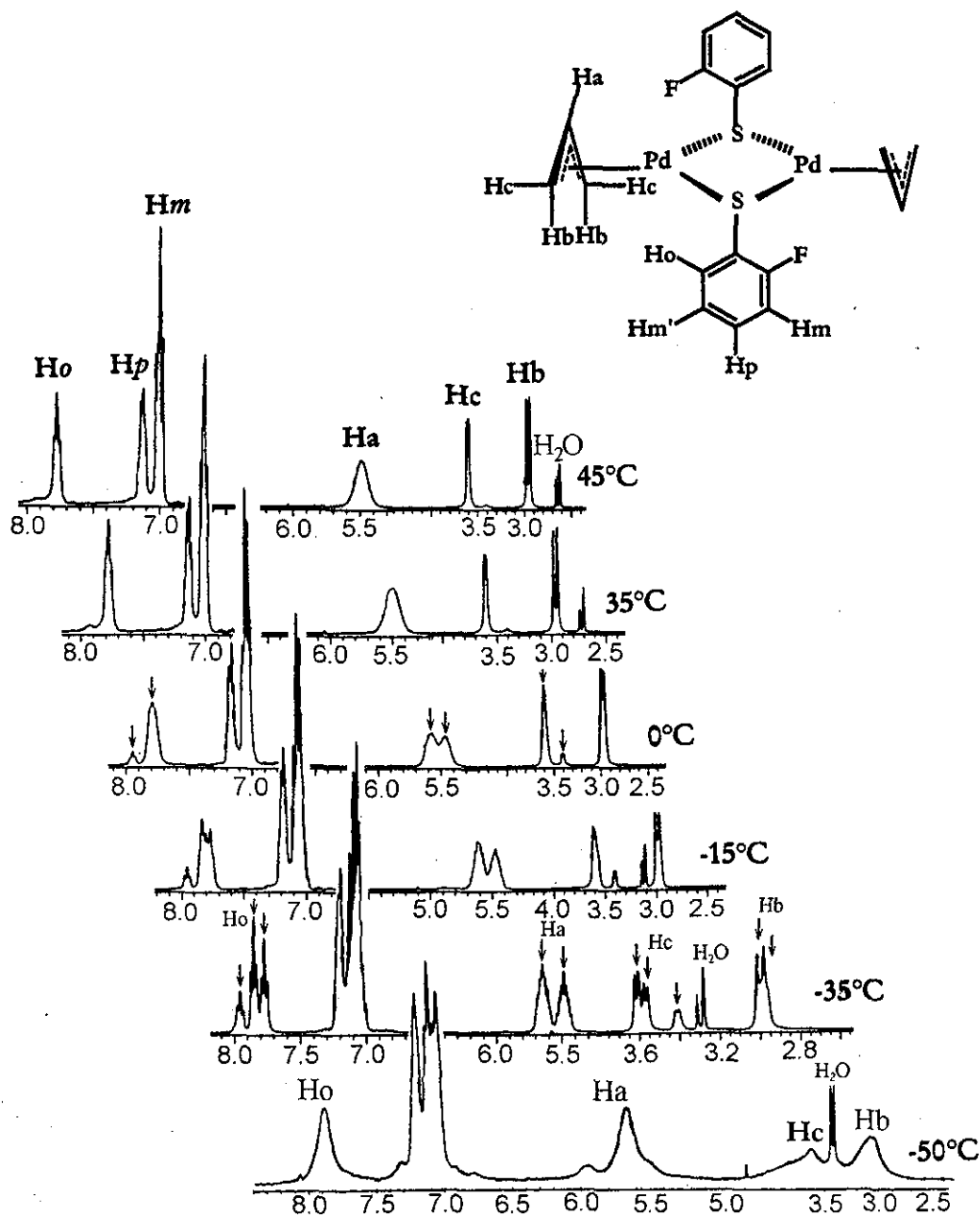


Fig. 17. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}2\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (3) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C]. El espectro a -50°C tiene baja resolución debido a la baja solubilidad del compuesto a esta temperatura.

4.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F

A 45°C , se observa un patrón característico de un sistema AB_2C_2 para los átomos de flúor *orto*, *meta* y *para* de los anillos aromáticos de los fluorotiofenolatos en los compuestos 1 y 6. El mismo patrón es observado para los átomos de flúor *orto* y *meta* en los compuestos 2 y 7. Mientras que los compuestos 3 y 8 (flúor en la posición *orto*); 4 y 9 (flúor en posición *meta*) y, 5 y 10 (flúor en posición *para*) con anillos aromáticos mono-fluorosustituidos presentan un patrón ABCDX. Lo que permite concluir que a esta temperatura, para todos los compuestos en estudio sólo se detecta un isómero.

Al bajar la temperatura, las señales se van ensanchando, generando diferente número de señales para cada uno de los compuesto. Por ejemplo, para el compuesto 1, se observa lo siguiente: a 25°C se conserva el mismo número de señales; a -35°C se detectan cuatro señales y dos traslapadas para los átomos de flúor en las posiciones *orto* y cuatro y una traslapada para los átomos de flúor en posición *para*, mientras que los átomos de flúor en la posición *meta* presentan tres señales.

A -50°C , se observan seis señales para *orto*, tres y una traslapada para *meta* y cuatro y una traslapada para *para*. Si se sigue disminuyendo la temperatura hasta -90°C , las señales se ensanchan obteniéndose tres señales para cada uno de los átomos de flúor, debido probablemente a la baja solubilidad que existe a esta temperatura.

Basado en las observaciones anteriores se concluye que en el intervalo de -35°C hasta -50°C se detectan los cinco isómeros propuestos (*vide supra* "Estudio dinámico") mientras que a -90°C sólo se detectan tres y de 25 a 45°C , solamente uno (Figura 18).

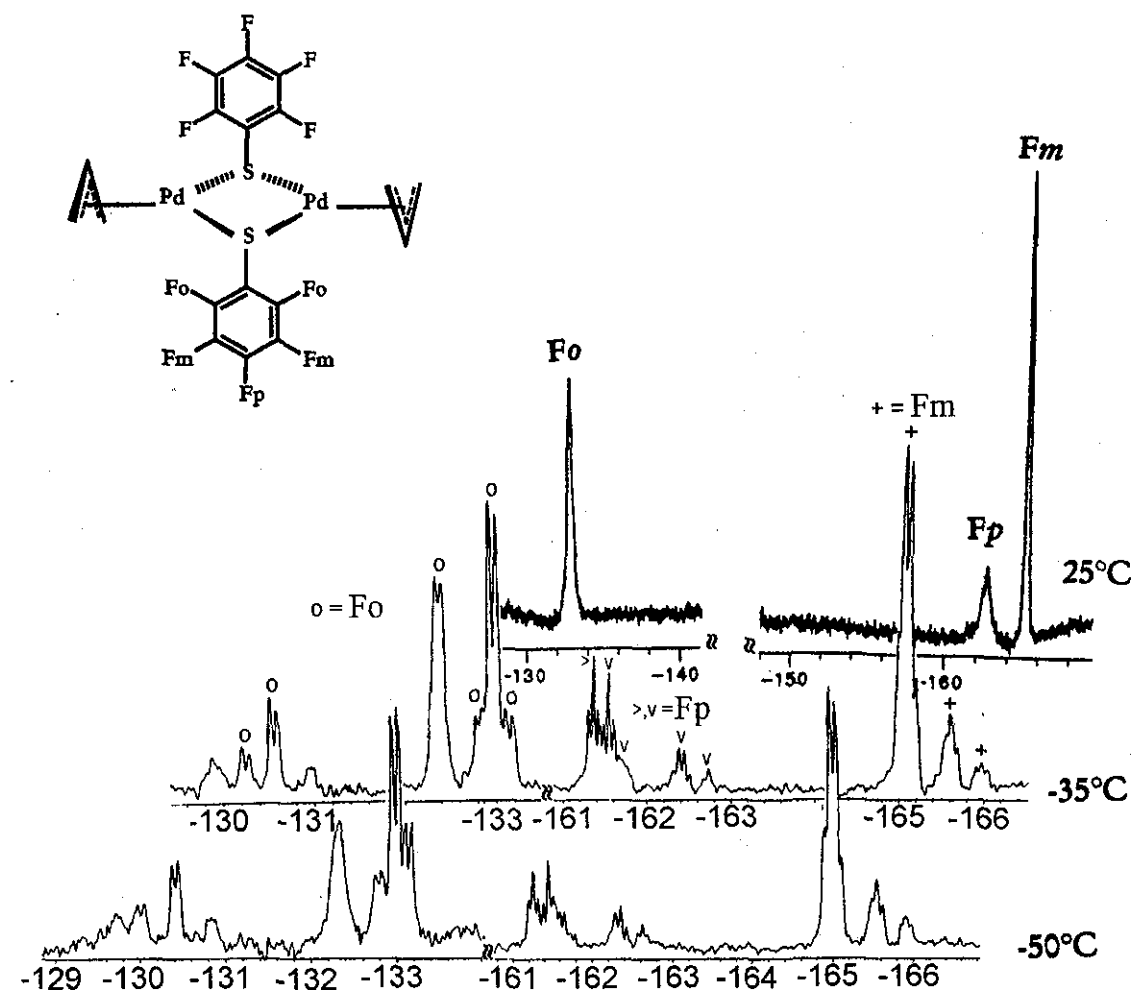


Fig. 18. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_5\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]_2$ (1) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 25°C]. (o) indica las señales correspondientes a los isómeros para Fo; (>,v) indica las señales correspondientes a los isómeros para Fp y (+) indica las señales correspondientes a los isómeros para Fm.

En el resto de los compuestos (2 a 10), se observa un comportamiento similar al obtenido en el compuesto 1. Los espectros de RMN a diferentes temperaturas para el resto de los complejos se muestran en el apéndice II.

Las conclusiones obtenidas a partir de dichos espectros son las siguientes:

- Salvo para los compuestos 5 y 10, en el resto de ellos se detectan a baja temperatura los cinco isómeros descritos en la sección “Estudio dinámico”.
- En los compuestos 3 y 8 no se observa un par de señales con la misma intensidad lo que nos diría que estamos observando el isómero C o el D, esto no

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

se puede observar porque no están perfectamente bien definidas las cinco señales, por lo que no se puede determinar con claridad su intensidad relativa. Al no detectar este par de señales de la misma intensidad, nos lleva a concluir que se están detectando ambos isómeros y la señal faltante se encuentra traslapada con otra, por lo que se propone que también en estos casos los cinco isómeros esperados son detectados (Figura 19). Cabe mencionar que cuando se trabaja a bajas temperaturas la solubilidad de los compuestos disminuye y por lo tanto la resolución de las señales es menor, por lo que es difícil medir la intensidad de las mismas.

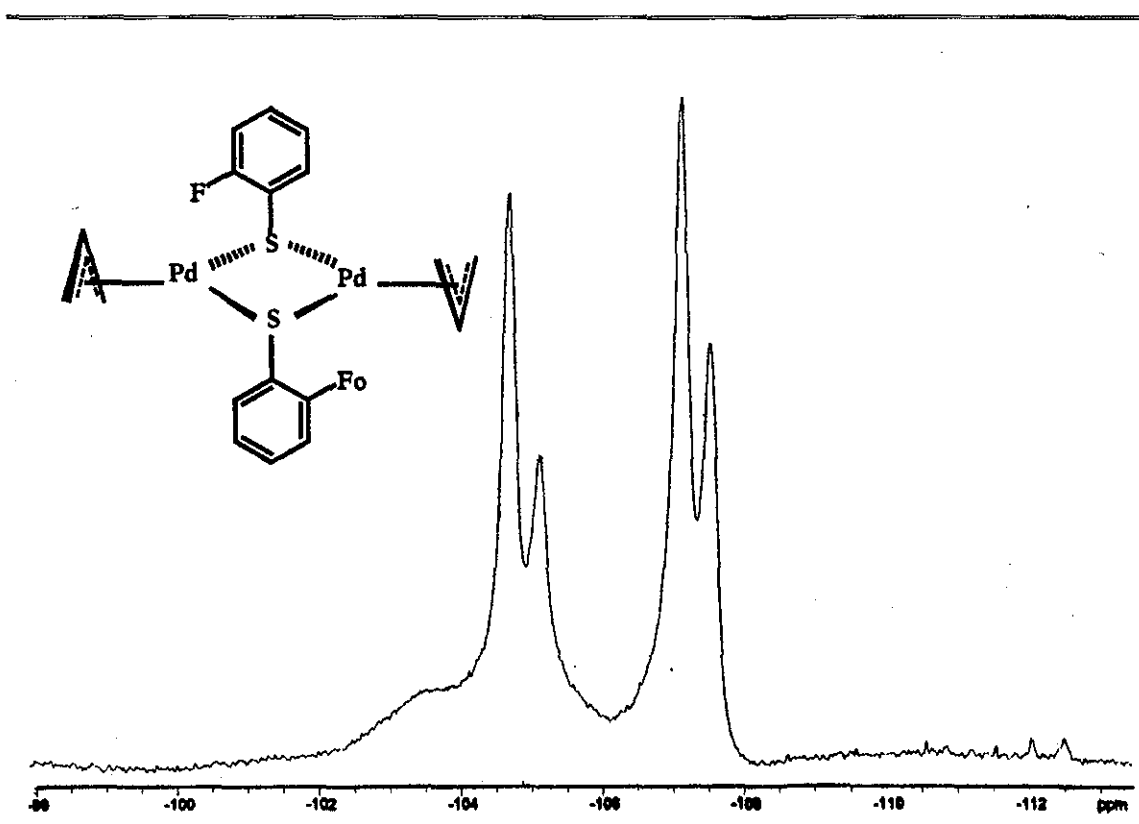


Fig. 19. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}2\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (3) en acetona- d_6 a -50°C .

- A -50°C , para los compuestos 5 y 10, con el ligante $\text{S-}4\text{-C}_6\text{FH}_4$, se observan sólo cuatro señales de diferente intensidad (Figura 20), de esta forma, se puede decir que, sólo se detectan cuatro isómeros A, B, E y C o D, pues no se observan dos señales con la misma intensidad, ni en la región de los aromáticos, lo que

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

indicaría la presencia del isómero C; ni en la sección de los alilos, lo que mostraría la presencia del isómero D, sin olvidar el hecho de la baja solubilidad de los compuestos a baja temperatura *vide supra* (Figura 19).

Con los resultados obtenidos, se puede decir que:

1. Mediante RMN de ^1H a -50°C logramos detectar dos isómeros para los compuestos 1 y 2 y tres isómeros para los compuestos restantes 3-10.
2. En el compuesto 3, se detectan estos isómeros desde -35°C .
3. El hecho de que se necesite una temperatura más baja para detectar los isómeros en el compuesto 3, nos habla de que el *orto*-fluorotiofenolato hace que la energía de interconversión de estos isómeros sea menor que en el resto de los compuestos.
4. Mediante RMN de ^{19}F a -50°C , se observan los cinco isómeros esperados, en ocho de los compuestos, 1-4, 6-9. Para los compuestos 5 y 10, solamente se detectan cuatro, lo que nos sugiere que el *para*-fluorotiofenolato hace que los procesos de interconversión de los isómeros sean de menor energía y se requiera de una menor temperatura para poder observarlos, aunque a esta temperatura se presentan problemas de disolución y, por ende, menor definición de las señales.

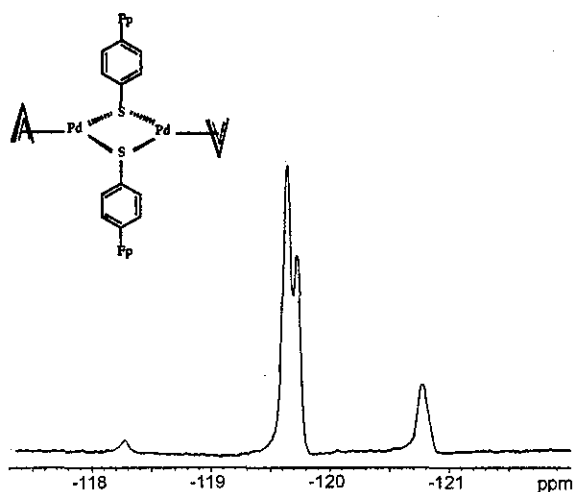


Fig. 20. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 a -50°C .

Mediante la diferencia de los valores de desplazamientos químicos de las señales correspondientes a dos isómeros en intercambio dinámico, cuando están fuera de ese

intercambio y los valores de la temperatura de coalescencia de ese intercambio se puede hacer una estimación aproximada de los valores de $\Delta G^{\ddagger 28}$, así es que se obtuvieron estos datos y se determinaron los valores de ΔG^{\ddagger} , para los compuestos en los que las señales presentaron una buena resolución; los resultados se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores de ΔG^{\ddagger} y temperatura de coalescencia para algunos isómeros de los compuestos bimetalicos.

Compuesto	$\Delta\nu^a$ (Hz)	T_c^b (K)	ΔG^{\ddagger}		Átomo observado
			(kcal/mol)	(kJ/mol)	
[Pd(μ -SC ₆ F ₅)(η^3 -C ₃ H ₅) ₂] (1)	27	318.15	16.07	67.237	Hb
	95.58	298.15	14.28	59.748	Fm
	154.92	298.15	13.99	58.534	Fm
[Pd(μ -S-4-HC ₆ F ₄)(η^3 -C ₃ H ₅) ₂] (2)	84	298.15	14.30	59.831	Hp
	225.33	298.15	13.77	57.614	Fm
[Pd(μ -S-2-FC ₆ H ₄)(η^3 -C ₃ H ₅) ₂] (3)	60	318.15	15.57	65.145	H _a
	50	318.15	15.68	65.605	Hc
	30	318.15	16.01	66.986	Ho
	60	318.15	15.57	65.145	Ho
	225.33	298.15	13.77	57.614	Fm
[Pd(μ -S-3-FC ₆ H ₄)(η^3 -C ₃ H ₅) ₂] (4)	36.73	298.15	14.84	62.091	Hb
	362.14	298.15	13.49	56.442	Fm
[Pd(μ -S-4-FC ₆ H ₄)(η^3 -C ₃ H ₅) ₂] (5)	18*	303.15	15.53	64.978	Hc
	41.14	323.15	16.07	67.237	Hc
	40.5	298.15	14.78	61.840	Hb
	943.6	298.15	12.92	54.057	Fp
	352.1	298.15	13.50	56.484	Fp
	65	298.15	11.48	48.032	Fp

a) $\Delta\nu$ es la diferencia de desplazamiento químico en ausencia de intercambio.

b) T_c es la temperatura de coalescencia.

c) $\Delta G^{\ddagger} = RT_c[22.96 + \ln(T_c/\Delta\nu)]$, $R = 1.987$ kcal/mol.

❖ A diferencia, del resto de los datos de la tabla que fueron obtenidos en acetona, estos fueron extraídos de un espectro obtenido en acetonitrilo

Las temperaturas de coalescencia son aproximadas, ya que no se obtuvieron espectros a temperaturas más cercanas entre sí, en el orden de 1 ó 2 °C, para tener un dato más preciso.

²⁸ Hampton, P. D., Wu, S., Alam, T. M., Claverie, J. P. *Organometallics* 1994, 13, 2066.

Desafortunadamente estos resultados no pueden ser empleados para obtener comparaciones entre dos isómeros, ya que los valores de energía que se obtienen no necesariamente pertenecen al mismo par de isómeros intercambiados, lo que sí se puede decir es que estos procesos están asociados a energías del mismo orden de magnitud, y que se encuentran en el intervalo de valores para compuestos que contienen alilo ($11 - 17.4$ kcal/mol; $46.024 - 72.802$ kJ/mol)²⁸.

4.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C en estado sólido, CP-MAS

Para confirmar el movimiento de los ligantes alilo en estado sólido, se realizaron experimentos de RMN de ^{13}C en estado sólido para el compuesto 2 a tres diferentes temperaturas, obteniéndose lo siguiente:

A 25°C se observan tres señales de diferente intensidad para C_1 (Figura 21); tres señales para C_2 y dos grupos de señales para los carbonos de los anillos aromáticos. Lo que lleva a concluir que se tienen tres especies diferentes a esta temperatura. A -5°C , las tres señales para C_1 colapsan en una, mientras que para C_2 se siguen detectando tres y para los carbonos de los anillos aromáticos también se observan tres. A esta temperatura sólo se está detectando una especie, a pesar de que los procesos de relajación para C_2 no hayan llegado al equilibrio y aún se observen tres señales para éstos, el hecho de que se tenga una sólo señal para C_1 indica que ya no hay movimiento en el compuesto y que es sólo una especie la que está siendo detectada*. A -25°C se obtiene el mismo espectro que a -5°C .

Para fines de comparación en la Figura 22 se presenta el espectro de RMN de ^{13}C en disolución a 25°C para el compuesto 2.

Estos resultados apoyan los obtenidos mediante la difracción de rayos-X para el compuesto bimetálico 5, en los que a temperatura ambiente se observan ángulos muy grandes debidas al movimiento del carbono central $\text{C}-\text{C}^*-\text{C}$ de uno de los dos alilos de la estructura obtenida.

* La observación de estas señales también puede deberse a efectos de anisotropía.

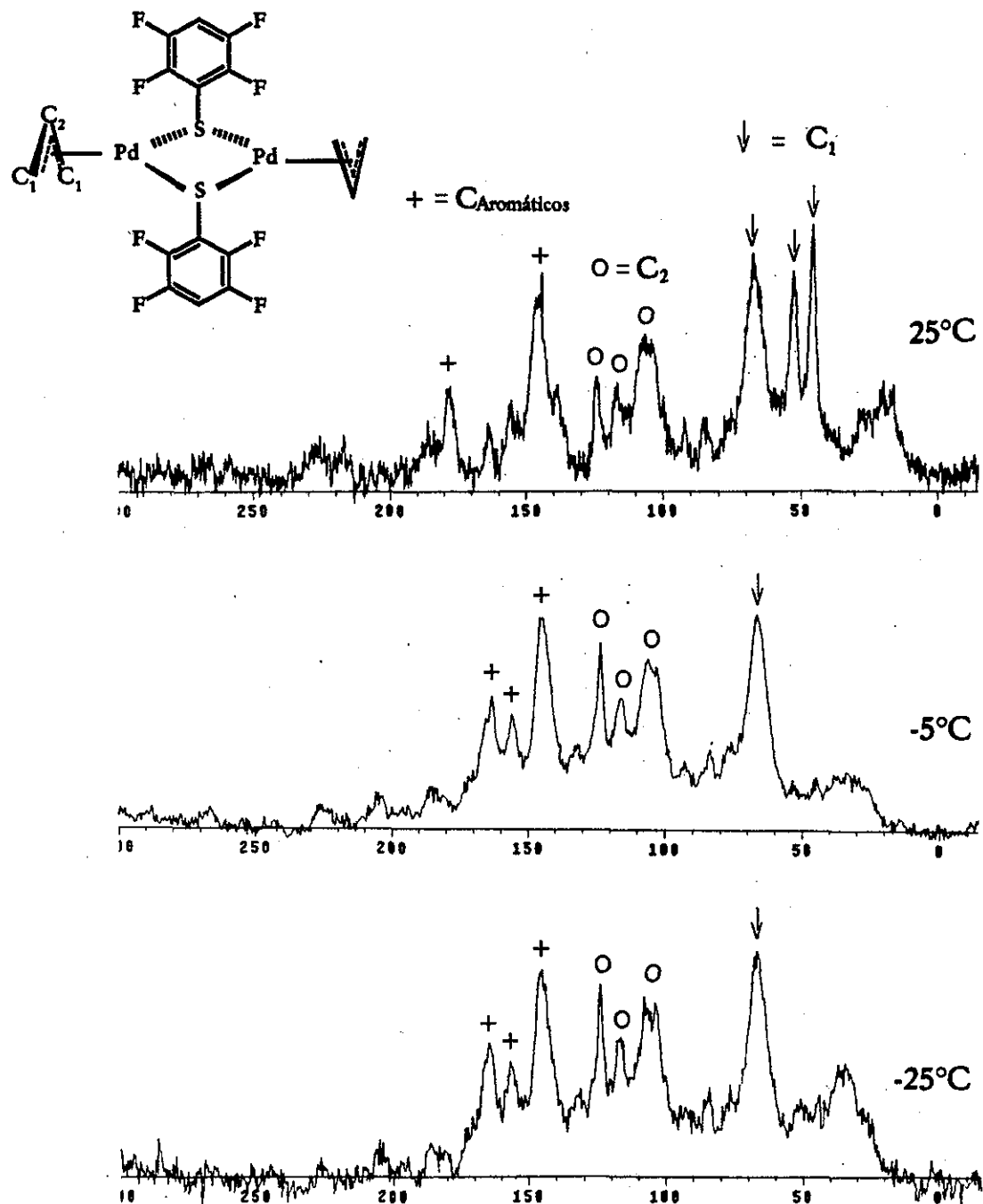


Fig. 21. Espectros de RMN-CP-MAS de ¹³C en estado sólido para el compuesto [Pd(μ-4-SC₆F₄H)(η³-C₃H₅)₂ (2), a tres diferentes temperaturas. (+) indica las señales correspondientes a los isómeros para C_{Aromáticos}; (O) indica las señales correspondientes a los isómeros para C₂ y (↓) indica las señales correspondientes a los isómeros para C₁.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

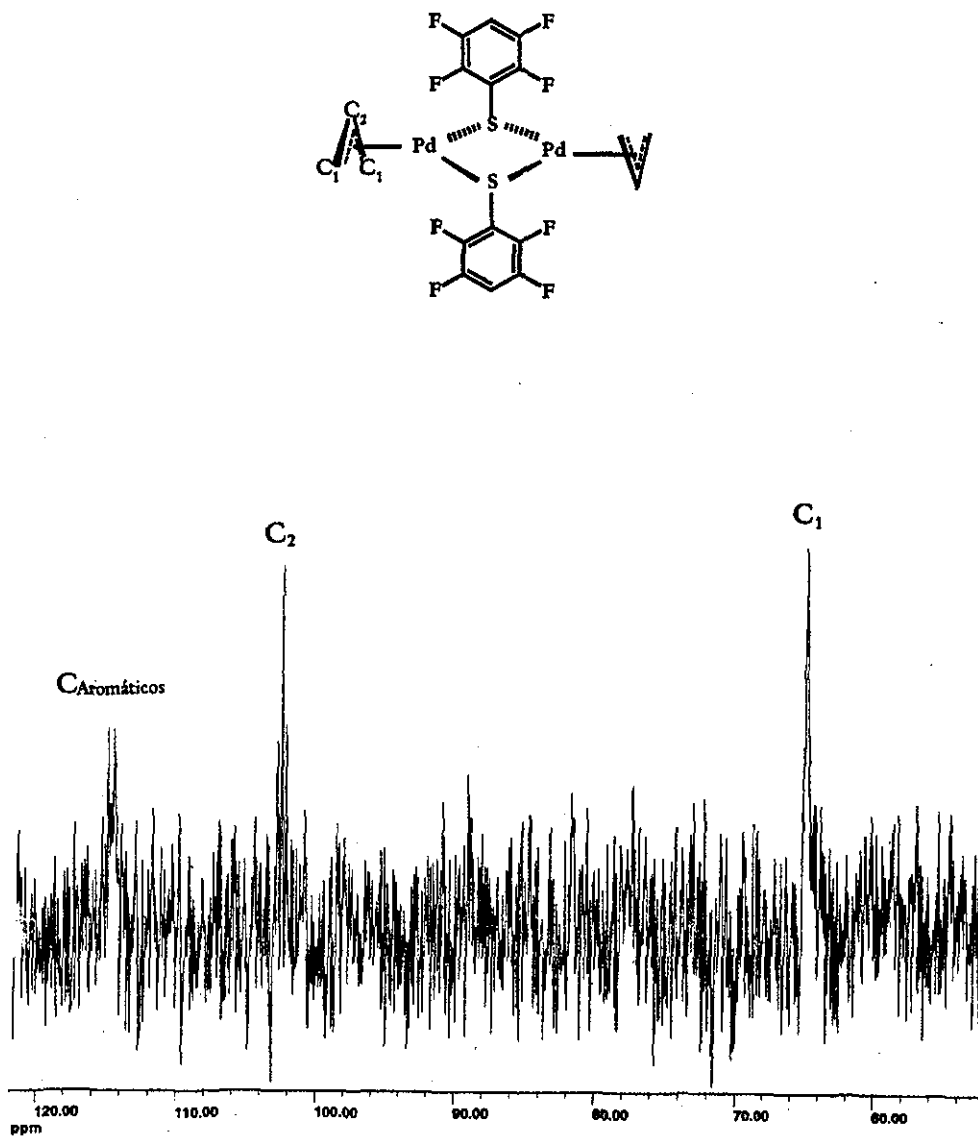


Fig. 22. Espectro de RMN de ¹³C en cloroformo-*d* para el compuesto [Pd(μ-4-SC₆F₄H)(η²-C₃H₅)₂] (2), a 25°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.4. Dinámica de los ligantes alilo.

Como se mencionó en la sección de antecedentes, los movimientos de los ligantes alilo que dan lugar a los diferentes isómeros, pueden llevarse a cabo a través de diferentes dinámicas. De acuerdo a lo observado en los experimentos de RMN de ^1H , en este trabajo, las dos dinámicas más probables para la observación de estos isómeros, son la de rotación y la de rotación aparente asistida por el disolvente.

Para discernir entre estas dos dinámicas se llevó a cabo la evaluación de la influencia del disolvente, para lo cual los compuestos 1 a 6 se intentaron disolver en cinco diferentes disolventes deuterados (acetonitrilo, etanol, metanol, benceno, cloroformo) y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H de cada uno a temperatura ambiente.

En *acetonitrilo- d_3* . El compuesto 1 es insoluble, 2 y 6 son poco solubles, mientras que 3, 4 y 5 son los más solubles. En los compuestos 2, 3, 4 y 6, se observa el ensanchamiento de las señales del alilo y en la parte aromática apenas es perceptible un segundo grupo de señales. Mientras que en 5 se observa la presencia de dos grupos de señales tanto para el H_α de los ligantes alilo, como para los átomos de hidrógeno de los anillos aromáticos de los fluorotiofenolatos (Figura 23), lo que significa que en el compuesto 5 se detectan al menos dos isómeros en este disolvente. Para el resto de los compuestos analizados la conducta es la misma que la observada en *acetona- d_6* (Figura 25).

En *etanol- d_6* todos los compuestos son prácticamente insolubles. En *metanol- d_4* , se observa una baja solubilidad, la cantidad de muestra que se disuelve no es suficiente para obtener el espectro de RMN de ^1H , excepto en el compuesto 5, que es el que se muestra en la Figura 24.

En *benceno- d_6* , para 1-4 y 6 sólo se observa un grupo de señales AB_2C_2 , para los ligantes alilo, así como un grupo de señales para los protones de los anillos aromáticos de los fluorotiofenolatos; comportamiento ya observado en *acetona- d_6* , mientras que para 5, se observan dos señales para los átomos H_α del grupo alilo y un sólo grupo de señales para el resto de los protones tanto del ligante alilo como para los anillos aromáticos de los ligantes fluorotiofenolato, lo que indica la presencia, una vez más, de al menos dos isómeros en disolución para el compuesto 5 (Figura 24).

En *doroformo-d*, sólo se observa un grupo de señales AB_2C_2 , para los ligantes alilo, así como para los anillos aromáticos de los fluorotiofenolatos en todos los compuestos (Figura 25).

Cuando se realiza un estudio de RMN en diferentes disolventes, se debe considerar la influencia de las interacciones intermoleculares del disolvente con el soluto en estudio. Para minimizar dichas interacciones, se emplean estándares internos, como el trimetilsilano (TMS) para mediciones de RMN de 1H , que fue el que se empleó en este estudio. Sin embargo, el mismo estándar está sujeto a los efectos del disolvente. Dichos efectos se ven reflejados en los desplazamientos químicos de las señales de protón²⁹, en nuestro caso en particular; por lo que a continuación se presenta una tabla con los desplazamientos químicos de 1H para el compuesto 5, en los disolventes empleados en este trabajo.

Tabla 4.2. desplazamiento químico de RMN de 1H del compuesto 5 en diferentes disolventes

Disolvente	δH_o (ppm)	δH_m (ppm)	δH_a (ppm)	δH_c (ppm)	δH_b (ppm)
acetonitrilo- d_3	7.60	6.95	5.45	3.60	2.95
benceno- d_6	7.50	6.70	4.80* 4.65*	3.30	2.50
metanol- d_4	7.60	6.85	5.50	3.60	2.90
acetona- d_6	7.65	6.90	5.50	3.50	2.95
cloroformo- d	7.65	6.85	5.35	3.60	2.90

* Estas señales pueden ser debidas al efecto ASIS, para disolventes aromáticos.

Como se observa en la tabla 4.2, las diferencias entre los valores están en el orden de las décimas de ppm, con lo que, se puede decir que las interacciones intermoleculares del disolvente no están interfiriendo, por lo que se continuó con el estudio.

Considerando que el compuesto 5 fue el que mostró un mayor número de señales con acetonitrilo- d_3 como disolvente, éste sistema fue en el que se llevó a cabo el experimento a temperatura variable.

²⁹ Reichardt, Christian, in "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry". Second, revised and enlarged edition, VCH, New York, 1990. Ch. 6, pp.325 y referencias ahí citadas.

Se preparó una muestra de 5 en acetonitrilo- d_3 y se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F a diez diferentes temperaturas en el intervalo de -40 a 50°C , encontrándose lo siguiente:

En RMN de ^1H a 50°C se observan un grupo de señales A_2B_2X para los átomos H_m y un H_o del anillo aromático, para este último se observa otra pequeña señal; así como un grupo de señales AB_2C_2 para H_b y H_c , también para H_c se detecta una segunda señal pequeña (Figura 26). Conforme desciende la temperatura las señales se van desdoblado hasta llegar a -20°C en donde se observan un grupo de señales para H_o que parecen ser dos juntas y una pequeña, lo mismo se observa para H_m ; H_a presenta dos señales de diferente intensidad; H_b muestra dos señales con un hombro y H_c , tres señales de diferente intensidad. En este caso, se detectan tres isómeros inclusive a -20°C , aún mediante RMN de ^1H (Figura 26). Lo cual no se había observado en los experimentos en los que se trabajó con acetona- d_6 a la misma temperatura.

En RMN de ^{19}F a 50°C se observa una señal para los átomos de flúor en la posición *para* de los anillos aromáticos de los fluorotiofenolatos. Conforme desciende la temperatura, esta señal se va desdoblado, obteniéndose dos señales a temperatura ambiente y cinco de diferente intensidad a -40°C (Figuras 27A y B). De aquí se concluye la presencia de los cinco isómeros esperados a -40°C aún con $\text{S-C}_6\text{FH}_4$ como ligante puente; lo cual tampoco se había detectado en los experimentos en los que se trabajó con acetona- d_6 .

Tanto el comportamiento en RMN de ^1H como de ^{19}F en acetonitrilo- d_3 , son diferentes del comportamiento en acetona- d_6 (Figuras 28 y 29); lo que indica que el disolvente está participando en el equilibrio dinámico, por lo que se propone que la dinámica mediante la que los ligantes alilo se están moviendo, es la intermolecular y no la intramolecular, ya que de no ser así, independientemente del disolvente en el que se llevara a cabo el experimento, los resultados deberían ser los mismos.

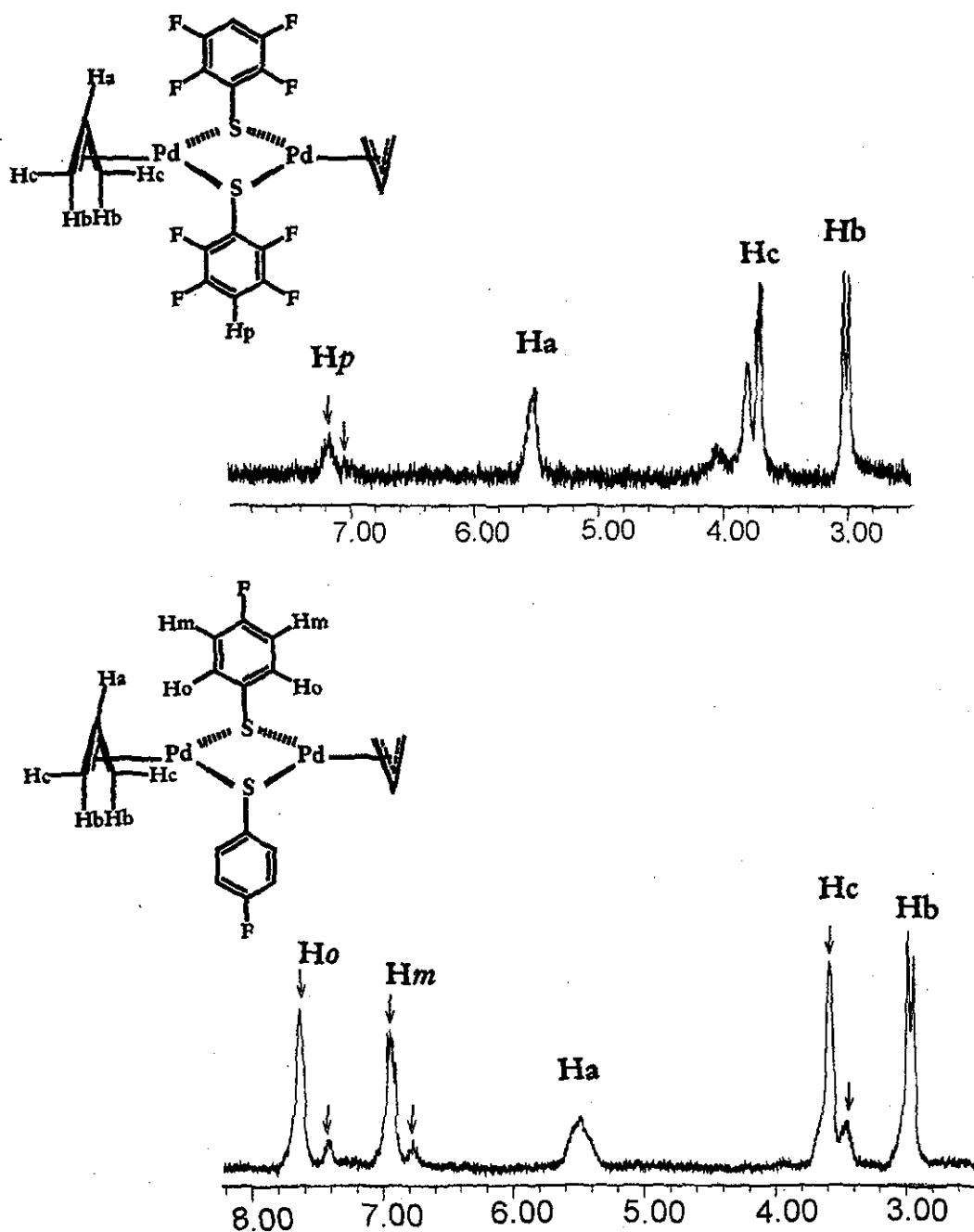


Fig. 23. Espectros de RMN de ^1H para los compuestos $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ (2) y $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ (5) en acetonitrilo- d_3 a 25°C . Las flechas muestran las señales de los diferentes isómeros.

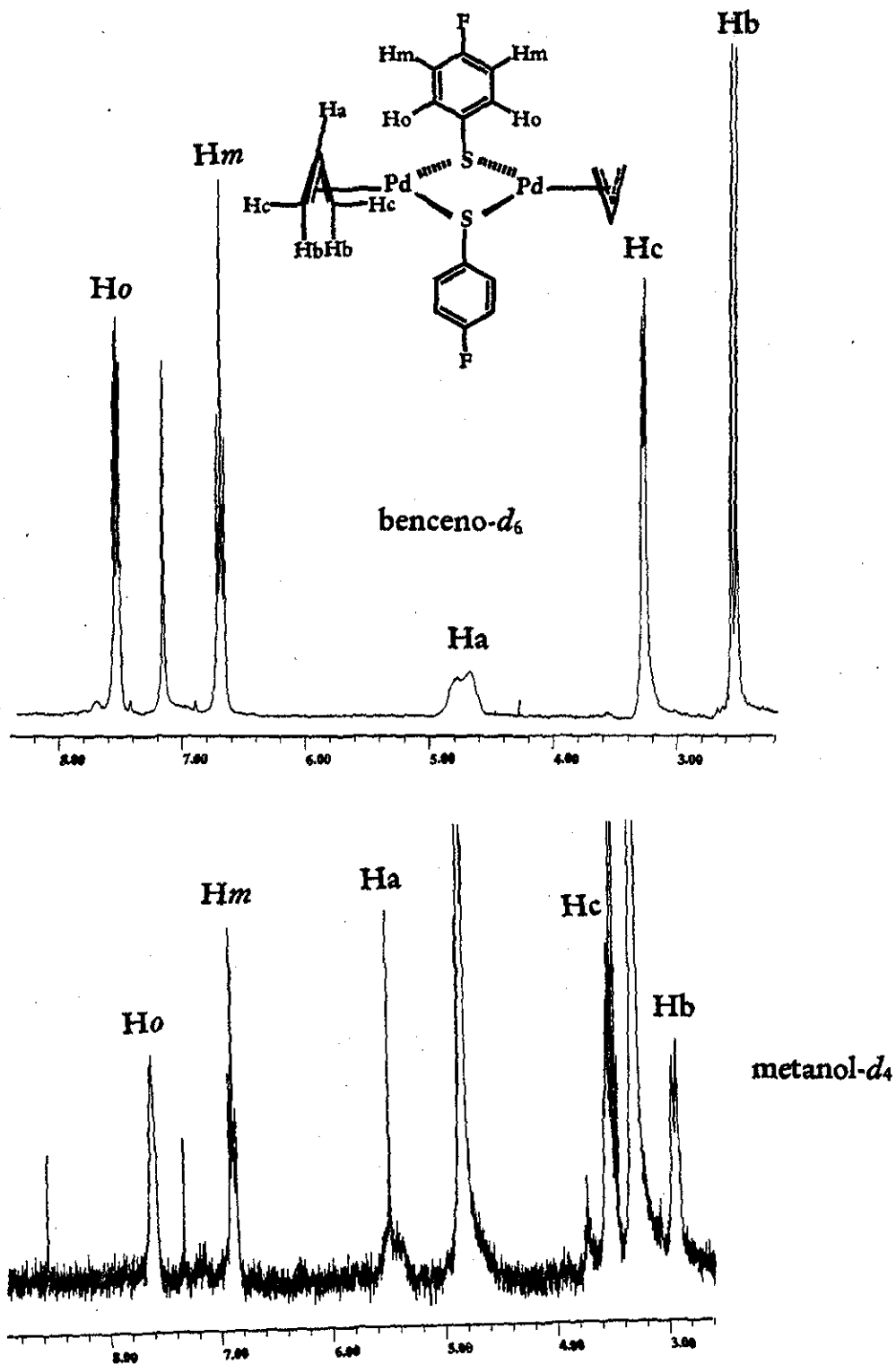


Fig. 24. Espectros de RMN de ¹H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en benceno-*d*₆ y metanol-*d*₄ a 25°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

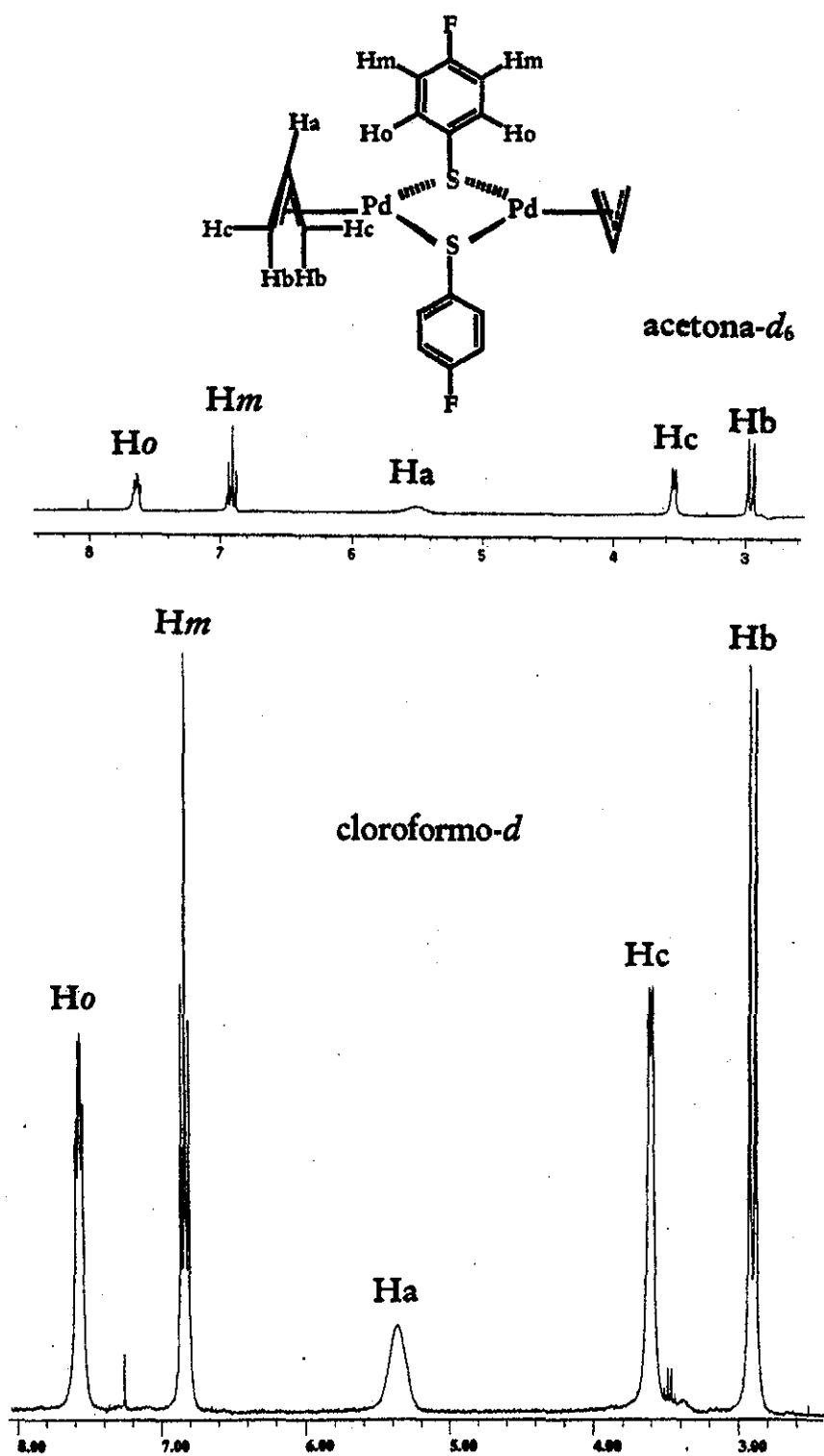


Fig. 25. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 y cloroformo- d a 25°C.

