

00550  
13



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**NUEVOS LIGANTES TIOÉTER-FOSFINA PARA  
CATÁLISIS BIFÁSICA EN MEDIO FLUORADO**

**TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS**

**PRESENTA  
I.Q. PAOLA BEATRIZ GONZÁLEZ AGUIRRE**



TUTOR: ERIKA MARTIN ARIETA

2003

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO

<b>PRESIDENTE</b>	<b>DR. HUGO TORRENS MIQUEL.</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DRA. MARÍA DE JESÚS ROSALES HOZ.</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>DRA. MARÍA DE LOS ANGELES PAZ SANDOVAL.</b>
<b>PRIMER SUPLENTE</b>	<b>DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ.</b>
<b>SEGUNDO SUPLENTE</b>	<b>DR. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL.</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado,  
Facultad de Química, UNAM.**

**Asesora:**



**DRA. ERIKA MARTIN ARRIETA**

**Sustentante:**



**I.Q. PAOLA BEATRIZ GONZÁLEZ AGUIRRE**

**TESIS CON  
FALLA EN ORIGEN**

## AGRADECIMIENTOS

- ☞ Al CONACyT por el financiamiento otorgado a través del proyecto (34982-E) y la beca otorgada para mis estudios de Maestría.
- ☞ A la UNAM por el apoyo económico canalizado por la DGEP.
- ☞ A la Facultad de Química de la UNAM.
- ☞ A la USAI de la Facultad de Química, UNAM, por los servicios de análisis químico.
- ☞ A la Dra. Erika Martin, por proporcionar todo el apoyo requerido para desarrollar esta tesis.
- ☞ A la Q. Carmen Baena del laboratorio central de la SHCP.
- ☞ A los miembros del H. Jurado por sus valiosas apreciaciones y comentarios, acerca del trabajo.
- ☞ Al Q. Ruy F. Cervantes por el apoyo de tantos años.
- ☞ A la Dra. Laura Gasque por creer en mí y poner en mis manos a los alumnos del primer semestre.
- ☞ A los médicos, terapeutas físicos y ocupacionales del Centro Nacional de Rehabilitación.
- ☞ A todas las manos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Este trabajo esta dedicado a todas las MUJERES, y es un clamor de justicia por las mujeres asesinadas en Cd. Juárez ¡NI UNA MUERTA MÁS!**

0

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
¿Por qué sistemas bifásicos fluorados en catálisis?	1
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
1.1 Un poco acerca de la catálisis...	4
1.2 De la catálisis bifásica en medio fluorado (CBF)	6
1.3 ¿Qué es necesario para una catálisis en medio fluorado?	7
1.4 ¿Cómo se lleva a cabo una CBF?	7
1.5 Ligantes utilizados en CBF	8
1.6 Hidroformilación de olefinas	9
1.7 Hidrogenación de olefinas	10
1.8 Hidroboración	11
1.9 Sustitución Alílica	12
1.10 Oxidación de Alcoholes	13
1.11 Otros ligantes	14
1.12 Un poco de ligantes tipo P,S	16
<b>2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>21</b>
3.1 Ligantes tioéter-fosfina	21
3.2 Espectroscopía de infrarrojo	23
3.3 Espectrometría de masas	24
3.4 Resonancia magnética nuclear de protón	26
3.4.1 PSF-6	26
3.4.2 PSC-6	29
3.4.3 PSF-10	31
3.4.4 PSC-10	33
3.4.5 PS3F-10	35
3.5 Resonancia magnética nuclear de flúor	38
3.6 Resonancia magnética nuclear de carbono	40
3.6.1 PSF-6	40
3.6.2 PSC-6	42
3.6.3 PSF-10 y PSC-10	43

3.6.4 PS3F-10	45
3.7 Resonancia magnética nuclear de fósforo	47
3.8 Comentarios sobre la resonancia magnética nuclear	48
3.9 Solubilidad de los ligantes PSF-6, PSF-10 y PS3F-10	49
3.10 Sistemas bifásicos	51
3.10.1 [Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ]/PS3F-10	51
3.10.2 [Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ]/PSF-10	54
3.10.3 [Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ]/PSF-6	56
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>60</b>
5.1 Equipo y materias primas	60
5.2 Espectroscopía de infrarrojo	60
5.3 Resonancia magnética nuclear	60
5.4 Espectrometría de masas	51
5.5 Espectrometría de emisión de plasma	61
5.6 Síntesis y caracterización de los tiol-fosfina	61
5.7 Síntesis de los ligantes tioéter-fosfina PSF-6, PSC-6, PSF-10, PSC-10.	63
5.8 Síntesis del ligante tioéter-fosfina PS3F-10	66
5.9 Síntesis de las materias primas organometálicas	68
5.10 Sistemas bifásicos fluorados	69
5.11 Coeficientes de reparto.	71

## Anexo experimental

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

F

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

c	cuarteto
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> H	perfluorooctano
Cab	<i>c/c</i> so-1-(difenilfosfino)-2-(tiolato)-(o-carborano)
CBS	Catálisis Bifásica Fluorada
CHX	Ciclohexano
COD	Cicloocta-1,5-dieno
d	doblete
dba	dibencilidenacetona
dd	doblete
ddd	doble de dobles dobloteado
dppe	1,2-bisdifenilfosfina-etano
EIPC	Proceso inducido por la proximidad del complejo
FAB <sup>+</sup>	Fast Atom Bombardment
m	multiplete
n-BuLi	butilitio
<sup>n</sup> J <sub>x,y</sub>	Contantes de acoplamiento a n enlaces entre los núcleos X y Y
PB	Perfluorobenceno
PFDMC	1,3-perfluorodimetilciclohexano
PFMC	Perfluorometilciclohexano
PS3F10	Tris-2,2',2''-(tio,1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)trifenilfosfina
PSC10	(2-tiodecil)trifenilfosfina
PSC6	(2-tiohexil)trifenilfosfina
PSF10	(2-tio,1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)trifenilfosfina
PSF6	(2-tio,1H,1H,2H,2H-perfluorohexil)trifenilfosfina
PSH	(2-tiol)trifenilfosfina
PSH3	Tris(2,2',2''-tiol)trifenilfosfina
<i>psq</i>	<i>pseudo</i> quintuplete
<i>pstt</i>	<i>pseudo</i> triplete tripleteado
q	quintuplete
s	singulete
sa	señal ancha
SBF	Sistemas Bifásicos Fluorados
T	Tolueno
t	triplete
td	triplete dobloteado
TEMPO	<i>N</i> -oxil-2,2,6,6-dimetilpiperidina
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	Tretametiletildiamina
TOF	Turnover frequency (frecuencia de recambio) mol de aldehídos producidos/mol catalizador*tiempo
(AES)ICP	Espectrometría de emisión de plasma inductivamente acoplado

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ¿PORQUÉ SISTEMAS BIFÁSICOS FLUORADOS EN CATÁLISIS?

La industria, utilizando a la química y a la ingeniería química, es la principal contribución del amplio desarrollo en el mundo económico durante el siglo pasado. Sin embargo, también ha sido la fuente generadora de muchos problemas ambientales serios<sup>1</sup>. Esto, en parte se debe, a que todas las reacciones químicas se encuentran limitadas por la eficiencia en la transformación y por la dificultad de purificar la mezcla de reacción, aunado al deficiente manejo de residuos<sup>2</sup>. La catálisis surge como una alternativa a estos problemas, debido a que al aumentar la selectividad de muchas reacciones, el número de subproductos disminuye, y con ello los costos e impacto ambiental.

Tradicionalmente, en lo que a catálisis se refiere, los procesos homogéneos muestran altas actividades y selectividades en condiciones suaves de reacción, presentando como mayor desventaja la separación de los productos. Por otro lado, en los procesos heterogéneos se presenta una fácil separación del catalizador y los productos y un largo tiempo de vida del catalizador, sin embargo no son procesos selectivos y las condiciones de reacción son generalmente drásticas para alcanzar altas actividades.

Esto ha conducido al desarrollo de diversas estrategias enfocadas a la recuperación y reuso de catalizadores en fase homogénea, con el objeto de explotar las ventajas de estos sistemas, y minimizar los costos e impacto ambiental. Entre estas estrategias se encuentran, la inmovilización o anclaje de catalizadores homogéneos en soportes inorgánicos, el uso de dendrímeros en catálisis micelar, catálisis en líquidos iónicos, catálisis empleando CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas y catálisis bifásica en medio acuoso<sup>3</sup>.

Recientemente I. Horváth y J. Rabai, desarrollaron una novedosa alternativa: los sistemas bifásicos en medio fluorado<sup>4</sup> (SBF). La base de este proceso, es la miscibilidad de disolventes fluorados con disolventes orgánicos en función de la temperatura, lo que permite tener un sistema líquido-líquido bifásico a temperatura ambiente, y un sistema monofásico a alta temperatura (usualmente 60-80 °C).

El concepto SBF aplicado a catálisis (CBF), consiste en el uso de compuestos organometálicos como catalizadores, los cuales contienen cadenas perfluoradas del tipo - $(CF_2)_nCF_3$  ("colas de caballo"), lo que permite que sean solubles en disolventes perfluorados como  $n-C_6F_{14}$ ,  $C_7F_{16}$ ,  $CF_3C_6F_{11}$ , etc<sup>5</sup>. Así, empleando un sistema bifásico (disolvente fluorado/disolvente orgánico) es posible realizar la reacción catalítica en fase homogénea a alta temperatura, y a temperatura ambiente, separar fácilmente el catalizador (fase fluorada) de los productos (fase orgánica).

Hasta la fecha son pocos los ligantes sintetizados para ser utilizados en este innovador campo de la catálisis, encontrándose de forma general el uso de aril y alquifosfinas con cadenas perfluoradas, debido a que este tipo de ligantes fosforados son los más utilizados a nivel industrial, como por ejemplo en la hidroformilación catalítica de olefinas por complejos de rodio(I) y cobalto (I)<sup>6</sup>.

En este sentido, este trabajo contribuye con la síntesis de tres nuevos ligantes tioéter-fosfina, los cuales contienen cadenas fluoradas de número y tamaño diferente, para estudiar su comportamiento en medio fluorado. Adicionalmente se sintetizaron dos ligantes análogos no fluorados, con fin de realizar comparaciones y conocer los efectos que las cadenas fluoradas puedan mostrar en el proceso catalítico.

Este trabajo consta de cinco capítulos, incluyendo al final de cada capítulo las referencias bibliográficas utilizadas como apoyo en cada uno. Al inicio de este trabajo se presentan los antecedentes de la investigación, con el desarrollo y aspectos generales de los sistemas bifásicos fluorados, el tipo de ligantes que hasta ahora han sido diseñados para diversos procesos catalíticos, tales como hidroformilación, hidrogenación, hidroboración, sustitución alílica y oxidación de alcoholes.

Posteriormente, se plantean las hipótesis que condujeron al diseño de los ligantes preparados en este trabajo de investigación, para después iniciar, el análisis y discusión de los resultados obtenidos de la síntesis de los cinco nuevos ligantes tioéter-fosfina; seguido de los resultados obtenidos en los experimentos de los ligantes fluorados en condiciones

bifásicas fluoradas. En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones obtenidas en esta de investigación. Finalmente, en el quinto y último capítulo se describe detalladamente la metodología experimental seguida para la síntesis de los ligantes tioéter-fosfina, y de los precursores organometálicos empleados. Para cada nuevo compuesto, se incorporan los datos espectroscópicos obtenidos en su caracterización y se indican los equipos empleados en cada técnica analítica.

Al final de este trabajo, se encuentra un anexo experimental donde se encuentran todos los espectros obtenidos a lo largo de este trabajo.

#### Referencias Bibliográficas

- <sup>1</sup> Horváth I. T., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 9, 685.
- <sup>2</sup> Dobbs A.P., Kimberley M.R., *J. Fluorine Chem.*, **2002**, 118, 3.
- <sup>3</sup> Chen W., Xu L., Hu Y., Osuna A. M., Xiao J., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3889.
- <sup>4</sup> Horváth I., Rabai J., *Science*, **1994**, 266, 76.
- <sup>5</sup> Scheneider S., Bannwarth W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 22, 4142.
- <sup>6</sup> Frohning C.D., Kohlpaintner C.W., in *Homogeneous catalysis with organometallic compounds*, Cornils B., Herrmann W.A. Eds. VCH. Weinheim. **1996**. Vol. 1.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## ANTECEDENTES

A lo largo de este capítulo se exponen los antecedentes de los sistemas bifásicos en medio fluorado desde 1994 hasta 2003, ilustrando el empleo en diferentes sistemas catalíticos de ligantes hasta ahora sintetizados, en su mayoría derivados de alquil y aril fosfinas, estas últimas sustituidas principalmente en *para* y *meta*. Cabe mencionar que no todos los intentos por lograr un catalizador eficiente y soluble en una fase fluorada han sido exitosos, debido a que, en este campo las investigaciones son aún muy recientes.

### 1.1 Un poco acerca de la catálisis...

La catálisis, es un área crucial en el desarrollo de la industria química, dado que más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de, por lo menos, una etapa en la que se emplea un catalizador<sup>1</sup>. Los productos sintetizados mediante procesos catalíticos son muy variados, tanto en su naturaleza química como en cantidad y costo de producción. La principal ventaja que supone el uso de procesos catalíticos, es que aumenta la velocidad de reacción de muchos procesos químicos, en los que, aún siendo termodinámicamente favorables, no se establece el equilibrio en un tiempo razonable; es decir, muchas reacciones presentan velocidades de reacción tan bajas (a menudo inapreciables), que son inviables para una producción industrial. La segunda razón es que, mediante el empleo de catalizadores, se pueden llevar a cabo reacciones en condiciones menos drásticas (menor presión y/o temperatura). Finalmente, y desde el punto de vista industrial, la catálisis ofrece en muchos procesos catalíticos, una excelente economía atómica.

El concepto de economía atómica fue usado por primera vez por Trost<sup>2</sup> y se aplica a las reacciones, o procesos sintéticos de varias reacciones, que incorporan todos los átomos de los reactivos en un solo producto de reacción, lo que trae como consecuencia que los subproductos y residuos que deben ser eliminados y reciclados, no existan. En términos de economía atómica, las reacciones de adición y cicloadición son procesos ideales, pues

todos los átomos de los reactivos se encuentran incorporados en el producto final. En la figura 1.1, se presentan algunos ejemplos de reacciones con 100% de economía atómica<sup>3</sup>.

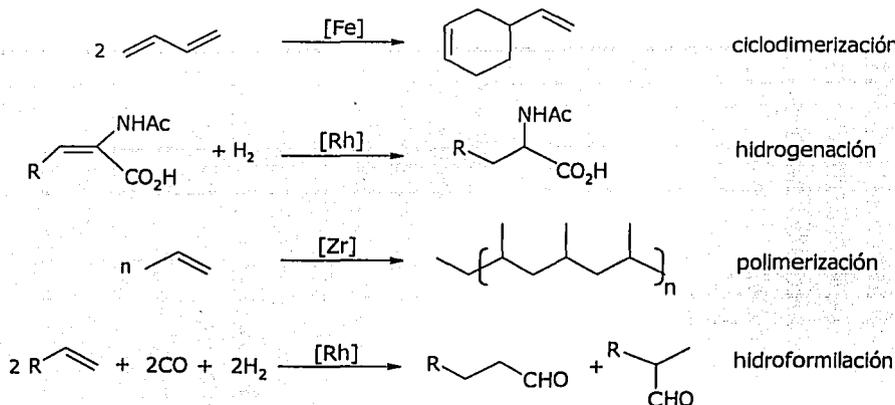


Figura 1.1. Reacciones que llevan a cabo economía atómica.

En este contexto, la catálisis promovida por metales de transición ha demostrado ser una de las mejores incursiones en términos de economía atómica, ya sea en el sentido de mejorar los procesos ya existentes o más importante aún, por el descubrimiento de nuevas reacciones.

Por su parte, la catálisis homogénea por compuestos organometálicos, con relación a la catálisis heterogénea, presenta ventajas en lo concerniente a la obtención de altos rendimientos y elevadas selectividades en condiciones menos drásticas. A pesar de lo anterior, la separación de los productos de la mezcla de reacción y la separación del catalizador son los mayores inconvenientes de este tipo de procesos. Estas son las principales razones (a pesar de los beneficios) de que gran parte de los procesos catalíticos homogéneos no sean empleados industrialmente.

Por lo tanto, el proceso catalítico ideal debe involucrar las principales ventajas de la catálisis homogénea (altas actividades y selectividades) y la catálisis heterogénea (facilitar la separación de los productos del medio de reacción y la recuperación y reuso del catalizador). Una alternativa, es trabajar con medios homogéneos que puedan convertirse en heterogéneos.

### 1.2 De la Catálisis Bifásica en medio Fluorado (CBF)

Recientemente, I. Horváth y J. Rábai desarrollaron una novedosa alternativa en el ámbito de la catálisis: los sistemas en medio fluorado (SBF)<sup>4</sup>, como una alternativa a los sistemas bifásicos líquido-líquido, donde los sistemas más comúnmente utilizados son los sistemas bifásicos acuosos. En este último proceso, desarrollado por Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, se emplean catalizadores tipo Wilkinson solubles en agua, para lo cual se han sustituido los ligantes fosfina convencionales por fosfinas sulfonadas del tipo TPPTS-Rh [P(*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na)]<sup>5</sup>. Sin embargo, los sistemas bifásicos acuosos presentan algunas desventajas: hidrólisis de reactivos, productos y/o catalizadores, baja velocidad de reacción en comparación con análogos homogéneos y problemas de flujo másico, entre otros<sup>6</sup>.

A diferencia de la catálisis bifásica en medio acuoso, en la CBF se utilizan fluorocarbonos, especialmente alcanos, éteres y aminas terciarias perfluoradas, que a causa de su naturaleza poco polar y fuerzas intermoleculares débiles son inmiscibles en disolventes orgánicos comunes (THF, tolueno, acetona y alcoholes), y por ello forman un sistema bifásico bajo condiciones apropiadas, lo que representa una ventaja sobre los sistemas acuosos. Esto permite llevar a cabo procesos catalíticos en fase homogénea a alta temperatura y separar fácilmente al catalizador de los productos a temperatura ambiente, para su posterior reciclaje.

El término "fluorado" es entonces introducido como semejante del término "acuoso", para enfatizar el hecho de que las transformaciones químicas se encuentran principalmente

controladas por un catalizador diseñado para disolverse preferentemente en una fase fluorada.

### 1.3 ¿Qué es necesario para una catálisis bifásica en medio fluorado?

Para llevar a cabo una catálisis en medio fluorado, es necesario realizar modificaciones en los ligantes, con el fin de hacer al catalizador soluble en fluorocarbonos. Una buena estrategia es conectar largas cadenas perfluoradas ("colas de caballo") a ligantes convencionales<sup>7</sup>, esto debido a que la aplicación en CBF de ligantes y complejos depende del elevado coeficiente de reparto hacia la fase fluorada. En algunos reportes<sup>8</sup> se menciona que para obtener buenos coeficientes de reparto hacia la fase fluorada, el número de grupos perfluoroalquilo enlazados al ligante debe estar alrededor del 60% (especies con coeficientes de reparto menores a 10:90 son pobres candidatos para la química bifásica fluorada<sup>9</sup>).

Adicionalmente, existe otra modificación crucial, que consta de la inclusión de algunos grupos metileno entre el átomo donador del ligante y el primer grupo CF<sub>2</sub> de la cadena fluorada, con el objetivo de disminuir el efecto electroattractor de los grupos CF<sub>2</sub>, que pueden causar una disminución en la densidad electrónica del centro metálico y con esto modificar por ejemplo, la donación- $\sigma$ /aceptación- $\pi$  en la interacción metal-sustrato, lo que puede tener un efecto notable en la actividad catalítica.

### 1.4 ¿Cómo se lleva a cabo una CBF?

Una catálisis bifásica fluorada se puede describir de la siguiente manera (figura 1.2): los reactivos disueltos en una fase orgánica forman un sistema bifásico a temperatura ambiente con la fase fluorada que contiene al catalizador. Al elevar la temperatura ambos disolventes son miscibles, se genera una fase y la reacción catalítica es llevada a cabo en condiciones homogéneas. Al bajar la temperatura, nuevamente se presentan dos fases, lo que permite una fácil separación de productos (fase orgánica) y catalizador<sup>9</sup> (fase fluorada).

Este último aspecto de la CBF, es la característica más importante ya que permite el reuso del catalizador por varios ciclos catalíticos, al permanecer este en la fase fluorada, ofreciendo una gran ventaja para su uso industrial, disminuyendo costos e impacto ambiental.

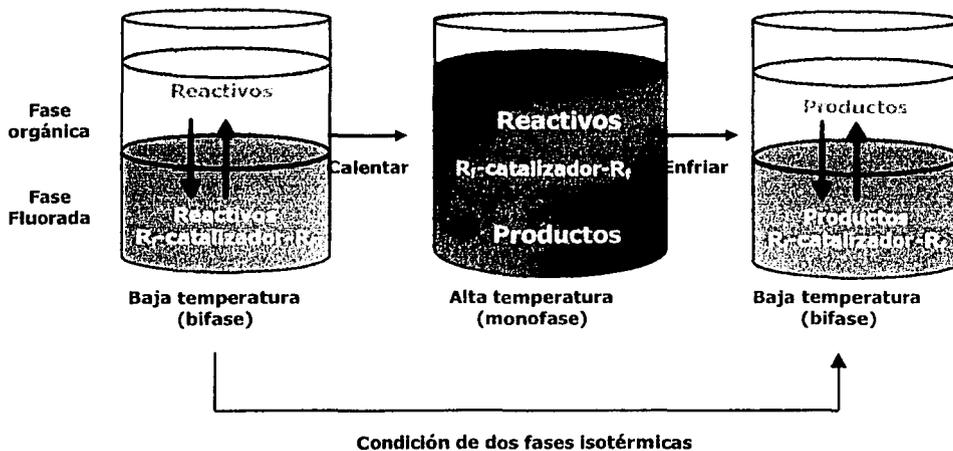


Figura 1.2. Evolución de la CBF

### 1.5 Ligantes utilizados en CBF

En cuanto a ligantes se refiere, los ligantes fosforados han encontrado una amplia aplicación en la química organometálica siendo las arilfosfinas y los arilfosfitos los ligantes más ampliamente utilizados en catálisis homogénea, por lo que también han sido estudiados en investigación de sistemas bifásicos<sup>10</sup>. No obstante, existen pocos reportes de ligantes con átomos donadores por nitrógeno<sup>6,11</sup> que han sido sintetizados para su uso en este tipo de sistemas.

A partir de 1994, se han empleado ligantes modificados con "colas de caballo" en diferentes aplicaciones catalíticas, siendo la hidroformilación e hidrogenación de olefinas

los procesos más explorados. A continuación se muestran ejemplos de reacciones catalíticas en fase homogénea en las que ha sido empleado el concepto de CBF.

### 1.6 Hidroformilación de olefinas.

Desde su descubrimiento en 1938 por O. Roelen, la hidroformilación (proceso oxo) se ha desarrollado como uno de los procesos más importantes a nivel industrial. En la actualidad millones de toneladas por año de productos oxo son producidos por esta vía alrededor del mundo<sup>12</sup> (Figura 1.3). Probablemente es por esta razón, que es una de las reacciones más investigadas en el ámbito de la catálisis bifásica fluorada.

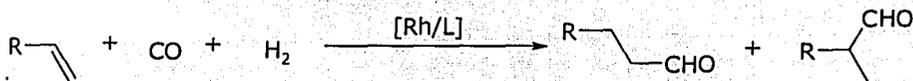


Figura 1.3. Reacción de hidroformilación de olefinas

Dentro de los ligandos diseñados para ser probados en este tipo de reacción, se encuentran principalmente las trialquilfosfinas, como la introducida por I. Horváth<sup>4,13c</sup> en 1994 (ligante 1, figura 1.4), y las arilfosfinas y los arilfosfitos<sup>13</sup> que han mostrado una mayor actividad catalítica que las alquilfosfinas, por lo que este tipo de ligandos son los más investigados actualmente (ligantes 2 y 3, figura 1.4).

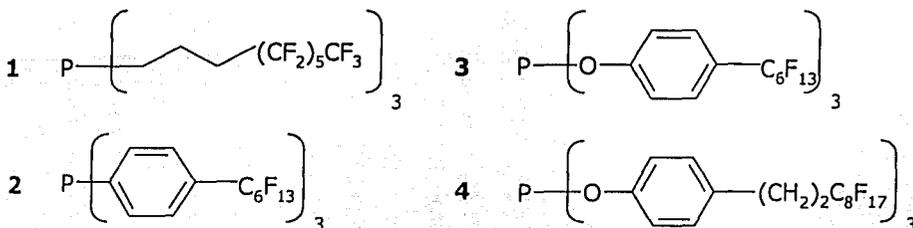


Figura 1.4. Ligandos usados en hidroformilación bifásica fluorada

En la tabla 1.1 se muestran los resultados de la hidroformilación de olefinas, con este tipo de ligandos.

Tabla 1.1 Hidroformilación de olefinas<sup>a</sup>

Ligante	Temp. (°C)	Presión (bar)	Disolventes	Sustrato	TOF (L/mol)/s	Aldehídos (%)	n/i
1	100	11	PFMC/T	1-deceno	0.53±0.05	91.1	3.2
2	80	20	PFDMC/T	1-octeno	13500	96.9	4.7
3	80	20	PFDMC/T	1-octeno	5700	96.3	4.0
4	80	40	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> H/T	1-deceno	3500	98	3.0

<sup>a</sup>Precursor catalítico [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], CO/H<sub>2</sub> (1:1), 50/50% vol., Resultados del primer ciclo,

<sup>b</sup> n= aldehído lineal, <sup>c</sup>i= aldehído ramificado.

El ligante 1 se probó en un sistema semicontinuo, contando con 9 ciclos de reuso, obteniendo una disminución tanto en la quimioselectividad<sup>i</sup> hacia aldehídos, como en regioselectividad<sup>ii</sup> hacia la formación del n-aldehído, pero mostrando un aumento en la actividad. Por otra parte los ligantes 2 y 3 tuvieron una pérdida de catalizador del 3.3% y 54.3% respectivamente en la fase orgánica, y no fueron probados en un sistema semicontinuo. En tanto el ligante 4 soportó hasta 4 recargas con un aumento en la conversión y una ligera disminución de hasta 10% en la quimioselectividad.

En todos los casos los ligantes presentan buenas selectividades (> 75%) hacia el aldehído lineal, sin embargo difieren en actividad. En este sentido el ligante 2 es el más activo, seguido por el ligante 3, 4 y 1, por lo que los mejores resultados en hidroformilación se obtuvieron con el ligante 2.

### 1.7 Hidrogenación de olefinas

La adición de H<sub>2</sub> a un enlace insaturado tipo C=C, C≡C, C=O, etc., constituye una importante herramienta sintética, tanto desde el punto de vista científico como industrial. En lo que respecta a la hidrogenación bifásica fluorada de olefinas, se han probado complejos análogos al catalizador de Wilkinson con trialkilfosfinas fluoradas<sup>14</sup> con excelentes resultados, incluso hasta el tercer ciclo de reuso. Las condiciones empleadas se muestran en la figura 1.5 y los resultados obtenidos en la tabla 1.2.

<sup>i</sup> Quimioselectividad= mol aldehídos producidos/mol de productos totales.

<sup>ii</sup> Regioselectividad= mol de aldehído lineal (n)/ mol de aldehídos totales.

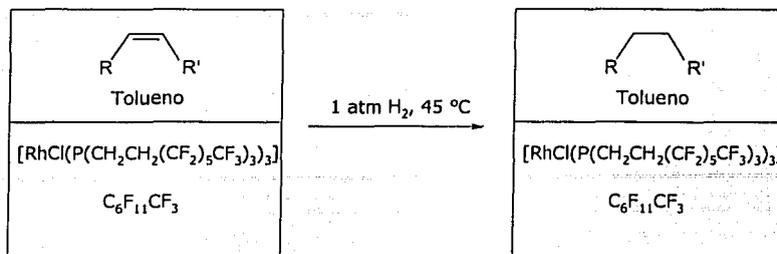


Figura 1.5. Hidrogenación de olefinas

Tabla 1.2. Resultados en hidrogenación bifásica fluorada

Ciclo				
	Rendimiento(%)	TOF	Rendimiento (%)	TOF
1	96	91	92	92
2	93	89	93	93
3	92	88	108*	108*

\*Debido a una extracción incompleta del ciclo anterior<sup>14</sup>

Además se han sintetizado otras arilfosfinas fluoradas (figura 1.6) para su uso en hidrogenación bifásica de estireno<sup>15</sup>. Los resultados de la actividad de los complejos de estas fosfinas se muestran en la tabla 1.3.

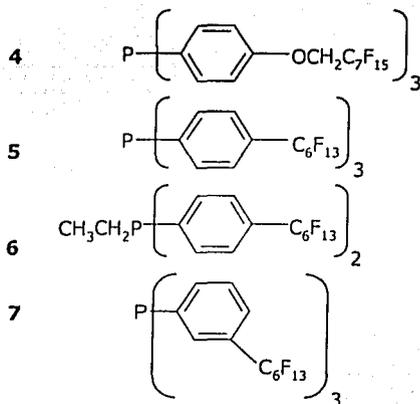


Tabla 1.3 Hidrogenación de estireno<sup>a</sup>

Ligante	TOF
4	201
5	128
6	62
7	117

<sup>a</sup>(2:6:10 mL) Tolueno/Hexano/PFDMC;  
Temp. = 63.5 °C.

Figura 1.6. Ligantes utilizados en hidrogenación de estireno

### 1.8 Hidroboración

La hidroboración esta considerada como una adición del enlace B-H a un enlace C=C ó C≡C<sup>16</sup>. Esta adición-1,2 con el subsiguiente tratamiento de peróxido de hidrógeno en medio básico, genera el alcohol correspondiente en altos rendimientos. En el campo de la CBF, nuevamente las trialquilfosfinas fluoradas en complejos análogos al catalizador de Wilkinson, han sido probados obteniéndose muy buenos resultados<sup>17</sup> (90% de rendimiento) en la reacción que se muestra en la figura 1.7.

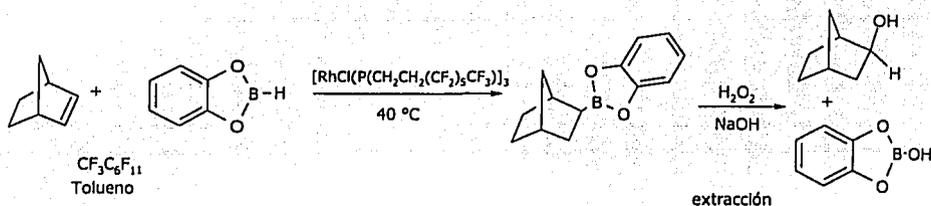


Figura 1.7 Hidroboración catalizada por rodio en sistemas bifásicos

### 1.9 Sustitución Alílica

La reacción de sustitución alílica permite formar un nuevo enlace a un átomo carbono del sustrato, al igual que la reacción de hidroformilación. Sin embargo no cumple con el concepto de economía atómica, sino que sustituye a un grupo saliente del sustrato por un nucleófilo (donadores por C, N, O, S, P y compuestos organometálicos con metales como: magnesio, zinc y estaño). R. Kling<sup>18</sup> y colaboradores probaron una arilfosfina con cadenas fluoradas sustituidas en *para*, en sustitución alílica catalizada por paladio en medio bifásico fluorado (figura 1.8), obteniendo los resultados que se presentan en la tabla 1.4.

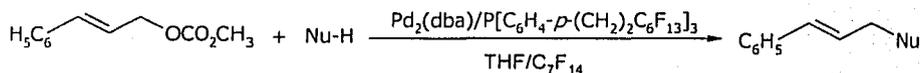


Figura 1.8. Reacción de sustitución alílica catalizada por Pd en sistemas bifásicos fluorados

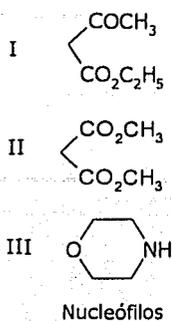


Tabla 1.4. Resultados en Sustitución Alílica de diferentes sustratos.

Nucleófilo	T(°C)	T(min)	Rendimiento (%)
I	50	15	100
I <sup>a</sup>	50	15	43
II	50	15	100
II <sup>b</sup>	50	15	100
III	50	15	100
III <sup>c</sup>	50	15	39

<sup>a</sup> Correspondiente al octavo ciclo

<sup>b</sup> Correspondiente al quinto ciclo

<sup>c</sup> Correspondiente al séptimo ciclo

### 1.10 Oxidación de Alcoholes.

La oxidación de alcoholes primarios y secundarios a aldehídos y cetonas es una de las transformaciones más importantes en química, sin embargo la mayoría de este tipo de reacciones requieren cantidades estequiométricas y el uso de reactivos muy tóxicos, los cuales son difíciles de remover de los productos<sup>19</sup>. El uso de bupiridinas fluoroalquiladas (figura 1.9), facilita su separación mediante el concepto CBF, obteniendo altos rendimientos (tabla 1.5) y la gran ventaja del reuso del catalizador<sup>19</sup>.

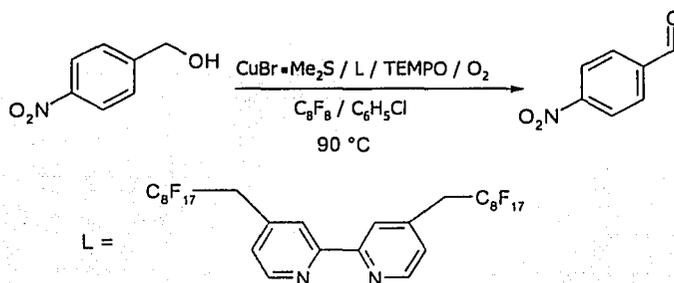


Figura 1.9. Bupiridinas fluoroalquiladas en oxidación de 4-alcohol-nitrobenzílico

Tabla 1.5. Reuso del catalizador para la oxidación de 4-alcohol-nitrobenílico

ciclo	Rendimiento(%)	ciclo	Rendimiento(%)
1	93	5	88
2	86	6	85
3	87	7	81
4	81	8	86

### 1.11 Otros ligantes

La mayor parte de los ejemplos anteriores, se limita al empleo de fosfinas, no obstante se encuentran pocos reportes donde se describe la síntesis de ligantes nitrogenados con cadenas fluoradas, como los que se describen a continuación, y muy recientemente ligantes bidentados donadores por fósforo, así como el primer ligante con una sola cola de caballo. Cabe mencionar que algunos de ellos no han sido probados aún en reacciones catalíticas.

Los ligantes 8 y 9<sup>6,11</sup> (figura 1.10), son ejemplos de ligantes macrocíclicos utilizados en epoxidación aeróbica de alquenos catalizada por cobalto y oxidación de alquenos catalizada por cobalto y manganeso respectivamente, que han mostrando excelentes coeficientes de reparto en disolventes fluorados.

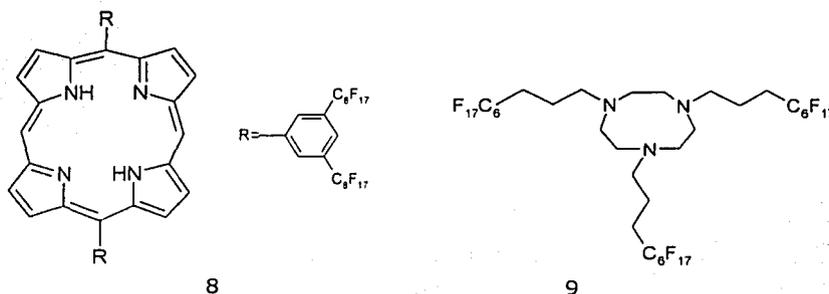


Figura 1.10. Ligantes macrocíclicos fluorados

Por otra parte, los ligantes  $10^{20}$ ,  $11^{21}$  y  $12^{22}$  (figura 1.11), son ejemplos de ligantes bidentados donadores por fósforo. El ligante 10 análogo fluorado del (*R,S*)-BINAPHOS, el mejor ligante quiral en hidroformilación asimétrica de vinilarenos, fue probado en hidroformilación de estireno con resultados comparables con la (*R,S*)-BINAPHOS, no obstante, el ligante resultó ser muy soluble en disolventes orgánicos razón por la cual, no puede ser empleado en sistemas catalíticos bifásicos en medio fluorado.

El ligante 11 es una difosfina sustituida con cadenas fluoradas (similar a la dppe) que fue probado en hidrogenación de estireno catalizada por rutenio, mostrando menor actividad que su análogo no fluorado. También se han sintetizado otros derivados de la dppe utilizando grupos sillo como aislantes de los efectos electrónicos de los átomos de flúor (ligante 12), sin embargo no han sido utilizados en CBF.

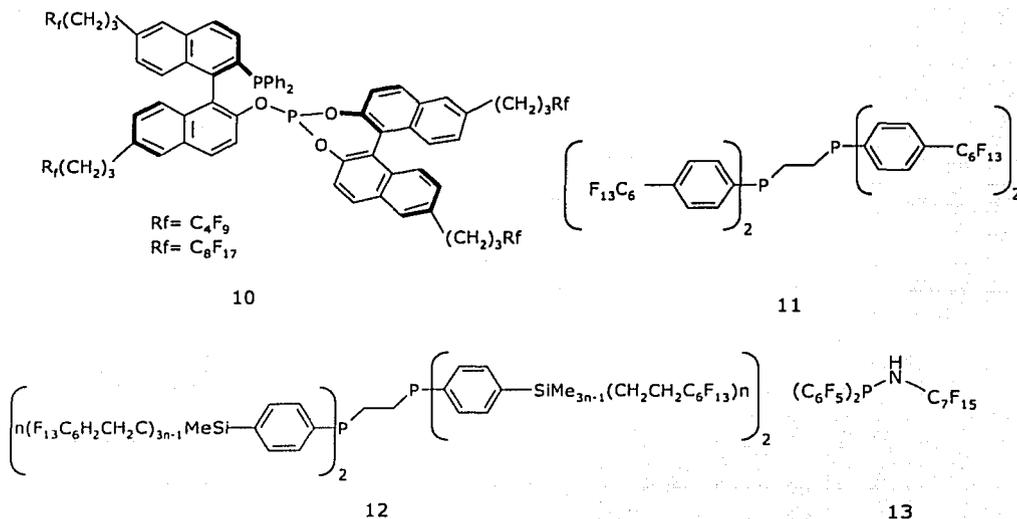


Figura 1.11. Ligantes sintetizados para sistemas bifásicos fluorados

Finalmente el ligante 13<sup>8b</sup>, es el primer ligante sintetizado hasta la fecha, con una sola "cola de caballo", los complejos de rodio enlazados a este ligante, presentan buenos coeficientes de reparto, pero, aún no han sido utilizados en CBF.

### 1.12 Un poco acerca de ligantes tipo P,S.

En catálisis, la posibilidad de aumentar la actividad y selectividad de los catalizadores, es el motor impulsor en el diseño de nuevos ligantes. En esta búsqueda, han sido probados en diversos procesos catalíticos, ligantes heterodonadores tipo (P,O)<sup>23</sup>, (P,N)<sup>24</sup> y (P,S)<sup>25</sup>, obteniéndose en algunos casos buenos resultados, siendo el último de estos ligantes, el menos explorado, y por lo tanto, usado en un número limitado de procesos catalíticos.

Aunado a esto, ligantes que combinan átomos donadores por fósforo y azufre son de gran interés, en particular por el fenómeno de hemilabilidad<sup>26</sup>, en el cual, un ligante contiene un átomo donador capaz de formar un enlace fuerte con el metal y un donador débil que puede ser usado como un protector de un sitio activo del metal. Con lo cual, este fenómeno resulta interesante, ya que ofrece nuevas posibilidades<sup>27</sup>, debidas a sus propiedades, como:

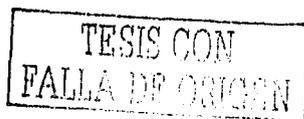
- Las propiedades donadoras cambian cuando ocurre una quelatación, confiriendo al metal propiedades electrónicas, que con un ligante monodentado no están disponibles.
- Se sabe que los complejos quelato son más estables, y su reactividad con el centro metálico en una reacción (por ejemplo adición oxidante) puede ser estudiada sin reacciones de otro ligante en competencia.

Por otra parte, en los últimos años se ha incrementado el desarrollo de ligantes bidentados que contienen grupos tioéter, enfocados principalmente a catálisis asimétrica homogénea encontrando ejemplos notables de complejos de paladio, catalizando reacciones de sustitución alílica<sup>28</sup>.

Es por ello, que resulta interesante trabajar con ligantes con átomos donadores tanto por fósforo, como por azufre, ya que ofrecen diferentes posibilidades, que son de gran interés en catálisis.

#### Referencias Bibliográficas

- <sup>1</sup> Bayón J. C. en Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea. Oro L.A., Sola E. Eds., Cytel, Zaragoza, **2000**, Cap 2.
- <sup>2</sup> a) Trost B. M., *Science*, **1991**, 254, 1471. b) Trost B. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 259.
- <sup>3</sup> Dupont J., *Química Nova*, **2000**, 23, 6, 825.
- <sup>4</sup> Horváth I. T., Rábai J., *Science*, **1994**, 266, 72.
- <sup>5</sup> a) Kuntz, E.D., *CHEMTECH*, **1987**, 17 9, 570; b) Herrmann W.A., Kohlpaintner C.W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32,1524.
- <sup>6</sup> de Wolf E., van Koten G., Deelman B., *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 37.
- <sup>7</sup> a) Chen W., Xu L., Hu Y., Banet-Osuna A.M., Xioa J., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3889. b) Fish R. H., *J. Eur. Chem.*, **1999**, 5, 6, 1677.
- <sup>8</sup> a) Horváth I.T., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 641. b) Clarke M.L., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 565, 65.
- <sup>9</sup> Barthel-Rosa L.P., Gladysz J.A., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 192, 605.
- <sup>10</sup> Zhang Q., Luo Z., Curran D.P., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8866.
- <sup>11</sup> a) Dobbs, A.P., Kimberley M.R., *J. Fluorine Chem.*, **2002**, 118, 3.
- <sup>12</sup> Breit B., *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 264.
- <sup>13</sup> a) Foster D.F., Gudmunson D., Adams D.J., Stuart A.M., Hope R.G., Cole-Hamilton D.J., Schwarz G.P., Pogorzelec P., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3901. b) Mathivet T., Monflier E., Castanet Y. Mortreux A., Couturier J.L., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3877. c) Horváth I.T., Kliss G., Cook R.A., Bond J.E., Stevens P.A., Rabai J., Mozeleski E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3133.
- <sup>14</sup> Ruterford D., Juliette J.J.J., Rocaboy C., Horváth I., Gladysz J.A., *Catalysis Today*, **1998**, 42, 381.
- <sup>15</sup> Hope E.G., Kemmitt D.W., Paige D.R., Stuart A.M., *J. Fluorine Chem.*, **1999**, 99, 197.
- <sup>16</sup> Spessard G.O., Miessler G.L. *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, **1997**.
- <sup>17</sup> Juliette J.J.J., Horváth I., Gladysz J.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 15, 1610.
- <sup>18</sup> Kling R., Sinou D., Pozzi G., Choplin A., Quignard F., Busch S., Kainz S., Koch D., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9439.
- <sup>19</sup> Betzemeier B., Cavazzini M., Quici S., Knochel P., *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4343.
- <sup>20</sup> Bonafoux D., Hua Z., Wang B., Ojima I., *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 112, 101.
- <sup>21</sup> de Wolf E., Richter B., Deelman B.J., van Koten G., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 5424.
- <sup>22</sup> Bhattacharyya P., Croxtall B., Fawcett J., Fawcett J., Gudmunson D., de Hope E., Kemmitt R.D.W., Paige D.R., Russell D.R., Stuart A.M., Wood D.R.W., *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 247.
- <sup>23</sup> Knuhi G., Sennhenn P., Helmchen G., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, **1995**, 1845.
- <sup>24</sup> Sprintz J., Kiefer M., Helmchen G., Reggelein M., Huttner G., Zsoinai L., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 1523.
- <sup>25</sup> Barbaro P., Currao A., Herrmann J., Nesper R., Pregosin P., Salzmann R., *Organometallics*, **1996**, 15, 1879.
- <sup>26</sup> Bader A., Linder E., *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 108, 27.
- <sup>27</sup> Dilworth J.R., Wheatley N., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 199, 89.
- <sup>28</sup> Masdeu-Bultó A.M., Diéguez M., Martin E., Gómez M., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 242, 159.



## 2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

El presente proyecto de tesis, es parte de un proyecto global cuyo objetivo es el diseño, la síntesis y evaluación de nuevos compuestos organometálicos para ser empleados en procesos catalíticos bifásicos en medio fluorado.

Para que un catalizador organometálico funcione en un sistema bifásico, es necesario, como ha sido presentado en el capítulo anterior, que el centro metálico se encuentre asociado a ligantes que contengan cadenas fluoradas que permitan que el catalizador sea soluble en la fase fluorada.

Hasta la fecha son pocos los ligantes que se han sintetizado para ser empleados en procesos catalíticos en medio bifásico fluorado. Esto motivó a nuestro grupo de investigación en esta fase inicial del proyecto, al desarrollo de nuevos ligantes con cadenas fluoradas, que permitan separar al catalizador de los productos en procesos catalíticos. De esta manera, es posible ofrecer procesos más atractivos, tanto desde el punto de vista económico (debido al reuso del catalizador), como ambiental dada la fácil separación de productos y catalizador, así como la minimización de subproductos.

Por otra parte, en el campo de la catálisis homogénea, los ligantes empleados con mayor éxito han sido ligantes donadores por fósforo (por ejemplo fosfinas y fosfitos)<sup>1</sup>. Es por ello que este tipo de ligantes también han sido utilizados en CBF<sup>2</sup>, principalmente trifenilfosfinas sustituidas en posición *para* con cadenas fluoradas.

### Objetivo general

Dado que el gran reto en esta área de la catálisis es la búsqueda de nuevos ligantes con cadenas fluoradas, se planteó como objetivo general del presente trabajo de investigación, el diseño y síntesis de nuevos ligantes fluorados que, por un lado, permitan una coordinación efectiva al metal y por otro, faciliten su solubilidad en disolventes fluorados.

Para alcanzar este objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares.

**Objetivos particulares.**

✱ Sintetizar y caracterizar ligantes tioéter-fosfina del tipo  $P(C_6H_5)_n(2-C_6H_4-SCH_2CH_2R_f)_m$ ,  $n=2, m=1$ ;  $n=0, m=3$ .

En este proyecto se decidió modificar a la trifenilfosfina con grupos tioéter<sup>3</sup> fluorados en posición *orto*, debido a que un heteroátomo adicional al átomo de fósforo ofrece la posibilidad de que el ligante se coordine de manera bidentada, e incluso probablemente actúe en forma hemilábil. De hecho se conoce que compuestos de metales de transición con ligantes heterodonadores del tipo P,S han sido probados exitosamente en algunos procesos catalíticos<sup>4</sup>.

Con el fin de analizar el efecto del tamaño y número de cadenas fluoradas en la solubilidad de los ligantes, tanto en disolventes fluorados como orgánicos, se propone la síntesis de los ligantes que se muestran en la figura 2.1.

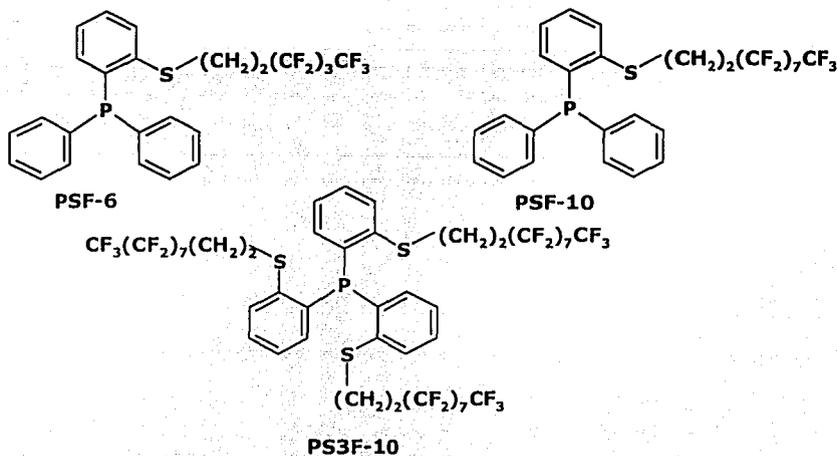


Figura 2.1 Ligantes para catálisis bifásica fluorada

✽ Evaluar la viabilidad de los ligantes propuestos para ser empleados en catálisis bifásica en medio fluorado.

Para cubrir este objetivo, se propone realizar experimentos en condiciones bifásicas (fase orgánica / fase fluorada) empleando como sistema catalítico a  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{L}$  (L= PSF-6, PSF-10 y PS3F-10), y obtener los coeficientes de reparto de las especies metálicas entre ambas fases.

✽ Estudiar el efecto de la cadena fluorada sobre la capacidad coordinante del átomo de fósforo.

Para ello se propone sintetizar y caracterizar ligantes de cadena hidrocarbonada análogos a PSF-6 y PSF-10 (figura 2.2), con la finalidad de determinar el efecto electrónico de la cadena alquílica sobre el átomo de fósforo y concluir acerca de la capacidad aislante del grupo  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ .

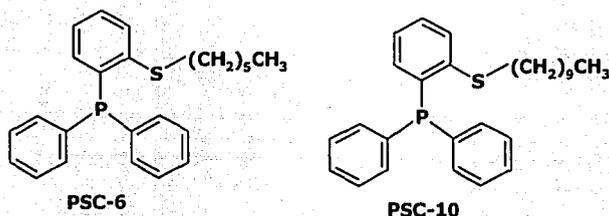


Figura 2.2. Análogos no fluorados de PSF-6 y PSF-10

<sup>1</sup> van Leeuwen P.V.N.M., van Koten G., *In Catalysis*, Moulijn J.A., van Leeuwen P.V.N.M., van Santen R.A. Ed., Elsevier Science Publishers: Amsterdam, **1983**.

<sup>2</sup> Dobbs A.P., Kimberley M.R., *J. Fluorine Chem.*, **2002**, 118.

<sup>3</sup> a) Block E., Ofori-Okai G., Zubieta J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2327. b) Dilwort J.R., Wheatley N., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 199.

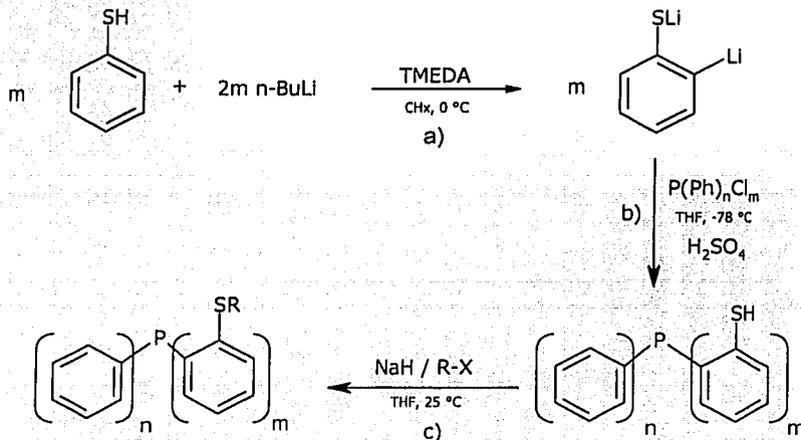
<sup>4</sup> a) Bayón, J.C., Claver C., Masdeu-Bultó A. M., *Coord. Chem. Rev.*, 195, **1999**, 73. b) Masdeu-Bultó A.M., Diéguez M., Martín E., Gómez M., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 242, 159.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de los ligantes tioéter-fosfina diseñados. Dado que los 5 nuevos ligantes preparados, cuentan con una estructura relativamente similar, su comportamiento espectroscópico es igualmente análogo. Es por ello que para la caracterización de los ligantes, los resultados se presentan y discuten por cada técnica espectroscópica utilizada, lo cual, adicionalmente, permite realizar comparaciones entre ellos.

#### 3.1 Ligantes tioéter-fosfina

Los ligantes tioéter-fosfina fueron sintetizados de acuerdo al siguiente esquema general de reacción (figura 3.1).



$n=2, m=1, R = (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3, X = \text{I}$  PSF-6  
 $n=2, m=1, R = (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3, X = \text{I}$  PSF-10  
 $n=2, m=1, R = (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3, X = \text{Br}$  PSC-6  
 $n=2, m=1, R = (\text{CH}_2)_9\text{CH}_3, X = \text{Br}$  PSC-10  
 $n=0, m=3, R = (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3, X = \text{I}$  PS3F-10

Figura 3.1 Ruta de síntesis de los ligantes

Los pasos a) y b) de la ruta de síntesis, se encuentran descritos en la literatura<sup>1</sup>. Utilizando un disolvente no polar como el ciclohexano, se favorece la interacción entre el átomo de azufre del benzotiolato y los átomos de litio. La formación de especies dilitadas puede considerarse como un proceso inducido por la proximidad del complejo<sup>2</sup> (EIPC) formándose vía un estado de transición como el que se presenta en la figura 3.2

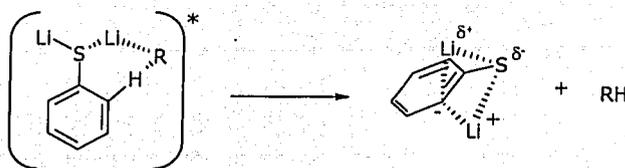


Figura 3.2 Estado de transición del complejo de litio

En el paso b) al agregarse el cloruro de arilfosfina, ocurre una reacción de sustitución, de litio por fósforo, teniendo como fuerza directriz de la reacción la formación de cloruro de litio. El paso final es una acidificación para volver a protonar al azufre y obtener el tiol-fosfina y la sal correspondiente (figura 3.3).

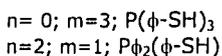
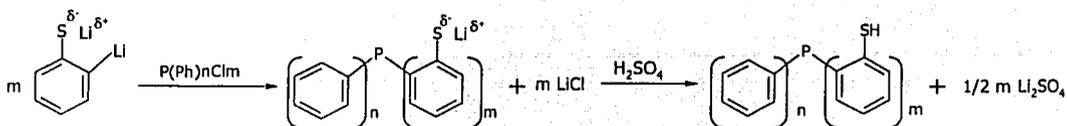
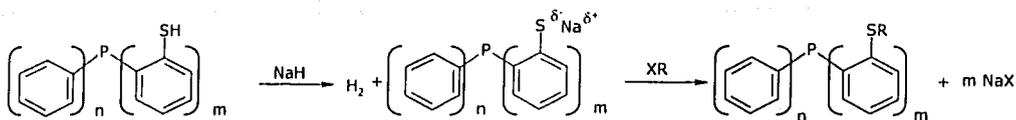


Figura 3.3. Obtención de compuestos tiol-fosfina

Finalmente el paso c), es la ruta de síntesis final que se propuso para la obtención de los ligantes. Se usa hidruro de sodio ( $pka \approx 14$ ) como una base que desprotona los grupos SH del tiol-fosfina ( $pka \approx 6.4$ )<sup>3</sup>, formando el tioenolato, que a su vez reacciona con el halogenuro del alquilo correspondiente, dando lugar a la sal de sodio y al compuesto tioéter-fosfina (figura 3.4).



- n= 0, m= 3, X=I, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>, **PS3F-10**.  
 n= 2, m= 1, X=I, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>, **PSF-10**.  
 n= 2, m= 1, X=I, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, **PSF-6**.  
 n= 2, m= 1, X=Br, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>, **PSC-10**.  
 n= 2, m= 1, X=Br, R=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, **PSC-6**.

Figura 3.4. Ligantes tioéter-fosfina

Los ligantes PSC-6 y PSC-10 se obtienen como aceites, con un rendimiento mayor al 94% en ambos casos, mientras que los ligantes PSF-6 y PSF-10 se obtienen como sólidos untuosos con 99% y 76% de rendimiento respectivamente. Finalmente el ligante PS3F-10 se obtiene como sólido blanco con un rendimiento de 50%.

### 3.2 Espectroscopía de infrarrojo

En los espectros de infrarrojo de los ligantes sintetizados (anexo experimental, A 6,9,12,15,18) se observan bandas de estiramiento C-H asignables a los anillos aromáticos en el intervalo de 3064-3069 cm<sup>-1</sup> y en 1558-1584 cm<sup>-1</sup> para el estiramiento C-C. Por otra parte para los ligantes PSF-6, PSC-6, PSF-10 y PSC-10 que cuentan con anillos aromáticos monosustituídos, en los espectros de absorción infrarroja se presenta una señal en la región de 687-696 cm<sup>-1</sup> de vibración de flexión C-H, y otra señal entre 743-748 cm<sup>-1</sup> del mismo tipo de vibración para un anillo 1,2-disustituído, esta señal es ancha, dado que en esa región también aparece otra señal de flexión para un anillo monosustituído. En el ligante PS3F-10 se observan cuatro señales definidas, de las cuales se asigna a la de 748 cm<sup>-1</sup> como la señal de vibración de flexión C-H del anillo aromático.

En la región entre 1355-1377 cm<sup>-1</sup> se presentan las bandas correspondientes a la vibración de estiramiento de C-H saturados.

En todos los casos, en la zona de 600-800 cm<sup>-1</sup> se espera la señal de flexión S-C<sup>δ+</sup>, sin embargo, esta señal es débil, por lo que su asignación puede resultar dudosa. También se observan señales de estiramiento P-C de la fosfina en intervalo de 500-529 cm<sup>-1</sup>.

En el caso de los ligantes PSF-6, PSF-10 y PS3F-10, que contiene átomos de flúor se encuentra una señal intensa característica de vibraciones de estiramiento C-F, entre 1202-1222  $\text{cm}^{-1}$  y una señal de flexión C-F entre 1134-1149  $\text{cm}^{-1}$ .

En la tabla 3.1. se presentan las principales bandas observadas en los espectros de infrarrojo.

Tabla 3.1. Bandas de absorción en IR de los tioéter-fosfina.

Ligante	Bandas observadas ( $\text{cm}^{-1}$ )
PSF-6	<b>3064, 1584, 1443, 1434, 1355, 1222, 1134, 747, 694, 529.</b>
PSC-6	<b>3052, 2926, 1572, 1443, 1433, 1377, 1042, 744, 696, 502.</b>
PSF-10	<b>3057, 1584, 1443, 1435, 1369, 1204, 1149, 748, 695, 621, 501.</b>
PSC-10	<b>3051, 2923, 1571, 1443, 1433, 1377, 1433, 743, 695, 501.</b>
PS3F-10	<b>3039, 1442, 1424, 1355, 1202, 1146, 748, 687, 605, 529.</b>

### 3.3 Espectrometría de masas

Para los ligantes PSC-6, PSC-10, PSF-6 y PSF-10 se utilizó la técnica de impacto electrónico (anexo experimental A 7,10,12,15), en todos los casos se encuentra el ión molecular [M], de acuerdo a la masa molar de cada ligante, así mismo resulta muy interesante observar que el pico base de todos ellos corresponde al fragmento de construcción del ligante (fragmento  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{PS}$ , 293), es decir, se observa la pérdida de la cadena, sea ésta fluorada ó hidrocarbonada. En todos los casos el patrón isotópico obtenido por medio de una simulación utilizando el programa *Iso-Pro<sup>5</sup>* concuerda satisfactoriamente con el que se obtuvo experimentalmente como puede apreciarse en las páginas del anexo experimental antes mencionadas.

Cabe mencionar que los espectros de los ligantes PSF-6 y PSF-10 muestran la pérdida correspondiente a un átomo de flúor (19 unidades) y posterior a ello los espectros presentan los mismos fragmentos, como se puede observar en la tabla 3.2. En lo que respecta a los ligantes que no contienen átomos de flúor, en la tabla 3.3. se presentan los fragmentos observados que, al igual que el de los ligantes con cadenas fluoradas, presentan el mismo patrón de fragmentación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.2. Principales fragmentos observados en IE para los ligantes PSF-6 Y PSF-10.

PSF-6		PSF-10	
Fragmento	Relación m/z	Fragmento	Relación m/z
<b>C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>9</sub>PS</b>	<b>540 [M] PSF-6</b>	<b>C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>F<sub>17</sub>PS</b>	<b>740 [M] PSF-10</b>
C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> PS	521	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> F <sub>16</sub> PS	721
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	293	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	293
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P	139	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P	139

Tabla 3.3. Principales fragmentos observados en IE para los ligantes PSC-6 Y PSC-10.

PSC-6		PSC-10	
Fragmento	Relación m/z	Fragmento	Relación m/z
<b>C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>PS</b>	<b>378 [M] PSC-6</b>	<b>C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>PS</b>	<b>434 [M] PSC-10</b>
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	293	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> PS	293
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> PS	215
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> P	183
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P	139	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P	139

En lo que respecta al ligante PSF-10 se utilizó la técnica FAB<sup>+</sup>(<sup>1</sup>) (anexo experimental pp.18), por la que se corrobora la masa molecular del ligante [M]. En este caso, el patrón isotópico simulado también concuerda satisfactoriamente con el patrón experimental.

Las señales de mayor intensidad en el espectro (excluyendo a las de la matriz), corresponden al ligante con la pérdida de una de las cadenas fluoradas. En la tabla 3.4. se muestra las asignaciones de las principales señales observadas y las propuestas de las fragmentaciones correspondientes.

Por otra parte, la espectrometría de masas de alta resolución, (ver sección experimental pp. 64, 65, 66 y 67) además de corroborar el peso molecular, proporcionó una manera de conocer las relaciones atómicas presentes en la molécula.

<sup>1</sup> Para el realizar el experimento se utilizó como matriz alcohol nitrobenílico (ANB).

Tabla 3.4. Fragmentos observados en FAB\* para el tioéter-fosfina PS3F-10

Fragmento	Relación m/z
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> F <sub>51</sub> PS <sub>3</sub>	1697[M+1]
C <sub>38</sub> H <sub>20</sub> F <sub>34</sub> PS <sub>3</sub>	1249
C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> F <sub>34</sub> PS <sub>2</sub>	1141
C <sub>28</sub> H <sub>16</sub> F <sub>17</sub> PS <sub>2</sub>	769[M+1]
C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> F <sub>17</sub> PS <sub>2</sub>	693[M+1]
C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> PS <sub>3</sub>	355
C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> PS <sub>2</sub>	323

### Resonancia magnética nuclear

Para la caracterización de todos los ligantes tioéter-fosfina se obtuvieron los espectros de RMN de protón, carbono y fósforo. En el caso de los ligantes PSF-6, PSF-10 y PS3F-10 adicionalmente, se obtuvieron espectros de flúor. Se discutirán los resultados en el siguiente orden: RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>19</sup>F, RMN <sup>13</sup>C y RMN <sup>31</sup>P.