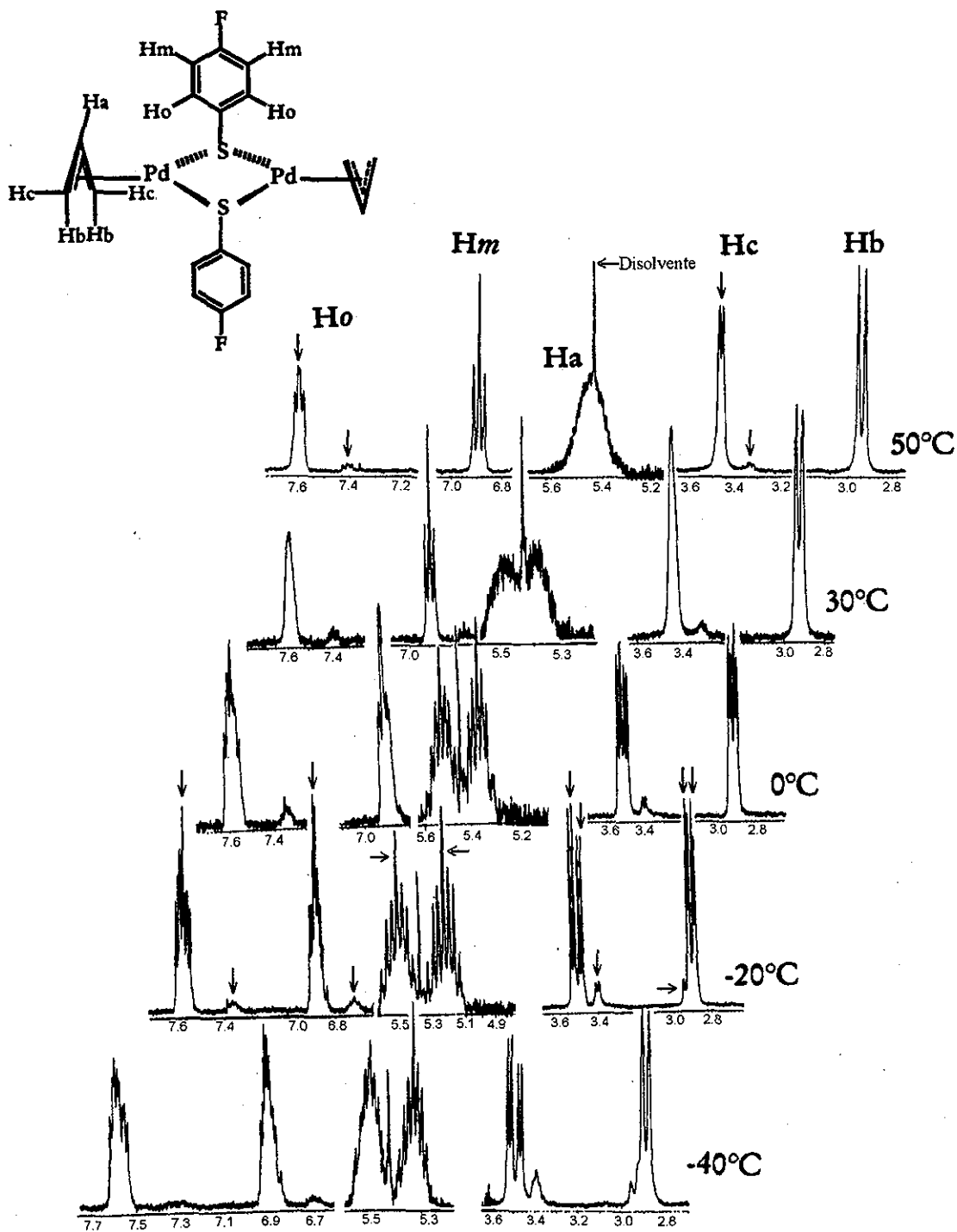


Fig. 26. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{F}_5)]_2$ (5) acetonitrilo- d_3 en el intervalo de temperatura [-40 a 50°C]. Las flechas muestran las señales de los diferentes isómeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

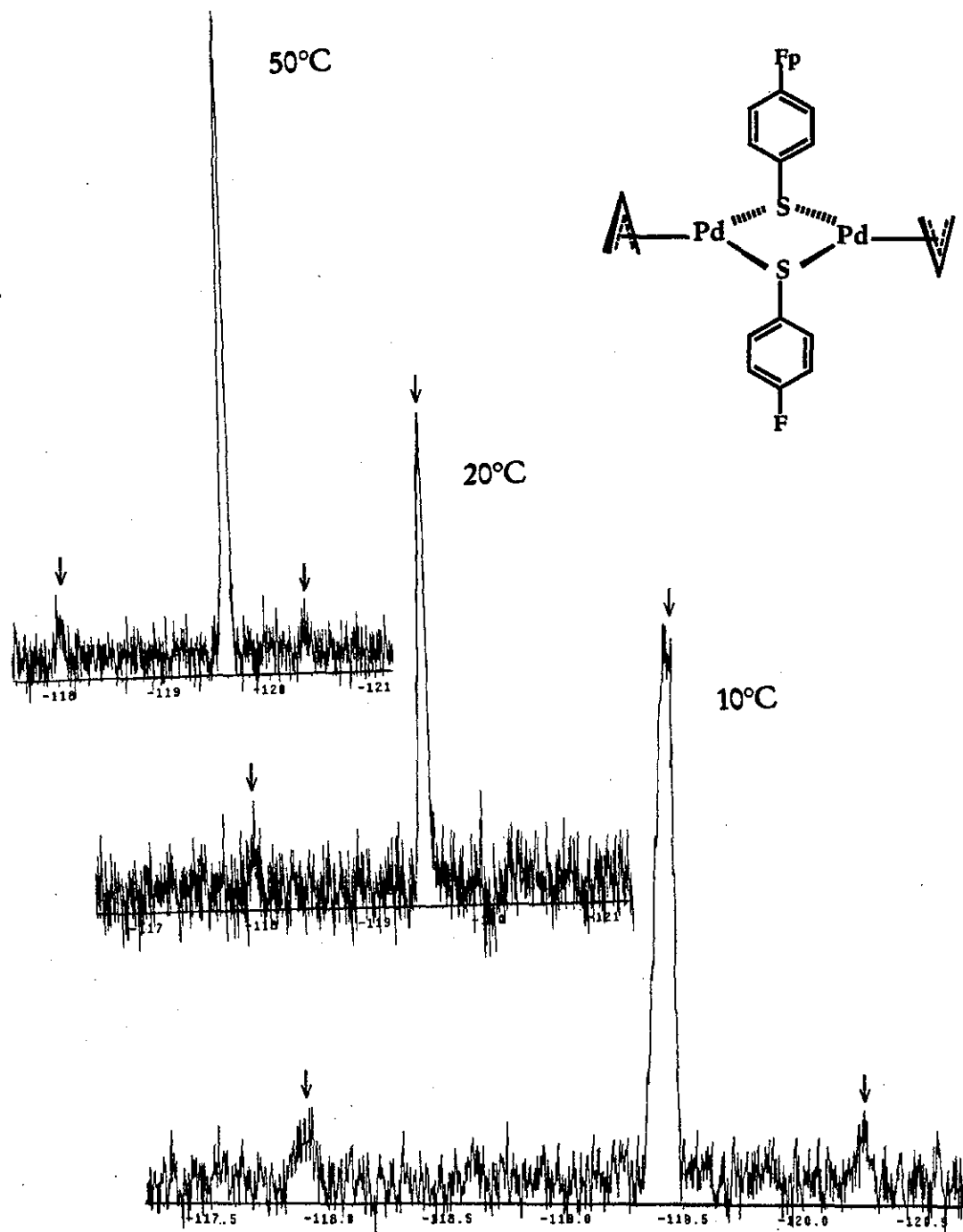


Fig. 27A. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (5) en acetonitrilo- d_3 en el intervalo de temperatura $[10$ a $50^\circ\text{C}]$. Las flechas muestran las señales de los diferentes isómeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

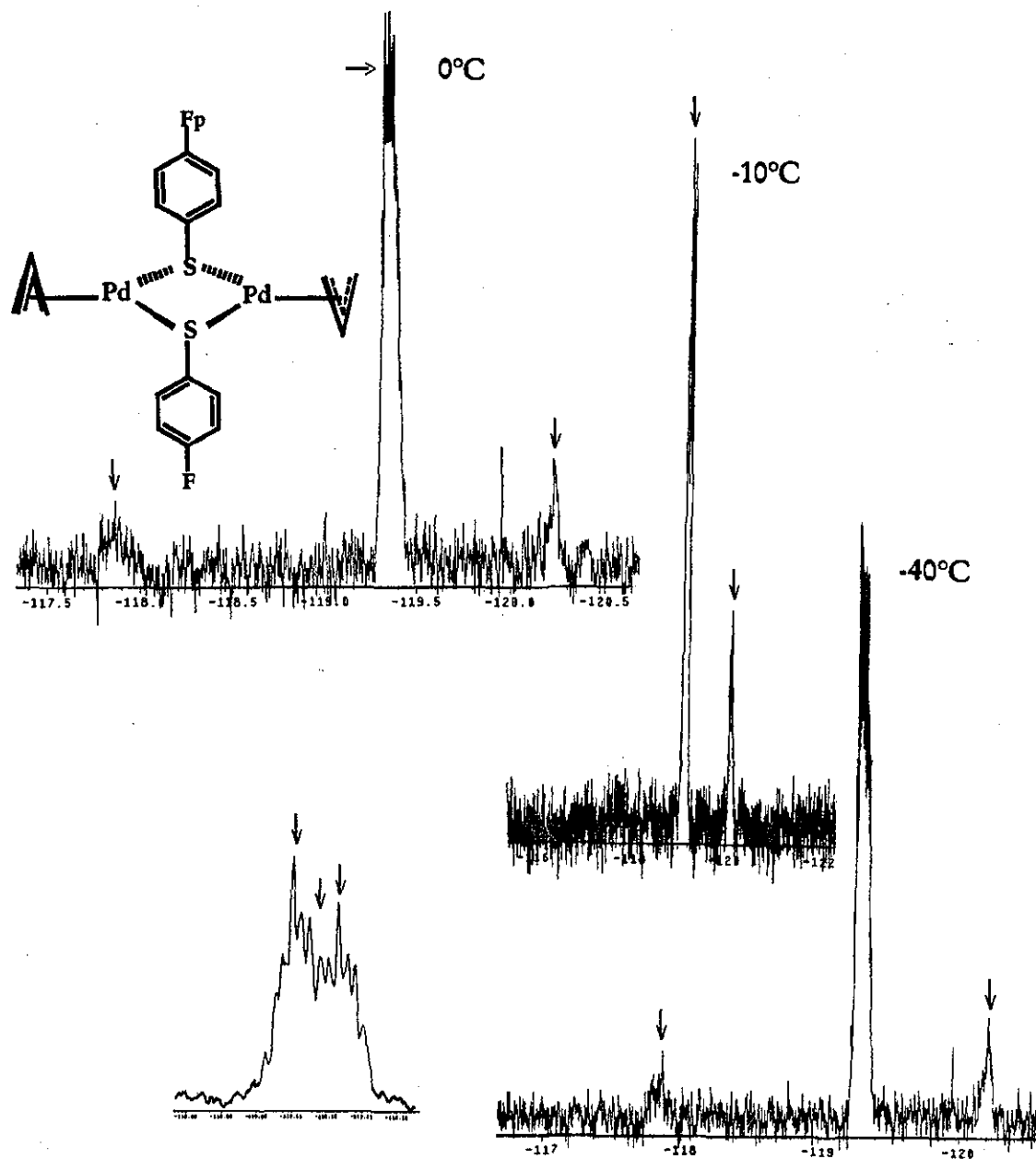


Fig. 27B. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ (5) en acetonitrilo- d_3 en el intervalo de temperatura $[-40$ a $0^\circ\text{C}]$. Las flechas muestran las señales de los diferentes isómeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

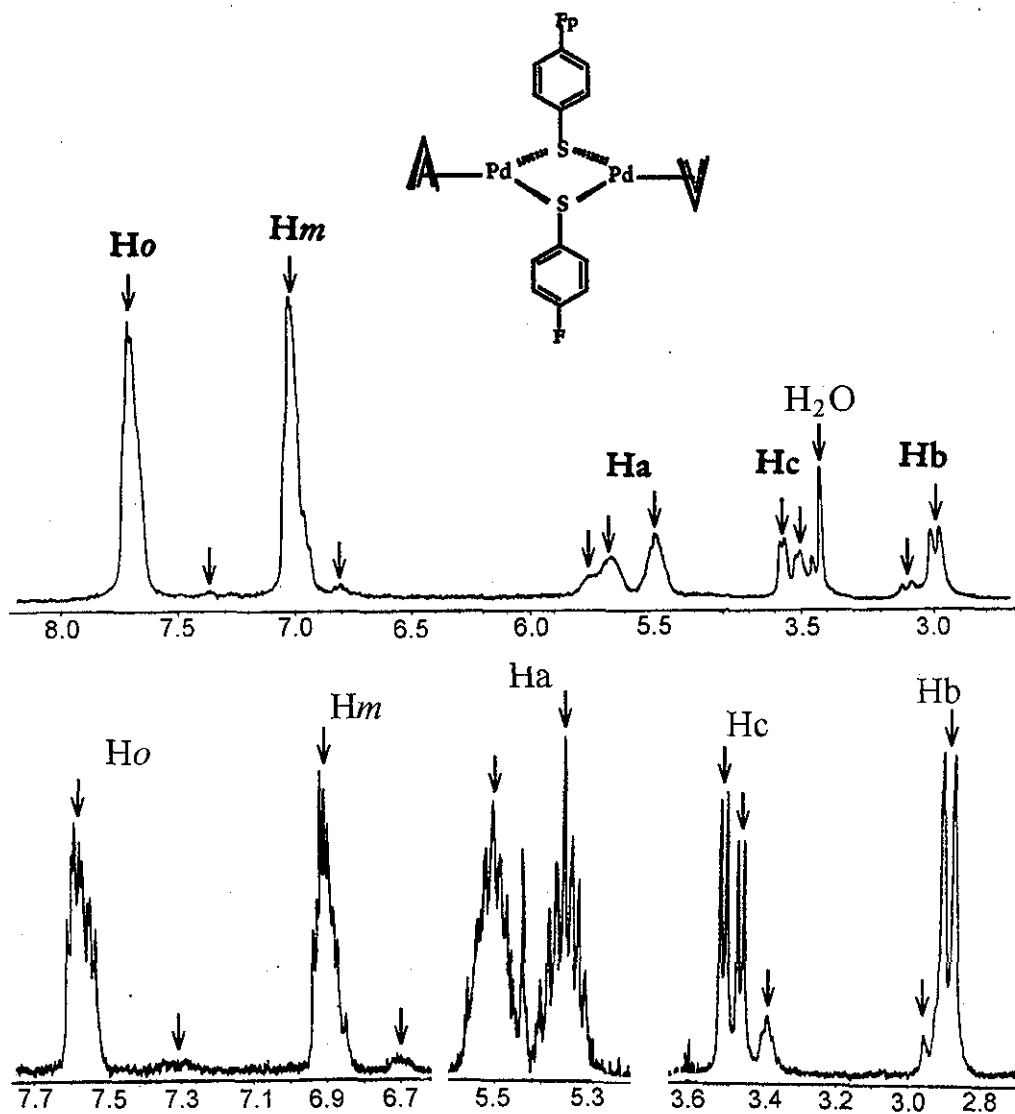


Fig. 28. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]_2$ (5) en acetona- d_6 y acetonitrilo- d_3 a -40°C . Las flechas muestran las señales de los diferentes isómeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

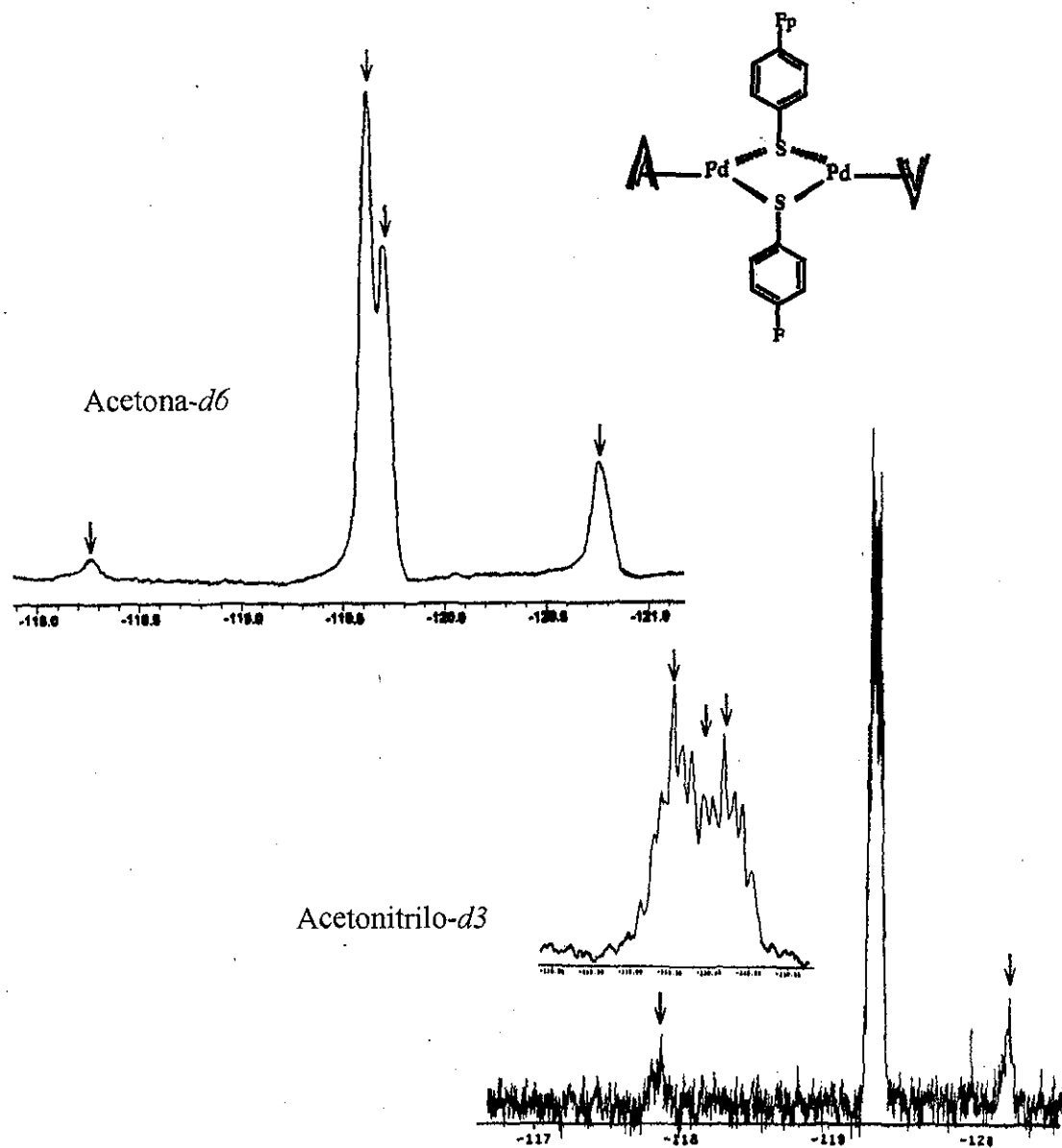


Fig. 29. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{F}_5)_2]_2$ (5) en acetona- d_6 y acetonitrilo- d_3 a -40°C . Las flechas muestran las señales de los diferentes isómeros.

CAPÍTULO 5

Interacciones de los compuestos bimetálicos con trifenilfosfinas *para*-sustituidas

5.1. Introducción

Uno de los compuestos mas empleados en nuestro grupo de investigación para el estudio de reactividad de complejos organometálicos es la trifenilfosfina, que por otro lado presenta también la virtud de ser un cocatalizador ampliamente usado en reacciones catalíticas como, por ejemplo, la hidroformilación de olefinas^{3b,3d,30}.

Dado lo anterior, se realizó el estudio de reactividad de los compuestos $[\text{Pd}(\mu\text{-X})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ X = SR, Cl, con trifenilfosfinas *para* sustituidas. La elección de la sustitución en la posición *para*, permite la modulación de la densidad electrónica del ligante sin variar el efecto estérico del mismo.

El efecto electrónico puede ser cuantificado con el parámetro electrónico, χ , propuesto por Giering y colaboradores en 1990³¹. Este parámetro electrónico χ , es el número de onda de la banda A₁ de estiramiento de los grupos CO en la serie Ni(CO)₃L referidos al valor obtenido para L=P(*t*-Bu)₃, o sea

$$\chi = \nu_{\text{CO}}(\text{A}_1 \text{ de Ni(CO)}_3\text{L}) - \nu_{\text{CO}}(\text{A}_1 \text{ de Ni(CO)}_3\text{P}(t\text{-Bu})_3)$$

donde, ν_{CO} = número de onda correspondiente al estiramiento del CO.

este parámetro se determina en complejos tetraédricos donde prácticamente no hay impedimento estérico³², siendo mayor para las trifenilfosfinas cuya capacidad donadora es menor y menor para las mas donadoras (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Parámetro electrónico de las trifenilfosfinas *para* sustituidas empleadas.

Trifenilfosfina	Parámetro electrónico (χ)
P(4-H-C ₆ H ₄) ₃	13.3
P(4-F-C ₆ H ₄) ₃	15.7
P(4-Cl-C ₆ H ₄) ₃	16.8
P(4-CF ₃ -C ₆ H ₄) ₃	20.2
P(4-CH ₃ -C ₆ H ₄) ₃	11.5
P(4-CH ₃ -OC ₆ H ₄) ₃	10.5

³⁰ Royo, M., Pastor, E., Oro-L.A., Torrens, H., Cruz, D. *Anales de Química, Serie B, Q Inorg y Q Anal.* 1984, 80, 406-408.

³¹ Liu, H., Eriks, K., Prock, H., Giering, W. *Organometallics.* 1990, 9, 1758-1766.

³² Sosa, F. P. Tesis de Doctorado, UNAM, México, D. F., 1995, pp. 11 y referencias ahí citadas.

5.2. Resultados y discusión

Para los compuestos bimetalicos 1-6 y $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ se llevó a cabo el estudio de las interacciones de los compuestos bimetalicos con trifenilfosfinas *para*-sustituidas.

Estas reacciones involucran la ruptura del puente $\mu\text{-Cl}$ ó $\mu\text{-SR}$ en los compuestos bimetalicos $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-2-Y-C}_3\text{H}_4)]_2$ ó $[\text{Pd}(\mu\text{-SR})(\eta^3\text{-2-Y-C}_3\text{H}_4)]_2$, generando especies monometalicas del tipo $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$, $\text{X}=\text{OCH}_3$ (11), $\text{X}=\text{CH}_3$ (12), $\text{X}=\text{H}$ (13), $\text{X}=\text{F}$ (14), $\text{X}=\text{Cl}$ (15), $\text{X}=\text{CF}_3$ (16); $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$, $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{X}=\text{F}$ (17); $\text{R}=4\text{-HC}_6\text{F}_4$, $\text{X}=\text{F}$ (18); $\text{R}=2\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{F}$ (19); $\text{R}=3\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{F}$ (20); $\text{R}=4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $\text{X}=\text{F}$ (21); $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{X}=\text{OCH}_3$ (22), $\text{X}=\text{CH}_3$ (23), $\text{X}=\text{CF}_3$ (24) ó $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$, $\text{X}=\text{OCH}_3$ (25), $\text{X}=\text{CH}_3$ (26), $\text{X}=\text{CF}_3$ (27), $\text{X}=\text{F}$ (28) respectivamente, de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 30.

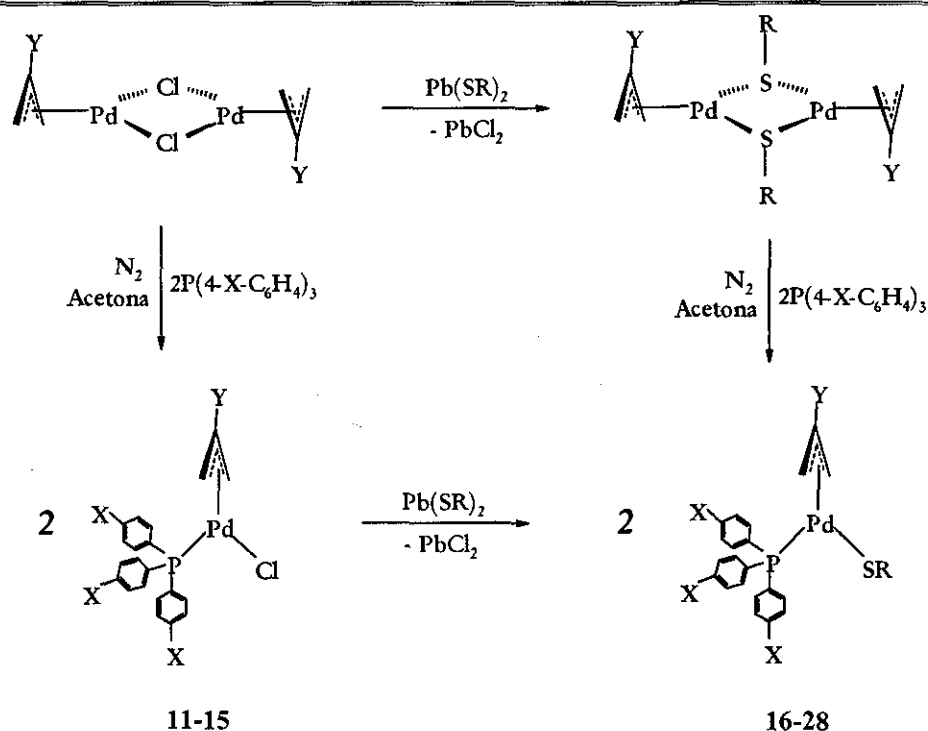


Fig. 30. Esquema de reacción de los compuestos bimetalicos alil-paladio para la obtención de los compuestos monometalicos.

Para los compuestos 17 a 27 se realizó el estudio del efecto de los ligantes SR y $P(4-X-C_6H_4)_3$, sobre las propiedades del ligante alilo.

Las reacciones se llevaron a cabo en disolución de acetona a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose los compuestos 11 a 28 con buenos rendimientos.

Los compuestos monometálicos obtenidos se caracterizaron mediante RMN de 1H , ^{31}P y ^{19}F , en el caso de contener átomos de flúor en su estructura, espectrometría de masas FAB⁺, análisis vibracional en el infrarrojo y análisis elemental. Los resultados de estos análisis se encuentran en el Capítulo 7, sección 7.4.1.

5.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)

RMN de 1H :

Sección alílica. a) Compuestos que contienen alilo. Se obtienen cinco tipos de señales para los protones de los ligantes alilo:

H_a genera un multiplete, por su acoplamiento con H_b y H_c ,
 H_b y H_c generan un doble de dobles cada uno, por su acoplamiento con los átomos de fósforo y H_a ,
 H_d y H_e generan un doblete cada uno por su acoplamiento con H_a (Figura 31).

b) Compuestos que contienen 2-metil-alilo. También se obtienen cinco tipos de señales para el ligante alilo:

Se observa un simple debido al grupo metilo,
 H_b genera un doble por su acoplamiento con fósforo,
 H_c genera un doble de dobles por su acoplamiento con fósforo y H_e ,
 H_d genera un simple y
 H_e genera un doble por su acoplamiento con H_c (Figura 31).

Sección aromática. Se observan las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina correspondiente. Adicionalmente, en los compuestos 17 a 20, que contienen fluorotiofenolatos como ligantes, se observan las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de dichos ligantes.

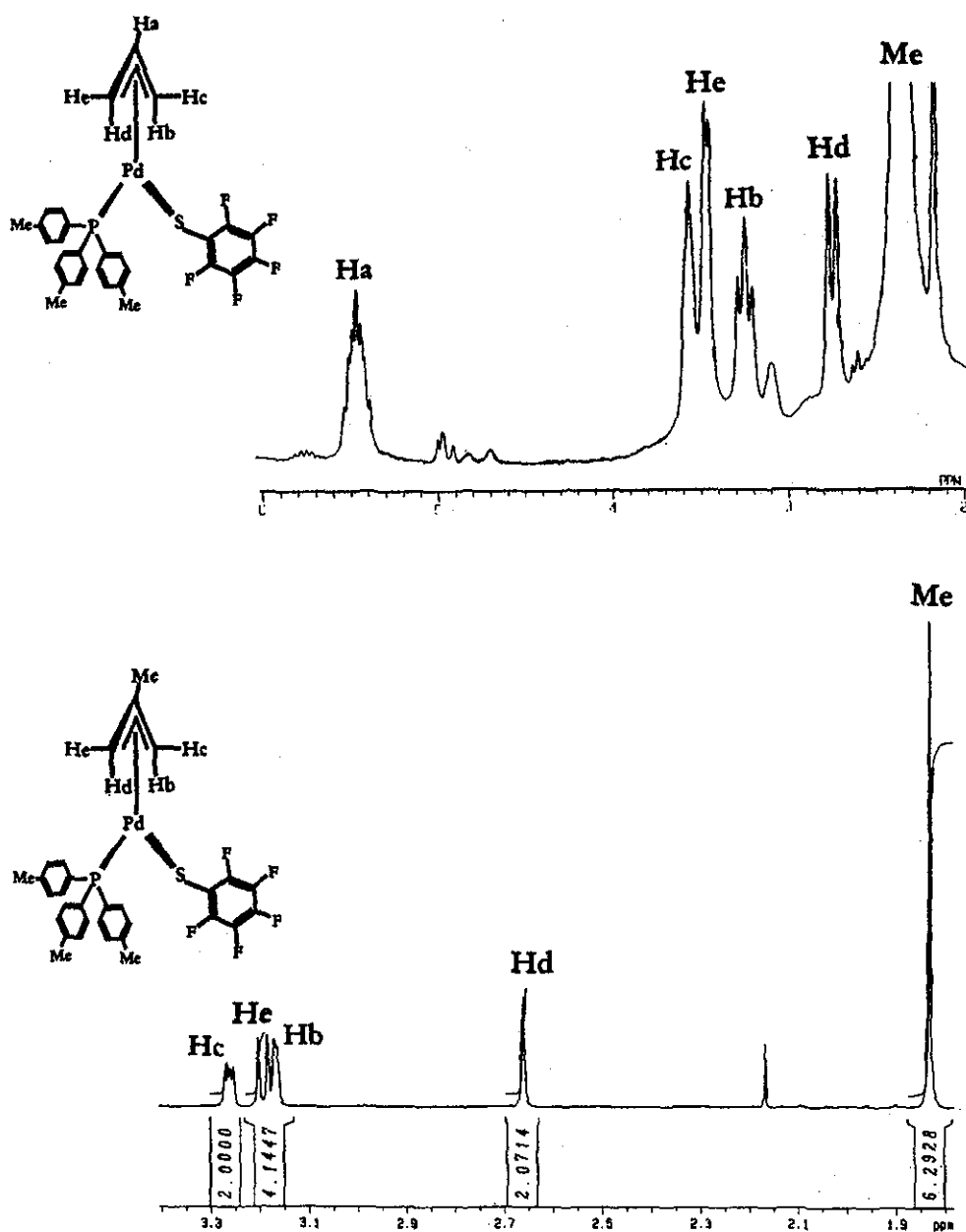


Fig. 31. Espectros de RMN de ¹H para los compuestos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (23) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (26) en cloroformo-*d* a 25°C en los que se muestran las diferentes asignaciones de la sección alílica para compuestos monometálicos con ligantes alilo y 2-metil-alilo.

RMN de ^{31}P . Para cada uno de los compuestos, se obtiene un simple correspondiente al átomo de fósforo de la fosfina respectiva. En la Figura 32 se presenta como ejemplo representativo el espectro de RMN de ^{31}P del compuesto 25.

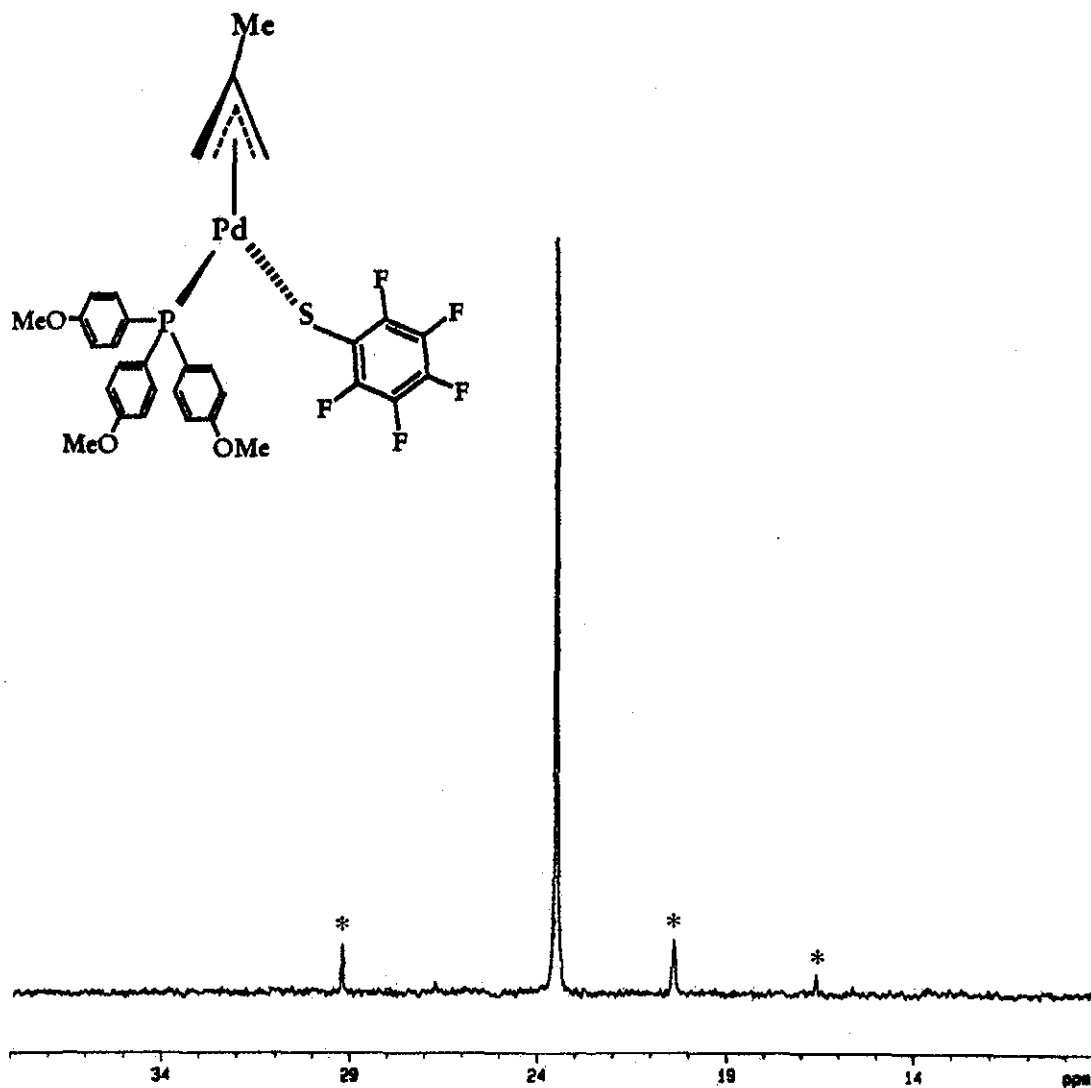


Fig. 32. Espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (25), en cloroformo-*d*, a 25°C. Las señales marcadas con un asterisco (*) son impurezas, muy probablemente óxido de fósforo.

RMN de ^{19}F . El espectro de cada compuesto muestra las señales correspondientes a los átomos de flúor del anillo aromático del fluorotiofenolato en estudio. Los espectros de los compuestos 14, 16 a 21, 24, 27 y 28 presentan además las señales correspondientes al sustituyente fluorado de la trifenilfosfina *para*-sustituida. En la Figura 33, se presenta como ejemplo representativo el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto 25.

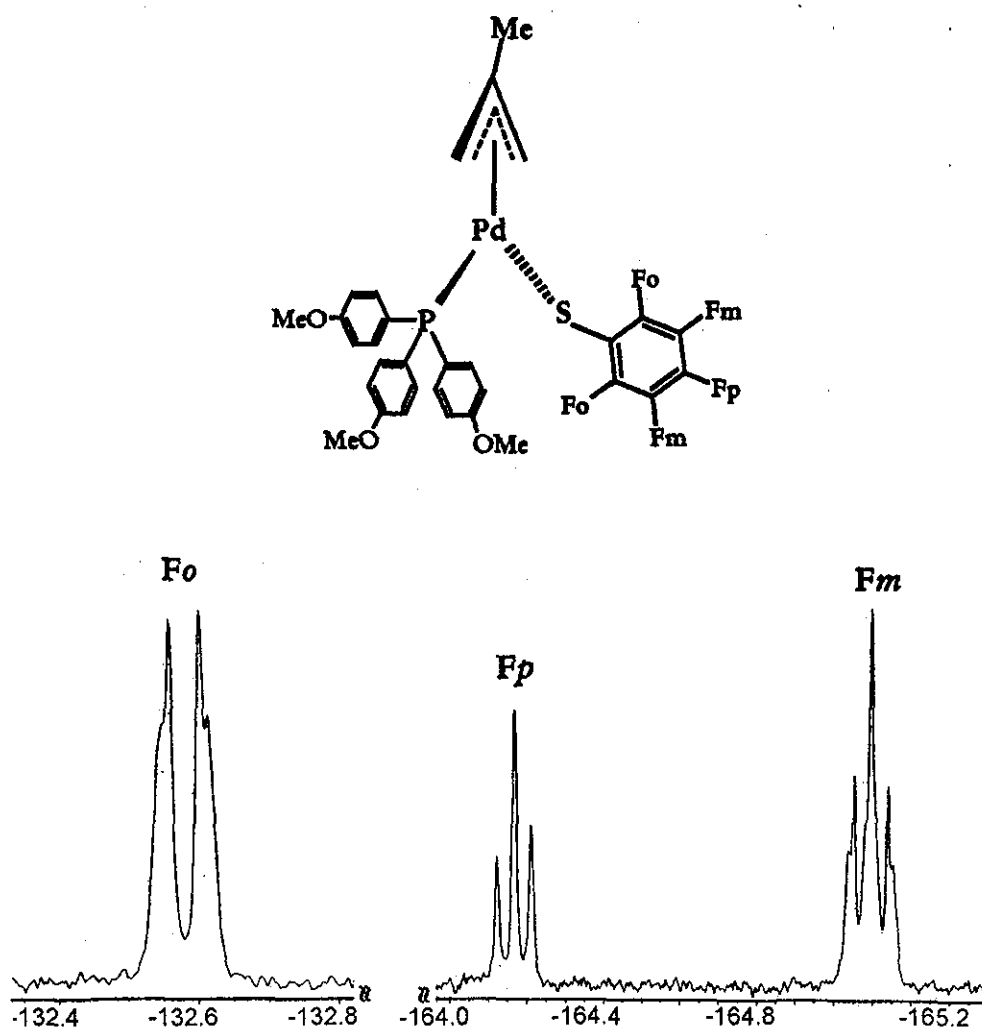


Fig. 33. Espectro de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_3)(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (25), en cloroformo-*d*, a 25°C.

Los resultados de los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P , concuerdan con las formulaciones propuestas.

5.2.2. Espectrometría de masas FAB⁺

En todos los espectros se observa la señal del el ion molecular esperado menos la masa de un cloro (Capítulo 7, sección 7.4.1.).

5.2.3. Análisis elemental

Los datos obtenidos de los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre concuerdan con los datos calculados para las especies monometálicas.

5.2.4. Espectro vibracional en el infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo muestran las bandas correspondientes al ligante alilo, a la fosfina *para*-sustituída y a los fluorotiofenolatos correspondientes para cada compuesto bimetálico (Capítulo 7, sección 7.3.1.).

5.2.4. Estructuras cristalinas. Difracción de rayos-X

Para los compuestos 12 (Figura 34), 13 (Figura 35) y 14 (Figura 36) se obtuvieron cristales con las características adecuadas para llevar a cabo los experimentos de difracción de rayos-X de cristal único.

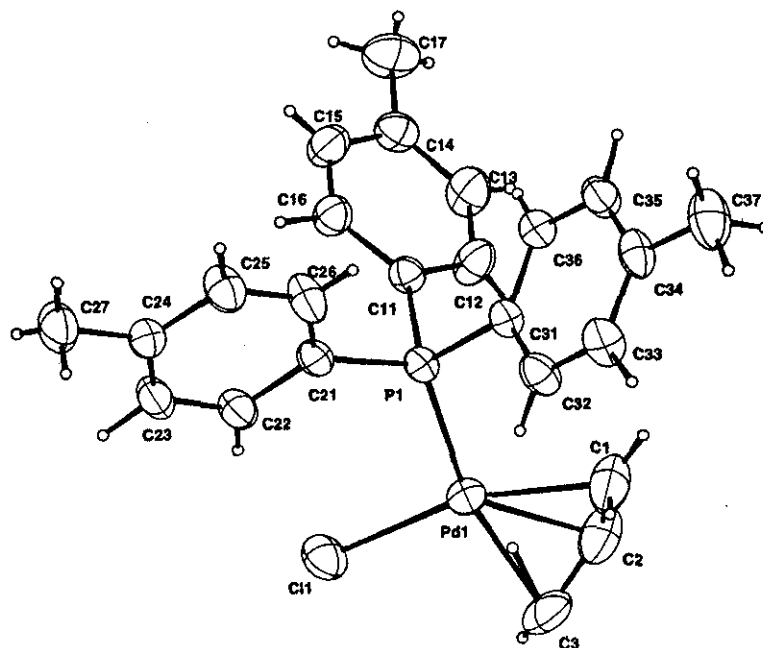


Fig. 34. Diagrama ORTEP para el compuesto $[Pd(Cl)(\eta^3-C_3H_5)(P(4-CH_3-C_6H_4)_3)]$ (12).

Las tres estructuras presentan características similares, que se resumen en los siguientes puntos:

- El átomo de Pd tiene una geometría pseudo-cuadrada con ángulos Cl-Pd-C cercanos a los 100° (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Ángulo Cl-Pd-C(1) ($^\circ$) para los compuestos 12, 13 y 14.

Compuesto	Ángulo Cl-Pd-C ($^\circ$)
12*	101.96
13	99.25
14	101.20

En este compuesto el ángulo esta definido para Cl-Pd-C(3)

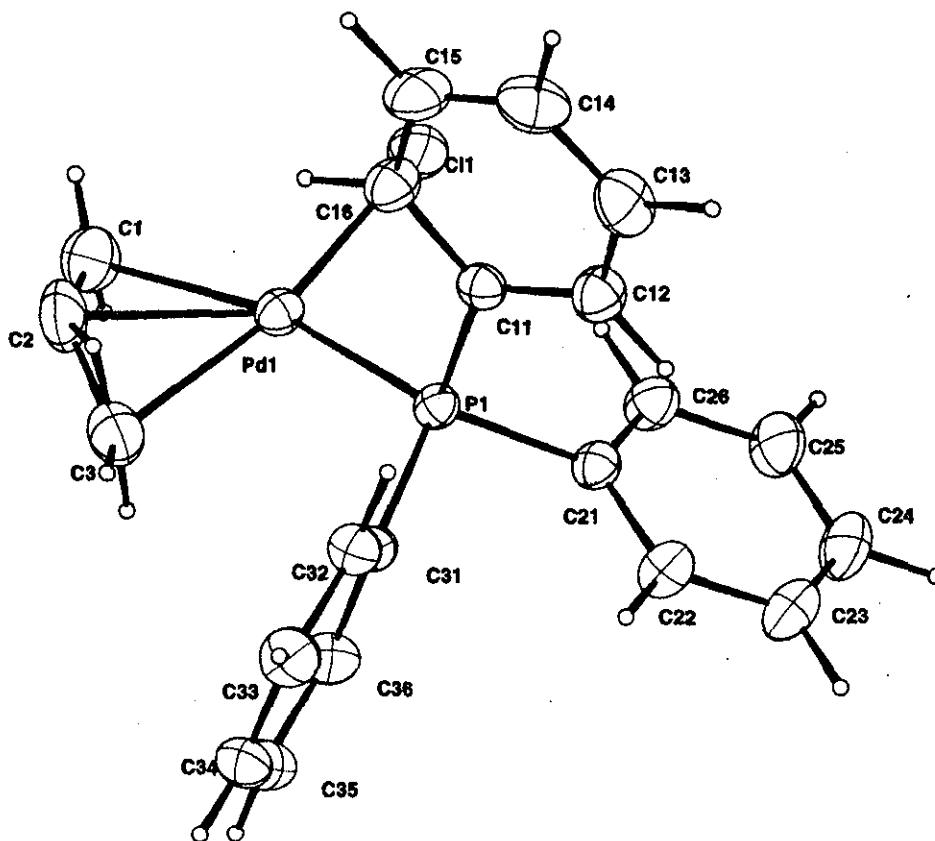


Fig. 35. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-H-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (13).

- El ángulo C-C-C del ligante alilo (Tabla 5.3) se encuentra en el valor esperado para compuestos π -alilo (120°)^{8b}, salvo en el caso del compuesto 14 en el que existe una alta vibración térmica del átomo de carbono central, lo que refleja que el alilo se está moviendo aún en estado sólido.

Tabla 5.3. Ángulo C(1)-C(2)-C(3) ($^\circ$) para los compuestos 12, 13 y 14.

Compuesto	Ángulo C-C-C ($^\circ$)
12	122.1
13	123.8
14 Desorden a	132.5
Desorden b	123.5

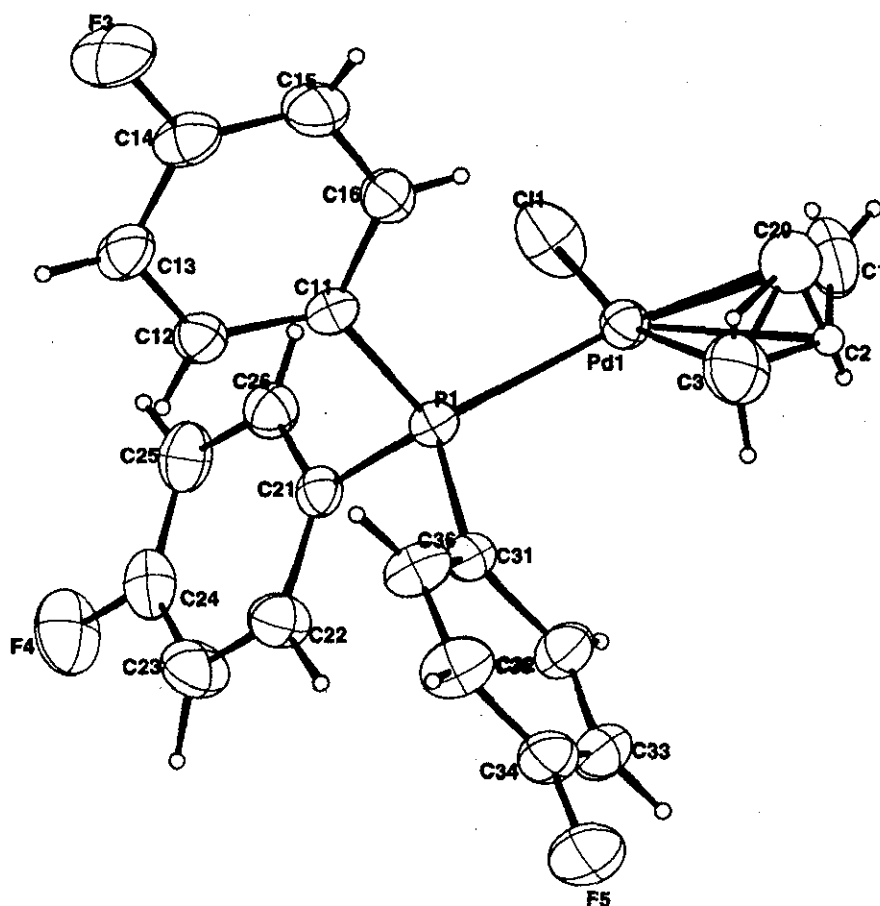
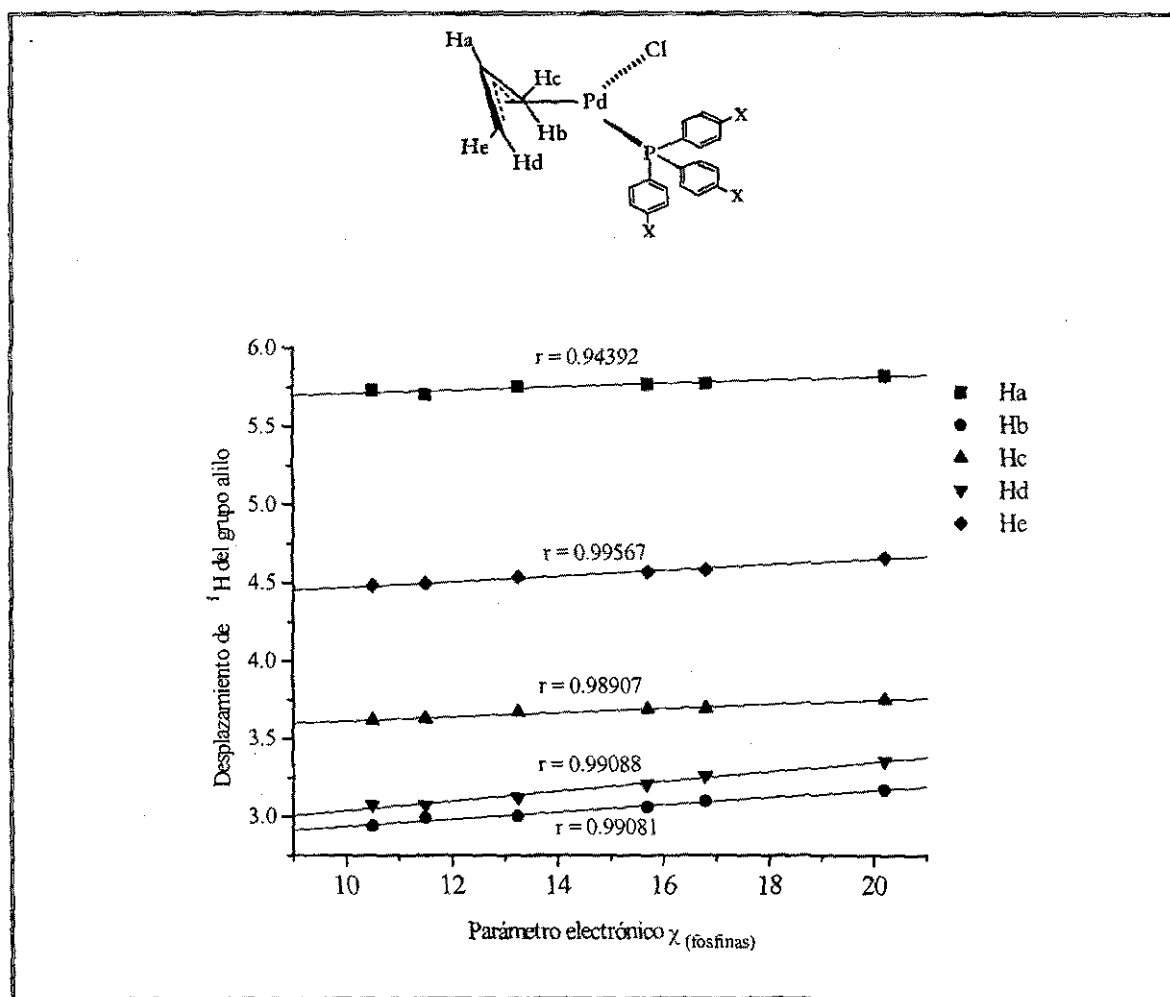


Fig. 36. Diagrama ORTEP para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (14).

5.3. Efecto del sustituyente X de la trifenilfosfina en el desplazamiento químico (δ) de los protones del alilo

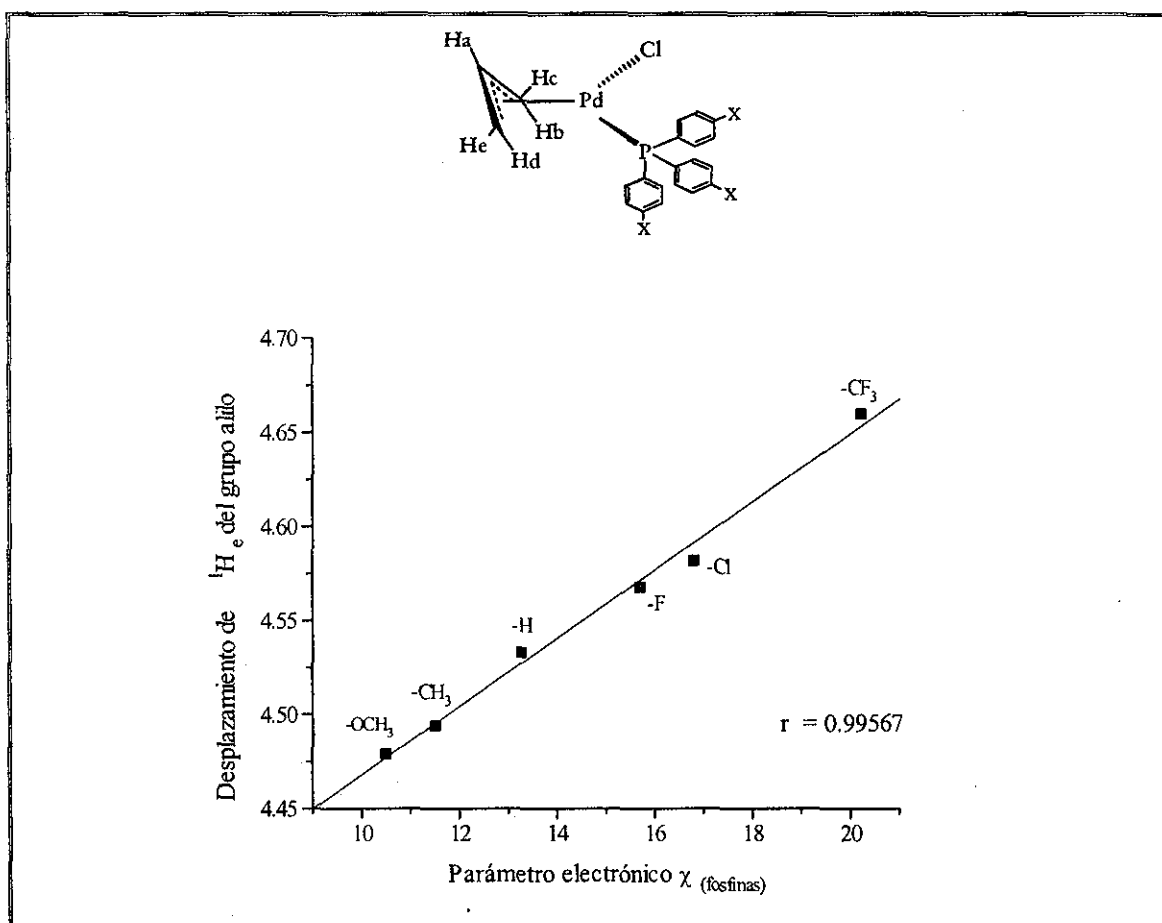
Para analizar el efecto electrónico de las trifenilfosfinas *para* sustituidas sobre el desplazamiento químico de los protones del alilo, se hicieron gráficas del parámetro electrónico de Giering (χ) en función del desplazamiento químico de los protones del alilo de los espectros de RMN de ^1H en acetona deuterada. Gráficas 1 y 2.



Gráfica 1. Correlación entre el parámetro electrónico (χ) de las fosfinas y el desplazamiento químico (δ) de ^1H de los átomos de hidrógeno del grupo alilo.

Los valores de las pendientes para las rectas de los protones mas cercanos al átomo de paladio (H_b y H_d) son diferentes (0.02 y 0.03) del promedio (0.01), por lo que se concluye que es en éstos en los que se presenta una mayor influencia de la fosfina.

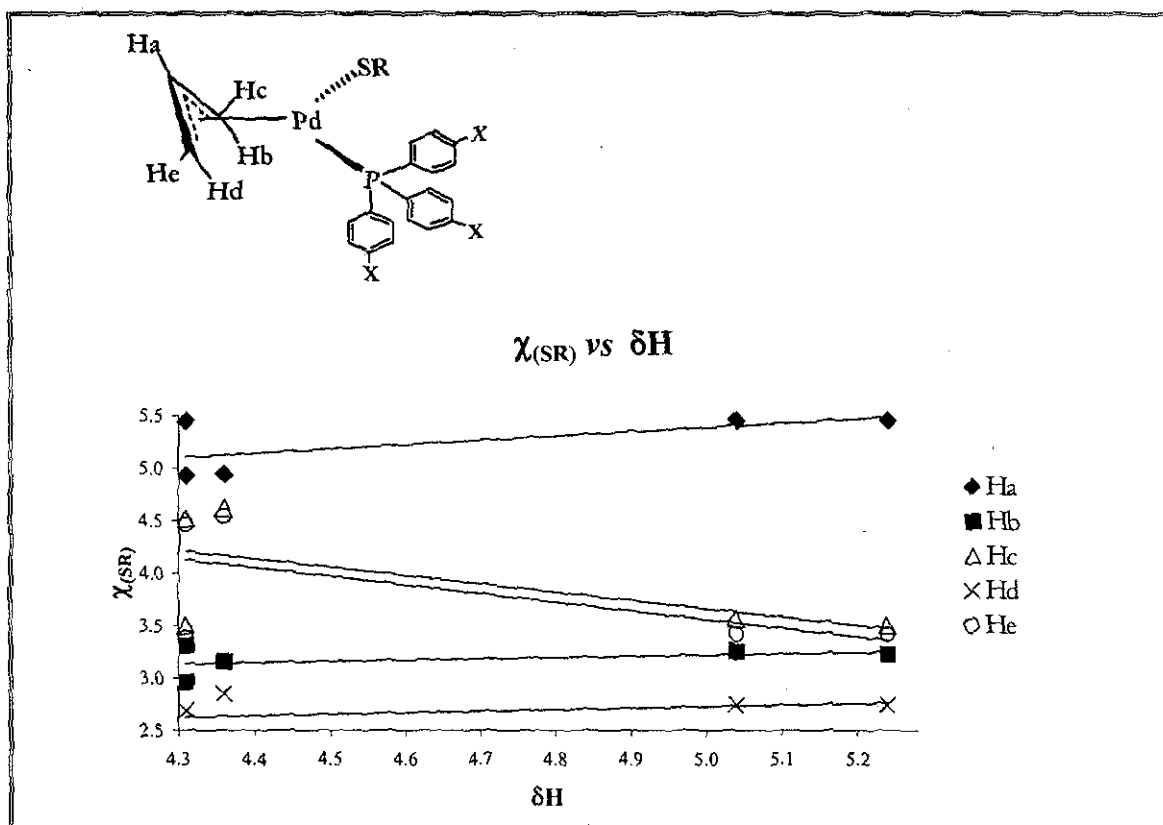
Todas las gráficas para los diferentes protones en el alilo presentan el mismo comportamiento lineal, por lo que para facilitar el análisis sólo se muestra el gráfico correspondiente a H_e , (Gráfica 2). En ésta, se observa que el desplazamiento químico de las señales en RMN de 1H de los compuestos está en relación directa con el parámetro electrónico (χ) de las fosfinas de tal forma que, las fosfinas mas donadoras hacen que el alilo se proteja mas y las señales en los espectros de RMN de 1H se desplacen hacia campo mas alto y viceversa. Estas deducciones se tomarán con la debida cautela, ya que las diferencias entre los valores están en el orden de las décimas de ppm, por lo que las tendencias pueden ser mera coincidencia.



Gráfica 2. Correlación entre el parámetro electrónico (χ) de las fosfinas y el desplazamiento químico (δ) de 1H del átomo de hidrógeno " H_e " del alilo. En cada punto sobre la recta, se anota el *para*-sustituyente X de la trifenilfosfina en estudio.

5.4. Efecto del fluorotiofenolato en el desplazamiento químico de los protones del alilo

Para hacer este análisis se hicieron gráficas de electronegatividad grupal de los fluorotiofenoles empleados ($\chi_{(SR)}$) en función del desplazamiento químico de los protones del alilo (δH) para los compuestos 17-21 (Gráfica 3).



Gráfica 3. Correlación del desplazamiento químico de los protones del alilo en función de la electronegatividad grupal de los fluorotiofenoles.

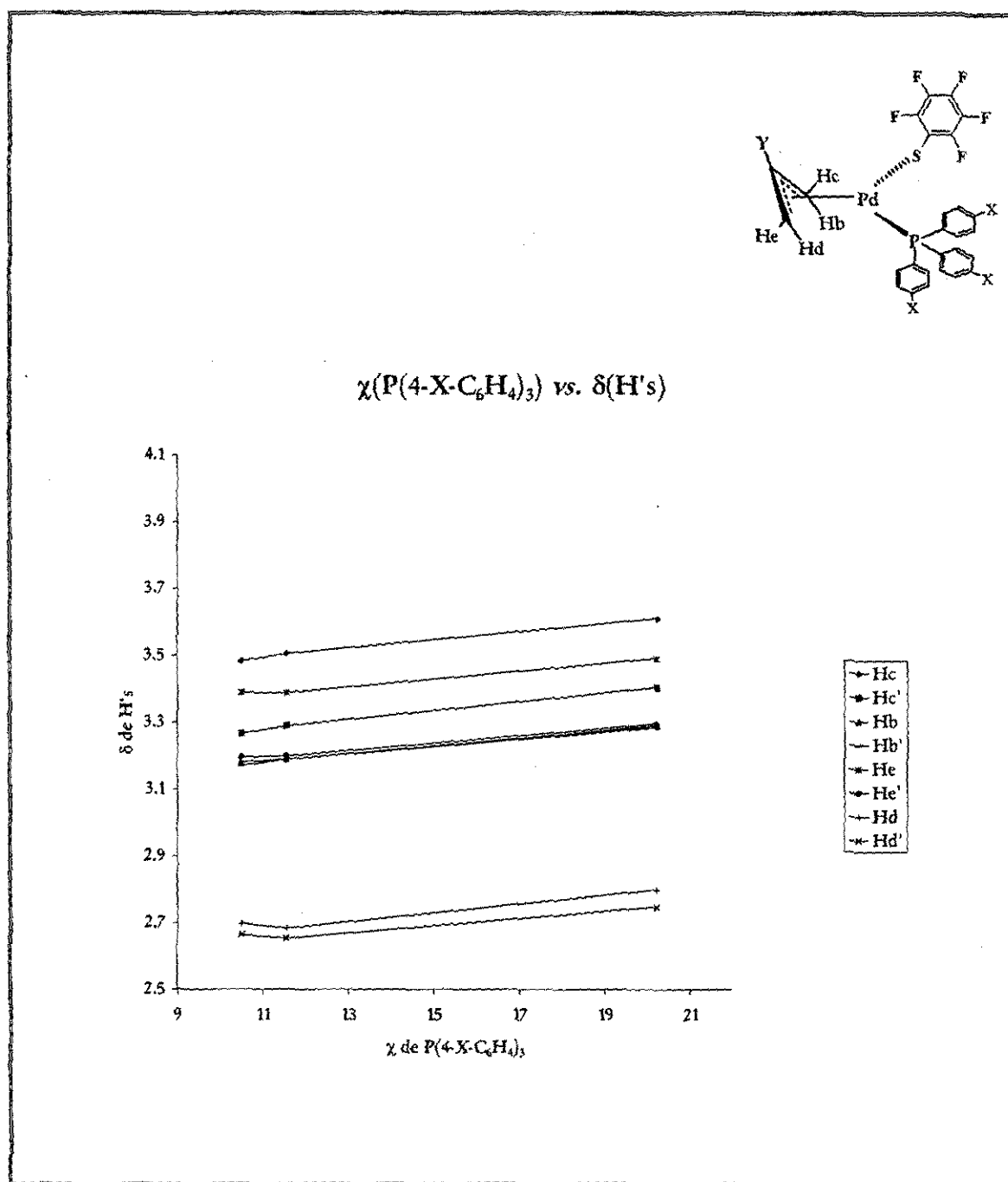
De la tendencia de los datos se observa que, la influencia del tiofenolato se obtiene en H_c y H_e , siendo el primero el que se encuentra mas cercano al tiofenolato y el último el que está en la posición *trans* al tiofenolato. Nuevamente las deducciones obtenidas se tomarán con la debida cautela, ya que las diferencias entre los valores están en el orden de las décimas de ppm, por lo que las tendencias pueden ser mera coincidencia.

5.5. Efecto del sustituyente del alilo, sobre las propiedades espectroscópicas de las especies monometálicas

En este análisis se comparan los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P de los compuestos 22 a 27. Los compuestos 22 a 24 contienen alilo, mientras que los compuestos 25 a 27 tienen 2-metil alilo en su estructura con las mismas trifenilfosfinas y SC_6F_5 como ligante fluorotiofenolato.

Para analizar el efecto del sustituyente en el alilo sobre las propiedades del compuesto, se hicieron dos tipos de gráficas:

- Gráfica de los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno del alilo (H_b , H_c , H_d y H_e) y del 2-metil alilo (H_b' , H_c' , H_d' y H_e') en función del parámetro electrónico (χ) de la trifenilfosfina (Gráfica 4). En esta gráfica se puede observar que, aunque el comportamiento de la tendencia para los compuestos con los dos ligantes diferentes es el mismo, las tendencias para los átomos de hidrógeno del alilo se encuentran por encima de las correspondientes para el 2-metil-alilo; por lo que se deduce que los protones en los compuestos con 2-metil-alilo se encuentran más protegidos que los correspondientes con el ligante alilo.
- Gráfica de los desplazamientos químicos de los átomos de hidrógeno, y flúor, de los compuestos que contienen alilo *versus* los compuestos con 2-metil alilo (Gráficas 5 y 6). De las pendientes de las gráficas obtenidas (Tabla 5.4) se concluye que las propiedades del compuesto son afectadas por el tipo de sustituyente en la posición C-2 del alilo, de esta forma cuando se tiene un átomo de hidrógeno, los átomos H_b , H_c , H_d y H_e se encuentran menos protegidos que cuando la posición está ocupada por un grupo metilo.



Gráfica 4. Desplazamientos químicos (δ) de los átomos de hidrógeno de los ligantes alilo y 2-metil alilo en función del parámetro electrónico (χ) de las trifenilfosfinas *para*-sustituidas. Las gráficas marcadas con () corresponden a 2-metil alilo.

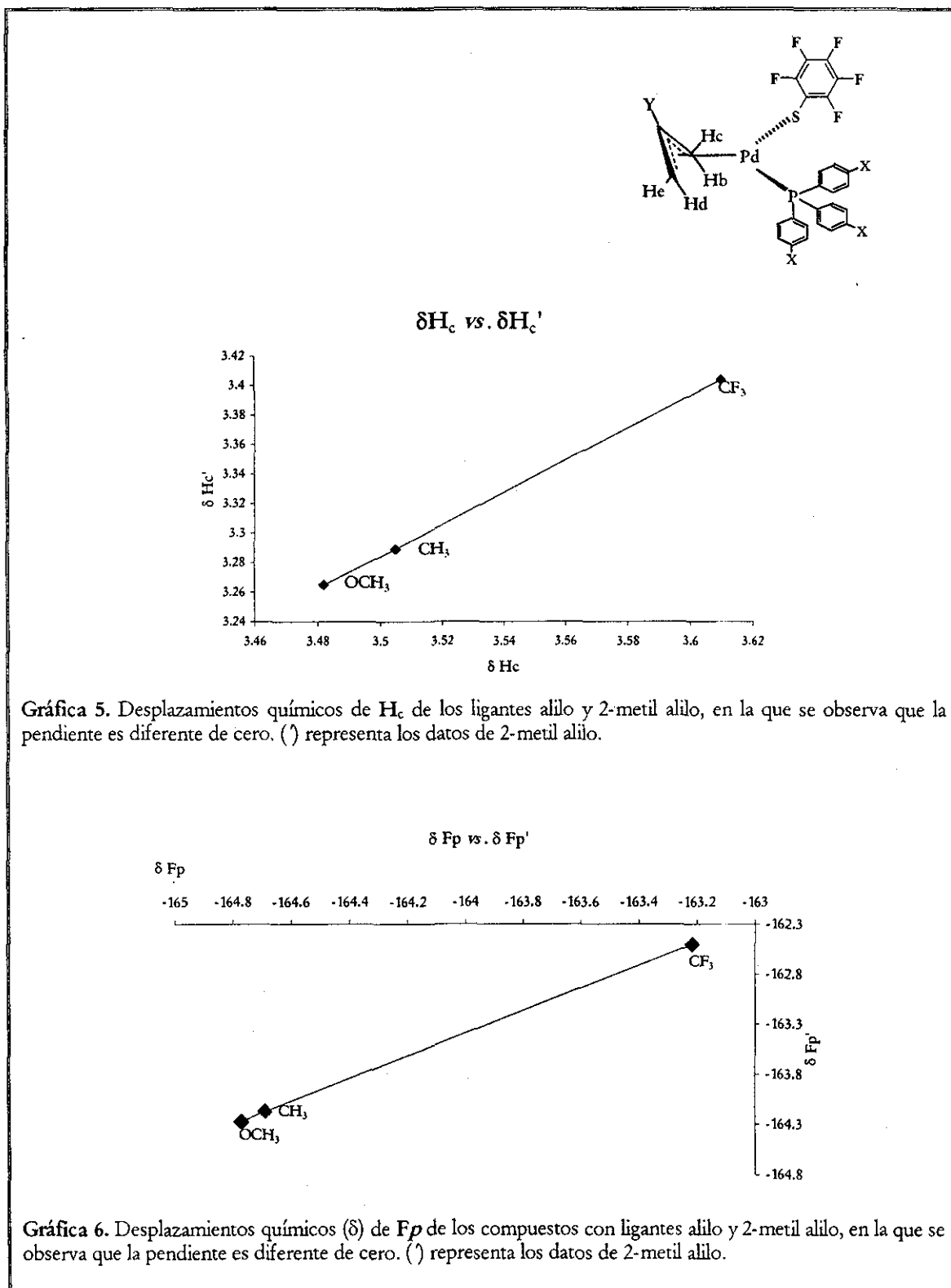


Tabla 5.4. Valores de pendiente (m) y coeficiente de correlación lineal (r) para las gráficas de los desplazamientos químicos de H y F.

Gráfica	Pendiente (m)	Coficiente de correlación lineal (r)
δH_c vs. $\delta H_c'$	1.0888	0.9999
δH_b vs. $\delta H_b'$	7.0166	0.9767
δH_e vs. $\delta H_e'$	0.9515	0.9988
δH_d vs. $\delta H_d'$	0.8133	0.9999
δF_o vs. $\delta F_o'$	1.2135	0.9999
δF_m vs. $\delta F_m'$	0.0490	0.2187*
δF_p vs. $\delta F_p'$	1.1303	0.9999

*Este dato claramente muestra la no linealidad de esta gráfica.

5.6. Estudio dinámico

Como se mencionó en la sección de antecedentes, para compuestos monometálicos con ligantes π -alilo existe un movimiento dinámico denominado π - σ - π , que puede ser estudiado mediante RMN de ^1H a diferentes temperaturas.

Para saber si los compuestos sintetizados presentan dicho movimiento, se realizó el estudio de RMN de ^1H , para los compuestos **25** a **27** en disolución de cloroformo deuterado, a trece diferentes temperaturas, en el intervalo de -55 a 50°C .

En dicho estudio se encontró que el rearrreglo π - σ - π se lleva a cabo entre los dos átomos de hidrógeno *trans* al átomo de fósforo (H_c y H_b) de la fosfina en estudio.

Para las dos fosfinas que se encuentran en los extremos de capacidad electrodonadora {compuestos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (**27**) ($\chi=20.2$) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (**25**) ($\chi=10.5$)} se observa que la temperatura de coalescencia para el rearrreglo π - σ - π , está alrededor de -5°C (Figuras 37 y 38), por lo que se consideró que la influencia del sustituyente en la posición *para* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina no tiene un efecto apreciable sobre dicho rearrreglo.

Se determinaron los espectros para los compuestos que poseen los valores de χ en los extremos ($\text{X}=\text{OCH}_3$, $\chi=10.5$ y $\text{X}=\text{CF}_3$, $\chi=20.2$), pero como no se observaron efectos apreciables se decidió no realizar posteriores experimentos con los otros compuestos.

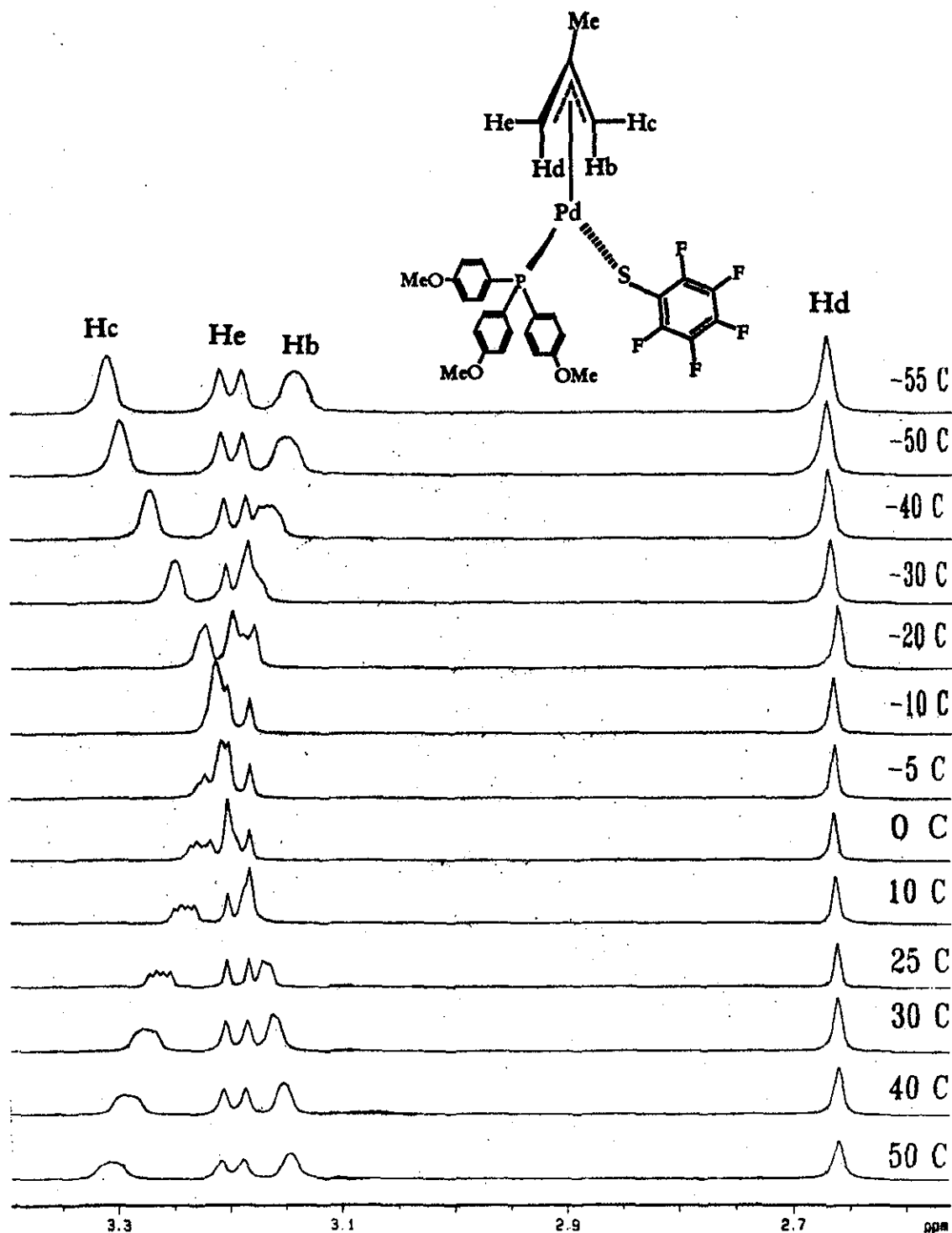


Fig. 37. Espectros de RMN de ¹H para el compuesto [Pd(SC₆F₅)(η³-2-CH₃-C₅H₄)(P(4-OCH₃-C₆H₄)₃)] (25), en cloroformo-*d*, en el intervalo de temperatura [-55 a 50°C].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

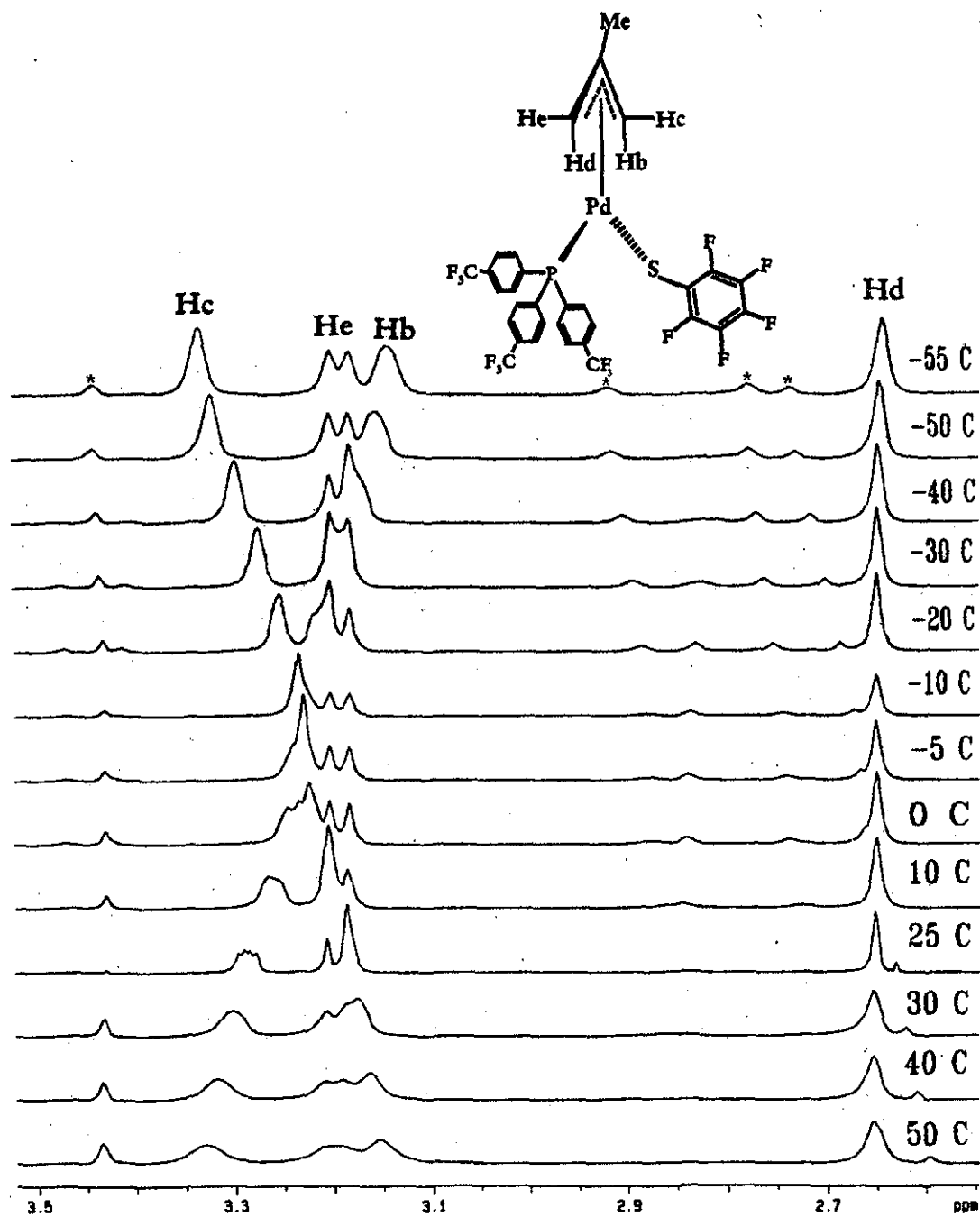


Fig. 38. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (27), en cloroformo- d , en el intervalo de temperatura [-55 a 50°C]. Las señales marcadas con un asterisco (*) son impurezas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Se sintetizaron diez nuevos compuestos bimetalicos de Pd(II) de fórmula general $[\text{Pd}(\mu\text{-SR})(\eta^3\text{-2-Y-C}_6\text{H}_4)]_2$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $4\text{-H-C}_6\text{F}_4$, $2\text{-F-C}_6\text{H}_4$, $3\text{-F-C}_6\text{H}_4$ y $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$; $\text{Y}=\text{H}$, CH_3 . Para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-H-SC}_6\text{F}_4)(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (5), se obtuvo la difracción de rayos-X.

El estudio de resonancia magnética nuclear de ^{19}F a temperatura variable para los compuestos bimetalicos prueba la presencia de cinco isómeros geométricos en disolución a baja temperatura (-50°C).

Mediante experimentos de cambio de disolvente deuterado en RMN de ^1H y ^{19}F a diferentes temperaturas se mostró que la dinámica mediante la cual estos isómeros geométricos se interconvierten, posiblemente corresponde al de rotación aparente asistida por el disolvente.

En los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal para el compuesto 5, se observan distorsiones térmicas del carbono central C-2 de una de las moléculas de alilo en la estructura, lo que muestra que aún en estado sólido se observan movimientos de los ligantes alilo.

Los compuestos bimetalicos de alil-Pd(II) reaccionan con trifenilfosfinas *para*-sustituidas para formar compuestos monometalicos $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-alilo})(\text{PR}'_3)]$ que contienen a la trifenilfosfina como ligante.

Para los compuestos monometalicos, $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-2-Y-C}_6\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_3)]$, se realizó el análisis de los efectos a) del sustituyente (X) en la posición *para* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina; b) del sustituyente Y del alilo y c) del fluorotiofenolato sobre los desplazamientos químicos de H del alilo; observándose que:

a) Son los átomos de hidrógeno del alilo que se encuentran mas cercanos al átomo de paladio los mas afectados en su desplazamiento químico en RMN de ^1H . La tendencia observada muestra que los sustituyentes mas electrodonadores provocan que el desplazamiento químico de estos átomos de hidrógeno sea menor que el de los compuestos que contienen las fosfinas menos electrodonadoras.

b) Los desplazamientos químicos de H del alilo son afectados por el tipo de sustituyente Y del alilo, de esta forma cuando $Y = H$, los átomos H_b , H_c , H_d y H_e se encuentran menos protegidos que cuando $Y = CH_3$.

c) Los átomos de hidrógeno del alilo en los que se observa una mayor influencia del tiofenolato son H_c , que se encuentra espacialmente mas cercano y H_e , que está en la posición *trans* al tiofenolato. De aquí se deduce que se pueden modular las propiedades del alilo y en especial selectivamente en las posiciones que ocupan estos átomos de hidrógeno, mediante el cambio de tiofenolato.

Los compuestos monometálicos de alil-Pd(II) obtenidos, llevan a cabo rearrreglos π - σ - π en el alilo en disolución, en los que se observa que la influencia del sustituyente en la posición *para* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina, no tiene un efecto apreciable.

CAPÍTULO 7

Procedimiento experimental

En esta sección se describe la síntesis de los compuestos presentados así como los métodos de caracterización empleados y los datos obtenidos en los análisis.

7.1. Instrumentación

Los espectros de resonancia magnética nuclear, RMN, de ^1H , ^{19}F y ^{31}P se obtuvieron en un instrumento SDS de 360 MHz con un espectrómetro modificado NT360, operando a 360, 338 y 145 MHz respectivamente; adicionalmente se trabajó con un instrumento Varian 360 operando a 360.006, 338.70 y 145.76 MHz respectivamente.

Para el control de temperatura, se empleó una unidad estándar de temperatura variable, la cual fue monitoreada por un controlador digital de temperatura marca Beckman, modelo 7211.

Las temperaturas fueron medidas periódicamente con un termopar con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Las temperaturas de las muestras fueron estabilizadas de 10 a 30 minutos antes de la adquisición de los datos de cada espectro de RMN.

Los desplazamientos químicos son relativos a TMS $\delta=0$ para ^1H y ^{13}C , CFCl_3 $\delta=0$ para ^{19}F y H_3PO_4 al 85% $\delta=0$ para ^{31}P .

Los compuestos fueron analizados en disolución de disolventes deuterados. No fueron pesados ni se midieron los volúmenes del disolvente adicionado para su disolución.

Todos los espectros fueron realizados por Spectral Data Services, Inc. en Illinois, EUA.

Los experimentos de RMN de ^{13}C en estado sólido se realizaron en un espectrómetro Varian Unity Inova 4000Wb con un probe CP-MAS de 7.0 mm operando con pulsos en modo de transformada de Fourier, utilizando polarización cruzada de protones junto con un desacoplador de protón. La frecuencia de trabajo de los experimentos de ^{13}C fue de 100.6 MHz. La duración del pulso de protón $\pi/2$ fue de 5.0 μs , el tiempo de mezcla de polarización cruzada fue de 2.5 ms y la frecuencia de nutación de los protones durante el desacoplamiento fue igual a $\omega_{\text{nut}}/2\pi = 48$ kHz. Para cada muestra, se acumularon 2048 transientes espaciados por un retraso de relajamiento de 2 s. Las muestras se

empacaron en rotores de dióxido de zirconio de 7.0 mm. Para todas las muestras, la frecuencia de giro fue de 6000 Hz y estabilizadas a ± 2 Hz empleando un sistema de estabilización integrado en el equipo. Los desplazamientos químicos de ^{13}C fueron referenciados externamente a la señal a campo mas bajo del adamantano sólido en 38.56 ppm relativa a tetrametilsilano. La variación en la frecuencia de ^{13}C (variación del campo magnético) fue de 0.051 Hzh^{-1} .

Los espectros de masas FAB^+ , se realizaron en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) empleando 3-Nitrobencil-alcohol (NOBA) como matriz, así como en un aparato JEOL SX102 operando a un voltaje de 10 kV, empleando 3-Nitrobencil-alcohol (NOBA) como matriz.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre, fueron determinados por Galbraith Laboratories, Inc., en Tennessee, EUA.

7.2. Reactivos y disolventes

Los reactivos empleados para la síntesis de los complejos, se utilizaron directamente como se recibieron del proveedor (Aldrich Chem. Co.) sin posterior purificación.

Las materias primas $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-2-Y-C}_3\text{H}_4)]_2$ $\text{Y}=\text{H}^{33}$, CH_3^{33} y las sales de plomo de los diferentes fluorotiofenolatos $[\text{Pb}(\text{SR})_2]^{34}$, se sintetizaron de acuerdo a los procedimientos experimentales informados en la literatura.

La acetona empleada fué tratada con permanganato de potasio para eliminar la presencia de aldehídos; deshidratada con carbonato de sodio anhidro y destilada bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

³³ Tatsuno, Y., Yoshida, T. and Otsuka, S. *Inorg Synth.* 1990, 28, 342.

³⁴ Bertrán, A. y Torrens, H. *Rev Soc, Quím, Méx.* 1993, 37, 185.

7.3. Síntesis de compuestos bimetálicos de alil-Pd(II)

Toda la manipulación en la síntesis y aislamiento de los compuestos se realizó dentro de una bolsa de guantes en atmósfera de nitrógeno.

Se mezclan 0.1 g (0.273 mmol, para Y=H ó 0.254 mmol, para Y=CH₃) de [Pd(μ -Cl)(η^3 -2-Y-C₃H₄)]₂, con la masa equivalente a 0.273 mmol, para Y=H ó 0.254 mmol, para Y=CH₃ de la sal de plomo del fluorotiofenolato correspondiente en 100 mL de acetona.

Después de 10 minutos de agitación se observa la formación de un sólido blanco característico de cloruro de plomo, el cual se separa por filtración utilizando celita como agente filtrante, cuando los compuestos obtenidos (1, 2) presentaron baja solubilidad se tuvieron que hacer varias extracciones con acetona para eliminar el cloruro de plomo. La disolución resultante de color amarillo, se evapora al vacío obteniéndose un sólido microcristalino de color amarillo.

7.3.1. Datos de caracterización de los compuestos bimetálicos

[Pd(μ -SC₆F₅)(η^3 -C₃H₅)]₂ (1). Rendimiento: 75%. RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 5.58 (m, $J_{\text{Ha-Hb}} = 14.40$ Hz, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.20$ Hz), δ 3.03 (d, $J_{\text{Ha-Hb}} = 14.40$ Hz), δ 3.81 (d, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.20$ Hz); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -132.97 (dd, $J_{\text{Fo-Fm}} = 33.5$ Hz, $J_{\text{Fo-Fp}} = 7.6$ Hz), δ -165.27 (m), δ -162.77 (t, $J_{\text{Fp-Fm}} = 28.75$ Hz). IR (cm⁻¹), alilo: 1016 ν (C-C); 1384 ν (C=C); 3048 ν (CH); fluorotiofenolato: 856 ν (C-S); 1479, 1509, 2910 ν (C-F). Anál. Elem. para C₁₈H₁₀F₁₀S₂Pd₂ Calc. %: C: 31.2, H: 1.5, S: 9.3. Encontrado %: C: 30.8, H: 1.2, S: 9.7. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 693.23. Encontrado: [M]⁺=693.9.

[Pd(μ -4-SC₆F₄H)(η^3 -C₃H₅)]₂ (2). Rendimiento: 87%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 5.59 (m, $J_{\text{Ha-Hb}} = 14.40$ Hz, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.20$ Hz), δ 3.05 (d, $J_{\text{Ha-Hb}} = 14.40$ Hz), δ 3.82 (d, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.20$ Hz); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -133.37 (m), δ -141.42 (m). IR (cm⁻¹), alilo: 1016 ν (C-C); 1384 ν (C=C); 3042 ν (CH); fluorotiofenolato 830 ν (C-S); 1429, 1480, 3089 ν (C-F). Anál. Elem. para C₁₈H₁₂F₈S₂Pd₂ Calc. %: C: 32.9, H: 1.8, S: 9.8. Encontrado %: C: 32.3, H: 1.8, S: 9.7. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 657.25. Encontrado: [M]⁺=657.00.

[Pd(μ -2-SC₆FH₄)(η^3 -C₃H₅)₂] (3). Rendimiento: 95%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 5.52 (m, $J_{\text{Ha-Hb}} = 14.99$ Hz, $J_{\text{Ha-Hc}} = 5.99$ Hz), δ 2.96 (d, $J_{\text{Ha-Hb}} = 14.99$ Hz), δ 3.60 (d, $J_{\text{Ha-Hc}} = 5.99$ Hz); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -105.84 (F_o, s). IR (cm⁻¹), alilo: 1028 ν (C-C); 1384 ν (C=C); 3042 ν (CH); fluorotiofenolato 817 ν (C-S); 1443, 1467, 3062 ν (C-F). Anál. Elem. para C₁₈H₁₈F₂S₂Pd₂ Calc. %: C: 39.4, H: 3.3, S: 11.7. Encontrado %: C: 38.1, H: 3.4, S: 10.1. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 549.31. Encontrado: [M]⁺=549.0.

[Pd(μ -3-SC₆FH₄)(η^3 -C₃H₅)₂] (4). Rendimiento: 90%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 5.56 (m, $J_{\text{Ha-Hb}} = 13.10$ Hz, $J_{\text{Ha-Hc}} = 6.55$ Hz), δ 3.03 (d, $J_{\text{Ha-Hb}} = 13.10$ Hz), δ 3.62 (d, $J_{\text{Ha-Hc}} = 6.55$ Hz); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -114.68 (F_m, s). IR (cm⁻¹), alilo: 1019 ν (C-C); 1384 ν (C=C); 3052 ν (CH); fluorotiofenolato 874 ν (C-S); 1592, 3064 ν (C-F). Anál. Elem. para C₁₈H₁₈F₂S₂Pd₂ Calc. %: C: 39.4, H: 3.3, S: 11.7. Encontrado %: C: 38.4, H: 3.4, S: 10.5. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 549.31. Encontrado: [M]⁺=549.0.

[Pd(μ -4-SC₆FH₄)(η^3 -C₃H₅)₂] (5). Rendimiento: 97%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 5.52 (m, $J_{\text{Ha-Hb}} = 11.99$ Hz, $J_{\text{Ha-Hc}} = 5.99$ Hz), δ 2.98 (d, $J_{\text{Ha-Hb}} = 11.99$ Hz), δ 3.58 (d, $J_{\text{Ha-Hc}} = 5.99$ Hz); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -119.09 (F_p, s). IR (cm⁻¹), alilo: 1014 ν (C-C); 1383 ν (C=C); 3035 ν (CH); fluorotiofenolato 826 ν (C-S); 1212, 1484, 3099 ν (C-F). Anál. Elem. para C₁₈H₁₈F₂S₂Pd₂ Calc. %: C: 39.4, H: 3.3, S: 11.7. Encontrado %: C: 38.9, H: 3.5, S: 10.2. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 549.31. Encontrado: [M]⁺=549.0.

[Pd(μ -SC₆F₅)(η^3 -2-CH₃-C₃H₄)₂] (6). Rendimiento: 87%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 3.55 (H_c, s), δ 2.93 (H_{b,s}), δ 2.89 (H_{b,s}); δ 1.98 (CH_{3,s}) δ 1.93 (CH_{3,s}); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -132.27 (F_o, s) δ -133.46 (F_o, s), δ -169.95 (F_p, s), δ -163.61 (F_p, s), δ -166.50 (F_m, s), δ -166.73 (F_m, s). IR (cm⁻¹), alilo: 1021 ν (C-C); 1384 ν (C=C); 2975 ν (CH); fluorotiofenolato 866 ν (C-S); 1478, 1518, 2905 ν (C-F). Anál. Elem. para C₂₀H₁₄F₁₀S₂Pd₂ Calc. %: C: 33.3, H: 1.9, S: 8.9. Encontrado %: C: 32.3, H: 1.8, S: 8.9. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 721.0. Encontrado: [M]⁺=721.0.

[Pd(μ -4-SC₆F₄H)(η^3 -2-CH₃-C₃H₄)]₂ (7). Rendimiento: 90%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 7.29 (Ph, m), δ 3.51 (H_c, s), δ 2.93 (H_{b,s}), δ 2.89 (H_{b,s}); δ 1.99 (CH_{3,s}) δ 1.98 (CH_{3,s}); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -132.44 (F_o, s) δ -133.60 (F_o, s), δ -169.95 (F_p, s), δ -142.88 (F_m, s), δ -143.06 (F_m, s). IR (cm⁻¹), alilo: 1022 ν (C-C); 1385 ν (C=C); 2973 ν (CH); fluorotiofenolato 835 ν (C-S); 1429, 1484, 3099 ν (C-F). Anál. Elem. para C₂₀H₁₆F₈S₂Pd₂ Calc. %: C: 35.1, H: 2.4, S: 9.4. Encontrado %: C: 34.9, H: 2.2, S: 9.0. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 685.0. Encontrado: [M]⁺=685.0.

[Pd(μ -2-SC₆FH₄)(η^3 -2-CH₃-C₃H₄)]₂ (8). Rendimiento: 95%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 7.20 (Ph, m), δ 3.35 (H_c, s), δ 2.79 (H_{b,s}), δ 1.97 (CH_{3,s}); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -103.5 (s). IR (cm⁻¹), alilo: 1033 ν (C-C); 1381 ν (C=C); 2972 ν (CH); fluorotiofenolato 822 ν (C-S); 1441, 1467, 3063 ν (C-F). Anál. Elem. para C₂₀H₂₂F₂S₂Pd₂ Calc. %: C: 41.6, H: 3.8, S: 11.1. Encontrado %: C: 40.1, H: 3.4, S: 11.5. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 577.36. Encontrado: [M]⁺=577.0.

[Pd(μ -3-SC₆FH₄)(η^3 -2-CH₃-C₃H₄)]₂ (9). Rendimiento: 90%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 7.25 (Ph, m), δ 3.33 (H_c, s), δ 2.82 (H_{b,s}), δ 1.95 (CH_{3,s}); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -116.8 (s). IR (cm⁻¹), alilo: 1024 ν (C-C); 1383 ν (C=C); 2977 ν (CH); ; fluorotiofenolato 883 ν (C-S); 1590, 1597, 3066 ν (C-F). Anál. Elem. para C₂₀H₂₂F₂S₂Pd₂ Calc. %: C: 41.6, H: 3.8, S: 11.1. Encontrado %: C: 40.8, H: 3.1, S: 11.9. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 577.36. Encontrado: [M]⁺=577.0.

[Pd(μ -4-SC₆FH₄)(η^3 -2-CH₃-C₃H₄)]₂ (10). Rendimiento: 97%, RMN ¹H (360 MHz, acetona-*d*₆), δ 7.29 (Ph, m), δ 3.30 (H_c, s), δ 2.86 (H_{b,s}), δ 1.96 (CH_{3,s}); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, acetona-*d*₆), δ -121.04 (s). IR (cm⁻¹), alilo: 1025 ν (C-C); 1384 ν (C=C); 2975 ν (CH); ; fluorotiofenolato 830 ν (C-S); 1240, 1484, 3080 ν (C-F). Anál. Elem. para C₂₀H₂₂F₂S₂Pd₂ Calc. %: C: 41.6, H: 3.8, S: 11.1. Encontrado %: C: 41.1, H: 3.6, S: 11.6. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 577.36. Encontrado: [M]⁺=577.0.