#### 3.4 Resonancia magnética nuclear de protón.

En cuanto a la caracterización por RMN <sup>1</sup>H, se discutirán los resultados en el siguiente orden: PSF-6 y su análogo no fluorado PSC-6, PSF-10 y análogo no fluorado PSC-10 y finalmente el ligante PS3F-10.

Además se detallará el comportamiento magnético de los ligantes, dividiendo el espectro en dos secciones: 1) parte aromática y 2) parte alifática. Esto debido a que no se observan acoplamientos de los núcleos entre ambas partes.

##### 3.4.1 PSF-6

###### 1) Parte aromática

En el ligante PSF-6, los anillos aromáticos de la fosfina, no son todos equivalentes, ya que sólo uno de los anillos aromáticos de la fosfina se encuentra sustituido. Este anillo, presenta un patrón magnético del tipo ABCDX; donde el átomo de fósforo (X) en posición

orto al átomo de azufre, se acopla con los protones del anillo aromático, que son magnéticamente no equivalentes (ABCD, figura 3.5.).

Se observa un multiplete centrado en 7.30 ppm que integra para 11 protones (anexo experimental A7), el cual se asigna a los dos anillos aromáticos monosustituídos de la fosfina (10 protones) y el protón 4(B) del anillo disustituído (figura 3.5). Además, se observa un doble de dobles dobleteado en 7.43 ppm que se asigna al protón 3(A), a frecuencias más bajas una señal triplete dobleteado en 7.16 ppm del protón 5(C) y finalmente otro doble de dobles dobleteado en 6.82 ppm que se asigna al protón 6(D). Estas asignaciones se realizaron con en base en el experimento bidimensional HETCOR realizado para el tiol-fosfina PSH y PSC-10.

En la tabla 3.5 se presentan los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para los protones aromáticos del ligante PSF-6.

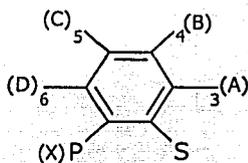


Figura 3.5.

Tabla 3.5. Datos de RMN  $^1\text{H}$  para el tioéter-fosfina PSF-6 región aromática

	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$^nJ_{\text{H-H(P)}}$			
			A	B	C	D
A	7.43	ddd				
B	n.d. <sup>a</sup>	td <sup>b</sup>	7.79			
C	7.16	td	1.20	7.49		
D	6.82	ddd	-	1.34	7.64	
X			4.20	-	-	3.45

<sup>a</sup>n.d.= no determinado, la señal se encuentra traslapada con la señal de los anillos aromáticos monosustituídos de la fosfina, <sup>b</sup> la multiplicidad debe corresponder a un triplete dobleteado.

## 2) Parte alifática

Dado que, el ligante PSF-6 contiene una cadena fluorada con una unidad  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , se observan únicamente dos señales complejas que integran para dos protones cada una y para las cuales se propone un sistema magnético AA'BB'XX'YY' (anexo experimental A 7). Estos protones metilénicos (AA'BB') son diastereotópicos, y se acoplan tanto entre sí como con los núcleos de flúor vecinos (XX'YY'). En la figura 3.6 se presenta el patrón magnético

propuesto para el ligante PSF-6, los espectros a) experimental y b) simulado, y en la tabla 3.6 se resumen los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento encontrados.

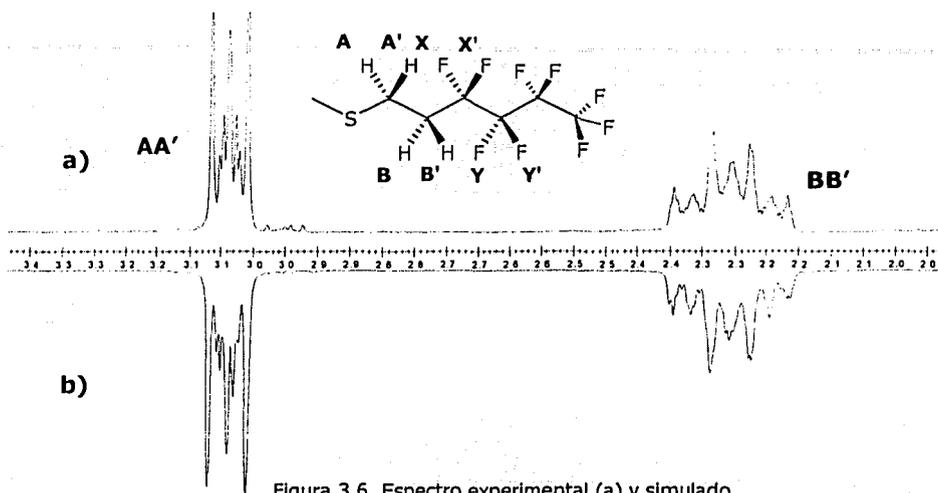


Figura 3.6. Espectro experimental (a) y simulado (b) de la parte AA'BB' de la cadena alifática del ligante PSF-6.

Tabla 3.12. Datos de RMN  $^1\text{H}$  para el tioéter-fosfina PSF-6. Región alifática

Asignación	$\delta$ (ppm)	$^n\text{J}_{\text{H-H(F)}}$			
		A	A'	B	B'
A	3.04	-			
A'	3.04	20.09			
B	2.26	2.80	11.57		
B'	2.25	15.16	6.22	-17.88	
X	-	0.60	-0.93	16.67	21.46
X'	-	4.45	-2.83	18.20	16.80
Y	-	-0.72	1.38	-1.25	-2.17
Y'	-	-3.28	3.41	5.75	-4.49

3.4.2. PSC-6.

1) Parte aromática

PSC-6 es el ligante análogo no fluorado de PSF-6, sin embargo, presenta el mismo patrón magnético en la región aromática (figura 3.7), ya que de igual manera, el ligante contiene dos anillos aromáticos monosustituídos y uno *orto*-disustituído. El espectro experimental (anexo experimental A 10) es similar al discutido previamente y fue analizado de la misma manera. A continuación en la tabla 3.7, se presentan los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para la región aromática del ligante PSC-6.

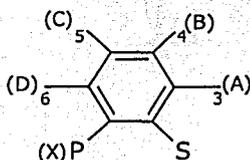


Figura 3.7.

Tabla 3.7. Datos de RMN  $^1\text{H}$  para el tioéter-fosfina PSC-6 región aromática

	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	$^nJ_{\text{H-H(P)}}$			
			A	B	C	D
A	7.39	ddd				
B	n.d. <sup>a</sup>	td <sup>b</sup>	7.87			
C	7.04	td	1.01	7.27		
D	6.76	ddd	-	1.49	7.49	
X			4.12	-	-	3.60

<sup>a</sup>n.d.= no determinado, la señal se encuentra traslapada con la señal de los anillos aromáticos monosustituídos de la fosfina, <sup>b</sup> la multiplicidad debe corresponder a un triplete dobleteado.

2) Parte alifática

En el espectro del ligante PSC-6 (anexo experimental A 10), se observa un triplete en 0.86 ppm con una  $^3J_{\text{H-H}}$  6.75 Hz, que integra para tres protones, después se observa un multiplete centrado en 1.20 ppm que integra para 6 protones que se asigna a los protones de los grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  enlazados directamente al  $\text{CH}_3$ . Además se observan dos señales que integran para dos protones cada una, centradas en 2.85 y 1.55 ppm, y que corresponden a los protones metilénicos vecinos al átomo de azufre y que forman parte de un sistema AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>.

En la figura 3.8. se presenta el patrón magnético propuesto para el ligante PSC-6, los espectros a) experimental y b) simulado, así como la tabla 3.8. donde se resumen los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento.

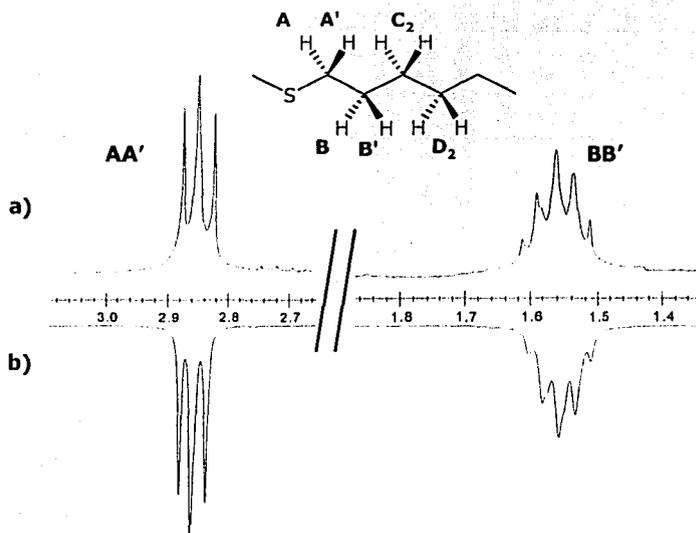


Figura 3.8. Espectro experimental (a) y simulado (b) de la parte AA'BB' de la cadena alifática del ligante PSC-6.

Tabla 3.8. Datos de RMN  $^1\text{H}$  para el tioéter-fosfina PSC-6 región alifática

Asignación	$\delta$ (ppm)	$^nJ_{\text{H-H(F)}}$			
		A	A'	B	B'
A	2.85				
A'	2.85	12.16			
B	1.57	3.74	11.27		
B'	1.54	8.39	2.41	-17.23	
C <sub>2</sub>	1.2	0.25	-0.57	6.62	7.34
D <sub>2</sub>	1.2	1.12	-0.84	-0.12	1.03

3.4.3. PSF-10

1) Parte aromática

El ligante presenta en esta región, el mismo patrón magnético que los ligantes antes descritos (figura 3.9), presentando desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento muy similares, los cuales se presentan en la tabla 3.9.

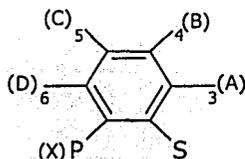


Figura 3.9.

Tabla 3.9. Datos de RMN <sup>1</sup>H para el tioéter-fosfina PSF-10 región aromática

	δ (ppm)	Multiplicidad	<sup>n</sup> J <sub>H-H(P)</sub>			
			A	B	C	D
A	7.46	ddd				
B	n.d. <sup>a</sup>	td <sup>b</sup>	7.79			
C	7.16	td	1.10	7.40		
D	6.81	ddd	-	1.50	7.72	
X			4.05	-	-	3.37

<sup>a</sup>n.d.= no determinado, la señal se encuentra traslapada con la señal de los anillos aromáticos monosustituídos de la fosfina, <sup>b</sup> la multiplicidad debe corresponder a un triplete dobleteado.

2) Parte alifática

En lo que respecta a la parte alifática, este ligante presenta al igual que el ligante PSF-6, dos señales complejas centradas en 3.04 y 2.26 ppm que integran para dos protones cada una, que corresponden a la parte AA'BB' de un sistema magnético AA'BB'XX'YY' (anexo experimental A 13). En la figura 3.10 se presenta el patrón magnético propuesto para el ligante PSF6, los espectros a) experimental y b) simulado, y la tabla 3.10 donde se resumen los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento calculados.

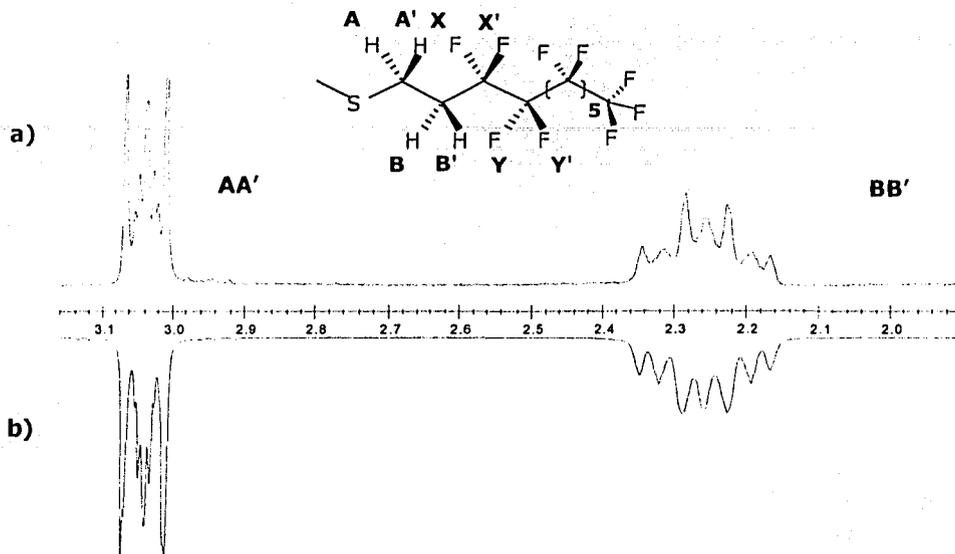


Figura. 3.10. Espectro experimental (a) y simulado (b) de la parte AA'BB' de la cadena alifática del ligante PSF-10.

Tabla 3.10. Datos de RMN <sup>1</sup>H para el tioéter-fosfina PSF-10 región alifática

Asignación	δ (ppm)	<sup>n</sup> J <sub>H-H(F)</sub>			
		A	A'	B	B'
A	3.04				
A'	3.04	20.23			
B	2.26	2.52	12.16		
B'	2.26	13.62	6.00	-16.03	
X	-	1.01	-0.93	19.34	21.26
X'	-	3.99	-1.84	17.79	17.44
Y	-	0.74	-0.31	-1.20	-2.44
Y'	-	-2.65	2.94	5.56	-5.72

3.4.4. PSC-10

1) Parte aromática

Finalmente en lo que concierne a los ligantes que contienen una sola cadena, el ligante PSC-10, muestra el mismo patrón magnético que el resto de los ligantes (figura 3.11), (anexo experimental A 16). En la tabla 3.11 se presenta la tabla con las constante de acoplamiento encontradas y los desplazamientos químicos de los protones aromáticos de este ligante.

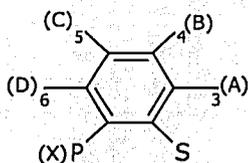


Figura 3.11

Tabla 3.11. Datos de RMN <sup>1</sup>H para el tioéter-fosfina PSC-10 región aromática

	δ (ppm)	Multiplicidad	<sup>n</sup> J <sub>H-H(P)</sub>			
			A	B	C	D
A	7.39	ddd				
B	n.d. <sup>a</sup>	td <sup>b</sup>	7.72			
C	7.06	td	1.20	7.54		
D	6.76	ddd	-	1.49	7.72	
X			4.20	-	-	3.67

<sup>a</sup>n.d.= no determinado, la señal se encuentra traslapada con la señal de los anillos aromáticos monosustituídos de la fosfina, <sup>b</sup>) la multiplicidad debe corresponder a un triplete dobleteado.

2) Parte alifática

En el espectro del ligante PSC-10 (anexo experimental A 16), se observa un triplete en 0.88 ppm con una <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> 6.74 Hz, que integra para tres protones, después se observa un multiplete centrado en 1.24 ppm que integra para 14 protones que se asigna a los protones de los grupos -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>- enlazados directamente al CH<sub>3</sub>. Además se observan dos señales que integran para dos protones cada una centradas en 2.86 y 1.57 ppm, que corresponden a los protones metilénicos vecinos al átomo de azufre, y que forman parte del sistema AA'BB'CC'DD'.

En la figura 3.12 se presenta el patrón magnético propuesto para del ligante PSC-10, los espectros a) experimental y b) simulado, así como la tabla 3.12 donde se reúnen los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento encontradas.

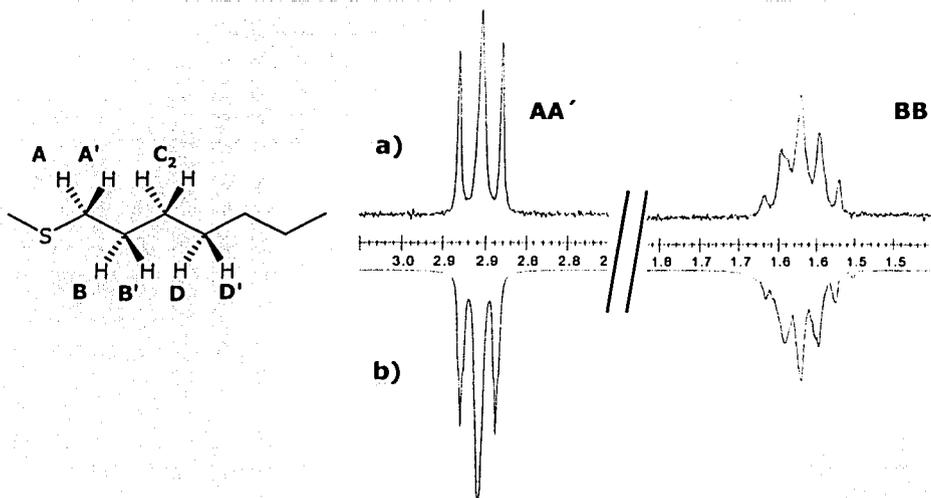


Figura 3.12. Espectro Experimental (a) y simulado (b) de la parte AA'BB' de la cadena alifática del ligante PSC-10

Tabla 3.12. Datos de RMN  $^1\text{H}$  para el tioéter-fosfina PSC-10 región alifática

Asignación	$\delta$ (ppm)	$^nJ_{\text{H-H(F)}}$			
		A	A'	B	B'
A	2.86				
A'	2.86	13.85			
B	1.58	3.51	7.16		
B'	1.56	7.53	6.41	-13.32	
C	-	-0.49	0.71	8.43	6.40
C'	-	-0.40	0.69	8.06	6.41
D	-	-0.84	-1.20	-5.25	2.61
D'	-	-0.84	-1.25	-1.59	-0.41

3.4.5. PS3F-10

1) Parte aromática

En este caso, el ligante al tener los tres anillos de la fosfina sustituidos, éstos son equivalentes, por ello se observan 4 señales bien definidas (anexo experimental A 19) en un claro patrón magnético ABCDX (figura 3.13), en el que X es el átomo de fósforo que se acopla a los cuatro protones magnéticamente diferentes de los anillos (ABCD). Se observa un doble de dobles dobleteado en 7.65 ppm que se asigna al protón 3(A), en 7.39 se observa un triplete dobleteado asignado al protón 4(B), en 7.21 ppm se observa otro triplete dobleteado del protón 5(C) y finalmente otro doble de dobles doleteado en 6.69 ppm asignado al protón 6(A).

A continuación se presenta la tabla 3.13 donde se resumen desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para el ligante PS3F-10 y en la figura 3.14 el espectro a) experimental y b) simulado.

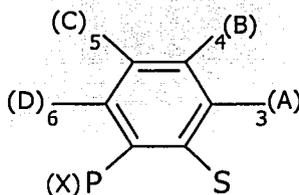


Figura 3.13.

Tabla 3.13. Datos de RMN <sup>1</sup>H para el tioéter-fosfina PS3F-10

Asignación	δ (ppm)	multiplicidad	<sup>1</sup> J <sub>H-H(P)</sub>			
			A	B	C	D
A	7.65	ddd				
B	7.39	td	7.81			
C	7.21	td	1.16	7.25		
D	6.69	ddd	0.00	1.52	7.80	
X (P)	-		4.26	0.24	0.00	2.45

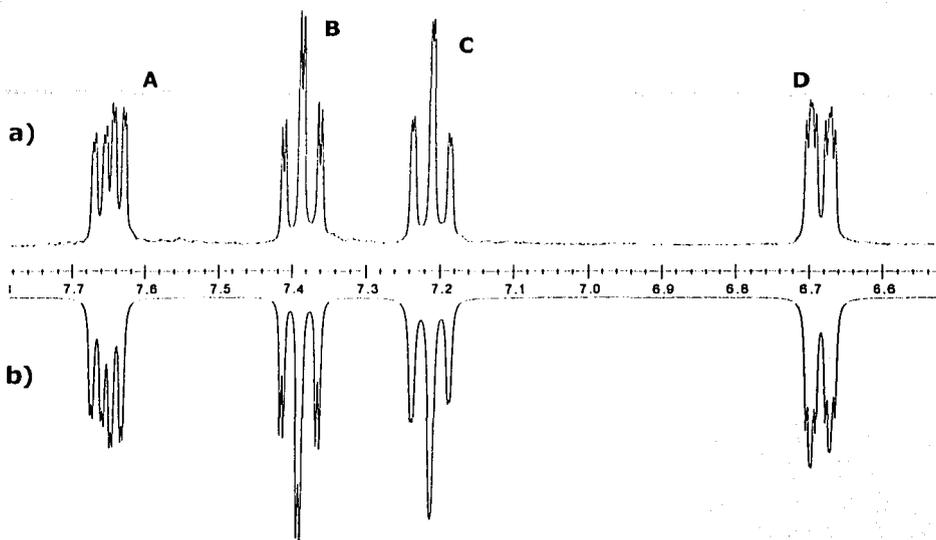


Figura 3.14 Espectro experimental y simulado de la parte aromática del ligante PS3F-10

## 2) Parte alifática

En esta parte de la molécula, las tres cadenas también son equivalentes entre sí. En el espectro (anexo experimental A 19) sólo se observan dos señales complejas que integran para dos protones cada una centradas en 3.22 y 2.50 ppm y que se asignan a los protones metilénicos contenidos en la cadena y para los cuales se propone, que son la parte AA'BB' de un sistema magnético AA'BB'XX'YY'. Estos protones metilénicos (AA'BB') son diastereotópicos, y se acoplan entre sí y además se acoplan con los núcleos de flúor vecinos (XX'YY').

En la figura 3.15. se presenta el patrón magnético propuesto para el ligante PS3F-10, los espectros experimental a) y simulado b) y en la tabla 3.14 se muestran los desplazamientos químicos y respectivas constantes de acoplamiento calculadas.

Tabla 3.14. Datos de RMN <sup>1</sup>H para el tioéter-fosfina PS3F-10

Asignación	δ (ppm)	<sup>1</sup> J <sub>H-H(F)</sub>			
		A	A'	B	B'
<b>A</b>	3.22				
<b>A'</b>	3.22	19.87			
<b>B</b>	2.50	5.81	12.95		
<b>B'</b>	2.50	10.67	1.68	-14.88	
<b>X</b>	-	-0.18	1.73	13.75	20.79
<b>X'</b>	-	-0.57	-1.94	14.60	20.39
<b>Y</b>	-	0.88	-0.22	-0.02	3.66
<b>Y'</b>	-	-4.98	7.55	2.06	-4.87

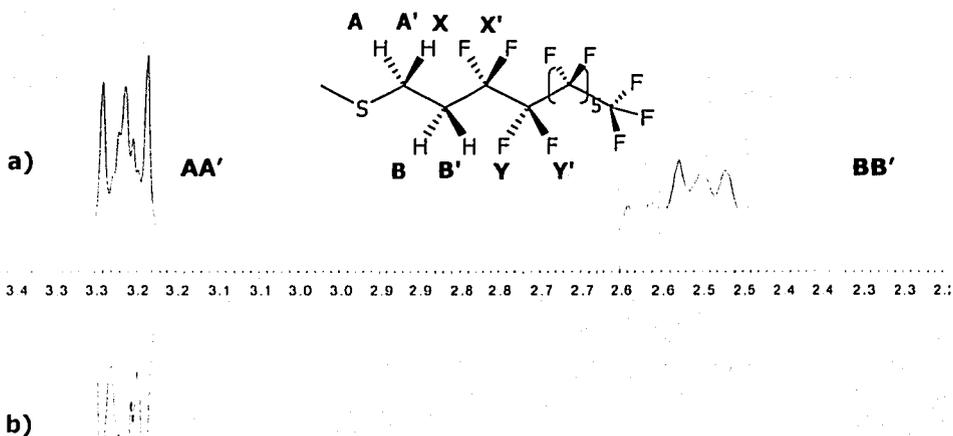


Figura 3.15. Espectro experimental (a) y simulado (b) de la parte AA'BB' de la cadena alifática del ligante PS3F-10

### 3.5 Resonancia magnética nuclear de flúor

En lo que respecta a los ligantes PSF-6, PSF-10 y PS3F-10, que contienen cadenas con átomos de flúor, la diferencia fundamental es el tamaño de la cadena. El ligante PSF-6 contiene cuatro carbonos fluorados (figura 3.16) y en el espectro de flúor se observan 4 señales (anexo experimental A 8), un triplete tripleteado en  $-81.47$  ppm ( $^3J_{F-F} = 9.69$ ,  $^4J_{F-F} = 3.28$ ) que integra para tres núcleos y que corresponde al  $CF_3$ , una señal *pseudoquintupletada* en  $-114.89$  ppm de la señal vecina al  $CF_3$  que integra para dos y finalmente dos multipletes, en  $-124.68$  y  $-126.51$  ppm, que presentan acoplamiento con los protones metilénicos vecinos, y que integran para dos núcleos cada una. En la tabla 3.15 se muestran los desplazamientos químicos con su respectiva integración.

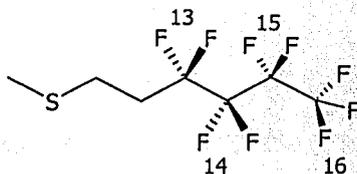


Figura 3.16 Asignación de la cadena del ligante PSF-6

Tabla 3.15 Desplazamientos químicos e integración de las cadenas del ligante PSF-6

	$\delta$ ppm	Integración
16	-81.47	3
15	-114.89	2
14	-124.68	2
13	-126.51	2

El ligante PSF-10, contiene ocho carbonos fluorados, en el espectro de RMN  $^{19}F$  se observan seis señales (anexo experimental A 13). Un triplete en  $-81.23$  ppm ( $^3J_{F-F} = 10.74$ ) que es asignado al  $CF_3$  (figura 3.17), y que integra para tres núcleos de flúor, en  $-114.20$  se presenta un *pseudoquintuplete* que corresponde al  $CF_2$  vecino al  $CF_3$  y que integra para dos, y las restantes cuatro señales son multipletes que corresponden a los seis  $CF_2$  de la

cadena y que en total integran para doce. En la tabla 3.16 se presentan los desplazamientos químicos e integraciones para este ligante.

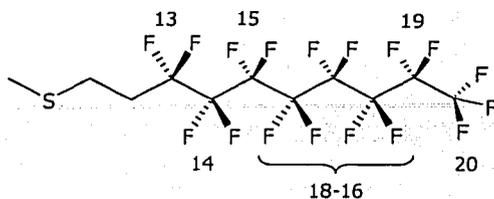


Figura 3.17 Asignación de la cadena del ligante PSF-10

Tabla 3.16 Desplazamientos químicos e integración de las cadenas del ligante PSF-10

	$\delta$ ppm	integración
20	-81.23	3
19	-114.20	2
18-16	-122.41	6
15	-123.20	2
14	-123.76	2
13	-126.64	2

Finalmente el ligante PS3F-10, al igual que PSF-10 cuenta con ocho carbonos fluorados, en el espectro (anexo experimental A 19) nuevamente se observan seis señales. Un multiplete centrado en -76.9 ppm correspondiente a los átomos de flúor del  $CF_3$ , posteriormente se encuentran cinco señales más, estas señales son anchas y se asignan al resto de los  $CF_2$  de la cadena (figura 3.18). En la tabla 3.17 donde se presentan los desplazamientos químicos con su respectiva integración.

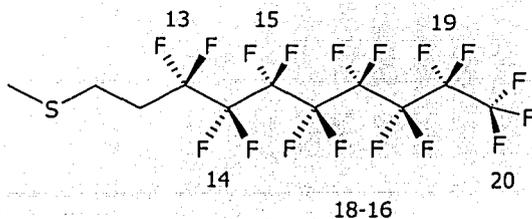


Figura 3.18 Asignación de la cadena del ligante PS3F-10

Tabla 3.17. Desplazamientos químicos e integración de las cadenas del ligante PS3F-10

	$\delta$ ppm	Integración
16	-76.90	3
15	-109.78	2
12-14	-117.57	6
11	-118.44	2
10	-118.69	2
9	-121.95	2

### 3.6 Resonancia magnética nuclear de carbono

#### 3.6.1. PSF-6

Como se discutió anteriormente este ligante presenta dos anillos aromáticos de la fosfina iguales y uno diferente, éste se encuentra sustituido con un átomo de fósforo y en *orto* un átomo de azufre. En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (anexo experimental A 8), es posible diferenciar 10 señales en la región de aromáticos, 4 de ellas se asignan a los anillos monosustituidos (una señal para los carbonos *ipso*, una para los carbonos *orto*, una señal para los carbonos *meta* y una para los carbonos *para*). Las seis señales restantes se asignan a los carbonos del anillo disustituido.

Para la asignación de estas señales se tomaron en consideración los siguientes aspectos:

- Las constantes de acoplamiento<sup>a</sup> C-P siguen el siguiente comportamiento  $^2\text{J} > ^1\text{J} > ^3\text{J} > ^4\text{J}$ .
- Las intensidades de las señales siguen el orden de *ipso* < *meta* < *orto* < *para*<sup>ab</sup>
- Los resultados obtenidos después de realizar una simulación con el programa ACD/CNMR<sup>3</sup>.

Por otra parte en lo que concierne al anillo que contiene al grupo tioéter en posición 2, el doblete que se observa a campo más bajo en 140.57 ppm con una  $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 10.11$  Hz, se asigna al  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$ . En 139.29 ppm se encuentra otro doblete que se asigna al  $\text{C}_{\text{ipso-S}}$  que cuenta con una  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 27.86$  Hz (que se encuentra dentro del intervalo, para este tipo de

acoplamiento fósforo-carbono). Cabe destacar que la presencia del grupo tioéter en el anillo aromático provoca que los carbonos 4, 5 y 6 no presenten acoplamiento con fósforo.

Estos datos se encuentran resumidos en la tabla 3.18, junto con las asignación del tiol-fosfina correspondiente (anexo experimental A2) dado que éste no se encuentra reportado, y donde se observa que los desplazamientos químicos son muy similares entre el ligante y su tiol de partida. Sin embargo, se observa que el carbono 1 del ligante (figura 3.19) se desplaza 4.66 ppm respecto al tiol, con esto, se puede decir que el efecto desprotector de la cadena reside en el carbono directamente enlazado al átomo de fósforo, lo cual hace suponer que el entorno electrónico alrededor del éste átomo se modifica, no obstante y como se presenta más adelante esto no ocurre y la densidad electrónica alrededor del átomo de fósforo es similar tanto en el caso de cadena fluorada, como sin cadena o con cadena hidrocarbonada.

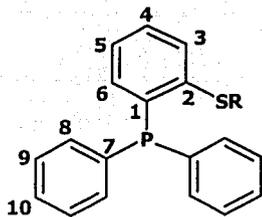


Figura 3.19. Asignación del fragmento aromático del ligante PSF-6

Tabla 3.18. Datos de RMN  $^{13}\text{C}$  para PSH y PSF-6

Asignación	PSH		PSF-6	
	$\delta(\text{ppm})$	$^x\text{J}_{\text{C-P}}(\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	$^x\text{J}_{\text{C-P}}(\text{Hz})$
1	135.91	8.07	140.57	10.11
2	137.69	30.65	139.29	27.86
3	130.44	3.25	130.63	2.42
4	129.27	-	129.52	-
5	125.94	-	127.40	-
6	133.82	-	133.70	-
7	135.32	9.29	136.27	10.49
8	133.92	19.78	134.02	20.26
9	128.68	6.87	128.62	7.25
10	129.02	-	128.92	-

Finalmente, se observan las señales correspondientes a la cadena, donde, entre 122.85 y 104.50 ppm se observa un conjunto de pequeñas señales complejas que corresponden a los cuatro carbonos fluorados de la cadena, en 31.11 ppm se observa un triplete que se asigna al carbono- $\beta$  al átomo de azufre y que tiene una  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 22.20$  Hz y finalmente en

25.76 ppm se presenta un cuadruplete asignado al carbono- $\alpha$  al azufre y que cuenta con una  $^3J_{C-F} = 10.45$  y una  $^4J_{C-P} = 6.20$ .