Ninguno de los compuestos bimetalicos funde, conforme aumenta la temperatura pasan de ser un polvo microcristalino amarillo a un polvo opaco de color verde y posteriormente descomponen a un sólido negro.

Tanto el análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F , el de espectrometría de masas FAB⁺, la espectroscopía vibracional de infrarrojo, como el análisis elemental de los compuestos, corresponden con las formulaciones propuestas.

7.4. Síntesis de los compuestos monometálicos de alil-Pd(II) con trifenilfosfinas *para*-sustituidas

Los procedimientos de síntesis y aislamiento de los compuestos se realizaron dentro de una bolsa de guantes bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

Se mezclan 0.1 g de $[\text{Pd}(\mu\text{-X})(\eta^3\text{-2-Y-C}_6\text{H}_5)]_2$ con X=Cl, Y=H (0.273 mmol) ó X=SC₆F₅, Y=H (0.144 mmol), 4-SC₆FH₄, Y=CH₃ (0.174 mmol) con la masa equivalente a 0.546 mmol, 0.288 mmol ó 0.348 mmol, respectivamente, de la trifenilfosfina *para*-sustituida correspondiente, en 100 mL de acetona. Después de 5 minutos de reacción, la disolución inicialmente amarilla intensa se torna amarilla pálida, pasados otros 10 minutos se evapora el disolvente al vacío obteniéndose un sólido cristalino amarillo pálido, con rendimientos cercanos al 100% en todos los casos.

7.4.1. Datos de caracterización de los compuestos monometálicos

Todos los compuestos se obtienen como sólidos microcristalinos de color amarillo pálido.

$[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (11) Rendimiento: 95%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.550 (2H, m), δ 7.000 (2H, m), δ 5.700 (1H, quint.), δ 4.480 (1H, cuart., $J_{\text{Hc-P}} = J_{\text{Hc-Ha}} = 7.23$ Hz), δ 3.844 (OCH₃, s), δ 3.620 (1H, cuart., $J_{\text{Hb-P}} = 10.28$ Hz, $J_{\text{Hb-Ha}} = 13.36$), δ 3.070 (1H, ancho), δ 2.940 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 10.23$ Hz); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 21.900 (s). IR (cm⁻¹), alilo: 1025 ν (C-C); 1383 ν (C=C); 3057 ν (CH); fosfina

834 $\nu(\text{C-P})$; 1181, 1499, 2835 $\nu(\text{CC})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ClO}_3\text{PPd}$ Calc. %: C: 53.8, H: 4.9. Encontrado %: C: 54.1, H: 4.7. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 535.3. Encontrado: $[\text{M}^+-\text{Cl}]=499.5$.

$[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (12) Rendimiento: 98%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.510 (2H, m), δ 7.270 (2H, m), δ 5.700 (1H, quint.), δ 4.490 (1H, ancho), δ 3.630 (1H, cuart., $J_{\text{Hb-P}} = 10.29$ Hz, $J_{\text{Hb-Ha}} = 13.26$), δ 3.070 (1H, ancho), δ 2.990 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 11.47$ Hz), δ 2.372 (CH_3 , s); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 19.800 (s). IR (cm^{-1}), alilo: 1020 $\nu(\text{C-C})$; 1381 $\nu(\text{C=C})$; 3040 $\nu(\text{CH})$; fosfina 504, 808 $\nu(\text{C-P})$; 1500, 3020 $\nu(\text{CC})$. Anál. Elem para $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ClPPd}$ Calc. %: C: 59.2, H: 5.4. Encontrado %: C: 58.6, H: 5.4. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 487.3. Encontrado: $[\text{M}^+-\text{Cl}]=451.2$.

$[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (13) Rendimiento: 97%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.565 (ϕ , m), δ 5.750 (1H, quint.), δ 4.530 (1H, cuart., $J_{\text{Hc-P}} = J_{\text{Hc-Ha}} = 7.10$ Hz), δ 3.670 (1H, cuart., $J_{\text{Hb-P}} = 10.06$ Hz, $J_{\text{Hb-Ha}} = 13.43$), δ 3.120 (1H, d, $J_{\text{He-Ha}} = 5.14$ Hz), δ 3.000 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 11.99$ Hz); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 23.600 (s). IR (cm^{-1}), alilo: 1023 $\nu(\text{C-C})$; 1386 $\nu(\text{C=C})$; 3043 $\nu(\text{CH})$; fosfina 696, 749 $\nu(\text{C-P})$; 1434, 3056 $\nu(\text{CC})$. Anál. Elem para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClPPd}$ Calc. %: C: 56.7, H: 4.5. Encontrado %: C: 56.6, H: 4.8. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 445.0. Encontrado: $[\text{M}^+-\text{Cl}]=409.1$.

$[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (14) Rendimiento: 85%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.710 (2H, m), δ 7.270 (2H, m), δ 5.770 (1H, quint.), δ 4.570 (1H, cuart, $J_{\text{Hc-P}} = J_{\text{Hc-Ha}} = 7.11$ Hz), δ 3.690 (1H, cuart., $J_{\text{Hb-P}} = 10.50$ Hz, $J_{\text{Hb-Ha}} = 13.63$), δ 3.210 (1H, d, $J_{\text{He-Ha}} = 3.85$ Hz), δ 3.060 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 11.71$ Hz); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 21.600 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -110.300 (1F, s). IR (cm^{-1}), alilo: 1014 $\nu(\text{C-C})$; 1388 $\nu(\text{C=C})$; 3049 $\nu(\text{CH})$; fosfina 826 $\nu(\text{C-P})$; 1236, 1497, 3025 $\nu(\text{CC})$. Anál. Elem para $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{ClPPd}$ Calc. %: C: 50.5, H: 3.4. Encontrado %: C: 50.7, H: 3.4. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 499.2. Encontrado: $[\text{M}^+-\text{Cl}]=463.5$.

[Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-Cl-C₆H₄)₃)] (15) Rendimiento: 73%. RMN ¹H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.670 (2H, m), δ 7.540 (2H, m), δ 5.770 (1H, quint.), δ 4.580 (1H, ancho), δ 3.690 (1H, ancho), δ 3.260 (1H, ancho), δ 3.100 (1H, ancho); RMN ³¹P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 22.500 (s). IR (cm⁻¹), alilo: 1386 ν (C=C); 3055 ν (CH); fosfina 817 ν (C-P); 1013, 1480, 3046 ν (CC). Anál. Elem. para C₂₁H₁₇Cl₄PPd Calc. %: C: 46.0, H: 3.1. Encontrado %: C: 46.6, H: 3.3. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 548.6 Encontrado: [M⁺-Cl]=513.0.

[Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-CF₃-C₆H₄)₃)] (16) Rendimiento: 79%. RMN ¹H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.960 (2H, m), δ 7.870 (2H, m), δ 5.820 (1H, quint.), δ 4.660 (1H, ancho), δ 3.620 (1H, ancho), δ 3.360 (1H, ancho), δ 3.170 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 9.17$ Hz); RMN ³¹P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.700 (s); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -180.900 (3F, s), IR (cm⁻¹), alilo: 1029 ν (C-C); 1386 ν (C=C); 3057 ν (CH); fosfina 833 ν (C-P); 1016, 1325, 3039 ν (CC). Anál. Elem. para C₂₄H₁₇F₉ClPPd Calc. %: C: 44.1, H: 2.5. Encontrado %: C: 44.0, H: 2.5. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 649.2. Encontrado: [M⁺-Cl]=613.0.

[Pd(SC₆F₅)(η^3 -C₃H₅)(P(4-F-C₆H₄)₃)] (17) Rendimiento: 80%. RMN ¹H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.462 (2H, m), δ 7.096 (2H, m), δ 5.453 (1H, m), δ 3.498 (1H, cuart., $J_{\text{Hc-P}} = J_{\text{Hc-Ha}} = 7.2$ Hz), δ 3.420 (1H, d., $J_{\text{Hc-Ha}} = 7.6$ Hz), δ 3.224 (1H, cuart., $J_{\text{Hb-P}} = 11.8$ Hz, $J_{\text{Hb-Ha}} = 12.8$ Hz), δ 2.741 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 12.8$ Hz); RMN ³¹P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.180 (s); RMN ¹⁹F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -108.798 (1F, s), δ -134.508 (2F, m), δ -162.437 (1F, m), δ -164.912 (2F, m). IR (cm⁻¹), alilo: 1015 ν (C-C); 1390 ν (C=C); 3048 ν (CH); fosfina 827 ν (C-P); 1235, 1498, 3030 ν (CC); fluorotiofenolato 860 ν (C-S); 1479, 1512, 2912 ν (C-F). Anál. Elem. para C₂₇H₁₇F₈SPPd Calc. %: C: 48.9, H: 2.6, S: 4.8. Encontrado %: C: 47.5, H: 2.0, S: 4.7. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 662.9. Encontrado: [M⁺]=662.0.

[Pd(S-4-H-C₆F₄)(η^3 -C₃H₅)(P(4-F-C₆H₄)₃)] (18) Rendimiento: 81%. RMN ¹H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.400 (2H, m), δ 7.820 (2H, m), δ 6.582 (1H, m), δ 5.453 (1H, m), δ 3.563 (1H, ancho), δ 3.418 (1H, ancho), δ 3.251 (1H, cuart., $J_{\text{Hb-P}} = 11.2$ Hz, $J_{\text{Hb-Ha}} = 12.0$ Hz), δ

2.741 (1H, d., $J_{\text{Hd-Ha}} = 12.8$ Hz); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.151 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -108.940 (1F, s), δ -134.234 (2F, m), δ -142.416 (2F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1015 $\nu(\text{C-C})$; 1389 $\nu(\text{C=C})$; 3050 $\nu(\text{CH})$; fosfina 827 $\nu(\text{C-P})$; 1237, 1498, 3024 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato 832 $\nu(\text{C-S})$; 1427, 1482, 3078 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{F}_7\text{SPPd}$ Calc. %: C: 50.3, H: 2.8, S: 5.0. Encontrado %: C: 49.5, H: 2.3, S: 4.7. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 644.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=643.8$.

$[\text{Pd}(\text{S-2-FC}_6\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (19) Rendimiento: 90%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 6.941 (2H, ancho), δ 6.795 (1H, ancho), δ 6.4558 (2H, ancho), δ 6.168 (1H, ancho), δ 5.926 (2H, ancho), δ 4.927 (1H, quint.), δ 4.516 (1H, ancho), δ 4.461 (1H, ancho), δ 2.955 (1H, ancho), δ 2.356 (1H, ancho); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.255 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -108.40 (1F, s), δ -111.153 (1F, s). IR (cm^{-1}), alilo: 1016 $\nu(\text{C-C})$; 1385 $\nu(\text{C=C})$; 3048 $\nu(\text{CH})$; fosfina 825 $\nu(\text{C-P})$; 1235, 1496, 3018 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato 818 $\nu(\text{C-S})$; 1442, 1469, 3064 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{SPPd}$ Calc. %: C: 54.9, H: 3.6, S: 5.4. Encontrado %: C: 54.4, H: 3.7, S: 5.5. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 590.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=590.0$.

$[\text{Pd}(\text{S-3-FC}_6\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (20) Rendimiento: 95%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 6.901 (2H, ancho), δ 6.504 (2H, ancho), δ 6.465 (2H, ancho), δ 6.083 (1H, ancho), δ 5.925 (1H, ancho), δ 4.937 (1H, quint.), δ 4.614 (1H, ancho), δ 4.539 (1H, ancho), δ 3.156 (1H, ancho), δ 2.850 (1H, ancho); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.085 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -108.00 (1F, s), δ -113.140 (1F, s). IR (cm^{-1}), alilo: 1017 $\nu(\text{C-C})$; 1386 $\nu(\text{C=C})$; 3048 $\nu(\text{CH})$; fosfina 825 $\nu(\text{C-P})$; 1235, 1495, 3030 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato 878 $\nu(\text{C-S})$; 1590, 1594, 3066 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{SPPd}$ Calc. %: C: 54.9, H: 3.6, S: 5.4. Encontrado %: C: 54.5, H: 3.6, S: 5.2. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 590.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=590.0$.

$[\text{Pd}(\text{S-4-F-C}_6\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (21) Rendimiento: 80%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.432 (2H, ancho), δ 7.065 (2H, ancho), δ 7.514 (2H, d, ancho), δ 6.786 (2H, t. ancho), δ 5.322 (1H, quint.), δ 3.495 (1H, ancho), δ 3.386 (1H, ancho), δ 3.303 (1H,

ancho), δ 2.685 (1H, ancho); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.114 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -109.252 (1F, s), δ -122.012 (1F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1014 $\nu(\text{C-C})$; 1387 $\nu(\text{C=C})$; 3049 $\nu(\text{CH})$; fosfina 826 $\nu(\text{C-P})$; 1235, 1495, 3030 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato 826 $\nu(\text{C-S})$; 1216, 1485, 3100 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{SPPd}$ Calc. %: C: 54.9, H: 3.6, S: 5.4. Encontrado %: C: 53.9, H: 3.3, S: 5.0. Espect. Masas FAB⁺ *m/z*: Calc.: 590.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=590.0$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (22) Rendimiento: 90%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.381 (2H, t), δ 6.869 (2H, d), δ 5.413 (1H, m.), δ 3.779 (OCH₃, s), δ 3.482 (1H, ancho), δ 3.388 (1H, ancho), δ 3.180 (1H, ancho), δ 2.697 (1H, d, $J_{\text{Hd-Ha}} = 12.8$ Hz); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.314 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -133.538 (2F, m), δ -164.691 (1F, m), δ -165.852 (2F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1023 $\nu(\text{C-C})$; 1385 $\nu(\text{C=C})$; 3056 $\nu(\text{CH})$; fosfina 833 $\nu(\text{C-P})$; 1181, 1497, 2834 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato 868 $\nu(\text{C-S})$; 1482, 1520, 2912 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{F}_5\text{O}_3\text{SPPd}$ Calc. %: C: 51.6, H: 3.8, S: 4.6. Encontrado %: C: 51.0, H: 3.4, S: 4.1. Espect. Masas FAB⁺ *m/z*: Calc.: 699.0. Encontrado: $[\text{M}^+]=699.0$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (23) Rendimiento: 95%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.345 (2H, t ancho), δ 7.148 (2H, d), δ 5.409 (1H, m.), δ 3.505 (1H, ancho), δ 3.388 (1H, d ancho), δ 3.189 (1H, t ancho), δ 2.683 (1H, d, $J_{\text{Hd-Ha}} = 12.8$ Hz), δ 2.340 (3H, s); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 24.293 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -133.504 (2F, m), δ -164.772 (1F, m), δ -165.915 (2F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1022 $\nu(\text{C-C})$; 1382 $\nu(\text{C=C})$; 3043 $\nu(\text{CH})$; fosfina 507, 810 $\nu(\text{C-P})$; 1498, 3018 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato: 870 $\nu(\text{C-S})$; 1485, 1521, 2908 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{F}_5\text{SPPd}$ Calc. %: C: 55.4, H: 4.0, S: 4.9. Encontrado %: C: 55.1, H: 3.9, S: 4.6. Espect. Masas FAB⁺ *m/z*: Calc.: 651.0. Encontrado: $[\text{M}^+]=651.0$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (24) Rendimiento: 81%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.679 (2H, t), δ 7.622 (2H, d), δ 5.500 (1H, m.), δ 3.610 (1H, ancho), δ 3.491 (1H, d ancho), δ 3.294 (1H, t ancho), δ 2.800 (1H, d ancho); RMN ^{31}P (282.23 MHz,

cloroformo-*d*), δ 26.677 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -133.684 (2F, m), δ -163.215 (1F, m), δ -164.885 (2F, m), δ -180.989 (3F, s). IR (cm^{-1}), alilo: 1028 $\nu(\text{C-C})$; 1385 $\nu(\text{C=C})$; 3058 $\nu(\text{CH})$; fosfina 832 $\nu(\text{C-P})$; 1017, 1324, 3044 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato: 866 $\nu(\text{C-S})$; 1479, 1517, 2908 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{F}_{14}\text{SPPd}$ Calc. %: C: 44.3, H: 2.1, S: 3.9. Encontrado %: C: 41.2, H: 1.9, S: 3.5. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 812.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=812.0$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (25) Rendimiento: 90%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.440 (2H, cuart.), δ 6.920 (2H, dd), δ 3.827 (3H, s), δ 3.265 (1H, cuart. ancho, $J_{\text{Hc-P}} = 6.15$ Hz, $J_{\text{Hc-He}} = 3.15$ Hz), δ 3.195 (1H, d, $J_{\text{He-Hc}} = 9.9$ Hz), δ 3.169 (1H, d, $J_{\text{Hb-Ha}} = 3.0$ Hz), δ 2.664 (1H, s), δ 1.835 (3H, s); RMN ^{13}C (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 161.152 (1C, s), δ 135.800 (6C, ancho), δ 135.117 (2C, d, $J_{\text{C2-P}} = 14.49$ Hz), δ 133.118 (1C, s), δ 124.012 (1C, d, $J_{\text{C1-P}} = 46.40$ Hz), δ 114.026 (2C, d, $J_{\text{C3-P}} = 11.31$ Hz), δ 75.255 (1C, d, $J_{\text{C3-P}} = 33.22$ Hz), δ 64.413 (1C, s), δ 55.217 (1C, s), δ 23.401 (1C, s); RMN ^{31}P , (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 23.501 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -132.578 (2F, m), δ -164.165 (1F, m), δ -165.092 (2F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1025 $\nu(\text{C-C})$; 1382 $\nu(\text{C=C})$; 3058 $\nu(\text{CH})$; fosfina 836 $\nu(\text{C-P})$; 1183, 1498, 2837 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato: 856 $\nu(\text{C-S})$; 1479, 1509, 2910 $\nu(\text{C-F})$ Anál. Elem. para $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{F}_5\text{O}_3\text{SPPd}$ Calc. %: C: 52.2, H: 4.0, S: 4.5. Encontrado %: C: 51.1, H: 3.8, S: 4.3. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 713.0. Encontrado: $[\text{M}^+]=713.0$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (26) Rendimiento: 95%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.375 (2H, cuart.), δ 7.125 (2H, dd), δ 3.289 (1H, cuart. ancho, $J_{\text{Hc-P}} = 5.90$ Hz, $J_{\text{Hc-He}} = 3.10$ Hz), δ 3.199 (1H, d, $J_{\text{He-Hc}} = 9.9$ Hz), δ 3.189 (1H, ancho), δ 2.653 (1H, s), δ 2.370 (3H, s), δ 1.826 (3H, s); RMN ^{13}C (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 140.555 (1C, s), δ 136.000 (6C, ancho), δ 133.617 (2C, d, $J_{\text{C2-P}} = 13.09$ Hz), δ 133.139 (1C, s), δ 129.500 (1C, ancho), δ 129.211 (2C, d, $J_{\text{C3-P}} = 10.36$ Hz), δ 75.294 (1C, d, $J_{\text{C3-P}} = 32.87$ Hz), δ 64.755 (1C, s), δ 23.342 (1C, s), δ 21.335 (1C, s); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 25.524 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -132.538 (2F, m), δ -164.270 (1F, m), δ

-165.151 (2F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1021 $\nu(\text{C-C})$; 1380 $\nu(\text{C=C})$; 3042 $\nu(\text{CH})$; fosfina 506, 810 $\nu(\text{C-P})$; 1497, 3021 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato: 872 $\nu(\text{C-S})$; 1488, 1520, 2906 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{F}_5\text{SPPd}$ Calc. %: C: 56.0, H: 4.2, S: 4.8. Encontrado %: C: 55.6, H: 4.0, S: 4.4. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 665.0. Encontrado: $[\text{M}^+]=665.0$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (27) Rendimiento: 78%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.736 (2H, d ancho), δ 7.688 (2H, m ancho), δ 3.404 (1H, ancho), δ 3.295 (1H, ancho), δ 3.284 (1H, ancho), δ 2.748 (1H, s), δ 1.868 (3H, s); RMN ^{13}C (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 165.240 (1C, s), δ 137.000 (6C, ancho), δ 135.737 (2C, d, $J_{\text{C}_2\text{-P}} = 14.10$ Hz), δ 134.000 (1C, s), δ 127.500 (1C, ancho), δ 116.073 (2C, d, $J_{\text{C}_3\text{-P}} = 11.31$ Hz), δ 76.049 (1C, d, $J_{\text{C}_3\text{-P}} = 32.75$ Hz), δ 64.836 (1C, s), δ 23.449 (1C, s), δ 23.025 (1C, s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -132.756 (2F, m), δ -164.504 (1F, m), δ -164.128 (2F, m), δ -182.776 (3F, s). IR (cm^{-1}), alilo: 1027 $\nu(\text{C-C})$; 1385 $\nu(\text{C=C})$; 3055 $\nu(\text{CH})$; fosfina 830 $\nu(\text{C-P})$; 1018, 1326, 3041 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato: 866 $\nu(\text{C-S})$; 1482, 1515, 2906 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{F}_{14}\text{SPPd}$ Calc. %: C: 45.0, H: 2.3, S: 3.9. Encontrado %: C: 44.2, H: 2.0, S: 3.5. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 826.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=826.2$.

$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ (28) Rendimiento: 78%. RMN ^1H (360 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.480 (2H, cuart.), δ 7.008 (2H, dd), δ 3.387 (1H, ancho), δ 3.288 (1H, ancho), δ 3.215 (1H, ancho), δ 2.627 (1H, s), δ 1.764 (3H, s); RMN ^{31}P (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ 25.361 (s); RMN ^{19}F (282.23 MHz, cloroformo-*d*), δ -107.947 (1F, s), δ -132.666 (2F, m), δ -163.185 (1F, m), δ -164.560 (2F, m). IR (cm^{-1}), alilo: 1016 $\nu(\text{C-C})$; 1387 $\nu(\text{C=C})$; 3050 $\nu(\text{CH})$; fosfina 827 $\nu(\text{C-P})$; 1237, 1498, 3027 $\nu(\text{CC})$; fluorotiofenolato: 868 $\nu(\text{C-S})$; 1482, 1520, 2911 $\nu(\text{C-F})$. Anál. Elem. para $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{F}_8\text{SPPd}$ Calc. %: C: 45.0, H: 2.3, S: 3.9. Encontrado %: C: 44.8, H: 2.0, S: 3.4. Espect. Masas FAB⁺ m/z: Calc.: 676.9. Encontrado: $[\text{M}^+]=676.0$.

Ninguno de los compuestos monometálicos funde, descomponen a un sólido negro alrededor de 100°C.

APÉNDICE I

Producción científica obtenida durante el doctorado, incluidas estancias de investigación.



Allyl–palladium compounds with fluorinated benzenethiolate ligands. X-ray crystal structure of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$

Rocío Redón^a, Roger Cramer^b, Sylvain Bernès^c, David Morales^d, Hugo Torrens^{a,*}

^a DEPg, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 Mexico City, D.F., Mexico

^b Department of Chemistry, University of Hawai'i at Mānoa, 2545 McCarthy Mall, Honolulu, HI 96822-2275, USA

^c Centro de Química, IC-UAP, Blvd. 14 Sur 6303, San Manuel, 72570 Puebla Pue., Mexico

^d Instituto de Química, UNAM. Cd. Universitaria, 04510 Mexico City, D.F., Mexico

Received 25 October 2000; accepted 21 August 2001

Abstract

Treatment of the di- μ -chloride allyl–palladium complex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ with $\text{Pb}(\text{SR})_2$ in acetone affords dinuclear fluorothiolate bridged complexes of the type $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, **1**; C_6HF_4 -4, **2**; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2}$, **3**; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$, **4** and $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$, **5**). Complex **1** reacts with *para*-substituted phosphines $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3$ to give the mononuclear perfluorobenzenethiolate complexes $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{X} = \text{F}$, **6**; CF_3 , **7**; OCH_3 , **8** and CH_3 , **9**). The single crystal X-ray diffraction structure of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**5**) has been resolved. © 2001 Published by Elsevier Science Ltd.

Keywords: Palladium; Fluorothiolate; Allyl; NMR spectroscopy; Crystal structures

1. Introduction

The role of η^3 -allyl–palladium compounds in several palladium-catalysed organic syntheses is now well established [1]. Reviews focused on reactions such as carbonyl allylation [2], carbonylation [3], allyl alkylation [4], decarbopalladation [5] or on their application as enantioselective homogeneous catalysts [6] have been published.

In contrast with other derivatives of allyl–palladium complexes [1], those bearing sulfur-containing ligands are relatively scarce [7–11], even though species with the fragment $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-allyl})]$ are potential precursors of compounds with an organic-SR skeleton and, indeed, $[\text{Pd}(\text{SR})(\eta^3\text{-allyl-R'})\text{L}]$ affords $\text{R}'\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SR}$ [9].

As part of our continued interest in dinuclear compounds with fluoroarylthiolato bridging units [12], we have studied a series of allyl–palladium dinuclear com-

plexes, $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{R} =$ fluorinated substituents), and the reactivity of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ towards *para*-substituted phosphines. To the best of our knowledge, fluorothiolate-containing derivatives of allyl complexes are represented by a single example: $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ [10].

In this paper we discuss the synthesis and properties of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, **1**; C_6HF_4 -4, **2**; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2}$, **3**; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$, **4** and $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$, **5**) and $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{X} = \text{F}$, **6**; CF_3 , **7**; OCH_3 , **8** and CH_3 , **9**) and the single crystal X-ray diffraction structure of compound **5**.

2. Experimental

All manipulations were carried out under dry, oxygen-free dinitrogen atmospheres using standard vacuum and Schlenk-tube techniques.

Solvents were dried and degassed using standard techniques [13], and thin layer chromatography (TLC)

* Corresponding author. Tel./fax: +52-5-622-3724.

E-mail address: torrens@servidor.unam.mx (H. Torrens).

(Merck, $5 \times 7.5 \text{ cm}^2$ Kieselgel 60 F₂₅₄) was used when possible to monitor the progress of the reaction under study.

¹H, ¹⁹F{¹H} and ³¹P{¹H} NMR spectra were recorded on a Varian-360 spectrometer operating at 360.006, 338.70 and 145.76 MHz, respectively. Proton spectra are referenced internally using the residual protio solvent resonance relative to SiMe₄ ($\delta = 0$), ¹⁹F externally to CFCl₃ ($\delta = 0$) and ³¹P externally to 85% H₃PO₄ ($\delta = 0$) using the high frequency positive convention. All chemical shifts (δ) are quoted in ppm and coupling constants (*J*) in Hz. Positive-ion FAB mass spectra were recorded on a JEOL SX102 mass spectrometer operated at an accelerating voltage of 10 kV. Samples were desorbed from a nitrobenzyl alcohol matrix using 3 keV xenon atoms. Mass measurements in FAB are performed at a resolution of 3000 using magnetic field scans and the matrix ions as the reference material or, alternatively, by electric field scans with the sample peak bracketed by two (polyethylene glycol or cesium iodide) reference ions.

Elemental analyses were performed by Galbraith Laboratories Inc., USA.

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ [14] and Pb(SR)₂ [15,16] were prepared according to published methods. All other materials were used as commercially supplied.

2.1. Preparation of complexes

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (*R* = C₆F₅, **1**;
C₆HF₄-**4**, **2**; C₆H₄F-**2**, **3**; C₆H₄F-**3**, **4** and C₆H₄F-**4**, **5**)

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (0.5 g, 1.37 mmol) and Pb(SR)₂ (1.37 mmol) were dissolved in 60 ml of acetone and the resulting yellow solution was magnetically stirred for 2 h. PbCl₂ was filtered off and the resulting clear solutions were dried under vacuum. The yellow solids were dissolved in 15 ml of acetone and slow evaporation of these solutions at room temperature afforded yellow crystals of compounds **1–5**.

2.1.1. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**1**)

Yellow, yield 75%, m.p. 172 °C (dec). *Anal.* Found: C, 30.8; H, 1.1; S, 9.7. Calc. for C₁₈H₁₀F₁₀Pd₂S₂: C, 31.2; H, 1.5; S, 9.3%. MS, *m/z* calc.: 693, found: 693.

2.1.2. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**2**)

Yellow, yield 87%, m.p. 145 °C (turns green), 180 °C (dec). *Anal.* Found: C, 32.3; H, 1.8; S, 9.7. Calc. for C₁₈H₁₂F₈Pd₂S₂: C, 32.9; H, 1.8; S, 9.8%. MS, *m/z* calc.: 657, found: 657.

2.1.3. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**3**)

Yellow, yield 95%, m.p. 112 °C (turns green), 122 °C (dec). *Anal.* Found: C, 38.1; H, 3.4; S, 10.1. Calc. for C₁₈H₁₈F₂Pd₂S₂: C, 39.4; H, 3.3; S, 11.7%. MS, *m/z* calc.: 549, found: 549.

2.1.4. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**4**)

Yellow, yield 90%, m.p. 90 °C (turns green), 108 °C (dec). *Anal.* Found: C, 38.4; H, 3.4; S, 10.5. Calc. for C₁₈H₁₈F₂Pd₂S₂: C, 39.4; H, 3.3; S, 11.7%. MS, *m/z* calc.: 549, found: 549.

2.1.5. $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**5**)

Yellow, yield 97%, m.p. 93 °C (turns green), 113 °C (dec). *Anal.* Found: C, 38.9; H, 3.5; S, 10.6. Calc. for C₁₈H₁₈F₂Pd₂S₂: C, 39.4; H, 3.3; S, 11.7%. MS, *m/z* calc.: 549, found: 549.

2.2. Preparation of complexes

$[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (*X* = F, **6**; CF₃, **7**; CH₃, **8**; and OCH₃, **9**)

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (0.2 g, 0.29 mmol) and P(C₆H₄X-4)₃ (0.29 mmol) were dissolved in 25 ml of acetone and the resulting yellow solution was magnetically stirred for 2 h and dried under vacuum. The yellow solids were dissolved in 15 ml of acetone and slow evaporation of these solutions at room temperature afforded yellow crystals of compounds **6–9**.

2.2.1. $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$ (**6**)

Yellow, yield 80%, m.p. 108 °C (dec). *Anal.* Found: C, 47.5; H, 2.0; S, 4.7. Calc. for C₂₇H₁₇F₈PPdS: C, 48.9; H, 2.6; S, 4.8%. MS, *m/z* calc.: 662, found: 662.

2.2.2. $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_3)]$ (**7**)

Yellow, yield 81%, m.p. 111 °C (dec). *Anal.* Found: C, 43.3; H, 1.9; S, 3.5. Calc. for C₃₀H₁₇F₁₄PPdS: C, 44.3; H, 2.1; S, 3.9%. MS, *m/z* calc.: 812, found: 812.

2.2.3. $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-4})_3)]$ (**8**)

Yellow, yield 90%, m.p. 107 °C (dec). *Anal.* Found: C, 51.0; H, 3.4; S, 4.1. Calc. for C₃₀H₂₆F₅O₃PPdS: C, 51.6; H, 3.8; S, 4.6%. MS, *m/z* calc.: 699, found: 699.

2.2.4. $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4})_3)]$ (**9**)

Yellow, yield 95%, m.p. 108 °C (dec). *Anal.* Found: C, 55.1; H, 3.9; S, 4.6. Calc. for C₃₀H₂₆F₅PPdS: C, 55.4; H, 4.0; S, 4.9%. MS, *m/z* calc.: 651, found: 651.

2.3. Single-crystal X-ray structure analysis

Crystallographic data for compound **5** are listed in Table 1. Intensities were collected using graphite monochromatised Mo K α radiation in a Siemens P4/PC diffractometer using ω - 2θ scans at variable scan speeds and were corrected for *L_p* effects. Absorption corrections were not considered as necessary, due to the thin needle shape of the crystal. The structure was solved by interpretation of Patterson maps [17,18] and anisotropically refined.

After full anisotropic refinement, large thermal parameters of the central carbon atoms of the allyl groups and peaks remaining in this vicinity suggested that the allyl groups were disordered. The occupancy of the central carbons was refined yielding a value near 50% and peaks corresponding to the alternate positions of these carbons were added.

This model was successfully refined including anisotropic thermal parameters for the half carbon atoms. The final model features 50/50 disordered central allyl carbons atoms, two sets of half hydrogen atoms, and a single position for the terminal carbon atoms. The disordered model produced only a slightly lower *R*-value. However, the disordered model does account for the largest peaks in the difference map and also yields smaller thermal parameters, indicating that the disordered model is better.

The hydrogen atoms were placed in calculated positions. The weighting scheme gave satisfactory agreement analyses.

Table 1
Crystal data and details of the structure determination for $[(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl}))_2]$ (5)

<i>Crystal data</i>	
Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$
Formula weight	549.30
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pnma</i> (No. 62)
<i>a</i> (Å)	9.040(2)
<i>b</i> (Å)	20.639(2)
<i>c</i> (Å)	10.1150(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1887.2(5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{obs} , <i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	0.000, 1.933
<i>F</i> (000)	1072
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	2.1
Crystal size (mm)	0.7 × 0.1 × 0.1
<i>Data collection</i>	
Temperature (K)	293
Radiation (Å)	Mo K α 0.71073
θ Range (°)	2.2–30.0
Scan (type and range) (°)	0.00 + 0.35 Tan(θ)
Reference reflection(s)	
Dataset	–1: 12 –29: 1; –1: 14
Total, unique data, <i>R</i> _{int}	3632, 2822, 0.036
Observed data [<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>)]	1975
<i>Refinement</i>	
<i>N</i> _{ref} , <i>N</i> _{par}	2822, 122
<i>R</i> , <i>wR</i> , <i>S</i>	0.0424, 0.0991, 0.99
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0411P)^2 + 0.4713P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Maximum and average shift/error	0.04, 0.00
Minimum and maximum resd. dens.	–0.63, 0.86
(e Å ⁻³)	

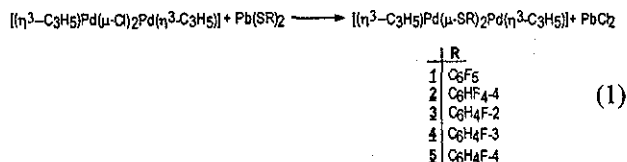
3. Results and discussion

Yields, FAB⁺ MS, melting points and analytical data consistent with the given formulae for compounds 1–9 are shown in Section 2. Apart from the expected characteristic absorptions corresponding to the fluorinated or the allylic moieties [14–16], the IR spectra do not show any unusual features.

NMR data for compounds 1–5 are collected in Table 2, and those corresponding to compounds 6–9 are shown in Table 3. ¹H and ¹⁹F{¹H} NMR spectra have been simulated using gNMR-3 [19]. As expected, experimental ³¹P{¹H} NMR spectra exhibit single absorptions only. The numbering used to denote the nuclei is shown in Scheme 1.

3.1. Dinuclear complexes

Metathetical reaction of the palladium complex $[(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ with the anionic pseudo-halogens (SR)[–] (R = C₆F₅, C₆HF₄-4, C₆H₄F-2, C₆H₄F-3 and C₆H₄F-4) in acetone solutions allows the preparation of the corresponding fluorothiolate-bridged compounds $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (R = C₆F₅, 1; C₆HF₄-4, 2; C₆H₄F-2, 3; C₆H₄F-3, 4 and C₆H₄F-4, 5), as shown in Reaction (1).



Compounds 1–5 are yellow, diamagnetic, crystalline solids that are soluble in acetone and dichloromethane. All complexes are relatively stable in the solid state although their solutions darken and eventually turn black after 2–3 months. On heating, complexes 2–5 develop a green colour before reaching their decomposition temperature. These transitions have not been investigated further.

The ¹H NMR spectra of the dinuclear complexes 1–5 (Table 2) at room temperature exhibit only one set of resonances for the allyl group, i.e. three resonances with the expected intensity ratio of 1:2:2. The assignments of the H_b and H_a protons on the allyl ligand (Scheme 1) were based upon their coupling with H_c, since the *anti*-periplanar H_c should have a larger coupling constant (11–17 Hz) than the *syn*-periplanar H_b proton (6–8 Hz). Geminal coupling between the H_b and H_c protons is not observed and so this coupling constant must be small (< 1 Hz). Small geminal coupling constants have been reported for other allyl–metal complexes [10].

The shielding order for the allylic protons is $\delta\text{H}_b > \delta\text{H}_c > \delta\text{H}_a$, and while δH_a and δH_c span a range of

Table 2
NMR data of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (1–5), at 298 K

Compound	Ligand		δ (ppm)	J (Hz)
	Nucleus			
1 $[(\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]$	allyl	Ha	5.58 (2H, tt)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 7.2$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 14.4$ $J_{\text{Hb-Hc}} < 1$
		Hb	3.81 (4H, d)	
		Hc	3.03 (4H, d)	
	SR	F2,6	-132.97^a (4F, m)	$J_{\text{F2,6-F3,5}} = 22.9$, $J_{\text{F2,6-F4}} = 2.5$ $J_{\text{F4-F3,5}} = 20.7$
		F4	-162.77^a (2F, tt)	
2 $[(\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]$	allyl	Ha	5.59 (2H, tt)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 6.8$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 12.5$ $J_{\text{Hb-Hc}} < 1$
		Hb	3.82 (4H, d)	
		Hc	3.05 (4H, d)	
	SR	H4	6.82 (2H, tt)	$J_{\text{H4-F2,6}} = 8.9$, $J_{\text{H4-F3,5}} = 11.2$ $J_{\text{F2,6-F3,5}} = 21.0$
		F2,6	-133.37^a (4F, m)	
3 $[(\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]$	allyl	F3,5	-141.42 (4F, m)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 6.4$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 12.8$ $J_{\text{Hb-Hc}} < 1$
		Ha	5.52^a (2H, tt)	
		Hb	3.60 (4H, d)	
		Hc	2.96 (4H, d)	
	SR	H3	7.0 (2H, m)	$J_{\text{H3-F2}} = 8.1$, $J_{\text{H3-H4}} = 8.0$ $J_{\text{H6-H5}} = 8.0$ $J_{\text{H4-H5}} = 8.3$, $J_{\text{H4-F2}} = 6.4$
		H6	7.03 (2H, m)	
		H4	7.14 (2H, m)	
		H5	7.80 (2H, t)	
4 $[(\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]$	allyl	F2	-105.84 (2F, s)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 7.2$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 12.4$ $J_{\text{Hb-Hc}} < 1$
		Ha	5.56^a (2H, tt)	
		Hb	3.62 (4H, d)	
		Hc	3.03 (4H, d)	
	SR	H2	7.48 (2H, d)	$J_{\text{H2-F3}} = 7.7$ $J_{\text{H6-H5}} = 8.0$ $J_{\text{H5-F3}} = 5.8$ $J_{\text{H4-F3}} = 8.0$, $J_{\text{H4-H5}} = 8.0$
		H6	7.40 (2H, dd)	
		H5	7.18 (2H, q)	
		H4	6.86 (2H, tt)	
5 $[(\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]$	allyl	F3	-117.96 (2F, s)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 6.0$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 12.0$ $J_{\text{Hb-Hc}} < 1$
		Ha	5.52^a (2H, tt)	
		Hb	3.58^a (4H, d)	
	SR	Hc	2.98 (4H, d)	$J_{\text{H2,6-H3,5}} = 8.8$, $J_{\text{H2,6-F4}} = 5.6$ $J_{\text{H3,5-F4}} = 8.8$
		H2,6	7.66 (4H, q)	
		H3,5	6.93 (4H, t)	
		F4	-122.25 (2F, s)	

^a Broad absorption: d, doublet; m, multiplet; q, quartet; s, singlet; t, triplet.

only 0.09 ppm, the range for δHb is 0.24 ppm, probably indicating a greater influence of the fluorinated substituents on these nuclei.

The ^1H NMR spectra of complexes 2–5 (and the ^{19}F NMR spectrum of complex 1) also show one set of resonances for the two bridging thiolate ligands.

As noted in Table 2, some ^1H and ^{19}F resonances are relatively broad, indicating either a dynamic process or a mixture of isomers. Mixtures of *cis* and *trans* isomers, depending on the arrangement of the allyl groups with respect to each other, have been reported for the related nickel complex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-OAr})_2\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ [10] and the palladium complex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ [8]. On the other hand, it has been reported that $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ is not sensitive to the relative orientation of the sulfur substituents [10].

Work aimed at investigating the dynamic behaviour of compounds 1–5 is currently under way.

3.1.1. X-ray crystal structure

Fig. 1 shows the diagram corresponding to the complex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}_4)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (5), along with the atomic numbering scheme. Table 4 collects selected bond lengths (Å) and angles (°).

Palladium atoms have an almost square-planar coordination geometry: S1–Pd1–C1A, 171.0(2)°; S1–Pd2–C3A, 171.6(3)°. The Pd1S₂ and Pd2S₂ planes intersect at the sulfur bridging atoms with a dihedral angle of 49.18°.

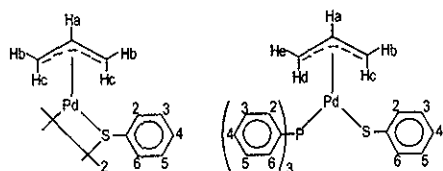
Substituents at the sulfur atoms show a *syn-exo* arrangement relative to each other (see Fig. 1) with aromatic–C–S–Pd bond angles of 112.0(2) and

Table 3
NMR data of $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (6–9), at 298 K

Compound	Ligand			J (Hz)
	Nuclei	δ (ppm)		
6 $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$	allyl	Ha	5.45 (1H, tt)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 12.8$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.2$ $J_{\text{Ha-Hd}} = 12.8$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.6$ $J_{\text{Hb-Hd}} = 1.8$, $J_{\text{Hb-P}} = 7.2$
		Hb	3.50 (1H, t)	
		He	3.42 (1H, d)	
		Hc	3.22 (1H, t)	
		Hd	2.74 (1H, d)	
	SR	F2,6	-134.51 (2F, dd)	$J_{\text{Hc-P}} = 11.8$ $J_{\text{F2,6-F3,5}} = 22.4$, $J_{\text{F2,6-F4}} = 2.3$ $J_{\text{F4-F3,5}} = 20.4$
		F4	-162.44 (1F, t)	
	PR ₃	F3,5	-164.91 (2F, m)	$J_{\text{H2,6-P}} = 6.1$, $J_{\text{H2,6-H3,5}} = 8.2$ $J_{\text{F4-H3,5}} = 8.1$
		H2,6	7.46 (6H, m)	
		H3,5	7.10 (6H, t)	
		F4	-108.80 (3F, s)	
7 $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_3)]$	allyl	Ha	5.50 (1H, tt)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 12.6$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.0$ $J_{\text{Ha-Hd}} = 12.6$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.7$ $J_{\text{Hb-Hd}} = 1.8$, $J_{\text{Hb-P}} = 7.2$
		Hb	3.61 (1H, t)	
		He	3.49 (1H, d)	
		Hc	3.29 (1H, t)	
		Hd	2.80 (1H, d)	
	SR	F2,6	-133.68 (2F, dd)	$J_{\text{Hc-P}} = 11.7$ $J_{\text{F2,6-F3,5}} = 22.8$, $J_{\text{F2,6-F4}} = 2.6$ $J_{\text{F4-F3,5}} = 20.4$
		F4	-163.22 (1F, t)	
	PR ₃	F3,5	-164.89 (2F, m)	$J_{\text{H2,6-P}} = 6.3$, $J_{\text{H2,6-H3,5}} = 8.5$
		H2,6	7.68 (6H, m)	
		H3,5	7.62 (6H, t)	
		CF ₃	-68.82 (9F, s)	
8 $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-4})_3)]$	allyl	Ha	5.50 (1H, tt)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 12.6$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.3$ $J_{\text{Ha-Hd}} = 12.7$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.5$ $J_{\text{Hb-Hd}} = 1.8$, $J_{\text{Hb-P}} = 7.3$
		Hb	3.61 (1H, t)	
		He	3.49 (1H, d)	
		Hc	3.29 (1H, t)	
		Hd	2.80 (1H, d)	
	SR	F2,6	-133.68 (2F, dd)	$J_{\text{Hc-P}} = 11.9$ $J_{\text{F2,6-F3,5}} = 22.4$, $J_{\text{F2,6-F4}} = 2.3$ $J_{\text{F4-F3,5}} = 20.6$
		F4	-163.22 (1F, t)	
	PR ₃	F3,5	-164.89 (2F, m)	$J_{\text{H2,6-P}} = 6.3$, $J_{\text{H2,6-H3,5}} = 8.5$
		H2,6	7.68 (6H, m)	
		H3,5	7.62 (6H, t)	
		CH ₃	-68.82 (9F, s)	
9 $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4})_3)]$	allyl	Ha	5.44 (1H, tt)	$J_{\text{Ha-Hb}} = 12.8$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.2$ $J_{\text{Ha-Hd}} = 12.8$, $J_{\text{Ha-Hc}} = 7.5$ $J_{\text{Hb-Hc}} = 1.8$, $J_{\text{Hb-P}} = 7.2$
		Hb	3.51 (1H, t)	
		Hc	3.39 (1H, d)	
		Hc	3.19 (1H, t)	
		Hd	2.68 (1H, d)	
	SR	F2,6	-133.50 (2F, dd)	$J_{\text{Hc-P}} = 11.9$ $J_{\text{F2,6-F3,5}} = 22.6$, $J_{\text{F2,6-F4}} = 2.5$ $J_{\text{F4-F3,5}} = 20.6$
		F4	-164.77 (1F, t)	
	PR ₃	F3,5	-164.91 (2F, m)	$J_{\text{H2,6-P}} = 6.2$, $J_{\text{H2,6-H3,5}} = 8.6$
		H2,6	7.35 (6H, m)	
		H3,5	7.15 (6H, t)	
		CH ₃	2.34 (9H, s)	
		P	24.29 (s)	

Broad absorption: d, doublet; m, multiplet; q, quartet; s, singlet; t, triplet.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Scheme 1.

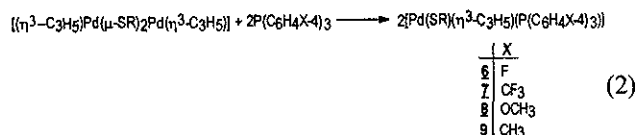
111.1(2)°, both of which are within the expected range for a pyramidal environment around the sulfur atoms. Similar structural features have recently been reported for the complex $[(\text{dppe})\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{-H}_5)]\text{ClO}_4$ [11]. The allyl and the PdS_2 planes in **5** form angles of 5.17 and 20.18°.

Complex **5** shows a *cis* arrangement with both unsaturated moieties pointing in the same direction.

Allyl angles are 154.2(15) and 149.6(24)°. The C–C–C angles in the allyl groups are within the range 141.46–154.2°.

3.2. Monometallic complexes

Reaction of the fluorothiolate dinuclear complex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**1**) with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X-4})_3$ (X = F, CF_3 , OCH_3 and CH_3) (1:1 molar ratio) in acetone yields the corresponding mononuclear perfluorobenzenethiolato compounds: $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (X = F, **6**; CF_3 , **7**; OCH_3 , **8** and CH_3 , **9**), as shown in Reaction (2). The related compounds $[\text{Pd}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN-4})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PCy}_3)]$ [20] and $[\text{Pd}(\text{OAr})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{PPh}_3)]$ [21] are also known.



Compounds **6–9** are yellow, diamagnetic, crystalline solids, which are soluble in acetone and dichloromethane. These complexes are relatively stable in the solid state and in solution for several months.

The ^1H NMR spectra of complexes **6–9** (Table 3)

Table 4
Selected bond distances (Å) and angles (°) of $[(\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\eta^3\text{-allyl}))_2]$ (**5**)

Bond lengths			
Pd1–S1	2.3693(12)	Pd2–S1	2.3677(12)
Pd1–C1	2.150(3)	Pd2–C3	2.131(4)
Pd1–C2A	2.099(11)	Pd2–C4A	2.052(3)
Pd1–C2B	2.121(16)	Pd2–C4B	2.174(19)
S1–C5	1.781(4)	C5–C6	1.376(6)
C5–C10	1.385(6)	F1–C8	1.365(6)
Bond angles			
S1–Pd1–S1a	83.25(4)	S1–Pd2–S1a	83.31(4)
S1–Pd1–C1	104.87(11)	S1–Pd1–C1a	171.35(11)
S1–Pd2–C3	104.54(11)	S1–Pd2–C4A	136.79(12)
S1–Pd2–C4B	137.53(9)	Pd1–S1–C5	112.10(14)
Pd2–S1–C5	111.33(15)	Pd1–S1–Pd2	85.71(4)
C2A–Pd1–C2B	27.5(8)	C4A–Pd2–C4B	21.9(5)

indicate that the η^3 -ligand is rigid at room temperature—the spectra show a unique set of five resonances of equal intensity for the allylic protons Ha to He (Scheme 1). The shielding order for the allylic protons is $\text{Hd} > \text{Hb} > \text{He} > \text{Hc} > \text{Ha}$, with a spin–spin coupling pattern that is the same as that observed for the chloride complex $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ [22], where the nuclei *trans* to phosphine (Hb and Hc) are coupled to ^{31}P . The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes **6–9** show a single resonance.