### 3.6.2. PSC-6

El ligante PSC-6(anexo experimental A 11), presenta en la región de aromáticos un comportamiento similar a su análogo fluorado, aunque difieren en el desplazamiento químico de los  $C_{ipso-P}$  y  $C_{ipso-S}$ . Estos desplazamientos se encuentran invertidos, lo cual indica que son estos carbonos los que resienten los efectos de las cadenas, siendo el ligante con una cadena electroattractora, el que desprotege más, no al carbono que la sostiene sino al carbono en posición *orto* enlazado directamente al fósforo, tal y como se discutió anteriormente.

En la tabla 3.19 se muestran los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para la región aromática del ligante PSC-6 (figura 3.20).

Tabla 3.19. Datos de RMN  $^{13}C$  para PSH y PSC-6

Asignación	PSH		PSC-6	
	$\delta$ (ppm)	$^xJ_{C-P}$ (Hz)	$\delta$ (ppm)	$^xJ_{C-P}$ (Hz)
1	135.91	8.07	138.61	9.29
2	137.69	30.65	142.33	27.86
3	130.44	3.25	129.20	3.62
4	129.27	-	129.07	-
5	125.94	-	125.91	-
6	133.82	-	133.36	-
7	135.32	9.29	136.72	10.90
8	133.92	19.78	133.97	20.16
9	128.68	6.87	128.47	6.8
10	129.02	-	128.65	-

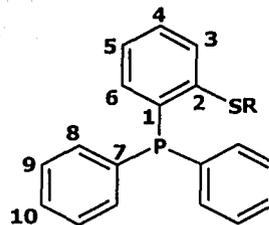


Figura 3.20. Asignación del fragmento aromático del ligante PSC-6

Por otra parte en la región alifática se observan seis señales. Un doblete en 34.89 ppm con una  $^4J_{C-P} = 6.41$  Hz, asignada al carbono 11 (figura 3.21) y cinco singuletes que son asignados como se muestra en la tabla 3.20 y tomando como base la numeración de la figura 3.21. Cabe señalar que la asignación esta región del espectro se realizó en base al

experimento de correlación HETCOR del ligante PSC-10 y a la simulación realizada por el programa ACD/CNMR<sup>3</sup>.

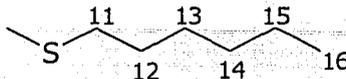


Figura 3.21. Asignación de los carbonos del ligante PSC-6 en la región alifática.

Tabla 3.20 Datos de RMN <sup>13</sup>C para PSC-6

Asignación	$\delta$ (ppm)
11	34.89
12	28.59
13	28.85
14	31.33
15	22.48
16	14.00

### 3.6.3. PSF-10 y PSC-10

Estos ligantes difieren de sus análogos PSF-6 y PSC-6, en 4 núcleos de carbono más, por lo tanto presentan el mismo número de señales que sus análogos de menor tamaño en la zona de aromáticos, observándose nuevamente que el carbono más desplazado a frecuencias mayores, es el  $C_{ipso-Pr}$  seguido del  $C_{ipso-Sr}$ , en el caso del ligante PSF-10 y en el caso del ligante PSC-10 se observa que estos desplazamientos están invertidos, y son estos carbonos, que como ya se mencionó, resienten el efecto de la cadena con la que cuentan. En la tabla 3.21 se muestran los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de la parte aromática de los ligantes PSF-10 y PSC-10 (figura 3.22).

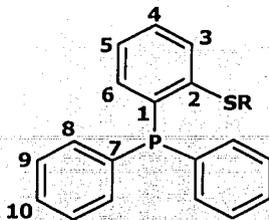


Figura 3.22. Asignación del fragmento aromático del ligante PSF-10

Tabla 3.21 Datos de RMN  $^{13}\text{C}$  para PSF-10 y PSC-10

Asignación	PSF-10		PSC-10	
	$\delta(\text{ppm})$	$^x\text{J}_{\text{C-P}} (\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	$^x\text{J}_{\text{C-P}} (\text{Hz})$
1	140.58	10.04	138.58	9.0
2	139.32	27.41	142.34	27.40
3	130.66	3.62	129.18	3.50
4	129.53	-	129.07	-
5	127.41	-	125.90	-
6	133.72	-	133.36	-
7	136.28	10.49	136.70	10.72
8	134.03	19.78	133.97	20.15
9	128.63	6.87	128.46	7.30
10	128.93	-	128.65	-

En lo que respecta a la cadena del ligante PSF-10 (anexo experimental A 14), se observa un conjunto de señales complejas entre 104-124 ppm, correspondiente a los ocho carbonos fluorados, un triplete en 31.22 ppm que se asigna al carbono- $\beta$  al átomo de azufre con una  $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 22.20$  Hz y en 25.82 ppm se observa un cuadruplete asignado al carbono- $\alpha$  al azufre y que cuenta con una  $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 8.62$  Hz y una  $^4\text{J}_{\text{C-P}} = 5.39$  Hz.

Por otra parte, en el espectro del ligante PSC-10 (anexo experimental A 16), en la parte alifática, se identifican 10 señales correspondientes a los diez carbonos alifáticos de la cadena (figura 3.23), una de los cuales presenta una señal dobletada en 34.87 ppm que se asigna al carbono vecino al átomo de azufre que cuenta con una  $^2J_{C-P} = 6.48$  Hz, para los carbonos restantes, se observan 9 singuletes cuyos desplazamientos químicos se muestran en la tabla 3.22 y que fueron asignados mediante un experimento de correlación HETCOR y una simulación con el programa ACD/CNMR<sup>3</sup>.

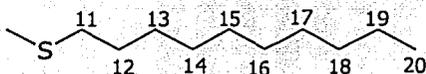


Figura 3.23. Asignación de los carbonos del ligante PSC-10 en la región alifática.

Tabla 3.22. Datos de RMN <sup>13</sup>C para PSC-10

Asignación	δ(ppm)	Asignación	δ(ppm)
11	34.87	16	29.45
12	29.52	17	29.28
13	28.91	18	31.87
14	28.87	19	22.65
15	29.13	20	14.12

#### 3.6.4. PS3F-10

El ligante PS3F-10, presenta sustituciones en los tres anillos, por lo que en el espectro de carbono (anexo experimental A 20) se observan solo seis en la región aromática, una correspondiente a cada uno de los carbonos (figura 3.24). En la tabla 3.23 se muestran los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento encontrados para el ligante PS3F-10, en comparación con las del tiol-fosfina de partida, donde es posible observar cómo se modifican los desplazamientos químicos de los carbonos del anillo aromático, debidos a la presencia de la cadena fluorada.

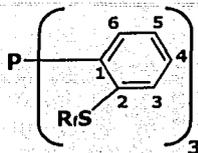


Figura 3.24. Asignación de los carbonos del ligante PS3F-10 en la región aromática.

Tabla 3.23. Datos de RMN  $^{13}\text{C}$  para PSC-10

	PSH3		PS3F10	
	$\delta(\text{ppm})$	$^x\text{J}_{\text{C-P}} (\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	$^x\text{J}_{\text{C-P}} (\text{Hz})$
1	132.66	4.00	142.61	9.66
2	138.39	31.93	140.16	31.11
3	130.75	3.62	134.49	2.72
4	129.88	-	130.71	-
5	126.28	-	129.46	-
6	134.00	-	135.05	-

Es notable nuevamente, como el  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$  se desplaza respecto al tiol de partida 9.95 ppm hacia campo bajo, esta desprotección es drástica, considerando que el  $\text{C}_{\text{ipso-S}}$  sólo se desplaza 1.77 ppm, con lo cual, es en el carbono enlazado directamente al átomo de fósforo, donde se manifiesta el efecto de desprotección de la cadena fluorada, y como se discutirá posteriormente, este efecto electroatractor, tiene mínima repercusión en la densidad electrónica del átomo de fósforo.

Finalmente, en lo que respecta a la parte de la cadena fluorada, se observa un conjunto de señales complejas entre 114-124 ppm, correspondientes a los carbonos fluorados, un triplete ancho en 32.12 ppm con una  $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 21.97 \text{ Hz}$ , asignado al carbono vecino a los carbonos fluorados y en 27.67 ppm se observa una señal muy ancha, del carbono vecino al átomo de azufre cuya multiplicidad, debe corresponder a un cuadruplete, como en el caso de los ligantes PSF-6 y PSF-10.

3.7 Resonancia magnética nuclear de fósforo

En los espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (anexo experimental, A 3,6,9,11,14,17), en los cinco ligantes tioéter-fosfina, se observa un singulete cuyo desplazamiento químico es muy similar al desplazamiento del tiol-fosfina de partida. En la tabla 3.24 se muestran los desplazamientos químicos de los ligantes, así como de los tiol-fosfina de partida.

Tabla 3.24. Desplazamientos químicos en  $^{31}\text{P}$

Molécula	$\delta$ (ppm)
<b>PSH</b>	<b>-12.25</b>
PSC6	-13.57
PSC10	-13.62
PSF6	-12.76
PSF10	-12.85
<b>PSH3</b>	<b>-25.26</b>
PS3F10	-24.13

Con estos resultados, se observa que no hay un "efecto de cadena" ya sea hidrocarbonada o fluorada sobre el átomo de fósforo, ya que los desplazamientos químicos entre los ligantes y sus correspondientes tioles de partida se diferencian en poco más de una ppm, diferencia que se puede apreciar también, entre los ligantes con cadenas fluoradas y no fluoradas. Esto conduce a proponer, que la cadena fluorada no ejerce un efecto significativo sobre el átomo de fósforo, y en todo caso, se puede decir que el efecto de la cadena se detiene en el carbono directamente enlazado al fósforo, por lo que se puede concluir, que en este tipo de ligantes, el grupo  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$  un aislante efectivo, y como se discutió anteriormente el efecto de la cadena fluorada se finaliza en el  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$  y en el caso de la cadena hidrocarbonada en el  $\text{C}_{\text{ipso-S}}$ .

### 3.8. Comentarios sobre la resonancia magnética nuclear

Con los datos obtenidos en RMN<sup>13</sup>C y RMN<sup>31</sup>P, se puede realizar las siguientes comparaciones de los ligantes sintetizados:

- Ligantes tioéter-fosfina vs ligantes tiol-fosfina

El efecto de cadena en RMN <sup>13</sup>C reside principalmente en los  $C_{ipso-P}$  y  $C_{ipso-S}$ . En el caso de los ligantes PSF-6, PSF-10 y PS3F-10 que tienen cadenas fluoradas, es el  $C_{ipso-P}$  quien resiente el efecto electroattractor de la cadena, siendo esta desprotección la mayor en el ligante PS3F-10, donde la diferencia en el desplazamiento químico es de 9.95 ppm. Por otra parte en los ligantes PSC-6 y PSC-10 que cuentan con cadenas hidrocarbonadas, es en el  $C_{ipso-S}$  donde se manifiesta el efecto de contar con una cadena, en ambos ligantes la diferencia en el desplazamiento químico es de alrededor de 4.5 ppm.

Mientras tanto en la RMN <sup>31</sup>P, no se observa una modificación significativa en el desplazamiento químico, por lo que se puede suponer que la donación- $\sigma$ /aceptación- $\pi$  del fósforo hacia el centro metálico será la misma para los ligantes con sola una cadena, independientemente de su naturaleza y/o tamaño. Para el ligante PS3F-10 que tiene tres cadenas, se puede esperar algo similar, en el caso de que se contara con sus análogos de cadena menor y no fluorados.

- Ligantes con una cadena fluorada vs ligantes con una cadena hidrocarbonada.

En RMN<sup>13</sup>C se presenta un comportamiento interesante, donde nuevamente los átomos involucrados son  $C_{ipso-P}$  y  $C_{ipso-S}$ . Los desplazamientos químicos de estos átomos de carbono se invierten como se puede observar en la figura 3.25. Esto puede atribuirse a cambios en la densidad electrónica ocasionados por las características electroattractoras de las cadenas fluoradas y electrodonadoras de las cadenas hidrocarbonadas.

Por otra parte, en RMN <sup>31</sup>P, no se observa un cambio significativo en el desplazamiento químico, por lo que la densidad electrónica alrededor del átomo de fósforo no se ve modificada por la naturaleza y/o tamaño de la cadena.

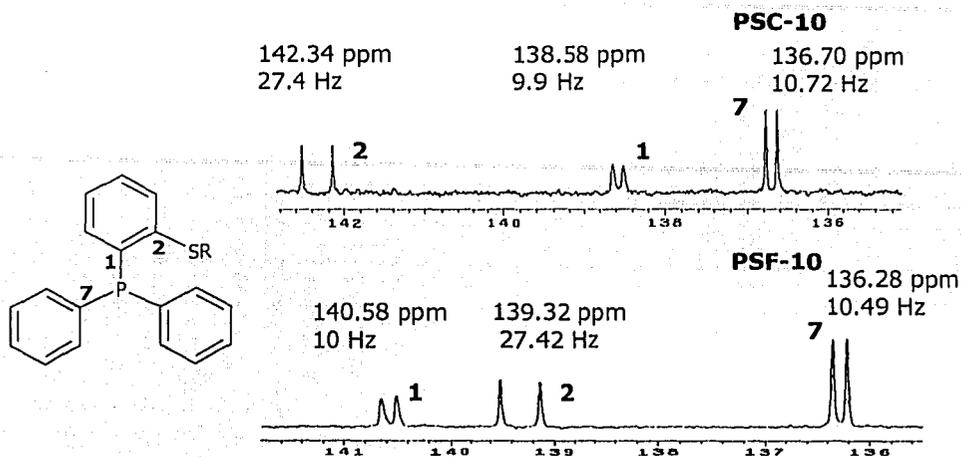


Figura 3.25. Comparación del efecto de cadena sobre los carbonos *ipso*-fósforo e *ipso*-azufre de los ligantes PSC-10 Y PSF-10

- Ligante con una sola cadena fluorada vs ligante con tres cadenas fluoradas
- En la RMN  $^{13}\text{C}$ , no se observan modificaciones significativas en los desplazamientos químicos de los carbonos, con lo cual el efecto de tener una cadena fluorada y tres cadenas fluoradas es el mismo. Los resultados de la RMN  $^{31}\text{P}$  muestran que, en el ligante que cuenta con tres cadenas fluoradas la señal del átomo de fósforo sufre un desplazamiento hacia una frecuencia menor respecto al ligante con una sola cadena fluorada. Esta diferencia en el desplazamiento químico es de 11.27 ppm, con esto se observa que el número de cadenas en el ligante sí modifica la densidad electrónica alrededor del átomo de fósforo.

### 3.9. Solubilidad de los ligantes PSF-6, PSF-10 y PS3F-10

Para una exitosa catálisis bifásica en medio fluorado, es necesario que los ligantes y complejos sean solubles en un disolvente fluorado e insolubles en disolventes orgánicos, por ello los ligantes PSF-6, PSF-10 Y PS3F-10 fueron diseñados con la inclusión de cadenas fluoradas con la finalidad de hacerlos solubles en disolventes fluorados.

En el diseño de estos ligantes fueron considerados dos variables, tamaño y número de cadenas, con la finalidad de obtener información sobre el efecto de estas variables en la solubilidad de los ligantes y complejos, en disolventes fluorados y orgánicos, y así poder concluir acerca de cual factor determina la factibilidad de su uso en un proceso catalítico en condiciones bifásicas.

Para ello se procedió a probar la solubilidad de los ligantes en diferentes disolventes, con la finalidad de elegir la pareja de disolventes que forme un sistema bifásico fluorado. Los resultados de las pruebas de solubilidad se muestran en la tabla 3.25.

Tabla 3.25 Solubilidades de los ligantes PSF-6, PSF-10 Y PS3F-10

	<b>P3SF-10</b>	<b>PSF-10</b>	<b>PSF-6</b>
Ciclohexano	poco soluble	parcialmente	parcialmente
Tetrahydrofurano	soluble	soluble	soluble
Tolueno	parcialmente	soluble	soluble
Diclorometano	parcialmente	soluble	soluble
Cloroformo	parcialmente	soluble	soluble
Eter etílico	parcialmente	soluble	soluble
Hexano	poco soluble	parcialmente	parcialmente
Benceno	parcialmente	soluble	soluble
Acetona	insoluble	parcialmente	parcialmente
Perfluorometilciclohexano	poco soluble	insoluble	insoluble
Perfluorometilciclohexano*	soluble ( $\approx 75$ °C)	soluble ( $\approx 70$ °C)	soluble ( $\approx 70$ °C)
Hexafluorobenceno	soluble	soluble	soluble

\*Temperatura del baño de agua.

La alta solubilidad de los ligantes en disolventes orgánicos puede ser explicada debido a que los enlaces C-H del anillo aromático y los enlaces C-F de la cadena generan interacciones dipolo-dipolo, que vuelven al ligante soluble en disolventes orgánicos<sup>6</sup>. Esto aunado a que, al sustituir al anillo en posición *orto*, aumenta su polaridad.

Se observa que los tres ligantes, se disuelven en PFMC cuando la temperatura se incrementa entre 70-75 °C, sin embargo, solo el ligante PS3F-10 permanece disuelto al disminuir la temperatura. Esto indica, que estos ligantes fosfina arílicos sustituidos en posición *orto*, funcionan mejor con la inclusión de tres cadenas fluoradas.

No obstante, los tres ligantes fueron solubles en perfluorobenceno (PB) dado que presentan polaridades similares, pero este disolvente resulta ser miscible en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, incluyendo ciclohexano, esto debido a su bajo volumen molar y altos parámetros de solubilidad<sup>7</sup>.

Dados estos resultados, para efectuar las pruebas en medio bifásico fluorado se eligió como disolvente orgánico ciclohexano (CHx), ya que es el disolvente en el que la solubilidad de los ligantes tioéter-fosfina es menor, y como disolvente fluorado al PFMC.

### 3.10 Sistemas bifásicos

Con los datos de solubilidad, y con el objetivo de obtener información acerca de la viabilidad de usar estos ligantes en CBF, se generaron *in-situ* los complejos de rodio de los ligantes PS3F-10, PSF-10 y PSF-6, en el sistema bifásico fluorado PFMC (5 mL) y CHX (2.5 mL), utilizando como precursor organometálico al  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , y empleando relaciones molares de 1:1.25 y 1:2.

#### 3.10.1 $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$

En lo que respecta al sistema bifásico  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$  (figura 3.26), los coeficientes de reparto, después de completar un ciclo, muestran que para la relación molar 1:1.25 hubo una pérdida de rodio en la fase orgánica de 6.3% (2.59 ppm), mientras que para la relación molar de 1:2 hubo una pérdida de 5.6% (2.32 ppm), estos resultados son muy alentadores, dado que, sólo complejos con coeficientes de reparto menores al 10% en la fase orgánica, resultan ser candidatos para llevar a cabo una catálisis bifásica en medio fluorado<sup>8</sup>. Por otra parte, se obtuvieron los espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (anexo experimental A 21, 22) de la fase fluorada, posteriores al experimento y en ambas relaciones molares se obtuvo el mismo espectro. La especie formada presenta en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  un doblete centrado en 79.61 ppm ( $^1J_{\text{Rh-P}} = 143$  Hz), con un desplazamiento característico de un metalociclo con rodio de cinco miembros, en el que ambos átomos donadores están coordinados<sup>9</sup>. Adicionalmente se observa además la señal de ligante libre en -24.89 ppm y un singulete en 31.12 ppm que se asigna a la oxidación del ligante.

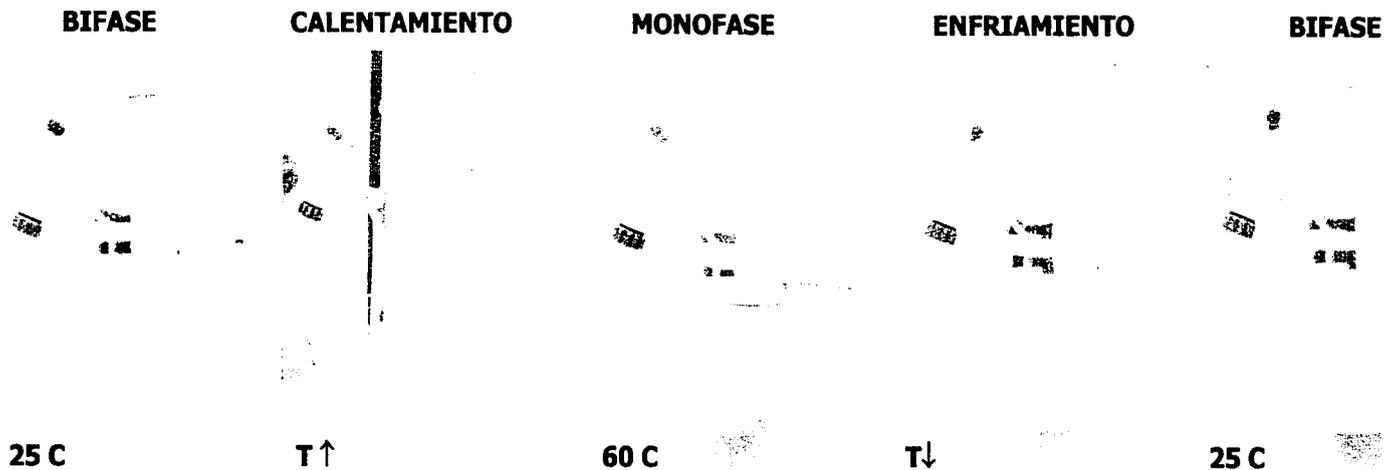


Figura 3.26 Sistema bifásico fluorado empleando  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$  en relación molar 1:2

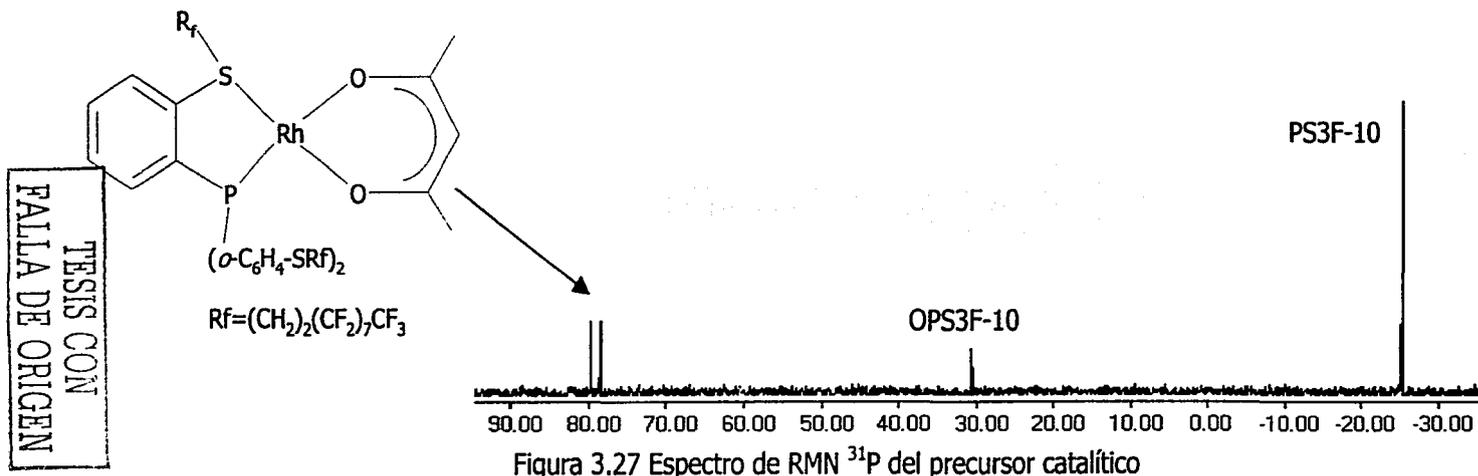


Figura 3.27 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  del precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$

Finalmente en el infrarrojo se observa la ausencia de grupos CO, por lo que se propone la formulación [Rh(acac)PS3F-10] para el precursor catalítico (figura 3.27).

En la figura 3.28 se muestran los desplazamientos químicos en RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  y constantes de acoplamiento, de complejos de rodio en los cuales existe un metalociclo de cinco miembros, con átomos donadores por fósforo y azufre, en relación con el desplazamiento químico observado de la especie obtenida después del experimento bifásico fluorado.

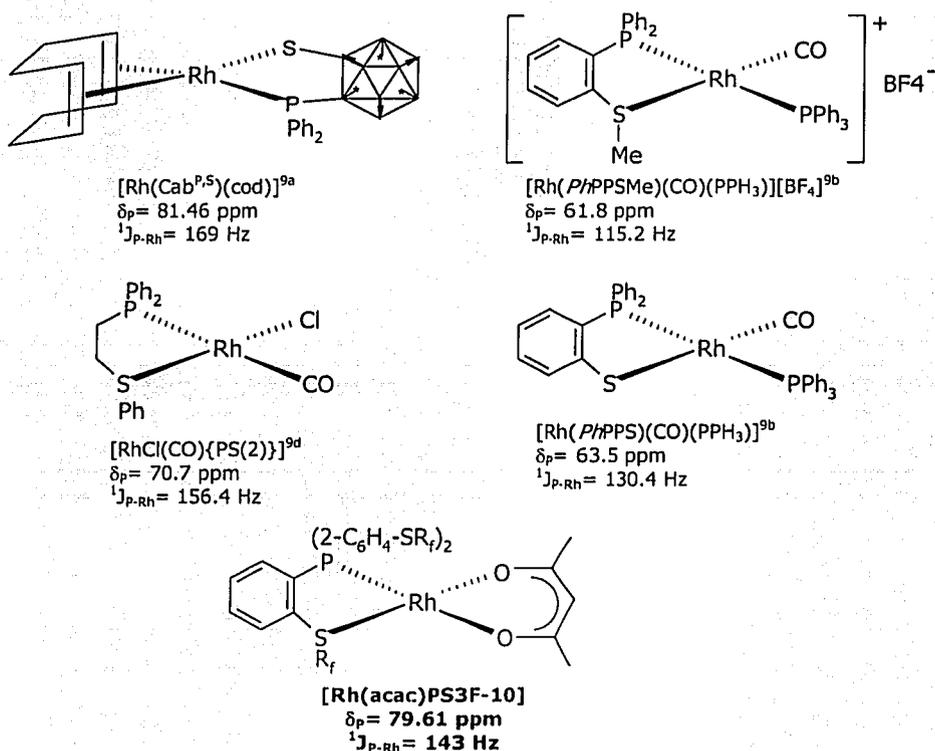


Figura 3.28 Complejos quelato del tipo P,S en complejos de rodio

### 3.10.2 [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10

Para el sistema [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF10 (figura 3.29), en ambas relaciones molares, se observa que el complejo formado es muy poco soluble en la fase fluorada, por lo que se observan tres fases (líquido/líquido/sólido). Al elevar la temperatura a 60 °C se observa una sola fase, pero al enfriar a temperatura ambiente se obtienen dos fases con el complejo disuelto en la fase orgánica. En ambas relaciones molares ocurrió lo mismo, con lo cual los coeficientes de reparto son prácticamente cero en PFMC.

Por otra parte, en los espectros de RMN <sup>31</sup>P obtenidos de la fase orgánica, con la relación molar 1:2 (anexo experimental A 23) se observa la señal de ligante libre en -12.58 ppm, una señal en 29.94 ppm, que al igual que en el caso anterior se atribuye a la oxidación del ligante, y un conjunto de cuatro señales, al parecer dos dobletes uno centrado en 56.68 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub>= 128.9 Hz) y el otro en 55.04 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub>= 122.1 Hz); el desplazamiento químico y constante de acoplamiento de estas señales se encuentra en el intervalo de los observados en complejos de rodio con fosfinas con "colas de caballo"<sup>10</sup> como se observa en la figura 3.30. Esto hace suponer que el ligante no se coordinó de forma bidentada y que muy probablemente se encuentren dos ligantes coordinados al metal. Nuevamente en el espectro de espectroscopia infrarroja es notable la ausencia de grupos carbonilo, pero con estos datos no es posible proponer alguna formulación para el compuesto formado.