Both the proton chemical shifts of allylic nuclei and ^1H – ^{31}P spin–spin coupling constants do not seem to be sensitive to the nature of the *para*-substituent on the phosphine ligand.

Although the fragment $[\text{PdX}(\eta^3\text{-allyl})]$ has been shown to promote the addition of the X ligand to the allylic skeleton when X = OPh [21] and SR [9], no such reaction was observed under the conditions used in this work.

4. Supplementary material

Crystallographic data (excluding structure factors) for the reported structure have been deposited with the

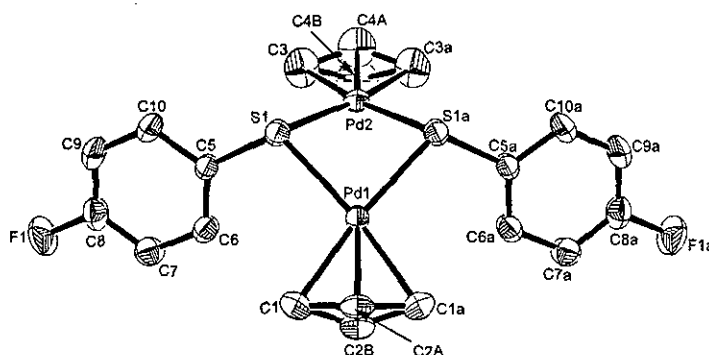


Fig. 1. Structure of $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**5**) with thermal ellipsoids at 30% probability level. H atoms are omitted for clarity.

Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 144419 for compound **5**. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

We thank DGAPA(IN121698) and CONACYT(25108E) for financial support.

References

- [1] (a) P.M. Maitlis, P. Espinet, M.J.H. Russel, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 385; (b) W. der Graaf, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* 9 (1990) 1479; (c) M. Formica, A. Musco, R. Pontellini, *J. Molec. Catal.* 84 (1993) 239; (d) A. Wilde, A.R. Otte, H.M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 615.
- [2] (a) J.P. Takahara, Y. Masuyama, Y. Kurusu, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2577; (b) E. Drent, P. Arnoldy, P.H.M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* 455 (1993) 247.
- [3] R. Baker, *Chem. Rev.* 73 (1973) 487.
- [4] I. Minami, I. Shimizu, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* 296 (1985) 269.
- [5] Y. Tamaru, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 215.
- [6] G. Consiglio, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* 89 (1989) 257.
- [7] (a) P. Hendriks, J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 120 (1976) 285; (b) G.W. Buschnell, D.O. Fielsted, S.R. Stobart, M.J. Zavorotko, S.A.R. Knox, K.A. McPherson, *Organometallics* 4 (1985) 1107;
- (c) L. Canovese, F. Visentin, P. Uguagliati, G. Chessa, V. Lucchini, G. Bandoli, *Inorg. Chim. Acta* 275 (1998) 385;
- (d) K. Osakada, Y. Ozawa, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 399 (1990) 341;
- (e) G.K. Anderson, *Chemistry of the platinum group metals*, in: F.R. Hartley (Ed.), *Studies in Inorganic Chemistry*, vol. 11, Elsevier, New York, 1991, p. 353;
- (f) Y. Miyauchi, S. Watanabe, H. Kuniyasu, H. Kurosawa, *Organometallics* 14 (1995) 5450;
- (g) R. Fernandez-Galan, Ph.D. Thesis, U. Ciudad Real, Spain, 1997;
- (h) R. Fernandez-Galan, B.R. Manzano, A. Otero, N. Poujaud, M. Kubicki, *J. Organomet. Chem.* 579 (1999) 321.
- [8] A. Singhal, V.K. Jain, *J. Organomet. Chem.* 494 (1995) 75.
- [9] U.M. Dzhemilev, R.V. Kunakova, *J. Organomet. Chem.* 455 (1993) 1.
- [10] P.D. Hampton, S. Wu, T.M. Alam, J.P. Claverie, *Organometallics* 13 (1994) 2066.
- [11] J. Ruiz, J. Giner, V. Rodriguez, G. Lopez, J. Casabo, E. Molins, C. Miravittles, *Polyhedron* 19 (2000) 1627.
- [12] (a) H. Torrens, *Trends Organomet. Chem.* 1 (1994) 523; (b) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 331.
- [13] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1980.
- [14] Y. Tatsuno, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 342.
- [15] M.E. Peach, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2699.
- [16] A. Bertran, J.J. Garcia, E. Martin, P. Sosa, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 37 (1993) 185.
- [17] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 467.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELX93: A Computer Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1993.
- [19] P.H.M. Budzelaar, *gNMR-3*, Chervell Scientific Publishing Ltd, Oxford, 1995.
- [20] T. Yamamoto, M. Akimoto, O. Saito, A. Yamamoto, *Organometallics* 5 (1986) 1559.
- [21] J. Ruiz, J.M. Marti, F. Florenciano, G. Lopez, *Polyhedron* 18 (1999) 2281.
- [22] P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1975, p. 210.

Estancias de Investigación

Como parte adicional de este trabajo, se realizaron tres estancias de investigación en Laboratorios de Química Inorgánica de Inglaterra, España y Estados Unidos de Norteamérica, en las que se trabajó en diferentes proyectos, que incluyen; la síntesis de compuestos de Re(V) con fluorotiofenolatos, de Pd(II) y Pt(II) con el ligante híbrido P-S ($\text{HSC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2$); la reactividad de compuestos organometálicos de Pd(II) y clorocetonas con electrófilos y, la deshidrogenación catalítica de alcoholes lineales con compuestos organometálicos de iridio(III), respectivamente.

Como parte importante del trabajo doctoral se presentó la oportunidad de realizar estancias de investigación en otros laboratorios de Química Inorgánica de diferentes países, en los que no sólo se realizaron experimentos que ayudaron a completar algunos de los objetivos planteados inicialmente, sino que además se trabajó en otros proyectos relacionados, que son descritos en esta sección. A continuación se hace un pequeño resumen de cada una de ellas y las publicaciones que se generaron a partir de las mismas.

En estas estancias se trabajó con otros metales transicionales como el renio, el platino y el iridio; se aprendieron diferentes técnicas para trabajar en atmósfera inerte, tales como línea de vacío/nitrógeno, vacío/hidrógeno, así como caja de guantes. También en la síntesis de ligantes como las clorocetonas y los ligantes P-N y P-S, finalmente se trabajó en catálisis homogénea y el análisis de los productos obtenidos en cromatografía en columna.

Una de las líneas de investigación del Profesor Dilworth es la obtención de compuestos de renio con ligantes tiolato en su estructura para su aplicación como fármacos en radioterapia. Éste proyecto fué uno de los dos en los que se trabajó, empleando flurotiofenolatos como ligantes tiolato. El otro proyecto en el que se trabajó, fué la síntesis y reactividad del ligante $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{-2-PPh}_2$ con complejos de Pd(II) y Pt(II).

Synthesis of neutral rhenium(V) complexes with fluorinated benzenethiols: the crystal and molecular structure of $[\text{ReO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-F})_3(\text{PPh}_3)]$

David Morales-Morales^a, Yifan Zheng^a, Jonathan R. Dilworth^{a,*1}, Rocío Redón^b, Hugo Torrens^{b,*2}

^a *Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3QR, UK*

^b *DEPg, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico*

Received 9 August 2000; accepted 6 November 2000

Abstract

The complexes $[\text{ReO}(\text{SR})_3(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{ReN}(\text{SR})_2(\text{PPh}_3)_2]$ [$\text{R}_r = \text{C}_6\text{F}_5$ (**1**) and (**6**), C_6F_4 -4-H (**2**) and (**7**), C_6H_4 -2-F (**3**) and (**8**), C_6H_4 -3-F (**4**) and (**9**) and C_6H_4 -4-F (**5**) and (**10**)] were synthesized in good yields by reacting $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ or $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ and the lead salt of the corresponding fluorobenzenethiol $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$. In contrast, when the free thiol HSC_6F_5 was employed in the presence of NEt_3 as base, the ionic species $[\text{ReO}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4][\text{NEt}_3\text{HCl}]$ (**11**) was isolated. The X-ray crystal structure of **3** was determined. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Rhenium complexes; Fluorinated thiols; Oxo complexes; Thiolate complexes; Nitrido complexes

1. Introduction

The chemistry of aromatic sterically hindered thiols has been studied extensively in recent years owing to the importance that some of its complexes may play as models for active sites in metalloproteins [1]. This is particularly true in the case of nitrogenase, thought to be the key catalyst in the reduction of dinitrogen to ammonia [2]. Among the sterically hindered thiolate ligands, fluorinated benzenethiols have occupied an important place, owing to their ability to stabilize unusual geometries, oxidation states and intra- or inter-molecular interactions [3]. Some complexes have also been used as highly active catalysts in hydroformylation and polymerization reactions [4] and identified as active intermediates in desulfurization processes [5]. The success of the fluorinated thiols over other sterically hindered thiols lies in the facility with which steric and electronic properties can be tuned by changing fluorine

substitution or by increasing the number of fluorine atoms in the aromatic ring [6]. In recent years the synthesis and reactivity of rhenium complexes with sterically hindered thiols have been studied, and although the complexes are potentially capable of binding small molecules, this ability is a sensitive function of the nature of the substituents of the thiolate ligand [1]. The usual product of reaction of Re(V) precursors with thiolate anions is $[\text{ReO}(\text{SR})_4]^-$ and neutral rhenium thiolate complexes, such as $[\text{ReO}(\text{SR})_3(\text{PR}_3)]$, are very rare, and represented by the single reported example $[\text{ReO}(\text{DMT})_3(\text{PR}_3)]$ (DMT = 2,6-dimethylbenzenethiolate). This complex was obtained by reacting trimethylsilyl-2,6-dimethylbenzenethiolate (Me_3SiDMT) with $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ or $[\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2]$ with RSSR ($\text{SR} = \text{DMT}$) [7]. Rhenium nitrido complexes with aromatic thiolate ligands are also relatively uncommon; however, the Re(VI) complex $[\text{ReN}(\text{TIPTh})_4]^-$ was obtained when the sodium salt of TIPTh (2,4,6-triisopropylbenzenethiol) was reacted with $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [8]. In an effort to effect an efficient synthesis of complexes with the formulation $[\text{ReO}(\text{SR})_3(\text{PR}_3)]$ and $[\text{ReN}(\text{SR})_2(\text{PR}_3)_2]$ we have attempted the metathetical

¹ *Corresponding author. Tel.: +44-1865-272 639; fax: +44-1865-272 690; e-mail: jon.dilworth@chem.ox.ac.uk

² *Corresponding author.

reactions of fluorobenzenethiolate lead salts with $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ or $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Unless stated otherwise, all reactions were carried out under an atmosphere of dinitrogen using conventional Schlenk glassware, and solvents were dried using established procedures and distilled under dinitrogen immediately prior to use. IR spectra were recorded on a Perkin–Elmer Paragon FT-IR spectrometer as Nujol mulls and ^1H (400.03 MHz), ^{19}F (376.41 MHz) and ^{31}P NMR (161.94 MHz) spectra on a JEOL EX270 spectrometer in CDCl_3 solutions. Elemental analyses were determined on a Perkin–Elmer 240 at the University of Essex. The fluorinated benzenethiols were obtained from Aldrich Chemical Co. and used without further purification. The starting materials $[\text{Pb}(\text{SR}_f)_2]$ [$\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6F_4 -4-H, C_6H_4 -2-F, C_6H_4 -3-F and C_6H_4 -4-F] [9], $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ [10] and $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [11] were prepared according to published procedures.

2.2. Synthesis of

$[\text{ReO}(\text{SR}_f)_3(\text{PPh}_3)]/[\text{ReN}(\text{SR}_f)_2(\text{PPh}_3)_2]$

To a dichloromethane solution of $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (50 mg, 0.060 mmol) or $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (50 mg, 0.063 mmol) equivalent amounts of the lead salts were added. The resulting suspensions were stirred for 24 h at room temperature. After this time the resulting solutions were filtered through a short plug of Celite and the solvent removed under vacuum. For the reactions with $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$ $\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4$ -2-F, C_6H_4 -3-F, C_6H_4 -4-F, further purification was required and column chromatography was performed using silica-gel as stationary phase and CH_2Cl_2 as eluent first and then pentane. Dark-green fractions were collected and the solvent evaporated under vacuum. A second fraction (brown–reddish) was separated; however, the amounts obtained were too small to carry out any further analysis.

2.3. Single crystal X-ray structure determination of $[\text{ReO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2-\text{F})_3(\text{PPh}_3)]$ (3)

Intensity data were collected on an Enraf–Nonius CAD4 diffractometer [12] with monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Cell constants were obtained from least-squares refinement of the setting angles of 25 centered reflections in the range $1.52 < \theta < 25^\circ$. The data were collected in the ω - 2θ scan mode and three standard reflections were measured every 2 h of exposure. No loss of intensity was observed. Three

standard reflections were measured every 200 reflections to check the crystal orientation. The data were corrected for Lorentz and polarization factors and an absorption correction was applied using ψ -scans of nine reflections. The structure was solved via direct methods [13] and refined by F_o^2 by full-matrix least squares [14]. All non-hydrogen atoms were anisotropic. The hydrogen atoms were included in idealized positions with U_{iso} free to refine. The weighting scheme gave satisfactory agreement analyses. Final R indices [$5272I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0271$ (on F), $wR_2 = 0.0707$. The largest difference peak and hole were $1.485 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ and $-0.397 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ respectively; the highest peak in the final difference Fourier map was in the vicinity of the metal atoms; the final map had no significant features. The maximum shift/e.s.d. value was 0.002. Sources of scattering factors were as in Ref. [14]. The details of the structure determination are given in Table 1; selected bond lengths and angles are in Table 2. The numbering of the atoms is shown in Fig. 1 (ZORTEP) [15].

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of the complexes $[\text{ReO}(\text{SR}_f)_3(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{ReN}(\text{SR}_f)_2(\text{PPh}_3)_2]$

The reaction of the starting materials $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ or $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ with the lead salts of the fluorobenzenethiols in CH_2Cl_2 affords the thiolate complexes $[\text{ReO}(\text{SR}_f)_3(\text{PPh}_3)_2]$ and $[\text{ReN}(\text{SR}_f)_2(\text{PPh}_3)_2]$ in good yields (Schemes 1 and 2). The reactions proceed cleanly to yield only the desired species, except in the cases of $\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4$ -2-F (3) and (8), C_6H_4 -3-F (4) and (9), C_6H_4 -4-F (5) and (10) where further purification was necessary. All complexes are stable in the solid state, but tend to decompose in solution under aerobic conditions; the products of decomposition were not identified. The results obtained contrast with those of other reactions carried out using free thiophenol or other sterically hindered thiols in the presence of base which give exclusively ionic species with the formulation $[\text{ReX}(\text{SR})_4]^-$, $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ [16,17]. The use of the essentially covalent lead salts avoids the use of thiolate anion and permits the stoichiometric, non-reductive introduction of thiolate ligands. The differences in products formed is probably a kinetic effect originating from the necessity to form a four-center transition state prior to elimination of lead chloride. This is almost certainly slower than simple nucleophilic attack of thiolate anion. The proposed formulations were confirmed by elemental analyses, IR spectroscopy, mass spectrometry and multinuclear NMR data (Table 1). The infrared spectroscopic data obtained show intense bands for all the oxo complexes in the range 918 to

940 cm^{-1} , which are typical for the Re=O stretching vibration. The ^1H NMR spectrum of the complexes is not very revealing, and only the signals corresponding to the aromatic protons in the PPh_3 and the thiolate ligands are observed. The ^{31}P NMR exhibits a singlet in all cases to confirm the proposed structures, with a single phosphine ligand for the oxo complexes or, in the case of the nitrido species, two equivalent phosphorus

Table 1
Crystal data and structure refinement $[\text{ReO}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_3(\text{PPh}_3)]$ (3)

Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{OPReS}_3$
Formula weight	845.93
Temperature (K)	293(2)
Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Wavelength (Å)	0.710 73
Collection method	ω -2 θ
Scan rate (min^{-1})	1–7 (in ω)
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	10.7545(10)
<i>b</i> (Å)	12.174(2)
<i>c</i> (Å)	14.766(2)
α (°)	71.405(10)
β (°)	71.142(10)
γ (°)	81.992(10)
<i>V</i> (Å ³)	1732.6(4)
<i>Z</i>	2
No. of reflections (lattice)	25
θ range (lattice)	15–16
D_{calc} (g cm^{-3})	1.621
Absorption coefficient (mm^{-1})	
<i>F</i> (000)	832
Crystal size (mm^3)	0.55 × 0.3 × 0.25
θ range for data collection (°)	1.52 to 25.02
Index ranges	$-12 \leq h \leq 0$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 16$
Reflections collected	6122
Independent reflections	6104 ($R_{\text{int}} = 0.0104$)
Absorption correction	ψ -scan
Max. and min. transmission	1, 89.9
Standard decay correction	0
Program used	SHELXL-93 [14]
Solution method (direct)	SHELXS-86 (Sheldrick, 1991)
Weighting scheme	calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.046 69P) + 2 + 0.6071P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	6104/0/406
Goodness-of-fit on F^2	1.103 ^a
<i>R</i> indices [$5272I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0707^b$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0379$, $wR_2 = 0.0743^b$
Largest diff. peak and hole ($\text{e}^- \text{Å}^{-3}$)	1.485 and -0.397
Max. shift/e.s.d.	0.002

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{ReO}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_3(\text{PPh}_3)]$ (3)

Bond lengths (Å)		Bond angles (°)	
Re–O	1.6893(3)	O–Re–S(3)	114.92(13)
Re–S(3)	2.2866(12)	O–Re–S(2)	118.54(12)
Re–S(2)	2.3071(11)	S(3)–Re–S(2)	123.88(5)
Re–S(1)	2.3157(11)	S(1)–Re–P	162.68(4)
Re–P	2.5093(11)	O–Re–S(1)	104.91(12)
		S(3)–Re–S(1)	86.94(4)
		S(2)–Re–S(1)	94.85(4)
		O–Re–P	92.02(12)
		S(3)–Re–P	86.53(4)
		S(2)–Re–P	79.87(4)

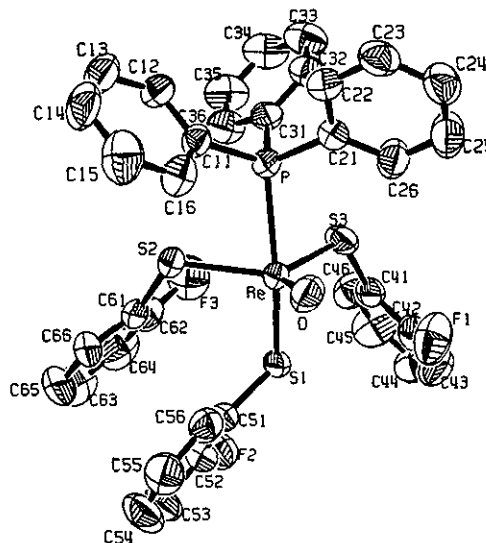
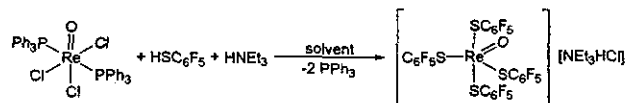
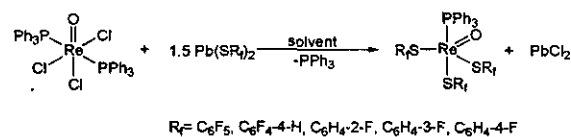


Fig. 1. A ZORTEP representation of the structure $[\text{ReO}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})_3(\text{PPh}_3)]$ (3) at 50% probability, showing the atom-labeling scheme.

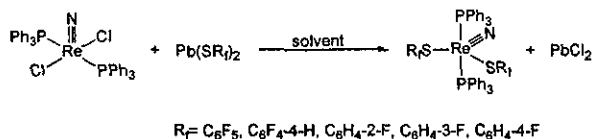


Scheme 1. Preparation of oxo-complexes of rhenium(V) with fluorobenzenethiolates.

groups probably in a trans arrangement. The ^{19}F NMR shows the signals expected for the fluorine atoms present in the corresponding fluorobenzene thiolates [18]. Elemental analysis and mass spectrometry experiments also confirm the proposed formulations for the complexes as monomeric species.

^a $S = [w(F_o^2) - (F_c^2)^2 / (n-p)]^{1/2}$ where *n* is the number of reflections and *p* is the total number of parameters.

^b $R_1 = |F_o - F_c| / F_o$, $wR_2 = [w((F_o^2) - (F_c^2)^2) / w(F_o^2)]^{1/2}$.



Scheme 2. Preparation of nitrido-complexes of rhenium(V) with fluorobenzenethiolates.

3.2. The X-ray crystal structure of [ReO(SC₆H₄-2-F)₃(PPh₃)] (3)

The details of the structure determination of complex **3** are given in Table 1. The ZORTEP representation of the structure is given in Fig. 1, together with the atom-labeling scheme. Selected bond lengths and angles are given in Table 2. The overall geometry about the Re atom is best described as being distorted trigonal bipyramidal (tbp), with the equatorial plane comprising the oxo atom and two thiolate ligands and the third thiolate and triphenylphosphine occupying the apical sites. The equatorial ligands and P–C bonds of PPh₃ are staggered with torsion angles of average 157.6° [S(3)–Re–P–C(11) = 163.1, S(2)–Re–P–C(21) = 154.4, O–Re–P–C(31) = 155.3] to minimize steric interactions. The aryl groups of the equatorial thiolates are disposed to the side of the equatorial plane away from the bulky triphenylphosphine ligand. The Re=O distance is very similar to that of the analogous species [ReO(DMT)₃(PPh₃)] [1.694(6) Å] [7] and the anionic complex [ReO(DIPT)₄][Ph₃PSC₆H₃Pr₂] [1.70(2) Å] [17]. The Re–P distance [2.5093(11) Å] is similar to those observed in [ReO(DMT)₃(PPh₃)] [2.521(2) Å] and [Re(DMT)₃(PPh₃)(PPh₂)] [2.455(4) Å] [7]. The Re–S distances [Re–S(3) 2.2866(12) Å, Re–S(2) 2.3071(11) Å, Re–S(1) 2.3157(11) Å] are very similar and also comparable to those observed in [ReO(DMT)₃(PPh₃)] [Re–S(3) 2.301(2) Å, Re–S(2) 2.293(2) Å, Re–S(1) 2.319(2) Å] [7]. Based on these results, and those obtained from the spectroscopic techniques, we can conclude that the other oxo complexes should exhibit the same tbp structure in the solid state. In the absence of an X-ray crystal structure for the nitrido compounds, and according to the analytical and spectroscopic data, it is very likely that these series of complexes have a geometry similar to that observed for the [ReO(SR)₄][–] species [16,17]. These have a square pyramidal geometry, and in the case of the complexes described here the phosphines will presumably be located at the base of the pyramid in a trans arrangement. The two thiolates complete the basal plane, and the nitride ligand is located in the apical position.

4. Conclusions

A series of neutral oxo and nitrido Re(V) complexes

with fluorinated benzenethiols has been synthesized. The structure of the oxo complexes was confirmed by single crystal X-ray analysis of [ReO(SC₆H₄-2-F)₃(PPh₃)] to be tbp with the oxo ligand occupying one equatorial site.

5. Supplementary material

A complete listing of the crystallographic methods and details has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC no. 147162. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgements

D.M.M. and R.R. would like to thank the DGEP-UNAM for Ph.D. scholarships. We are also indebted to Hermann Starck, GmbH for the generous gift of rhenium metal.

References

- [1] J.R. Dilworth, J. Hu, *Adv. Inorg. Chem.* 40 (1994) 411.
- [2] I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, J.S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, USA, 1994 Ch. 7.
- [3] (a) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 331 and references cited therein. (b) H. Torrens, *Trends Organomet. Chem.* 1 (1994) 523 and references cited therein.
- [4] (a) A.F. Browning, A.D. Bacon, C. White, *J. Mol. Catal.* 83 (1995) 1. (b) R. Vilar, R. Salcedo, R. Gaviño, T. Ogawa, *Eur. Polym. J.* 30 (1994) 1237. (c) R. Vilar, R. Salcedo, R. Gaviño, T. Ogawa, *Eur. Polym. J.* 31 (1995) 1135. (d) F. Monteil, R. Queau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 177. (e) P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spirau, A. Thorez, B. Besson, Y. Colleuille, R. Perron, *New. J. Chem.* 12 (1988) 687.
- [5] F.F. Lahoz, E. Martin, J. Tiburcio, H. Torrens, P. Terreros, *Transition Met. Chem.* 19 (1994) 381.
- [6] D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo, M. Cruz, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 33 (1989) 18.
- [7] J.R. Dilworth, J. Hu, S. Liu, J.A.K. Howard, D.C. Povey, *Inorg. Chim. Acta.* 223 (1994) 63.
- [8] P.J. Blower, J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 2305.
- [9] A. Bertrán, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 37 (1993) 185.
- [10] N.P. Johnson, C.J.L. Lock, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1964) 1054.
- [11] J. Chatt, C.D. Falk, G.J. Leigh, R.J. Paske, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2288.
- [12] CAD4 Operations Manual, Enraf–Nonius, Delft, 1977.
- [13] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 467.
- [14] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, 1993.

- [15] L. Zsoluai, ZORTEP—an Ellipsoid Representation Program, University of Heidelberg, 1994.
- [16] J.R. Dilworth, J. Hu, J.R. Miller, D.L. Hughes, J.A. Zubieta, Q. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 3153.
- [17] (a) P.J. Blower, J.R. Dilworth, J.P. Hutchinson, T. Nicholson, J.A. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 90 (1984) L27. (b) J.R. Dilworth, B.D. Neaves, J.P. Hutchinson, J.A. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* 65 (1982) L223.
- [18] M.E. Peach, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2699.

Durante la estancia de investigación realizada en la Universidad de Valladolid se estudió la reactividad y procesos fluxionales de derivados organometálicos de Pd(II) con algunos electrófilos. Como modelos de reacciones de obtención de nuevos compuestos orgánicos empleando compuestos organometálicos.

Bonding Modes in Palladium(II) Enolates: Consequences for Dynamic Behavior and Reactivity

Ana C. Albéniz, N. Marta Catalina, Pablo Espinet,* and Rocío Redón

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid,
Prado de la Magdalena s/n. 47005 Valladolid, Spain

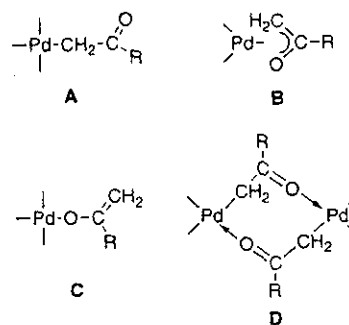
Received August 2, 1999

The behavior of palladium C-bound enolates $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}$, **1**; $\text{R} = \text{Me}$, **2**) and $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})](\text{BF}_4)$ ($\text{R} = \text{H}$, **5**; $\text{R} = \text{Me}$, **6**) has been studied. Dimeric species with bridging enolate moieties are formed in solution when a coordination site on the metal is made available, either with $\text{Pd}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3\}_2$ or with mixed $\text{Pd}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3\}(\mu\text{-X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$) bridges. It is proposed that π back-donation is important to stabilize oxygen bonding. Complexes **1** and **2** undergo exchange between free and coordinated phosphine in solution. Kinetic experiments support an intramolecular associative mechanism which could involve an oxoallyl-like transition state. The reactivity of the complexes has been explored. Some reactions typical of Pd-alkyls have been observed such as insertion of CO to give $\text{CR}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$. Electrophilic attack on oxygen is very important: the hydrolysis of the enolate complexes has been studied and also the reaction with ClSiMe_3 to give silyl enol ethers.

Introduction

Many organic reactions of enol-type substrates are catalyzed by palladium.¹ Examples are the mild synthesis of unsaturated ketones from silyl enol ethers,² the coupling of in situ generated tin enolates with aryl or vinyl bromides,³ and the enantioselective aldol⁴ and Manich-type reactions.⁵ In those processes palladium enolate intermediates are believed to play a fundamental role. Some Pd-enolate complexes have been synthesized, but they are still scarce. As expected for a late transition metal, enolates prefer to coordinate to palladium either through the carbon atom (σ -alkyl type, **A**, Chart 1)⁶ or in the more elusive chelating η^3 -oxoallyl fashion (**B**, Chart 1).^{2a,4,7} The oxygen-bound type **C** (Chart 1), common for early transition metals, is not

Chart 1



easily found for palladium, and only one example has been proposed.⁸ Bridging C–O enolates (**D**, Chart 1) have also been isolated.^{6b}

C-bound palladium enolates undergo typical reactions of metal alkyls, such as insertion of isonitriles.^{6b,g} In addition, the presence of a nucleophilic site (oxygen) may also make them prone to electrophilic attack, and in fact they are more susceptible to protonolysis than unfunctionalized Pd-alkyls.^{6c}

To gain more insight into the behavior of this special and important type of palladium alkyls, we have studied in detail two palladium C-enolates synthesized by oxidative addition of haloketones to $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. This is the most convenient way of preparation of these derivatives and has been used previously.⁶ The reactions and solution behavior described in this work show the importance of the different coordination modes of the enolate moiety (**A**, **B**, and **D**, Chart 1) and how the presence of the nucleophilic site makes enolates a distinct type of palladium alkyl.

* E-mail: espinet@qi.uva.es. Fax: 34-983-423013.

(1) Trost, B. M.; Verhoeven, T. R. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982; Vol. 8, p 838.

(2) (a) Ito, Y.; Aoyama, H.; Hirao, T.; Mochizuki, A.; Saegusa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 494–496. (b) Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011–1013.

(3) Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *The Stille Reaction*; Wiley: New York, 1998.

(4) Sodeoka, M.; Ohrai, K.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2648–2649.

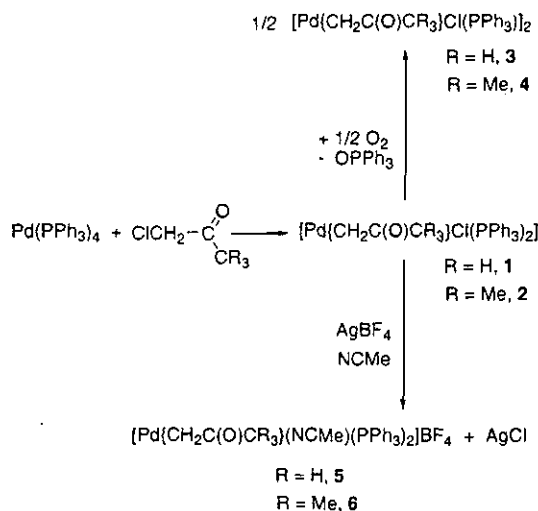
(5) Fujii, A.; Hagiwara, E.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450–5458.

(6) (a) Vicente, J.; Abad, J. A.; Chicote, M. T.; Abrisqueta, M. D.; Lorca, J. A.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 1564–1568. (b) Veya, P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899–4907. (c) Suzuki, K.; Yamamoto, H. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 225–229. (d) Byers, P. K.; Cauty, A. J.; Skelton, B. W.; Traill, P. R.; Watson, A. A.; White, A. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 3085–3088. (e) Burkhardt, E.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *Organometallics* **1990**, *9*, 30–44. (f) Wanat, R. A.; Collum, D. B. *Organometallics* **1986**, *5*, 120–127. (g) Bertani, R.; Castellani, C. B.; Crociani, B. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C15–C18.

(7) (a) Lemke, F. R.; Kubiak, C. P. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 391–400. (b) Yoshimura, N.; Murahashi, S.-I.; Moritani, I. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, C58–C60.

(8) Sodeoka, M.; Tokunoh, R.; Miyazaki, F.; Hagiwara, E.; Shibasaki, M. *Synlett* **1997**, 463–466.

Scheme 1



Results

Synthesis and Characterization of Pd-Enolates.

The oxidative addition of $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) to the zerovalent palladium complex $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in toluene or THF gives the enolate derivatives $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3)_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \mathbf{1}$; $\text{R} = \text{Me}, \mathbf{2}$) as air-stable white solids (Scheme 1).⁹ Complex **1** has been synthesized previously,^{6c-g} and some of its reactions have been analyzed.^{6c-g} The bromo analogue of complex **2** has also been described,^{6f} but in either case some features of the solution behavior and reactivity of the complexes remained unexplored. **1** and **2** are an equilibrium mixture of cis and trans isomers in solution, the trans being the major one in both cases, as shown by their $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and ^1H NMR spectra. Cis and trans isomers had been detected for **1** before.^{6c} The percentages found in CDCl_3 at room temperature are *trans-1:cis-1* = 85:15 and *trans-2:cis-2* = 94:6. A ^1H NOESY experiment on **1** reveals chemical exchange between the methylene protons of both isomers.

Complex **1** shows a static ^1H spectrum at room temperature (at 300 MHz) with the characteristic methylene proton signals: a triplet (δ 2.18, $^3J_{\text{H-P}} = 6.7$ Hz) for the trans isomer and a doublet of doublets (δ 2.85, $^3J_{\text{H-P}} = 11.6$, 5 Hz) for the cis isomer, in agreement with a previous report. However, complex **2** shows a fluxional behavior (see below), and the resonance for the methylene protons, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3$, of the trans isomer appears as a broad peak (δ 2.35). The corresponding signal for the cis isomer is a broad doublet of doublets (δ 2.50, $^3J_{\text{H-P}} = 10$ Hz, 5 Hz). The ^{13}C NMR spectra show the characteristic signals for the major trans isomers in both cases, and the carbonyl resonances appear at δ 211.2 (*trans-1*) and δ 220.9 (*trans-2*).

When a solution of complex **1** in THF was stirred for 1.5 h in the air, the dimeric product $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**3**) and OPPh_3 were obtained (Scheme 1). When the same experiment was carried out under nitrogen, **1** was recovered unchanged. The presence of a bridging enolate is shown by the value of the

Table 1. First-Order Rate Constants for the Exchange of **1** and Free PPh_3 in CDCl_3 at Different Phosphine Concentrations^a

PPh_3 conc (M)	$k_{\text{obs}} (\text{1-P})$ (s^{-1})
0.022	1.84 ± 0.06
0.046	1.896 ± 0.09
0.067	2.76 ± 0.06
0.085	2.44 ± 0.04
0.121	3.08 ± 0.06
0.127	3.59 ± 0.08
0.205	4.256 ± 0.016

^a $T = 298$ K; concentration of **1**, 0.02 M.

$\nu(\text{CO})$ band in the IR spectrum of **3** (1654 cm^{-1}), lower than $\nu(\text{CO})$ for complex **1** (1685 cm^{-1}). Similarly **2** also gives OPPh_3 and a complex of stoichiometry $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3)_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (**4**, Scheme 1). In this case the dimer seems to have chloro bridges in the solid state, since the presence of a bridging enolate is ruled out by the high value of $\nu(\text{CO})$ (1687 cm^{-1}). **3** and **4** can also be obtained by addition of a phosphine trap, such as $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, to a solution of **1** or **2**. Complexes **3** and **4** are fluxional in solution, as discussed below.

Complexes **1** and **2** reacted with AgBF_4 in CH_3CN to give the cationic enolate derivatives $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})](\text{BF}_4)$ ($\text{R} = \text{H}, \mathbf{5}$; $\text{R} = \text{Me}, \mathbf{6}$) (Scheme 1). The IR spectra of **5** and **6** in the solid state show the characteristic bands of coordinated MeCN (2319 and 2286 cm^{-1} for **5** and 2317 and 2287 cm^{-1} for **6**) and the $\nu(\text{CO})$ bands at 1680 cm^{-1} (**5**) and 1667 cm^{-1} (**6**), similar to the values found for complexes **1** (1685 cm^{-1}) and **2** (1669 cm^{-1}). This indicates that both complexes are monomeric, in contrast with an analogous cationic derivative prepared in the same way which crystallizes as a dimer $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}_2(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$.^{6b} In CD_3CN solution they show fluxional NMR spectra, as will be described below.

Dynamic Behavior of the Enolate Pd-Complexes.

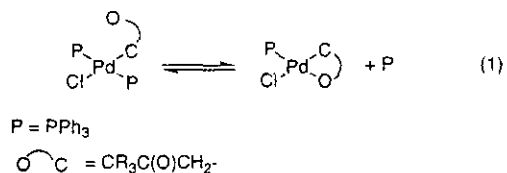
The presence of the enolate oxygen leads to several dynamic processes that affect the derivatives synthesized. Variable-temperature NMR experiments were performed on CDCl_3 solutions of **1** and/or **2**. Small amounts of the cis isomers are present in solution in each case, but only the major trans derivatives were studied in detail. Static ^1H NMR spectra are observed up to 313 K for complex **1** or 283 K for complex **2** (at 300 MHz). They both show a triplet for the methylene protons coupled to two equivalent phosphines and a singlet for the methyl groups. As the temperature is raised, the methylene triplet loses resolution and eventually becomes a broad singlet. The loss of H-P coupling can be explained by fast decoordination-recoordination of the phosphine ligands. In fact phosphine exchange is observed when free PPh_3 is added to a solution of either complex **1** or **2** in CDCl_3 , as shown by magnetization transfer experiments between the ^{31}P signals corresponding to free and coordinated phosphine. At least in these conditions PPh_3 exchange occurs by an associative pathway, the usual mechanism of ligand substitution on Pd(II) complexes, and a linear increase in k_{obs} is observed when the phosphine concentration increases (Table 1). The data in Table 1 fit the equation $k_{\text{obs}} = (1.50 \pm 0.2) + (13.9 \pm 1.8)[\text{PPh}_3]$, and the positive intercept for $[\text{PPh}_3] = 0$ suggests the simultaneous occurrence of a phosphine-independent pathway.

(9) The organometallic ligand $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CR}_3$ is referred to as enolate or C-enolate throughout this work. The alternative name ketonyl (acetyonyl when $\text{R} = \text{Me}$) is also used in the literature.

Table 2. First-Order Rate Constants for the Exchange of 1 and 2 at Different Complex Concentrations and Temperatures

<i>T</i> (K)	conc 1 (M)	conc 2 (M)	<i>k</i> _{obs} (2→1) (s ⁻¹)
273.2	0.024	0.030	0.045 ± 0.003
282.9			0.175 ± 0.006
283.3	0.012	0.012	0.201 ± 0.004
	0.023	0.028	0.211 ± 0.005
	0.096	0.096	0.204 ± 0.003
288.3	0.024	0.030	0.440 ± 0.019
293.0			0.62 ± 0.02
298.3			0.99 ± 0.04
303.5			1.49 ± 0.16
308.9			3.1 ± 0.2

In the absence of free phosphine and in a noncoordinating solvent such as CDCl₃, the enolate oxygen atom could play the role of the entering ligand, either in an intramolecular (η^3 -oxoallyl transition state) or intermolecular way (enolate bridge transition state). A bridging chloro ligand could also trigger the substitution. ³¹P magnetization transfer experiments using equimolar solutions of complexes 1 and 2 in CDCl₃ were performed, and the exchange rate between the signals of both complexes was measured. The exchange rate does not change with concentration, according to the results found at 283.3 K for several-fold increase in complex concentration (Table 2). Rates were also measured in the temperature range 273–308 K (Table 2), and an Eyring plot gave the following activation parameters: $\Delta H^\ddagger = 77 \pm 4$ kJ mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger = 15 \pm 13$ J K⁻¹ mol⁻¹. Although subjected to a large error, the value of ΔS^\ddagger is significantly small, and these results rule out an intermolecular mechanism for phosphine exchange. An intramolecular coordination of the enolate oxygen in an η^3 -oxoallyl fashion would account for the small ΔS^\ddagger value and the concentration-independent rate (eq 1).

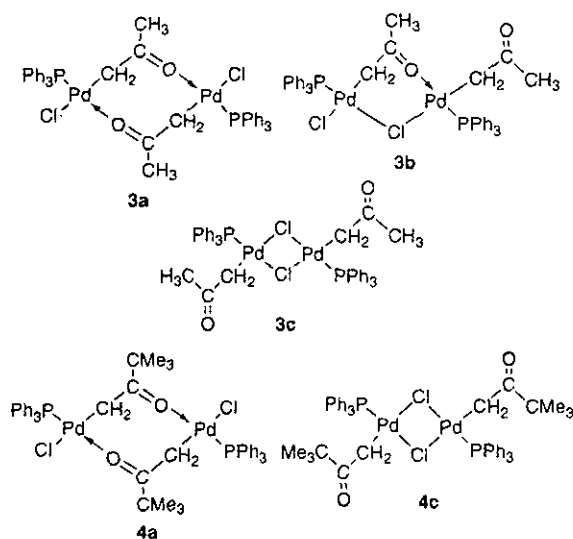


This oxygen-triggered substitution may account for the phosphine-independent contribution observed in the exchange in the presence of phosphine.

Complexes 5 and 6 also show fluxional NMR spectra in CD₃CN solution: broad ¹H NMR signals, the methylene resonances appearing as broad singlets. Slow exchange spectra are obtained at about 243 K, and a triplet is observed for the CH₂C(O)CR₃ protons. The lack of H–P coupling at room temperature can be attributed to PPh₃ decoordination–recoordination, the same process observed for the neutral precursors 1 and 2. However, since acetonitrile is a coordinating solvent, we cannot rule out that the ligand exchange is solvent assisted in this case with little involvement of the enolate oxygen.

The dimeric complexes 3 and 4 also display a dynamic behavior in solution which can be attributed to rapid interconversion of different isomers. Their ¹H NMR spectra at room temperature show broad signals for both the methylene and the methyl protons and only one broad resonance in the ³¹P{¹H} NMR spectra (3, δ 36.2, 4 δ 36.7). The ³¹P resonances split at 223 K into four

Chart 2



(3) or two (4) major signals. The assignment of the ¹H NMR signals for each species at this temperature is based on their relative intensity and on a heteronuclear ¹H–³¹P inverse correlation. According to the NMR data the structures depicted in Chart 2 are proposed. Complex 3 at 223 K seems to be a mixture of μ -enol-*trans*-P (3a), μ -enol- μ -Cl-*trans*-P (3b), and μ -Cl-*trans*-P (3c), in a ratio 3a:3b:3c = 50:30:20, which undergo fast interconversion as the temperature is raised. The chemical shifts for the ³¹P{¹H} NMR resonances found indicate that the phosphines are *trans* to either Cl or O (δ 36.4, 3a; δ 36.5 and 37, 3b; δ 36.9, 3c) but not to C (expected δ around 20 ppm) or another phosphine (expected δ around 25–28 ppm). When complex 3 is dissolved in CDCl₃ at 223 K, the same mixture of isomers is found, which means that even at this temperature the equilibrium is established quickly. Complex 4 is a mixture of two isomers, μ -enol-*trans*-P (4a) and μ -Cl-*trans*-P (4c), in a ratio 4a:4c = 24:76 at 223 K (Chart 2). It seems that a bridging enolate is preferred for 3 versus a chloro bridge at low temperatures and in the solid state, whereas the opposite is found for 4.

Reactions with Unsaturated Substrates and Electrophiles. As a particular type of Pd-alkyls, insertion of some unsaturated substrates into the Pd–C bond of enolates can be anticipated. However 1 or 2 do not react with MeOOC–C≡C–COOMe, and neither the neutral nor the cationic derivatives undergo insertion of alkenes into the Pd–C bond. In contrast, CO reacts with 1 or 2 in CDCl₃ to give the carboxylic acid CH₃C(O)CH₂COOH and acetone or CMe₃C(O)CH₂COOH and pinacolone, respectively, plus a dimeric palladium derivative 7 (Scheme 2). 7 can be isolated as an orange solid in high yield when CO is bubbled through a solution of 1 or 2 in THF. It has been previously synthesized by comproportionation of Pd(0) and Pd(II) complexes, and in our case it may have been formed in a similar way, as depicted in Scheme 2.¹⁰

On the other hand, the oxygen center in the enolate moiety is susceptible to attack by electrophiles, and

(10) Bender, R.; Braunstein, P.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 42–43.

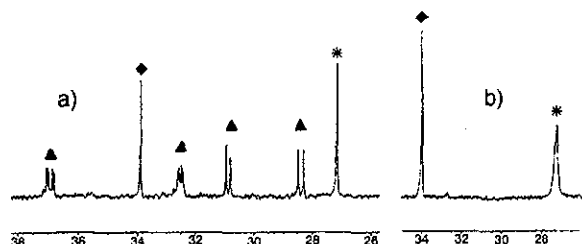
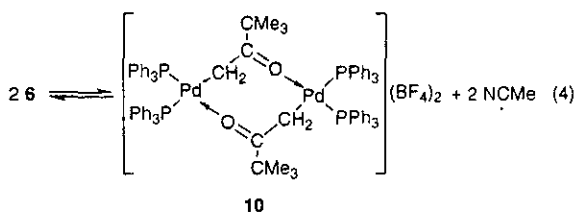
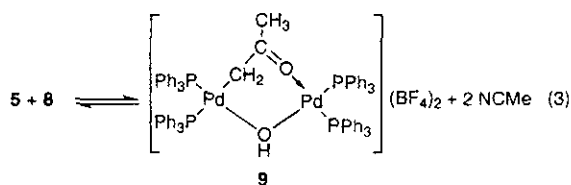
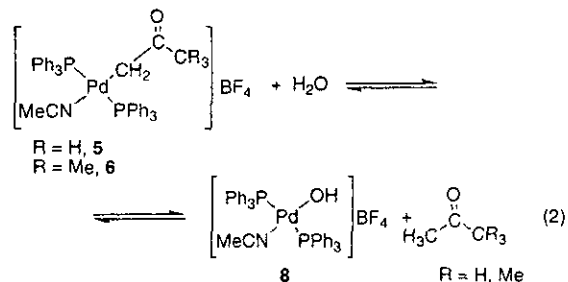


Figure 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR for the mixture of **5** (*), **8** (◆), and **9** (▲) in CDCl_3 , (a) before and (b) after adding CD_3CN .

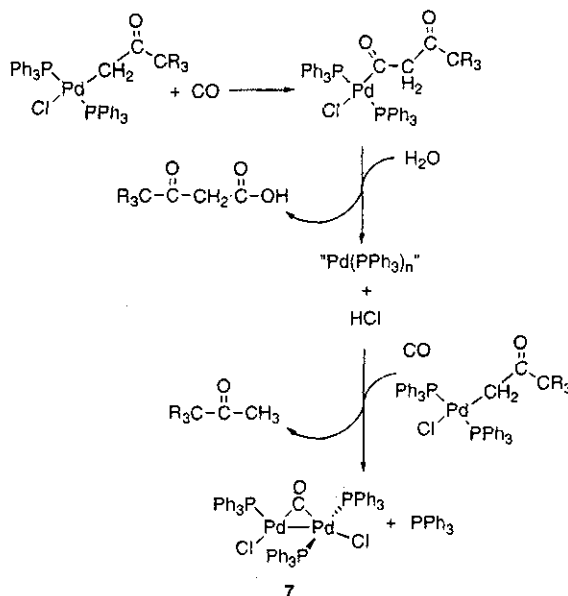
indeed hydrolysis reactions are observed in noncoordinating solvents. Complexes **1** and **2** slowly decompose in CDCl_3 by protonolysis of the enolate moiety to give the corresponding ketone and $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. The same products are observed when $\text{HCl}(\text{aq})$ is added to **1** or **2** in chloroform. Solutions of the complexes in rigorously dried chlorinated solvents can be kept for longer periods of time if protected from light. The cationic complexes **5** and **6** are stable in acetonitrile solution, but when dissolved in CDCl_3 , they undergo hydrolysis reactions immediately. When **5** is dissolved in CDCl_3 , a mixture of **5**, the hydroxo derivative $[\text{Pd}(\text{OH})(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})](\text{BF}_4)$ (**8**), and a dimer $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}(\mu\text{-OH})(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (**9**) is found (eqs 2 and 3). A solution of **6** in CDCl_3 contains complexes **6**, **8**, and the enolate-bridged $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-C,O-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3\}_2(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (**10**) (eqs 2 and 4). The addition of H_2O increases the



amount of **8** and **9** in the first case, or **8** in the second, as expected from the equilibrium in eq 2. Addition of CD_3CN produces bridge splitting and the disappearance of the dimeric derivatives, leaving **5/8** or **6/8** as the only species present (Figure 1 and eqs 3 and 4).

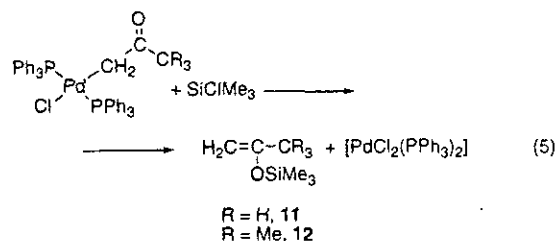
Cationic hydroxo derivatives (**8**, **9**) are the straightforward products of the hydrolysis of **5** and **6**. The

Scheme 2



protonolysis of the enolate derivatives **1** or **2** in the same way (water acting as a proton source) would produce a putative neutral hydroxo derivative, which in chlorinated solvents may give $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, and this is the only palladium complex observed.

Complexes **1** and **2** react with electrophiles other than proton, and attack on oxygen is observed. Addition of ClSiMe_3 to solutions of **1** or **2** gives the silyl enol ethers $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{-CR}_3$ (**11**, R = H; **12**, R = Me) and $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (eq 5).



Discussion

Three different coordination modes to palladium have been shown to be important for the enolate ligands used in this work. Stable complexes display a C-bound enolate when there is only one coordination site on palladium. When a second coordination position is available, a bridging enolate is preferred to an oxoallyl chelating form, both in the neutral and cationic derivatives, and the stability of the bridge is finely tuned by the nature of the R group in the $-\text{CH}_2(\text{CO})\text{R}$ moiety. We observe that the preference for the dimeric enolate bridge follows the trend $\text{Ph} > \text{Me} > \text{tBu}$ as shown by the distribution of enolate versus Cl bridges in **3** and **4** and the isolation of cationic complexes from an acetonitrile solution which are monomeric C-bound Pd enolates in this work (R = Me, tBu) or dimeric C-O bridging Pd enolates for R = Ph.^{6b} Since the stability of the bridge decreases as the R group becomes a stronger donor, a π back-bonding interaction may be important in this bonding mode, which seems to be supported by

the important decrease in $\nu(\text{CO})$ upon bridge formation. A third bonding mode, chelating oxoallyl, is important in the fast intramolecular phosphine exchange observed for complexes **1** and **2**. The rates observed parallel the basicity of the enolate oxygen $\text{R} = \text{tBu} > \text{Me}$, as determined for the parent ketones.¹¹ Good σ donor properties for the entering ligand (O) seems to be a major factor that promotes the attainment of the transition state in the process. These apparently contradictory results show that the factors that favor the two C,O-enolate bonding modes (oxoallyl or bridging) are intrinsically different. The bridging mode is thermodynamically preferred, at least in the complexes described here, and is met in the isolated compounds. Nevertheless a chelating oxoallyl-like mode, with an incipient Pd-O bond (where π back-bonding could still be unimportant), seems to be a key transition state or intermediate in some reactions of the palladium enolates.

A few reactions undergone by the complexes prepared parallel the reactivity of Pd-alkyls. Thus insertion of CO into the Pd-C(enol) bond is observed, and β -ketoacids are obtained, in contrast with a previous report on the palladium enolate analogue derived from acetophenone.^{6b} Since phosphine substitution by CO is needed for insertion, the higher reactivity of the complexes used here seems to be a consequence of the easier phosphine decoordination promoted by the more strongly donating enolate when $\text{R} = \text{Me}$, tBu than when $\text{R} = \text{Ph}$. Also, reactions of **1** and other Pd-enolates with isonitriles have been described elsewhere, and insertion into the Pd-C bond has been observed.^{6b,g} However, one important difference with Pd-alkyls concerns the easy cleavage of the Pd-C(enolate) bond. Hydrolysis of the enolate ligand occurs for **1** and **2** and more easily for the cationic derivatives **5** and **6** in noncoordinating solvents. The cleavage probably occurs by intramolecular deprotonation of a coordinated water molecule by the enolate oxygen, since H_2O coordination seems to be a crucial step, as shown by the factors that favor the reaction: noncoordinating solvents and ligands that can be easily substituted (NCMe).¹² Other electrophiles also attack the enolate oxygen with cleavage of the Pd-C bond. The reaction of **1** or **2** with SiClMe_3 affords, by clean trimethylsilyl attack on the O, the corresponding silyl enol ethers, and this is relevant to the Pd-catalyzed syntheses that use silyl enol ethers, since it is the reverse reaction of the first step in the catalytic cycle.^{2,4,5}

Experimental Section

General Procedures. C, H, and N elemental analyses were performed on a Perkin-Elmer 240 microanalyzer. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra were recorded on Bruker AC-300 and ARX-300 spectrometers. Chemical shifts (in δ units, ppm) were referenced to TMS for ^1H and ^{13}C and to H_3PO_4 for ^{31}P . The spectral data were recorded at 293 K unless otherwise noted. IR spectra were recorded using Nujol mulls on a Perkin-Elmer 883 spectrophotometer. Organic products were analyzed using a HP-5890 gas chromatograph connected to a HP-5988 mass spectrometer at an ionizing voltage of 70 eV and a quadrupole

analyzer. Solvents were dried following standard procedures and distilled before use. Haloketones were purchased from Aldrich Chemical Co. and used without further purification. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ was prepared as described elsewhere.¹³

Synthesis of $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (1**).** The preparation in the literature was slightly modified.^{6c} To a slurry of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 g, 1.73 mmol) in toluene under a nitrogen atmosphere was added $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (0.1516 mL, 0.19 mmol). After 2 h a solution was formed, and it was stirred for one more hour, whereupon a white solid (**1**) appeared. It was filtered, washed with toluene, and air-dried: 0.93 g, 74% yield (mixture of *trans*-**1**:*cis*-**1** in a ratio 85:15 in CDCl_3 solution).

1: Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{ClOP}_2\text{Pd}$: C, 64.74; H, 4.87. Found: C, 64.42; H, 4.84. IR, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1685 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ 262 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3): *trans*-**1**, 7–7.9 (m, 30 H, Ph), 2.18 (t, 2 H, CH_2 -, $^3J_{\text{H-P}} = 6.7$ Hz), 1.3 (s, 3 H, Me); *cis*-**1**, 7–7.9 (m, Ph), 2.85 (dd, 2 H, CH_2 - $J = 4.5$, 11 Hz), 2.35 (s, 3 H, Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, δ , CDCl_3): *trans*-**1**, 28.3 (s); *cis*-**1**, 21.3 (d, 1P, $^2J_{\text{P-P}} = 34$ Hz), 38.1 (d, 1P, $^2J_{\text{P-P}} = 34$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (74.5 MHz, δ , CDCl_3): *trans*-**1**, 211.2 (s, C=O), 30.7 (s, Me), 32.8 (s, CH_2), 127–135 (Ph).

Complex **2** was obtained following a similar procedure but using tetrahydrofuran as solvent and 1.5 h reaction time. A white solid was obtained (61% yield, mixture of *trans*-**2**:*cis*-**2** in a ratio 94:6 in CDCl_3 solution). Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{ClOP}_2\text{Pd}$: C, 65.89; H, 5.40. Found: C, 65.49; H, 5.54. IR, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1669 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ 284 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): *trans*-**2**, 7.4–7.75 (m, 30 H, Ph), 2.35 (bs, 2 H, CH_2 -), 0.22 (bs, 9 H, 3Me). *cis*-**2**, 7.4–7.75 (m, Ph), 2.50 (dd, 2 H, CH_2 -, $^3J_{\text{H-P}} = 10.5$ Hz, 5.4 Hz), 1.06 (s, 9 H, 3Me). ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3 , 243 K): *trans*-**2**, 2.32 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 7.6$ Hz, CH_2 , 2 H), 0.13 (s, 9 H, 3Me), 7.4–7.75 (m, 30 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): *trans*-**2**, 28.9 (bs), *cis*-**2**, 19.9 (d, 1P, $^2J_{\text{P-P}} = 34$ Hz), 39.9 (d, 1P, $^2J_{\text{P-P}} = 34$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (74.5 MHz, δ , CDCl_3 , 243 K): 26.7 (s, 3 CH_3), 29.1 (s, CH_2 -), 44.2 (s, CMe₃), 220.87 (s, C=O), 128.1–135.1 (Ph).

Synthesis of $[\text{Pd}_2(\mu\text{-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3**).** Complex **1** (0.1 g, 0.138 mmol) was dissolved in tetrahydrofuran (20 mL), and the solution was stirred for 1.5 h in the air. The solution was evaporated to ca. 5 mL, and Et_2O (15 mL) was added. A light yellow solid appeared, which was filtered, washed with THF (2 mL) and then Et_2O (2×2 mL), and air-dried: 0.048 g, 75% yield. Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$: C, 54.68; H, 4.37. Found: C, 54.24; H, 4.33. IR, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1654 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ 279 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): 7.4–7.7 (m, Ph), 2.25 (bs, 2 H, CH_2 -), 1.95 (bs, 3 H, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): 36.2 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (74.5 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): 31.6 (s, CH_2 -), 31.9 (s, CH_3), 211.2 (s, C=O), 128.3–134.8 (m, Ph). ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3 , 223 K): 7.3–7.8 (m, Ph), 2.25 (bs, CH_2 -, **3c**), 2.19 (bs, CH_2 -, **3a**), 2.14 (bs, CH_2 -, **3b**), 1.84 (s, CH_3 , **3a**, **3c**), 1.74 (s, CH_3 , **3b**), 1.69 (s, CH_3 , **3b**). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, δ , CDCl_3 , 223 K): 36.38 (s, **3a**), 36.45 (s, **3b**), 37.1 (s, **3b**), 36.9 (s, **3c**).

Complex **4** was prepared in a similar way (50% yield). Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2$: C, 57.27; H, 5.21. Found: C, 56.94; H, 5.07. IR, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1687 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ 275 cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): 7.4–7.8 (m, Ph), 1.80 (bs, 2 H, CH_2 -), 1.30 (bs, 3 H, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, δ , CDCl_3 , 293 K): 36.7 (s). ^1H NMR (300 MHz, δ , CDCl_3 , 223 K): 7.3–7.8 (m, Ph), 1.79 (b, CH_2 -, **4a**), 1.58 (b, CH_2 -, **4c**), 1.42 (bs, CH_3 , **4a**), 1.20 (s, CH_3 , **4c**). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121 MHz, δ , CDCl_3 , 223 K): 38.1 (s, **4c**), 37.4 (s, **4a**).

Preparation of $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})](\text{BF}_4)$ (5**).** Complex **1** (0.15 g, 0.207 mmol) was added to a solution of AgBF_4 (0.044 g, 0.227 mmol) in acetonitrile (20 mL). The mixture was stirred for 1.5 h in the dark, and then the suspension was filtered through Celite. The pale yellow solution was evaporated to ca. 2 mL, and Et_2O (10 mL) was

(11) Campbell, H. J.; Edward, J. T. *Can. J. Chem.* 1960, 38, 2109.

(12) Protonation of the enolate oxygen could take place either in a σ -ketonyl form or in an intermediate π -coordinated enolate to give a vinyl alcohol complex (see: Hillis, J.; Francis, J.; Ori, M.; Tsutsui, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4800–4804). We have no experimental evidence to favor one pathway or the other.

added, yielding a pale yellow solid, which was filtered washed with Et₂O (2 × 10 mL) and air-dried: 0.15 g, 90% yield. Anal. Calcd for C₄₁H₃₈BF₄NOP₂Pd: C, 60.35; H, 4.69; N, 1.71. Found: C, 60.41; H, 5.02; N, 1.62. IR, 2319 and 2286 cm⁻¹ (NCMe), ν(C=O) 1680 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, δ, CD₃CN, 293 K): 7.2–7.8 (m, Ph, 30 H), 2.30 (bs, 2 H, CH₂), 1.20 (bs, 3 H, CH₃). ¹H NMR (300 MHz, δ, CD₃CN, 238 K): 7.1–7.7 (m, Ph, 30 H), 2.24 (t, 2 H, ³J_{H-P} = 8 Hz, CH₂), 0.90 (s, 3 H, CH₃). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CD₃CN, 293 K): 28.0 (s). ¹³C{¹H} NMR (74.5 MHz, δ, CD₃CN, 238 K): 211.8 (s, C=O), 129.0–135.1 (Ph), 32.2 (s, CH₂), 30.0 (s, CH₃).

Complex **6** was prepared following the same procedure. Anal. Calcd for C₄₄H₄₄BF₄NOP₂Pd: C, 61.59; H, 5.17; N, 1.63. Found: C, 61.18; H, 5.26; N, 1.58. IR: 2317 and 2287 cm⁻¹ (NCMe), ν(C=O) 1667 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, δ, CD₃CN, 293 K): 7.2–7.9 (m, 30 H, Ph), 2.55 (bs, 2 H, CH₂), 0.20 (bs, 9 H, CMe₃). ¹H NMR (300 MHz, δ, CD₃CN, 243 K): 7.2–7.8 (m, Ph, 30 H), 2.54 (t, 2 H, ³J_{H-P} = 7.8 Hz, CH₂), 0.08 (s, 9 H, CMe₃). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CD₃CN, 293 K): 28.3 (bs). ¹³C{¹H} NMR (74.5 MHz, δ, CD₃CN, 293 K): 219.4 (s, C=O), 127.8–135.3 (Ph), 44.8 (s, CMe₃), 27.6 (s, CH₂), 26.4 (s, CMe₃).

When complex **5** was dissolved in CDCl₃, a mixture of complexes **5**, **8**, and **9** was formed as shown by NMR. The addition of water to the mixture changed the ratio of products from **5**:**8**:**9** = 1.4:1:1.9 (referred to Pd) to **5**:**8**:**9** = 0.2:1:0.4.

Complex **6** gives a mixture of **6**, **8**, and **10** in CDCl₃.

5: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 6.8–7.9 (m, Ph), 2.30 (t, 2 H, ³J_{H-P} = 8 Hz, CH₂), 1.40 (bs, 3 H, CH₃CN), 1.00 (s, 3 H, CH₃). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CDCl₃): 27.1 (s).

6: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 7.0–8.0 (m, Ph), 2.57 (t, 2 H, ³J_{H-P} = 7.8 Hz, CH₂), 0.18 (s, 9 H, CMe₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃CN). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CDCl₃): 27.4 (s).

8: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 6.8–7.9 (m, Ph), 0.9 (bs, 3 H, CH₃CN), -2.3 (bs, OH). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CDCl₃): 33.9 (s).

9: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 6.8–7.9 (m, Ph), 4.1 (dd, 1 H, ²J_{H-H} = 11 Hz, ³J_{H-P} = 4.5 Hz, CH₂), 2.8 (m, 1 H, CH₂), 1.2 (s, 3 H, CH₃), -0.4 (bs, OH). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CDCl₃): 36.9 (dd, 1 P, *J* = 23, 7 Hz), 32.6 (dd, 1 P, *J* = 18, 7 Hz), 30.9 (d, 1 P, *J* = 18 Hz), 28.5 (d, 1 P, *J* = 23 Hz).

10: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 7.0–8.0 (m, Ph), 3.08 (d, 2 H, ³J_{H-P} = 6.5 Hz, CH₂), 1.09 (s, 9 H, CMe₃). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CDCl₃): 33.9 (d, 2 P, *J* = 36.8 Hz), 21.2 (d, 2 P, *J* = 36.8 Hz).

Reactions with CO. Synthesis of [Pd₂(μ-CO)Cl₂(PPh₃)₃] (7**).¹⁰ CO was bubbled through a suspension of **1** (0.150 g, 0.207 mmol) in THF. The light yellow suspension turned into an orange solution. After 5 min an orange solid precipitated, which was filtered and air-dried: 0.1 g, 84% yield. Anal. Calcd for C₃₅H₄₅Cl₂OP₃Pd₂: C, 60.13; H, 4.13. Found: C, 59.75; H, 4.36. IR. ν(C=O) 1864 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 7.15–7.8 (m, 45 H, Ph). ³¹P{¹H} NMR (121 MHz, δ, CDCl₃):**

22.4 (bs). ¹³C{¹H} NMR (74.5 MHz, δ, CDCl₃, under a CO atmosphere): 210.4 (s, C=O), 128.0–135.1 (Ph).

CO was bubbled through solutions of **1** or **2** in CDCl₃ for 5 min. The yellow solutions turned orange, and **7** and the corresponding ketoacids, CR₃C(O)CH₂COOH, were observed by NMR.

R = H: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 12.1 (bs, 1 H, COOH), 3.50 (s, 2 H, CH₂-), 2.17 (s, 3 H, CH₃).

R = Me: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 12.3 (bs, 1 H, COOH), 3.58 (s, 2 H, CH₂-), 1.17 (s, 9 H, CMe₃).

Reaction of 1 with SiClMe₃. To a solution of **1** (0.0156 g, 0.022 mmol) in CDCl₃ (0.6 mL) was added SiClMe₃ (0.003 mL, 0.023 mmol). [PdCl₂(PPh₃)₂] and **11** appeared immediately as shown by ¹H and ³¹P NMR.

11: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 4.06 (m, 1 H, H¹), 4.05 (bs, 1 H, H¹), 1.78 (d, *J* = 1 Hz, 3 H, Me³), 0.21 (s, 9 H, SiMe₃).

Compound **12** was obtained in a similar way: ¹H NMR (300 MHz, δ, CDCl₃): 4.09 (d, *J* = 1 Hz, 1 H, H¹), 3.93 (bs, 1 H, H¹), 1.05 (s, 9 H, 3 Me³), 0.21 (s, 9 H, SiMe₃).

Kinetic Measurements. NMR tubes (5 mm) were charged with the appropriate amount of complexes **1** and **2** (or complex **1** and PPh₃), and CDCl₃ was added to a total volume of 0.6 mL to give solutions of the concentrations collected in Tables 1 and 2. The samples were placed in a probe provided with a B-VT-2000 temperature control unit. The temperature was calibrated measuring the difference between the chemical shifts of the MeOH signals at each temperature.¹⁴ Kinetics were carried out by magnetization transfer experiments, with selective inversion of the ³¹P resonance of complex **1** using a 90°-D₁-90°-t-90°-D₂ sequence, where D₁ = 1/2Δν, Δν is the separation in Hz between both signals, *t* is the magnetization transfer delay, and D₂ is the relaxation delay. Values of 90° pulses and D₁ were determined at each temperature. After excitation, the signal areas of both signals (**1** and **2**, or **1** and PPh₃) were measured and processed to obtain the values of *k*_{obs}, as was reported before.¹⁵ Values of *k*_{obs}(**1**→PPh₃) reported in Table 1 were calculated from the experimental *k*_{obs}(PPh₃→**1**) using the equilibrium equation [1]*k*_{obs}(**1**→PPh₃) = [PPh₃]*k*_{obs}(PPh₃→**1**). Errors were calculated as reported before.¹⁶

Acknowledgment. We thank the Spanish Ministry of Education and Science (grant no. PB-96-0363) and the Junta de Castilla y León (grant no. VA18/97) for financial support.

OM990613O

(14) Van Geet, A. L. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 679–680.

(15) Albéniz, A. C.; Casado, A. L.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2510–2515.

(16) (a) Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5730–5736. (b) Kirkup, L. *Experimental Methods*; Wiley: Brisbane, 1994.

En una serie de artículos, el Profesor Jensen y colaboradores han reportado la deshidrogenación catalítica por transferencia de varios compuestos con $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu})_2\}_2-2,6\}]$ (46), por ejemplo, alcanos, éteres, alquil-arenos y aminas³⁵. Por lo que resulta de interés examinar la reactividad de 46 en reacciones de deshidrogenación catalítica por transferencia de hidrógeno de alcoholes.

³⁵ a) Gupta, M., Hagen, Ch., Kaska, W.C., Cramer, R. E. and Jensen, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 840-841. b) Gupta, M., Kaska, W. C. and Jensen, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, 461-462. c) Gupta M., Hagen, C., Kaska, W. C., Flesher R. and Jensen, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1996 2083. d) Xu, W., Rosini, G. P., Gupta, M., Jensen, C. M., Kaska, W. C., Krough-Jespersen, K. and Goldman, A. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1997, 2273; e) Liu, F., Pak, E. B., Singh, B., Jensen, C. M. and Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1999, 4086. f) Morales-Morales, D., Chen, W. and Jensen, C. M. Artículo INOR 0572 presentado en "the 218th American Chemical Society National Meeting", Nueva Orleans, L. A. 1999.

Selective dehydrogenation of alcohols and diols catalyzed by a dihydrido iridium PCP pincer complex

David Morales-Morales, Rocío Redón, Zhaohui Wang, Do W. Lee, Cathleen Yung, Kevin Magnuson, and Craig M. Jensen

Abstract: The PCP pincer complex, $\text{IrH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu)}_2\}$ (**1**) catalyzes the transfer dehydrogenation of primary and secondary alcohols. Dehydrogenation occurs across the C—O bond rather than the C—C bonds and the corresponding aldehydes or ketones are obtained as the sole products arising from the dehydrogenation reactions. Methanol is an exception to this pattern of reactivity and undergoes only stoichiometric dehydrogenation with **1** to give the carbonyl complex, $\text{Ir(CO)\{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu)}_2\}$ (**2**). The products are obtained in nearly quantitative yields when the reactions are carried out in toluene solutions. Under the same conditions, 2,5-hexanediol is converted to the annulated product, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one which has been isolated in 91% yield in a preparative scale reaction.

Key words: alcohol, dehydrogenation, ketones, iridium pincer complex, annulation.

Résumé : Le complexe PCP en forme de pince, $\text{IrH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu)}_2\}$ (**1**) catalyse la réaction de déshydrogénation par transfert des alcools primaires et secondaires. La déshydrogénation se fait à travers la liaison C—O plutôt qu'à travers les liaisons C—C et on n'obtient que les aldéhydes et les cétones comme seuls produits de ces réactions de déshydrogénation. Le méthanol est une exception à ce mode de réactivité et il ne subit qu'une déshydrogénation stoechiométrique avec **1** pour conduire à la formation d'un complexe de carbonyle, $\text{Ir(CO)\{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu)}_2\}$ (**2**). Lorsqu'on effectue les réactions en solution dans le toluène, les produits sont obtenus en rendements pratiquement quantitatifs. Dans les mêmes conditions, l'hexane-2,5-diol est transformé en produit cyclique, la 3-méthylcyclopent-2-én-1-one qui a été isolée avec un rendement de 91% au cours d'une réaction à l'échelle préparative.

Mots clés : alcool; déshydrogénation, cétones, complexe de l'iridium en forme de pince, annellation.

[Traduit par la Rédaction]

Introduction

Ketones and aldehydes are most commonly prepared through the oxidation of alcohols (1). The large scale commercial production of acetone and 2-butanone is accomplished through aerobic dehydrogenation of alcohols using heterogenous catalysts such as copper chromite and silver (2). The high (>250°C) temperatures that are required for these processes, however, limits their application to production of only the simplest ketones. A remarkable homogeneous catalyst for the aerobic oxidation of alcohols has been discovered by James and co-workers (3) that operates at ambient temperature but proceeds at unpractical (1.5 turn-

overs/day) rates. Stoichiometric methods have been developed for the selective oxidation of alcohols to a variety of sensitive ketones and aldehydes. However, there are increasing environmental concerns about the highly toxic reagents employed in methods such as Moffatt (DMSO, DCC, and phosphoric acid), and Swern (oxalyl chloride) oxidations (1). Alternatively, the conversion of alcohols to ketones and aldehydes can be accomplished under mild conditions through transfer dehydrogenation. Oppenauer oxidation, in which hydrogen is transferred from an alcohol to a ketone acceptor in the presence of a base (most commonly aluminum *tert*-butoxide in nearly stoichiometric amounts), has been widely employed in organic synthesis (1, 4). Several transition-metal complexes have been shown to catalyze the transfer of hydrogen from alcohols to olefins (5), acetylenes (6), or aldehydes and ketones (7, 8) acceptors. Other complexes have been found to catalyze "acceptor-less" dehydrogenation of alcohols (9, 10). Catalytic hydrogen transfer systems have been utilized in organic synthesis for the reduction of oxo-steroids to hydroxy-steroids (8) and its mirror-image (10). More recently, enantioselective versions of this reaction have been developed for asymmetric synthesis (8*d-f*).

The iridium PCP pincer complex $\text{IrH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu)}_2\}$ (**1**) has been found to be an efficient and robust catalyst for the transfer dehydrogenation of alkanes (11, 12),

Received September 20, 2000. Published on the NRC Research Press Web site at <http://canjchem.nrc.ca> on July 19, 2001.

This paper is dedicated to Professor Brian James on the occasion of his 65th birthday, in recognition of his inspirational pioneering spirit.

D. Morales-Morales, R. Redón, Z. Wang, D.W. Lee, C. Yung, K. Magnuson, and G.M. Jensen.¹ Department of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822, U.S.A.

¹Corresponding author (telephone: (808) 956-6721; fax: (808) 956-5908; e-mail: jensen@gold.chem.hawaii.edu).

Table 1. Crystallographic data for Ir(CO){C₆H₃-2,6-(CH₂P-*t*-Bu₂)₂} (2).

Formula	C ₂₅ H ₁₃ OIrP ₂
Formula weight	613.73
T (K)	293(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Crystal dimensions (mm)	0.4 × 0.4 × 0.3
<i>a</i> (Å)	15.443(4)
<i>b</i> (Å)	11.619(3)
<i>c</i> (Å)	30.608(8)
α (deg)	90
β (deg)	93.22
γ (deg)	90
<i>V</i> (Å ³)	5483(3)
<i>Z</i>	8
μ (cm ⁻¹)	49.99
Transmission coeff. min, max	0.389, 1.000
λ (Å) (Mo Kα radiation)	0.71073
2θ range (deg)	3–45
Independent reflections	7143
Unique data with <i>I</i> >> 2(<i>I</i>)	5290
Parameter refined	526
Goodness-of-fit ^a	0.986
ρ calcd. (g cm ⁻³)	1.487
Scan type	ω
<i>R</i> ^b (%)	3.78
<i>R</i> _w ^c (%)	8.87

$$^a \text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_c)]^{1/2}$$

$$^b R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

$$^c R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$$

ethers (13), alkyl arenes (13), and amines (14). Thus it was of interest to examine the reactivity of **1** towards alcohols. We have found that **1** catalyzes the selective transfer dehydrogenation of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones in very high yields. We have also found that **1** catalyzes the unusual dehydrogenation and (or) annulation of 2,5-hexanediol to 3-methyl-cyclopenten-1-one. The results of these studies are reported herein.

Experimental

All manipulations were carried out using standard Schlenk and glovebox techniques under purified argon. Solvents were degassed and dried using standard procedures. The alcohols were purchased from Aldrich Chemicals Co. and used without further purification. The complex IrH₂{C₆H₃-2,6-(CH₂P-*t*-Bu₂)₂} (**1**) was synthesized by the literature methods (12). The ¹H NMR spectra were recorded on a Varian Unity Inova 400 spectrometer. Chemical shifts are reported in ppm down field of TMS using the solvent as internal standard (CDCl₃, 7.26 or cyclohexane-*d*₁₂, 1.38). ¹³C and ³¹P NMR spectra were recorded with complete proton decoupling and are reported in ppm down field of TMS with solvent as internal standard (CDCl₃, 77.0 or cyclohexane-*d*₁₂, 26.43) and external 85% H₃PO₄, respectively. Infrared spectra were recorded in a PerkinElmer Paragon FT IR spectrometer as Nujol mulls in NaCl plates. Gas chromatographic analyses were performed with a Hewlett-Packard

5890 instrument with a HP 5980A flame ionization detector and HP-1 capillary column (25.0 m). Gas chromatographic-mass spectral analyses were carried out using a HP 5890 Series II instrument with an 5971A mass selective detector and HP-1 capillary column (25.0 m).

Catalytic reactions

Solutions of the substrates (0.26 mmol), tbe (0.20 mL, 1.53 mmol), and 4 mL of toluene were charged with **1** (22 mg, 0.037 mmol) in sealed Schlenk tubes in a Vacuum Atmospheres glovebox under argon. The tubes were then fully immersed in a constant temperature bath at 200°C for the prescribed reaction times. After this time the tubes are allowed to cool down to room temperature. The products were identified by GC-MS analysis upon comparison to purchased samples of the authentic compounds. Product yields were calculated from the ratio of the integrated intensities of signals produced by the products and those of the toluene solvent after weighting the data by a predetermined relative molar response factor.

The attempted acceptor-less dehydrogenation reactions were carried out with mesitylene solutions of the substrates (0.26 mmol) and **1** (22 mg, 0.037 mmol) that were refluxed while passing a stream of argon above the condenser. Gas chromatographic analysis of the reaction mixtures following 72 h of rigorous reflux showed no traces of dehydrogenated products.

Preparative scale synthesis of 3-methyl-2-cyclopenten-1-one

A solution of the 2,5-hexanediol (1.0 mL, 81 mmol), tbe (2.2 mL, 17 mmol), and 4 mL of toluene was charged with **1** (100 mg, 0.17 mmol) in a sealed Schlenk tube in a Vacuum Atmospheres glovebox under argon. The tube was then fully immersed in a constant temperature bath at 200°C for 78 h. After this time, the reaction mixture was cooled to room temperature and concentrated to ~1.4 mL. The product was then separated by column chromatography (Davisil (100–200 mesh silica gel) by eluting first with pentane and then with acetone. The product fraction was collected and concentrated under vacuum. The isolated product (yield: 0.73 mL, 91%) was identified as 3-methyl-2-cyclopenten-1-one by MS and NMR (¹H and ¹³C) analysis upon comparison to an authentic sample. MS (*m/z*): [M]⁺ 96, [M-CH₃]⁺ 81. ¹H NMR (400.00 MHz, CDCl₃) δ: 5.91 (m, 1H, HC-2), 2.55 (m, 2H, H₂C-5), 2.38 (m, 2H, H₂C-4), 2.10 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100.60 MHz, CDCl₃) δ: 210.15 (s, C=O), 178.82 (s, C-3), 130.62 (s, C-2), 35.66 (s, C-5), 32.97 (s, C-4), 19.30 (s, CH₃).

Synthesis of Ir(CO){C₆H₃-2,6-(CH₂P-*t*-Bu₂)₂} (2)

A pentane (5 mL) solution of **1** (20 mg, 0.034 mmol) was treated with *tert*-butylethylene (66 μL, 0.51 mmol) under 1 atm (1 atm = 101.325 kPa) of argon at 25°C. After 1 h of reaction, the resulting red-purple solution was treated with degassed methanol (0.1 mL, 5.6 mmol). Removal of the solvent in vacuo yields **2** as a deep yellow-orange solid. Yield: 19 mg, 90%. ¹H NMR (400.00 MHz, cyclohexane-*d*₁₂) δ: 6.93 (d, *J*_{HH} = 7.3 Hz, 2H, *m*-H), 6.67 (t, *J*_{HH} = 7.3 Hz, 1H, *p*-H), 3.42 (vt, *J*_{HH} = 3.0 Hz, 4H, CH₂), 1.28 (vt, *J*_{PH} =

Table 2. Dehydrogenation of alcohols using $\text{IrH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{P}^i\text{-Bu}_2)_2\}$ (1).^a

Substrate	Product	Yield (%) ^b
		>99
		>99
		>99
		66 ^c
		>99
		>99
		>99
		>99
		>99

^aReaction conditions: alcohol (0.26 mmol), tbe (1.53 mmol), 4 mL of benzene, and 1 (22 mg, 0.037 mmol) at 200°C for 18 h.

^bYields based on GC analysis.

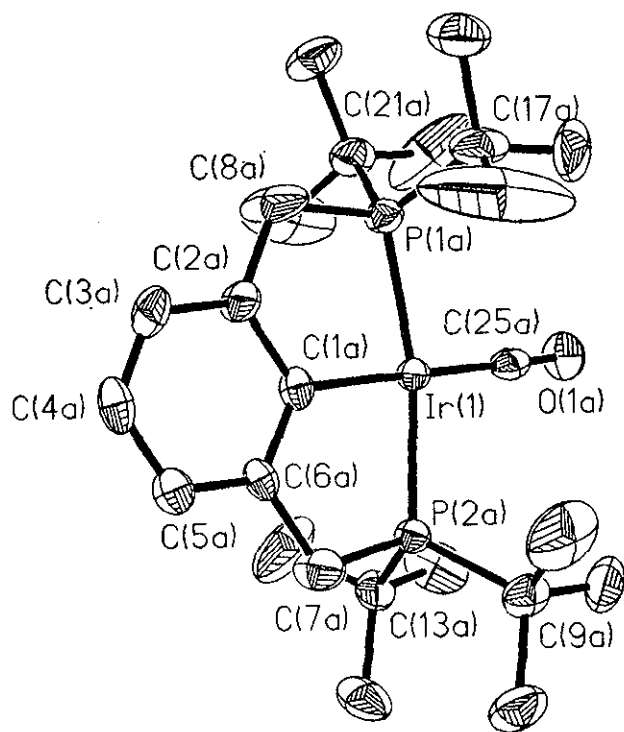
^cTraces of aldehyde were detected in the starting material; as a result, the performance of the catalyst was considerably reduced.

7.3 Hz, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (100.60 MHz, cyclohexane- d_{12}) δ : 197.6 (s, Ir-C-O), 168.8 (s, C-I), 155.3 (vt, $J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, *o*-C), 125.9 (s, *p*-C), 120.3 (vt, $J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, *m*-C), 39.6 (vt, $J_{\text{PC}} = 13.9$ Hz, CH_2P), 36.5 (vt, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{31}P NMR (161.90 MHz, cyclohexane- d_{12}) δ : 82.8 (s). IR (KBr) (cm^{-1}): $\nu_{\text{C=O}} = 1913$ (s). Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{Ir}$ (613.77) (%): C 48.92, H 7.06; found: C 48.96, H 7.01.

Molecular structure determination of (2)

Yellow-orange crystals of 2 that were suitable for X-ray diffraction were obtained from slow evaporation of a pentane solution of the complex. Centering and data collection were performed with a Nicolet P3 diffractometer, graphite monochromator ($\lambda = 0.71073$ Å, Mo $\text{K}\alpha$) at room temperature using a crystal that was mounted on a glass fiber with epoxy. The unit cell was determined from the angular

Fig. 1. Thermal ellipsoid (50% probability) drawing of $\text{Ir}(\text{CO})\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu}_2\text{)}_2\}$ (**2**). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.



coordinates of 25 reflections with 2θ values between 15 and 30° . The diffractometer autoindexing routine found a monoclinic unit cell, which was confirmed by axial photographs.

Three check reflections, monitored every 100 reflections, showed no significant decay. The data were processed using SHELXTL program package (15), and an absorption correction was applied based upon ψ -scans of five reflections. Since the unit cell is triclinic, the space group $P2(1)/n$ was assumed. The iridium was located by Patterson methods and the remainder of the structure was easily developed via a few cycles of least-squares refinement and difference Fourier maps. The unit cell was found to contain two symmetry-independent molecules of **2**. Hydrogen atoms were input at calculated positions, and allowed to ride on the atoms to which they are attached. Two group of thermal parameters were refined for hydrogen atoms, one each for methylene and methyl protons. The final cycle of refinement was carried out on all non-zero data using SHELXL-97 (6) and anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. Crystal data and relevant information are summarized in Table 1.

Results

The catalytic activity of **1** was initially screened using solutions consisting of the saturated alcohol, and the hydrogen acceptor, *tert*-butylethylene (tbe). The orange solutions were sealed in tubes under argon and fully immersed in an oil bath at 200°C for 18 h. The solutions became red upon heat-

ing and gradually change color to yellow-orange during the reaction period. Gas chromatographic analysis of the reaction mixtures showed the substrates were converted to the corresponding dehydrogenated compounds with greater than 99% selectivity. However, only $\approx 1\%$ yields were obtained in preliminary experiments with the neat reaction mixture even upon longer reaction times and increased catalyst loadings. This finding was not unanticipated as dehydrogenation reactions catalyzed by **1** have generally been found to be inhibited at low concentrations of the unsaturated products (11–14, 16). Apparently deactivation of the active catalyst through a coordinative interaction with the carbonyl groups prevents the occurrence of the slower process of catalytic dehydrogenation of aliphatic groups. In support of this hypothesis, 2-hexanone was found to be unreactive with **1** under the conditions employed for the dehydrogenation of the alcohols.

To obtain high yields, it was necessary to dilute the reaction mixtures. A similar strategy has been used to achieve high yields in the catalytic dehydrogenation of secondary amines to imines by **1** (14). Table 2 summarizes the results of the dehydrogenation experiments in which toluene solutions of the alcohols, **1**, and tbe were heated for 3 days at 200°C . The products were characterized by GC–MS analysis of the reaction mixtures. Excellent selectivities and yields were uniformly obtained without regio-restriction on the alcohol functionality. No traces of dehydrogenated products were detected in acceptor-less experiments in which mesitylene solutions of alcohols and **1** were refluxed while passing a stream of argon above the condenser.

The dehydrogenation of 2,5-hexanediol produced an unexpected result. A single product arises upon heating dilute toluene solutions of the diol, **1**, and tbe for 3 days at 200°C . MS and NMR analysis showed the product to be the cyclic ketone, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one. This product can be understood to arise upon dehydrogenation across both of the C–O bonds to produce the hexadione followed by an internal aldol reaction and subsequent dehydrogenation as in the final step of a Robinson annulation reaction (17). We are unaware of any previous reports of the catalytic dehydrogenation of diols resulting in the formation of cyclic unsaturated ketones. To probe the possible synthetic utility of this type of reaction, the dehydrogenation of 2,5-hexanediol was carried out on a preparative scale. Starting with 1.00 mL (81 mmol) of the diol, we were able to isolate 0.73 mL (74 mmol, 91% yield) of 3-methyl-2-cyclopenten-1-one upon work-up using silica gel column chromatography.

The pincer complex does not catalyze the dehydrogenation of methanol to formaldehyde but instead undergoes a stoichiometric reaction with methanol to yield the carbonyl compound $\text{Ir}(\text{CO})\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{P-}i\text{-Bu}_2\text{)}_2\}$ (**2**). The presence of the carbonyl ligand of **2** is clearly indicated by the observation of a signal at 198.23 ppm in its ^{13}C NMR spectrum and strong absorption at 1911.8 cm^{-1} in the IR spectrum of the complex. Although carbonyl complexes commonly result upon the reaction of late transition-metal complexes with alcohols (for example see ref. 18; 19) it is surprising to find this partitioning in the reactivity of **1**. A similar dichotomy was previously observed for $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PMePh}_2)_6]\text{Cl}$ which reacts with KOH in isopropanol

Table 3. Selected bond distances (Å) and angles (°) for Ir(CO){C₆H₃-2,6-(CH₂P-*t*-Bu₂)₂} (2).

Molecule 1		Molecule 2	
Bond lengths			
Ir(1)—C(1A)	2.102(8)	Ir(2)—C(1B)	2.090(9)
Ir(1)—C(25A)	1.873(10)	Ir(2)—C(25B)	1.852(12)
Ir(1)—P(1A)	2.298(2)	Ir(2)—P(1B)	2.304(2)
Ir(1)—P(2A)	2.291(2)	Ir(2)—P(2B)	2.298(2)
C(25A)—O(1A)	1.167(10)	C(25B)—O(1B)	1.127(12)
Bond angles			
C(1A)-Ir(1)-P(2A)	81.800(2)	C(1B)-Ir(2)-P(2B)	82.300(3)
C(1A)-Ir(1)-P(1A)	82.900(2)	C(1B)-Ir(2)-P(1B)	82.400(3)
P(2A)-Ir(1)-P(1A)	164.510(8)	P(2B)-Ir(2)-P(1B)	163.080(9)
C(25A)-Ir(1)-C(1A)	178.100(3)	C(25B)-Ir(2)-C(1B)	179.400(4)
C(25A)-Ir(1)-P(2A)	97.700(3)	C(25B)-Ir(2)-P(2B)	98.300(3)
C(25A)-Ir(1)-P(1A)	97.700(3)	C(25B)-Ir(2)-P(1B)	97.100(3)
O(1A)-C(25A)-Ir(1)	176.800(8)	O(1B)-C(25B)-Ir(2)	175.600(12)

solution to give [cis-Ru₂Cl₃(PMePh₂)₄] but yields RuH₂(CO)(PMePh₂)₃ when the reaction is carried out in ethanol (19).

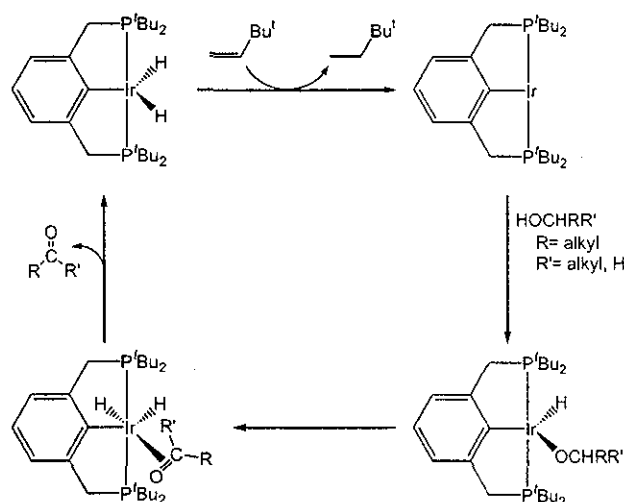
The molecular structure of **2** was determined through a single crystal X-ray diffraction study.² The structure consists of two molecules of **2** in the asymmetric unit. A thermal ellipsoid drawing of one of the molecules with atomic number scheme of the obtained structure is presented in Fig. 1. Selected bond angles and distances are listed in Table 3.

A distorted square-planar coordination geometry can be recognized about the iridium consisting of the tridentate PCP pincer and carbonyl ligands. While the vector between the metalated carbon in the aromatic ring and the carbonyl ligand O(1A)-C(25A)-Ir(1) is a nearly ideal 176.800(8)°, the vector between the two phosphorus atoms (P(2A)-Ir(1)-P(1A), 164.510(8)°), is much more distorted due to the geometric constraints imposed upon establishing the chelating interaction of the PCP ligand. The Ir-P and Ir-metalated C distances are comparable to those observed in similar PCP pincer complexes (12, 20, 21).

Discussion

A plausible mechanism for the catalytic reaction is depicted in Scheme 1.

Alcohols apparently undergo O-H oxidative addition with the 14-electron complex arising upon dehydrogenation of **1** by tbe to give intermediate alkoxy hydride complexes. In support of this hypothesis, the dehydrogenation of **1** in the presence of water produces the analogous hydroxy hydride complex IrH(OH){C₆H₃-2,6-(CH₂P-*t*-Bu₂)₂}, that has been characterized spectroscopically and through a single crystal X-ray structure determination (22). The pincer alkoxide complexes would be expected to undergo the C-H β-elimination reaction that have generally been observed for metal alkoxide complexes (23) to produce η²-aldehyde or ketone

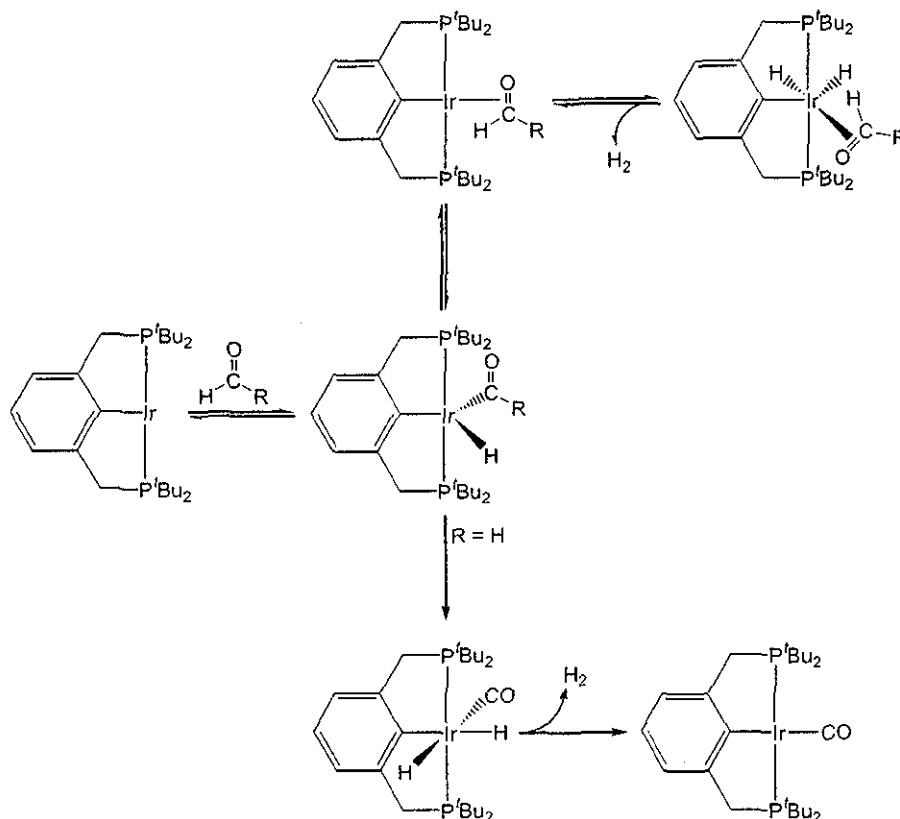
Scheme 1.

complexes. Dissociation of the dehydrogenated product then regenerates **1** and completes the catalytic sequence.

The alternate reaction pathway observed in the case of methanol can be rationalized in terms of the differing reactivities of formyl and acyl complexes. As illustrated in Scheme 2, such intermediates could quite plausibly result from C-H oxidative addition of aldehydes in either: (i) an intermolecular process involving the 14-electron intermediate in the catalytic sequence; (ii) or an intramolecular process involving a 16-electron η²-aldehyde species arising upon reductive elimination of H₂ from the 18-electron, η²-aldehyde, dihydride intermediate in the catalytic sequence. Hydride elimination from a formyl ligand to generate a hydrido carbonyl complex is well known to be much more facile than the corresponding alkyl deinsertion from an acyl

² Copies of material on deposit (tables of crystal data, thermal parameters, bond distances, bond angles, and atomic coordinates for Ir(CO){C₆H₃-2,6-(CH₂P-*t*-Bu₂)₂}) may be purchased from the Depository of Unpublished Data, Document Delivery, CISTI, National Research Council Canada, Ottawa, ON K1A 0S2, Canada (http://www.nrc.ca/cisti/irm/unpub_e.shtml) for information on ordering electronically. Some of this material has also been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. (Fax: 44-1223-336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Scheme 2.



intermediate (24). Thus while all aldehydes are likely to undergo C-H oxidative addition in this catalytic system, subsequent deinsertion to form a carbonyl is competitive with the microreverse, reductive elimination of aldehyde only in the case of the formyl intermediate.

Conclusions

In summary, the PCP pincer complex 1 catalyzes the highly selective dehydrogenation of a variety of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones, respectively. The problem of product inhibition of the catalyst is eliminated by carrying out the dehydrogenation reactions in dilute solutions and dehydrogenated products have been uniformly obtained in nearly quantitative yields. The unusual dehydrogenation and (or) annulation of 2,5-hexanediol to 3-methyl-2-cyclopenten-1-one has been carried out on the preparative scale suggesting that the catalytic conversion of diols to cyclic enones could be utilized in organic synthesis.

Acknowledgements

The support of this research by the U.S. Department of Energy Hydrogen Program is gratefully acknowledged. DWL and ZW are the 1996 and 1999 J.J. Zuckermann fellows.