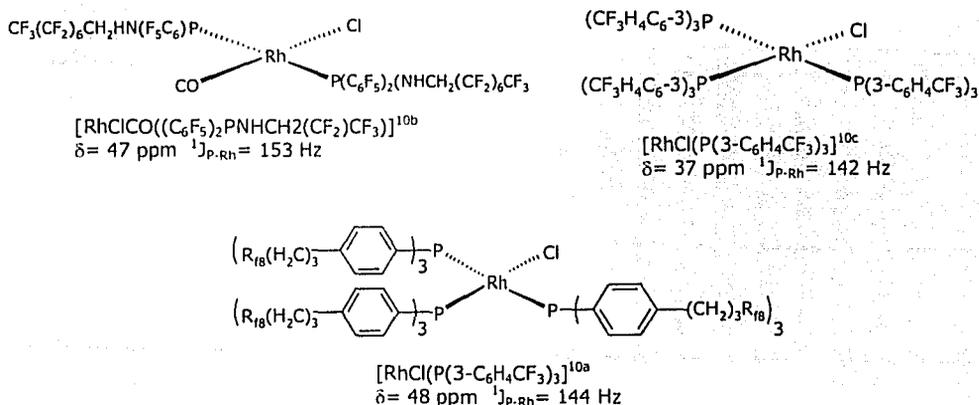


Figura 3.30 Complejos de Rodio y fosfinas con "colas de caballo"

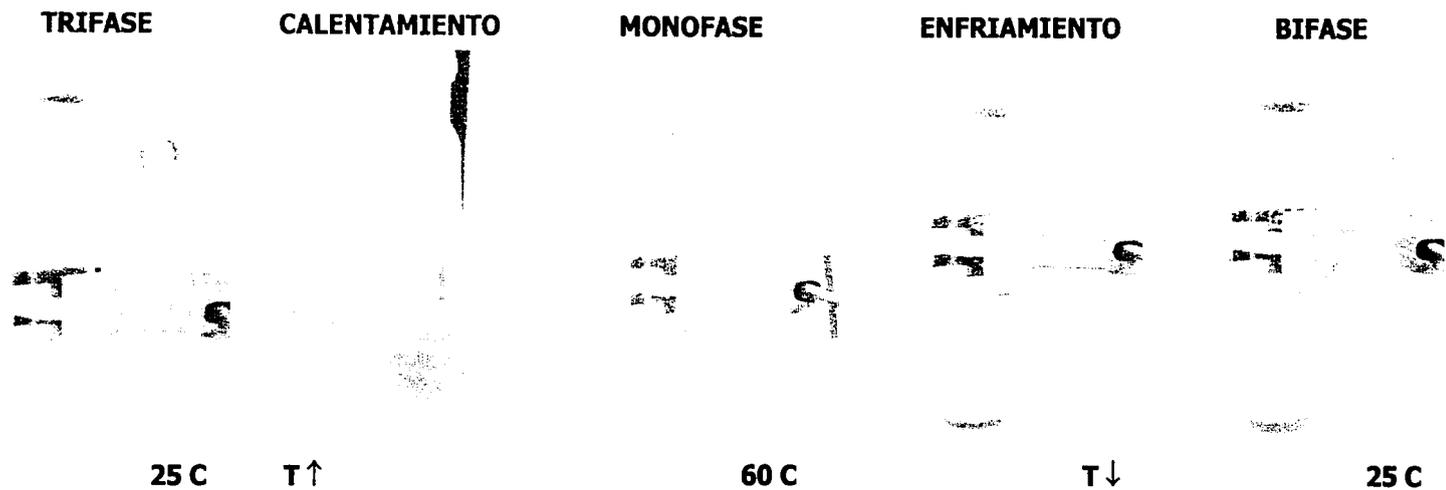


Figura 3.28 Sistema bifásico fluorado empleando  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PSF-10}$  en relación molar 1:2

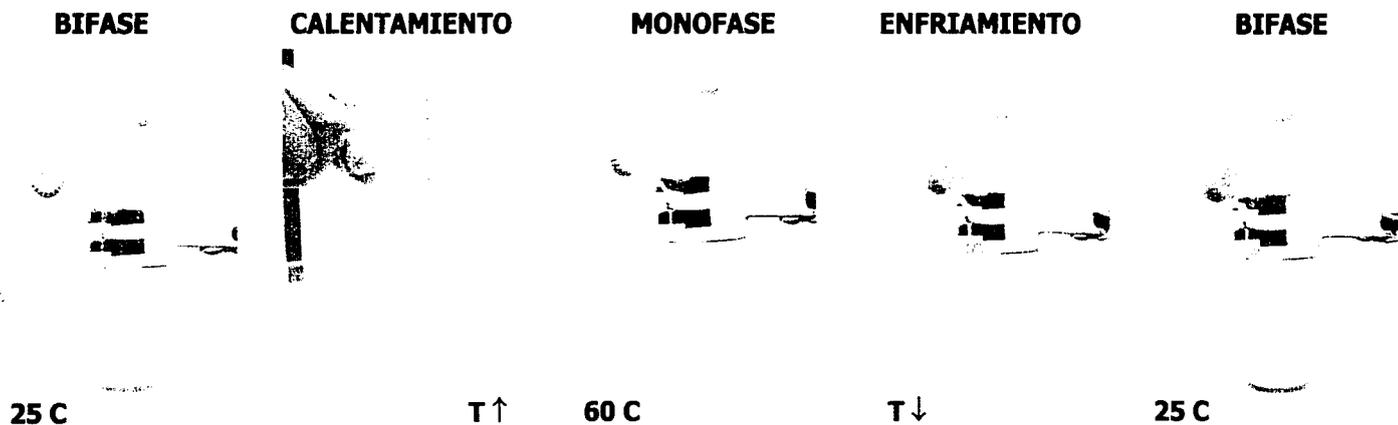


Figura 3.29 Sistema bifásico fluorado empleando  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PSF-6}$  en relación molar 1:2

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Mientras tanto, para la relación molar 1:1.25 se observan los mismos dos dobletes y un par de dobletes pequeños adicionales, los dobletes de mayor intensidad se encuentran en 56.38 ppm ( $^1J_{P-Rh} = 128.9$  Hz) y 55.31 ( $^1J_{P-Rh} = 131.3$  Hz), y los de menor intensidad en 57.16 ppm ( $^1J_{P-Rh} = 136.0$  Hz) y 55.49 ppm ( $^1J_{P-Rh} = 122.4$  Hz) como puede observarse en el anexo experimental A 24. Con este desplazamiento y cantidad de señales se corrobora que el ligante solo se coordina por el átomo de fósforo y que en el caso de relaciones menores a dos, el sistema en disolución cuenta con más de una especie.

### 3.10.3 [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-6

El sistema [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF10 (figura 3.31), empleando la relación molar 1:2, se comportó de manera muy similar al observado con el ligante PSF-10, sólo que el complejo formado fue soluble desde el principio en CH<sub>x</sub> y no en PFMC, observándose dos fases iniciales, al elevar la temperatura a 60 °C se observa una sola fase y al bajar la temperatura se observan nuevamente dos fases con la presencia del complejo en la fase orgánica, como al principio del experimento.

El espectro de RMN <sup>31</sup>P obtenido de la fase orgánica después del experimento muestra al igual que el obtenido con el sistema bifásico para el ligante PSF-10, un conjunto de cuatro señales, dos dobletes uno centrado en 56.43 ppm ( $^1J_{P-Rh} = 128.5$  Hz) y el otro en 54.77 ppm ( $^1J_{P-Rh} = 132.0$  Hz), al igual que el sistema [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10, además de no encontrarse en el infrarrojo la presencia de grupos carbonilo.

Cabe mencionar que con este ligante no se realizó el experimento en condiciones bifásicas con la relación molar 1:1.25, ya que como se discutió anteriormente para obtener una sola especie es necesario trabajar mínimo con relaciones molares de 1:2.

Referencias Bibliográficas

- <sup>1</sup> Block E., Ofori-Okai G., Zubieta J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2327.
- <sup>2</sup> a) Figuly G.D., Loop C.K., Martin J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 654. b) Beak P., Meyers A.I., *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, 356.
- <sup>3</sup> ACD/Chem, vers. 3.00. Advanced Chemistry Development, 1997.
- <sup>4</sup> a) Prestsch E., Bühlmann P., Affolter C., *Structure Determination of organic compounds. Tables of Spectral Data*, Springer, Berlin, 2000. b) SDBS [en línea]  
[http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs\\_sea\\_cre\\_frame\\_disp?sdbno=2967](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/sdbs/owa/sdbs_sea_cre_frame_disp?sdbno=2967).
- <sup>5</sup> IsoPro, vers. 3.0 MS/MS Software Copyright, <http://members.aol.com/ms>.
- <sup>6</sup> Horváth I.T., Kiss G. Cook R.A., Bond J.E., Stevens P. A., Rábai J., Mozeleski E.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133.
- <sup>7</sup> Scott R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 4090.
- <sup>8</sup> Barthel-Rosa L.P., Gladysz J.A., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190,192, 605.
- <sup>9</sup> a) Heung-Sae L., Jin-Young B., Dae-Hyun K, Kim D.Y., et.al. *Organometallics*, **2002**, 21, 210-219.  
b) Dillworth J.R., Morales D., Zheng Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3007-3015. c) Sanger A.R., *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2214.
- <sup>10</sup> a) Soós T., Bennett B.L., Rutherford D., Barthel-Rosa L.P., Gladysz J.A., *Organometallics*, **2001**, 3079. b) Hope E.G., Kemmitt D.W., Paige D.R., Stuart A.M., *J. Fluorine Chem.*, **1999**, 99, 197. c) Clarke M.L., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 565, 65.

## CONCLUSIONES

Fueron sintetizados exitosamente cinco nuevos ligantes tioéter-fosfina y su caracterización muestra que fueron obtenidos químicamente puros, empleando una ruta de síntesis sencilla y en general con buenos rendimientos.

Del análisis de resultados se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- ☞ Utilizando como bloque constructor a la trifenilfosfina, no es recomendable modificarlo con una sola "cola de caballo", ya que la solubilidad en fase fluorada puede ser muy baja.
- ☞ Para un sistema bifásico exitoso con este tipo de ligantes fosfina sustituidos en posición *orto*, es recomendable, sustituirlo con tres cadenas, ya que sólo de esta manera se puede asegurar la retención del ligante, y por consiguiente del complejo, en la fase fluorada.
- ☞ Los resultados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , de los ligantes que contienen una cadena fluorada muestran que el efecto electrotractor de los átomos de flúor, no modifica la densidad electrónica alrededor del átomo de fósforo, con lo cual el grupo  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$  funciona como un aislante efectivo, en este tipo de ligantes fosfina donde la sustitución del anillo aromático se encuentra en posición *orto*.
- ☞ Mediante los resultados de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observa que es el  $\text{C}_{\text{ipso-P}}$  el átomo que resiente los efectos electrotractores de la cadena fluorada.
- ☞ Con base en los resultados obtenidos en RMN  $^{31}\text{P}$ , para el caso del sistema bifásico  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$  se propone la formación de un metalociclo de cinco miembros con la formulación  $[\text{Rh}(\text{acac})\text{PS3F-10}]$ .

Los ligantes PSF-6, PSF-10 pueden ser utilizados en sistemas catalíticos homogéneos convencionales en relaciones molares mayores a dos, debido a que se tiene evidencia de que no forman metalociclos, con lo cual una relación molar menor de dos implicaría tener más especies en disolución en el ciclo catalítico.

### PERSPECTIVAS

Realizar la hidroformilación de estireno, en medio bifásico fluorado utilizando como precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{acac})\text{PS3F-10}]$ , ya que es un sustrato bien estudiado por nuestro grupo de investigación y posteriormente utilizar n-octeno y n-deceno, con fines comparativos de los sistemas ya descritos en la literatura.

Realizar estudios de RMN  $^{31}\text{P}$  a alta presión del sistema en cuestión con el objeto de realizar un análisis poblacional de intermediarios catalíticos en condiciones de hidroformilación.

Correlacionar la actividad y selectividad mostradas en la hidroformilación, con la naturaleza de los intermediarios catalíticos observados y la estabilidad del metalociclo propuesto para el precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{acac})\text{PS3F-10}]$ .

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los aspectos técnicos de este trabajo, tales como los equipos utilizados, síntesis y caracterización de los ligantes sintetizados para ser utilizados en catálisis bifásica.

### 5.1 Equipo y materias primas

Todos los reactivos son disponibles comercialmente y fueron utilizados sin previa purificación, a excepción de  $\text{PCl}_3$ <sup>1</sup>, 1,5-ciclooctadieno<sup>11</sup>, Tiofeno<sup>11</sup>.

Los disolventes fueron secados empleando agentes desecantes comunes siguiendo los procedimientos descritos en la literatura<sup>1</sup> y fueron destilados bajo nitrógeno justo antes de usarse.

### 5.2 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo, se adquirieron en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR 1605. Para las muestras líquidas se usaron ventanas de KBr y en el caso de las muestras sólidas se prepararon pastillas de KBr.

### 5.3 Resonancia magnética nuclear

Los espectros fueron adquiridos en espectrómetros de resonancia magnética de alta resolución Varian (Unity Inova) operando a 299.7 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.5 MHz para  $^{13}\text{C}$ , 282 MHz para  $^{19}\text{F}$  y 121 MHz para  $^{31}\text{P}$ . Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente para todos los ligantes y tioles de partida y únicamente para el ligante PS3F-10 fue usado THF- $d_6$ . Los desplazamientos químicos se encuentran referidos a TMS:  $\delta^1\text{H} = 0.00$  ppm;  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 77.00$  ppm, THF- $d_4$ :  $\delta^1\text{H} = 3.58$  ppm y  $\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} = 25.37$  ppm; TFA:  $\delta^{19}\text{F} = -77.00$  ppm y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 0.00$  ppm.

<sup>1</sup> Se destila bajo nitrógeno antes de usar.

<sup>11</sup> Se hacen pasar por una columna Pasteur de sílica gel.

#### 5.4 Espectrometría de masas

Los espectros de masas por impacto electrónico y FAB<sup>+</sup> se obtuvieron en un espectrómetro de masa de alta resolución Jeol (JMS-5X102A) con posibilidad de inducción directa ó indirecta por cromatografía de gases. En el caso de los análisis por FAB<sup>+</sup> se empleó alcohol *o*-nitrobencílico como matriz, usando xenón como gas de bombardeo.

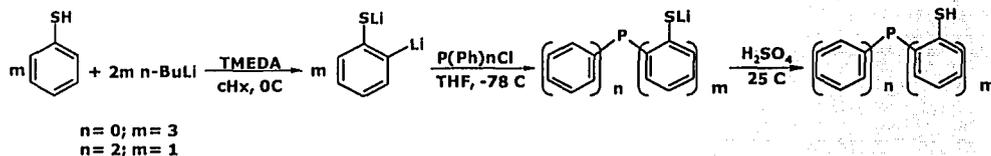
#### 5.5 Espectrometría de emisión de plasma

Los coeficientes de reparto de los complejos sintetizados *in-situ* en los sistemas bifásicos en medio fluorado, se obtuvieron vía espectrometría de emisión de plasma en un equipo Termo Jarrel Ash modelo IRIS Advantage, empleando una matriz de ácido nítrico.

#### 5.6 Síntesis y caracterización de los tiol-fosfina

##### Tris(2,2',2''-tiol)trifenilfosfina (PSH3)

##### (2-tiol)trifenilfosfina (PSH)



Se siguieron los procedimientos informados en la literatura<sup>2</sup>. La síntesis de las dos materias primas tiol-fosfina, fue llevada a cabo bajo el procedimiento que a continuación se describe para el tris(2,2',2''-tiol)trifenilfosfina:

En un matraz bola de tres bocas de 250mL, provisto de una llave de N<sub>2</sub> se adicionan 57 mL de n-BuLi (0.142 mol), 22mL de TMEDA (0.142 mol) en 140mL de ciclohexano seco y con un baño de hielo (0 °C) se adicionan 6.5 mL de tiofenol (0.064 mol) disuelto en 8 mL ciclohexano, se lleva a temperatura ambiente y se agita por 24 horas, tiempo durante el cual precipita un sólido blanco, que se filtra por cánula bajo nitrógeno y se lava con

ciclohexano seco dos veces. En el filtro se seca y se trasvasa bajo  $N_2$  a otro matraz de dos bocas con llave de  $N_2$ . El sólido se disuelve en 100mL de THF seco a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y a la misma temperatura se adicionan lentamente 0.6mL (0.021 mol) de  $PCl_3$  (equivalente al 65% de conversión) disueltos en 3mL de THF y se deja agitar por 16 horas a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se acidifica con  $H_2SO_4$  diluido a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , hasta un pH entre 2 y 3, se concentra al vacío hasta un volumen aproximado de 5mL. El residuo se diluye con 25mL de éter y se realizan extracciones con 30mL agua hasta obtener un pH cercano a 7, se seca con  $MgSO_4$ , se filtra, se lleva a sequedad y se obtiene un polvo blanco.

**PSH****P.F:** 153-155  $^\circ\text{C}$ .**IR:** 3044  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-Har}$ ), 2480  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{S-H}$ ), 1570  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-Car}$ ), 1425  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{S-CH_2}$ ), 917  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{S-H}$ ), 747  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{C-Har\ ortho}$ ), 520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{P-Car}$ ).**Masas FAB<sup>+</sup>:** 359 m/z [M+1].**RMN <sup>1</sup>H:** 7.65 (ddd, 3, H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H3-P</sub> 4.95 Hz), 7.39 (td, 3, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub> 7.64 Hz), 7.21 (td, 3, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> 7.49 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> 1.10 Hz), 6.69 (ddd, 3, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-P</sub> 3.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> 7.64 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-H4</sub> 1.49 Hz), 4.10 (s, 3, SH).**RMN <sup>13</sup>C:** 138.39 (d, C<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=31.93), 134.00 (s, C<sub>6</sub>), 132.66 (d, C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub>= 4.00), 130.75 (d, C<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=3.62), 129.88 (s, C<sub>4</sub>), 126.28 (s, C<sub>5</sub>).**RMN <sup>31</sup>P:** -25.26 (s).**PSH3****P.F:** 98-100  $^\circ\text{C}$ .**IR:** 3050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-Har}$ ), 2549  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{S-H}$ ), 1570  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-Car}$ ), 1432  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{S-CH_2}$ ), 913  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{S-H}$ ), 741  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{C-Har\ monosustituido}$ ), 694  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{C-Har\ ortho}$ ), 512  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{P-Car}$ ).**Masas IE:** 294 m/z [M].**RMN <sup>1</sup>H:** 7.32 (m, 11, H<sub>B-10,3</sub>), 7.20 (td, 1, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-H3</sub> 7.58 Hz), 7.06 (td, 1, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> 7.60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> 1.20 Hz), 6.79 (ddd, 1, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-P</sub> 3.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> 7.64 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-H4</sub> 1.50 Hz), 4.06 (d, 1, SH, <sup>4</sup>J<sub>SH-H3</sub> 2.09 Hz).**RMN <sup>13</sup>C:** 137.69 (d, C<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub>=30.65), 135.91 (d, C<sub>1</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=8.07), 135.32 (d, C<sub>7</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub>=9.29), 133.92 (d, C<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=19.78), 133.82 (s, C<sub>6</sub>), 130.44 (d, C<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub>=3.25), 129.27 (s, C<sub>4</sub>), 129.02 (s, C<sub>10</sub>), 128.68 (d, C<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub>=6.87), 125.94 (s, C<sub>5</sub>).

RMN  $^{31}\text{P}$ : -12.25 (s).

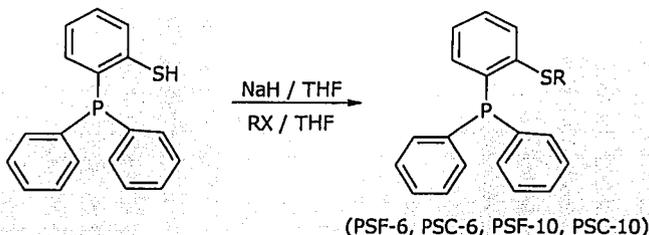
### 5.7 Síntesis de los ligantes tioéter-fosfina PSF-6, PSC-6, PSF-10, PSC-10.

2-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorohexil)trifenilfosfina **PSF-6**

(2-tiohexil)trifenilfosfina **PSC-6**

2-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)trifenilfosfina **PSF-10**

(2-tiodecil)trifenilfosfina **PSC-10**



Los cuatro ligantes fueron sintetizados bajo el mismo procedimiento, que a continuación se describe para el tioéter-fosfina PSF-6: En un matraz Schlenk de 50 mL se colocan 32.64 mg (0.816 mmol) de NaH (60% en aceite mineral), se lavan con 3x10 mL de hexano seco, bajo atmósfera inerte y se añaden 5 mL de THF seco. Se coloca el matraz en un baño de hielo (0 °C), y se agregan lentamente 200 mg (0.68 mmol) del tiol-fosfina PSH en 10 mL de THF seco. El baño de hielo se retira y se deja la mezcla en agitación a 25 °C por 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionan 0.16 mL (0.68 mmol) del 1H,1H,2H,2H-yoduro de perfluorohexilo en 5 mL de THF seco. Nuevamente se deja en agitación por 2 horas a 25 °C. Posteriormente se evapora el disolvente y el crudo de reacción se lava con cloruro de metileno, se filtra por gravedad y se seca.

Los espectros y la asignación correspondiente se encuentran en el anexo experimental del trabajo.

A continuación se presenta los resultados de la caracterización de los ligantes.

#### PSF-6

**IR:** 3064  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ), 1584  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Car}}$ ), 1434  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1222  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-F}}$ ), 1355  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CF}_3}$ ), 747  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-Har}}$  monosustituido), 694  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-Har}}$  *orto*), 529  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P-Car}}$ ).

**Masas IE:** 540 m/z [M] / **Alta resolución:** 540.0718 (m/z), C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>F<sub>9</sub>PS (Err[ppm/mmu]-1.0/-0.5).

**RMN <sup>1</sup>H:** 7.43 (ddd, 1, H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H3-P</sub> 4.20 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> 7.79 Hz), 7.30 (m, 11, H<sub>B-10,4</sub>), 7.16 (td, 1, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> 7.49 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> 1.20 Hz), 6.82 (ddd, 1, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> 7.64 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H6-P</sub> 3.45 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-H4</sub> 1.34 Hz), 3.04 (AA'BB'XX'YY', 2, S-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>A-A'</sub> 20.09 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 2.80 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 15.16 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X</sub> 0.60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X'</sub> 4.45 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y</sub> -0.72 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y'</sub> -3.28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 11.57 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 6.22 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X</sub> -0.93 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X'</sub> -2.83 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y</sub> 1.38 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y'</sub> 3.41 Hz), 2.25 (AA'BB'XX'YY', 2, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>B-B'</sub> -17.88 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X</sub> 16.67 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X'</sub> 18.20 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y</sub> -1.25 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y'</sub> 5.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X</sub> 21.46 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X'</sub> 16.80 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y</sub> -2.17 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y'</sub> -4.49 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C:** 136.27 (d, C<sub>7</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 10.49 Hz), 134.02 (d, C<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 20.16 Hz), 128.62 (d, C<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> 7.25 Hz), 128.92 (s, C<sub>10</sub>), 140.57 (d, C<sub>11</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 10.11 Hz), 130.63 (d, C<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 2.42 Hz), 127.40 (s, C<sub>5</sub>), 129.52 (s, C<sub>4</sub>), 133.70 (s, C<sub>6</sub>), 139.63 (d, C<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 27.86 Hz), 104-124 (m, C<sub>13-16</sub>, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), 31.11 (t, C<sub>11</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> 22.20 Hz), 25.76 (c, C<sub>12</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 10.45 y una <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 6.20).

**RMN <sup>31</sup>P:** -12.76 (s)

**RMN <sup>19</sup>F:** -81.47 (p<sub>stt</sub>, 3, F<sub>16</sub>, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> 9.69 Hz, <sup>4</sup>J<sub>F-F</sub> 3.28 Hz), -114.89 (p<sub>sq</sub>, 2, F<sub>15</sub>), -124.68 (m, 2, F<sub>14</sub>) -126.51 (m, 2, F<sub>13</sub>).

Tiempo de reacción 4h, Sólido granular naranja pálido, rendimiento: 99.53% (366.15 mg), punto de fusión 41-42 °C.

### PSC-6

**IR:** 3052 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 2926 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as-CH2</sub>), 2850 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-CH2</sub>), 1572 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Car</sub>), 1477 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH2</sub>), 1433 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>S-CH2</sub>), 744 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-Har</sub> monosustituido), 696 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-Har orto</sub>), 506 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>p-Car</sub>).

**Masas IE:** 378 m/z [M] / **Alta resolución:** 378.1557 (m/z), C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>PS (Err[ppm/mmu]-3.6/-1.4).

**RMN <sup>1</sup>H:** 7.39 (ddd, 1, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H3-P</sub> 4.12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H3-H4</sub> 7.87 Hz), 7.23 (m, 11, H<sub>B-10,4</sub>), 7.04 (td, 1, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> 7.27 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> 1.01 Hz), 6.76 (ddd, 1, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> 7.49 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H6-P</sub> 3.60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-H4</sub> 1.49 Hz), 2.85 (AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, 2, S-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>A-A'</sub> 12.16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 3.74 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 8.39 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-C</sub> 0.25 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-D</sub> 1.12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 11.27 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 2.41 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-C</sub> -0.57 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-D</sub> -0.84 Hz), 1.55

(AA'BB'C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, 2, CH<sub>2</sub> <sup>2</sup>J<sub>B-B'</sub> -17.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-C</sub> 6.62 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-D</sub> -0.12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B'-C</sub> 7.34 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B'-D</sub> 1.03 Hz), 1.20 (m, 6, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, 3, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> 6.74 Hz).

**RMN<sup>13</sup>C:** 142.33 (d, C<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 27.86 Hz), 138.61 (d, C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 9.29 Hz), 136.72 (d, C<sub>7</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 10.09 Hz), 133.97 (d, C<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 20.16 Hz), 133.36 (s, C<sub>6</sub>), 129.20 (d, C<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 3.62 Hz), 129.07 (s, C<sub>4</sub>), 128.65 (s, C<sub>10</sub>), 128.47 (d, C<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> 6.8 Hz), 125.91 (s, C<sub>5</sub>), 34.89 (d, C<sub>11</sub>, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> 6.41 Hz), 31.33 (s, C<sub>14</sub>), 28.85 (s, C<sub>13</sub>), 28.59 (s, C<sub>12</sub>), 22.48 (s, C<sub>15</sub>), 14.00 (s, C<sub>16</sub>).

**RMN<sup>31</sup>P:** -13.57 (s).

Tiempo de reacción 4h, aceite blanco cremoso, rendimiento 97.97% (630 mg).

### PSF-10

**IR:** 3057 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 1584 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Car</sub>), 1435 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>CH<sub>2</sub></sub>), 1369 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CF<sub>3</sub></sub>), 1204 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-F</sub>), 1149 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-F</sub>), 748 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-Har</sub> monosustituido), 695 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-Har orto</sub>), 530 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>P-Car</sub>).

**Masas IE:** 740 m/z [M] / **Alta resolución:** 740.0614 (m/z), C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>F<sub>17</sub>PS (Err[ppm/mmu]+2.5/+1.9).

**RMN<sup>1</sup>H:** 7.46 (ddd, 1, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub>-H<sub>4</sub></sub> 7.79 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>3</sub>-P</sub> 4.05 Hz), 7.30 (m, 11, H<sub>B-10,4</sub>), 7.16 (td, 1, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>5</sub>-H<sub>4</sub></sub> 7.40 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>5</sub>-H<sub>3</sub></sub> 1.10 Hz), 6.81 (ddd, 1, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>-H<sub>5</sub></sub> 7.72 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>6</sub>-P</sub> 3.37 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H<sub>6</sub>-H<sub>4</sub></sub> 1.5 Hz), 3.04 (AA'BB'XX'YY', 2, S-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>A-A'</sub> 20.23 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 2.52 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 13.62 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X</sub> 1.01 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X'</sub> 3.99 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y</sub> 0.74 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y'</sub> -2.65 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 12.16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 6.00 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X</sub> -0.93 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X'</sub> -1.84 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y</sub> -0.31 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y'</sub> 2.94 Hz), 2.26 (AA'BB'XX'YY', 2, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>B-B'</sub> -16.03 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X</sub> 19.34 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X'</sub> 17.79 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y</sub> -1.20 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y'</sub> 5.56 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X</sub> 21.26 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X'</sub> 17.44 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y</sub> -2.44 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y'</sub> -5.72 Hz).

**RMN<sup>13</sup>C:** 140.58 (d, C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 10.04 Hz), 139.32 (d, C<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 27.42 Hz), 136.28 (d, C<sub>7</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 10.49 Hz), 134.03 (d, C<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 19.78 Hz), 133.72 (s, C<sub>6</sub>), 130.66 (d, C<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 3.62 Hz), 129.53 (s, C<sub>4</sub>), 128.63 (d, C<sub>9</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> 6.87 Hz), 128.93 (s, C<sub>10</sub>), 127.41 (s, C<sub>5</sub>), 104-124 (m, C<sub>13-20</sub> CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), 31.22 (t, C<sub>11</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> 22.20 Hz), 25.82 (c, C<sub>12</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 8.62 Hz y una <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.39 Hz).

**RMN<sup>31</sup>P:** -12.85 (s).

**RMN<sup>19</sup>F:** -81.23 (t, 3, F<sub>20</sub>, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> 10.74 Hz), -114.20 (ρsq, 2, F<sub>19</sub>, <sup>3</sup>J<sub>F-F</sub> 14.20 Hz), -122.41 (m, 6, F<sub>16-18</sub>), -123.20 (m, 2, F<sub>15</sub>), -123.76 (m, 2, F<sub>14</sub>), -126.64 (m, 2, F<sub>13</sub>).

TESIS CON  
YALLA DE ORIGEN

Tiempo de reacción 4h, Sólido granular blanco, rendimiento: 75.5% ( 950 mg), punto de fusión 72-73 °C.

**PSC-10**

**IR:** 3051  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Har}}$ ), 2923  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as-CH}_2}$ ), 2852  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), 1571  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Car}}$ ), 1477  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1433  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{S-CH}_2}$ ), 743  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-Har}}$  monosustituido), 695  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C-Har}}$  *orto*), 501  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P-Car}}$ ).

**Masas IE:** 434 m/z [M] / **Alta resolución:** 434.2212 (m/z),  $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{PS}$  (Err[ppm/mmu]+3.3/+1.4).

**RMN  $^1\text{H}$ :** 7.39 (ddd, 1,  $\text{H}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_3\text{-H}_4}$  7.72 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_3\text{-P}}$  4.20 Hz), 7.29 (m, 11,  $\text{H}_{\text{B-10,4}}$ ), 7.06 (td, 1,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_5\text{-H}_4}$  7.54 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_5\text{-H}_3}$  1.20 Hz), 6.76 (ddd, 1,  $\text{H}_6$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_6\text{-H}_5}$  7.72 Hz,  $^3\text{J}_{\text{H}_6\text{-P}}$  3.67 Hz,  $^4\text{J}_{\text{H}_6\text{-H}_4}$  1.49 Hz), 2.86 (AA'BB'CC'DD', 2, S-CH<sub>2</sub>,  $^2\text{J}_{\text{A-A'}}$  13.85 Hz,  $^3\text{J}_{\text{A-B}}$  3.51 Hz,  $^3\text{J}_{\text{A-B'}}$  7.53 Hz,  $^4\text{J}_{\text{A-C}}$  0.49 Hz,  $^5\text{J}_{\text{A-D}}$  -0.84 Hz,  $^5\text{J}_{\text{A-D'}}$  -0.84 Hz,  $^3\text{J}_{\text{A'-B}}$  7.16 Hz,  $^3\text{J}_{\text{A'-B'}}$  6.41 Hz,  $^4\text{J}_{\text{A'-C}}$  0.71 Hz,  $^4\text{J}_{\text{A'-C'}}$  0.69 Hz,  $^5\text{J}_{\text{A'-D}}$  -1.23 Hz,  $^5\text{J}_{\text{A'-D'}}$  -1.25 Hz), 1.57 (AA'BB'C<sub>2</sub>DD', 2, CH<sub>2</sub>,  $^2\text{J}_{\text{B-B'}}$  -13.32 Hz,  $^3\text{J}_{\text{B-C}}$  8.43 Hz,  $^4\text{J}_{\text{B-C'}}$  8.06 Hz,  $^4\text{J}_{\text{B-D}}$  -5.25 Hz,  $^4\text{J}_{\text{B-D'}}$  -1.59 Hz,  $^3\text{J}_{\text{B'-C}}$  6.40 Hz,  $^4\text{J}_{\text{B'-C'}}$  6.41 Hz,  $^4\text{J}_{\text{B'-D}}$  2.61 Hz,  $^4\text{J}_{\text{B'-D'}}$  0.41 Hz), 1.24 (m, 14, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3, CH<sub>3</sub>,  $^3\text{J}_{\text{H-H}}$  6.74 Hz).

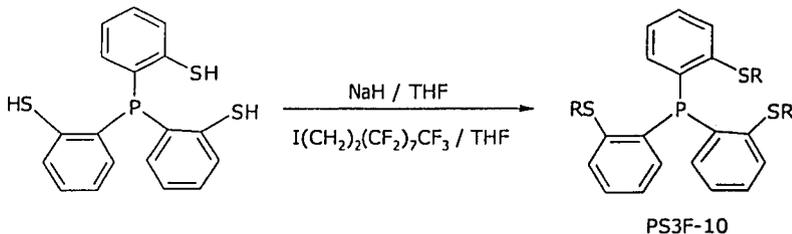
**RMN  $^{13}\text{C}$ :** 142.34 (d, C<sub>2</sub>,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  27.4 Hz), 138.58 (d, C<sub>1</sub>,  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$  9.9 Hz), 136.70 (d, C<sub>7</sub>,  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$  10.72 Hz), 133.97 (d, C<sub>8</sub>,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  20.15 Hz), 133.36 (s, C<sub>6</sub>), 129.18 (d, C<sub>3</sub>,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$  3.5 Hz), 129.07 (s, C<sub>4</sub>), 128.65 (s, C<sub>10</sub>), 128.46 (d, C<sub>9</sub>,  $^3\text{J}_{\text{C-P}}$  7.3 Hz); 125.89 (s, C<sub>5</sub>), 34.87 (d, C<sub>11</sub>,  $^4\text{J}_{\text{C-P}}$  6.48 Hz); 31.87 (s, C<sub>18</sub>), 29.52 (s, C<sub>12</sub>), 29.45 (s, C<sub>16</sub>), 29.28 (s, C<sub>17</sub>), 29.13 (s, C<sub>15</sub>), 28.91 (s, C<sub>13</sub>), 28.87 (s, C<sub>14</sub>), 22.65 (s, C<sub>19</sub>), 14.12 (s, C<sub>20</sub>).

**RMN  $^{31}\text{P}$ :** -13.62 (s).

Tiempo de reacción 4h, aceite blanco cremoso, rendimiento 94.6% (1.39 g).

**5.8 Síntesis del ligante tioéter-fosfina PS3F-10**

Tris-2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)trifenilfosfina **PS3F-10**



En un matraz Schlenk de 50 mL se colocan 65.8 mg (1.64 mmol) de NaH (60% en aceite mineral), se lavan con 3x10 mL de hexano seco, bajo atmósfera inerte y se añaden 5 mL de THF seco. Se coloca el matraz en un baño de hielo (0 °C), y se agrega poco a poco, 150 mg (0.42 mmol) del tiol-fosfina PSH3 en 10 mL de THF seco. El baño de hielo se retira y se deja la mezcla en agitación a 25 °C por 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionan 828.7 mg (1.38 mmol) del yoduro de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo en 5 mL de THF seco. Nuevamente se deja en agitación por 48 horas a 25 °C. Posteriormente se evapora el disolvente y el crudo de reacción se lava con etanol, se filtra por gravedad y se seca.

**PS3F10**

**IR:** 3039 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-Har</sub>), 1355 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CF3</sub>), 1202 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-F</sub>), 1146 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-F</sub>), 748 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>C-Har orto</sub>), 529 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>P-Car</sub>).

**Masas FAB':** 1697 m/z [M+1] / **Alta resolución:** 1695.99 (m/z), C<sub>46</sub>H<sub>24</sub>F<sub>51</sub>PS<sub>3</sub> (Err[ppm/mmu]-1.7/-2.8).

**RMN<sup>1</sup>H:** 7.65 (ddd, 3, H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>H3-P</sub> 4.26 Hz, <sup>5</sup>J<sub>H3-H6</sub> 0 Hz), 7.39 (td, 3, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H4-3</sub> 7.81 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H4-P</sub> 0.24 Hz), 7.21 (td, 3, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> 7.25 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-H3</sub> 1.16 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H5-P</sub> 0 Hz), 6.69 (ddd, 3, H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> 7.80 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H6-P</sub> 2.45 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H6-H4</sub> 1.43 Hz), 3.22 (AA'BB'XX'YY', 6, S-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>A-A'</sub> 19.87 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B</sub> 5.81 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A-B'</sub> 10.67 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X</sub> -0.18 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A-X'</sub> -0.57 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y</sub> -0.83 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A-Y'</sub> -4.98 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A'-B</sub> 12.95 Hz, <sup>3</sup>J<sub>A'-B'</sub> 1.68 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A'-X</sub> 1.73 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A'-X'</sub> -1.94 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A'-Y</sub> -0.22 Hz, <sup>5</sup>J<sub>A'-Y'</sub> 7.55 Hz); 2.50 (AA'BB'XX'YY', 6, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>B-B'</sub> -14.83 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X</sub> 13.75 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X'</sub> 14.60 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y</sub> 0.02 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y'</sub> 2.06 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X</sub> 20.79 Hz, <sup>3</sup>J<sub>B-X'</sub> 20.39 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y</sub> 3.66 Hz, <sup>4</sup>J<sub>B-Y'</sub> -4.87 Hz).

**RMN<sup>13</sup>C:** 142.61 (C<sub>1</sub>, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> 9.92 Hz), 140.16 (C<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 31.93 Hz), 135.05 (C<sub>6</sub>), 134.49 (C<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> 2.72 Hz), 130.71 (C<sub>4</sub>), 129.46 (C<sub>5-S</sub>), 114-124 (m, C<sub>9-16</sub>, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), 32.12 (t, C<sub>8</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> 21.97 Hz), 27.67 (c, C<sub>7</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> 2.34).

**RMN<sup>31</sup>P:** -24.13 (s)

**RMN<sup>19</sup>F:** -76.90 (m, 9, F<sub>16</sub>), -109.79 (m, 6, F<sub>15</sub>), -117.59 (m, 18, F<sub>12-14</sub>), -118.44 (m, 6, F<sub>11</sub>), -118.69 (m, 6, F<sub>10</sub>), -121.95 (m, 6, F<sub>9</sub>).

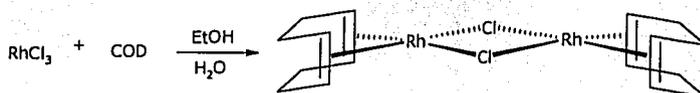
Tiempo de reacción 50h, polvo fino blanco, rendimiento 50.18% (355 mg), punto de fusión 125-127 C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

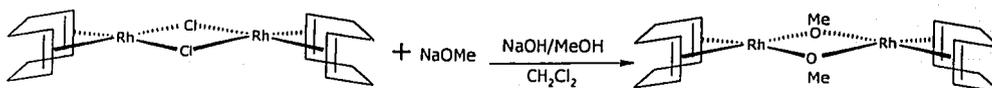
## 5.9 Síntesis de las materias primas organometálicas

**[Rh( $\mu$ -Cl)(COD)]<sub>2</sub>**

Se siguió un procedimiento modificado al descrito en la literatura<sup>3</sup>. En un matraz Schlenk de 100 mL, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, se coloca 1g de RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (3.8 mmol) y 2 mL de 1,5-ciclooctadieno (16 mmol) previamente purificado en una columna de sílica, se disuelven en 40 mL de una mezcla 1:5 H<sub>2</sub>O/EtOH. Se deja a reflujo 8h bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, la disolución inicialmente roja, se torna naranja claro observándose la aparición de un precipitado amarillo. Transcurrido el tiempo de reflujo, se deja enfriar a temperatura ambiente se concentra a la mitad del volumen y se agregan 10 mL de H<sub>2</sub>O, se enfría a 0 °C por 15 min. Se filtra y el sólido restante se lava tres veces con 5mL de una mezcla 1:5 MeOH/H<sub>2</sub>O y tres veces con 5mL de hexano frío. 75.1% de rendimiento.

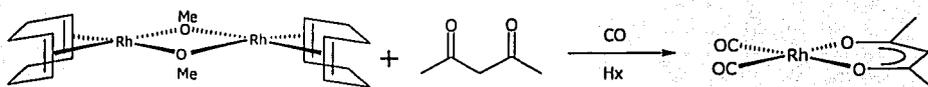
**[Rh ( $\mu$ -OMe)COD]<sub>2</sub>**

Se siguió un procedimiento modificado al descrito en la literatura<sup>4</sup>. Se colocan en un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, 530 mg de [Rh( $\mu$ -Cl)COD]<sub>2</sub> (1.075 mmol) en 15 mL de cloruro de metileno destilado y 12 mL de una disolución 0.2 M de NaOH en MeOH, y se mantiene en agitación durante 30 minutos. Se evapora la mitad disolvente y se agregan 5 mL de MeOH frío, posteriormente el sólido se filtra, y se recristaliza de cloruro de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH. Se obtiene un sólido cristalino amarillo. Rendimiento 90%.



**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]**

Se llevó a cabo con el siguiente procedimiento modificado al Informado<sup>5</sup>. En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte, se mantiene en agitación 0.786 g (1.62 mmol) de [Rh(μ-OMe)COD]<sub>2</sub> en 40 mL de hexano destilado y 0.65 mL (6.33 mmol) de acetilacetona. Se deja a reflujo durante 16h, observándose una disolución amarilla. Pasado ese tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se burbujea CO durante 20 minutos, tiempo durante el que aparece un precipitado color verde. Se evapora el disolvente a sequedad, y el sólido se lava con hexano frío, se filtra mediante cánula. Finalmente se realiza una recrystalización fraccionada con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano frío. Se obtienen agujas cristalinas verdes. 55% de rendimiento.

**5.10 Sistemas bifásicos fluorados****[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 1:2**

En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte, se colocaron 0.042 mg (0.25 mmol) del tioéter-fosfina PS3F-10 en 5 mL de PFMC, se calentaron hasta llegar a la temperatura de solubilidad del ligante (75 °C), obteniéndose una disolución incolora, se añadieron 0.0032 mg (0.0125 mmol) de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] y se observa un cambio hacia una coloración anaranjada clara, posteriormente se agregaron 2.5 mL de CHx y se procedió a calentar hasta 65 °C para obtener una fase homogénea, se agitó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se separaron las fases. Se evaporó la fase fluorada y se obtiene un sólido anaranjado cristalino, y se tomaron 2 mL de la fase orgánica para su estudio mediante espectrometría de emisión de flama.

**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 1:1.25**

En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte, se colocaron 0.0084 mg (0.0156 mmol) del tioéter-fosfina PS3F-10 en 5 mL de PFMC, se calentaron hasta llegar a la temperatura de solubilidad del ligante (75 °C), obteniéndose una disolución incolora, se añadieron 0.0032 mg (0.0125 mmol) de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] y se observa un cambio hacia una coloración anaranjada clara, posteriormente se agregaron 2.5 mL de CH<sub>x</sub> y se procedió a calentar hasta 65 °C para obtener una fase homogénea, se agitó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se separaron las fases. Se evaporó la fase fluorada y se obtiene un sólido anaranjado cristalino, y se tomaron 2 mL de la fase orgánica para su estudio mediante espectrometría de emisión de flama.

**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 1:2**

En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte, se colocaron 0.018 mg (0.25 mmol) del tioéter-fosfina PSF-10 en 5 mL de PFMC, se calentaron hasta llegar a la temperatura de solubilidad del ligante (70 °C), obteniéndose una disolución incolora, se añadieron 0.0032 mg (0.0125 mmol) de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] se observa un sólido amarillo, posteriormente se agregaron 2.5 mL de CH<sub>x</sub> y se procedió a calentar hasta 65 °C para obtener una fase homogénea amarilla, se agitó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se separaron las fases. Se evaporó la fase orgánica y se obtiene un sólido anaranjado claro cristalino.

**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 1:1.25**

En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte, se colocaron 0.0116 mg (0.0156 mmol) del tioéter-fosfina PSF-10 en 5 mL de PFMC, se calentaron hasta llegar a la temperatura de solubilidad del ligante (70 °C), obteniéndose una disolución incolora, se añadieron 0.0032 mg (0.0125 mmol) de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] y se observa un sólido amarillo, posteriormente se agregaron 2.5 mL de CH<sub>x</sub> y se procedió a calentar hasta 65 °C para obtener una fase homogénea amarilla, se agitó y se dejó enfriar hasta temperatura

ambiente, se separaron las fases. Se evaporó la fase orgánica y se obtiene un sólido anaranjado claro cristalino.

### **[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-6 1:2**

En un matraz Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte, se colocaron 0.018 mg (0.25 mmol) del tioéter-fosfina PSF-6 en 5 mL de PFMC, se calentaron hasta llegar a la temperatura de solubilidad del ligante (70 °C), obteniéndose una disolución incolora, se añadieron 0.0032 mg (0.0125 mmol) de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] se observa un sólido amarillo, posteriormente se agregaron 2.5 mL de CH<sub>x</sub> y se observa como se forma el complejo amarillo en la fase orgánica, después se procedió a calentar hasta 65 °C para obtener una fase homogénea amarilla, se agitó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se separaron las fases. Se evaporó la fase orgánica y se obtiene un sólido anaranjado claro cristalino.

### **5.11 Coeficientes de reparto.**

En la determinación de los coeficientes de reparto se utilizó la técnica de espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP) debido a que esta técnica no sólo transforma los componentes de las muestras en átomos o iones elementales sencillos, si no que también, durante el proceso, excitan a una parte de estas especies a estados electrónicos superiores, la rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioleta y visible que son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos<sup>6</sup>.

Se realizó una curva de calibración para el equipo con cuatro disoluciones de 2 mL de [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>], las disoluciones fueron digeridas con 15 mL de ácido nítrico concentrado y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado, se calentó por espacio de 30 minutos y transcurrido ese tiempo se aforó a un volumen de 25 mL con ácido nítrico concentrado.

Las muestras fueron introducidas en el espectrómetro de emisión de plasma inductivamente acoplado utilizando plasma de argón, donde, una vez que se han generado los iones de argón en un plasma, estos son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener una temperatura que puede llegar a ser de 10,000 K.

Los resultados de la curva de calibración se muestran en la tabla 6.1.

Para la determinación de la pérdida de rodio en la fase orgánica de los experimentos en condiciones bifásicas fluoradas, con el ligante PS3F-10, se tomaron 2 mL y las muestras fueron tratadas de la misma forma que las de la curva de calibración y se obtuvieron los resultados que se muestran en la página 20 del anexo experimental.

Tabla 6.1. Resultados en ppm de Rh para la curva de calibración.

Disolución	Molaridad	ppm de Rh
1	$3.1 \times 10^{-5}$	2.4
2	$5.8 \times 10^{-5}$	3.8
3	$8.5 \times 10^{-5}$	5.72
4	$9.7 \times 10^{-5}$	6.93

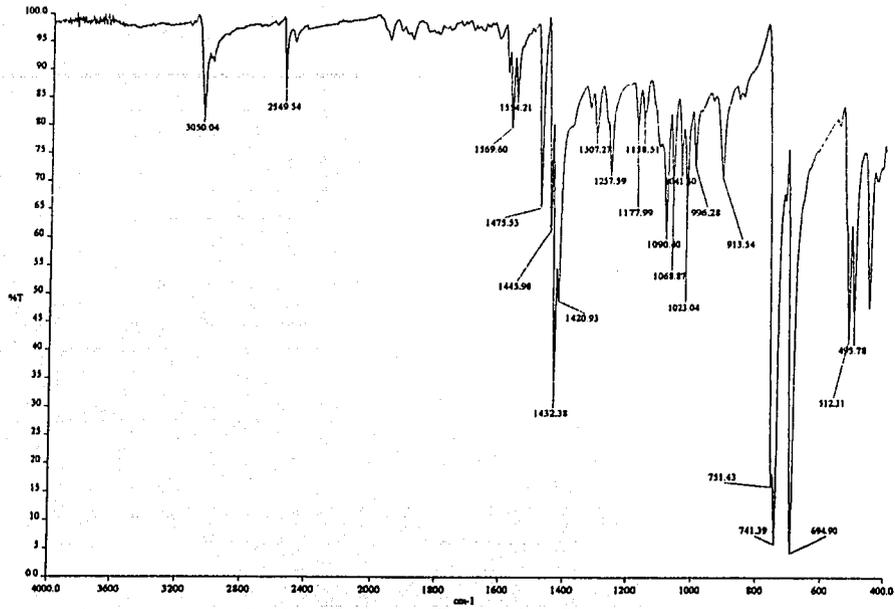
#### Referencias Bibliográficas

- <sup>1</sup> Perrin D.D., Amarego W.L.F., *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1998**.
- <sup>2</sup> Block E., Ofori-Okai G., Zubieta J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2327.
- <sup>3</sup> Chatt J., Venanzi L.M., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4735.
- <sup>4</sup> Usón L., Oro L.A., Cabeza J., *Inorg. Chem*, **1985**, 23, 126.
- <sup>5</sup> Joseph Gimeno. *Trabajo de investigación.*, Universidad Autónoma de Barcelona, España, **2000**.
- <sup>6</sup> Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., *Principios de Análisis Instrumental*, Mc. Graw Hill, España,

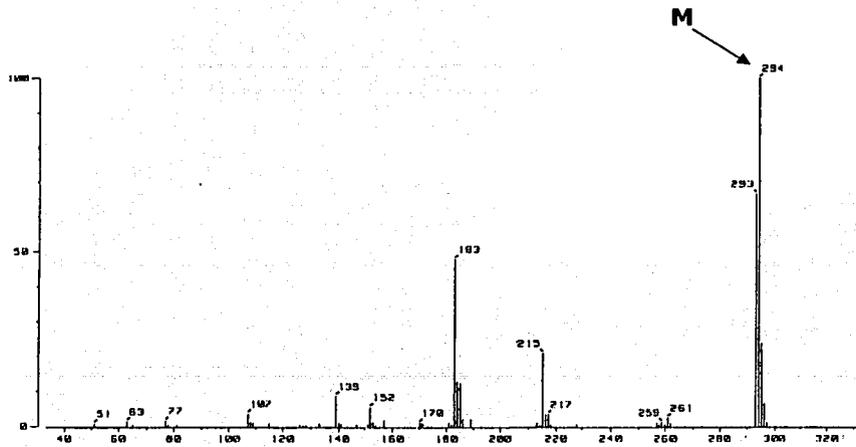
# **ANEXO EXPERIMENTAL**

**PSH**

**PSH** Espectro de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (pastilla KBr)

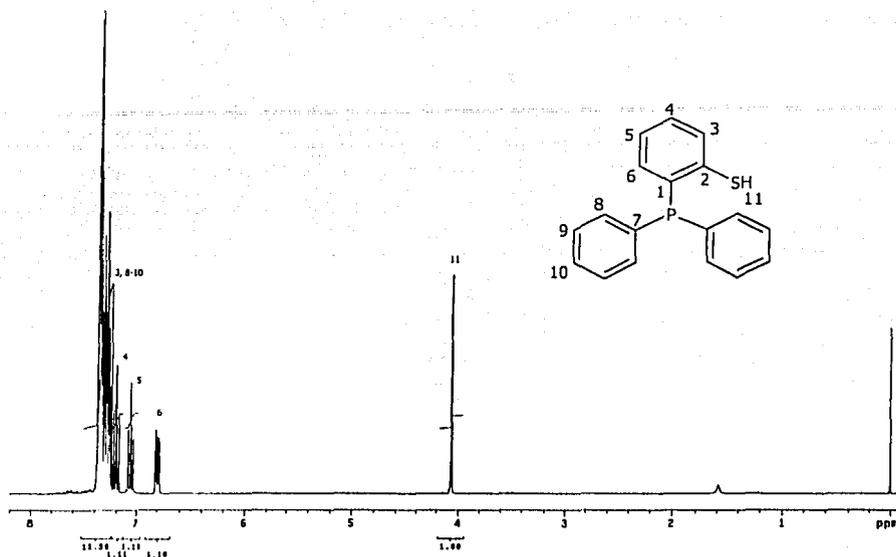


**PSH** Espectro de masas IE

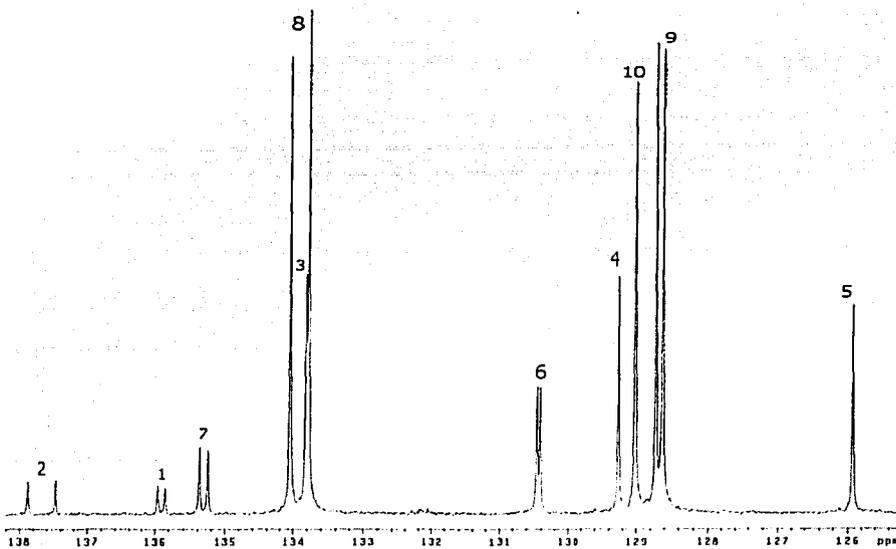


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

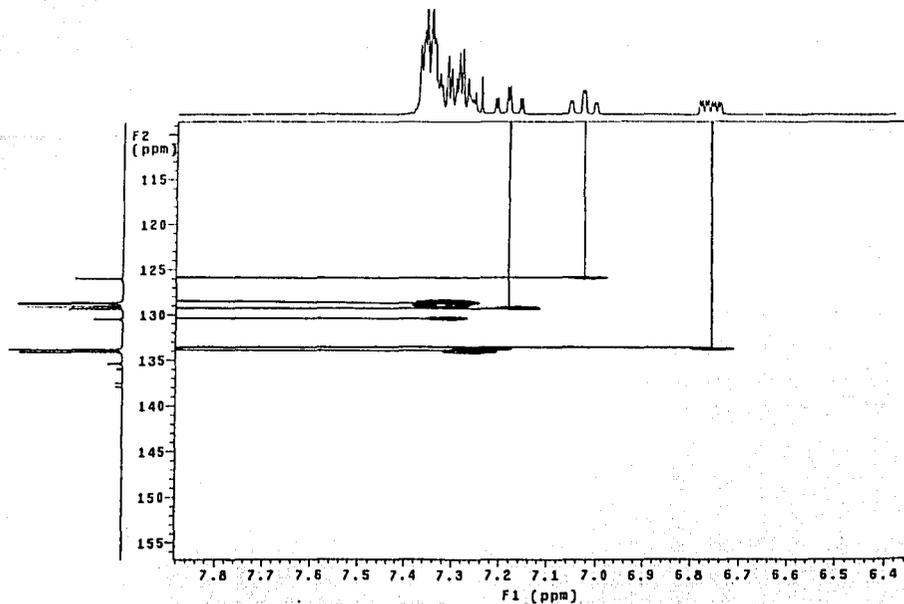
PSH Espectro de RMN  $^1\text{H}$  299.7 MHz (ref. TMS  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



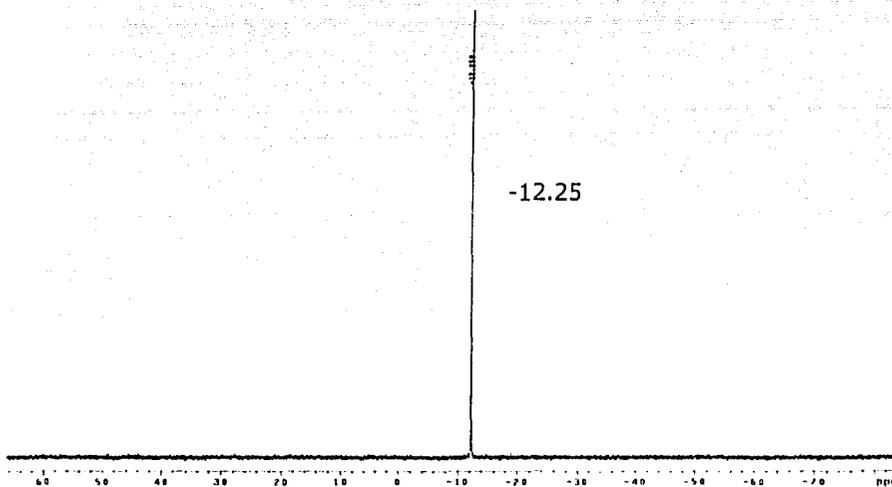
PSH Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  77.5 MHz (ref.  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



PSH Espectro de correlación HETCOR



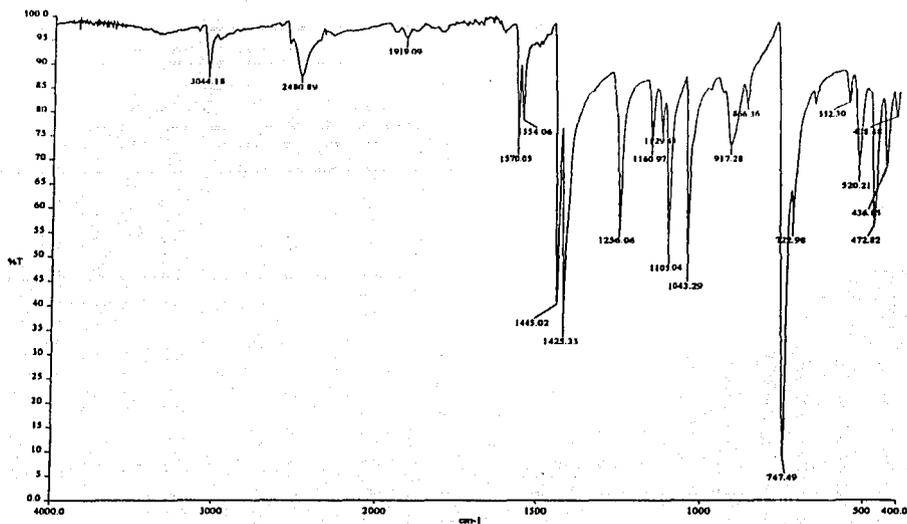
PSH Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\delta=0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



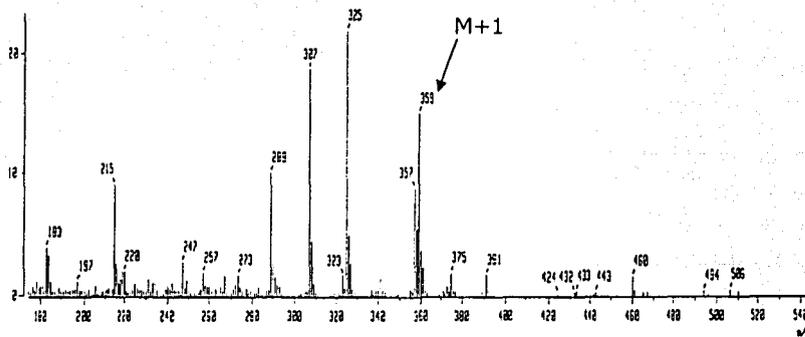
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### PSH3

PSH3 Espectro de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (pastilla KBr)

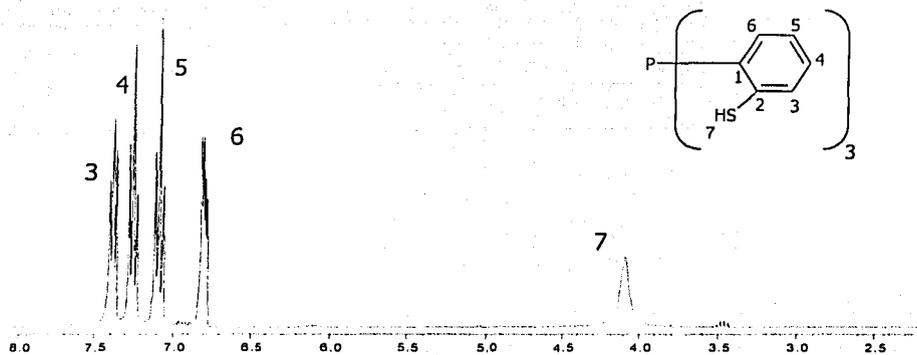


PSH3 Espectro de masas  $\text{FAB}^+$

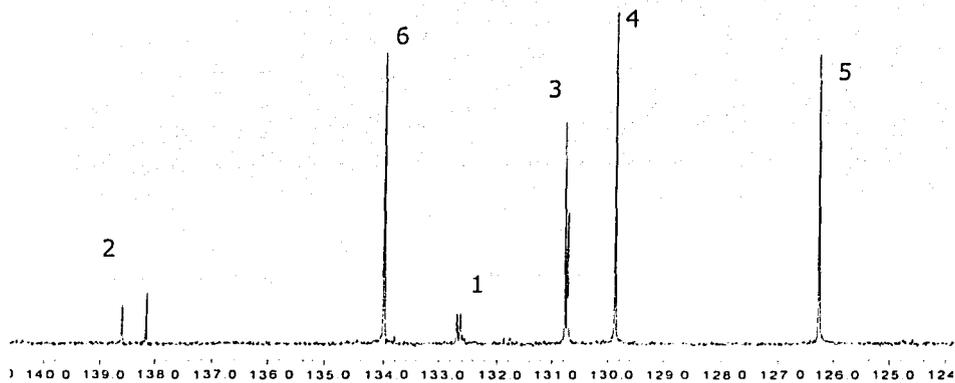


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**PSH3** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  299.7 MHz (ref. TMS  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

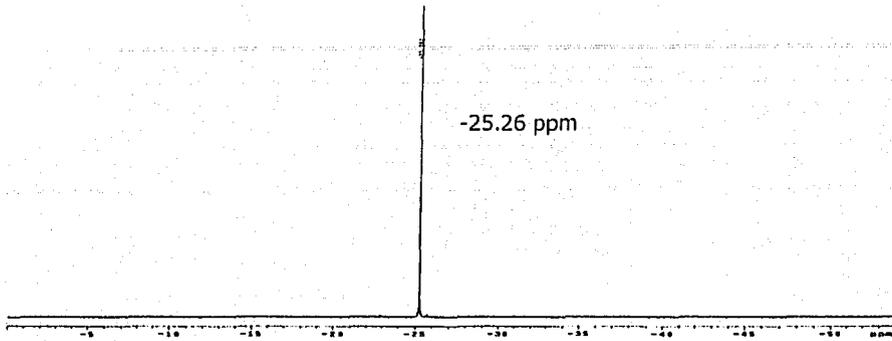


**PSH3** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  77.5 MHz (ref.  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



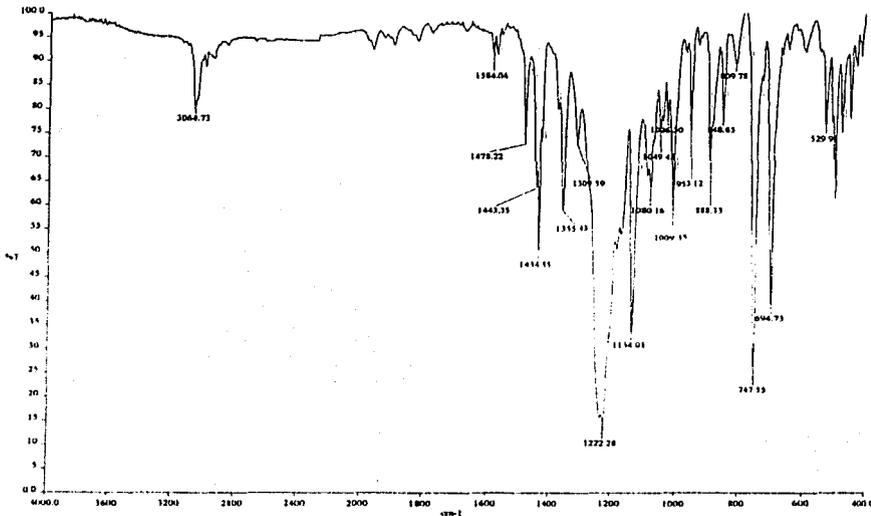
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**PSH3** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