References

1. M.B. Smith and J. March. *Advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*. 5th ed. John Wiley and Sons, New York. 2001. Chap. 19. pp. 1514–1517.
2. (a) S. Sifniades. *In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th ed. Vol. A 1. Edited by W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J.F. Rounsaville. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany. 1985. pp. 84–85; (b) W. Neier. *In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5th ed. Vol. A 4. Edited by W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J.F. Rounsaville. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany. 1985. p. 477.
3. S.Y.S. Cheng, N. Rajpakse, S. J. Rettig, and B.R. James. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2669 (1994).
4. (a) C. Djerassi. *Org. React. (N.Y.)*, **6**, 207, (1951); (b) K.G. Akamanchi and B.A. Chaudhari. *Tetrahedron Lett.* **38**, 6925 (1997).
5. (a) J. Trocha-Grimshaw and H.B. Henbest. *Chem. Commun.* 544, (1967); (b) Y. Sasson and J. Blum. *Tetrahedron Lett.* 2167 (1971); (c) Y. Sasson and G.L. Rempel. *Can. J. Chem.* **52**, 3825 (1974); (d) H. Imai, T. Nishiguchi, and K. Fukizumi. *J. Org. Chem.* **39**, 1622 (1974); (e) Y. Sasson and J. Blum. *J. Org. Chem.* **40**, 1887 (1975); (f) A.S. Goldman and J. Halpern. *J. Organomet. Chem.* **382**, 237 (1990).
6. (a) J. Trocha-Grimshaw and H.B. Henbest. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 757 (1968); (b) R. Zanella, F. Canziani, R. Ros, and M. Graziani. *J. Organomet. Chem.* **67**, 449 (1975).

7. (a) H.B. Henbest and T.R.B. Mitchell. *J. Chem. Soc. C*, 785 (1970); (b) V.Z. Sharf, K. Freidlin, V.N. Krutii, and G.T. Prokopenko. *Kinet. Catal.* **14**, 518 (1973); (c) M. Gullotti, R. Ugo, and S. Colonna. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2652 (1971); (d) R.A.W. Johnston, A.W. Wilby, and J.D. Entwistle. *Chem. Rev.* **85**, 129 (1985); (e) R. Noyori and H. Takaya. *Acc. Chem. Res.* **23**, 345 (1990); (f) J.E. Bäckvall, R.L. Choudhury, and U. Karlsson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 473 (1991).
8. (a) Y.M.Y. Haddad, H.B. Henbest, J. Husbands, and T.R.B. Mitchell. *Proc. Chem. Soc. London*, 361 (1964); (b) P.A. Browne and D.N. Kirk. *J. Chem. Soc. C*, 1653 (1969); (c) J.C. Orr, M. Mersereau, and A. Sanford. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 162 (1970); (d) G. Zassinovich, G. Mestroni, and S. Gladiali. *Chem. Rev.* **92**, 1051 (1992); (e) R. Noyori and S. Hashiguchi. *Acc. Chem. Res.* **30**, 97 (1997); (f) D.A. Alonso, D. Guijarro, P. Pinho, O. Temme, and P.G. Andersson. *J. Org. Chem.* **63**, 2749 (1998), and refs. therein.
9. (a) H.B. Charman. *J. Chem. Soc. B*, 584 (1970); (b) A. Dobson and S.D. Robinson. *Inorg. Chem.* **16**, 137, 1977; (c) S. Shinoda, T. Kojima, and Y. Saito. *J. Mol. Catal.* **18**, 99 (1983).
10. Y. Lin, D. Ma., and X. Lu. *Tetrahedron Lett.* **28**, 3115 (1987).
11. (a) M. Gupta, C. Hagen, W.C. Kaska, R. Flesher, and C.M. Jensen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2083 (1996); (b) W. Xu, G.P. Rosini, M. Gupta, C.M. Jensen, W.C. Kaska, K. Krough-Jespersen, and A.S. Goldman. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2273 (1997); (c) F. Liu, E.B. Pak, B. Singh, C.M. Jensen, and A.S. Goldman. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4086 (1999).
12. M. Gupta, C. Hagen, W.C. Kaska, R. Cramer, and C.M. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 840 (1997).
13. M. Gupta, W.C. Kaska, and C.M. Jensen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 461 (1997).
14. D. Morales-Morales, W. Chen, and C.M. Jensen. Paper INOR 0572 presented at the 218th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, Louisiana. 1999.
15. G.M. Sheldrick. SHELXL-97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany. 1997.
16. C.M. Jensen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2443 (1999).
17. E.M. Jung. *Tetrahedron*, **32**, 3 (1976).
18. (a) J. Chatt, B.L. Shaw, and A.E. Field. *J. Chem. Soc.* 3466 (1964); (b) J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young, and G. Wilkinson. *J. Chem. Soc. A*, 1711 (1966); (c) M.S. Lupin and B.L. Shaw. *J. Chem. Soc. A*, 741 (1968).
19. R.H. Crabtree and A.J. Pearman. *J. Organomet. Chem.* **157**, 335 (1978).
20. S. Nemch, C.M. Jensen, E. Binamira-Soriaga, and W.C. Kaska. *Organometallics*, **2**, 1442 (1983).
21. D.W. Lee, W.C. Kaska, and C.M. Jensen. *Organometallics*, **17**, 1 (1998).
22. D. Morales-Morales, D.W. Lee, Z. Wang, and C.M. Jensen. *Organometallics*, **21**, 1144 (2001).
23. (a) M.A. Bennett, G.B. Robertson, P.O. Whimp, and T. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3028 (1973); (b) D.P. Arnold, M.A. Bennett, M.S. Bilton, and G.B. Robertson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 111 (1982); (c) H.E. Bryndza, S.A. Kretchmar, and T.H. Tulip. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 977 (1985); (d) H.E. Bryndza, J.C. Calabrese, M. Marsi, D.C. Roe, W. Tam, and J.E. Bercaw. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4805 (1986); (e) O. Blum and D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4582 (1995).
24. R.H. Crabtree. *The organometallic chemistry of the transition metals*. 3rd ed. John Wiley and Sons, New York. 2001. Chap. 12. p. 342.

APÉNDICE II.

Espectros de RMN de ^1H y ^{19}F a temperatura variable de los compuestos bimetálicos

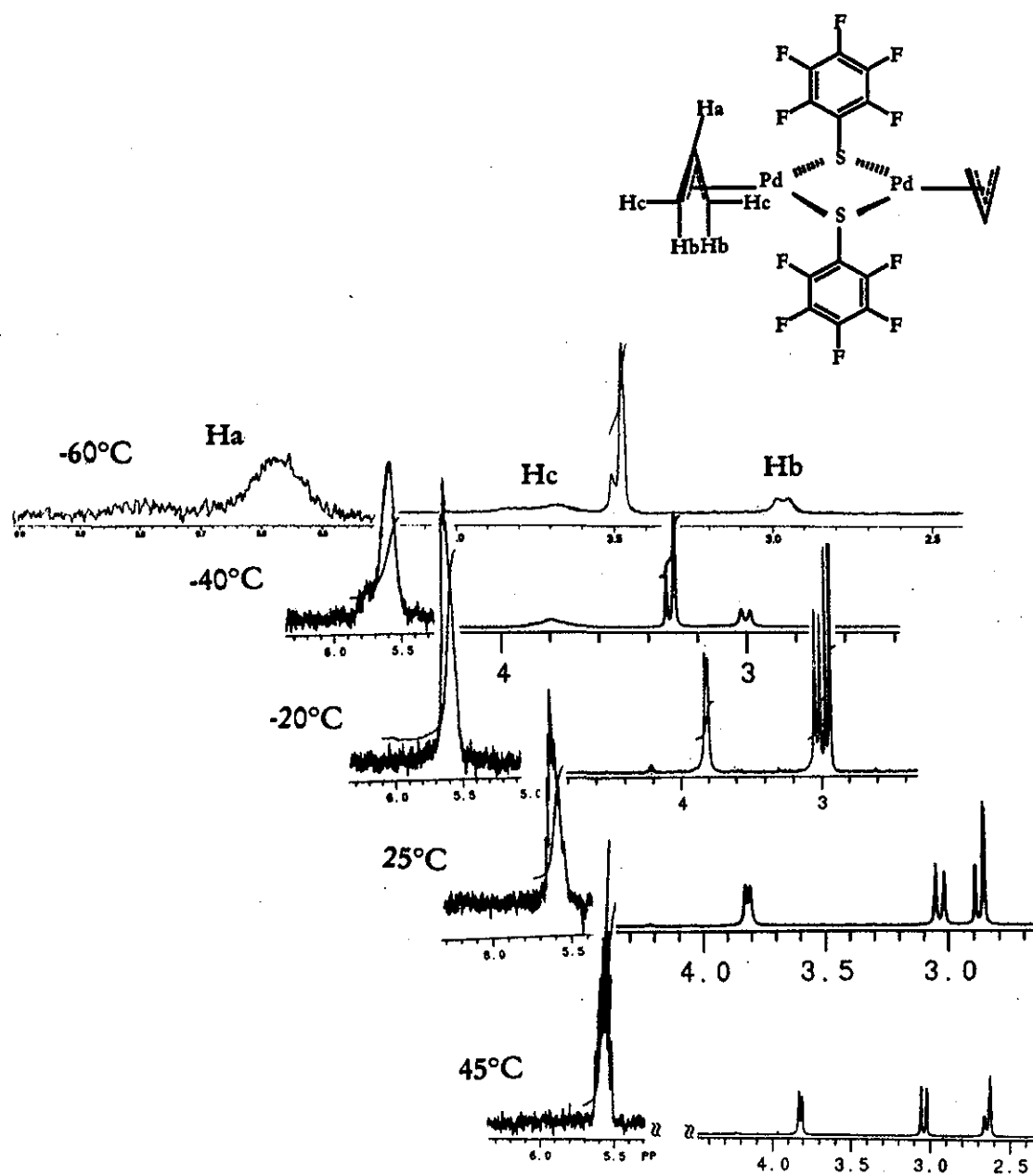


Fig. 39. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (1) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

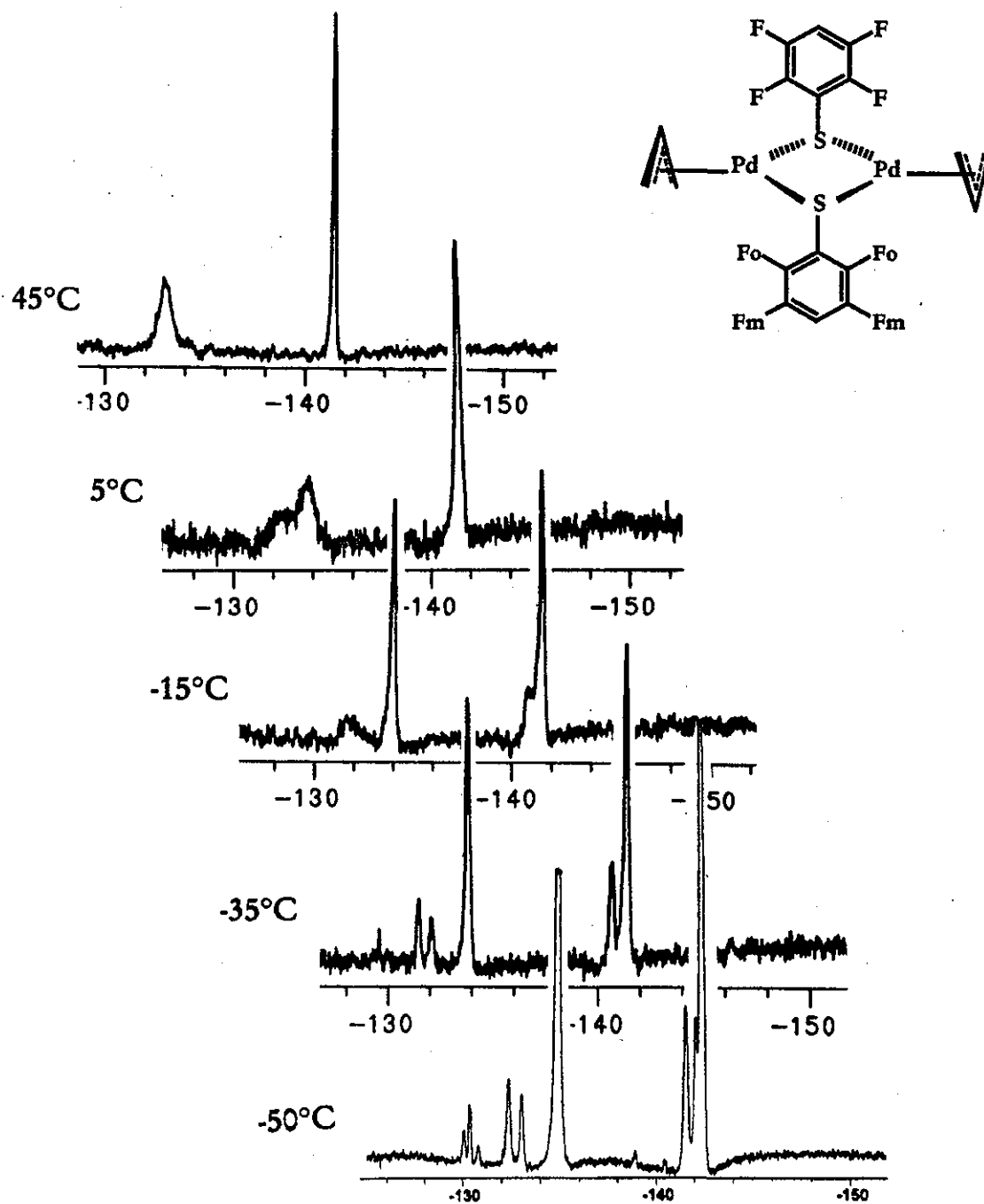


Fig. 40. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ (2) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

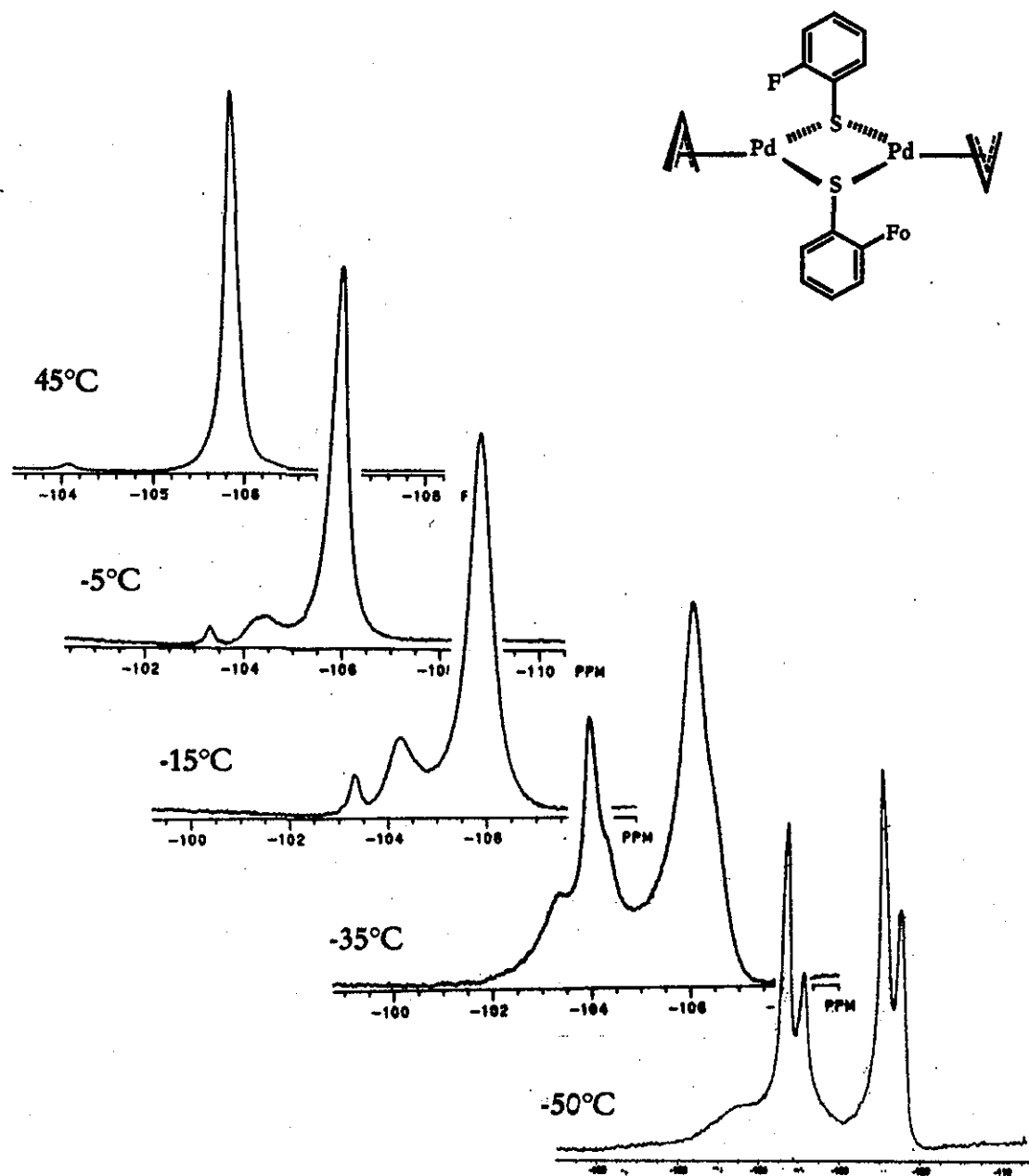


Fig. 41. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}2\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)]_2$ (3) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C].

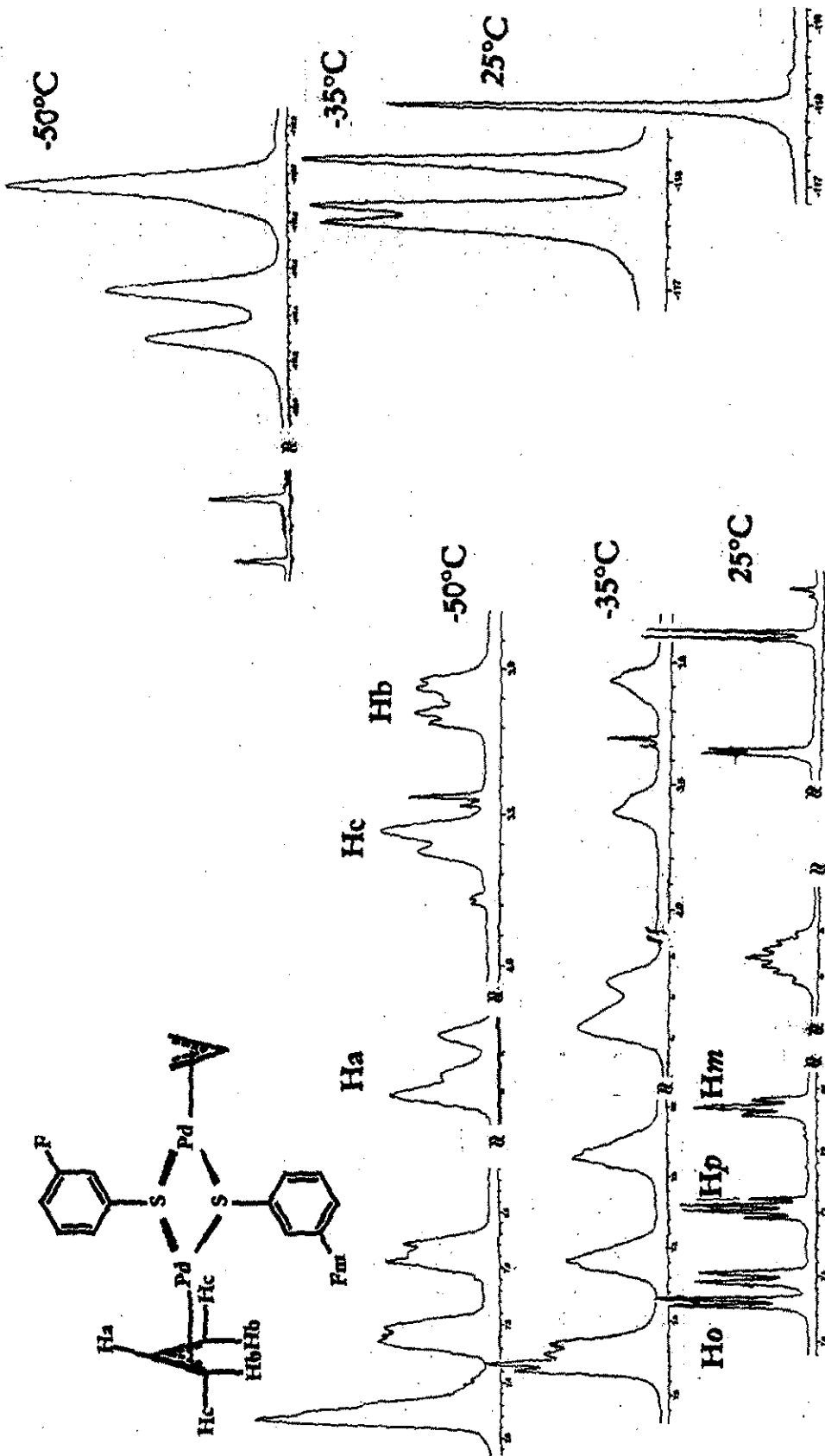


Fig. 42. Espectros de RMN de ^1H y ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}3\text{-SC}_6\text{F}_4)(\eta\text{-}1\text{-C}_6\text{F}_5)]_2$ (4) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $25^\circ\text{C}]$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

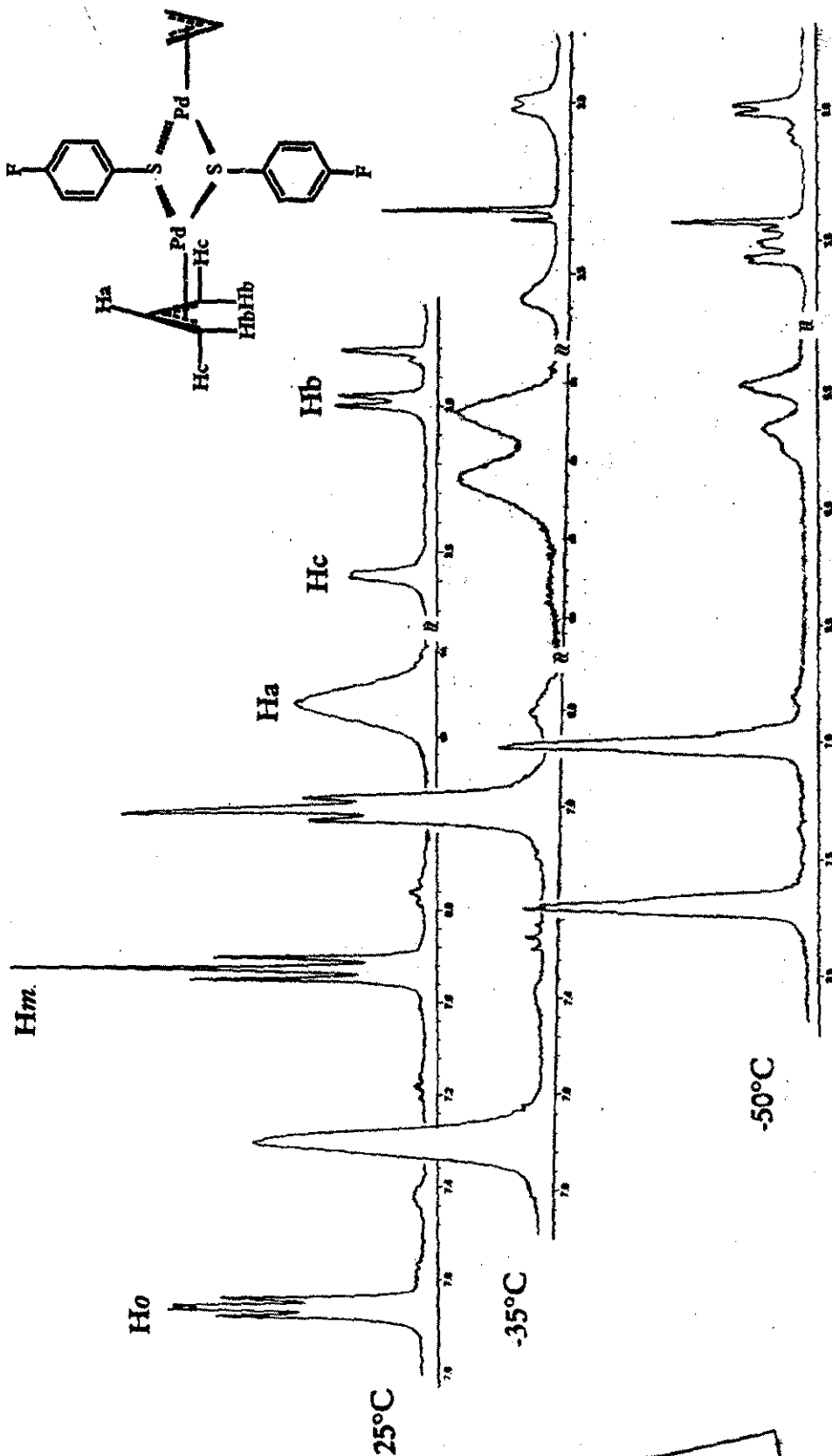


Fig. 43. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta\text{-}^3\text{-C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (5) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 25°C].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

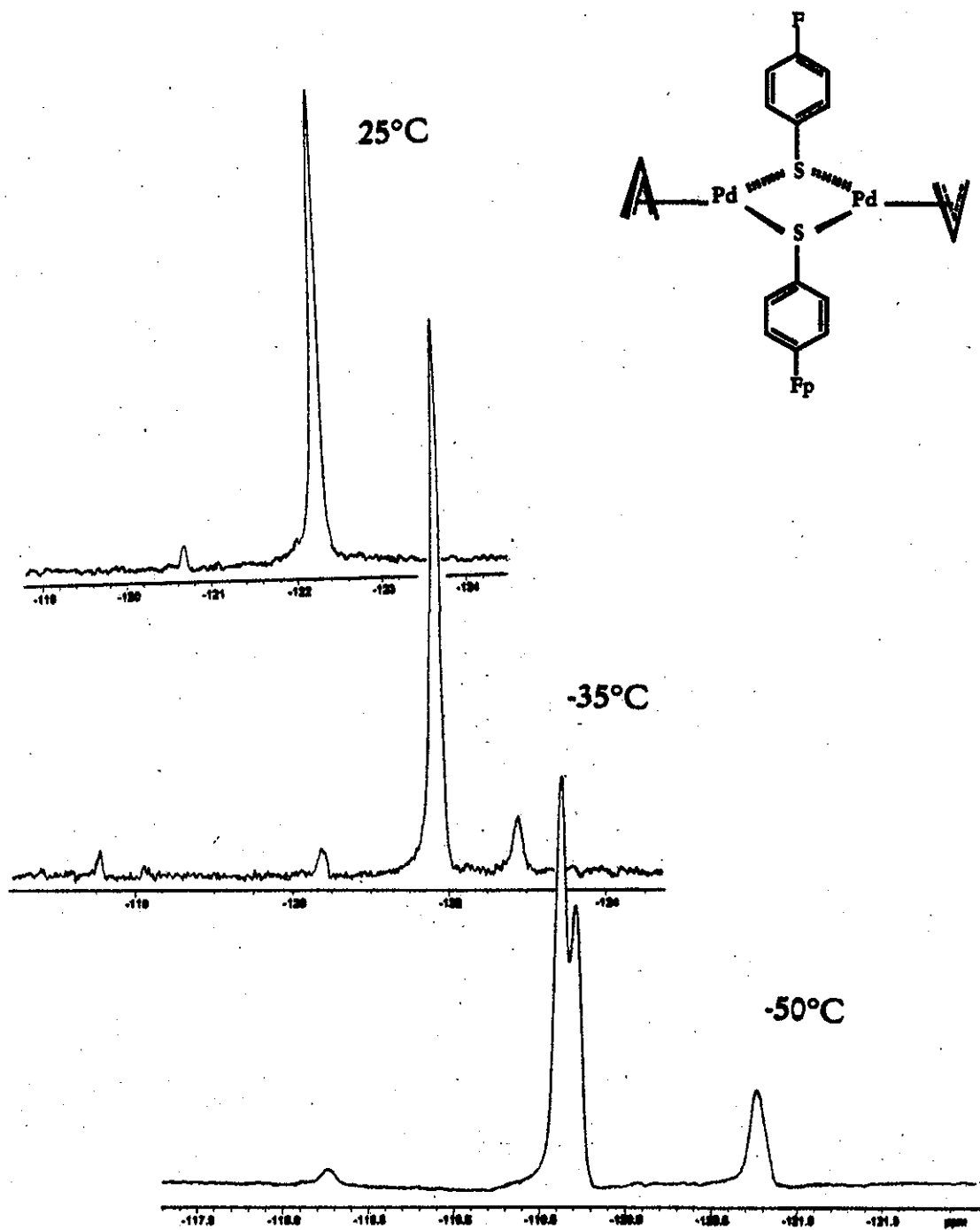


Fig. 44. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (5) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $25^\circ\text{C}]$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

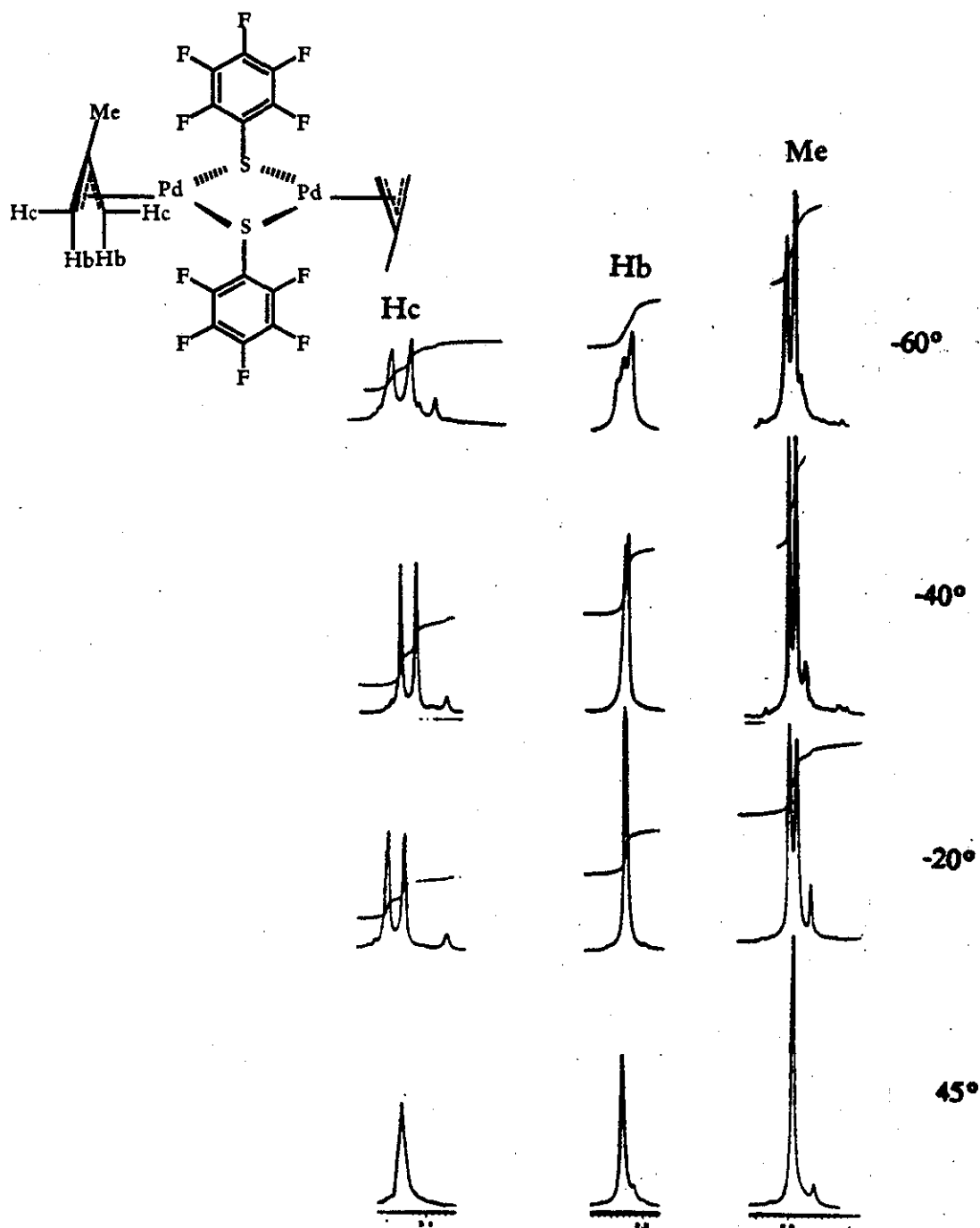


Fig. 45. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (6) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-60$ a $45^\circ\text{C}]$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

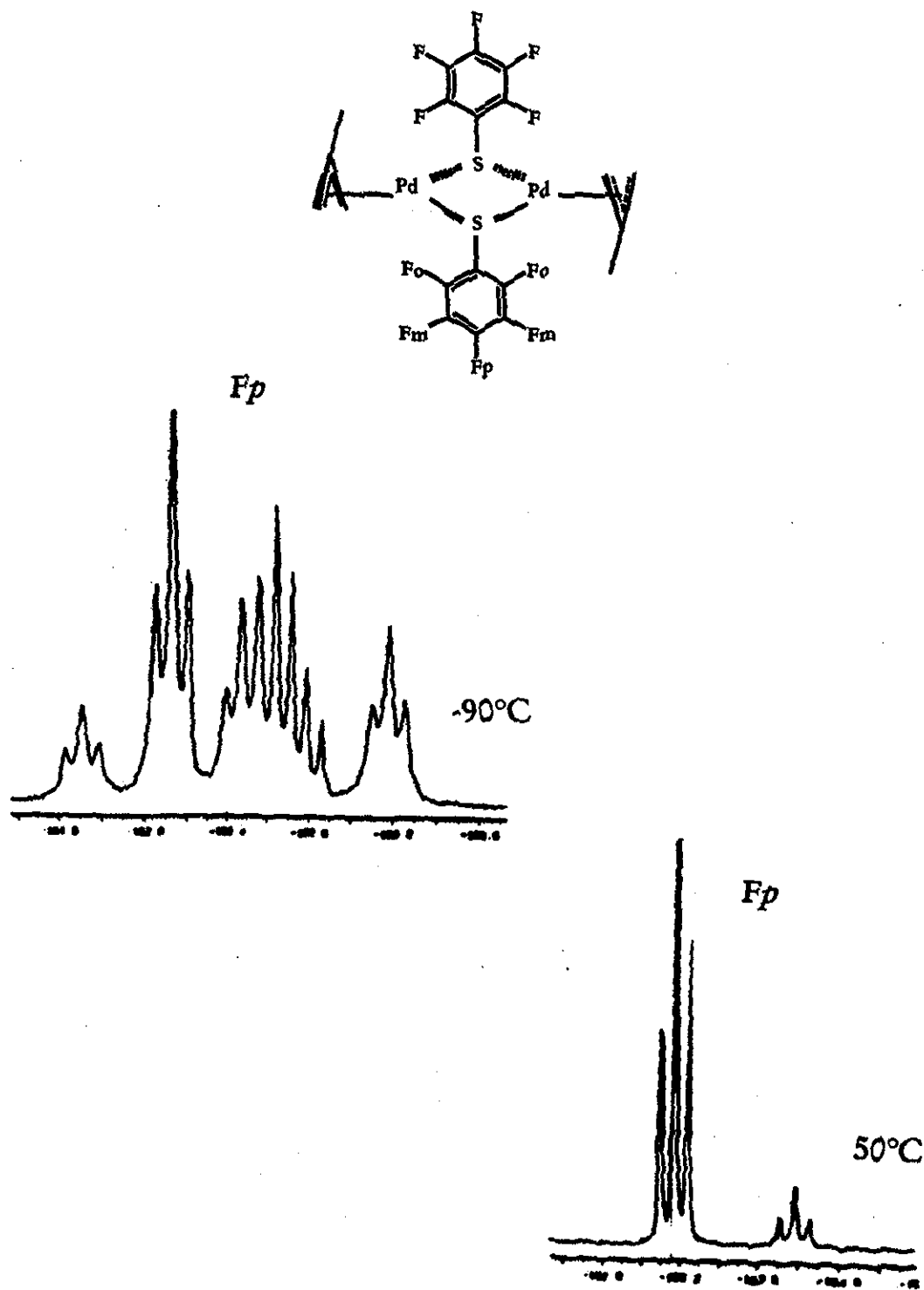


Fig. 46A. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]_2$ (6) en acetona- d_6 a -90 y 50°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

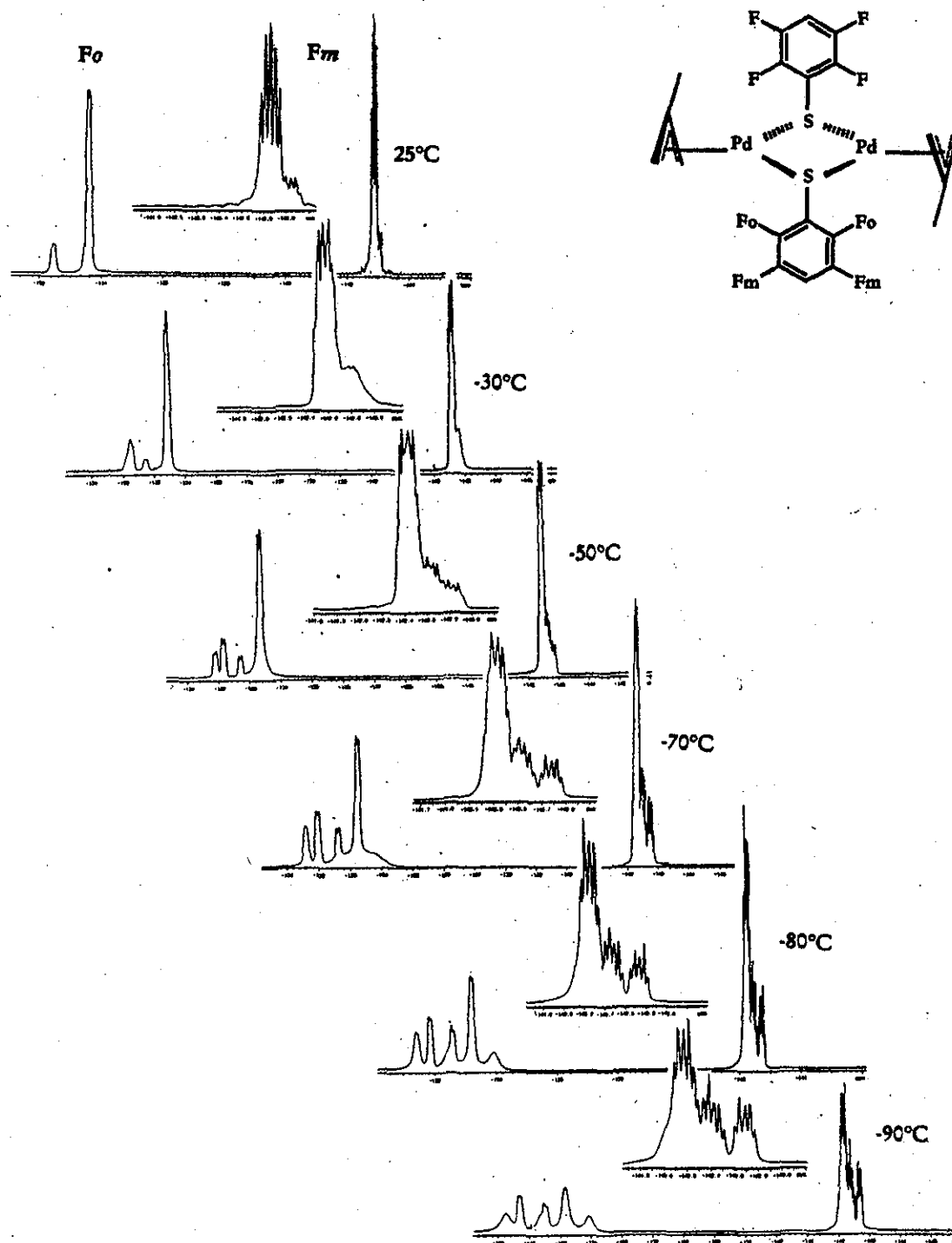


Fig. 46B. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ (6) en acetona- d_6 a - En el intervalo de temperatura [-30-40°C].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

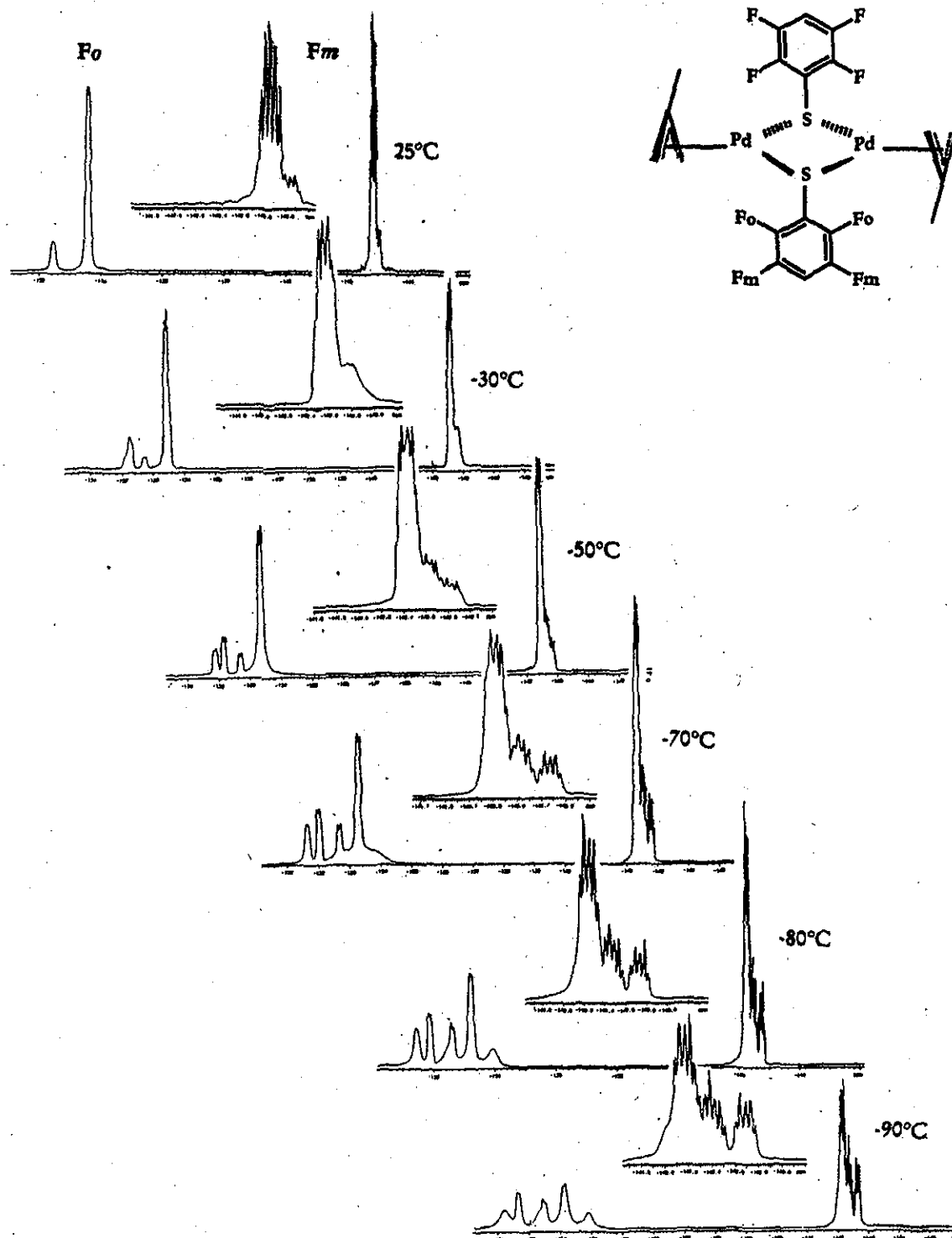


Fig. 47. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)]_2$ (7) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

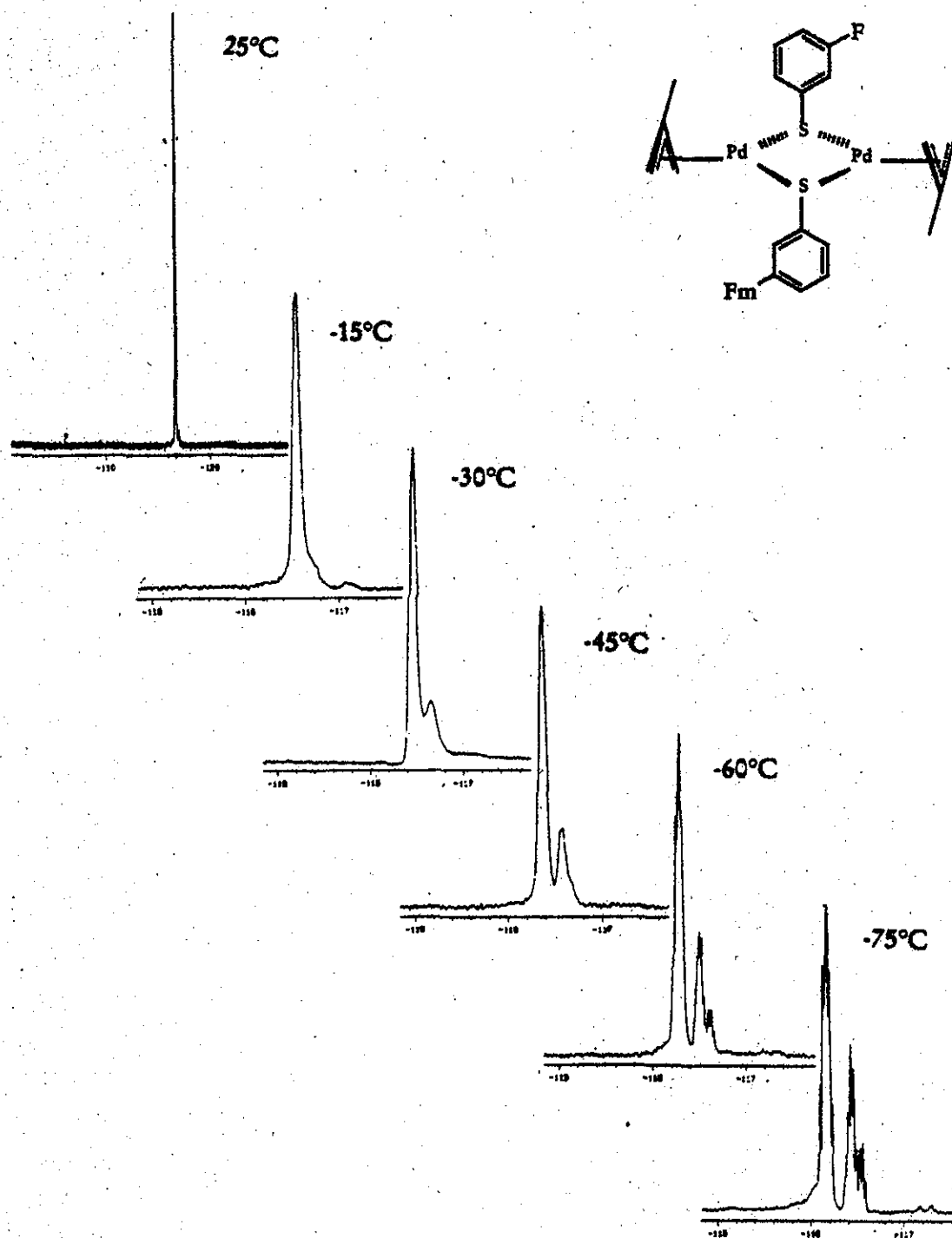


Fig. 48. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}3\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ (9) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura [-50 a 45°C].