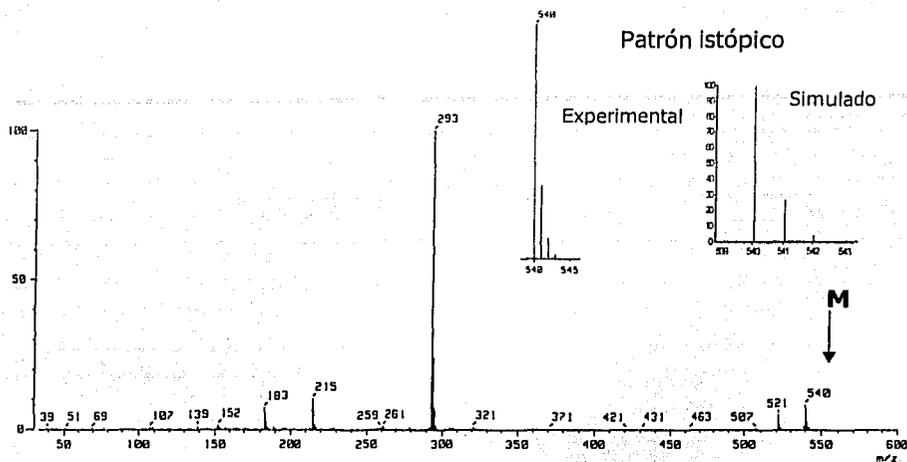
**PSF-6**

**PSF-6** Espectro de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (pastilla KBr)

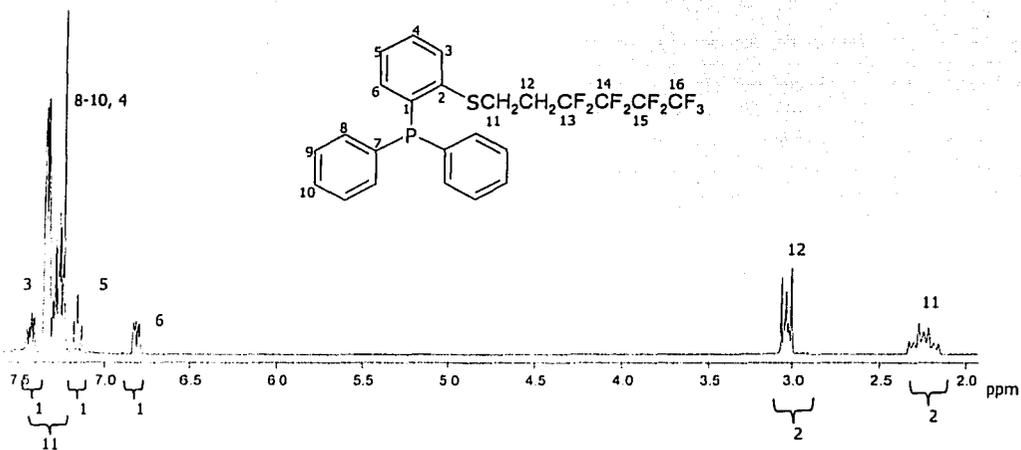


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PSF-6 Espectro de masas IE

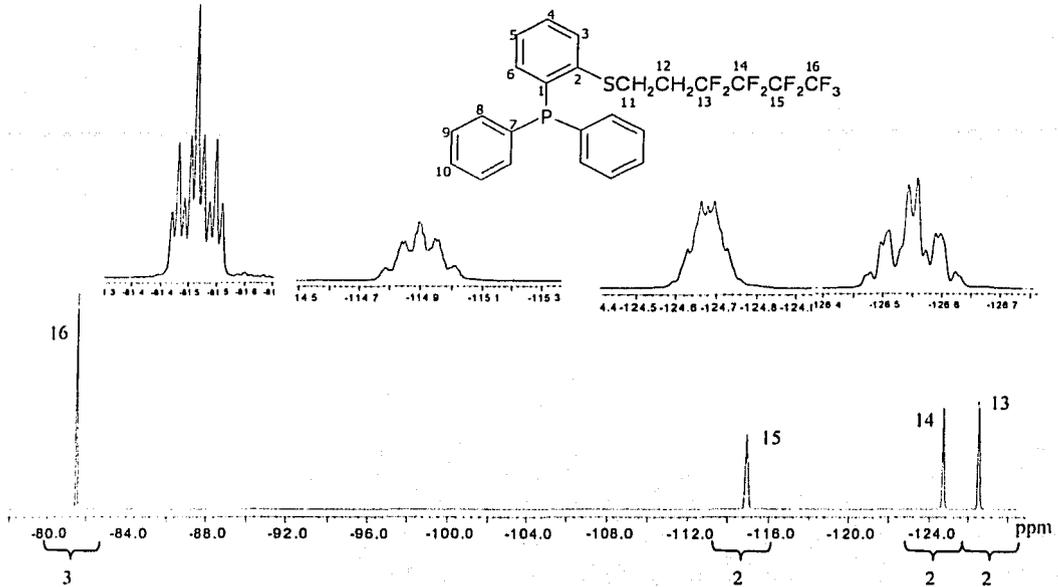


PSF-6 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  299.7 MHz (ref. TMS  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

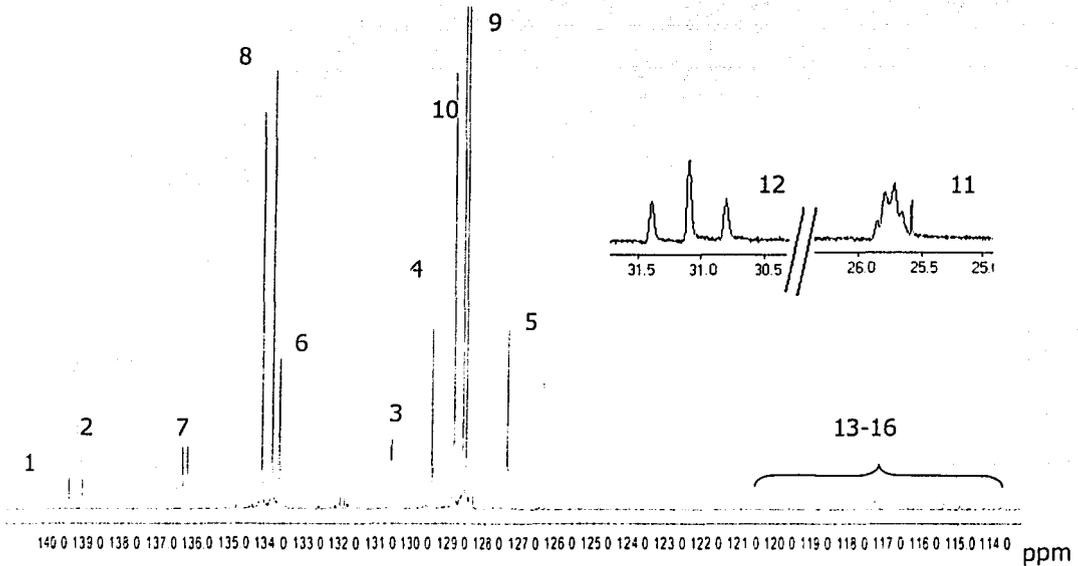


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PSF-6 Espectro de RMN <sup>19</sup>F 282 MHz (ref. TFA, δ = -77 ppm, CDCl<sub>3</sub>)

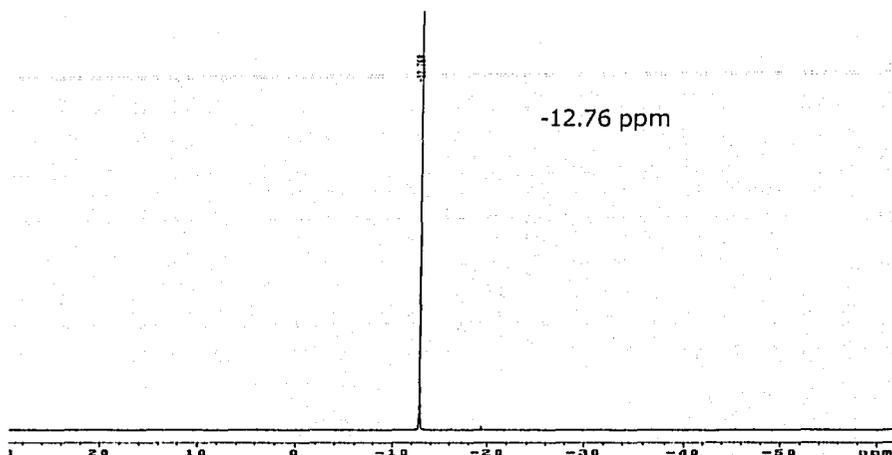


PSF-6 Espectro de RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} 77.5 MHz (ref. CDCl<sub>3</sub> δ = 77 ppm, CDCl<sub>3</sub>)



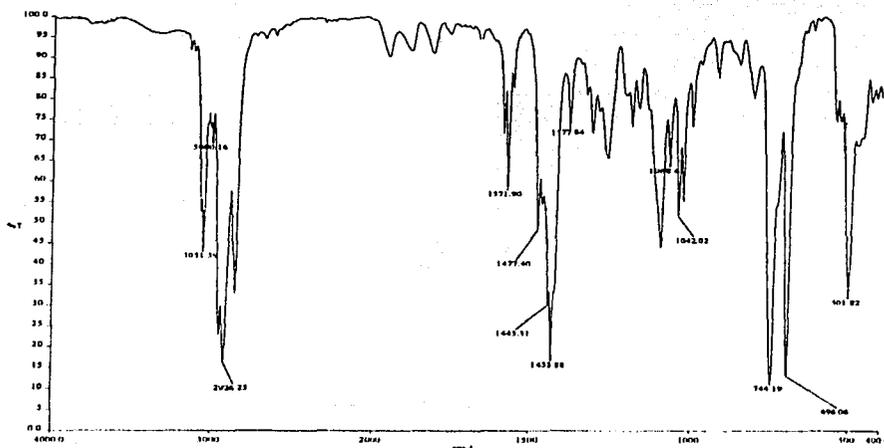
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PSF-6 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



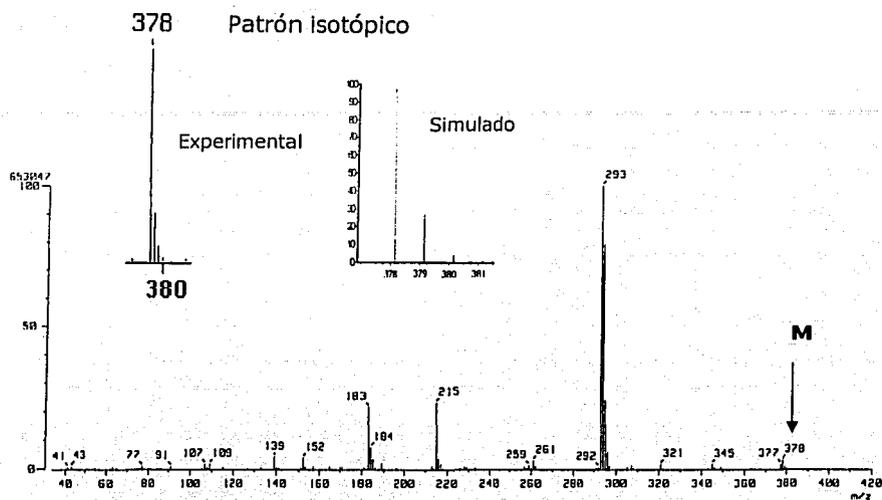
**PSC-6**

PSC-6 Espectro de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (película)

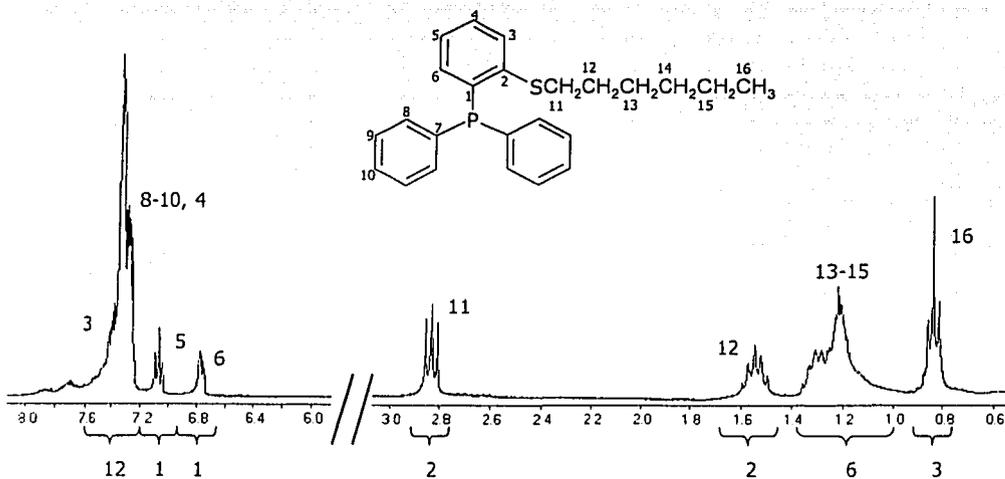


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PSC-6 Espectro de masas IE

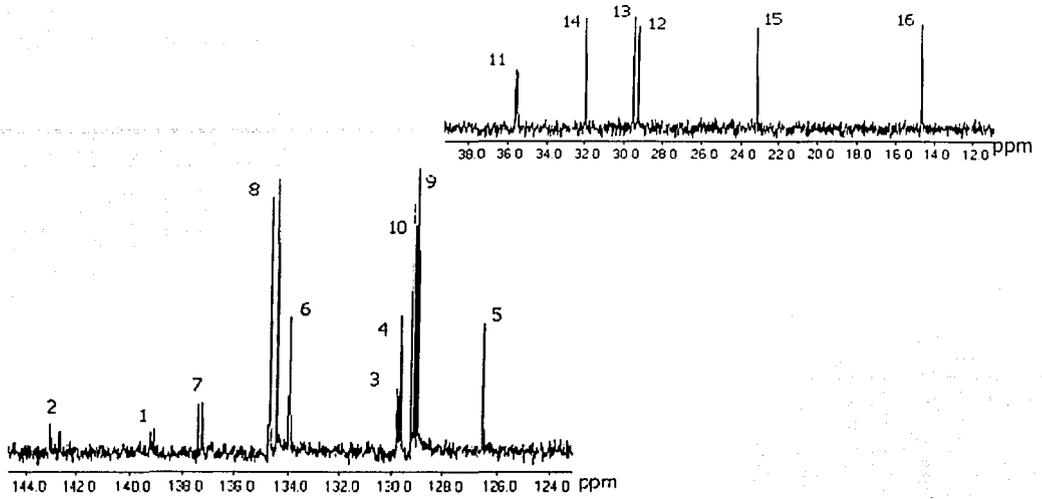


PSC-6 Espectro de RMN <sup>1</sup>H 299.7 MHz (ref. TMS, δ= 0 ppm, CDCl<sub>3</sub>)

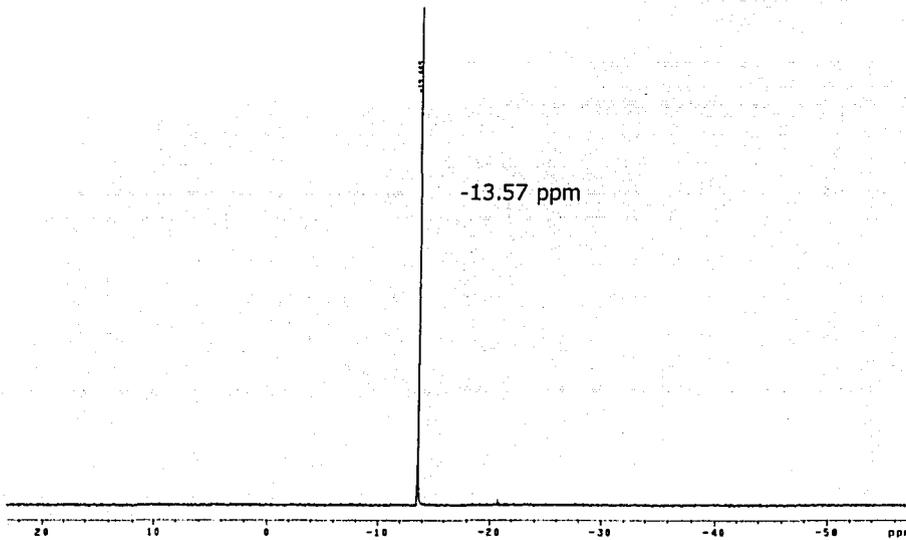


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PSC-6 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  77.5 MHz (ref.  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

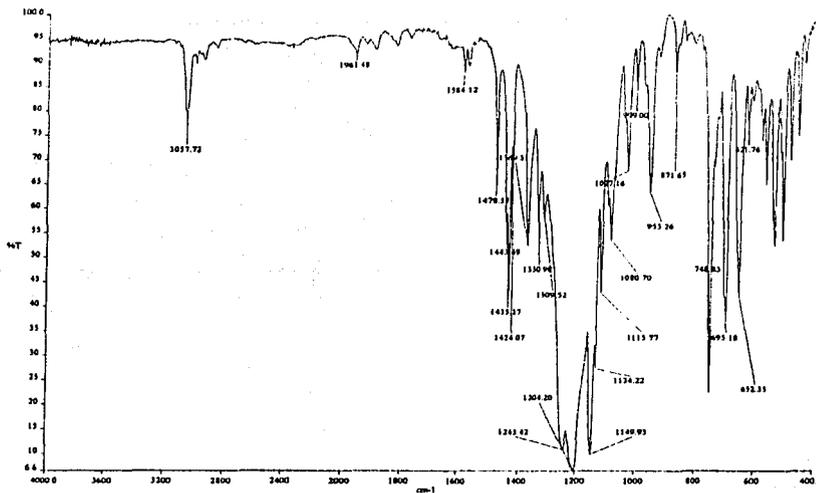


PSC-6 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

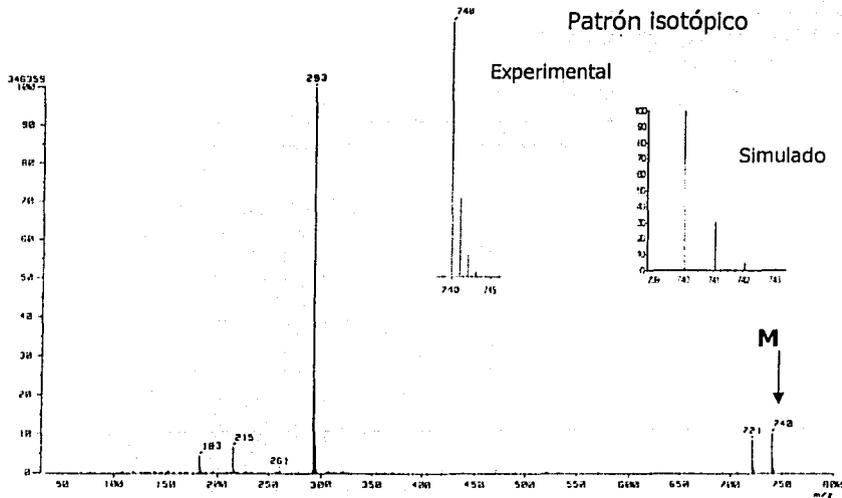


**PSF-10**

**PSF-10** Espectro de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (pastilla KBr)

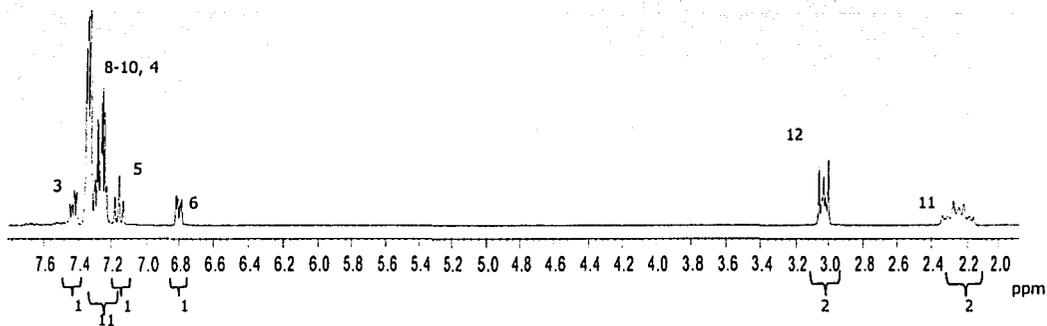
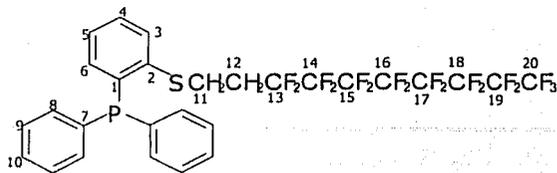


**PSF-10** Espectro de masas IE

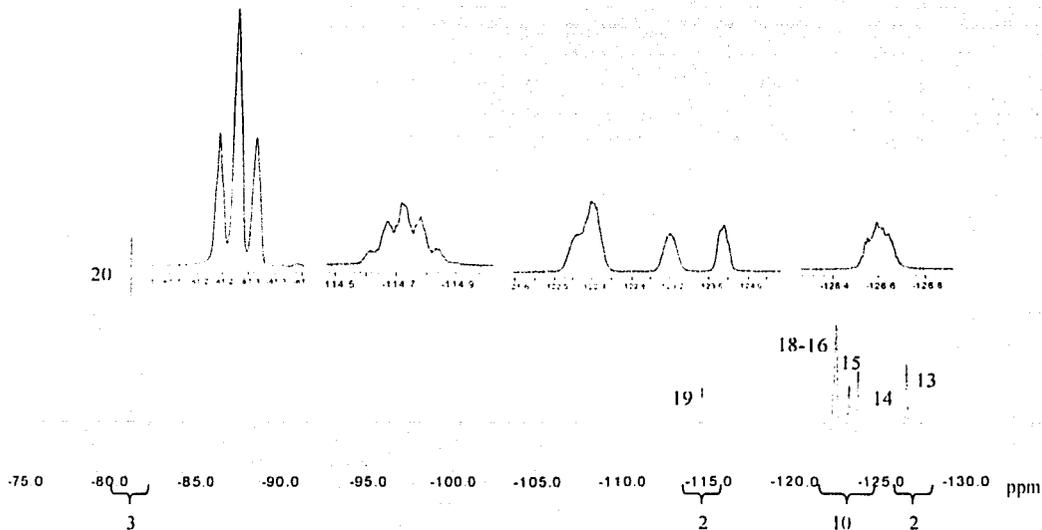


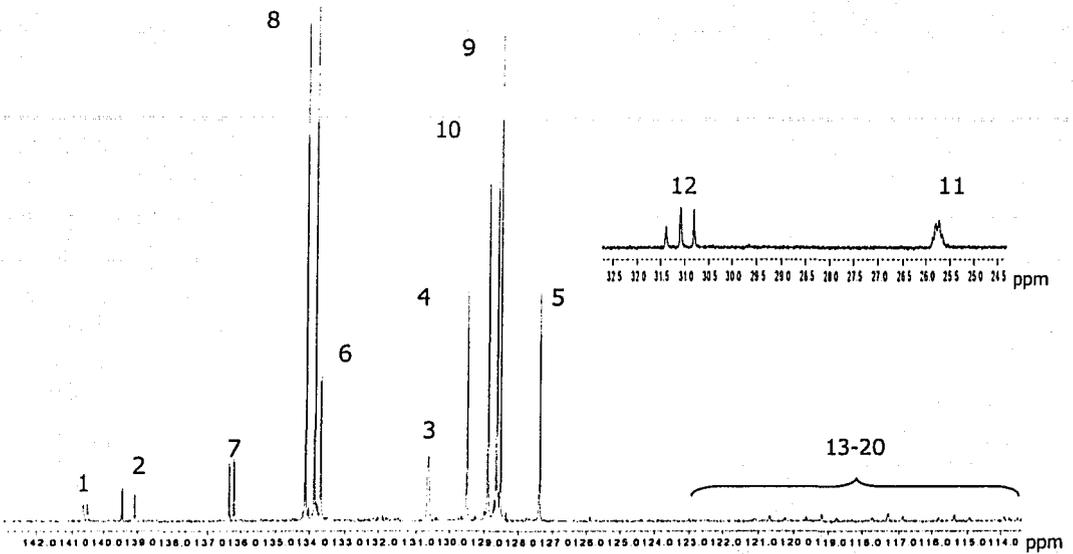
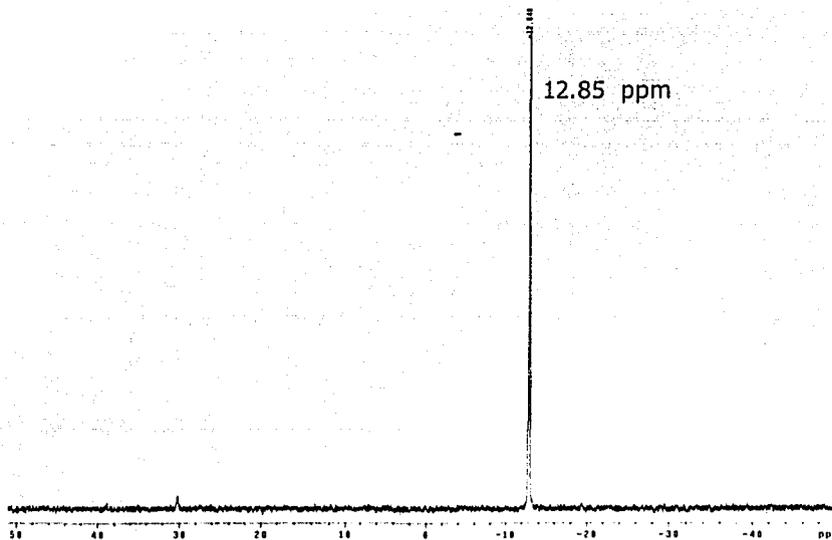
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**PSF-10** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  299.7 MHz (ref. TMS  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



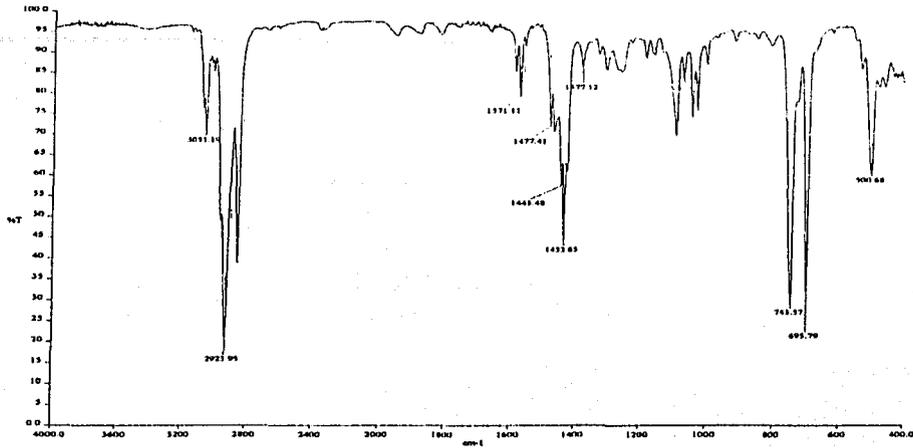
**PSF-10** Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  282 MHz (ref. TFA  $\delta = -77$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



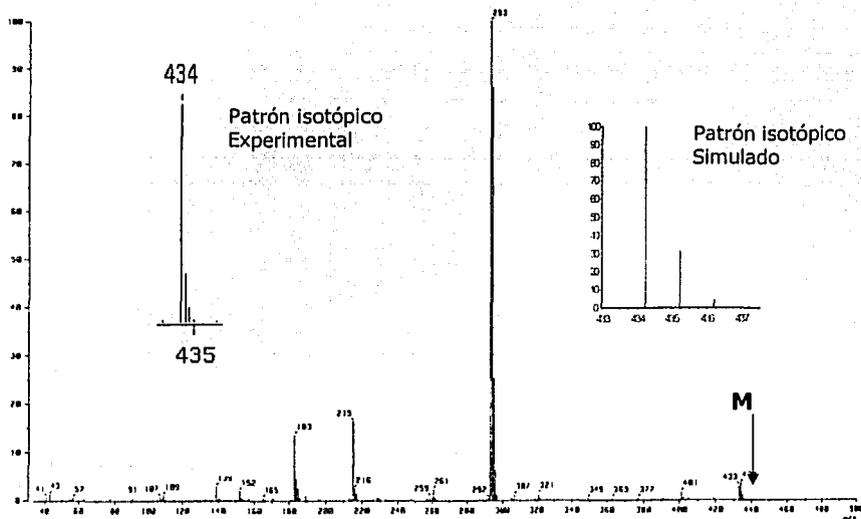
PSF-10 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  77.5 MHz (ref.  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )PSF-10 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