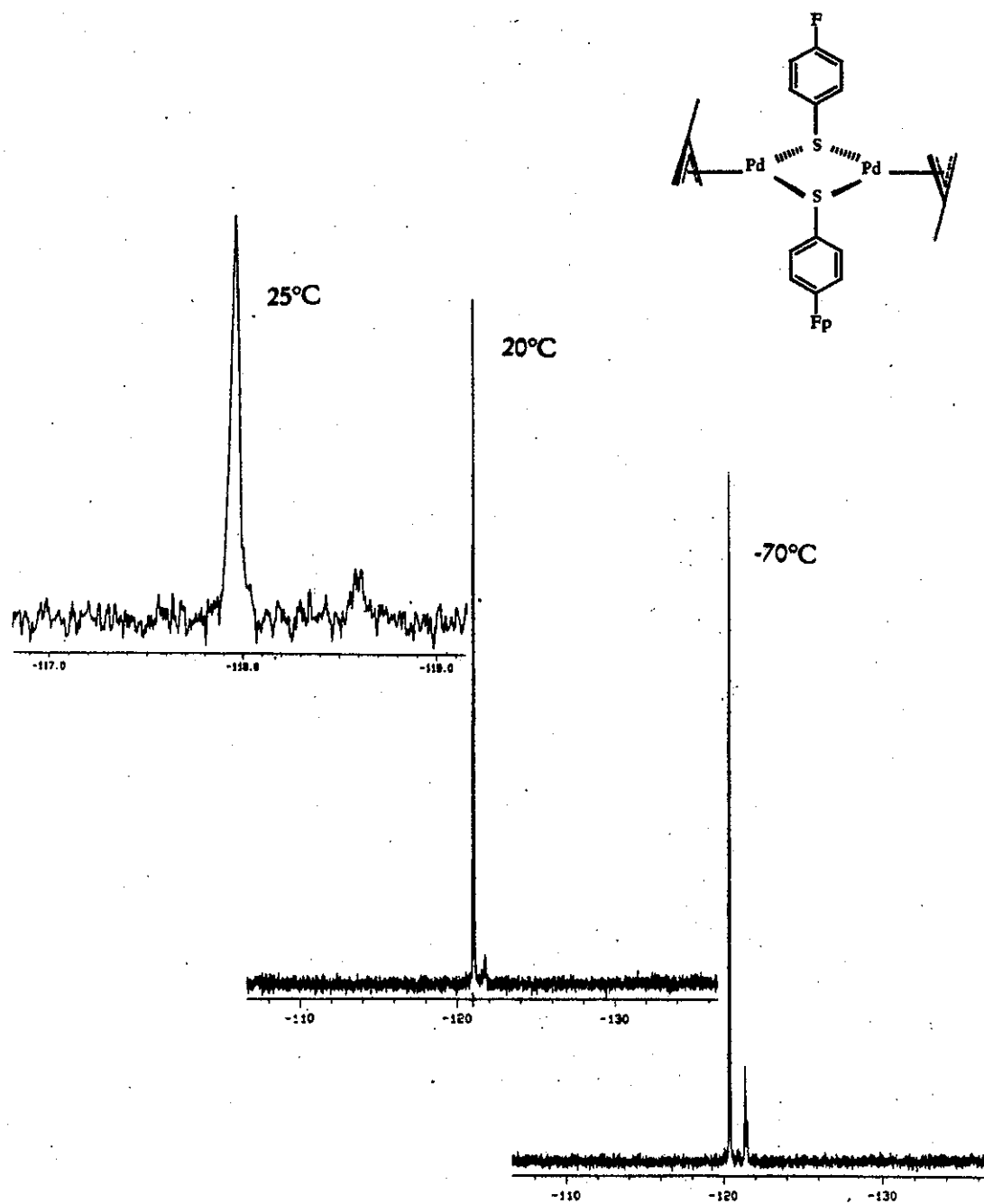


Fig. 49. Espectros de RMN de ^{19}F para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)]_2$ (10) en acetona- d_6 en el intervalo de temperatura $[-50$ a $45^\circ\text{C}]$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE III

Datos de difracción de Rayos-X de los compuestos:

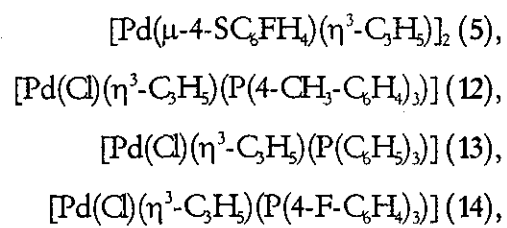


Tabla A.3.1. Colección de los datos para la estructura cristalina del compuesto [Pd(μ -4-SC₆FH₄)(η^3 -C₃H₅)]₂(5).

Datos	Compuesto 5
Difractómetro	Siemens P4/PC
Radiación	Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Voltage y corriente del tubo	50 KV, 30 mA
Temperatura	298 K
Monocromador	Cristal de grafito altamente orientado
Intervalo 2θ	4 - 60°
Tipo de barrido	$\theta/2\theta$
Velocidad de barrido	Velocidad variable, 3 a 60° mn^{-1} in ω
Intervalo de barrido (ω)	0.84° + una separación entre las posiciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$
Medida de referencia	Cristal y contador estacionarios al principio y final del barrido, cada uno por el 25% del total del tiempo de barrido.
Reflecciones estándar	3 medidas cada 97 reflecciones: 1 1 1, 2 1 2, 1 $\bar{1}$ 1
Corrección de los estándares	Mín: 0.99, máx: 1.02
Intervalos de los índices	$-1 \leq h \leq 12$, $-28 \leq k \leq 1$, $-1 \leq l \leq 14$
Reflecciones colectadas	3632
Reflecciones independientes ^(a)	2822 ($R_{\text{int}} = 2.65\%$)
Reflecciones observadas	1919 ($F > 4 \sigma(F)$)
$\langle I/\sigma(I) \rangle$ (todos los datos)	9.24
Corrección por absorción	No se aplicó

Tabla A.3.2. Solución y refinación de los datos de difracción de rayos-X para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]_2(5)$.

Datos	Compuesto 5
Programa empleado	SHELXTL
Estadística de Wilson	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.871$
Solución	Patterson y diferencia en mapas de Fourier
Método de refinamiento	Full matrix least-squares
Cantidad minimizada	$\Sigma[w(F_o - F_c)^2]$
Corrección por extinción	No se aplicó
Átomos de hidrógeno	Riding model, fixed isotropic U
Restricciones ^(d)	None, except for atoms on special positions.
Fórmula de Weighting	Unity
Parámetros refinados	115
Final R índices (obs. Data) ^(b)	$R = 4.24 \%$, $wR = 4.21 \%$
Final R índices (all data) ^(b)	$R = 7.03 \%$, $wR = 6.10 \%$
Goodness-of-fit ^(c)	2.20
Largest and mean Δ/σ	0.001, 0.000
Data-to-parameters ratio	16.7 / 1
Largest difference peak	0.98 e.Å ³
Largest difference hole	- 0.97 e.Å ³

$$(a) R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2} \quad (b). R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}, wR = \frac{\sum \sqrt{w} |F_o - F_c|}{\sum \sqrt{w} |F_o|} \quad (c)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w |F_o - F_c|^2}{m - n}}$$

donde m es el número de reflexiones observadas y n es el número de parámetros refinados

Para R_{int} , las sumatorias internas son sobre todas la reflexiones equivalentes N promedio para dar $\langle F \rangle$, y las sumatorias externas sobre todas las all reflexiones únicas observadas.

Para S , m es el número de reflexiones observadas y n es el número de parámetros refinados. (d) Excepto para los átomos en posiciones especiales.

Tabla A.3.3. Distancias de enlace ($^{\circ}$) para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-}4\text{-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2(5)$.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd(1)-C(2A)	2.100(12)	C(2A)-C(1)# 1	1.356(8)
Pd(1)-C(2B)	2.122(15)	C(2B)-C(1)# 1	1.277(9)
Pd(1)-C(1)# 1	2.149(4)	C(2B)-C(1)	1.277(9)
Pd(1)-C(1)	2.149(4)	C(3)-C(4A)	1.2676
Pd(1)-S(1)	2.3692(11)	C(3)-C(4B)	1.308(9)
Pd(1)-S(1)# 1	2.3692(11)	C(4A)-C(3)# 1	1.268(9)
Pd(1)-Pd(2)	3.2218(7)	C(4B)-C(3)# 1	1.308(9)
Pd(2)-C(4A)	2.052(4)	C(5)-C(6)	1.376(6)
Pd(2)-C(3)	2.130(4)	C(5)-C(10)	1.385(6)
Pd(2)-C(3)# 1	2.130(4)	C(6)-C(7)	1.395(7)
Pd(2)-C(4B)	2.176(16)	C(7)-C(8)	1.365(8)
Pd(2)-S(1)# 1	2.3677(11)	C(8)-C(9)	1.342(9)
Pd(2)-S(1)	2.3677(11)	C(8)-F(1)	1.365(6)
S(1)-C(5)	1.782(5)	C(9)-C(10)	1.381(8)
C(2A)-C(1)	1.356(8)		

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes: # 1 x, -y+1/2, z

Tabla A.3.4. Ángulos de enlace ($^{\circ}$) para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2(5)$.

Enlace	Ángulo	Enlace	Ángulo
C(2A)-Pd(1)-C(2B)	27.6(6)	C(3)-Pd(2)-Pd(1)	140.17(11)
C(2A)-Pd(1)-C(1)# 1	37.2(2)	C(3)# 1-Pd(2)-Pd(1)	140.17(11)
C(2B)-Pd(1)-C(1)# 1	34.8(2)	C(4B)-Pd(2)-Pd(1)	146.4(6)
C(2A)-Pd(1)-C(1)	37.2(2)	S(1)# 1-Pd(2)-Pd(1)	47.17(3)
C(2B)-Pd(1)-C(1)	34.8(2)	S(1)-Pd(2)-Pd(1)	47.17(3)
C(1)# 1-Pd(1)-C(1)	66.9(2)	C(5)-S(1)-Pd(2)	111.35(14)
C(2A)-Pd(1)-S(1)	134.29(15)	C(5)-S(1)-Pd(1)	112.10(14)
C(2B)-Pd(1)-S(1)	137.94(9)	Pd(2)-S(1)-Pd(1)	85.71(4)
C(1)# 1-Pd(1)-S(1)	171.34(12)	C(1)-C(2A)-C(1)# 1	121.7(11)
C(1)-Pd(1)-S(1)	104.88(12)	C(1)-C(2A)-Pd(1)	73.4(5)
C(2A)-Pd(1)-S(1)# 1	134.29(15)	C(1)# 1-C(2A)-Pd(1)	73.4(5)
C(2B)-Pd(1)-S(1)# 1	137.94(9)	C(1)# 1-C(2B)-C(1)	136.0(19)
C(1)# 1-Pd(1)-S(1)# 1	104.88(12)	C(1)# 1-C(2B)-Pd(1)	73.8(7)
C(1)-Pd(1)-S(1)# 1	171.34(12)	C(1)-C(2B)-Pd(1)	73.8(7)
S(1)-Pd(1)-S(1)# 1	83.25(5)	C(2B)-C(1)-C(2A)	44.8(10)
C(2A)-Pd(1)-Pd(2)	176.4(4)	C(2B)-C(1)-Pd(1)	71.4(7)
C(2B)-Pd(1)-Pd(2)	148.9(7)	C(2A)-C(1)-Pd(1)	69.4(5)
C(1)# 1-Pd(1)-Pd(2)	141.23(12)	C(4A)-C(3)-C(4B)	36.5(10)
C(1)-Pd(1)-Pd(2)	141.23(12)	C(4A)-C(3)-Pd(2)	69.02(11)
S(1)-Pd(1)-Pd(2)	47.12(3)	C(4B)-C(3)-Pd(2)	74.2(7)
S(1)# 1-Pd(1)-Pd(2)	47.12(3)	C(3)-C(4A)-C(3)# 1	138.08(15)
C(4A)-Pd(2)-C(3)	35.23(6)	C(3)-C(4A)-Pd(2)	75.75(13)
C(4A)-Pd(2)-C(3)# 1	35.2(2)	C(3)# 1-C(4A)-Pd(2)	75.7
C(3)-Pd(2)-C(3)# 1	67.5(2)	C(3)-C(4B)-C(3)# 1	129.8(15)
C(4A)-Pd(2)-C(4B)	21.8(6)	C(3)-C(4B)-Pd(2)	70.4(7)
C(3)-Pd(2)-C(4B)	35.3(2)	C(3)# 1-C(4B)-Pd(2)	70.4(7)
C(3)# 1-Pd(2)-C(4B)	35.3(2)	C(6)-C(5)-C(10)	118.7(4)
C(4A)-Pd(2)-S(1)# 1	136.80(13)	C(6)-C(5)-S(1)	123.6(3)
C(3)-Pd(2)-S(1)# 1	171.96(12)	C(10)-C(5)-S(1)	117.7(4)
C(3)# 1-Pd(2)-S(1)# 1	104.55(13)	C(5)-C(6)-C(7)	120.5(4)
C(4B)-Pd(2)-S(1)# 1	137.54(11)	C(8)-C(7)-C(6)	118.4(5)
C(4A)-Pd(2)-S(1)	136.78(14)	C(9)-C(8)-F(1)	119.1(5)
C(3)-Pd(2)-S(1)	104.55(12)	C(9)-C(8)-C(7)	122.5(5)
C(3)# 1-Pd(2)-S(1)	171.96(12)	F(1)-C(8)-C(7)	118.5(6)
C(4B)-Pd(2)-S(1)	137.54(12)	C(8)-C(9)-C(10)	119.2(5)
S(1)# 1-Pd(2)-S(1)	83.31(5)	C(9)-C(10)-C(5)	120.6(5)
C(4A)-Pd(2)-Pd(1)	168.21(13)		

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes: # 1 x, -y+1/2, z

Tabla A.3.5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2(5)$.

Átomo	X	Y	Z	$U(eq)$
Pd(1)	1335(1)	2500	2738(1)	41(1)
Pd(2)	2235(1)	2500	5820(1)	45(1)
S(1)	1000(1)	3262(1)	4463(1)	47(1)
C(2A)	889(16)	2500	701(11)	49(3)
C(2B)	2000(30)	2500	727(14)	79(5)
C(1)	1552(5)	3074(2)	975(3)	69(1)
C(3)	3417(5)	3074(2)	7216(3)	99(2)
C(4A)	3244(5)	2500(2)	7637(3)	92(7)
C(4B)	4030(20)	2500	7250(20)	95(8)
C(5)	2090(5)	3972(2)	4226(4)	45(1)
C(6)	3262(5)	4006(2)	3360(4)	54(1)
C(7)	4011(6)	4589(3)	3164(5)	63(1)
C(8)	3559(7)	5121(2)	3857(6)	67(1)
C(9)	2440(7)	5100(3)	4729(7)	79(2)
C(10)	1698(6)	4523(2)	4925(5)	64(1)
F(1)	4280(5)	5694(2)	3656(4)	101(1)

El equivalente isotrópico U está definido como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij}

Tabla A.3.6. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2(5)$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	47(1)	38(1)	40(1)	0	-6(1)	0
Pd(2)	50(1)	50(1)	34(1)	0	1(1)	0
S(1)	52(1)	43(1)	47(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
C(2A)	42(7)	76(10)	31(6)	0	-3(6)	0
C(2B)	115(17)	81(12)	42(8)	0	10(10)	0
C(1)	95(4)	65(3)	48(2)	13(2)	7(3)	2(3)
C(3)	124(6)	96(5)	75(4)	-13(4)	-47(4)	-17(5)
C(4A)	84(15)	113(18)	80(14)	0	-53(13)	0
C(4B)	68(13)	140(20)	79(13)	0	-55(11)	0
C(5)	54(2)	39(2)	43(2)	-4(2)	-3(2)	6(2)
C(6)	62(3)	50(2)	51(2)	-8(2)	-1(2)	5(2)
C(7)	62(3)	65(3)	63(3)	-4(3)	4(2)	-9(3)
C(8)	84(4)	46(3)	71(3)	0(3)	-13(3)	-8(3)
C(9)	105(4)	42(3)	90(4)	-19(3)	18(4)	-3(3)
C(10)	76(3)	47(3)	69(3)	-16(2)	12(3)	3(2)
F(1)	129(3)	56(2)	119(3)	5(2)	2(3)	-34(2)

El "anisotropic displacement factor exponent" toma la forma: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

Tabla A.3.7. Coordenadas atómicas de los átomos H ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto $[\text{Pd}(\mu\text{-4-SC}_6\text{FH}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2(5)$.

Átomo	x	y	z	U(eq.)
H(2A)	-35	2500	297	80
H(2B)	2909	2500	293	80
H(1A1)	2476	3086	1379	80
H(1A2)	1068	3458	764	80
H(1B1)	650	3122	1407	80
H(1B2)	2087	3438	719	80
H(3A1)	3195	3425	7757	80
H(3A2)	3766	3143	6363	80
H(3B1)	2393	3118	7216	80
H(3B2)	4016	3440	7215	80
H(4A)	2891	2500	8500	80
H(4B)	5058	2500	7253	80
H(6)	3542	3624	2882	80
H(7)	4828	4621	2561	80
H(9)	2168	5486	5198	80
H(10)	911	4496	5560	80

Tabla A.3.8. Características de los cristales del compuesto [Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-F-C₆H₄)₃)](14).

Datos	Compuesto 14
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₇ F ₃ PClPd
Color	Amarillo
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Celda unitaria: <i>a</i> =	10.666 (1) Å
<i>b</i> =	14.122 (1) Å
<i>c</i> =	14.018 (1) Å
β =	114.08 (2)°
Volúmen	2043 (1) Å ³
<i>Z</i>	4
Peso molecular	499.19
Densidad (calc.)	11.62 g.cm ⁻³
<i>F</i> (000)	992

Tabla A.3.9. Colección de los datos para las estructuras cristalinas del compuesto [Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-F-C₆H₄)₃)](14).

Datos	Compuesto 14
Difractómetro	CAD4-Enraf-Nonius
Ausencias sistemáticas	H01, l=2n+1, 0k0, k=2n+1
Radiación	Mo-K α (λ =0.71069 Å)
Coefficiente de absorción lineal.	11.33 cm ⁻¹
Temperatura	298 K
Tipo de barrido	$\theta/2\theta$
Intervalo de barrido (ω)	0.63 + 0.63 tg θ
Límites de θ	1-25 °
Octants collected	0, 12; 0, 16; -16, 16
Datos colectados	3965
Datos únicos colectados.	3587
Datos únicos usados	3022 (F) ² > 3 σ (Fo) ²
R (int.)	6.29
Decaimiento	<1%
Corrección por absorción.	DIFABS (min.=0.97, max.=1.02)

Tabla A.3.10. Solución y refinación de los datos de difracción de rayos-X para el compuesto [Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-F-C₆H₄)₃)](14).

Datos	Compuesto 14
R	0.029
R _w	0.030
Goodness-of-fit <i>s</i>	2.95
Largest and mean Δ/σ	0.002, 0.000
Data-to-parameters ratio	5.6 / 1
Largest difference peak ($\Delta\rho$ min.)	0.71 e.Å ⁻³
Largest difference hole ($\Delta\rho$ max.)	- 0.43 e.Å ⁻³

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$R_w = \frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum wF_o^2}^{1/2}, \quad w=1.0$$

$$wR = \frac{\sum \sqrt{w}|F_o - F_c|}{\sum \sqrt{w}|F_o|}$$

Tabla A.3.11. Longitudes de enlace (Å) para el compuesto [Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-CH₃-C₆H₄)₃)](12).

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Pd(1)-Cl(1)	2.358(1)	Pd(1)-P(1)	2.312(1)
Pd(1)-C(1)	2.117(6)	Pd(1)-C(2)	2.153(6)
Pd(1)-C(3)	2.213(6)	Pd(1)-C(11)	1.822(4)
Pd(1)-C(21)	1.826(4)	Pd(1)-C(31)	1.831(4)
C(1)-C(2)	1.390(1)	C(2)-C(3)	1.370(1)
C(11)-C(12)	1.383(6)	C(11)-C(16)	1.368(6)
C(12)-C(13)	1.369(7)	C(13)-C(14)	1.369(7)
C(14)-C(15)	1.374(7)	C(14)-C(17)	1.505(8)
C(15)-C(16)	1.376(7)	C(21)-C(22)	1.397(6)
C(21)-C(26)	1.374(6)	C(22)-C(23)	1.388(7)
C(23)-C(24)	1.377(7)	C(24)-C(25)	1.381(6)
C(24)-C(27)	1.499(7)	C(25)-C(26)	1.380(7)
C(31)-C(32)	1.385(6)	C(31)-C(36)	1.387(6)
C(32)-C(33)	1.382(7)	C(33)-C(34)	1.382(7)
C(34)-C(35)	1.383(7)	C(34)-C(37)	1.510(7)
C(35)-C(36)	1.386(6)		

Tabla A.3.12. Ángulos de enlace (°) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)](12)$.

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Cl(1)-Pd(1)-P(1)	101.96(4)	Cl(1)-Pd(1)-C(1)	161.3(2)
P(1)-Pd(1)-C(1)	96.6(2)	Cl(1)-Pd(1)-C(2)	125.4(2)
P(1)-Pd(1)-C(2)	129.6(2)	C(1)-Pd(1)-C(2)	38.0(3)
Cl(1)-Pd(1)-C(3)	93.4(2)	P(1)-Pd(1)-C(3)	164.5(2)
C(1)-Pd(1)-C(3)	67.9(3)	C(2)-Pd(1)-C(3)	36.6(3)
Pd(1)-P(1)-C(11)	109.5(1)	Pd(1)-P(1)-C(21)	122.1(1)
C(11)-Pd(1)-C(21)	103.2(2)	Pd(1)-P(1)-C(31)	114.5(1)
C(11)-Pd(1)-C(31)	103.8(2)	C(21)-Pd(1)-C(31)	101.7(2)
Pd(1)-C(1)-C(2)	72.4(4)	Pd(1)-C(2)-C(1)	69.6(4)
Pd(1)-C(2)-C(3)	74.1(4)	C(1)-C(2)-C(3)	122.1(7)
Pd(1)-C(3)-C(2)	69.3(4)	P(1)-C(11)-C(12)	118.5(3)
P(1)-C(11)-C(16)	123.6(3)	C(12)-C(11)-C(16)	117.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(5)	C(12)-C(13)-C(14)	122.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	116.5(4)	C(13)-C(14)-C(17)	121.3(5)
C(15)-C(14)-C(17)	122.2(5)	C(14)-C(15)-C(16)	122.1(5)
C(11)-C(16)-C(15)	120.6(4)	P(1)-C(21)-C(22)	120.7(3)
P(1)-C(21)-C(26)	121.5(3)	C(22)-C(21)-C(26)	117.7(4)
C(21)-C(22)-C(23)	119.7(4)	C(22)-C(23)-C(24)	122.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)	117.4(4)	C(23)-C(24)-C(27)	122.5(5)
C(25)-C(24)-C(27)	120.2(5)	C(24)-C(25)-C(26)	121.0(5)
C(21)-C(26)-C(25)	122.0(4)	P(1)-C(31)-C(32)	118.4(3)
P(1)-C(31)-C(36)	123.3(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.3(4)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(5)	C(32)-C(33)-C(34)	120.8(5)
C(33)-C(34)-C(35)	118.6(4)	C(33)-C(34)-C(37)	121.1(6)
C(35)-C(34)-C(37)	120.3(5)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(5)
C(31)-C(36)-C(35)	120.7(4)		

Tabla A.3.13. Coordenadas atómicas y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente (\AA^2) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)](12)$.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq v)	Occ
Pd(1)	0.49633(4)	0.06071(4)	0.70153(3)	0.0496	1.0000
Cl(1)	0.34410(2)	-0.05990(1)	0.74600(1)	0.0686	1.0000
P(1)	0.35730(1)	0.26420(1)	0.77770(1)	0.0433	1.0000
C(1)	0.67910(7)	0.11100(1)	0.64440(8)	0.0854	1.0000
C(2)	0.68310(7)	0.04000(1)	0.56960(7)	0.0864	1.0000
C(3)	0.67270(6)	-0.09300(8)	0.62020(7)	0.0804	1.0000
C(11)	0.24460(4)	0.39720(4)	0.65920(4)	0.0439	1.0000
C(12)	0.30430(5)	0.44230(6)	0.53640(5)	0.0610	1.0000
C(13)	0.22570(6)	0.56120(7)	0.44610(5)	0.0667	1.0000
C(14)	0.08580(5)	0.63780(5)	0.47120(4)	0.0565	1.0000
C(15)	0.02710(5)	0.58950(6)	0.59300(5)	0.0637	1.0000
C(16)	0.10470(5)	0.47200(5)	0.68590(4)	0.0551	1.0000
C(17)	0.00130(9)	0.76660(7)	0.36970(7)	0.0812	1.0000
C(21)	0.23490(4)	0.22100(4)	0.92050(4)	0.0445	1.0000
C(22)	0.16630(5)	0.12690(5)	0.95280(4)	0.0545	1.0000
C(23)	0.06620(6)	0.11720(6)	1.05680(5)	0.0600	1.0000
C(24)	0.03110(5)	0.19760(5)	1.13080(4)	0.0539	1.0000
C(25)	0.09920(6)	0.29070(6)	1.09760(5)	0.0646	1.0000
C(26)	0.19960(6)	0.30090(6)	0.99490(5)	0.0603	1.0000
C(27)	-0.07610(7)	0.18640(8)	1.24390(7)	0.0765	1.0000
C(31)	0.45500(4)	0.32700(4)	0.80830(4)	0.0448	1.0000
C(32)	0.56130(5)	0.23650(5)	0.88640(4)	0.0565	1.0000
C(33)	0.63700(6)	0.29180(6)	0.91440(5)	0.0608	1.0000
C(34)	0.60880(5)	0.43890(6)	0.86490(4)	0.0554	1.0000
C(35)	0.50190(5)	0.52990(6)	0.78770(5)	0.0578	1.0000
C(36)	0.42610(5)	0.47470(5)	0.75920(4)	0.0523	1.0000
C(37)	0.69430(8)	0.49900(1)	0.89150(7)	0.0793	1.0000

Tabla A.3.14. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico (\AA^2) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)](12)$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	0.0488(2)	0.0486(2)	0.0496(2)	-0.0183(2)	-0.0078(1)	-0.0145(2)
Cl(1)	0.0860(9)	0.0702(8)	0.0762(8)	-0.0353(7)	0.0017(7)	-0.0423(7)
P(1)	0.0473(6)	0.0431(6)	0.0411(6)	-0.0119(5)	-0.0042(5)	-0.0211(5)
C(1)	0.0610(4)	0.1320(7)	0.1170(6)	-0.0730(6)	0.0180(4)	-0.0480(4)
C(2)	0.0590(4)	0.1250(7)	0.0980(5)	-0.0600(5)	0.0200(4)	-0.0320(4)
C(3)	0.0600(4)	0.0850(4)	0.1200(6)	-0.0650(4)	0.0100(3)	-0.0070(3)
C(11)	0.0460(2)	0.0450(2)	0.0410(2)	-0.0110(2)	-0.0070(2)	-0.0190(2)
C(12)	0.0520(3)	0.0750(4)	0.0440(3)	-0.0130(2)	-0.0000(2)	-0.0120(3)
C(13)	0.0700(4)	0.0820(4)	0.0420(3)	-0.0110(3)	-0.0000(2)	-0.0260(3)
C(14)	0.0630(3)	0.0520(3)	0.0560(3)	-0.0130(2)	-0.0170(2)	-0.0200(2)
C(15)	0.0510(3)	0.0630(3)	0.0670(3)	-0.0220(3)	-0.0050(3)	-0.0110(2)
C(16)	0.0520(3)	0.0580(3)	0.0480(3)	-0.0150(2)	-0.0020(2)	-0.0190(2)
C(17)	0.0970(5)	0.0650(4)	0.0820(4)	-0.0080(4)	-0.0420(4)	-0.0160(4)
C(21)	0.0510(2)	0.0450(2)	0.0390(2)	-0.0100(2)	-0.0060(2)	-0.0220(2)
C(22)	0.0660(3)	0.0540(3)	0.0550(3)	-0.0220(2)	0.0020(2)	-0.0330(2)
C(23)	0.0700(3)	0.0620(3)	0.0710(3)	-0.0240(2)	0.0080(3)	-0.0430(3)
C(24)	0.0510(3)	0.0530(3)	0.0540(3)	-0.0150(2)	0.0010(2)	-0.0230(2)
C(25)	0.0870(4)	0.0790(4)	0.0600(3)	-0.0350(3)	0.0120(3)	-0.0510(3)
C(26)	0.0910(4)	0.0850(4)	0.0570(3)	-0.0360(3)	0.0190(3)	-0.0630(3)
C(27)	0.0790(4)	0.0920(5)	0.0830(4)	-0.0410(4)	0.0260(3)	-0.0500(4)
C(31)	0.0480(2)	0.0480(2)	0.0420(2)	-0.0120(2)	-0.0030(2)	-0.0240(2)
C(32)	0.0710(3)	0.0570(3)	0.0510(3)	-0.0050(2)	-0.0160(2)	-0.0350(3)
C(33)	0.0710(3)	0.0760(3)	0.0490(3)	-0.0120(2)	-0.0130(2)	-0.0390(3)
C(34)	0.0650(3)	0.0800(3)	0.0480(3)	-0.0280(2)	0.0120(2)	-0.0460(3)
C(35)	0.0640(3)	0.0560(3)	0.0660(3)	-0.0240(2)	0.0060(2)	-0.0340(3)
C(36)	0.0510(3)	0.0500(3)	0.0570(3)	-0.0180(2)	-0.0040(2)	-0.0220(2)
C(37)	0.0870(5)	0.0129(7)	0.0920(5)	-0.0620(5)	0.0140(4)	0.0700(5)

Tabla A.3.15. Longitudes de enlace (Å) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)](13)$.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Pd(1)-Cl(1)	2.3644(9)	Pd(1)-P(1)	2.3055(8)
Pd(1)-C(1)	2.1990(4)	Pd(1)-C(2)	2.1520(4)
Pd(1)-C(3)	2.113(4)	C(1)-C(2)	1.3410(4)
C(2)-C(3)	1.3640(7)	C(11)-C(12)	1.3810(4)
C(11)-C(16)	1.3840(4)	C(12)-C(13)	1.3820(5)
C(13)-C(14)	1.3660(6)	C(14)-C(15)	1.3680(6)
C(15)-C(16)	1.3840(5)	C(21)-C(22)	1.3870(4)
C(21)-C(26)	1.3900(4)	C(22)-C(23)	1.3770(5)
C(23)-C(24)	1.3680(6)	C(24)-C(25)	1.3630(6)
C(25)-C(26)	1.3830(5)	C(31)-C(32)	1.3860(4)
C(31)-C(36)	1.3920(4)	C(32)-C(33)	1.3960(5)
C(33)-C(34)	1.3650(5)	C(34)-C(35)	1.3740(5)
C(35)-C(36)	1.3730(5)		

Tabla A.3.16. Ángulos de enlace (°) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (13).

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Cl(1)-Pd(1)-P(1)	99.25(3)	Cl(1)-Pd(1)-C(1)	96.9(1)
P(1)-Pd(1)-C(1)	163.7(1)	Cl(1)-Pd(1)-C(2)	128.4(1)
P(1)-Pd(1)-C(2)	128.6(1)	C(1)-Pd(1)-C(2)	35.9(2)
Cl(1)-Pd(1)-C(3)	164.0(1)	P(1)-Pd(1)-C(3)	96.7(1)
C(1)-Pd(1)-C(3)	67.1(2)	C(2)-Pd(1)-C(3)	37.3(2)
Pd(1)-C(1)-C(2)	70.1(2)	Pd(1)-C(2)-C(1)	74.0(3)
Pd(1)-C(2)-C(3)	69.8(2)	C(1)-C(2)-C(3)	123.8(5)
Pd(1)-C(3)-C(2)	72.9(3)	C(12)-C(11)-C(16)	118.8(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.5(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119.5(4)
C(11)-C(16)-C(15)	120.6(3)	C(22)-C(21)-C(26)	118.5(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.7(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.5(4)
C(21)-C(26)-C(25)	120.0(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.0(3)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(3)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(3)	C(34)-C(35)-C(36)	119.7(3)
C(31)-C(36)-C(35)	121.5(3)		

Tabla A.3.17. Coordenadas atómicas y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente (\AA^2) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)](13)$.

Átomo	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U(eq_v)</i>	<i>O_{cc}</i>
Pd(1)	0.18270(3)	0.13201(1)	0.47776(2)	0.0368	1.0000
Cl(1)	0.04960(1)	0.24021(5)	0.46591(9)	0.0566	1.0000
P(1)	0.08162(8)	0.08228(4)	0.29104(7)	0.0341	1.0000
C(1)	0.31930(5)	0.15290(3)	0.65740(4)	0.0636	1.0000
C(2)	0.38640(5)	0.10820(3)	0.59160(4)	0.0680	1.0000
C(3)	0.32640(5)	0.04680(3)	0.53710(5)	0.0668	1.0000
C(11)	0.13570(3)	0.13480(2)	0.16790(3)	0.0356	1.0000
C(12)	0.06240(4)	0.13370(2)	0.04800(3)	0.0501	1.0000
C(13)	0.11280(5)	0.17250(2)	-0.04170(4)	0.0614	1.0000
C(14)	0.23520(5)	0.21240(2)	-0.01210(4)	0.0619	1.0000
C(15)	0.30940(5)	0.21420(2)	0.10620(4)	0.0603	1.0000
C(16)	0.25880(4)	0.17600(2)	0.19660(3)	0.0482	1.0000
C(21)	-0.11190(3)	0.07330(2)	0.24700(3)	0.0376	1.0000
C(22)	-0.17530(4)	0.01920(2)	0.16910(3)	0.0485	1.0000
C(23)	-0.32190(4)	0.01570(2)	0.13400(4)	0.0562	1.0000
C(24)	-0.40690(4)	0.06590(3)	0.17590(4)	0.0580	1.0000
C(25)	-0.34690(4)	0.11910(2)	0.25340(4)	0.0579	1.0000
C(26)	-0.19980(4)	0.12330(2)	0.29000(3)	0.0478	1.0000
C(31)	0.14500(3)	-0.00870(2)	0.27050(3)	0.0352	1.0000
C(32)	0.22830(3)	-0.02610(2)	0.18430(3)	0.0429	1.0000
C(33)	0.28710(4)	-0.09500(2)	0.18290(4)	0.0517	1.0000
C(34)	0.26400(4)	-0.14540(2)	0.26680(4)	0.0507	1.0000
C(35)	0.17850(4)	-0.12950(2)	0.35070(3)	0.0528	1.0000
C(36)	0.12070(4)	-0.06190(2)	0.35280(3)	0.0478	1.0000

Tabla A.3.18. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico (\AA^2) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (13).

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	0.0378(1)	0.0373(1)	0.0355(1)	-0.0015(1)	0.00703(9)	-0.0020(1)
Cl(1)	0.0586(5)	0.0424(5)	0.0760(6)	-0.0126(4)	0.00710(5)	0.0047(4)
P(1)	0.0313(4)	0.0354(4)	0.0367(4)	-0.0018(3)	0.00800(3)	-0.0008(3)
C(1)	0.0810(3)	0.0700(3)	0.0460(2)	-0.0040(2)	-0.00900(2)	-0.0040(2)
C(2)	0.0760(3)	0.0760(3)	0.0680(3)	-0.0050(2)	-0.0310(2)	0.0160(2)
C(3)	0.0660(3)	0.0640(3)	0.0720(3)	-0.0020(2)	-0.0080(2)	0.0130(2)
C(11)	0.0350(1)	0.0330(2)	0.0410(2)	0.0010(1)	0.0110(1)	0.0030(1)
C(12)	0.0510(2)	0.0540(2)	0.0450(2)	-0.0010(2)	0.0060(2)	-0.0030(2)
C(13)	0.0770(3)	0.0760(3)	0.0400(2)	0.0100(2)	0.0060(2)	0.0030(2)
C(14)	0.0880(3)	0.0610(3)	0.0600(3)	0.0170(2)	0.0310(2)	-0.0080(2)
C(15)	0.0680(3)	0.0610(3)	0.0690(3)	0.0080(2)	0.0210(2)	-0.0220(2)
C(16)	0.0470(2)	0.0540(2)	0.0470(2)	0.0000(2)	0.0110(2)	-0.0100(2)
C(21)	0.0340(2)	0.0420(2)	0.0390(2)	0.0010(1)	0.0090(1)	-0.0040(1)
C(22)	0.0430(2)	0.0540(2)	0.0510(2)	-0.0100(2)	0.0100(2)	-0.0050(2)
C(23)	0.0500(2)	0.0700(3)	0.0560(2)	-0.0110(2)	0.0020(2)	-0.0170(2)
C(24)	0.0320(2)	0.0850(3)	0.0710(3)	-0.0010(2)	0.0040(2)	-0.0060(2)
C(25)	0.0350(2)	0.0680(3)	0.0860(3)	-0.0070(2)	0.0110(2)	0.0080(2)
C(26)	0.0410(2)	0.0480(2)	0.0570(2)	-0.0080(2)	0.0110(2)	-0.0010(2)
C(31)	0.0350(2)	0.0340(2)	0.0380(2)	-0.0020(1)	0.0080(1)	-0.0020(1)
C(32)	0.0440(2)	0.0430(2)	0.0440(2)	0.0010(1)	0.0120(1)	0.0020(1)
C(33)	0.0490(2)	0.0540(2)	0.0620(2)	-0.0090(2)	0.0190(2)	0.0080(2)
C(34)	0.0600(2)	0.0350(2)	0.0620(2)	-0.0020(2)	0.0020(2)	0.0070(2)
C(35)	0.0720(2)	0.0420(2)	0.0490(2)	0.0040(2)	0.0100(2)	-0.0050(2)
C(36)	0.00600(2)	0.0430(2)	0.0470(2)	-0.0010(2)	0.0200(2)	-0.0020(2)

Tabla A.3.19. Longitudes de enlace (Å) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)](14)$.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Pd(1)-Cl(1)	2.356(1)	Pd(1)-P(1)	2.304(1)
Pd(1)-C(1)	2.206(8)	Pd(1)-C(2)	2.170(1)
Pd(1)-C(20)	2.152(9)	Pd(1)-C(3)	2.112(7)
F(3)-C(14)	1.358(5)	F(4)-C(24)	1.355(5)
F(5)-C(34)	1.356(5)	C(1)-C(2)	1.160(2)
C(1)-C(20)	1.360(1)	C(2)-C(20)	1.000(1)
C(2)-C(3)	1.430(2)	C(20)-C(3)	1.340(1)
C(11)-C(12)	1.385(5)	C(11)-C(16)	1.379(5)
C(12)-C(13)	1.380(6)	C(13)-C(14)	1.360(6)
C(14)-C(15)	1.354(7)	C(15)-C(16)	1.386(6)
C(21)-C(22)	1.383(5)	C(21)-C(26)	1.384(6)
C(22)-C(23)	1.384(6)	C(23)-C(24)	1.359(7)
C(24)-C(25)	1.355(7)	C(25)-C(26)	1.381(6)
C(31)-C(32)	1.398(5)	C(31)-C(36)	1.370(5)
C(32)-C(33)	1.381(6)	C(33)-C(34)	1.356(7)
C(34)-C(35)	1.365(6)	C(35)-C(36)	1.376(6)

Tabla A.3.20. Ángulos de enlace (°) para el compuesto [Pd(Cl)(η^3 -C₃H₅)(P(4-F-C₆H₄)₃)](14).

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
Cl(1)-Pd(1)-P(1)	101.02(4)	Cl(1)-Pd(1)-C(1)	97.9(3)
P(1)-Pd(1)-C(1)	161.1(3)	Cl(1)-Pd(1)-C(2)	126.9(4)
P(1)-Pd(1)-C(2)	130.7(4)	C(1)-Pd(1)-C(2)	30.8(5)
Cl(1)-Pd(1)-C(20)	128.2(3)	P(1)-Pd(1)-C(20)	126.8(3)
C(1)-Pd(1)-C(20)	36.4(4)	C(2)-Pd(1)-C(20)	26.8(4)
Cl(1)-Pd(1)-C(3)	164.4(2)	P(1)-Pd(1)-C(3)	94.3(2)
C(1)-Pd(1)-C(3)	66.8(4)	C(2)-Pd(1)-C(3)	39.1(4)
C(20)-Pd(1)-C(3)	36.7(3)	Pd(1)-C(1)-C(2)	73.0(8)
Pd(1)-C(1)-C(20)	69.6(5)	C(2)-C(1)-C(20)	46.0(8)
Pd(1)-C(2)-C(1)	76.2(8)	Pd(1)-C(2)-C(20)	75.4(9)
C(1)-C(2)-C(20)	77.6(12)	Pd(1)-C(2)-C(3)	68.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)	132.5(12)	C(20)-C(2)-C(3)	64.0(10)
Pd(1)-C(20)-C(1)	73.9(5)	Pd(1)-C(20)-C(2)	77.7(10)
C(1)-C(20)-C(2)	56.4(10)	Pd(1)-C(20)-C(3)	70.0(5)
C(1)-C(20)-C(3)	123.1(9)	C(2)-C(20)-C(3)	73.8(11)
Pd(1)-C(3)-C(2)	72.7(6)	Pd(1)-C(3)-C(20)	73.3(5)
C(2)-C(3)-C(20)	42.2(7)	C(12)-C(11)-C(16)	118.7(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.8(4)	C(12)-C(13)-C(14)	118.3(4)
F(3)-C(14)-C(13)	118.5(4)	F(3)-C(14)-C(15)	118.3(4)
C(13)-C(14)-C(15)	123.2(4)	C(14)-C(15)-C(16)	118.1(4)
C(11)-C(16)-C(15)	120.9(4)	C(22)-C(21)-C(26)	118.2(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120.9(4)	C(22)-C(23)-C(24)	118.7(4)
F(4)-C(24)-C(23)	118.7(4)	F(4)-C(24)-C(25)	119.0(4)
C(23)-C(24)-C(25)	122.4(4)	C(24)-C(25)-C(26)	118.7(4)
C(21)-C(26)-C(25)	121.1(4)	C(32)-C(31)-C(36)	117.9(4)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(4)	C(32)-C(33)-C(34)	118.4(4)
F(5)-C(34)-C(33)	118.9(4)	F(5)-C(34)-C(35)	118.4(4)
C(33)-C(34)-C(35)	122.7(4)	C(34)-C(35)-C(36)	118.1(4)
C(31)-C(36)-C(35)	122.0(4)		

Tabla A.3.21. Coordenadas atómicas y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente (\AA^2) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)](14)$.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	$U(\text{eqv})$	Occ
Pd(1)	0.68036(3)	0.04977(2)	0.49613(2)	0.0408	1.0000
Cl(1)	0.66720(1)	-0.10949(8)	0.44451(9)	0.0688	1.0000
P(1)	0.64949(9)	0.12720(7)	0.34731(7)	0.0379	1.0000
F(3)	1.15050(3)	0.19740(2)	0.25170(2)	0.0779	1.0000
F(4)	0.32080(3)	-0.0665(2)	-0.00170(2)	0.0777	1.0000
F(5)	0.42960(3)	0.50610(2)	0.38490(2)	0.0754	1.0000
C(1)	0.71110(8)	0.02430(8)	0.65570(6)	0.0797	1.0000
C(2)*	0.67700(1)	0.10200(1)	0.64100(1)	0.0250(3)	0.2351
C(20)*	0.77060(9)	0.10610(7)	0.63970(7)	0.0980(2)	0.7649
C(3)	0.70950(7)	0.17550(6)	0.58050(5)	0.0809	1.0000
C(11)	0.80240(3)	0.14680(3)	0.31460(3)	0.0406	1.0000
C(12)	0.80760(4)	0.17200(3)	0.22020(3)	0.0480	1.0000
C(13)	0.92480(4)	0.18920(3)	0.19860(4)	0.0525	1.0000
C(14)	1.03840(4)	0.18080(3)	0.27250(4)	0.0556	1.0000
C(15)	1.03490(4)	0.15570(4)	0.36570(4)	0.0631	1.0000
C(16)	0.91680(4)	0.13800(3)	0.38650(3)	0.0537	1.0000
C(21)	0.54700(3)	0.07210(3)	0.23770(3)	0.0397	1.0000
C(22)	0.43950(4)	0.11550(3)	0.17760(3)	0.0556	1.0000
C(23)	0.36310(5)	0.06880(4)	0.09690(4)	0.0650	1.0000
C(24)	0.39610(4)	-0.02060(4)	0.07710(3)	0.0539	1.0000
C(25)	0.50100(5)	-0.06560(3)	0.13360(3)	0.0584	1.0000
C(26)	0.57700(4)	-0.01880(3)	0.21410(3)	0.0524	1.0000
C(31)	0.58170(3)	0.24540(3)	0.35060(3)	0.0412	1.0000
C(32)	0.47240(4)	0.25390(3)	0.38790(4)	0.0543	1.0000
C(33)	0.42050(5)	0.34160(4)	0.39880(4)	0.0607	1.0000
C(35)	0.58500(5)	0.41460(3)	0.33600(4)	0.0604	1.0000
C(36)	0.63440(4)	0.32670(3)	0.32420(4)	0.0531	1.0000

* Estos átomos sólo fueron refinados isotrópicamente debido a problemas de desorden.

Tabla A.3.22. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico (\AA^2) para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)](14)$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	0.0402(2)	0.0422(2)	0.0400(2)	0.0009(1)	0.0100(1)	-0.0012(1)
Cl(1)	0.1110(1)	0.0440(6)	0.0635(7)	0.0010(5)	-0.0005(7)	-0.0096(6)
P(1)	0.0359(5)	0.0370(5)	0.0420(5)	-0.0002(4)	0.0116(4)	0.0006(4)
F(3)	0.0530(2)	0.1030(2)	0.1290(3)	0.0340(2)	0.0430(2)	-0.0030(2)
F(4)	0.0880(2)	0.1060(2)	0.0630(2)	-0.0270(2)	0.0110(1)	-0.0380(2)
F(5)	0.0980(2)	0.0560(2)	0.1010(2)	-0.0070(2)	0.0270(2)	0.03100(2)
C(2)	0.1030(7)	0.1110(7)	0.0480(3)	0.01100(3)	0.0220(4)	-0.0100(5)
C(3)	0.1030(6)	0.0890(4)	0.0630(4)	-0.0250(3)	0.0040(2)	0.0120(5)
C(11)	0.0380(2)	0.0370(2)	0.0500(2)	-0.0010(2)	0.0130(2)	0.0030(2)
C(12)	0.0470(2)	0.0490(2)	0.0510(2)	0.0070(2)	0.0160(2)	0.0050(2)
C(13)	0.0560(3)	0.0540(3)	0.0660(3)	0.0140(2)	0.0320(2)	0.0070(2)
C(14)	0.0470(2)	0.0530(3)	0.0880(3)	0.0140(2)	0.0310(2)	0.0010(2)
C(15)	0.0400(3)	0.0850(4)	0.0720(3)	0.0080(3)	0.0090(2)	0.0000(2)
C(16)	0.0450(2)	0.0700(3)	0.0520(2)	0.0100(2)	0.0150(2)	0.0020(2)
C(21)	0.0390(2)	0.0440(2)	0.0400(2)	0.0020(2)	0.0150(2)	-0.0050(2)
C(22)	0.0540(3)	0.0530(3)	0.0580(3)	-0.0050(2)	0.0050(2)	0.0040(2)
C(23)	0.0520(3)	0.0780(4)	0.0640(3)	-0.0050(3)	-0.0050(2)	-0.0000(2)
C(24)	0.0580(3)	0.0740(3)	0.0450(2)	-0.0080(2)	0.0160(2)	-0.0270(2)
C(25)	0.0080(3)	0.0540(3)	0.0550(3)	-0.0140(2)	0.0260(2)	-0.0110(2)
C(26)	0.0600(3)	0.0500(2)	0.0500(2)	-0.0000(2)	0.0170(2)	0.0040(2)
C(31)	0.0380(2)	0.0420(2)	0.0440(2)	-0.0020(1)	0.0110(2)	0.0010(2)
C(32)	0.0550(3)	0.0530(3)	0.0700(3)	0.0070(2)	0.0310(2)	0.0070(2)
C(33)	0.0640(3)	0.0670(3)	0.0680(3)	0.0020(2)	0.0300(2)	0.0180(2)
C(34)	0.0640(3)	0.0460(2)	0.0590(3)	-0.0070(2)	0.0110(2)	0.0180(2)
C(35)	0.0630(3)	0.0390(2)	0.0970(2)	0.0000(2)	0.0270(3)	-0.0020(2)
C(36)	0.0470(2)	0.0430(2)	0.0840(3)	-0.0040(2)	0.0240(2)	-0.0040(2)