**PSC-10**

**PSC-10** Espectro de infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (película)

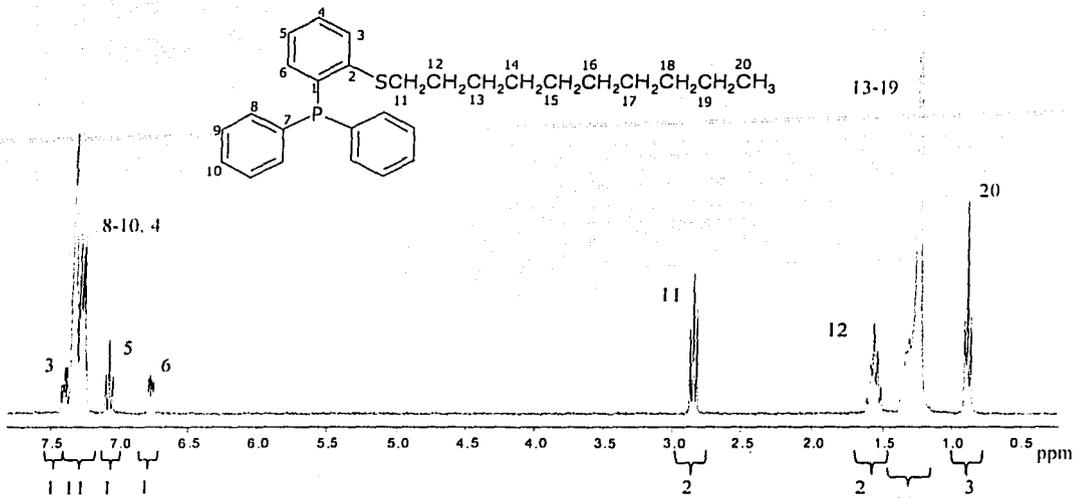


**PSC-10** Espectro de masas IE

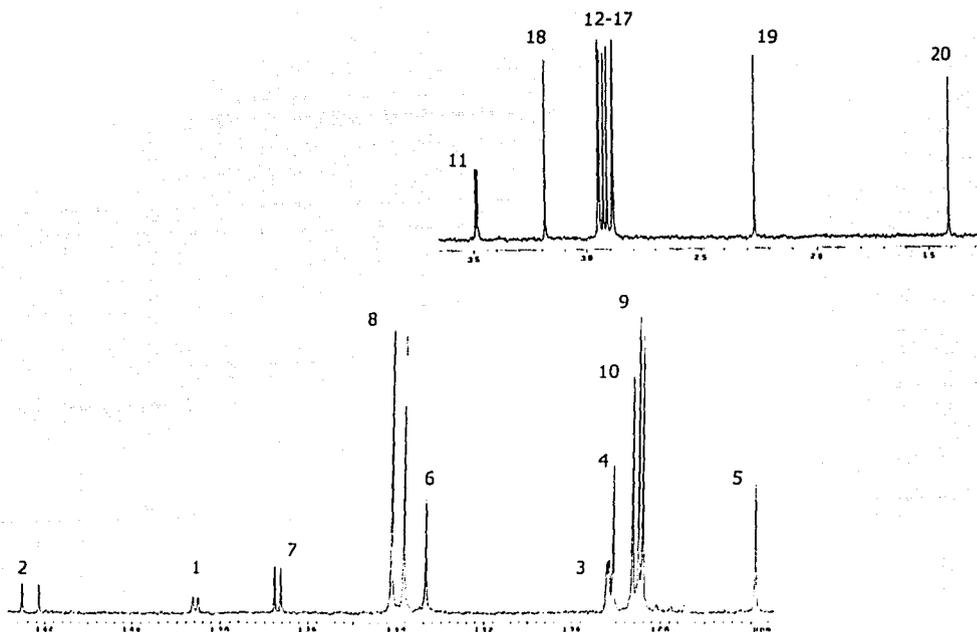


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

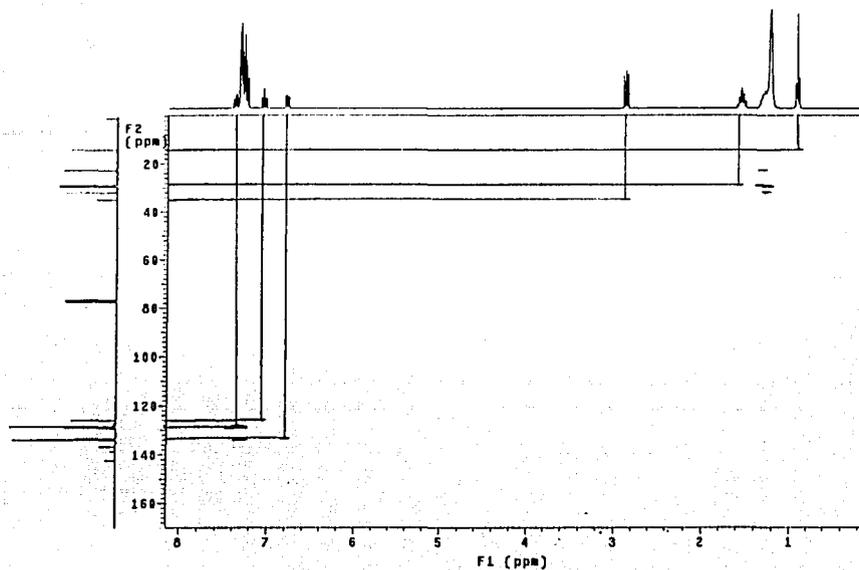
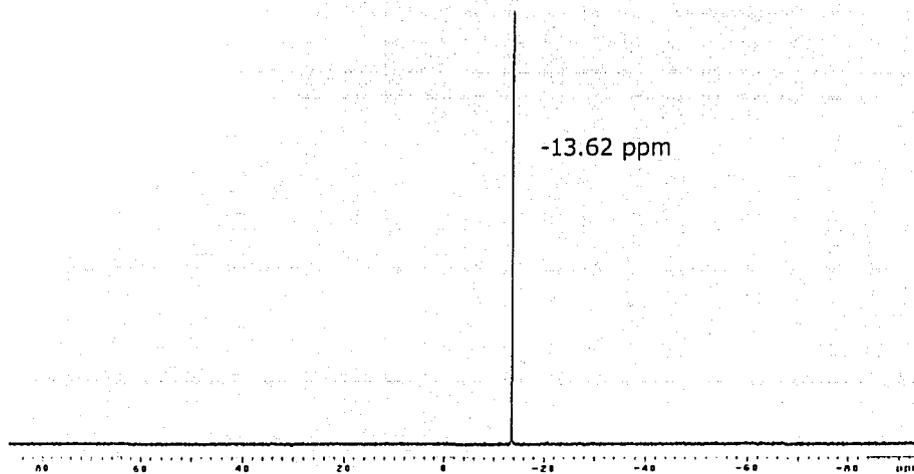
**PSC-10** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  299.7 MHz (ref. TMS  $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )



**PSC-10** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  77.5 MHz (ref.  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

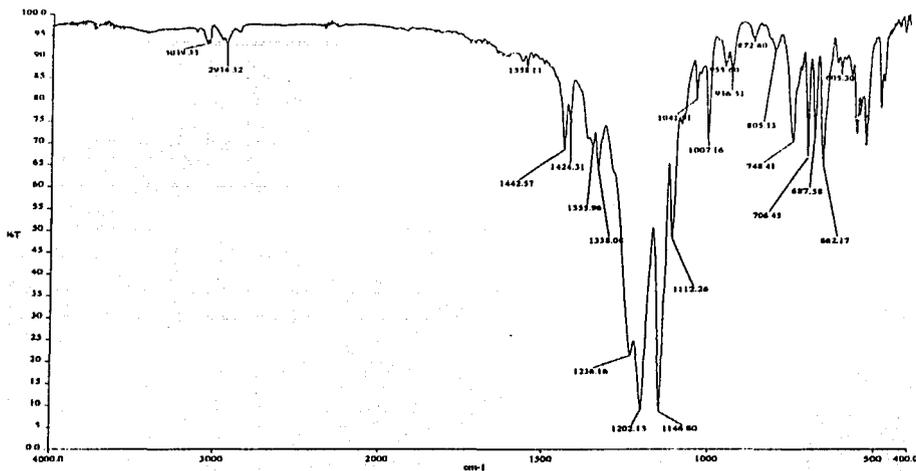


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

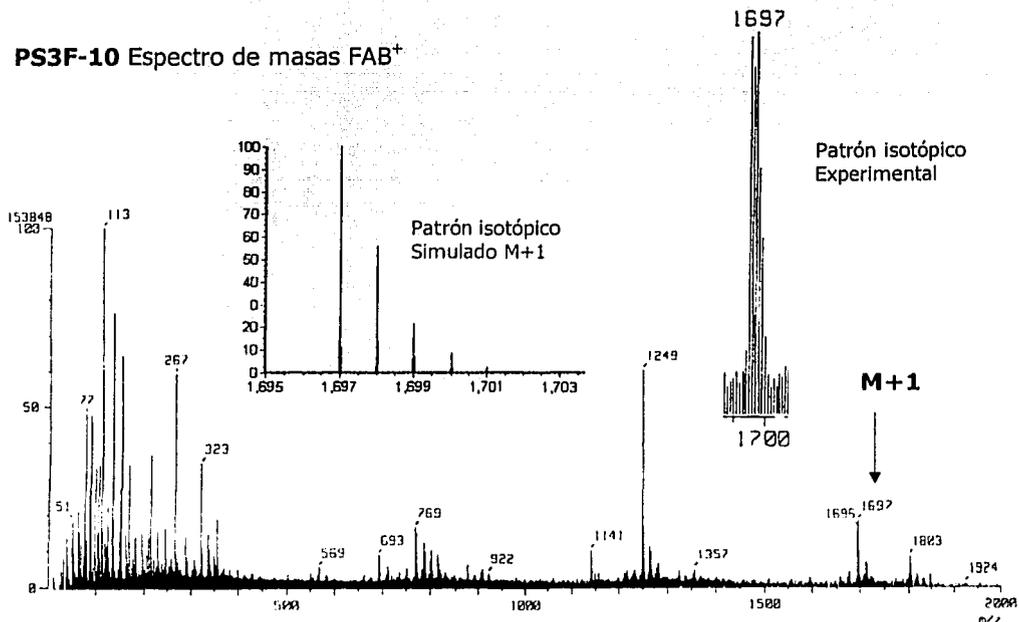
**PSC-10** Espectro de correlación HETCOR**PSC-10** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\delta = 0$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ )

**PS3F-10**

**PS3F-10** Espectro de Infrarrojo  $\text{cm}^{-1}$  (pastilla KBr)

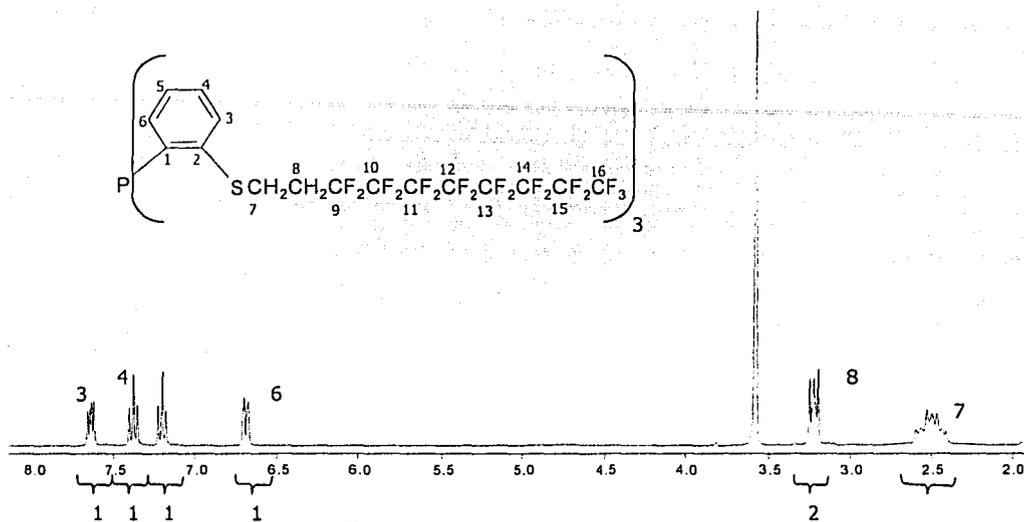


**PS3F-10** Espectro de masas  $\text{FAB}^+$

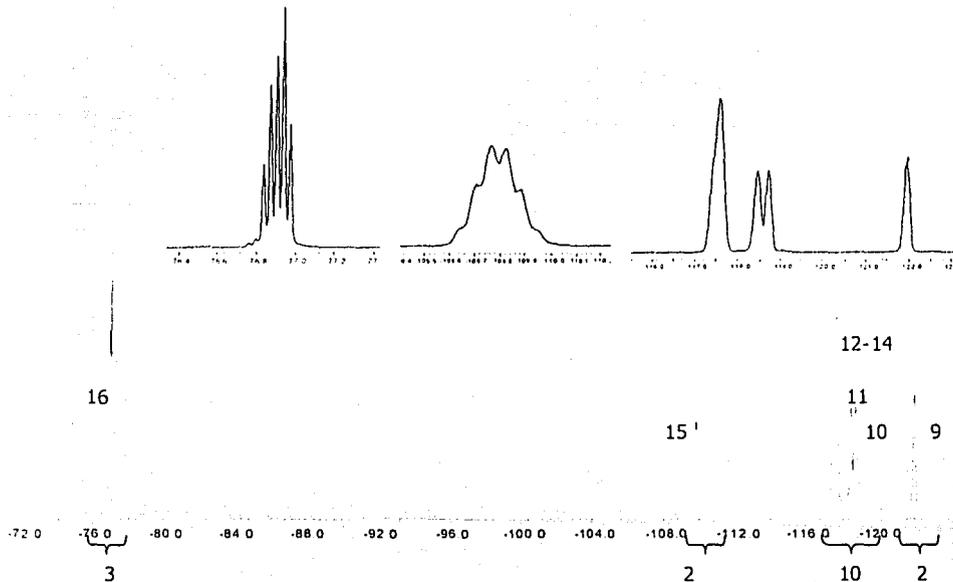


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

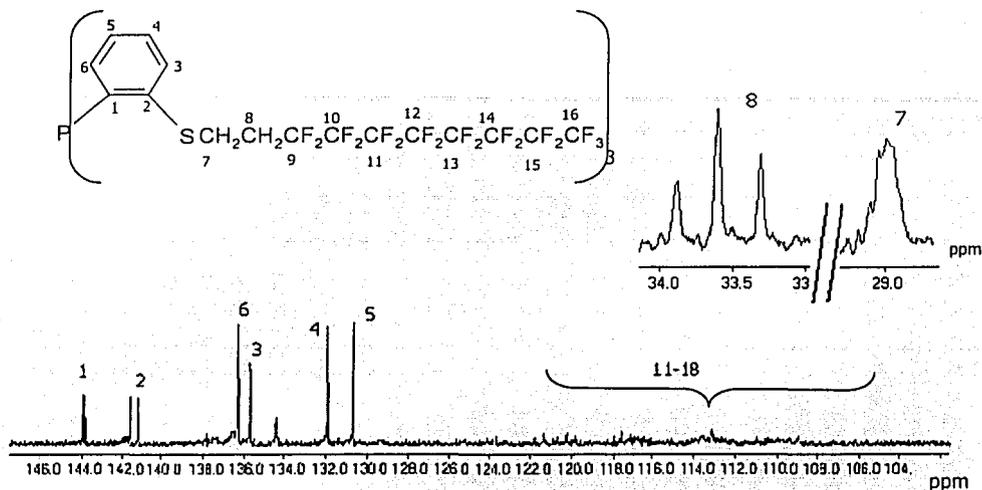
**PS3F-10** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  299.7 MHz (ref. THF- $d_4$   $\delta$ = 3.58 ppm, THF- $d_4$ )



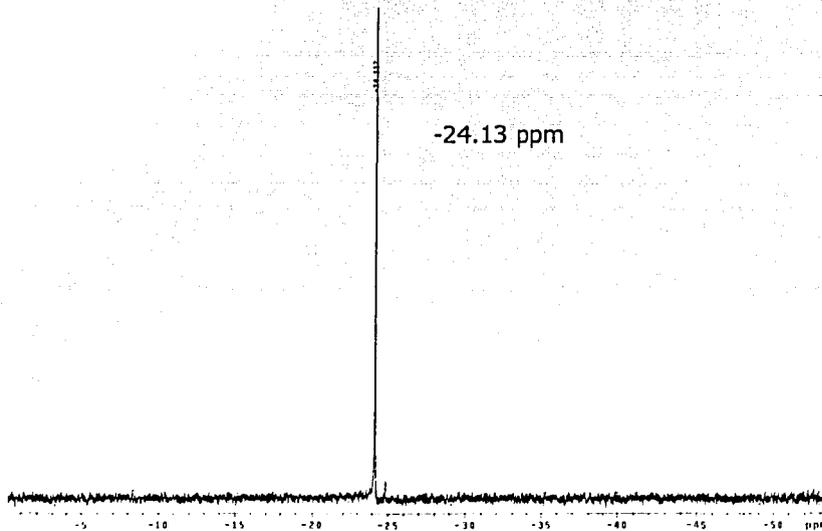
**PS3F-10** Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  282 MHz (ref. TFA  $\delta$ = -77 ppm, THF- $d_4$ )



**PS3F-10** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  77.5 MHz (ref.  $\text{THF-}d_4$   $\delta = 25.37$  ppm,  $\text{THF-}d_4$ )



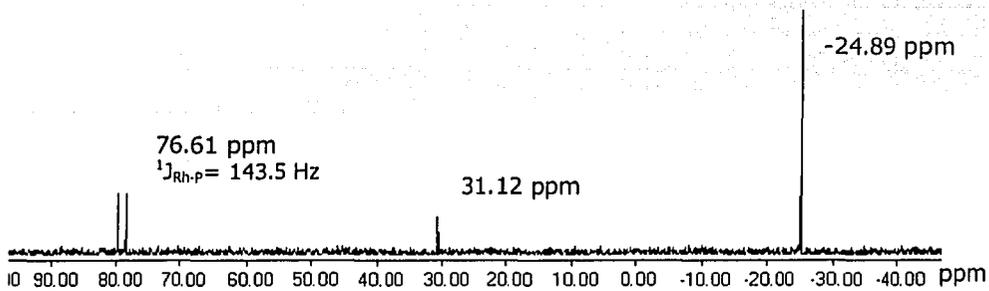
**PS3F-10** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  121 MHz (ref.  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\delta = 0$  ppm,  $\text{THF-}d_4$ )



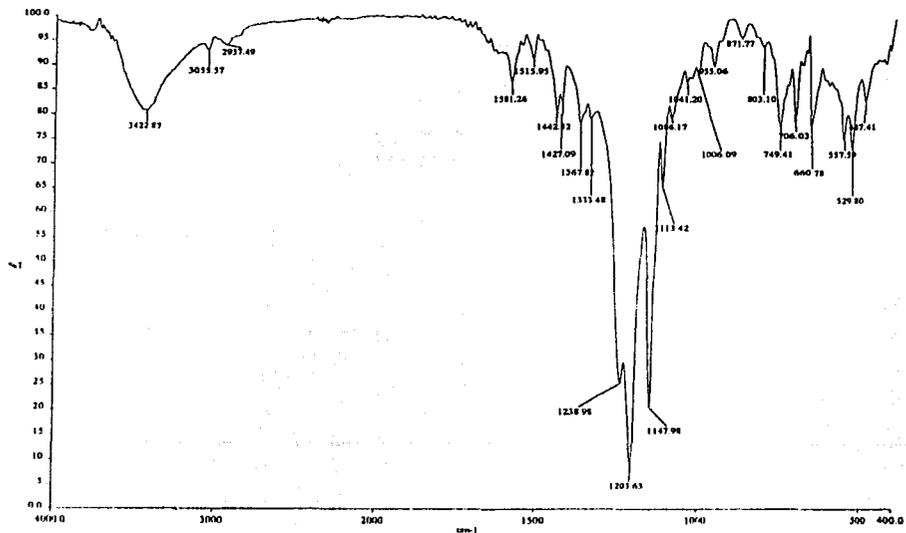
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 1:2**

[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 Espectro de <sup>31</sup>P 121 MHz (ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δ= 0 ppm, CDCl<sub>3</sub>)



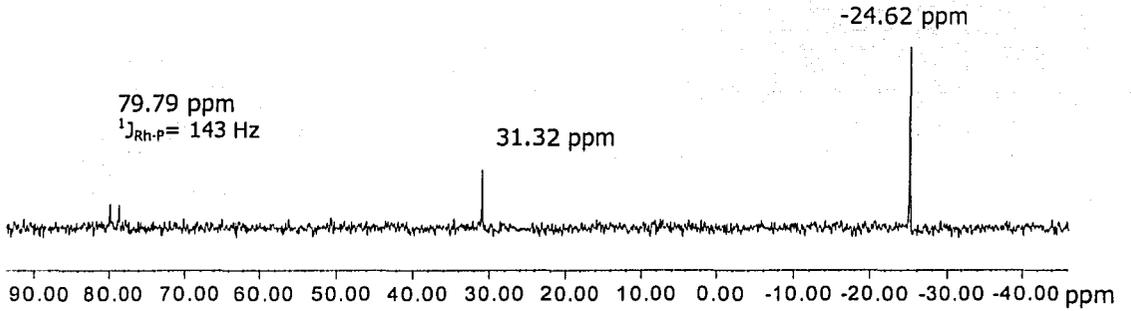
[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 Espectro de Infrarrojo cm<sup>-1</sup> (Pastilla KBr)



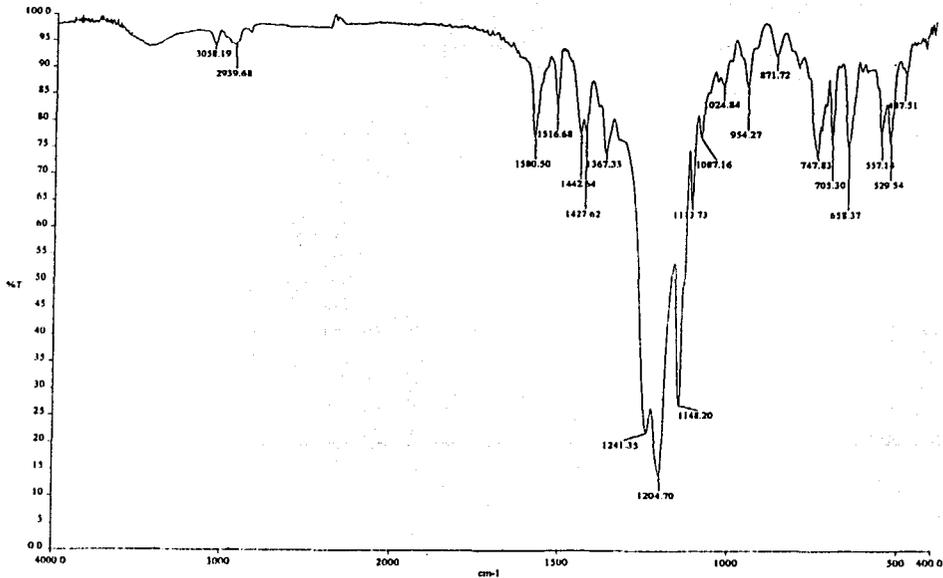
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 1:1.25

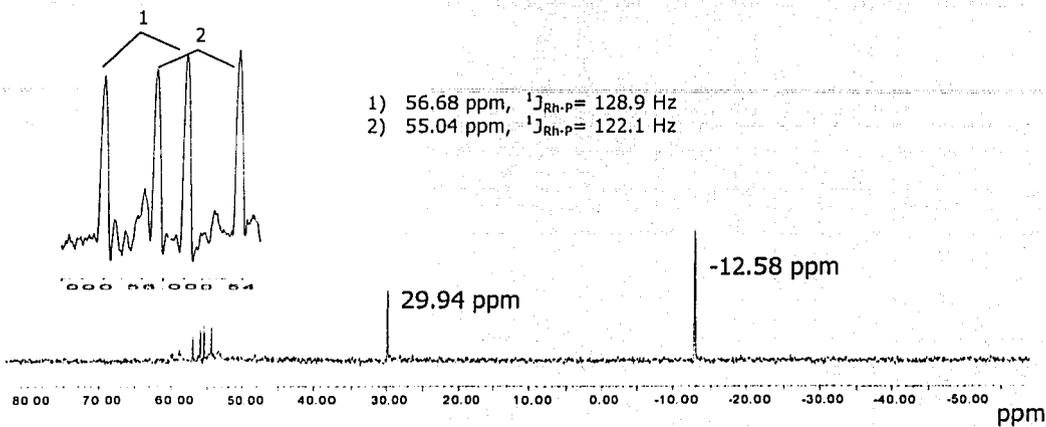
[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 Espectro de <sup>31</sup>P 121 MHz (ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δ= 0 ppm, CDCl<sub>3</sub>)



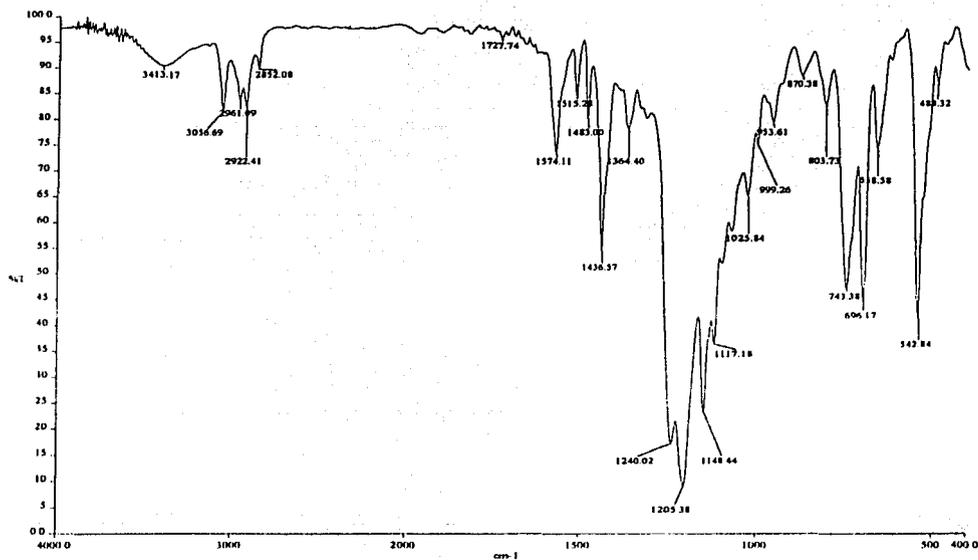
[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 Espectro de Infrarrojo cm<sup>-1</sup> (pastilla KBr)



**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 1:2**  
**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-10 Espectro de <sup>31</sup>P 121 MHz (ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δ= 0 ppm, CDCl<sub>3</sub>)**



**[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 Espectro de Infrarrojo cm<sup>-1</sup> (Pastilla KBr)**

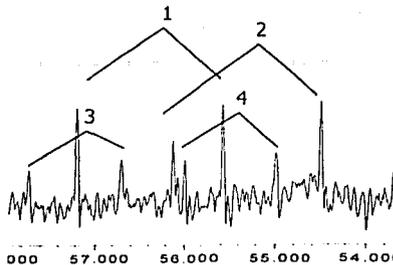


TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 1:1.25

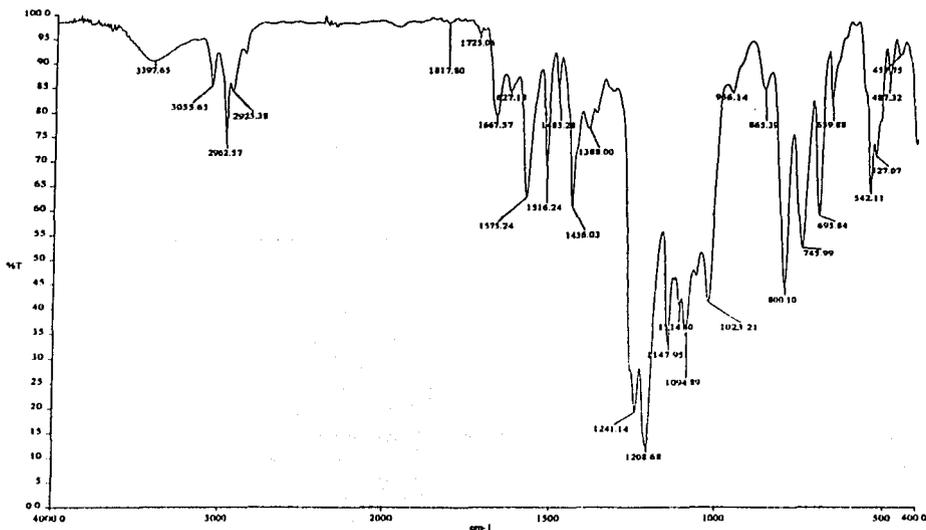
[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 Espectro de <sup>31</sup>P 121 MHz (ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δ= 0 ppm, CDCl<sub>3</sub>)

- 1) 56.38 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub>= 128.9 Hz
- 2) 55.31 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub>= 131.3 Hz
- 3) 57.16 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub>= 136.0 Hz
- 4) 55.49 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh-P</sub>= 122.4 Hz



62.00 60.00 58.00 56.00 54.00 52.00 50.00 48.00 46.00 44.00 42.00 40.00 38.00 36.00 34.00 32.00 30.00 28.00 26.00 ppm

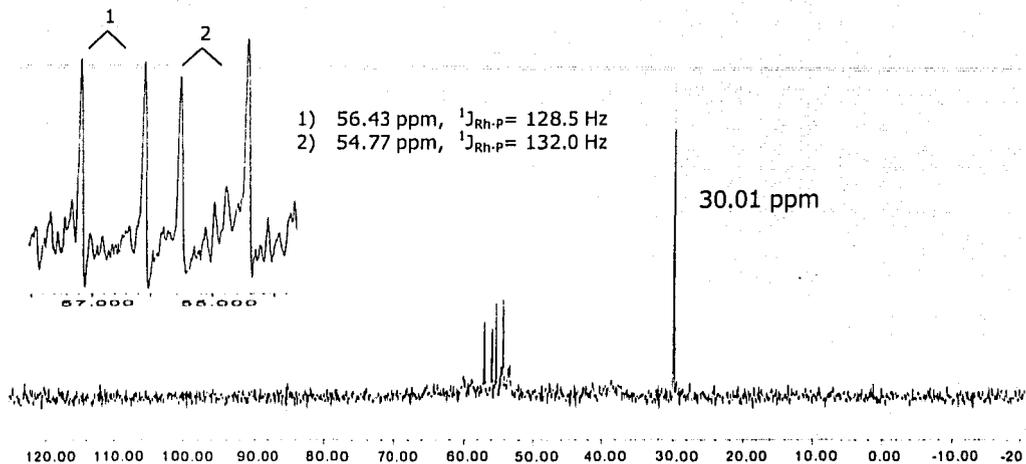
[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-10 Espectro de Infrarrojo cm<sup>-1</sup> (pastilla KBr)



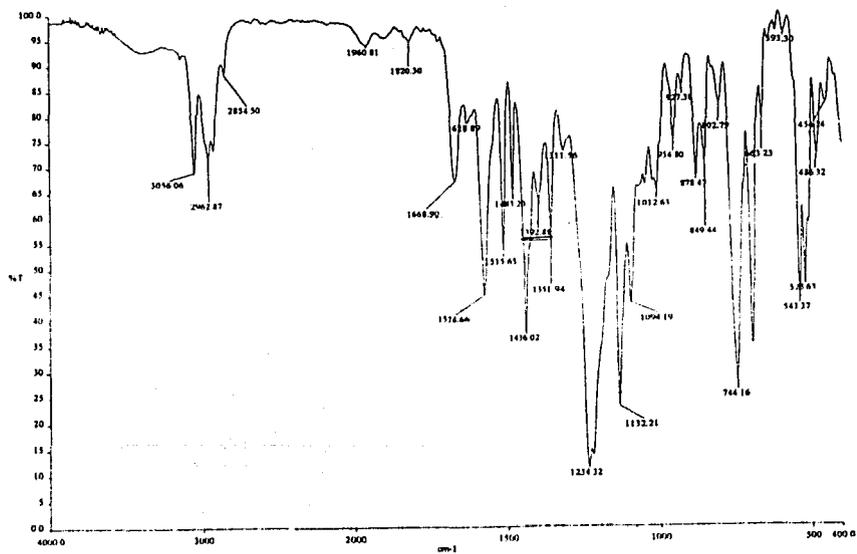
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-6 1:2

[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PS3F-6 Espectro de <sup>31</sup>P 121 MHz (ref. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δ= 0 ppm, CDCl<sub>3</sub>)

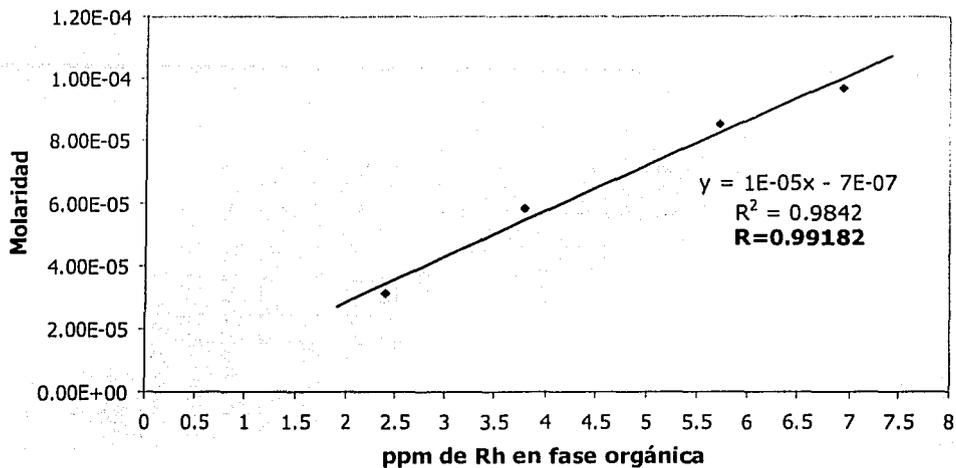


[Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>]/PSF-6 Espectro de Infrarrojo cm<sup>-1</sup> (pastilla KBr)



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Curva de calibración con  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en 25 mL de  $\text{HNO}_3$**



Porcentaje de Rh perdido en la fase orgánica, después de un ciclo bifásico.

Sistema Bifásico Fluorado	ppm de Rh obtenidas en 2 mL de CHx	molaridad	% Rh en la fase orgánica
$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$ 1:2	2.32	0.000703	5.6
$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PS3F-10}$ 1:1.25	2.59	0.000787	6.3

**TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN**