



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPUESTOS CICLOPALADADOS DEL  
TIPO CS CON LIGANTES TIOÉTERES  
FLUORADOS**

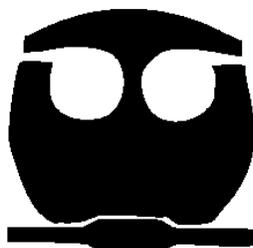
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C O**

P R E S E N T A:

**EDGAR A. AGUILAR ORTIZ**



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente: Dr. Hugo Torrens Miquel**

**Vocal: Dr. Juventino García Alejandre**

**Secretario: M. en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán**

**1er. Suplente: Edgar Enrique Mijangos Aranda**

**2º Suplente: Manuel Alberto Cabra Gómez**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio 209, unidad de estudios de posgrado, Facultad de Química, UNAM.**

**Asesor del tema: M. en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán.**

**Sustentante: Edgar Alberto Aguilar Ortiz.**

## AGRADECIMIENTOS

Al Doctor. Hugo Torrens Miquel por haberme brindado la oportunidad de desarrollar este proyecto en su grupo de trabajo y por todas las facilidades que me brindo a lo largo de mi estadía en su laboratorio.

Al Doctor Juventino García Alejandro por sus contribuciones para el mejoramiento de este trabajo.

A mi asesor Maestro en Ciencias Ruy F. Cervantes Díaz de Guzmán; .antes que nada por su amistad a lo largo de todos esto años, por todo el apoyo y enseñanzas brindadas durante toda la carrera y por sus consejos que ayudaron a la mejora de este trabajo.

Agradezco a la UNAM y a la Facultad de Química mi segunda casa por darme la oportunidad de hacer esto posible y darme cobijo durante todo este tiempo.

Quiero dar las gracias a CONACYT (proyecto 44494-Q) y a DGAPA-IN119305-3 por el apoyo económico prestado en la realización de este trabajo.

A la USAI por las técnicas analíticas realizadas durante la elaboración de este trabajo.

Al Doctor Jorge Tiburcio Baez por la resolución de la estructura cristalina.

## **Indice:**

### **1. Introduccion**

### **2. Antecedentes**

#### **2.1 Ligantes Tioeteres**

#### **2.2 Ligantes Tioeteres Fluorados**

#### **2.3 Compuestos Ciclopaladados**

#### **2.4 Obtencion de Compuestos Ciclopaladados**

#### **2.5 Caracteristicas de los Compuestos Ciclopaladados**

#### **2.6 Aplicaciones de los Compuestos Ciclopaladados**

### **3. Objetivos**

### **4. Procedimiento Experimental**

#### **4.1 Obtencion de Ligantes Tioeteres Fluorados**

#### **4.2 Obtencion de Compuestos Ciclopaladados**

### **5. Resultados y Analisis**

#### **5.1 Caracterizacion**

##### **5.1.1 Caracterizacion de Ligantes Tioeteres Fluorados**

##### **5.1.2 Caracterizacion de Compuestos Ciclopaladados**

#### **5.2 Estudio de RMN <sup>1</sup>H con Variación de Temperatura para los Diferentes Compuestos Ciclopaladados**

### **6. Conclusiones**

### **7. Apendice**

## 1. Introducción

Hablar de los compuestos ciclopaladados es tratar de abarcar distintos campos de la química, que podemos dividir en dos, uno de ellos se enfoca a la síntesis y caracterización de estos compuestos y el segundo se dedica a encontrar las posibles aplicaciones en diversos campos.

Los primeros indicios de compuestos ciclopaladados son aquellos que A. Cope<sup>1</sup> y colaboradores sintetizaron empleando ligantes de derivados azobencénicos, posteriormente otros grupos de investigación se dedicaron a la síntesis y caracterización de compuestos ciclopaladados empleando ligantes tan variados como lo eran los átomos electrodonadores desde O, P, Se y S<sup>2</sup>.

Estructuralmente estos compuestos se encuentran en forma de dímeros o como compuestos tipo pinza. Dicha estructura dependerá del tipo de ligante que se utiliza, ya que al emplear ligantes tipo CE, se obtienen compuestos ciclopaladados diméricos mientras que al emplear ligantes tipo ECE el producto es un compuesto ciclopaladado tipo pinza (Figura 1).

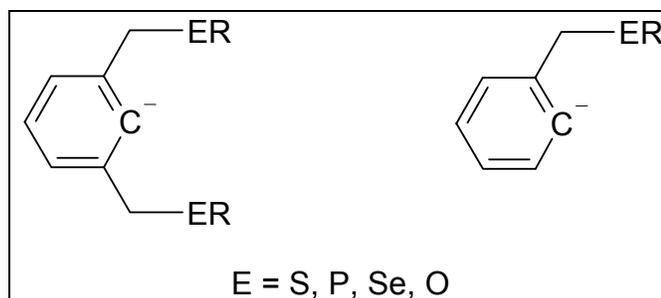


Figura 1. Representación de ligantes tioéteres.

<sup>1</sup> Cope, A. C; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1965,87,3272.

<sup>2</sup> Dupont J.; Consorti S.C.; Spencer J.; *Chem. Rev* ; 2005, 105, p.2527.

Las aplicaciones de estos compuestos van desde la medicina, en donde se ha demostrado que poseen actividad biológica contra células cancerígenas<sup>3</sup>, en catálisis, es posible encontrarlos como precursores para reacciones de acoplamiento carbono-carbono<sup>4</sup> hasta química supramolecular lograndose utilizar en la síntesis de metalodendrimeros.<sup>5</sup>

En nuestro grupo de trabajo se tiene un interés especial en la síntesis de compuestos organometálicos que contienen ligantes fluoroazufrados debido a que la presencia del átomo de flúor modifica la electronegatividad grupal del ligante y por consiguiente se modifican las propiedades del enlace S-M.<sup>6</sup>

El presente trabajo tiene un enfoque de ciencia básica, ya que se realizó un estudio estructural de los compuestos ciclopaladados obtenidos a lo largo de toda esta investigación.

En el segundo capítulo se muestran los antecedentes relacionados con los ligantes sintetizados así como de los respectivos compuestos ciclopaladados obtenidos.

El tercer capítulo se enfoca a los objetivos planteados para la realización de este trabajo.

El cuarto capítulo muestra las técnicas experimentales empleadas para la síntesis y purificación de los ligantes tioéteres fluorados y de los compuestos ciclopaladados correspondientes.

---

<sup>3</sup> J. D.III Higgins, L Neely, S. Fricker, *J. Inorg. Biochem.* 1993,49,149.

<sup>4</sup> a) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *Eur. J. Inorg Chem.* 2001 p.1918 b) J. Dupont, S. A. Gruber, S. G.Fonseca, L. A. Monteiro, G. Ebeling, *Organometallics* 2001, 20, p.174 c) F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Síntesis* 2004, 15, p. 2419.

<sup>5</sup> C. Lopez, A. Caubet, S. Perez, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* 2003, 681, p. 82.

<sup>6</sup> a) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 196, p.331 b) R. Cervantes, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, *Eu. J. Inorg. Chem.* 2006, 5, p.1076.

En el quinto capítulo se presenta la caracterización de cada uno de los productos obtenidos; llevada a cabo por las técnicas de IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$ ), EM (IE y FAB+), Análisis elemental, Difracción de rayos X y por último se realiza el análisis del experimento de RMN  $^1\text{H}$  a diferentes temperaturas llevado a cabo para los compuestos ciclopaladados con el objetivo de llegar a la temperatura de coalescencia.

En el sexto capítulo se muestran las conclusiones obtenidas de este trabajo.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Ligantes tioéteres

La química de coordinación de este tipo de ligantes es amplia debido a las múltiples aplicaciones que se han encontrado para este tipo de compuestos por lo que muchos estudios se han enfocado al análisis del enlace S-Pd logrado proponer diferentes razones por las cuales dicho enlace es bastante estable a pesar de que los tioéteres son considerados especies muy lábiles. La primera de ellas, es la presencia de retrodonación  $\pi$  de densidad electrónica del metal hacia los orbitales vacíos d presentes en el azufre<sup>1</sup>, la segunda involucra la naturaleza del ligante y explica que la presencia de enlaces  $\sigma$  por parte de este depende de la electronegatividad efectiva del donador de electrones (cuya fuerza decrece en el orden M-S > M-Se > M-Te), de su tamaño, su momento dipolar ( $H_2S < RSH < R_2S$ ) y la polarizabilidad<sup>2</sup> del mismo.

La amplia aceptación que estos ligantes han encontrado radica en el hecho de que son ligantes de fácil manejo, en comparación con sus análogos de fósforo los cuales se oxidan fácilmente y resultan ser tóxicos.<sup>3</sup>

Los ligantes tioéteres tipo SCS están formados por una especie arílica o alquílica y 2 sustituyentes a los cuales se encuentra unido el átomo de azufre, a estos compuestos se les conocen comúnmente como ligantes tipo pinza (Figura 2) en los cuales el esqueleto de carbono se presenta como una especie aromática 2,6-disustituida.<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> Hutton T. Alan. Palladium (II): Sulfur Donor Complexes. The Queen's University of Belfast, UK. P.1131

<sup>2</sup> S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, p.378.

<sup>3</sup> F. Fache, P. Gamez, F. Nour, M. Lemaire, *J. Mol. Cat.* 1993, 85, p.132.

<sup>10</sup> G. van Koten, *Pure & Appl. Chem.* 1989, 61, p.1681.

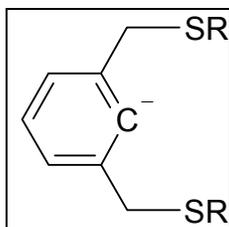


Figura 2. Ligante tipo SCS.

Por otro lado los ligantes tioéteres del tipo CSC<sup>5</sup> son especies que de igual forma que los anteriores, están formados por una especie arílica o alquílica que posee un solo sustituyente y que también posee un heteroátomo. (Figura 3)

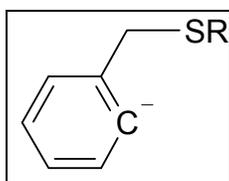


Figura 3. Ligante tipo CSC.

La utilidad de este tipo de compuestos radica en la gran versatilidad que presentan ya que son susceptibles de modificaciones electrónicas y estéricas<sup>4a</sup>, que van desde la variación del sistema hidrocarbonado (alifático, aromático o vinílico), el tipo de átomo donador (N-, P-, O-, S-), o la introducción de sustituyentes diferentes en el anillo aromático central. (Figura 4)

<sup>5</sup> J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989 p.1715.

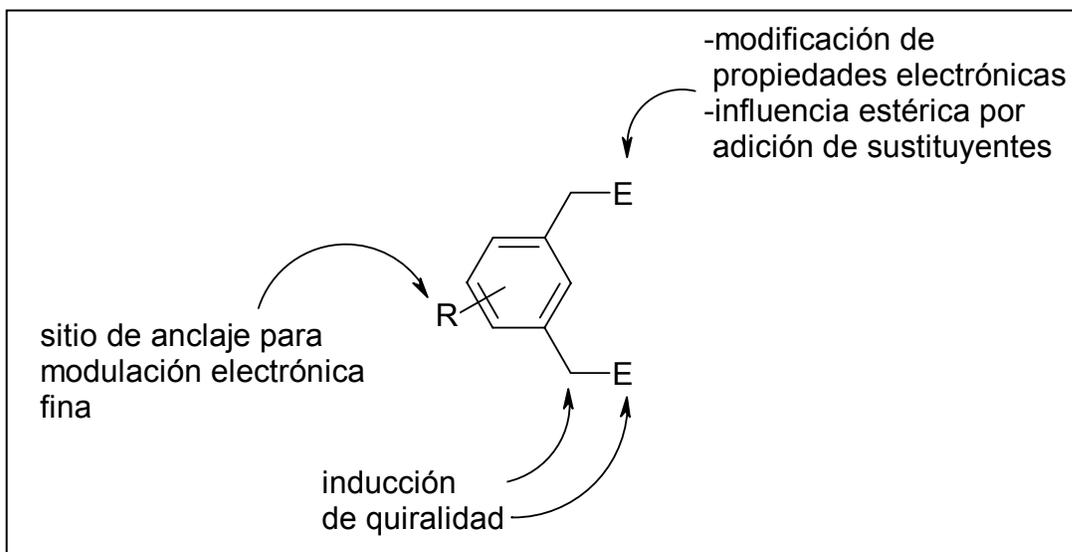


Figura 4. Versatilidad de un compuesto pinza.

Las aplicaciones de este tipo de ligantes se han enfocado principalmente en tres campos 1) química organometálica 2) catálisis y 3) química supra-molecular.

En química organometálica, los estudios realizados se han centrado en la síntesis y caracterización de compuestos ciclopaladados<sup>4a, 6b y 6</sup> para su posterior empleo en catálisis empleándolos en reacciones de Heck.<sup>4b</sup>

Se encuentran también compuestos que contienen tioéteres funcionalizados con diferentes heteroátomos<sup>7</sup> como lo son fósforo o nitrógeno, empleados en reacciones de sustitución alílica asimétrica (Figura 5), incluso se reporta el empleo de ditionioéteres<sup>9</sup> en los que se ha modificado el tamaño de la cadena hidrocarbonada y que de igual forma se han empleado en catálisis asimétrica.

<sup>6</sup> M. Arroyo, R. Cervantes, V. Benitez, P. López, D. Morales, H. Torrens, R. Toscazo, *Synthesis*, 2003, 10, p.1565.

<sup>7</sup> E. Martin, M.C.R. Diéguez, *Chimie*. 2007, 10, p.188

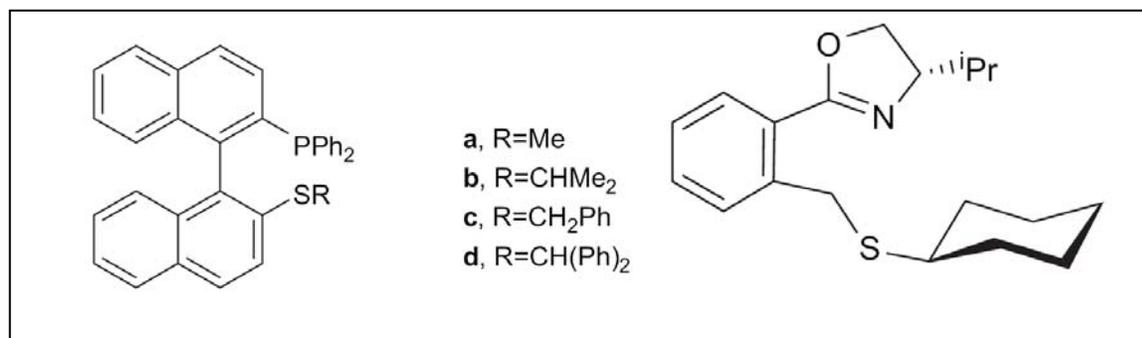


Figura 5. Ligantes tioeteres funcionalizados.

En química supramolecular este tipo de ligantes se han empleado para la construcción de complejos polimetálicos<sup>8</sup>, macrocilos<sup>9</sup>, metalodendrimeros<sup>10</sup> o polímeros funcionalizados. (Figura 6)

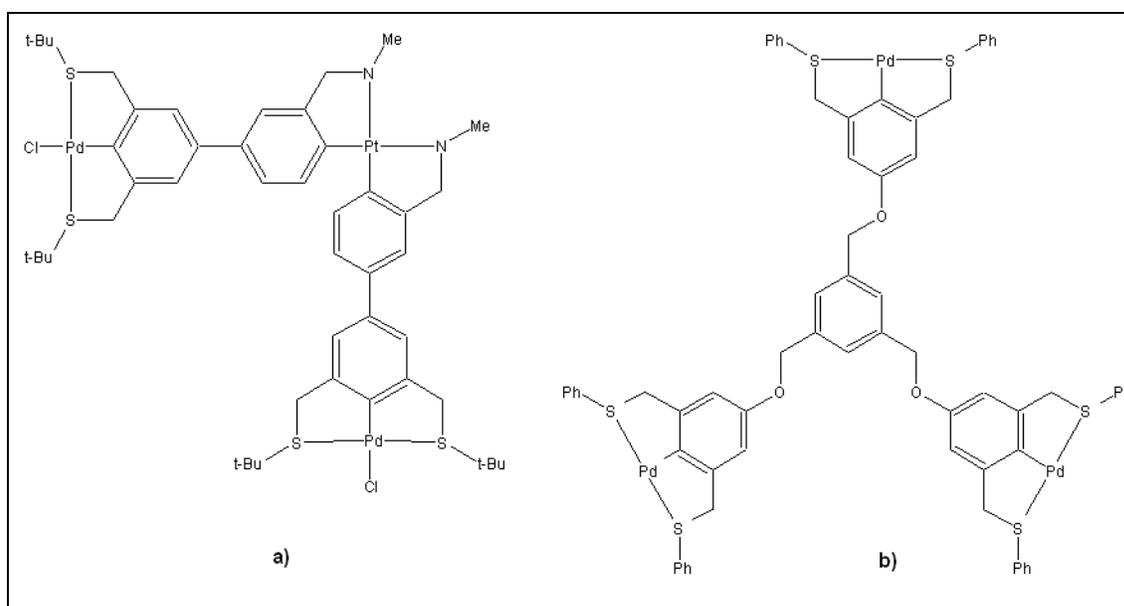


Figura 6. a) Complejo polimetálico b) Precursor de metalodendrimeros

<sup>8</sup> C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*. 2005, 24, p.2953.

<sup>9</sup> A. Hossain, S. Lucarini, D. Powell, K. Bowman-James, *Inorg. Chem.* 2004, 43, p.7275.

<sup>10</sup> H. Van Manen, R. Fokkens, M. M. N. Nibbering, C. J. M. F. Van Vergel, D. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 2001, 66, p.4643.

## 2.2 Ligantes tioéteres fluorados

Los compuestos organofluorados han demostrado tener aplicaciones en farmacología<sup>11</sup>, catálisis bifásica<sup>12</sup> y química organometálica.<sup>12</sup>

En el campo de la farmacología se ha encontrado que la presencia de sustituyentes fluorados en ciertos compuestos produce un incremento en la actividad terapéutica de estas sustancias comparándolas con los análogos no fluorados.

La catálisis bifásica va de la mano con la química organometálica ya que en la primera se toma en cuenta la poca o casi nula miscibilidad del disolvente fluorado en el segundo disolvente que puede ser otro disolvente orgánico; por lo tanto si en la fase fluorada se tiene al catalizador el cual posee un ligante organofluorado y en la segunda fase se tienen los reactivos, al calentar la mezcla, las dos fases se vuelven miscibles y por lo tanto la reacción se lleva a cabo, al terminar el tiempo de reacción se enfría la mezcla y se separan las fases quedando en la fase fluorada el catalizador y en el disolvente orgánico el producto de la reacción. (Figura 7)

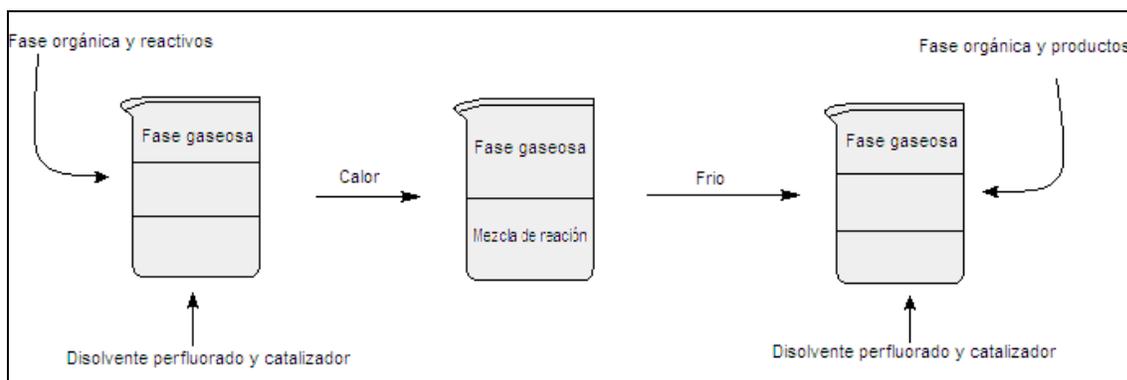


Figura 7. Proceso de catálisis bifásica.

En síntesis organometálica se han logrado emplear ligantes tioéteres fluorados tipo pinza para la síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos (p.10) con el empleo de paladio como centro metálico. (Figura 8)

<sup>11</sup> D. K. Spracklin, E. D. Kharasch, *Chem. Res. Toxicol.* 1996, 9, p.696

<sup>12</sup> A.C. A. de Wolf, G. van Koten, B. Deelman, *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, p.37.

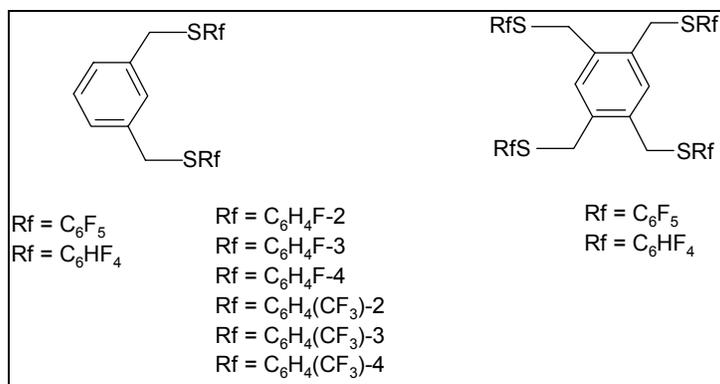


Figura 8. Ligantes tioéteres fluorados sintetizados.

En este mismo campo se han realizado estudios de electronegatividad grupal de tioéteres los cuales han demostrado que al modificar las propiedades electrónicas, de los ligantes tioéteres<sup>13</sup>, mediante la adición de sustituyentes fluorados se obtienen diversos resultados que van desde la alteración en la capacidad de coordinación, que en el caso de sistemas perfluorados<sup>6b</sup> se ve notablemente disminuida (Figura 9) con lo que la obtención de los compuestos tipo pinza no se lleva a cabo predominando el compuesto  $PdCl(CH_3CN)_2$ , hasta la síntesis de sistemas monoméricos, dímeros y poliméricos, cuya formación depende de la basicidad del ligante fluoroazufrado.<sup>6a</sup>

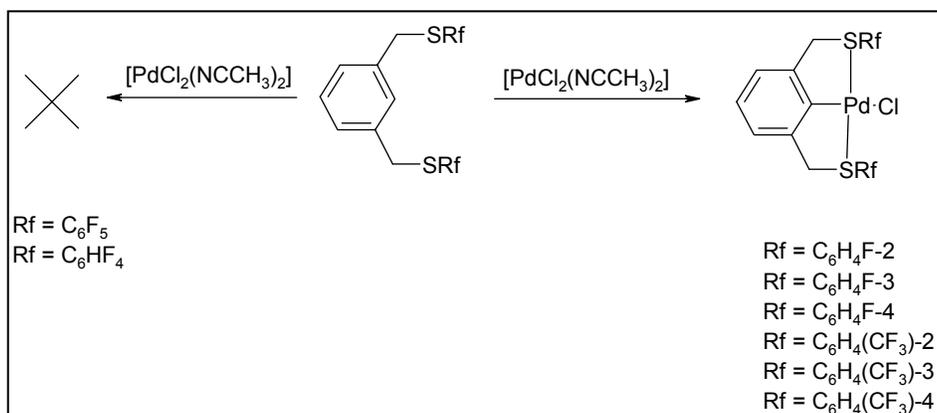


Figura 9. Reacciones de ciclometalación empleando ligantes tioéteres con diferente número de sustituyentes fluorados.

<sup>13</sup> D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo, M. Cruz, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 1989, 33, p.18.

## 2.3 Compuestos ciclopaladados

Los compuestos ciclopaladados son especies que contienen un enlace C – Pd estabilizado por un heteroátomo que tiene capacidad electrodonadora, estos ligantes suelen esquematizarse de la forma EC y ECE. Para lo cual E representa átomos como N, P, O, Se y S en el caso de nuestro trabajo E representa azufre S, cabe destacar que la especie C es generalmente un carbono aromático  $sp^2$ , pero también es posible encontrar un carbono  $sp^3$  o hasta un carbono  $sp^2$  vinílico.<sup>14</sup> (Figura 10)

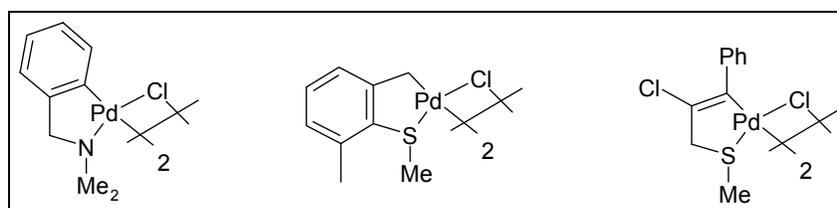


Figura 10. Hibridaciones del átomo de carbono presentes en compuestos ciclopaladados.

Los compuestos sintetizados a partir de ligantes tipo CS son encontrados principalmente como dímeros unidos por iones cloruro o acetato, estos dímeros poseen dos tipos de isomerías geométricas<sup>2</sup> cisoide y transoide. (Figura 11)

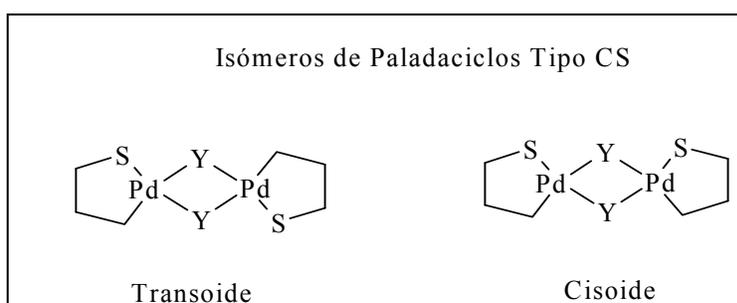


Figura 11. Isomerías geométricas de los compuestos ciclopaladados.

<sup>14</sup> G. Dyker, *Chem. Ber.* 1997, 130, p.1567.

Estos compuestos se encuentran como especies neutras, catiónicas o especies aniónicas, lo que depende generalmente de la especie que une a los dos monómeros.<sup>15</sup>(Figura 12)

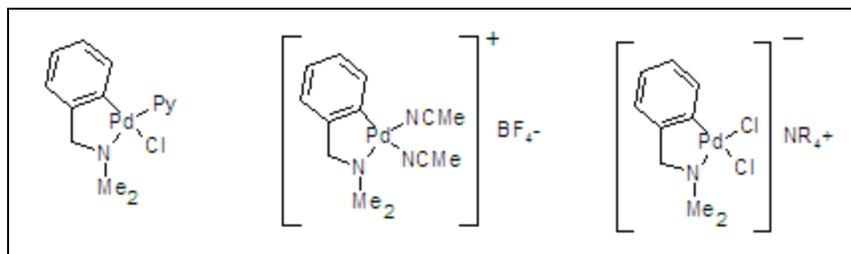


Figura 12. Compuestos ciclopladados neutros y anionicos.

Por otro lado los compuestos ciclopladados sintetizados a partir de ligantes del tipo SCS, compuestos tipo pinza son sistemas tridentados simétricos<sup>2</sup> en los que hay comúnmente dos anillos equivalentes de cinco miembros o no simétricos en donde hay una mezcla de anillos de cinco y seis miembros se encuentran generalmente como especies monoméricas y el átomo de carbono metalado puede estar con una hibridación  $sp^3$  y/o  $sp^2$ . (Figura 13)

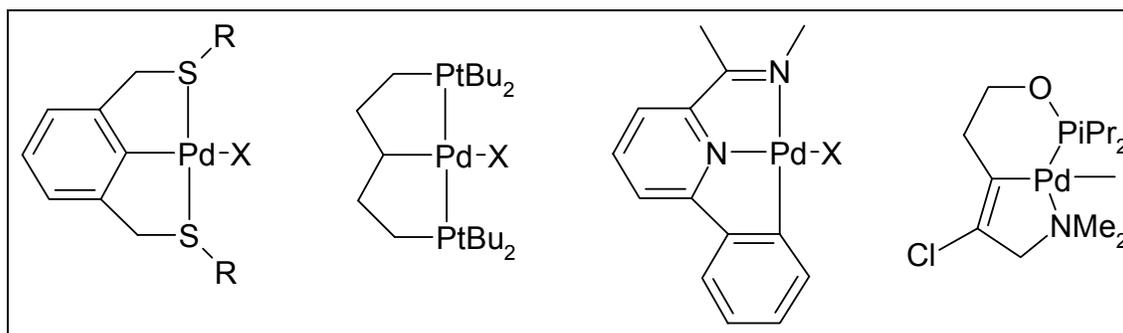


Figura 13. Compuestos ciclopladados tipo pinza.

<sup>15</sup> a) J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, *Inorg. Chim. Acta* 1975, 13, p.229 b) J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer, M. C. R. Zinsius, *Seances Acad. Sci. Ser. C* 1975, 281, p.651. c) P. Braunstein, J. Dehand, M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1974, 10, p.581.

## 2.4 Obtención de compuestos ciclopaladados

Las diferentes reacciones por las cuales es posible la síntesis de los compuestos ciclopaladados se denominan reacciones de ciclometalación<sup>16</sup>, término que describe un proceso donde el ligante experimenta una metalación formando un anillo que contiene un enlace C-M. (Figura 14)

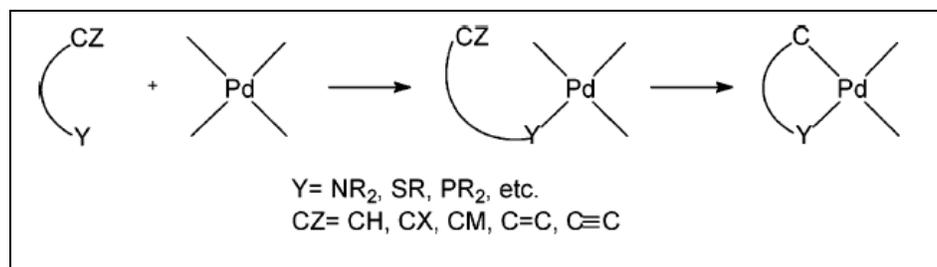


Figura 14. Reacción de ciclometalación.

Las reacciones de ciclometalación más empleadas son:

- Activación del enlace C-H.
- Adición oxidativa.
- Transmetalación.

La primera de ellas recibe el nombre de ortopaladación, esta reacción es la más empleada en la síntesis de compuestos ciclopaladados de cinco miembros. (Figura 15)

Esta reacción es la más empleada en la síntesis de compuestos ciclopaladados de cinco miembros.

<sup>16</sup> S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1973, 12, p.1215.

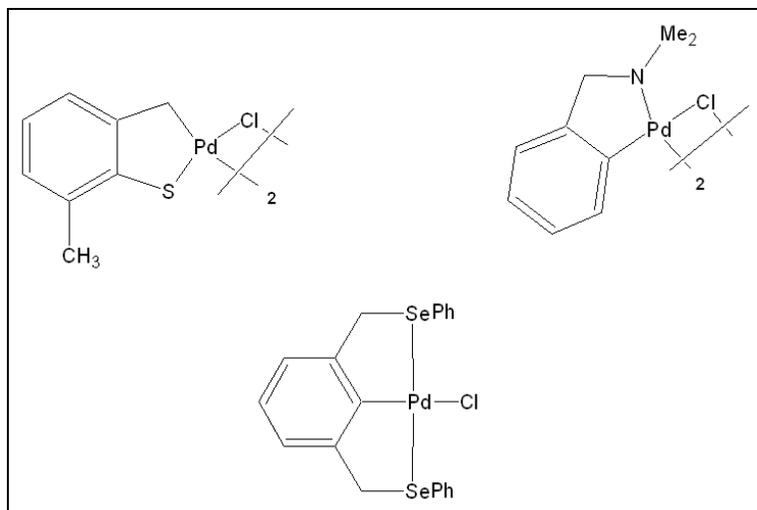


Figura 15. Compuestos ciclopaladados obtenidos por reacciones de ortometalación.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la ciclometalación, es una sustitución electrofílica aromática<sup>17</sup> en la cual el metal se coordina inicialmente al heteroátomo donador de electrones presente en el ligante, después el centro metálico forma un complejo arénico, que posteriormente experimenta la eliminación del ión de hidrógeno para que de esta forma se recupere la aromaticidad del sistema, dando como resultado la formación de un enlace  $\sigma$  entre el centro metálico y el átomo de carbono del anillo aromático.

(Figura 16)

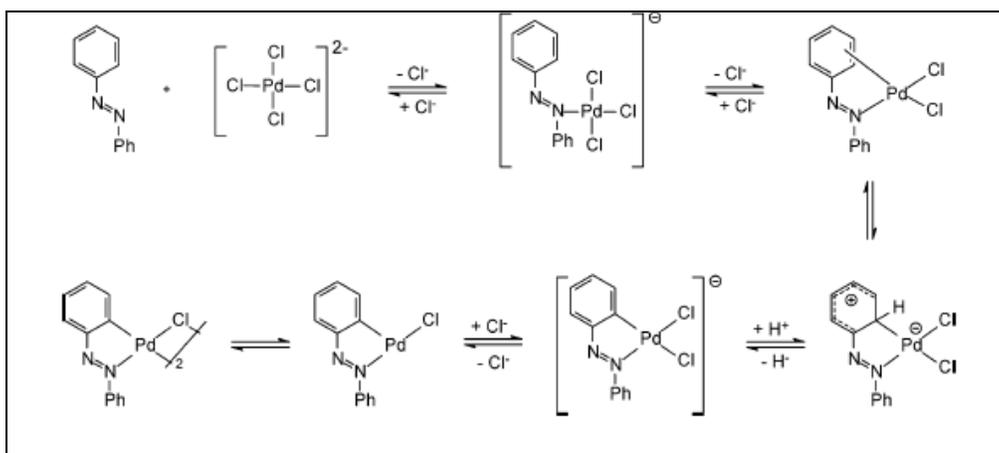


Figura 16. Mecanismo de reacción de ciclopaladación.<sup>31</sup>

<sup>17</sup>G. W. Parshall, *Acc. Chem Res.* 1970, 3, p.139.

El segundo método empleado para la síntesis de compuestos ciclopaladados es la adición oxidativa de halogenuros de arilo o alquilo. (Figura 17)

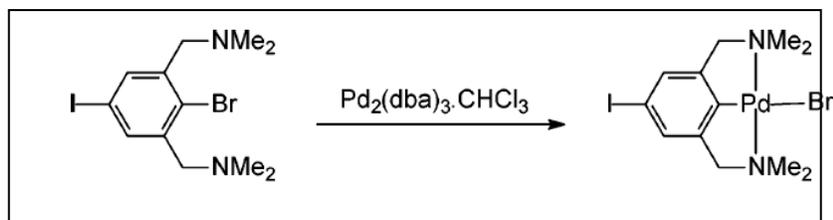


Figura 17. Síntesis de paladacilos vía adición oxidativa.

Con el empleo de esta técnica es posible obtener compuestos ciclopaldados que por medio de reacciones de ortopaladación no sería posible obtener, como los son paladacilos de tres<sup>18</sup> o cuatro<sup>19</sup> miembros. (Figura 18)

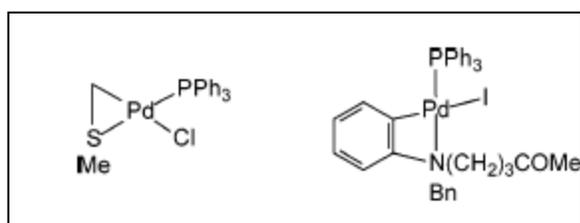


Figura 18. Compuestos ciclopaldados obtenidos mediante adición oxidativa.

Por último están las reacciones de transmetalación en las cuales es común emplear reactivos organolitiados u organomercurados, estos últimos son empleados para la síntesis de compuestos ciclopaldados planos quirales (Figura 19). Utilizando  $\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ , es posible obtener dímeros puenteados por halógenos, que no son fáciles de obtener por los métodos antes mencionados.<sup>20</sup>

<sup>18</sup>H. M. McPherson, J. L. Wardell, *Inorg. Chim Acta* 1983, 75, p.37.

<sup>19</sup> D. Sole, L. Vallverdu, X. Solans, Font-Bardia, J. Bonjoch, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, p.1587.

<sup>20</sup> F. Maassarani, M. Pfeffer, A. L. Spek, A. M. M. Schreurs, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, p.4222.

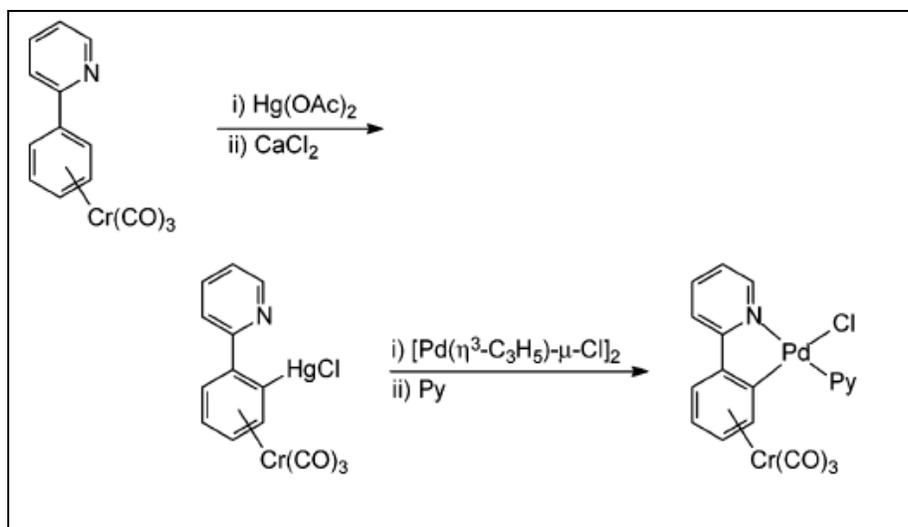


Figura 19. Reacciones y productos de transmetalación.

## 2.5 Características de los compuestos ciclopaladados

Los compuestos ciclopaladados con ligantes tipo EC existen generalmente en forma de dos isómeros cisoide y transoide (Figura 20). Estas geometrías dependen de las características electrónicas y estéricas del ligante empleado siendo la estructura transoide la que cristaliza en la mayoría de las veces, aunque los paladacilos que se han sido obtenidos por medio de la cloropaladación de alquinos heterosustituídos cristalizan en la forma cisoide.<sup>2</sup>

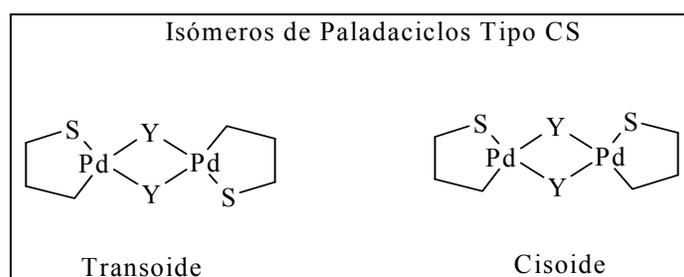


Figura 20. Isomerías geométricas de compuestos ciclopaladados.

Otra de las características que muestran los compuestos ciclopaladados en los que se emplearon como ligantes a especies tioéteres es la longitud de enlace entre el centro metálico y los halógenos que funcionan como puente, ya que se ha

observado que la longitud de enlace metal-halógeno que se localiza en posición *trans* al enlace metal-carbono es mucho mas grande, que la que localiza en la posición *cis*. Dicha variación en la longitud de enlace es debida a la mayor influencia *trans* que ejerce el átomo de carbono en comparación con el heteroátomo del azufre.<sup>21</sup> Una característica más de estos compuestos, ya sean los sintetizados empleando ligantes tipo SCS o ligantes SC, es que en solución presentan procesos de fluxionalidad<sup>2</sup> de dos tipos 1) inversión de anillo<sup>11, 22</sup> 2) inversión de azufre.<sup>11</sup> (Figura 21)

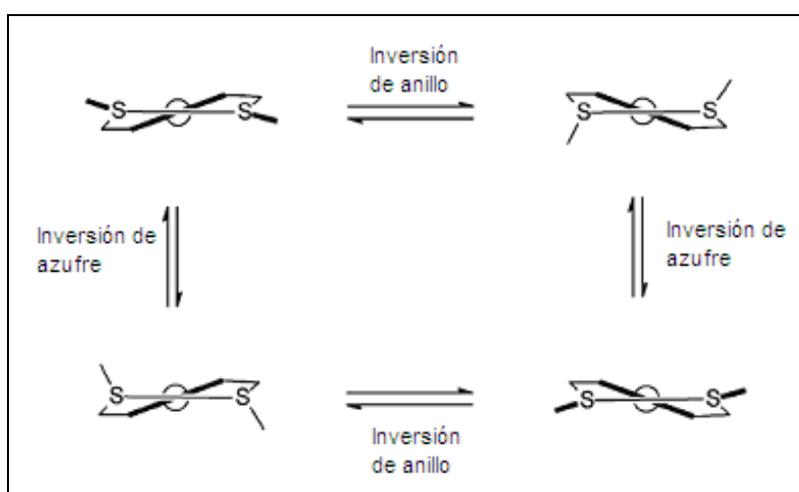


Figura 21. Procesos fluxionales presentes en compuestos ciclopaladados.

El proceso de inversión de azufre en compuestos de coordinación y principalmente para los compuestos ciclopaladados diméricos ha sido uno de los mas estudiados lográndose proponer un mecanismo por el cual se lleva acabo y que involucra un cambio de enlace entre el par electrónico del azufre que se encuentra en el enlace M – S, por el par electrónico que no se encuentra involucrado en el enlace M – S con lo que el heteroatomo pasa por un intermediario plano conservando una estructura piramidal.<sup>23</sup> (Figura 22)

<sup>21</sup> M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger b) J. Dupont, *J. Inorg. Chim. Acta.* 2003, 350, p.527. c) G. S.Murray, R. F. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, p.378.

<sup>22</sup> K. Hiraki, Y. Fuchita, K. Tekechi, *Inorg. Chem.* 1981, 20, p.4318.

<sup>23</sup> G. Murria, R. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, p.384.

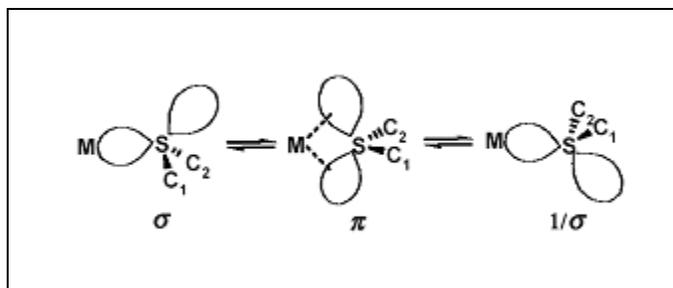


Figura 22. Propuesta del mecanismo de inversión de azufre

Este proceso posee una temperatura de coalescencia que depende de diferentes factores que van desde el tipo de metal utilizado, el tipo de sustituyente en el átomo de azufre hasta la naturaleza de los ligantes trans al átomo de azufre.

Estudios realizados al respecto han demostrado que la temperatura de coalescencia disminuye conforme aumenta la influencia trans del ligante aniónico ( $I^- > Br^- > Cl^-$ ), debido a un debilitamiento del enlace S-M con lo que se reduce la energía necesaria para el proceso de inversión de azufre. Otra conclusión a la que se llegó fue que dicha temperatura aumenta con la electronegatividad del sustituyente presente en el azufre debido posiblemente a que el intermediario  $\pi$  se desfavorece.<sup>24</sup>

## 2.6 Aplicaciones de los compuestos ciclopaladados

Los compuestos ciclopaladados en los cuales se han empleado ligantes tioetéres han encontrado aplicaciones principalmente en la catálisis, síntesis organometálica y también en química supramolecular.

En la síntesis organometálica es posible encontrar reportes en los cuales se ha logrado la síntesis y caracterización de una gran variedad de estos compuestos<sup>4a, 6b y 12</sup> que van, desde los denominados tipo pinza, hasta los paladaciclos diméricos. (Figura 23)

<sup>24</sup> J. Bautista, A. Bertran, S. Bernés, U. Duran, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 2003, 47, p.48.

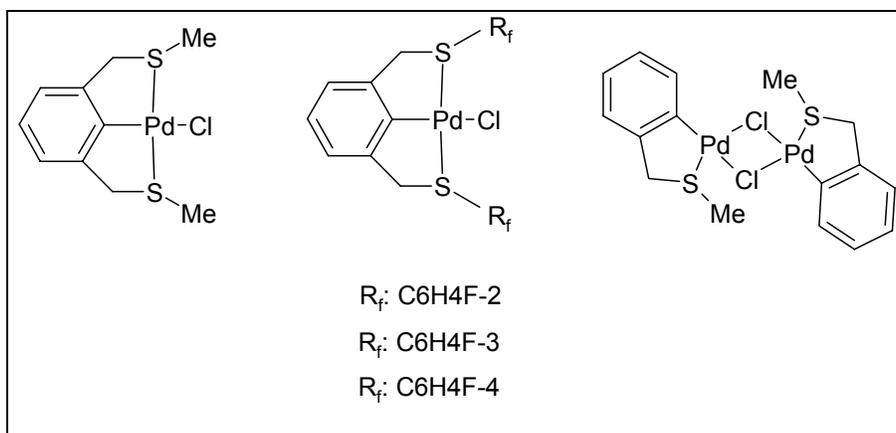


Figura 23. Ejemplos de compuestos ciclopladados.

Como era de esperarse ambos tipos de compuestos ciclopladados (diméricos y tipo pinza) han demostrado ser buenos precursores catalíticos para reacciones de Heck<sup>4a y 4b</sup>, (Figura 24) y Suzuki.<sup>25</sup>

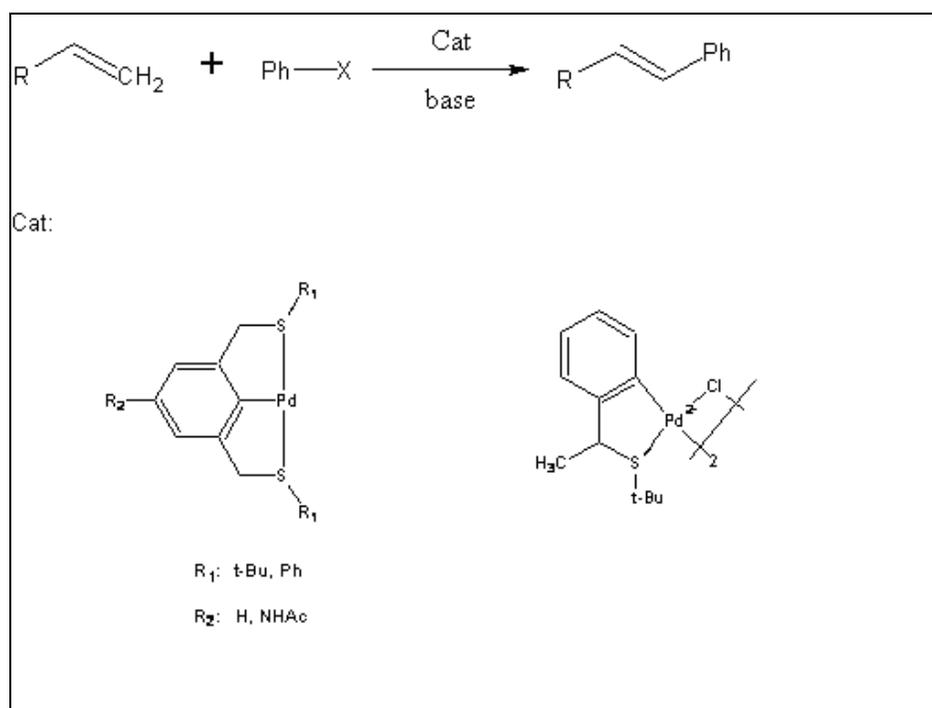


Figura 24. Compuestos ciclopladados empleados como precursores catalíticos.

<sup>25</sup> F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* 2004, 15, p. 2419.

En química supramolecular los compuestos ciclopaladados más usados son los tipo pinza, empleándose como sistemas capaces de reconocer moléculas denominadas huésped, bidentadas de diferentes dimensiones<sup>26</sup> para lo cual es posible utilizar pirazina como ligante bidentado corto o bipyridina como ligante bidentado largo. (Figura 25)

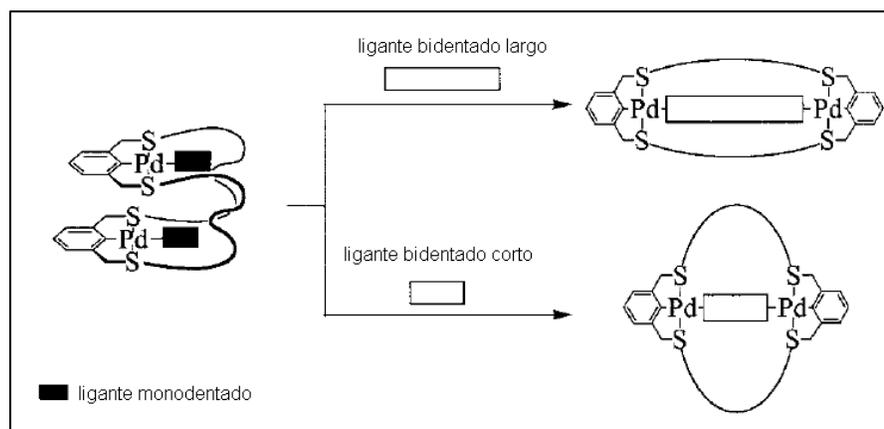


Figura 25. Modificación de las dimensiones del compuesto ciclopaladado.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Ligantes tioéteres

La química de coordinación de este tipo de ligantes es amplia debido a las múltiples aplicaciones que se han encontrado para este tipo de compuestos por lo que muchos estudios se han enfocado al análisis del enlace S-Pd logrado proponer diferentes razones por las cuales dicho enlace es bastante estable a pesar de que los tioéteres son considerados especies muy lábiles. La primera de ellas, es la presencia de retrodonación  $\pi$  de densidad electrónica del metal hacia los orbitales vacíos d presentes en el azufre<sup>27</sup>, la segunda involucra la naturaleza del ligante y explica que la presencia de enlaces  $\sigma$  por parte de este depende de la electronegatividad efectiva del donador de electrones (cuya fuerza decrece en el

<sup>26</sup> T. Nabeshima, D. Nishida, S. Akine, T. Saiki, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, p.3779.

<sup>27</sup> Hutton T. Alan. Palladium (II): Sulfur Donor Complexes. The Queen's University of Belfast, UK. P.1131

orden  $M-S > M-Se > M-Te$ ), de su tamaño, su momento dipolar ( $H_2S < RSH < R_2S$ ) y la polarizabilidad<sup>28</sup> del mismo.

La amplia aceptación que estos ligantes han encontrado radica en el hecho de que son ligantes de fácil manejo, en comparación con sus análogos de fósforo los cuales se oxidan fácilmente y resultan ser tóxicos.<sup>29</sup>

Los ligantes tioéteres tipo SCS están formados por una especie arílica o alquímica y 2 sustituyentes a los cuales se encuentra unido el átomo de azufre, a estos compuestos se les conocen comúnmente como ligantes tipo pinza (Figura 2) en los cuales el esqueleto de carbono se presenta como una especie aromática 2,6-disustituida.<sup>30</sup>

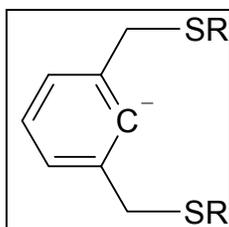


Figura 2. Ligante tipo SCS.

Por otro lado los ligantes tioéteres del tipo CSC<sup>31</sup> son especies que de igual forma que los anteriores, están formados por una especie arílica o alquímica que posee un solo sustituyente y que también posee un heteroátomo. (Figura 3)

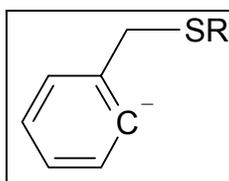


Figura 3. Ligante tipo CSC.

<sup>28</sup> S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, p.378.

<sup>29</sup> F. Fache, P. Gamez, F. Nour, M. Lemaire, *J. Mol. Cat.* 1993, 85, p.132.

<sup>10</sup> G. van Koten, *Pure & Appl. Chem.* 1989, 61, p.1681.

<sup>31</sup> J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989 p.1715.

La utilidad de este tipo de compuestos radica en la gran versatilidad que presentan ya que son susceptibles de modificaciones electrónicas y estéricas<sup>4a</sup>, que van desde la variación del sistema hidrocarbonado (alifático, aromático o vinílico), el tipo de átomo donador (N-, P-, O-, S-), o la introducción de sustituyentes diferentes en el anillo aromático central. (Figura 4)

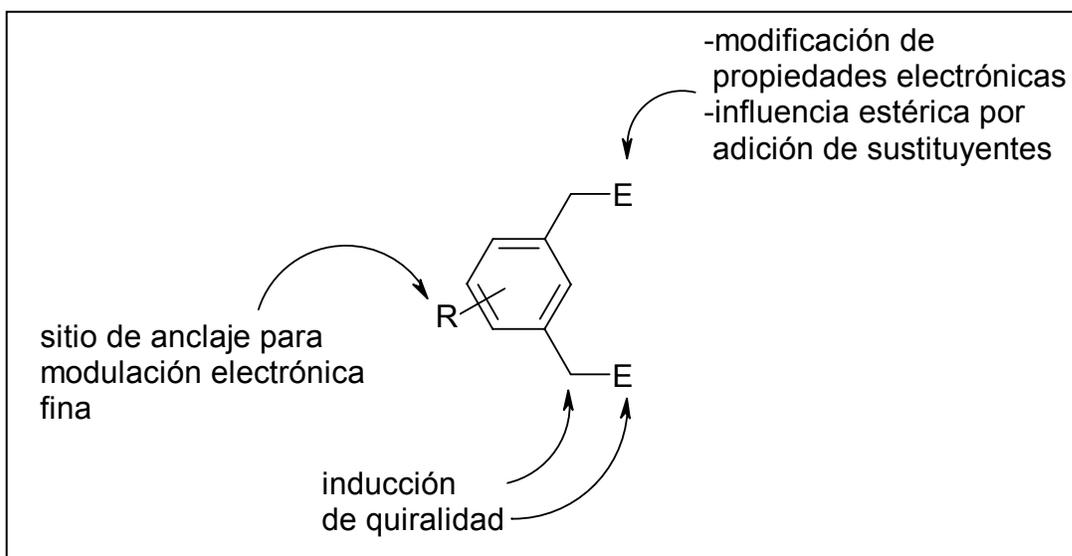


Figura 4. Versatilidad de un compuesto pinza.

Las aplicaciones de este tipo de ligantes se han enfocado principalmente en tres campos 1) química organometálica 2) catálisis y 3) química supra-molecular.

En química organometálica, los estudios realizados se han centrado en la síntesis y caracterización de compuestos ciclopaladados<sup>4a, 6b y 32</sup> para su posterior empleo en catálisis empleándolos en reacciones de Heck.<sup>4b</sup>

Se encuentran también compuestos que contienen tioéteres funcionalizados con diferentes heteroátomos<sup>33</sup> como lo son fósforo o nitrógeno, empleados en reacciones de sustitución alílica asimétrica (Figura 5), incluso se reporta el empleo

<sup>32</sup> M. Arroyo, R. Cervantes, V. Benitez, P. López, D. Morales, H. Torrens, R. Toscazo, *Synthesis*, 2003, 10, p.1565.

<sup>33</sup> E. Martin, M.C.R. Diéguez, *Chimie*. 2007, 10, p.188

de ditiones<sup>9</sup> en los que se ha modificado el tamaño de la cadena hidrocarbonada y que de igual forma se han empleado en catálisis asimétrica.

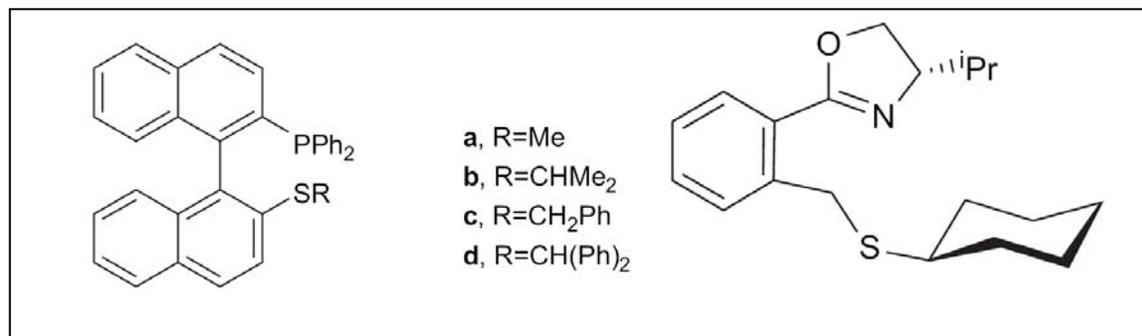


Figura 5. Ligantes tioeteres funcionalizados.

En química supramolecular este tipo de ligantes se han empleado para la construcción de complejos polimetálicos<sup>34</sup>, macrocilos<sup>35</sup>, metalodendrimeros<sup>36</sup> o polímeros funcionalizados. (Figura 6)

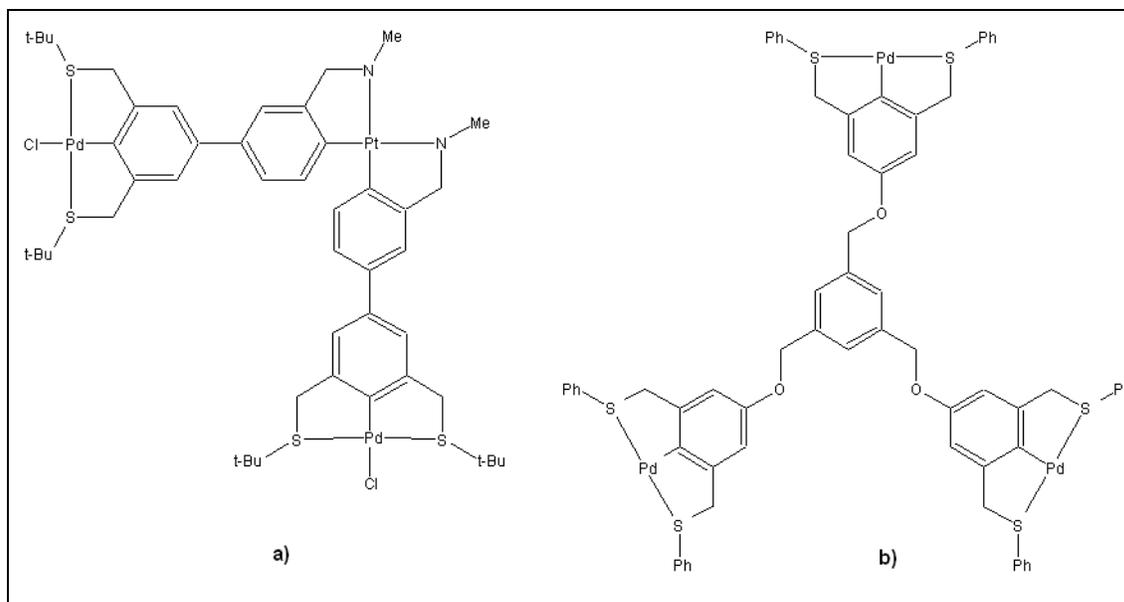


Figura 6. a) Complejo polimetálico b) Precursor de metalodendrimeros

<sup>34</sup> C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*. 2005, 24, p.2953.

<sup>35</sup> A. Hossain, S. Lucarini, D. Powell, K. Bowman-James, *Inorg. Chem.* 2004, 43, p.7275.

<sup>36</sup> H. Van Manen, R. Fokkens, M. M. N. Nibbering, C. J. M. F. Van Vergel, D. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 2001, 66, p.4643.

## 2.2 Ligantes tioéteres fluorados

Los compuestos organofluorados han demostrado tener aplicaciones en farmacología<sup>37</sup>, catálisis bifásica<sup>38</sup> y química organometálica.<sup>12</sup>

En el campo de la farmacología se ha encontrado que la presencia de sustituyentes fluorados en ciertos compuestos produce un incremento en la actividad terapéutica de estas sustancias comparándolas con los análogos no fluorados.

La catálisis bifásica va de la mano con la química organometálica ya que en la primera se toma en cuenta la poca o casi nula miscibilidad del disolvente fluorado en el segundo disolvente que puede ser otro disolvente orgánico; por lo tanto si en la fase fluorada se tiene al catalizador el cual posee un ligante organofluorado y en la segunda fase se tienen los reactivos, al calentar la mezcla, las dos fases se vuelven miscibles y por lo tanto la reacción se lleva a cabo, al terminar el tiempo de reacción se enfría la mezcla y se separan las fases quedando en la fase fluorada el catalizador y en el disolvente orgánico el producto de la reacción. (Figura 7)

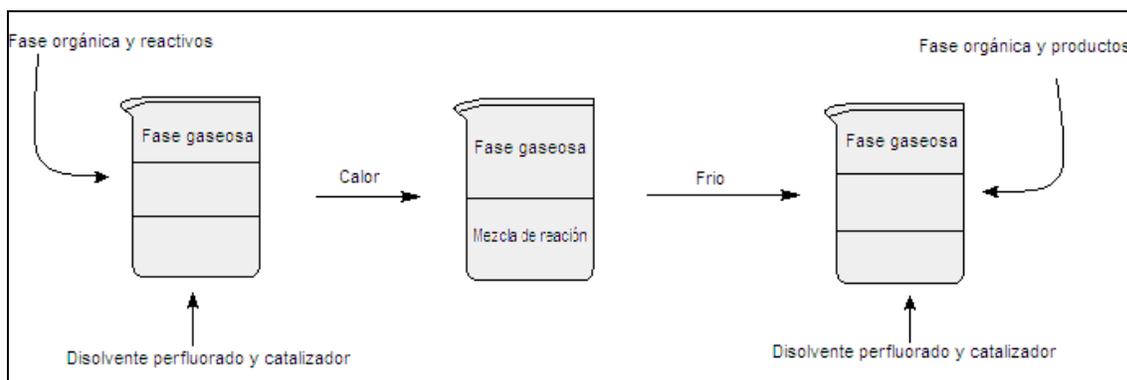


Figura 7. Proceso de catálisis bifásica.

En síntesis organometálica se han logrado emplear ligantes tioéteres fluorados tipo pinza para la síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos (p.10) con el empleo de paladio como centro metálico. (Figura 8)

<sup>37</sup> D. K. Spracklin, E. D. Kharasch, *Chem. Res. Toxicol.* 1996, 9, p.696

<sup>38</sup> A.C. A. de Wolf, G. van Koten, B. Deelman, *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, p.37.

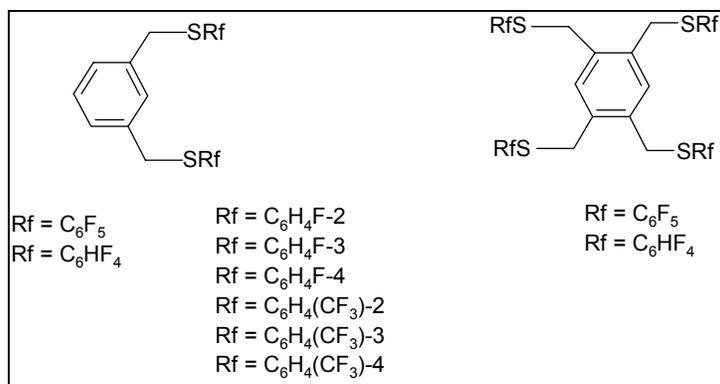


Figura 8. Ligantes tioéteres fluorados sintetizados.

En este mismo campo se han realizado estudios de electronegatividad grupal de tioéteres los cuales han demostrado que al modificar las propiedades electrónicas, de los ligantes tioéteres<sup>39</sup>, mediante la adición de sustituyentes fluorados se obtienen diversos resultados que van desde la alteración en la capacidad de coordinación, que en el caso de sistemas perfluorados<sup>6b</sup> se ve notablemente disminuida (Figura 9) con lo que la obtención de los compuestos tipo pinza no se lleva a cabo predominando el compuesto  $PdCl(CH_3CN)_2$ , hasta la síntesis de sistemas monoméricos, dímeros y poliméricos, cuya formación depende de la basicidad del ligante fluoroazufrado.<sup>6a</sup>

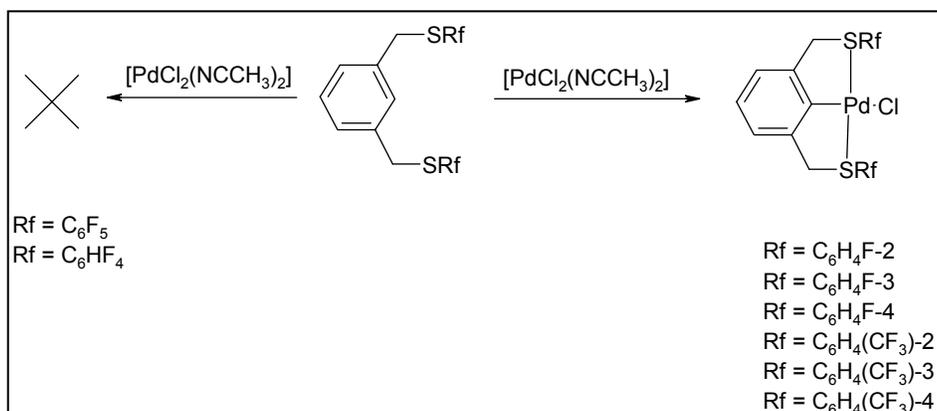


Figura 9. Reacciones de ciclometalación empleando ligantes tioéteres con diferente número de sustituyentes fluorados.

<sup>39</sup> D. Cruz-Garriz, J.A. Chamizo, M. Cruz, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 1989, 33, p.18.

## 2.3 Compuestos ciclopaladados

Los compuestos ciclopaladados son especies que contienen un enlace C – Pd estabilizado por un heteroátomo que tiene capacidad electrodonadora, estos ligantes suelen esquematizarse de la forma EC y ECE. Para lo cual E representa átomos como N, P, O, Se y S en el caso de nuestro trabajo E representa azufre S, cabe destacar que la especie C es generalmente un carbono aromático  $sp^2$ , pero también es posible encontrar un carbono  $sp^3$  o hasta un carbono  $sp^2$  vinílico.<sup>40</sup> (Figura 10)

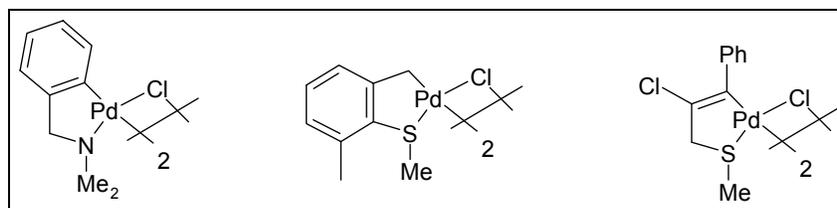


Figura 10. Hibridaciones del átomo de carbono presentes en compuestos ciclopaladados.

Los compuestos sintetizados a partir de ligantes tipo CS son encontrados principalmente como dímeros unidos por iones cloruro o acetato, estos dímeros poseen dos tipos de isomerías geométricas<sup>2</sup> cisoide y transoide. (Figura 11

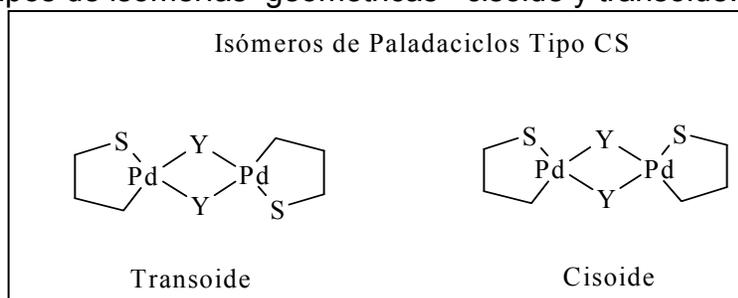


Figura 11. Isomerías geométricas de los compuestos ciclopaladados.

<sup>40</sup> G. Dyker, *Chem. Ber.* 1997, 130, p.1567.

Estos compuestos se encuentran como especies neutras, catiónicas o especies aniónicas, lo que depende generalmente de la especie que une a los dos monómeros.<sup>41</sup>(Figura 12)

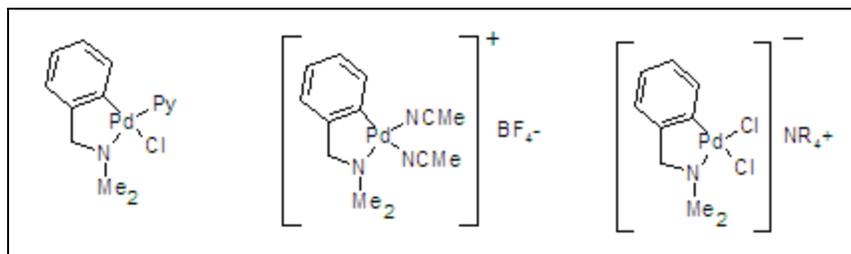


Figura 12. Compuestos cicloplatinados neutros y anionicos.

Por otro lado los compuestos cicloplatinados sintetizados a partir de ligantes del tipo SCS, compuestos tipo pinza son sistemas tridentados simétricos<sup>2</sup> en los que hay comúnmente dos anillos equivalentes de cinco miembros o no simétricos en donde hay una mezcla de anillos de cinco y seis miembros se encuentran generalmente como especies monoméricas y el átomo de carbono metalado puede estar con una hibridación  $sp^3$  y/o  $sp^2$ . (Figura 13)

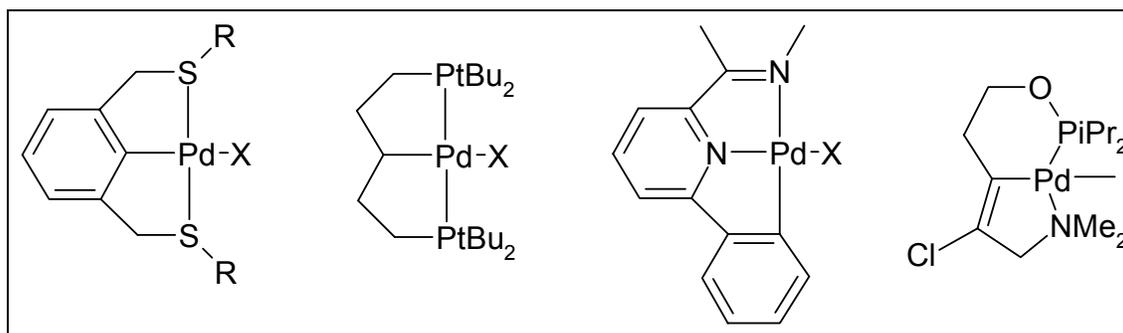


Figura 13. Compuestos cicloplatinados tipo pinza.

<sup>41</sup> a) J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, *Inorg. Chim. Acta* 1975, 13, p.229 b) J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer, M. C. R. Zinsius, *Seances Acad. Sci. Ser. C* 1975, 281, p.651. c) P. Braunstein, J. Dehand, M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1974, 10, p.581.

## 2.4 Obtención de compuestos ciclopaladados

Las diferentes reacciones por las cuales es posible la síntesis de los compuestos ciclopaladados se denominan reacciones de ciclometalación<sup>42</sup>, término que describe un proceso donde el ligante experimenta una metalación formando un anillo que contiene un enlace C-M. (Figura 14)

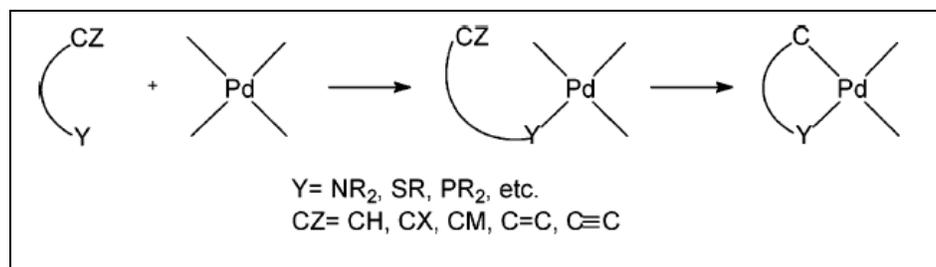


Figura 14. Reacción de ciclometalación.

Las reacciones de ciclometalación más empleadas son:

- Activación del enlace C-H.
- Adición oxidativa.
- Transmetalación.

La primera de ellas recibe el nombre de ortopaladación, esta reacción es la más empleada en la síntesis de compuestos ciclopaladados de cinco miembros. (Figura 15)

Esta reacción es la más empleada en la síntesis de compuestos ciclopaladados de cinco miembros.

<sup>42</sup> S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1973, 12, p.1215.

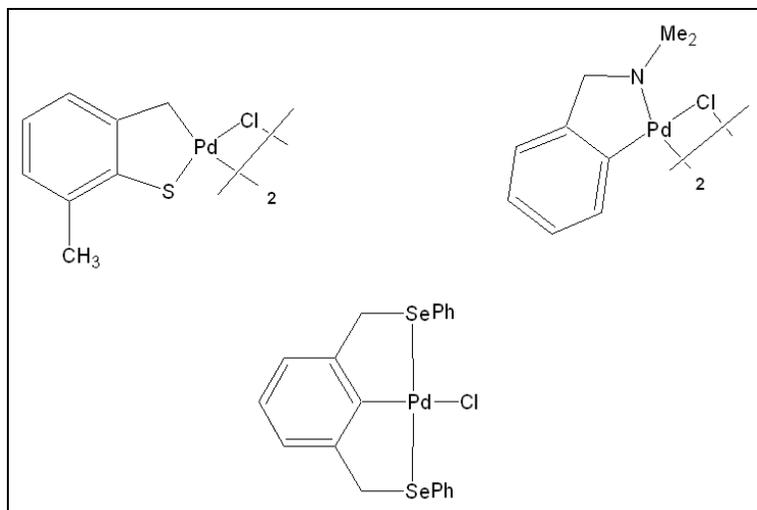


Figura 15. Compuestos ciclopaladados obtenidos por reacciones de ortometalación.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la ciclometalación, es una sustitución electrofílica aromática<sup>43</sup> en la cual el metal se coordina inicialmente al heteroátomo donador de electrones presente en el ligante, después el centro metálico forma un complejo arénico, que posteriormente experimenta la eliminación del ión de hidrógeno para que de esta forma se recupere la aromaticidad del sistema, dando como resultado la formación de un enlace  $\sigma$  entre el centro metálico y el átomo de carbono del anillo aromático.

(Figura 16)

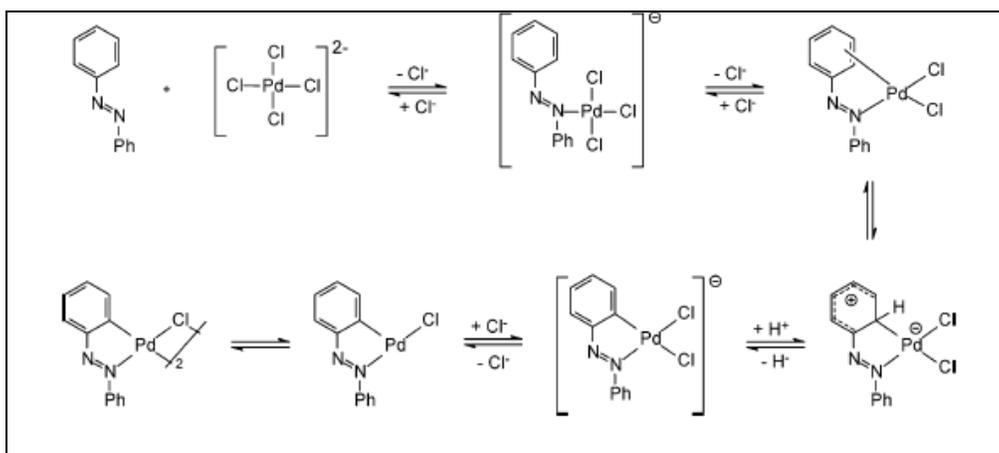


Figura 16. Mecanismo de reacción de ciclometalación.<sup>31</sup>

<sup>43</sup>G. W. Parshall, *Acc. Chem Res.* 1970, 3, p.139.

El segundo método empleado para la síntesis de compuestos ciclopaladados es la adición oxidativa de halogenuros de arilo o alquilo. (Figura 17)

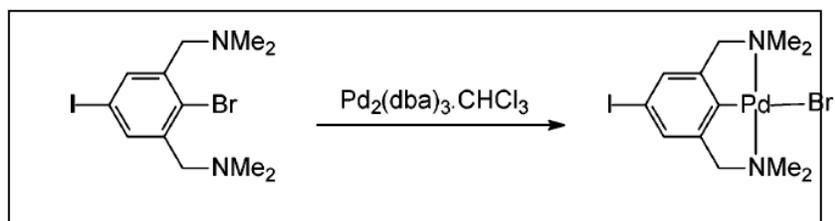


Figura 17. Síntesis de paladaciclos vía adición oxidativa.

Con el empleo de esta técnica es posible obtener compuestos ciclopaladados que por medio de reacciones de ortopaladación no sería posible obtener, como los son paladaciclos de tres<sup>44</sup> o cuatro<sup>45</sup> miembros. (Figura 18)

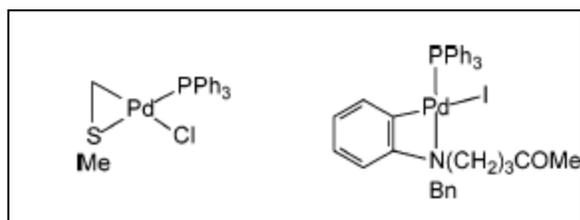


Figura 18. Compuestos ciclopaladados obtenidos mediante adición oxidativa.

Por último están las reacciones de transmetalación en las cuales es común emplear reactivos organolitiados u organomercurados, estos últimos son empleados para la síntesis de compuestos ciclopaladados planos quirales (Figura 19). Utilizando  $\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2$ , es posible obtener dímeros puenteados por halógenos, que no son fáciles de obtener por los métodos antes mencionados.<sup>46</sup>

<sup>44</sup>H. M. McPherson, J. L. Wardell, *Inorg. Chim Acta* 1983, 75, p.37.

<sup>45</sup>D. Sole, L. Vallverdu, X. Solans, Font-Bardia, J. Bonjoch, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, p.1587.

<sup>46</sup>F. Maassarani, M. Pfeffer, A. L. Spek, A. M. M. Schreurs, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, p.4222.

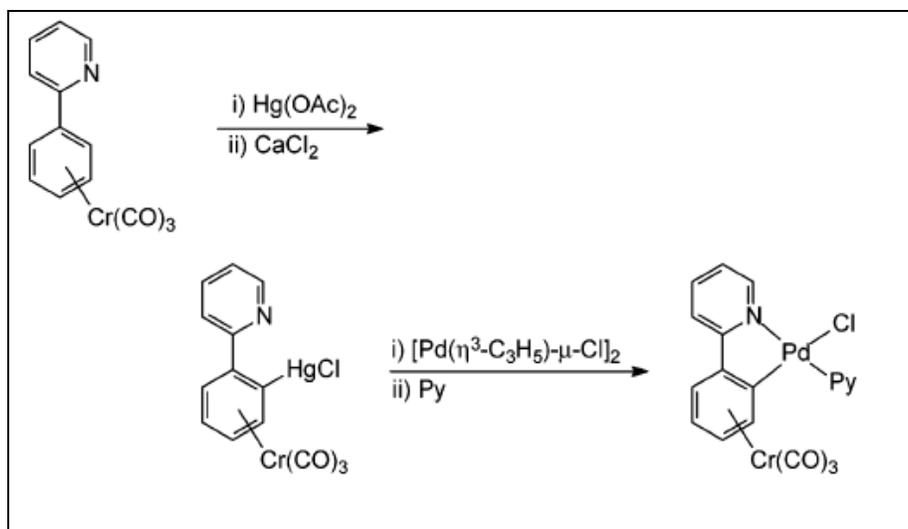


Figura 19. Reacciones y productos de transmetalación.

## 2.5 Características de los compuestos ciclopaladados

Los compuestos ciclopaladados con ligantes tipo EC existen generalmente en forma de dos isómeros cisoide y transoide (Figura 20). Estas geometrías dependen de las características electrónicas y estéricas del ligante empleado siendo la estructura transoide la que cristaliza en la mayoría de las veces, aunque los paladaciclos que se han sido obtenidos por medio de la cloropaladación de alquinos heterosustituídos cristalizan en la forma cisoide.<sup>2</sup>

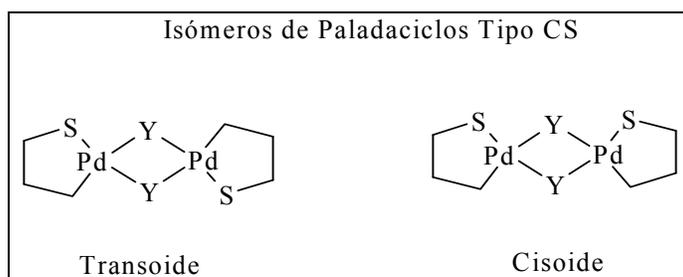


Figura 20. Isomerías geométricas de compuestos ciclopaladados.

Otra de las características que muestran los compuestos ciclopaladados en los que se emplearon como ligantes a especies tioéteres es la longitud de enlace entre el centro metálico y los halógenos que funcionan como puente, ya que se ha

observado que la longitud de enlace metal-halógeno que se localiza en posición *trans* al enlace metal-carbono es mucho mas grande, que la que localiza en la posición *cis*. Dicha variación en la longitud de enlace es debida a la mayor influencia *trans* que ejerce el átomo de carbono en comparación con el heteroátomo del azufre.<sup>47</sup> Una característica más de estos compuestos, ya sean los sintetizados empleando ligantes tipo SCS o ligantes SC, es que en solución presentan procesos de fluxionalidad<sup>2</sup> de dos tipos 1) inversión de anillo<sup>11, 48</sup> 2) inversión de azufre.<sup>11</sup> (Figura 21)

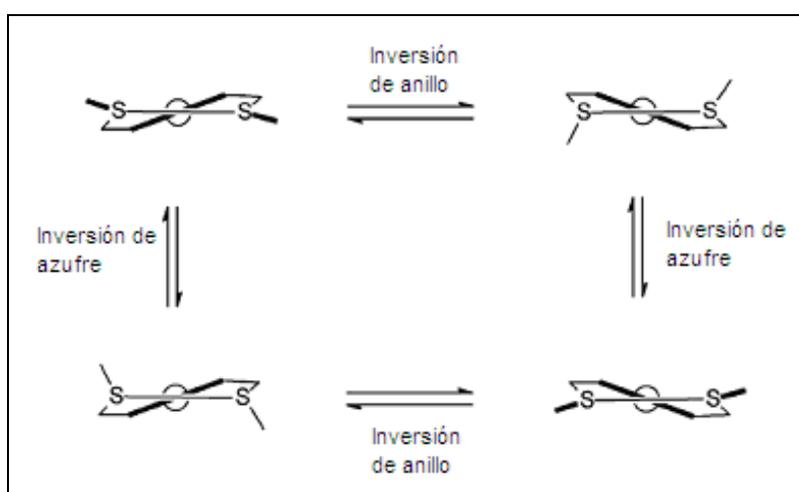


Figura 21. Procesos fluxionales presentes en compuestos ciclopaladados.

El proceso de inversión de azufre en compuestos de coordinación y principalmente para los compuestos ciclopaladados diméricos ha sido uno de los mas estudiados lográndose proponer un mecanismo por el cual se lleva acabo y que involucra un cambio de enlace entre el par electrónico del azufre que se encuentra en el enlace M – S, por el par electrónico que no se encuentra involucrado en el enlace M – S con lo que el heteroatomo pasa por un intermediario plano conservando una estructura piramidal.<sup>49</sup> (Figura 22)

<sup>47</sup> M. L. Zanini, M. R. Meneghetti, G. Ebeling, P. R. Livotto, F. Rominger b) J. Dupont, *J. Inorg. Chim. Acta.* 2003, 350, p.527. c) G. S.Murray, R. F. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, p.378.

<sup>48</sup> K. Hiraki, Y. Fuchita, K. Tekechi, *Inorg. Chem.* 1981, 20, p.4318.

<sup>49</sup> G. Murria, R. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, p.384.

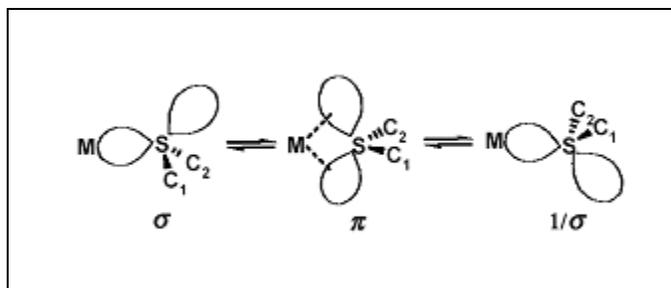


Figura 22. Propuesta del mecanismo de inversión de azufre

Este proceso posee una temperatura de coalescencia que depende de diferentes factores que van desde el tipo de metal utilizado, el tipo de sustituyente en el átomo de azufre hasta la naturaleza de los ligantes trans al átomo de azufre.

Estudios realizados al respecto han demostrado que la temperatura de coalescencia disminuye conforme aumenta la influencia trans del ligante aniónico ( $I^- > Br^- > Cl^-$ ), debido a un debilitamiento del enlace S-M con lo que se reduce la energía necesaria para el proceso de inversión de azufre. Otra conclusión a la que se llegó fue que dicha temperatura aumenta con la electronegatividad del sustituyente presente en el azufre debido posiblemente a que el intermediario  $\pi$  se desfavorece.<sup>50</sup>

## 2.6 Aplicaciones de los compuestos ciclopaladados

Los compuestos ciclopaladados en los cuales se han empleado ligantes tioetéres han encontrado aplicaciones principalmente en la catálisis, síntesis organometálica y también en química supramolecular.

En la síntesis organometálica es posible encontrar reportes en los cuales se ha logrado la síntesis y caracterización de una gran variedad de estos compuestos<sup>4a, 6b y 12</sup> que van, desde los denominados tipo pinza, hasta los paladaciclos diméricos. (Figura 23)

<sup>50</sup> J. Bautista, A. Bertran, S. Bernés, U. Duran, H. Torrens, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 2003, 47, p.48.

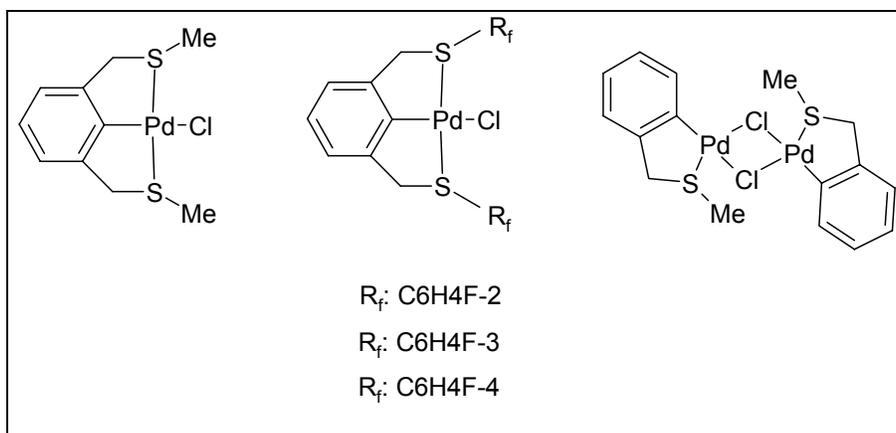


Figura 23. Ejemplos de compuestos ciclopaladados.

Como era de esperarse ambos tipos de compuestos ciclopaladados (diméricos y tipo pinza) han demostrado ser buenos precursores catalíticos para reacciones de Heck<sup>4a y 4b</sup>, (Figura 24) y Suzuki.<sup>51</sup>

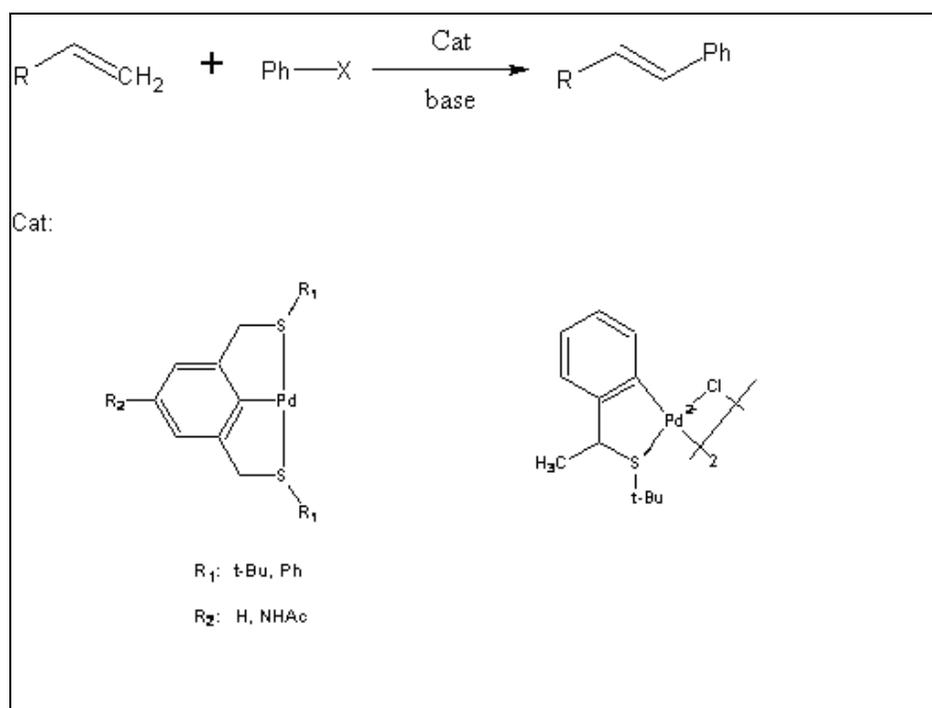


Figura 24. Compuestos ciclopaladados empleados como precursores catalíticos.

<sup>51</sup> F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* 2004, 15, p. 2419.

En química supramolecular los compuestos ciclopaladados más usados son los tipo pinza, empleándose como sistemas capaces de reconocer moléculas denominadas huésped, bidentadas de diferentes dimensiones<sup>52</sup> para lo cual es posible utilizar pirazina como ligante bidentado corto o bipyridina como ligante bidentado largo. (Figura 25)

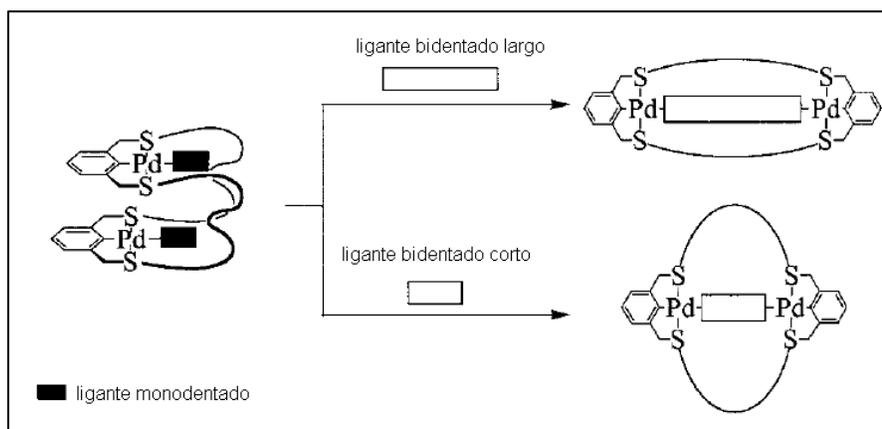
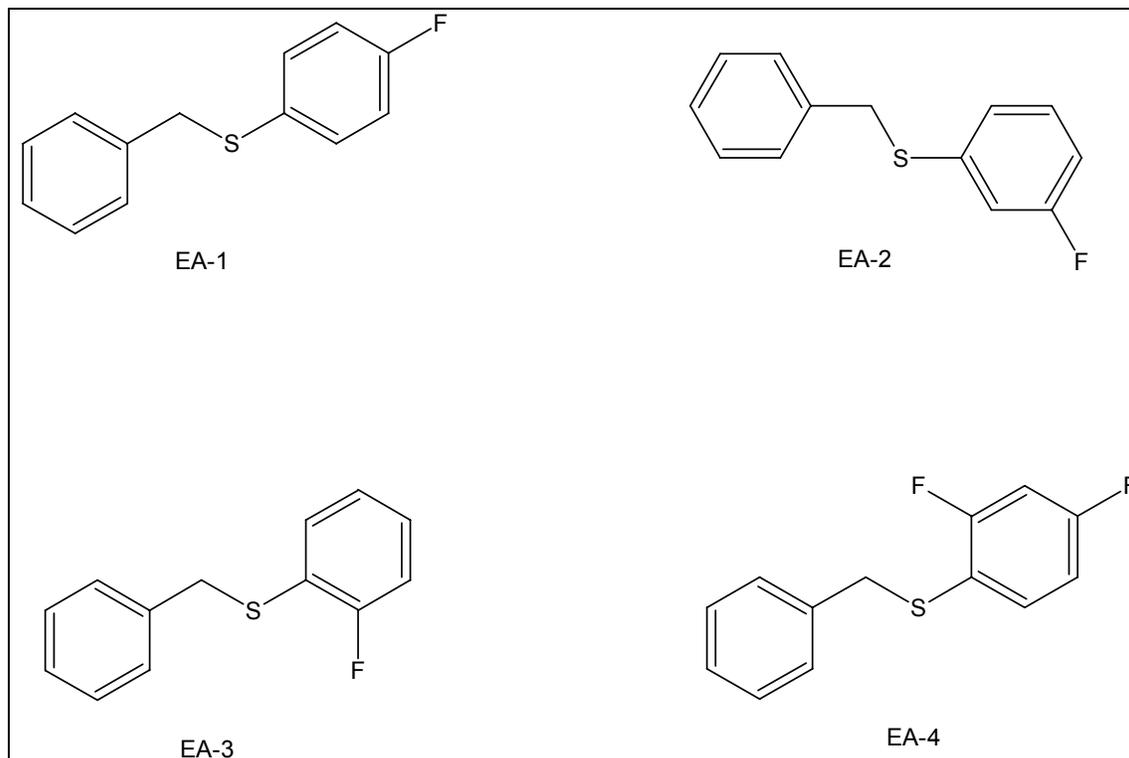


Figura 25. Modificación de las dimensiones del compuesto ciclopaladado.

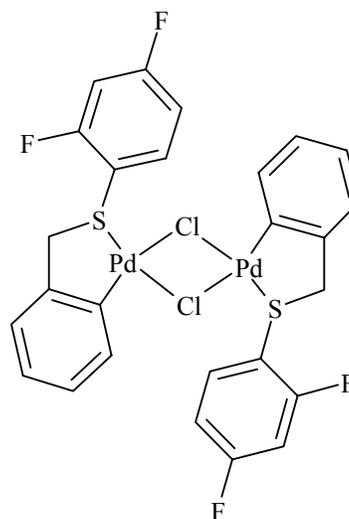
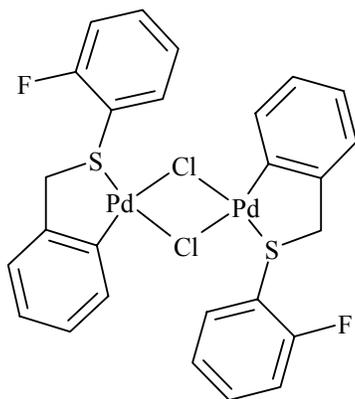
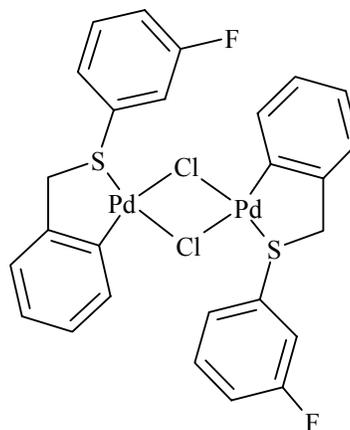
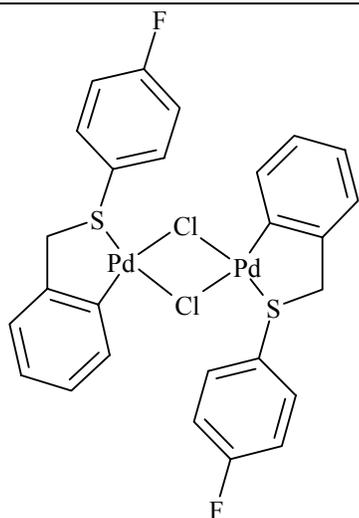
<sup>52</sup> T. Nabeshima, D. Nishida, S. Akine, T. Saiki, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, p.3779.

### 3. Objetivos

Sintetizar y caracterizar por medio de las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } y  $^{19}\text{F}$ ), EM (IE) los siguientes ligantes tioéteres fluorados:



Sintetizar empleando reacciones de ortopaladación y caracterizar mediante las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } y  $^{19}\text{F}$ ), EM (FAB+), Análisis elemental los siguientes paladacilos empleando los ligantes tioéteres fluorados:



## 4. Procedimiento experimental

### Reactivos y equipo

Los reactivos (Aldrich) y disolventes (J. T. Baker) empleados para las síntesis son comerciales y fueron utilizados sin previa purificación.

#### *Reactivos y Disolventes*

Bromuro de bencilo

2-fluorotiofenolato de plomo

3-fluorotiofenolato de plomo

4-fluorotiofenolato de plomo

2,4-fluorotiofenolato de plomo

Acetato de paladio

Cloruro de litio

Sílica gel polvo

Acetonitrilo

Acetato de etilo

Hexano

Ácido acético

Dicloro metano

Pentano

Cloroformo

Cloroformo deuterado

#### *Instrumentación*

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 1605 con transformada de Fourier, con un intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Para los espectros de Resonancia Nuclear Magnética se empleo un equipo VARIAN modelo Unity Inova (300 y 400 MHz).

Los datos de análisis elemental se obtuvieron con un equipo Fissons Instruments modelo EA-1108.

#### **4.1 Obtención de Ligantes Fluoroazufrados**

##### **Síntesis general.**

Para la síntesis de los ligantes se emplearon cantidades estequiométricas y tomando en cuenta que el procedimiento para la síntesis de los ligantes monofluorados es el mismo y las cantidades estequiométricas que se emplearon fueron las mismas se hará mención solo de un procedimiento en general.

La síntesis de los ligantes fluoroazufrados se llevó acabo por medio de una reacción de sustitución entre el bromuro de bencilo y el tiofenolato de plomo correspondiente utilizando 50 mL de acetonitrilo como disolvente. La mezcla de reacción se dejó a temperatura de reflujo por 24 horas, después de este tiempo el producto se filtró por celita eliminando el bromuro de plomo y quedando en la disolución una mezcla de ligante y bromuro de bencilo. (Figura 20) Las cantidades empleadas de cada reactivo se muestran en la Tabla 1.

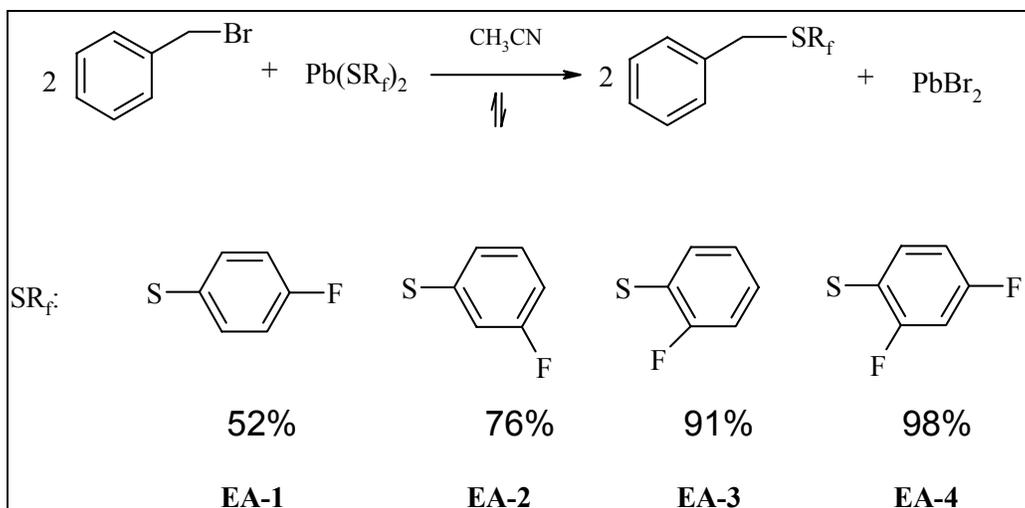


Figura 20. Ruta sintética para obtención de ligantes fluoroazufrados

Tabla 1. Cantidades empleadas de los reactivos para la síntesis de los ligantes.

Ligante a sintetizar	Bromuro de bencilo (g)	Tiofenolato de plomo (g)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$ ( <b>EA-1</b> )	0.4025	0.6753
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$ ( <b>EA-2</b> )	0.4038	0.6753
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}$ ( <b>EA-3</b> )	0.4037	0.6776
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2,4}$ ( <b>EA-4</b> )	0.4064	0.6713

Previo a la purificación se realizaron pruebas de cromatografía en capa fina con la finalidad de conocer la mezcla de eluyente adecuada para así emplearlo en la purificación siendo una mezcla de hexano y acetato de etilo en proporciones 4:1. Conociendo esto se procedió a purificar la mezcla de reacción empleando cromatografía en columna y utilizando la mezcla de disolventes ya establecida, colectándose la segunda fracción que correspondía al producto de interés.

Los ligantes EA-1 y EA-2 se obtuvieron como sólidos cristalinos incoloros de bajo punto de fusión (28 °C), mientras que los ligantes EA-3 y EA-4 se obtuvieron como líquidos de color amarillo.

## 4.2 Obtención de compuestos ciclopaladados

### Síntesis general

Para la síntesis de los paladaciclos se empleó una misma técnica en los cuatro casos por lo que de nuevo solo se describe la técnica general. Las cantidades empleadas se muestran en la tabla 3.

Se pesaron cantidades estequiométricas de acetato de paladio así como del ligante correspondiente y posteriormente se disolvieron en 30 mL de ácido acético, la disolución se calentó a 90 °C por 30 minutos bajo reflujo. Terminado este tiempo la mezcla se dejó enfriar y se evaporó por completo el disolvente. Posteriormente se realizaron lavados con pentano (3x3 mL). Después de realizados los lavados, se agregó un exceso de cloruro de litio y se adicionaron 15 mL de acetona, esta mezcla se dejó en agitación por 15 minutos, después de este tiempo la disolución se dejó evaporar. La mezcla resultante se disolvió en diclorometano y se procedió a purificar el producto.

La técnica de purificación empleada fue por medio de cromatografía en columna, la mezcla de disolventes empleada fue CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hexano (50:1) obteniendo una disolución amarilla. Dicha disolución se dejó evaporar hasta ¼ del volumen original para posteriormente adicionar hexano hasta que la disolución fuera turbia, punto en el cual se filtro la disolución. Esta disolución se dejó evaporar para así obtener un sólido amarillo que fue separado de la disolución mediante una filtración al vacío. (Figura 21)

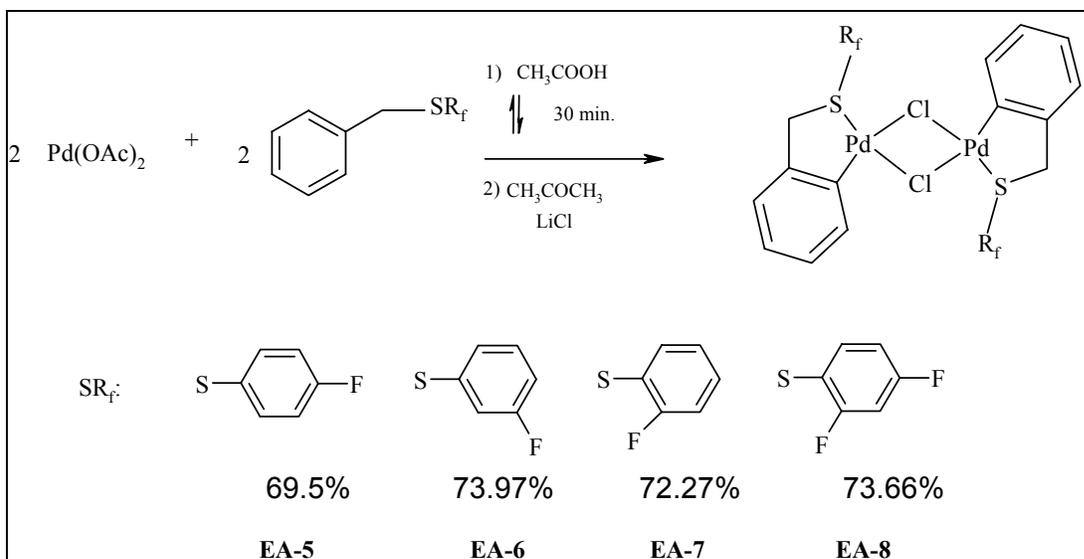


Figura 21. Ruta sintética para la obtención de los compuestos ciclopaladados.

Tabla 3. Cantidades de materia prima empleadas para la síntesis de los compuestos ciclopaladados.

Paladacilo a sintetizar	Acetato de paladio (g)	Ligante (g)
$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_4)]_2$ (EA-5)	0.2022	0.2270
$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_3)]_2$ (EA-6)	0.1998	0.2288
$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2)]_2$ (EA-7)	0.2	0.2406
$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2,4)]_2$ (EA-8)	0.2014	0.2382

A dichos compuestos se les midió la temperatura de fusión pero los cuatro solo se descomponían, a diferentes temperaturas. En la tabla 5 se registran las temperaturas de descomposición para los cuatro paladacilos.

Tabla 5. Temperatura de descomposición registrada para los compuestos ciclopaladados.

Paladacilo	Temperatura de descomposición (°C)
EA-5	165
EA-6	95
EA-7	204
EA-8	202

Todos los productos desde ligantes hasta los compuestos ciclopaladados fueron analizados por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } y  $^{19}\text{F}$ ), espectrometría de masas (IE y FAB+) y análisis elemental (en el caso de los compuestos ciclopaladados).

En el caso del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd} (\mu\text{-OAc}) (\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})]_2$  se logro obtener un cristal, esto después de dejar evaporar la mezcla de reacción, dichos cristales fueron enviados a análisis por difracción de rayos X de monocristal.

## 5. Resultados y Análisis

### 5.1 Caracterización

Todos los productos desde ligantes hasta compuestos ciclopaladados fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } y  $^{19}\text{F}$ ), espectrometría de masas (IE y FAB+) además de la técnica de análisis elemental en el caso de los compuestos ciclopaladados. Para el análisis de los resultados obtenidos se eligió a los compuestos  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}$  en el caso de los ligantes y para los compuestos ciclopaladados se analizaran los compuestos  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$  y  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

#### 5.1.2 Caracterización de Ligantes Fluoroazufrados

##### Espectroscopia de Infrarrojo

##### Ligante $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$ (EA-1)

El espectro de IR para este ligante se muestra enseguida (Figura 22). Las señales más representativas son:

Una señal en  $695\text{ cm}^{-1}$  que es característico para sistemas monosustituidos y que corresponde al anillo bencílico.

Se ven dos señales en una frecuencia de  $821$  y  $777.3\text{ cm}^{-1}$  que son típicos para sistemas aromáticos disustituidos en posición para y que corresponden a la disustitución presente en el anillo aromático fluoroazufrado.

La señal que se encuentra en una frecuencia de  $1238.3\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del enlace C-F.

En una frecuencia de  $1491.6\text{ cm}^{-1}$  se observa la señal correspondiente a la vibración C-H del carbono alifático.

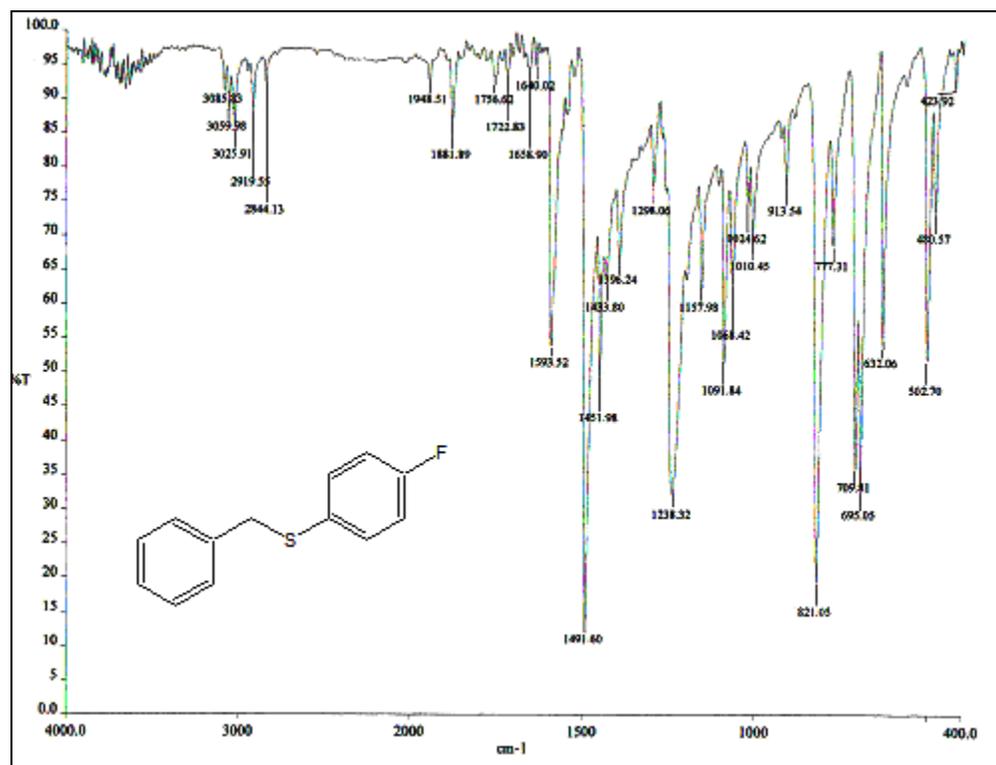


Figura 22. IR (Pastilla KBr) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ .

### Ligante $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$ (EA-3)

El espectro para este ligante (Figura 23) muestra las siguientes señales:

Una señal que se encuentra en  $773\text{ cm}^{-1}$  que es característica de un sistema disustituido en posición orto esta disustitución se localiza en el anillo fluoroazufrado.

La segunda señal característica de este compuesto se localiza en  $696.56\text{ cm}^{-1}$  que se trata de una señal típica de una monosustitución y que pertenece al anillo bencílico.

La tercera señal que es posible observar claramente es la señal que se localiza en  $1473.9\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la vibración C-H del carbono alifático.

Por último se puede observar la señal que corresponde a la vibración del enlace C-F que se localiza en  $1216.2\text{ cm}^{-1}$ .

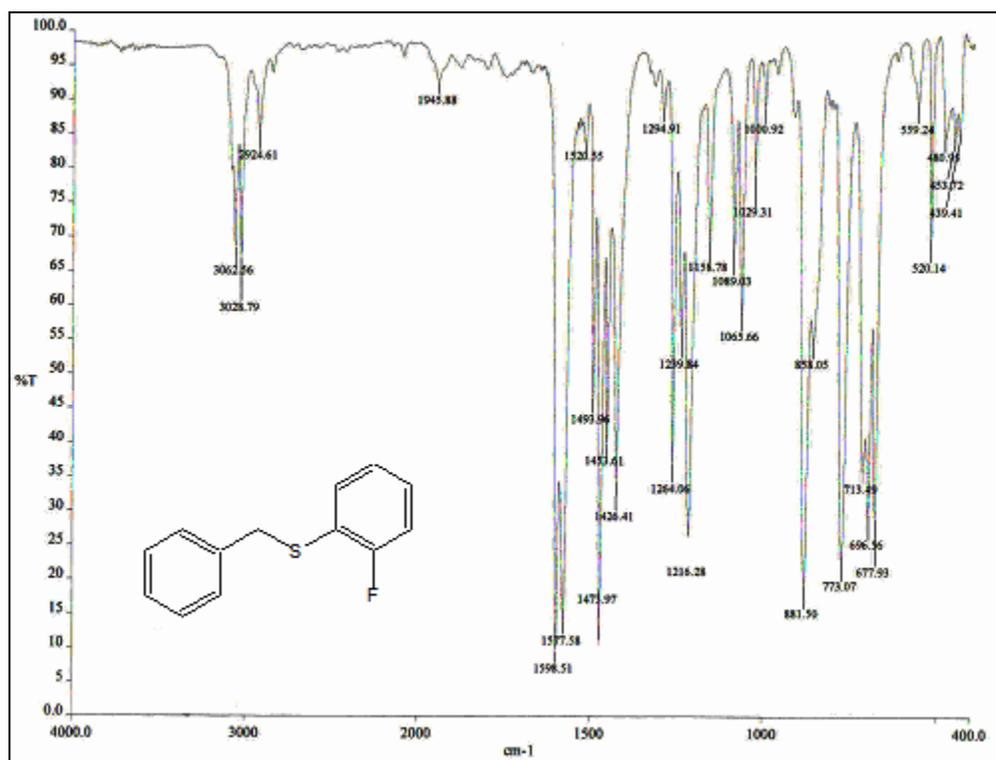


Figura 23. IR (Pastilla KBr) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$ .

Los espectros de los compuestos  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$  (EA-2) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}-2,4$  (EA-4) se encuentran en el apéndice A en los cuales se logra observar las señales características de las sustituciones 1,3 y 1, 2, 4 de los anillos fluoroazufrados respectivamente.

### **Espectrometría de Masas (Impacto Electrónico)**

Para esta técnica de caracterización es posible observar un patrón de fragmentación similar para los cuatro ligantes y que a continuación se esquematiza. (Figura 24)

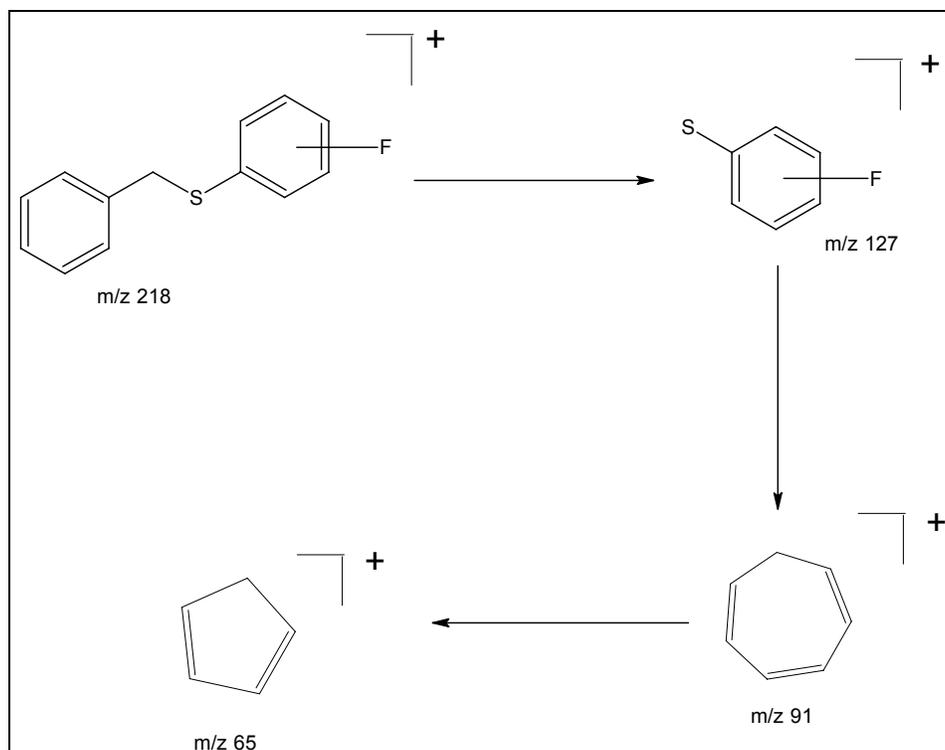


Figura 24. Patrón de fragmentación propuesto para los ligantes fluoroazufrados.

#### Ligante $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-4$ (EA-1)

Para este ligante el espectro de EM es el siguiente (Figura 25) y las abundancias así como los fragmentos observados se muestran en la Tabla 6.

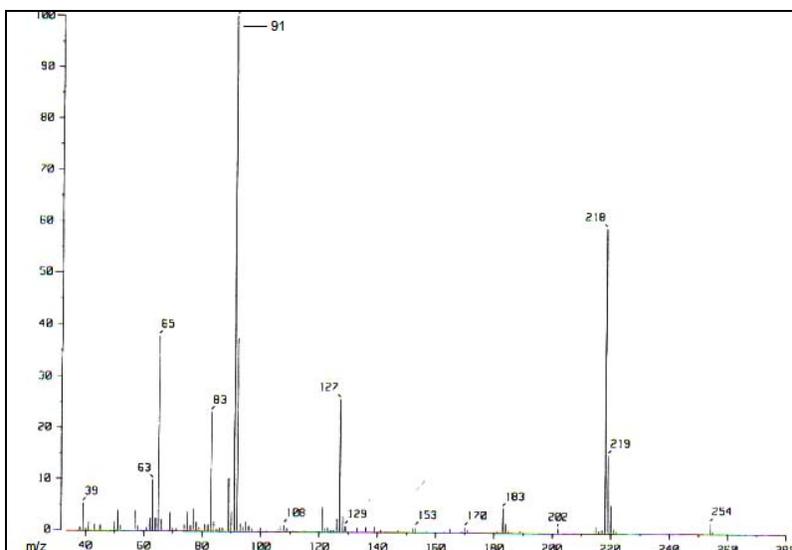


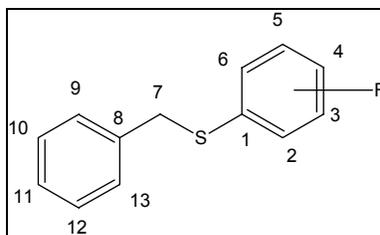
Figura 25. EM (IE) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-4$ .

Para este compuesto es posible observar el fragmento correspondiente al ión molecular  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-4^+$  en una relación  $m/z$  de 218 con una abundancia del 60% aproximadamente, después se observa el fragmento  $SC_6H_4F-4^+$  con una relación  $m/z$  de 127 y una abundancia del 35 %, el pico base corresponde al fragmento  $C_7H_7^+$  con una relación  $m/z$  de 91 y una abundancia del 100 % por último se observa el fragmento con una relación  $m/z$  de 65 y una abundancia del 37 % y corresponde a la especie  $C_5H_5^+$ .

Los tres ligantes restantes muestran un patrón de fragmentación similar las variaciones que se encuentran son solo en la abundancia de cada fragmento. Los tres espectros de EM (IE) restantes se encuentran en el apéndice B.

## Resonancia Magnética Nuclear $^1H$

Para la asignación de las señales en el espectro de estos compuestos se realizó la siguiente numeración de en la estructura de los ligantes.



### Ligante $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-4$ (EA-1)

El espectro de este ligante (Figura 26) muestra tres tipos de señales, la primera de ellas que corresponde a un singulete se encuentra en un desplazamiento químico de 4.023 ppm y que integra para 2 protones por lo que se trata de los protones metilénicos presentes en el carbono 7. El segundo grupo de señales que corresponde a un multiplete se encuentra en un intervalo de desplazamiento que va desde 6.954 a 6.896 ppm, cuya señal integra para 2 protones y que corresponde a los protones que están situados en los carbonos con número 5 y 3. En un desplazamiento de 7.204 ppm y cuya integral tiene un valor de 2 pertenece a los protones 9 y 13. En 7.236 ppm y cuyo valor de la integral es de 1 se localiza la señal del protón 11. La señal de los protones 10 y 12 se localiza en 7.258 ppm. Los protones que pertenecen a los carbonos 2 y 6 son aquellos que se localizan en 7.275 ppm e integra para 2 protones.

Para la correcta asignación de cada señal se empleo un espectro de RMN en dos dimensiones HETCOR. (Figura 27)

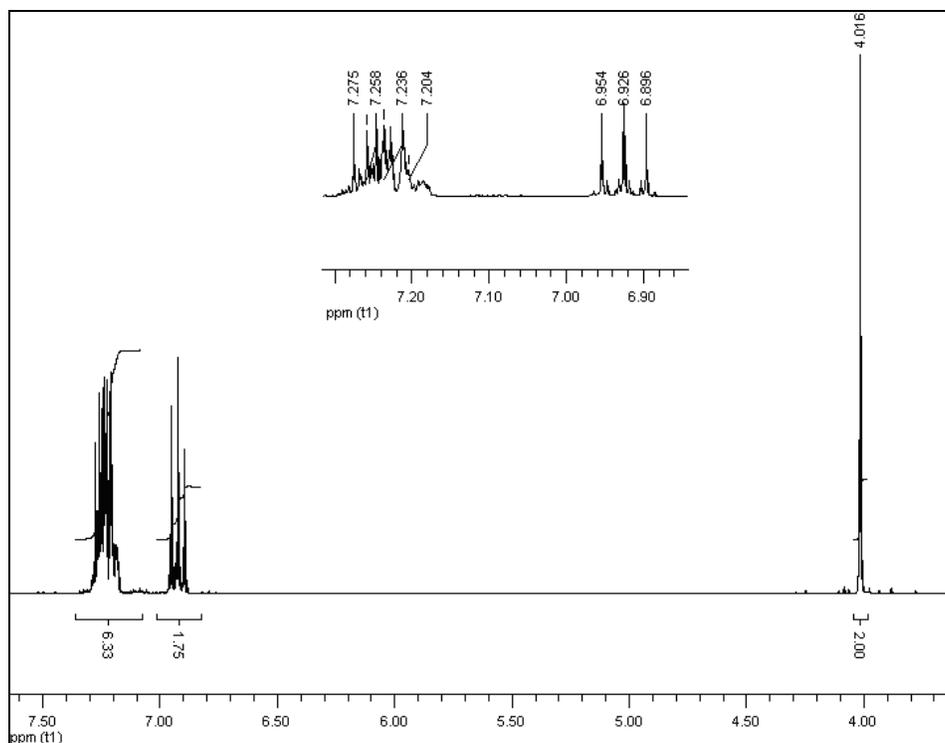


Figura 26. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ .

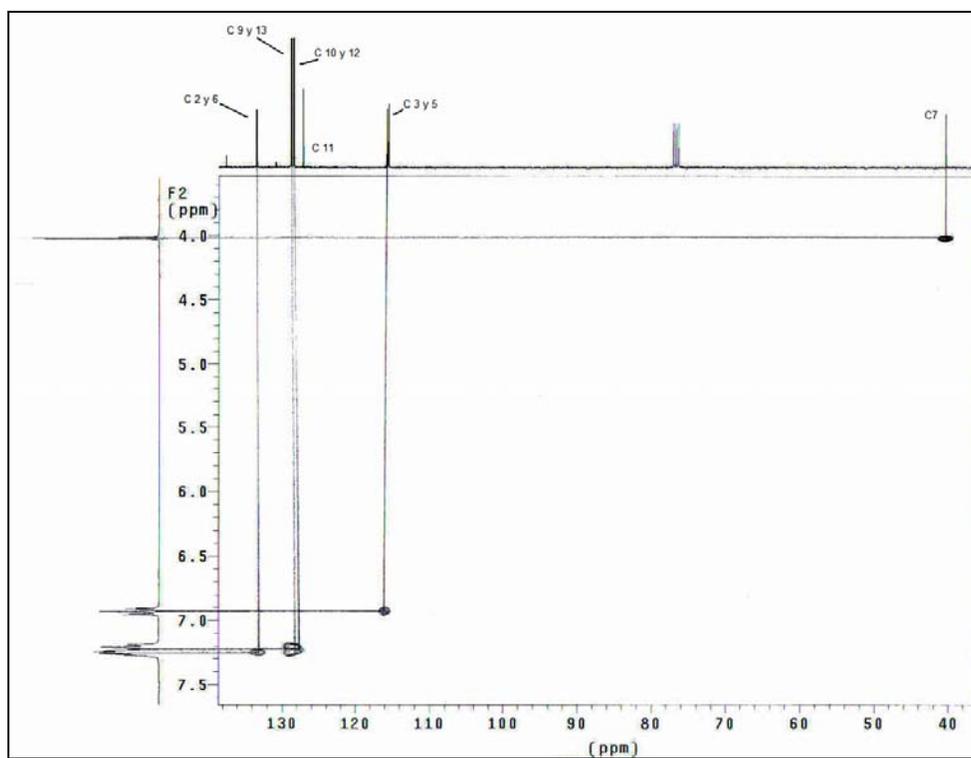


Figura 27. RMN HETCOR ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ .

### Ligante $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-2$ (EA-3)

En el espectro de este compuesto (Figura 28) muestra las siguientes señales:

En un desplazamiento químico de 4.128 ppm se localiza un singulete el cual pertenece a los hidrógenos del carbono número 7, en un desplazamiento químico de 6.928-6.898 ppm y que integra para 1 se localiza el protón del carbono 3, el protón del carbono 5 se localiza en 6.973-6.965 ppm, en 7.12 ppm se encuentra la señal del protón 11, en 7.19 ppm y cuya integral tiene un valor de 2 se encuentran los protones de los carbonos 9 y 13, el protón número 4 se localiza en 7.2 ppm, en 7.215 ppm se encuentra el protón del carbono 2, la señal de los protones 10 y 12 se encuentra en 7.24-7.234 ppm.

De igual forma se empleó un espectro en dos dimensiones para la correcta asignación de las señales. (Figura 29)

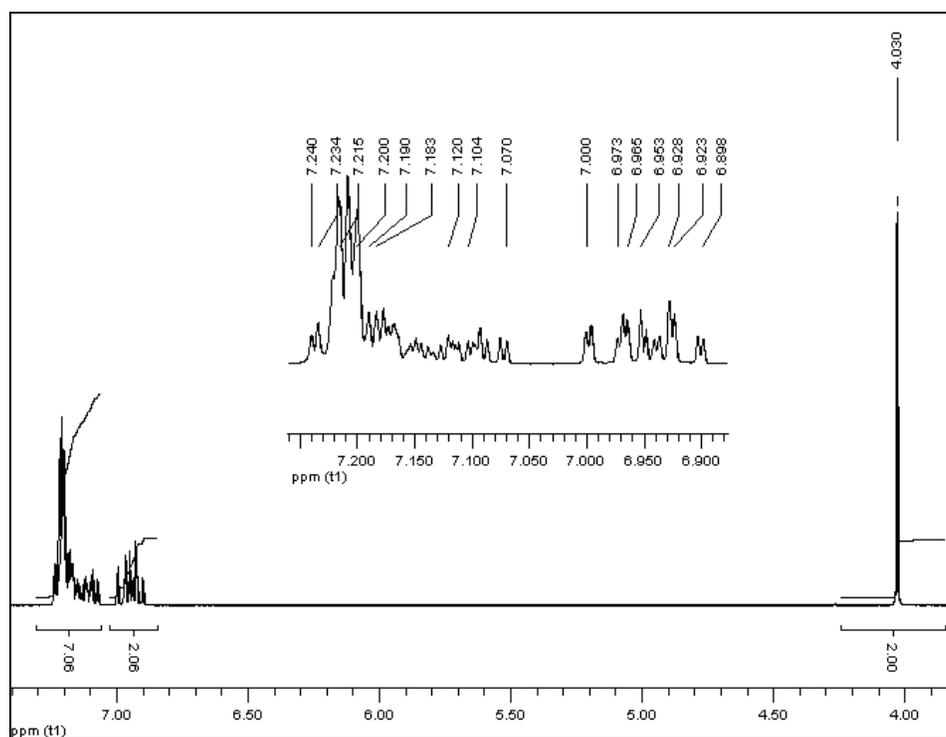


Figura 28. RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-2$ .

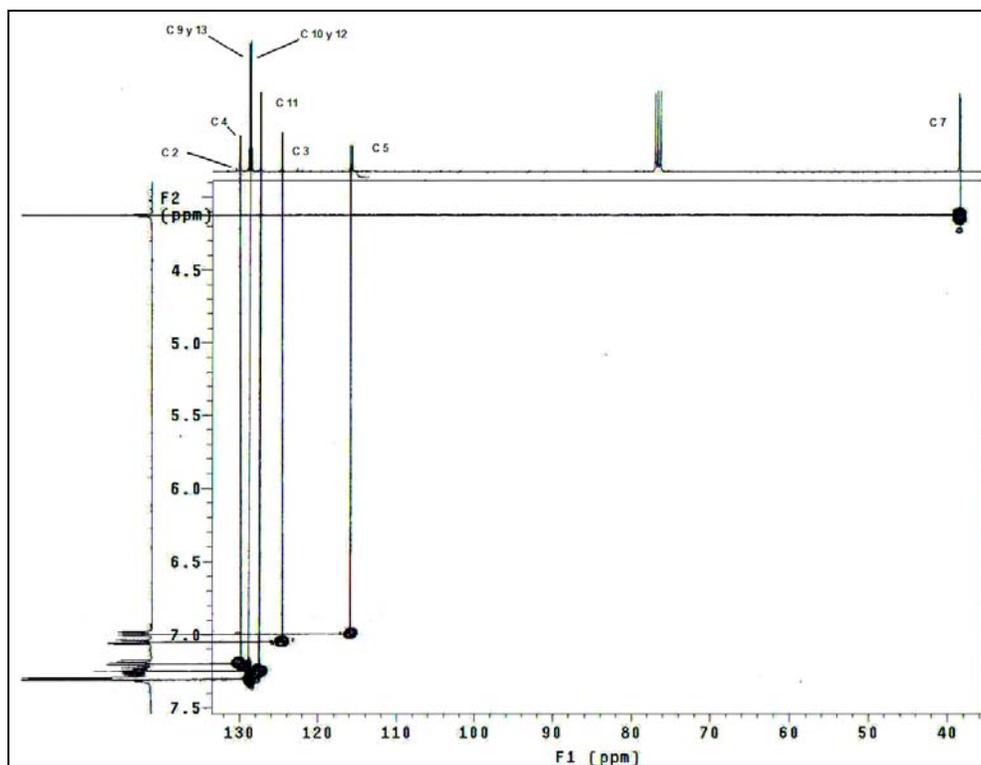


Figura 29. RMN HETCOR ( $\text{CDCl}_3$ ) para el ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$ .

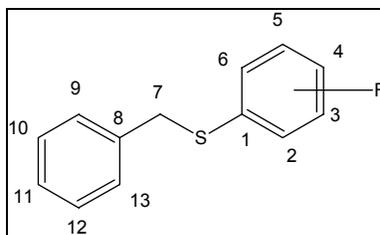
Los espectros de los compuestos  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}-2,4$  se encuentran en el apéndice C y D, respectivamente. Estos espectros muestran las señales características de cada uno de los ligantes y su asignación también se efectuó mediante experimentos de correlación heteronuclear  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ .

### Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Para lograr asignar las señales de los espectros se recurrió a constantes de acoplamiento C-F en el caso de los carbonos pertenecientes al anillo fluorado y a tablas de desplazamiento químico, en el caso del anillo bencílico.<sup>1</sup>

La numeración empleada para cada compuesto fue la siguiente:

<sup>1</sup> Pretsch E.; Bühlmann P.; Affolter C. *Structure Determination of Organic Compounds*. p. 96 y 112.



Ligante **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 (EA-1)**

La asignación para cada uno de los carbonos es la siguiente:

El carbono 1 muestra solo una señal en 131.107 ppm, la señal que se encuentra en  $\delta$  133.684-133.603 ppm con una constante de acoplamiento  $^3J_{C-F} = 8.1$  Hz pertenece a los carbonos 6 y 2, los carbonos 3 y 5 producen una señal en  $\delta$  116.179-115.962 ppm con una constante de acoplamiento de  $^2J_{C-F} = 21.7$  Hz, la señal en  $\delta$  163.582-161.112 ppm con una constante de acoplamiento de  $^1J_{C-F} = 247$  Hz pertenece al carbono 4, la señal del carbono 7 se localiza en  $\delta$  40.705 ppm, el carbono 8 produce una señal en  $\delta$  137.790 ppm, para los carbonos 9 y 13 la señal se encuentra localizada en  $\delta$  129.031 ppm, la señal en  $\delta$  128.642 ppm pertenece a los carbonos 10 y 12 y el carbono 11 produce una señal en  $\delta$  127.369 ppm.(Figura 30)

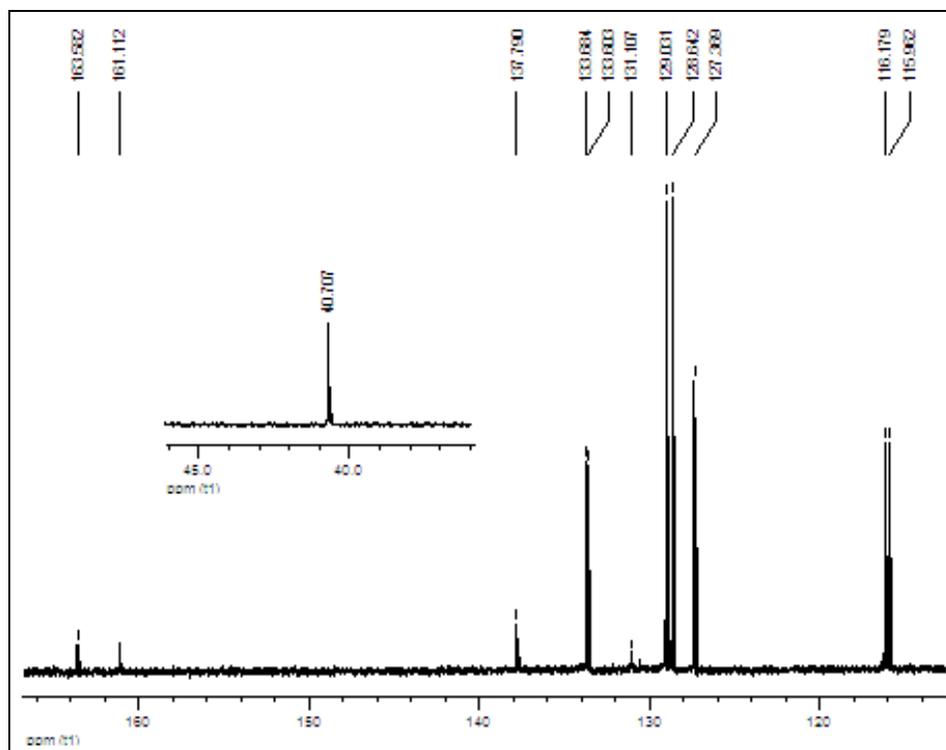


Figura 30. RMN  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4$ .

### Ligante $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$ (EA-3)

El espectro (Figura 31) de este ligante muestra las siguientes señales:

La señal correspondiente al carbono 1 se localiza en  $\delta$  122.910-122.773 ppm, para el carbono 2 la señal se encuentra en  $\delta$  132.916 ppm, en  $\delta$  124.24-124.203 ppm y con una constante de acoplamiento de  $^4J_{\text{C-F}} = 3.7$  Hz se localiza la señal del carbono 2, la señal del carbono 4 se encuentra en  $\delta$  128.695-128.616 ppm y posee una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{C-F}} = 7.9$  Hz, para el carbono 5 la señal se encuentra en  $\delta$  115.599-115.371 ppm y tiene una constante de acoplamiento de  $^2J_{\text{C-F}} = 22.8$  Hz, el carbono 6 muestra la señal  $\delta$  162.854-160.413 ppm con una constante de acoplamiento de  $^1J_{\text{C-F}} = 244.1$  Hz, la señal del carbono 7 se encuentra en  $\delta$  38.338 ppm, en un desplazamiento químico de  $\delta$  137.167 ppm se encuentra el carbono 8, los carbonos 9 y 13 se localizan en un desplazamiento de  $\delta$  128.734 ppm, en un desplazamiento químico de  $\delta$  128.341 se encuentran los

carbonos 10 y 12 y la señal del carbono 11 se localiza en un desplazamiento químico de  $\delta$  127.124 ppm.

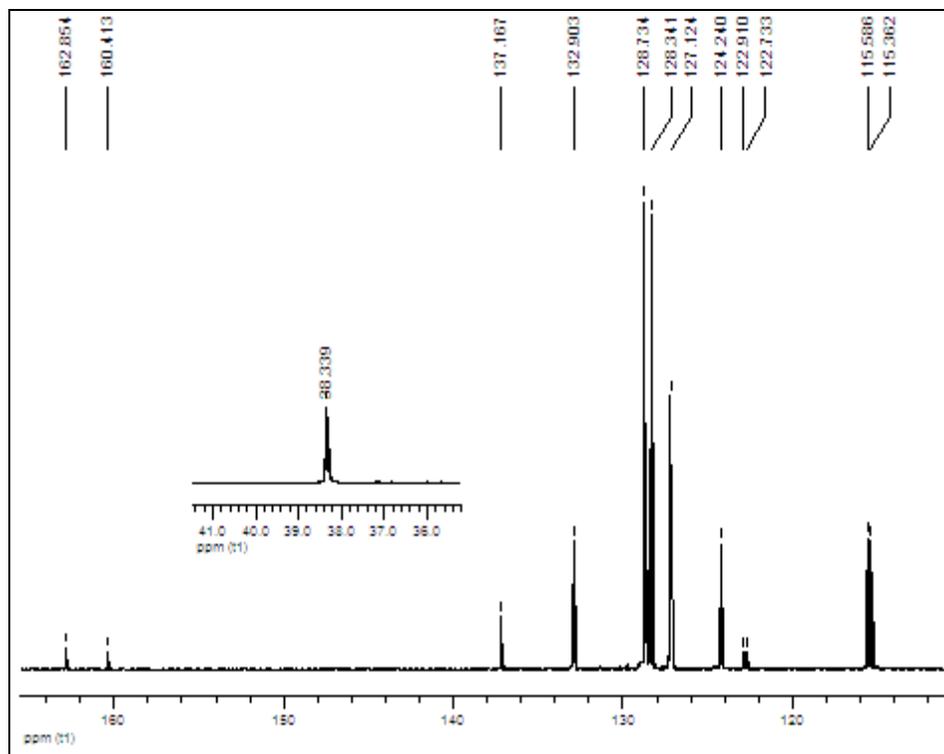


Figura 31. RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}$ .

De la misma forma que en los casos anteriores, los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de los compuestos  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$  (EA-2) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2,4}$  (EA-4) se encuentran en el apéndice E. Para cada uno de ellos se asignaron las señales de todos los carbonos de una manera similar a la ya expuesta.

### Resonancia Magnética Nuclear $^{19}\text{F}$

Las señales de los cuatro compuestos muestran multipletes debido a que presentan acoplamiento con los núcleos de hidrógeno del anillo fluorado.

Para los ligantes monofluorados es posible observar un multiplete en cada caso siendo los desplazamientos químicos los siguientes:

Ligante **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 (EA-1)**

Este compuesto muestra una señal en un desplazamiento químico de -115.158 a -115.256 ppm. (Figura 32)

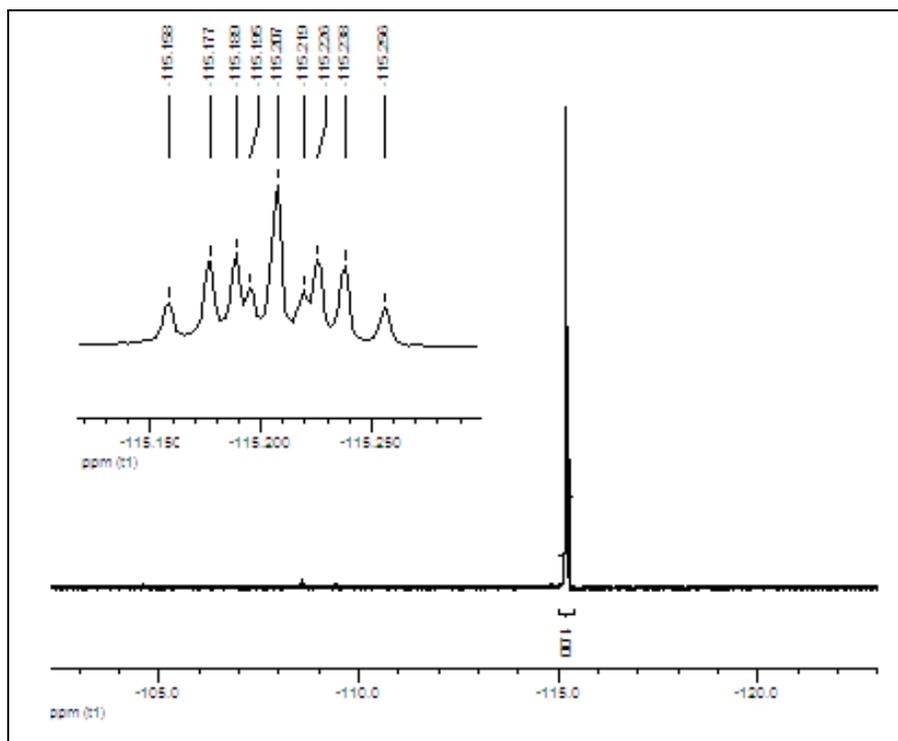


Figura 32. RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) del ligante C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4.

Ligante **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2 (EA-3)**

Este ligante muestra también una sola señal en un desplazamiento químico de -113.507 a -113.571 ppm. (Figura 33)

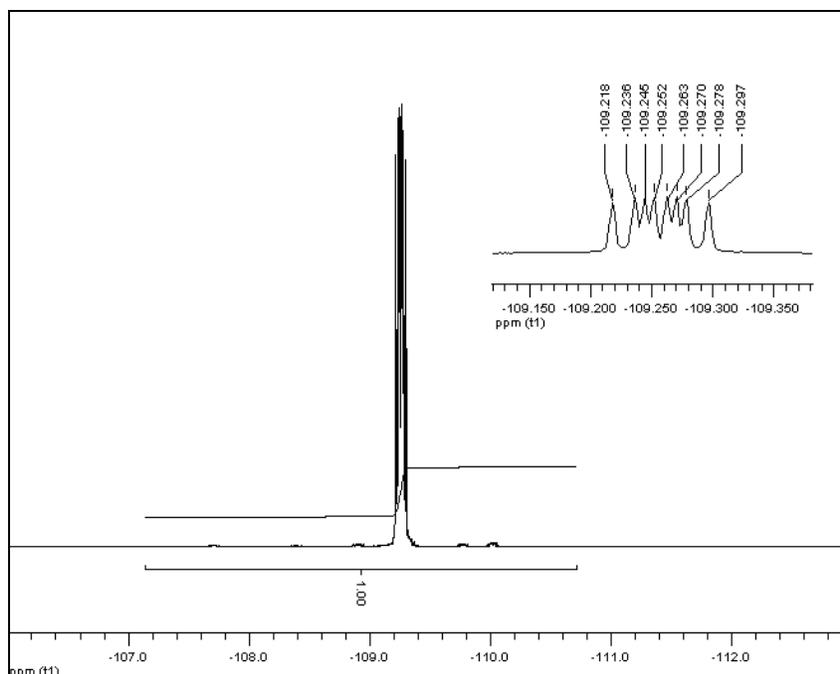


Figura 33. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$ .

El espectro de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2,4$  (EA-4) muestra dos señales debidas a los dos átomos de flúor presentes en el anillo y se encuentra en el apéndice F junto con el espectro de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$  (EA-2).

Una vez caracterizados todos los ligantes se procedió a hacer la síntesis y caracterización de los compuestos ciclopaladados.

### 5.1.2 Caracterización de Compuestos Ciclopaladados.

#### Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental para cada uno de los compuestos ciclopaladados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. % de C, H y S teórico y experimental para los cuatro compuestos ciclopaladados.

Paladaciclo	%C teórico	%C experimental	% H teórico	% H experimental	% S teórico	% S experimental
EA-5	43.47	43.17	2.81	2.53	8.93	8.66
EA-6	43.47	43.73	2.81	2.51	8.93	8.80
EA-7	43.47	44.32	2.81	2.60	8.93	8.72
EA-8	41.4	41.41	2.41	2.10	8.5	8.49

### Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los compuestos ciclopaladados muestran como evidencia de ciclopaladación las señales correspondientes a la sustitución de un protón del anillo aromático central por el paladio formando el ciclo, en la posición orto. Los números de onda en los que se localiza cada señal se muestran en la tabla (Tabla 8).

Tabla 8. Frecuencia de la señal de disustitución en orto en el anillo aromático central de los compuestos ciclopaladados.

Compuesto ciclopaladado	Número de onda $\text{cm}^{-1}$
<b>[Pd(<math>\mu</math>-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub></b>	745.9
<b>[Pd(<math>\mu</math>-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub></b>	746.3
<b>[Pd(<math>\mu</math>-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)]<sub>2</sub></b>	750.8
<b>[Pd(<math>\mu</math>-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub></b>	736.2

Por otro lado, al comparar los espectros de infrarrojo de los ligantes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 (EA-1) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2 (EA-3) contra los espectros de los compuestos ciclopaladados [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub> y [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)]<sub>2</sub> es posible observar las siguientes diferencias en las señales.

### Compuesto ciclopaladado **[Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub> (EA-5)**

La principal diferencia observadas en el espectro de IR (Figura 34) se encuentra en las señales correspondientes al anillo aromático que pertenecen a las vibraciones C-H de anillo aromático, mientras que en el ligante C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 estas señales aparecen en un intervalo de 3085.8 - 3025.9 cm<sup>-1</sup> y son señales angostas además de que se pueden observar tres señales, en el compuesto ciclopaladado esta señal se muestra con una forma más ancha y solo se observa una sola señal en un número de onda de 3043.8 cm<sup>-1</sup>. En lo que respecta a las vibraciones C-C del sistema bencílico, en el ligante estas señales aparecen en un número de onda de 1593.5 cm<sup>-1</sup> además de que se muestra como una sola señal, en lo concerniente al compuesto ciclopaladado se observan dos tipos de señales la primera de ellas en 1585.3 cm<sup>-1</sup> y la segunda de ellas en 1573 cm<sup>-1</sup>, la última diferencia que se observa es en la señal que corresponde a la vibración C-H del sistema alifático, en el ligante esta señal se encuentra en 2919.5 - 2844.1 cm<sup>-1</sup> y se muestran como dos señales angostas de baja intensidad, en el compuesto ciclopaladado la vibración de este sistema se muestra como una sola señal ancha en un número de onda de 2918.5 cm<sup>-1</sup>.

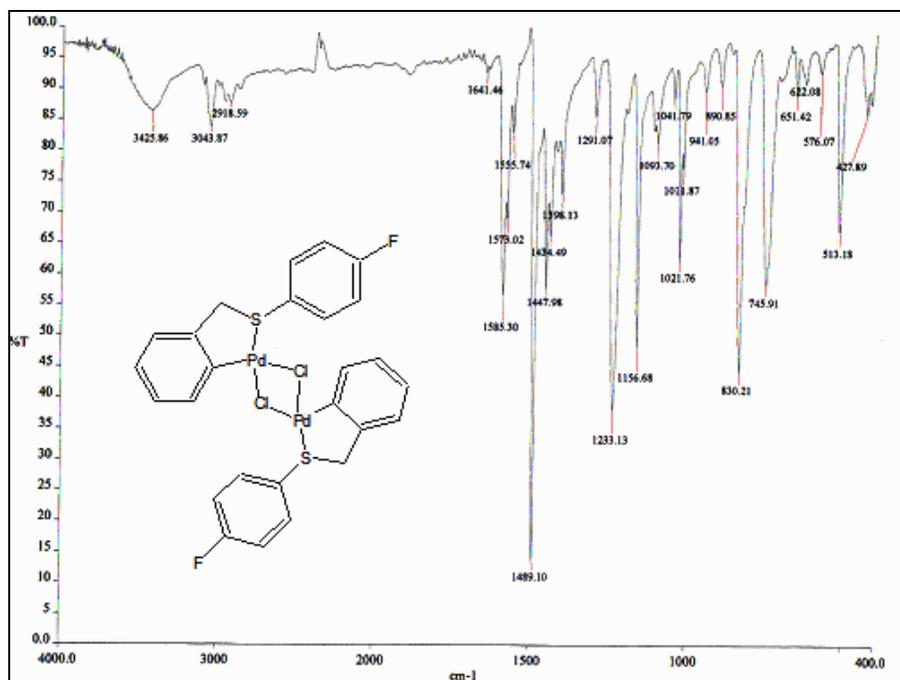


Figura 34. IR (Pastilla KBr) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ .

### Compuesto ciclopaladado $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ (EA-7)

Las diferencias observadas en el espectro (Figura 35) de este compuesto, comparando el ligante con el compuesto ciclopaladado de igual forma se encuentran en las señales procedentes del sistema aromático y del sistema alifático. Para el ligante la señal provocada por la vibración C-H del sistema bencílico se encuentra en un número de onda de 3062.5 y 3028.7  $\text{cm}^{-1}$  siendo señales angostas de baja intensidad, en el compuesto ciclopaladado esta misma vibración provoca una sola señal que es ancha y se localiza en 3045  $\text{cm}^{-1}$ , la señal que corresponde a la vibración C-C para el mismo sistema, se encuentra en 1577.5  $\text{cm}^{-1}$  siendo una señal muy intensa en el caso del ligante y para el compuesto ciclopaladado esta señal se encuentra en 1593.7 y 1572.5  $\text{cm}^{-1}$  por lo tanto se logra desdoblarse en dos señales más de baja intensidad, en lo que respecta a la vibración C-H del sistema alifático, en el ligante se observa una señal en 2924.6  $\text{cm}^{-1}$  que es ancha mientras que en el compuesto ciclopaladado la misma vibración provoca una señal en 2921.9  $\text{cm}^{-1}$  que es más ancha que la presente en el ligante libre.

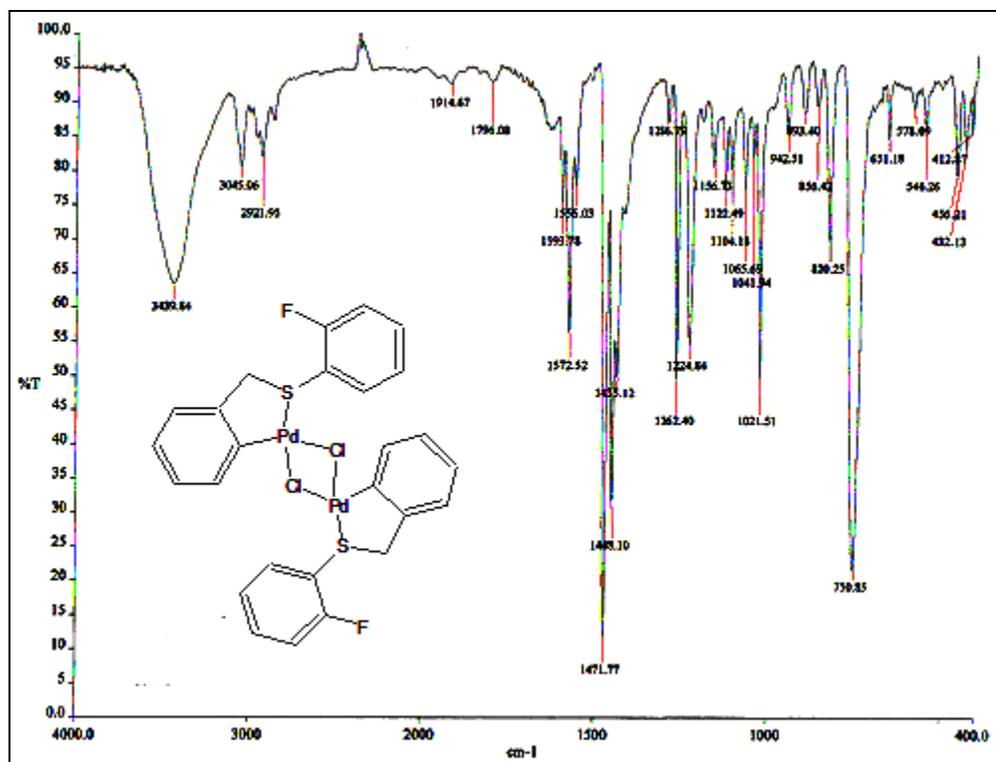


Figura 35. IR (Pastilla KBr) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

Como se puede observar las diferencias más notables se encuentran en el anillo bencílico y en el metileno esto es debido a que ambas especies pasan a formar parte de un ciclo de cinco miembros y que además posee al átomo de paladio como parte de su estructura, otra razón que modifica los modos vibracionales de los sistemas antes mencionados es la presencia de los orbitales d del paladio.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos ciclopaladados restantes se encuentran en el apéndice G.

### **Espectrometría de Masas (FAB+)**

Los espectros obtenidos por esta técnica para el caso de los compuestos ciclopaladados analizados por espectroscopia de infrarrojo son los siguientes:

Compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$  (EA-5)

Este compuesto muestra el siguiente espectro de EM (Figura 3), así como las abundancias que se muestran en la tabla 9.

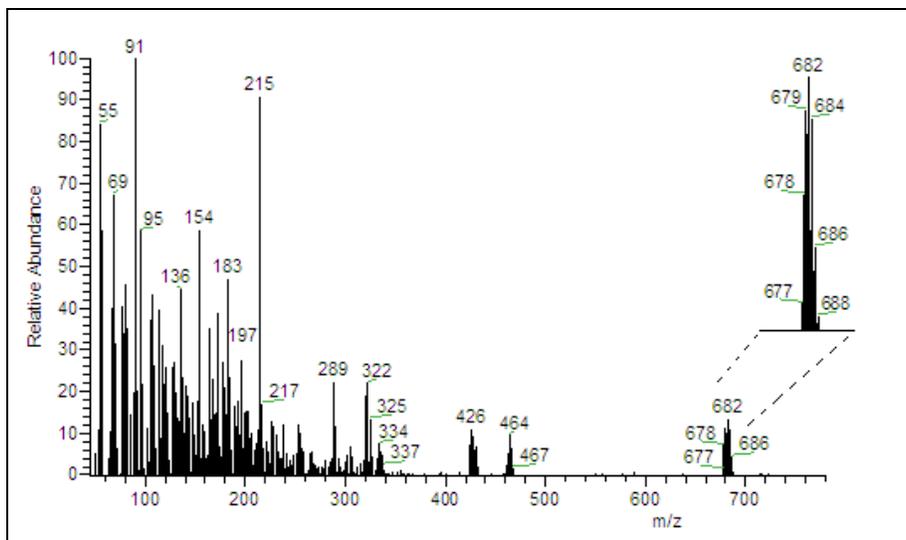


Figura 36. EM FAB+ del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ .

Tabla 9. Relación  $m/z$  y abundancia de los fragmentos del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ .

$m/z$	Abundancia %
718	0
683	25
680	43
464	43
429	29
324	13
305	9
215	0
197	39

Compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$  (EA-7)

Para este compuesto se obtuvo el siguiente espectro de EM (Figura 37) y la tabla 10 muestra los fragmentos encontrados y su abundancia.

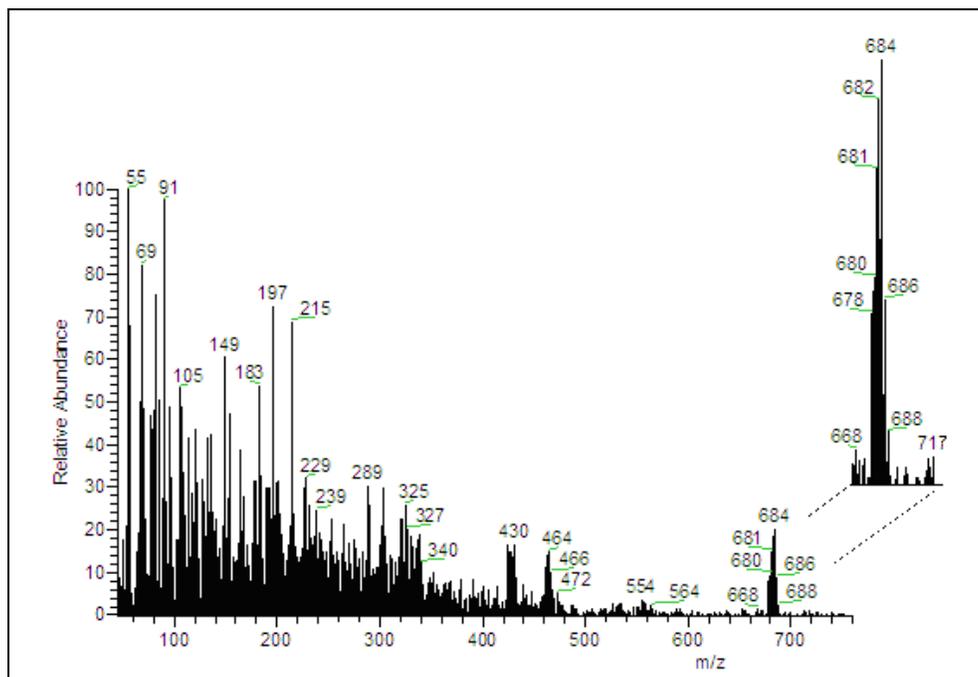


Figura 37. EM FAB+ del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

Tabla 10. Relación  $m/z$  y abundancia de los fragmentos del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

$m/z$	Abundancia %
718	0
683	28
680	51
464	72
429	59
324	11
305	17
215	70

Las señales obtenidas del espectro de EM para los paladaciclos monofluorados se ajustan a dos tipos de mecanismos de fragmentación que a continuación se propone. (Figura 38 y 39)

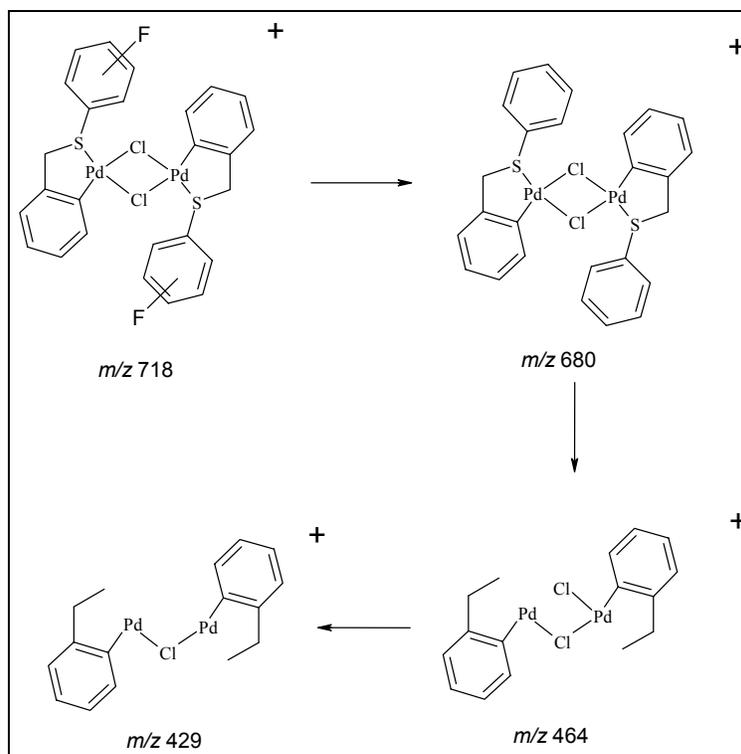


Figura 38. Mecanismos de fragmentación propuestos para las especies con relación  $m/z$  mostrados.

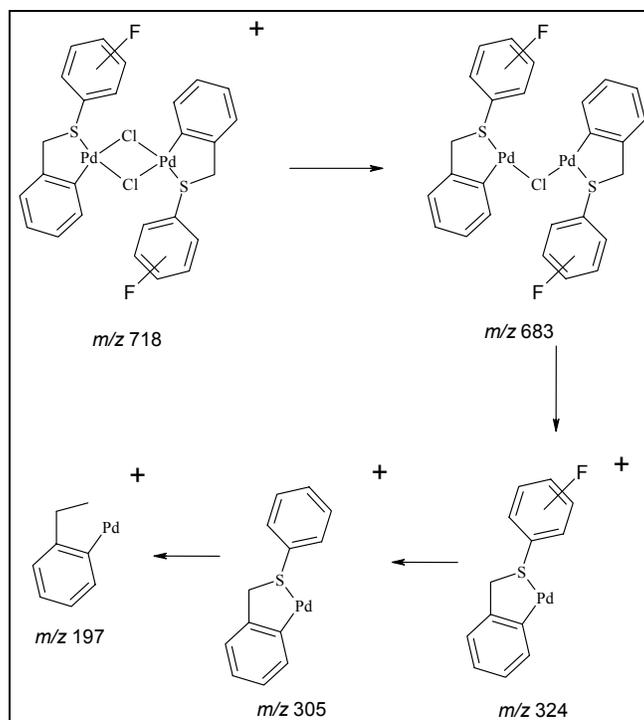


Figura 39. Mecanismos de fragmentación propuestos para las especies con relación  $m/z$  mostrados.

Los espectros restantes se encuentran en el apéndice H.

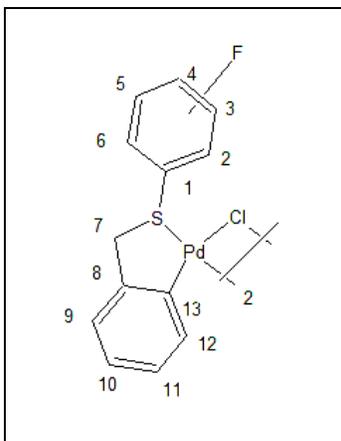
## Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$

El experimento de RMN  $^1\text{H}$  realizado para cada uno de los compuestos ciclopaladados sintetizados muestra como evidencia de que la reacción de ciclopaladación se llevó a cabo, la señal de un sistema de espín AB típico de este tipo de compuestos en los cuales se presenta cierto grado de rigidez en el anillo del cual el metal forma parte además de que el número de átomos de hidrógeno disminuye en uno debido a la ciclopaladación del anillo aromático central del ligante fluoroazufrado. Para la correcta asignación de las señales empleamos el experimento de RMN HETCOR.

En este apartado sólo se realizara la discusión de los espectros para los compuestos que previamente se analizaron y discutieron en la sección de

infrarrojo, mientras que los restantes espectros se encuentran en los apéndices I y J.

Para la asignación de las señales resultantes del espectro de RMN  $^1\text{H}$  los compuestos se numeraron de la siguiente forma.



#### Paladaciclo **[Pd ( $\mu\text{-Cl}$ ) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub> (EA-5)**

El espectro de este compuesto (Figura 54) muestra, como ya se había mencionado, un conjunto de señales que son evidencia clara de ciclometalación que es un sistema de espín AB que pertenece a los protones metilénicos, provenientes del carbono 7, que se encuentran en un intervalo de desplazamiento de 4.576-4.529 ppm que integra para cuatro hidrógenos. Por otro lado también es posible observar las señales provenientes de los hidrógenos del sistema aromático así como del sistema aromático fluorado. Situándose en 7.847 ppm se encuentra la señal proveniente de los protones pertenecientes a los carbonos 2 y 6, esta señal integra para 4 protones. Los protones pertenecientes a los carbonos 3 y 5 se sitúan en un desplazamiento químico de 7.084-7.029 ppm este multiplete integra para 4 protones, los protones que pertenecen a los carbonos 9, 10 y 11 se encuentran en el multiplete que tiene un desplazamiento químico de 6.969-6.899 ppm, esta señal integra para 6 protones. Por último el protón del carbono 12 se

sitúa en un desplazamiento químico de 7.411 ppm, esta señal integra para 2 protones.

Para la asignación de las señales se empleó un experimento de RMN HETCOR. (Figura 55)

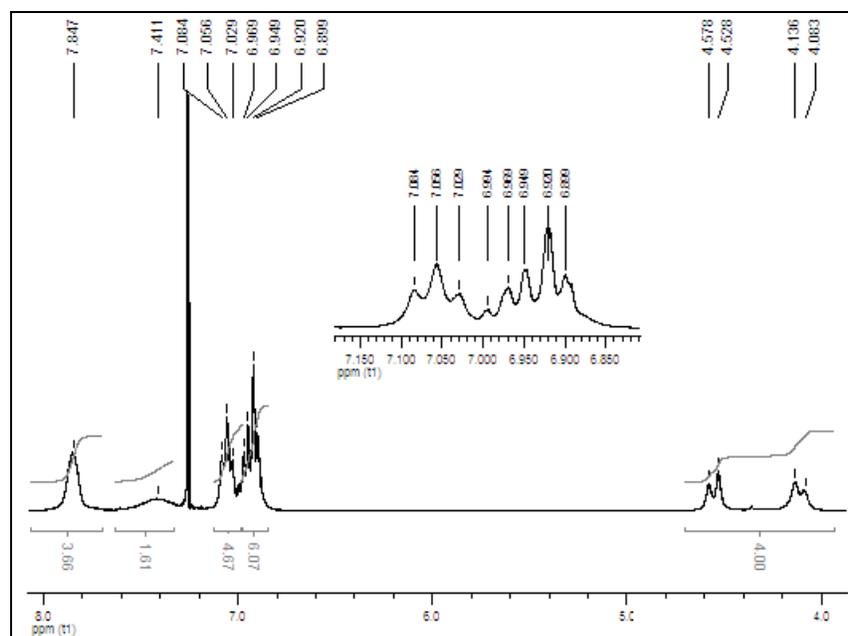


Figura 54. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ .

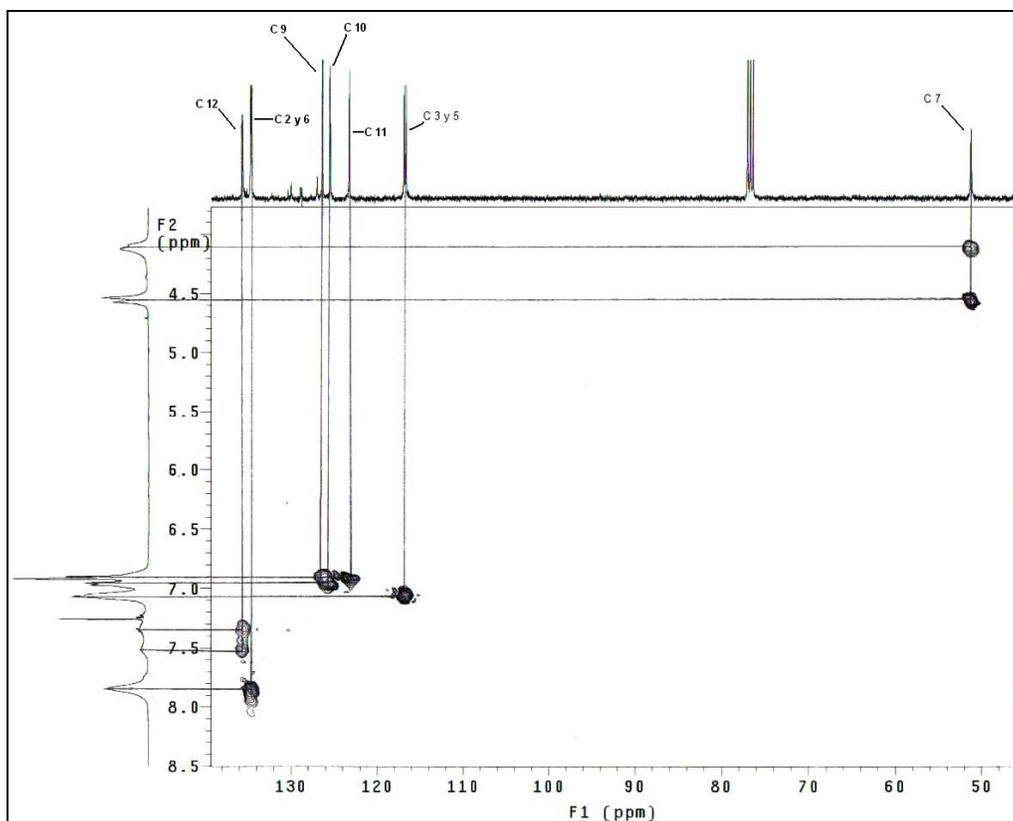


Figura 55. HETCOR ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto ciclopladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ .

### Paladaciclo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ (EA-7)

De igual manera que en los espectros anteriores en éste es posible observar un sistema de espín AB que es originado por los protones de los carbonos 7 cuyo desplazamiento químico es de 4.598 a 4.232 ppm y que integra para cuatro átomos de hidrógeno. Los protones del carbono 5, y 11 se encuentran en un desplazamiento químico de 7.181-7.148 ppm, esta señal integra para 4 protones. Las señales de los protones pertenecientes a los carbonos 3, 9 y 10 se encuentran en un desplazamiento químico de 6.971-6.899 ppm, dicho multiplete integra para 6 protones, las señales de los protones que pertenecen a los carbonos 2 y 4 se encuentran en un desplazamiento químico de 7.449 ppm y esta señal integra para 4 protones. Por último la señal del protón perteneciente al carbono 12 se encuentra en un desplazamiento químico de 8.266 ppm e integra para 2 protones. (Figura 56)

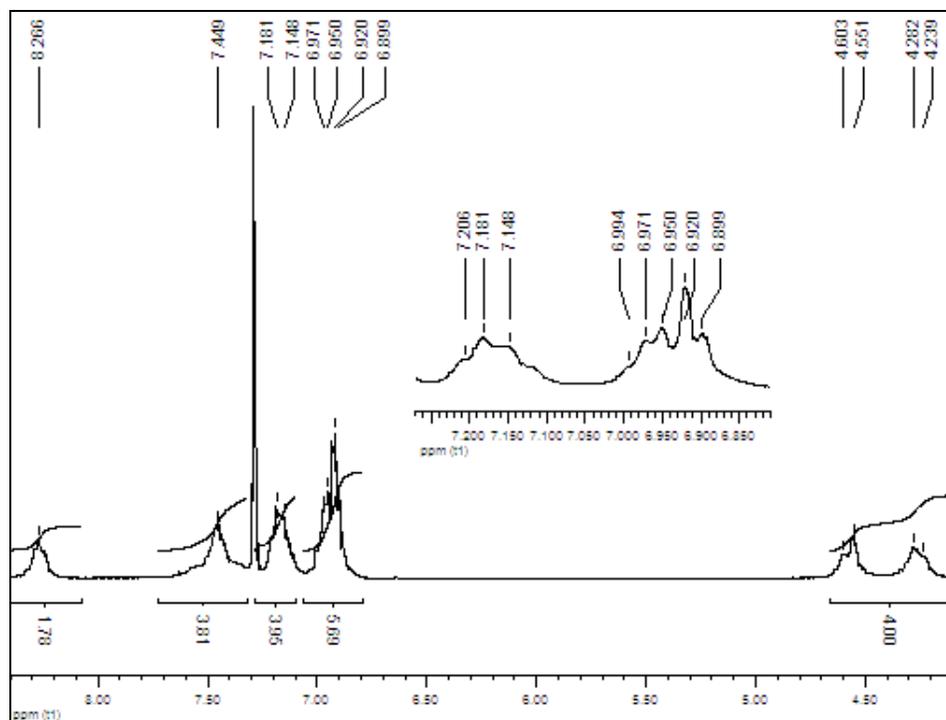


Figura 56. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto ciclopladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

Para la asignación de las señales se empleó un experimento de RMN HETCOR. (Figura 57)

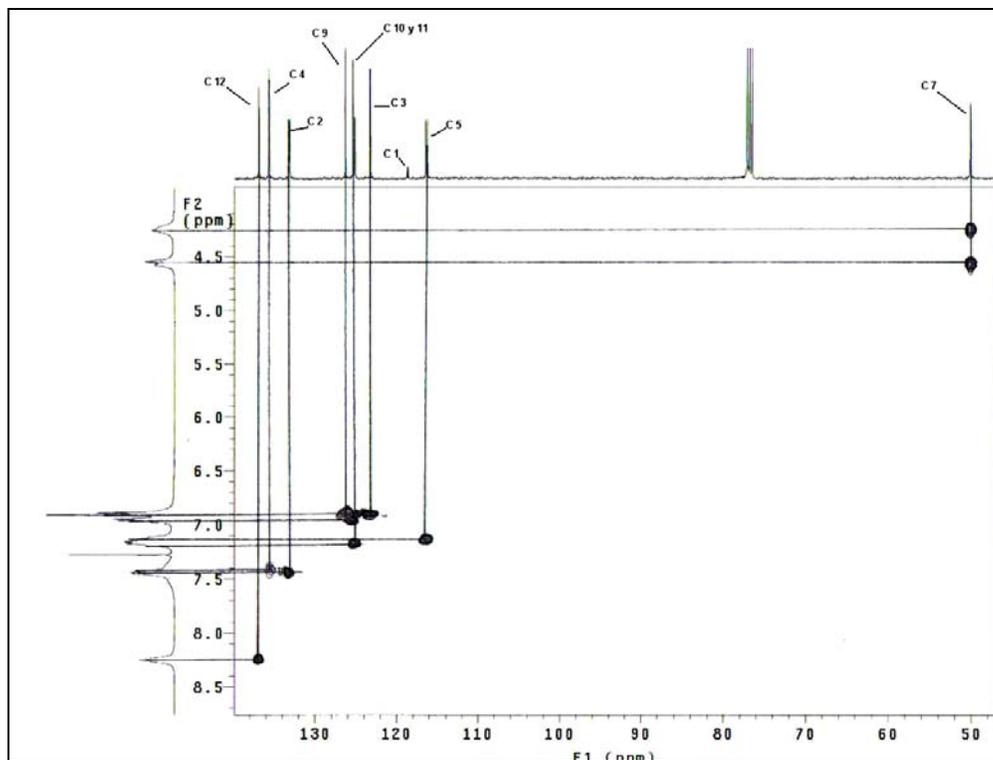
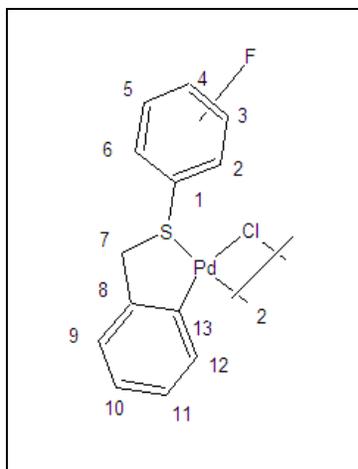


Figura 57. HETCOR ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

### Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Para la asignación de cada una de las señales que se observan en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se emplearon tanto constantes de acoplamiento C-F y datos de desplazamientos químicos reportados.<sup>2</sup> De la misma forma que en el análisis de RMN  $^1\text{H}$  la numeración empleada es la siguiente:

<sup>2</sup> Pretsch E.; Bühlmann P.; Affolter C. *Structure Determination of Organic Compounds*. p. 112



Por medio de esta técnica fue posible observar que aquellos núcleos en los cuales se observa un cambio notable en comparación con el ligante libre son principalmente los núcleos 7, 8 y 13 que pasan a formar parte del anillo ciclopaladado.

#### Paladaciclo **[Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub> (EA-5)**

En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C (Figura 58) las señales observadas son las siguientes: carbono 1 aparece en 126.949 ppm, los carbonos 2 y 6 se encuentran en 134.67-134.584 ppm <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub>= 8.6 Hz, los carbonos 3 y 5 aparecen en 116.95-116.727 <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub>= 22.3 Hz el carbono 4 esta en 165.64-162.774 ppm <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub>= 286.6 Hz, el carbono 7 se encuentra en 51.5 ppm, en 146.859 ppm se localiza el carbono 8, el carbono 9 aparece en 126.335 ppm, en 125.466 ppm se encuentra el carbono 10, mientras que el carbono 11 aparece en 123.262 ppm, el carbono 12 se encuentra en 135.629 ppm y en 147.978 ppm se localiza el carbono 13.

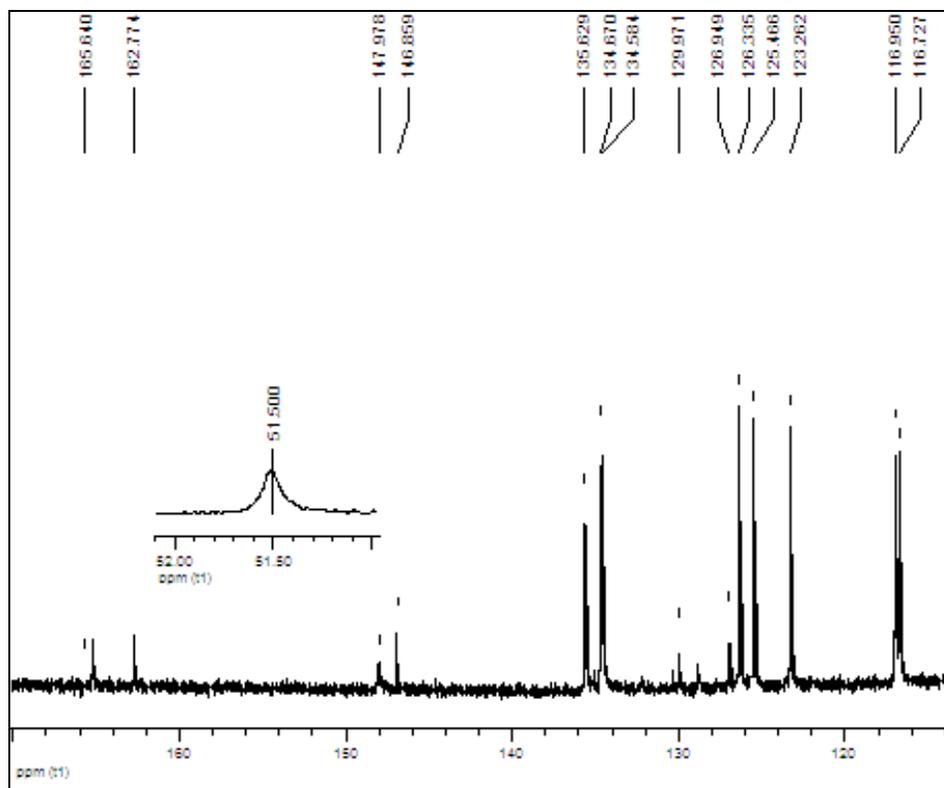


Figura 58. RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})]_2$ .

Para este compuesto el núcleo de 1 carbono se encuentra en un desplazamiento químico de 126.949 ppm mientras que en el ligante este núcleo se encuentra en 131.107 ppm, el carbono 7 se encuentra en 51.5 ppm para el caso del compuesto ciclopaladado y en el ligante libre este carbono se encuentra en 40.705 ppm, en el ligante el carbono 8 se encuentra en un desplazamiento químico de 137.79 ppm y en el compuesto ciclopaladado este núcleo se encuentra en 146.859 ppm por último el carbono 13 que en el ligante se encuentra en 129.031 ppm en el compuesto ciclopaladado se desplaza a 147.978 ppm.

#### Paladaciclo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})]_2$ (EA-7)

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 59) muestra las siguientes señales: el carbono 1 se encuentra en un desplazamiento químico de  $\delta$  118.618-118.549 ppm, el carbono 2 se localiza en  $\delta$  133.195 ppm, en un desplazamiento químico de  $\delta$  123.26 ppm se encuentra el carbono 3, el carbono 4 se localiza en  $\delta$  135.661 ppm,

en  $\delta$  116.495-116.280 ppm con una constante de acoplamiento de  $^2J_{C-F} = 21.5$  Hz se localiza el carbono 5, el carbono 6 se encuentra en un desplazamiento químico de  $\delta$  162.063-159.565 ppm con una constante de acoplamiento de  $^1J_{C-F} = 249.8$  Hz, el carbono 7 se desplaza a  $\delta$  49.97 ppm, el carbono 8 se encuentra en  $\delta$  146.345 ppm, en  $\delta$  126.317 ppm se localiza el carbono 9, para el carbono 10 el desplazamiento químico es de  $\delta$  125.412 ppm, mientras que para el carbono 11 es de  $\delta$  125.154 ppm, el desplazamiento químico del carbono 12 es de  $\delta$  136.853 ppm y el carbono 13 aparece en  $\delta$  147.757 ppm.

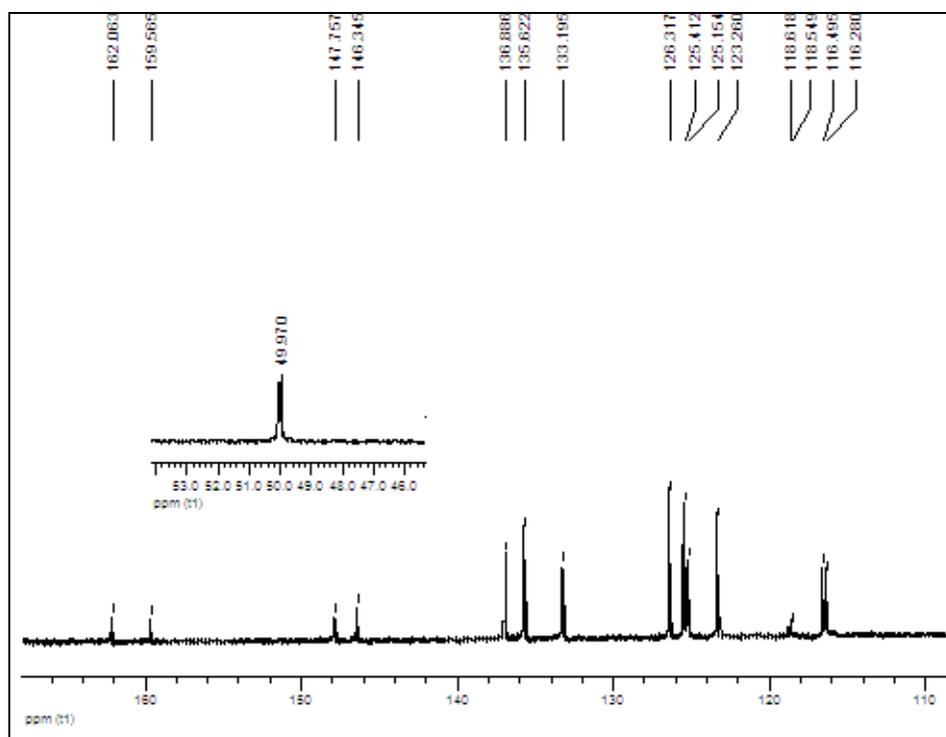


Figura 59. RMN  $^{13}C$   $\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ) del compuesto  $[Pd(\mu-Cl)(C_6H_4CH_2SC_6H_4F-2)]_2$ .

En este compuesto el carbono 1 se encuentra en 118.789-118.63 ppm el mismo núcleo en el ligante se localiza en 122.91-122.733 ppm, el carbono 7 se encuentra en 49.97 ppm para el compuesto ciclopaladado, mientras que este núcleo para el ligante se encuentra en 38.338 ppm, el carbono 8 en el ligante se encuentra en 137.167 ppm y en el compuesto ciclopaladado se desplaza a 146.345 ppm, el

carbono 13 se encuentra en 147.767 ppm y en el ligante este mismo núcleo se encuentra en 128.341 ppm.

Las diferencias encontradas en los desplazamientos químicos para los compuestos ciclopaladados en comparación con los ligantes se deben principalmente a la presencia del anillo ciclopaladado y por lo tanto al átomo de paladio el cual atrae densidad electrónica de estos núcleos por lo que son desprotegidos (electrónicamente), lo cual se ve reflejado en el desplazamiento de las señales hacia campos más bajos.

Los espectros restantes se encuentran en el apéndice K.

### **Resonancia Magnética Nuclear $^{19}\text{F}$**

Los espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  de los cuatro compuestos ciclopaladados sintetizados también muestran una clara diferencia en la forma de la señal ya que mientras los espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  de los cuatro ligantes muestra señales que corresponden a multipletes bien definidos; en el caso de los compuestos ciclopaladados estas señales se convierten en señales anchas debido a que el anillo fluorado se encuentra involucrado en el proceso dinámico de inversión de azufre y de inversión de anillo.

#### **Paladaciclo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ (EA-5)**

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 60) de este compuesto muestra una señal en una región de -109.449 ppm.

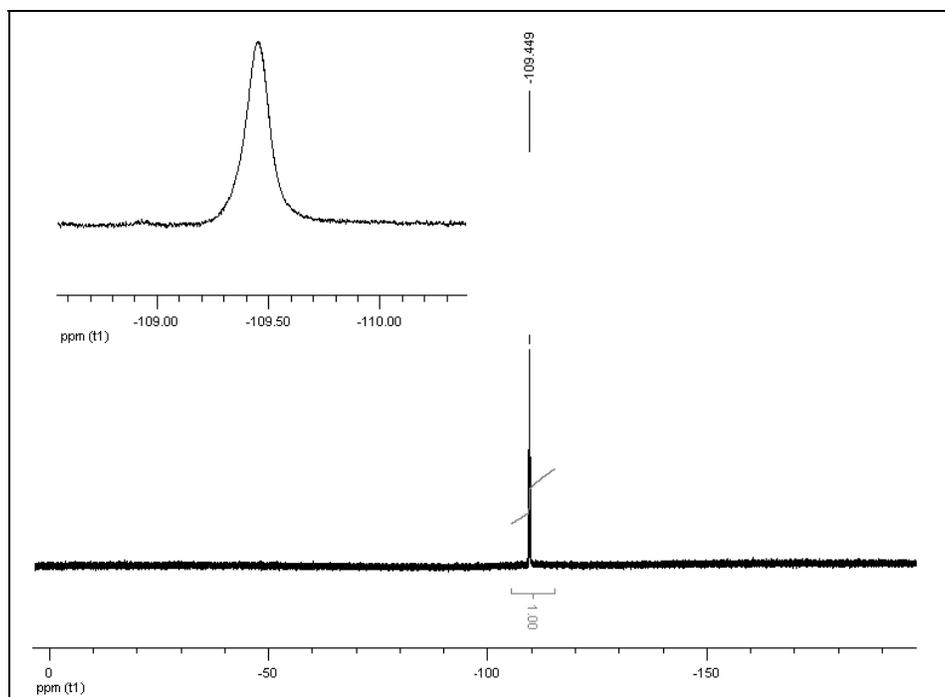


Figura 60. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ .

### Paladaciclo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ (EA-7)

El espectro de este compuesto (Figura 61) muestra solo una señal en un desplazamiento químico de -106.630 ppm.

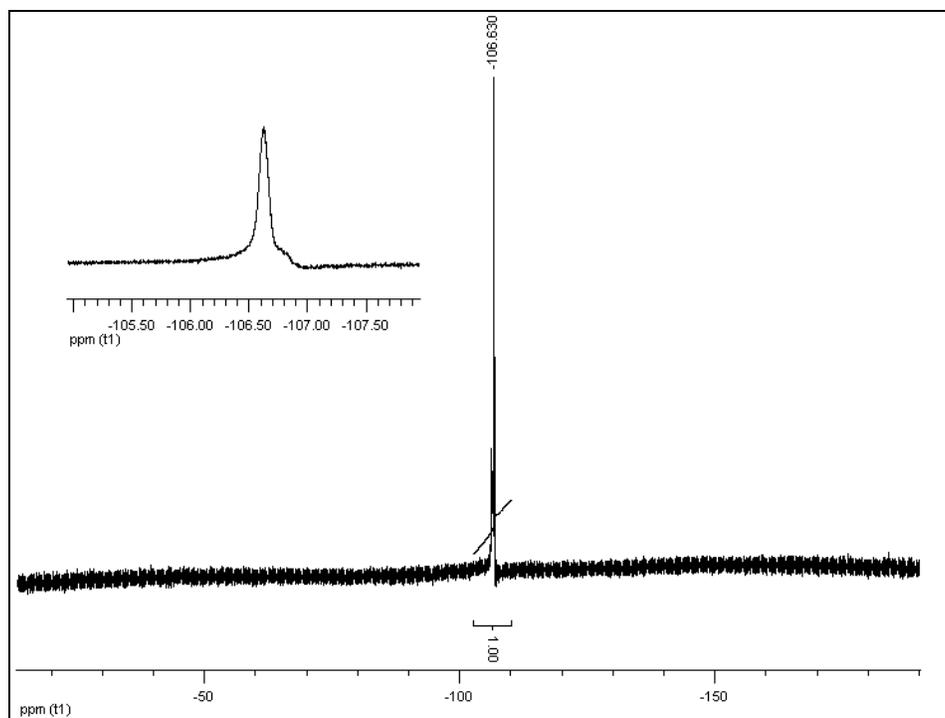


Figura 61. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ .

Los espectros de los compuestos restantes se encuentran en el apéndice L.

### Difracción de rayos X de monocristal

El análisis de rayos X de monocristal para el compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-OAc})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$  (Figura 62) que es precursor del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$  arroja los siguientes datos en los que se refiere a distancias (Tabla 11) y ángulos. (Tabla 12)

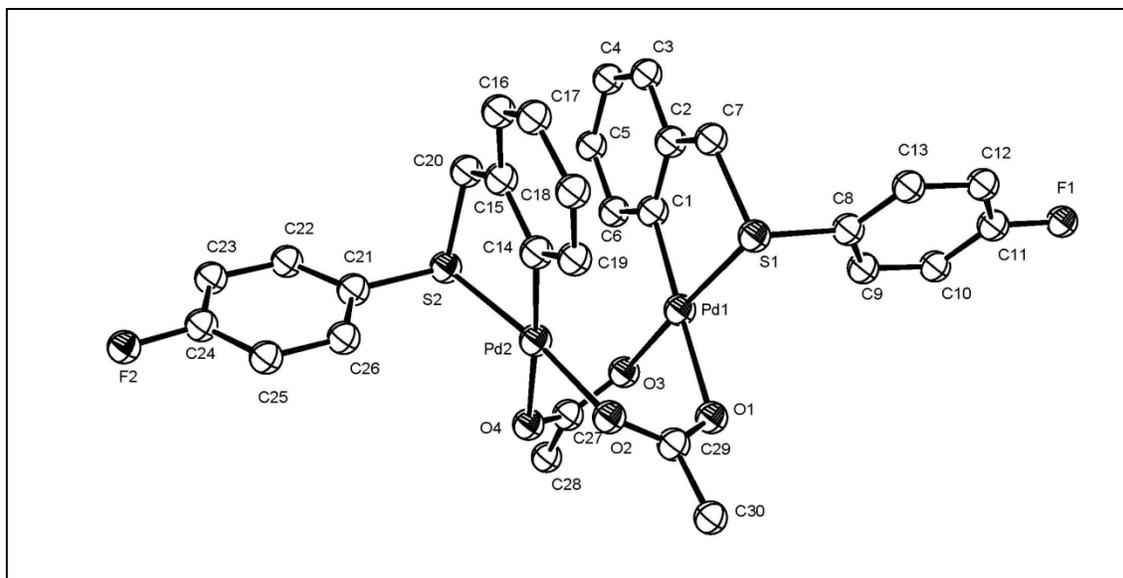


Figura 62. Estructura cristalina del compuesto  $\text{trans-[Pd}(\mu\text{-OAc)}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$ .

Tabla 11. Distancias de enlace del compuesto  $\text{trans-[Pd}(\mu\text{-OAc)}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$ .

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Pd1-C1	1.989	Pd2-O2	2.083
Pd1-O3	2.076	Pd2-O4	2.147
Pd1-O1	2.145	Pd2-S2	2.254
Pd1-S1	2.255	S1-C7	1.817
Pd1-Pd2	2.831	S2-C21	1.768
Pd2-C14	1.977	C15-C20	1.499
C7-C2	1.503		

Tabla 12. Ángulos de enlace del compuesto  $\text{trans-[Pd}(\mu\text{-OAc)}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$ .

Enlaces	Ángulo (°)	Enlaces	Ángulo (°)
C1-Pd1-O3	92.9	O2-Pd2-S2	172.37
C1-Pd1-O1	177.6	O4-Pd2-S2	89.73
O3-Pd1-O1	89.5	C8-S1-Pd1	106.8
C1-Pd1-S1	85.5	C7-S1-Pd1	100.5
O3-Pd1-S1	173.84	C21-S2-Pd2	105.3
O1-Pd1-S1	92.28	C20-S2-Pd2	99.4
C1-Pd1-Pd2	99.1	C29-O1-Pd1	121.4
C14-Pd2-O2	94.0	C29-O2-Pd2	124.7
C14-Pd2-O4	175.1	C27-O3-Pd1	126.4
O2-Pd2-O4	90.9	C27-O4-Pd2	119.8
C14-Pd2-S2	85.4	C2-C7-S1	109.7
C21-Pd2-S2	105.34	C8-Pd1-S1	106.86

En base a la estructura obtenida, es posible observar que se trata de un compuesto dimérico con geometría transoide, además el anillo ciclopaladado muestra una ligera distorsión ya que el metileno se encuentra fuera del plano de coordinación del átomo de paladio.

Los datos de distancias obtenidos para este compuesto muestran que la distancia Pd-Pd es de 2.831 Å y por lo tanto se descarta la posibilidad de la presencia de un enlace entre estas dos especies ya que el radio covalente calculado para la especie Pd(II) es 1.31 Å

Los ángulos alrededor del paladio muestran que posee una geometría cuadrada plana distorsionada. Con base a los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que tienen la siguiente relación  $\alpha = \gamma \neq \beta$  se deduce que se trata de un sistema monoclinico.

Los datos cristalográficos se encuentran en el apéndice M.

## **5.2 Estudio de Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ con variación de temperatura para los diferentes compuestos ciclopaladados**

Para la realización de este experimento se eligió cloroformo deuterado como disolvente el cual tiene un punto de fusión de  $-63\text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $61\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que las temperaturas de trabajo fueron: 40, 25, -20, -40 y  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para el análisis de los espectros obtenidos por medio de este experimento sólo se eligieron las secciones correspondientes a la zona en la cual aparece el sistema AB, debido a que esta nos proporciona la información mas clara acerca de los procesos dinámicos presentes en el anillo ciclopaladado.

**Paladaciclo [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub> (EA-5)**

Para este compuesto es posible observar en el espectro (Figura 67) que conforme la temperatura de trabajo disminuye las señales del sistema AB se definen mejor. Este proceso pasa por dos señales anchas (40 °C), posteriormente a temperatura ambiente (25 °C) se comienza a observar un mejor desdoblamiento del sistema, siendo posible observar dos pares de señales que siguen siendo anchas. Llegando a -60 °C los procesos de inversión de azufre y de anillo se vuelven cada vez más lentos con lo que se observan dos conjuntos de señales, desdobladas cada uno en seis señales más.

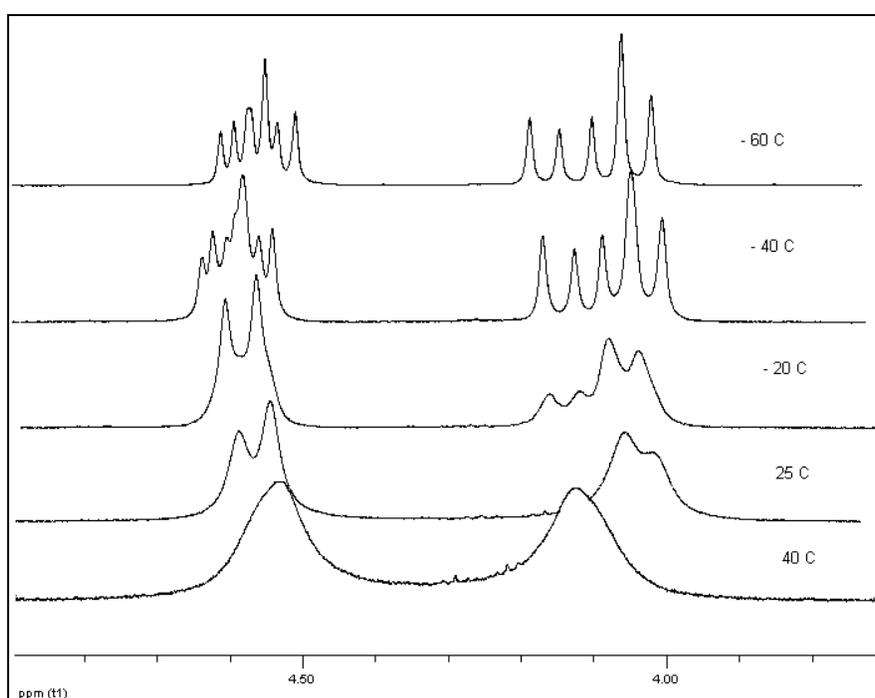


Figura 67. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})]_2$

#### Paladaciclo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$ (EA-6)

El espectro de este compuesto (Figura 68) muestra una tendencia parecida a la del compuesto anterior, pero se observa que a temperatura ambiente (25 °C) los procesos dinámicos continúan siendo rápidos ya que las señales observadas siguen siendo anchas y al disminuir aún más la temperatura (-60 °C) este proceso

no se detiene lo suficiente como para lograr observar una conjunto de dos señales desdobladas a su vez en seis señales más finas.

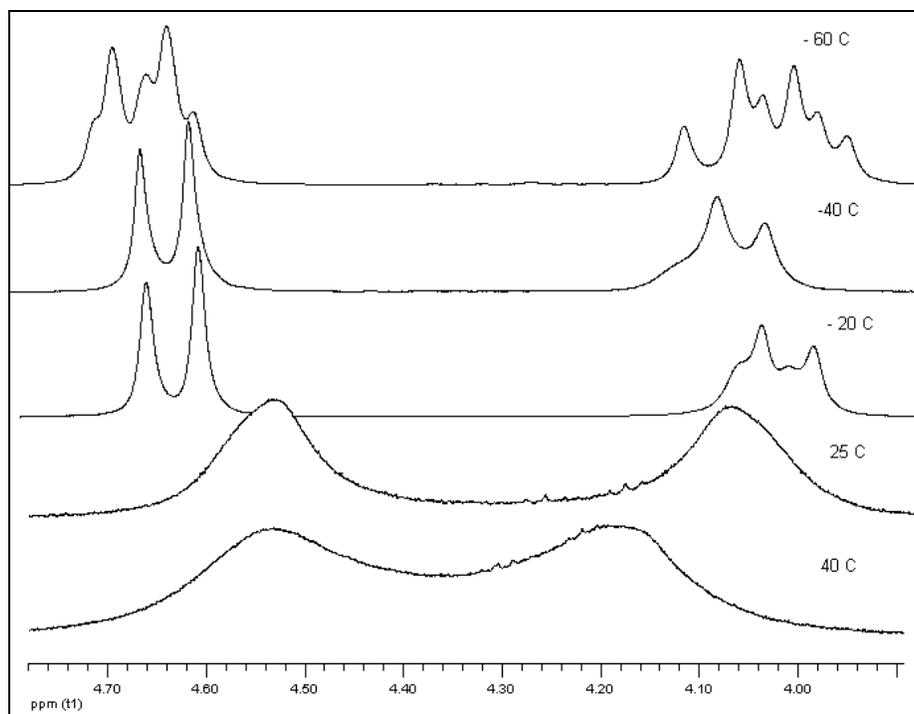


Figura 68. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto [Pd (μ-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub>

### Paladaciclo [Pd (μ-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)]<sub>2</sub> (EA-7)

En caso del espectro de este isómero (Figura 69) las diferencias se siguen observando al variar la temperatura, a 40 °C solo se observan dos señales anchas que comienzan a coalescer en una sola señal, mientras que a 25 °C estas señales se separan para formar dos señales no bien definidas. Como era de esperarse las diferencias se hacen notar al disminuir la temperatura hasta que se llega a -60 °C, temperatura a la cual se observan dos conjuntos de señales completamente diferentes una de ellas esta formada por tres señales anchas y la otra se conforma por 6 señales no bien definidas.

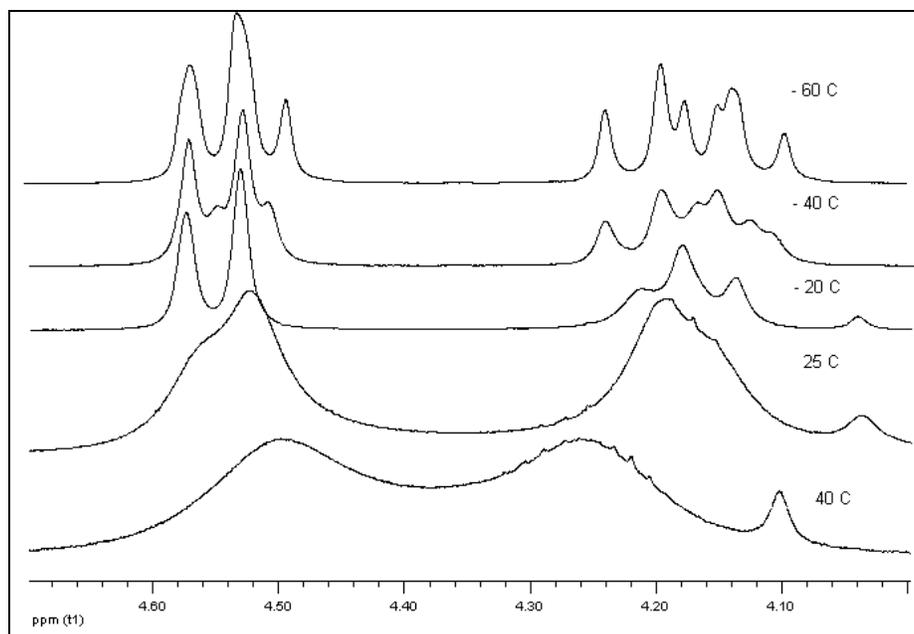


Figura 69. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$

#### Paladaciclo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2, 4})_2]$ (EA-8)

Las diferencias en el espectro (Figura 70) de este isómero, pueden ser atribuidas a la influencia que tienen los dos átomos de flúor, uno de ellos en posición orto y otro en para, ya que a temperaturas altas (40 °C) las dos señales del sistema AB comienzan a juntarse significativamente pero aun es posible diferenciarlas, justo lo que se observa en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$ . A temperatura ambiente (25 °C) la forma de las señales es muy parecida a las que se obtuvieron para el isómero  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2]$ , observando un sistema AB que se comienza a definir en dos pares de señales, al disminuir la temperatura las señales aún no se logran definir y al llegar a -60 °C solo es posible observar dos conjuntos de señales una de ellas formada por dos señales anchas y la otra conformada por un conjunto de seis señales no bien definidas.

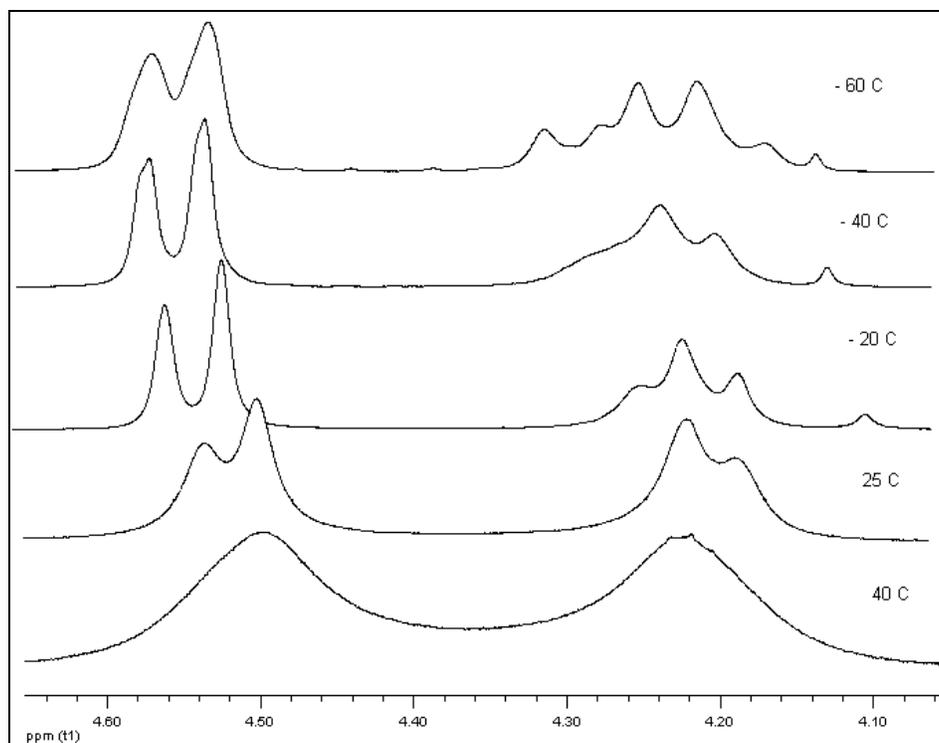


Figura 70. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$

Una de las características más notables en los cuatro espectros es la presencia de dos conjuntos de señales que comienzan a desdoblarse en seis señales más (a bajas temperaturas). Esto es causado por un equilibrio presente en disolución el cual es común a los cuatro compuestos ciclopaladados, dicho equilibrio se da entre dos isómeros que son syn y uno que es anti (Figura 71) por lo que cuatro señales provienen de uno de los isómeros syn, cuatro más del isómero anti y cuatro del segundo isómero syn y por lo tanto posible observar en total doce señales.

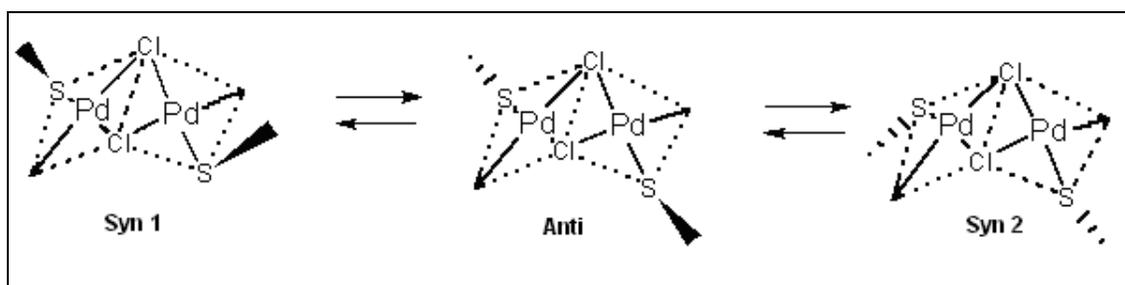


Figura 71. Isómeros de los compuestos ciclopaladados.

Para lograr establecer una posible razón por la cual se presenta un desdoblamiento completamente diferente en los cuatro casos es necesario recordar el mecanismo propuesto por medio del cual se lleva a cabo la inversión de azufre. (Figura 72)

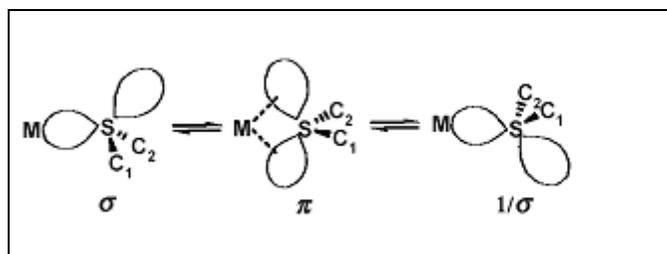


Figura 72. Mecanismos propuestos de inversión de azufre.

En esta propuesta la inversión de azufre involucra un estado de transición  $\pi$  en el cual se presenta un traslape entre los orbitales d del paladio y los orbitales híbridos d del azufre y por lo tanto la estabilidad de dicha especie se ve modificada en este trabajo por las diferentes posiciones en las que se encuentra el átomo de flúor en el sustituyente fluorado del átomo donador azufre del ligante.

De esta forma es posible decir que para el compuesto que tiene al sustituyente fluorado en posición para, el estado de transición es de mayor energía en comparación con las especies  $\sigma$  y  $1/\sigma$  por lo que estas especies son más estables energéticamente y cuando la disolución es sometida a una temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  el proceso de inversión se vuelve cada vez más lento y es posible observar las doce señales provenientes de cada especie en equilibrio. Por otro lado en la especie que posee el sustituyente fluorado en posición meta se comienza a observar una clara diferencia en las señales por lo que se puede intuir que la posición de este sustituyente provoca que la energía del estado de transición sea menor que el anterior, debido a que a pesar de que la disolución es sometida a la misma temperatura que el compuesto anterior aún no se logra detener lo suficiente los procesos dinámicos de inversión siendo necesario quitar todavía más energía al sistema para lograr que las señales se logren desdoblar y definir

de la misma forma que en el caso anterior. Para el compuesto que presenta el sustituyente fluorado en posición orto las señales de RMN  $^1\text{H}$  se definen menos a  $-60^\circ\text{C}$  por lo tanto los procesos de inversión de azufre y de anillo aún son muy rápidos y a esta misma temperatura no es posible detenerlo para obtener los mismos resultados que en el primer caso. Esto puede deberse a que la energía del intermediario baja aún más que en el caso anterior lo que no permite que el proceso sea lo suficientemente lento a  $-60^\circ\text{C}$ . Por último en la especie que contiene a los sustituyentes fluorados en las posiciones orto y para, podemos decir que el mayor efecto lo proporciona el sustituyente en posición orto ya que el espectro observado es muy semejante al obtenido para la anterior especie. (Figura 73)

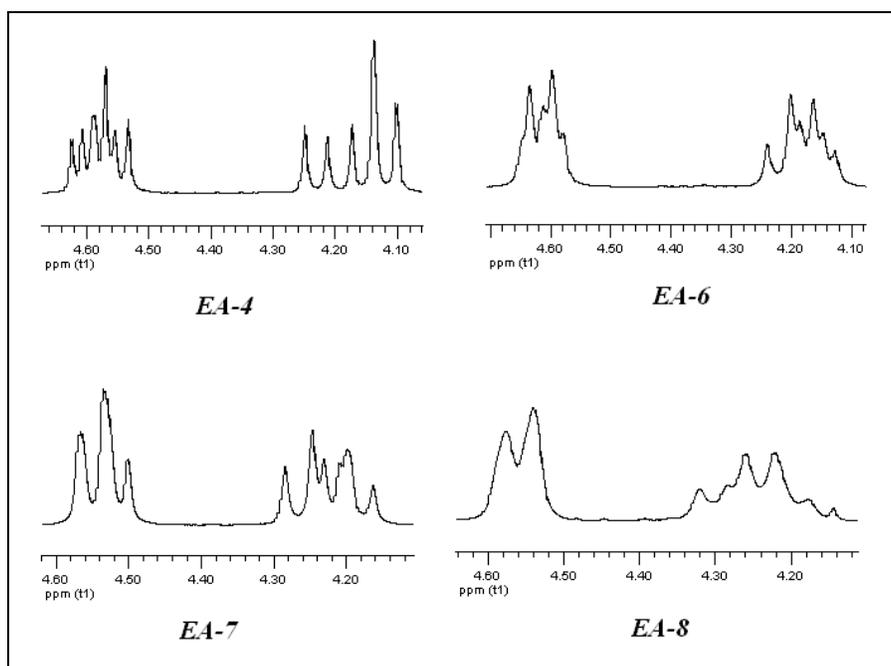


Figura 73. Sistema de espín AB a una temperatura de  $-60^\circ\text{C}$  para los cuatro compuestos ciclopaladados obtenido por RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

Con base en lo anterior podemos decir que el átomo de flúor que se localiza en posición para en el sustituyente  $\text{SR}_f$  no ejerce suficiente influencia en los procesos de inversión de azufre y de anillo. La estabilidad del estado de transición  $\pi$  sólo es

modificada por el flúor en posición orto y meta como podemos observar en los espectros obtenidos.

Esta claro que la posición del sustituyente fluorado modifica no solo el proceso de inversión de azufre a pesar de que en este trabajo la discusión de centra en este aspecto; debemos tomar en cuenta que este tipo de compuestos presentan dos procesos dinámicos y que de igual forma la posición del sustituyente fluorado modifica el proceso de inversión de anillo.

## 6. Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos es posible concluir que:

- Es posible llevar acabo la síntesis de una nueva familia de ligantes tioéteres fluorados del tipo CS mediante una reacción de metátesis para posteriormente ser caracterizados.
- De igual forma es posible sintetizar una serie de compuestos ciclopaladados mediante una reacción de ortopaladación, empleando los ligantes previamente sintetizados y de igual forma llevar acabo la caracterización de los productos.
- Al variar la posición del sustituyente fluorado, se hace evidente una modificación en los procesos de inversión de anillo e inversión de azufre que son característicos de esta clase de compuestos.

## 7. Apéndice

### A. Espectros de IR de los ligantes $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-3$ (EA-2) y $C_6H_5CH_2SC_6H_3F-2,4$ (EA-4) Técnica: película nujol

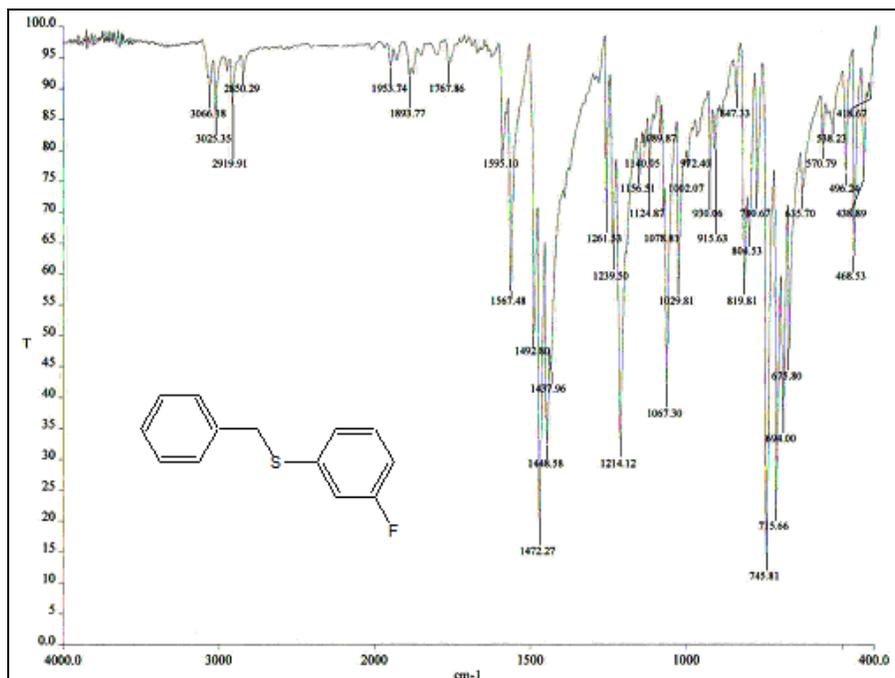


Figura 74. IR del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-3$ .

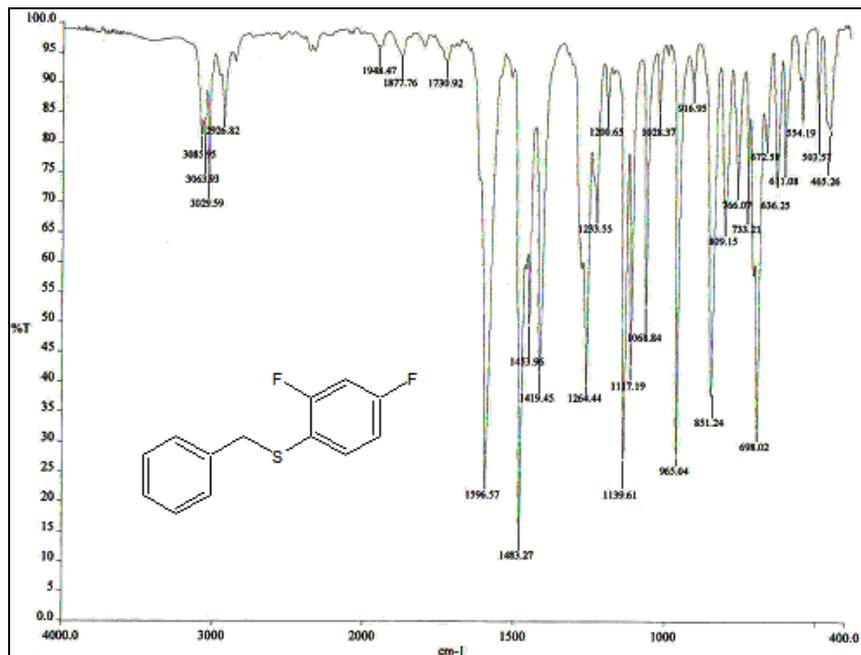


Figura 75. IR del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_3F-2,4$ .

**B. Espectros de EM (IE) de los ligantes  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-3$  (EA-2),  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-2$  (EA-3) y  $C_6H_5CH_2SC_6H_3F-2,4$  (EA-4).**

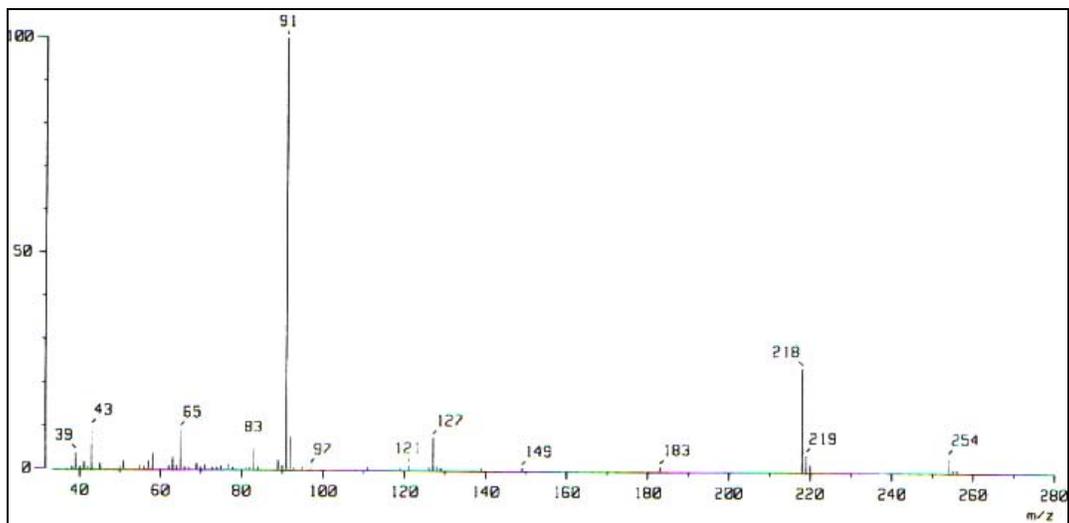


Figura 76. EM (IE) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-3$ .

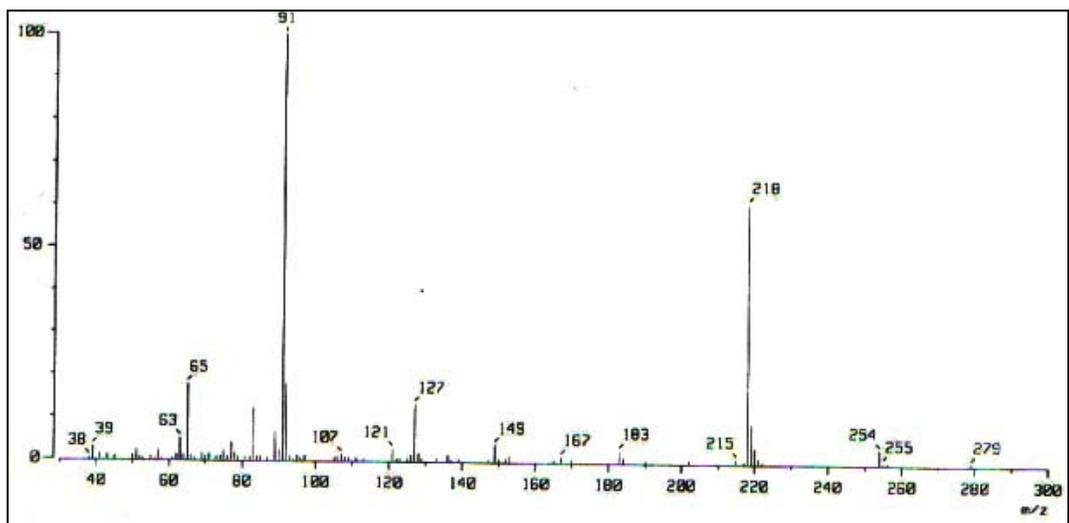


Figura 77. EM (IE) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-2$ .

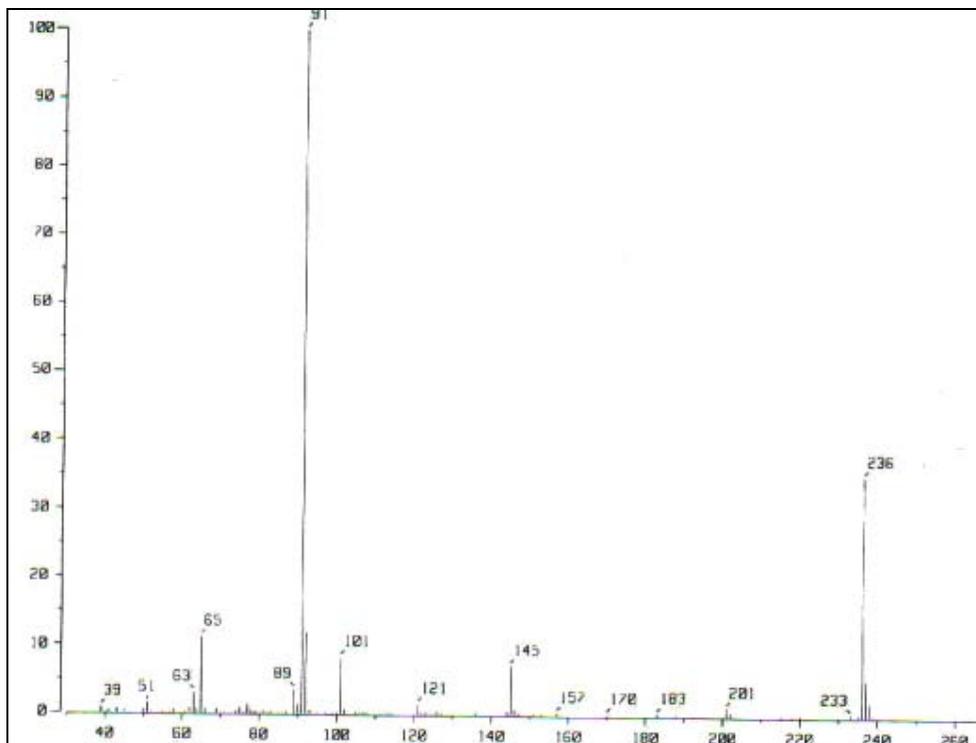


Figura 78. EM (IE) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_3F-2,4$ .

C. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los ligantes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$  (EA-2) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4}$  (EA-4)

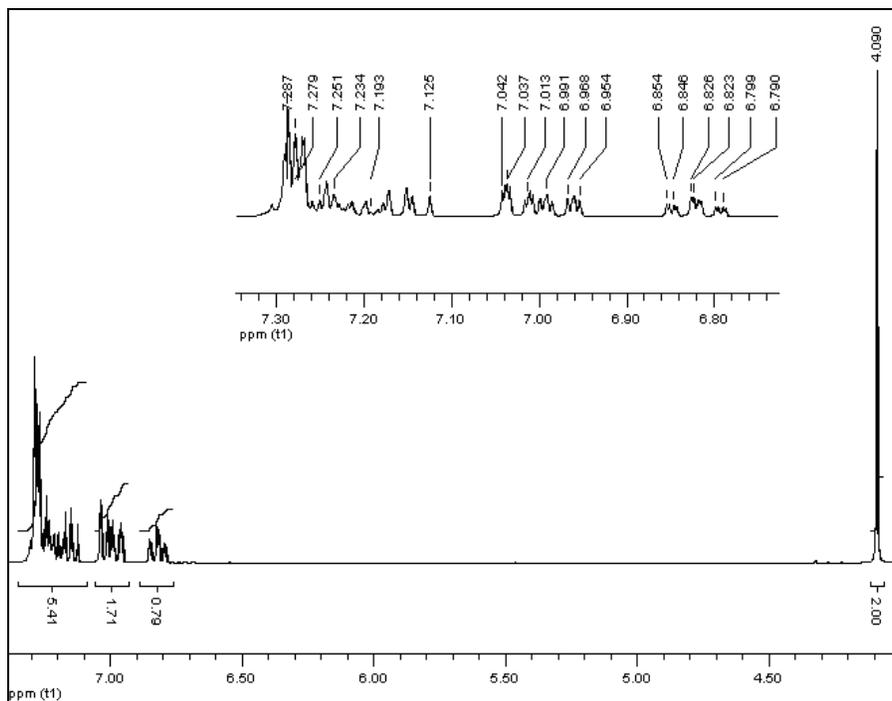


Figura 79. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$ .

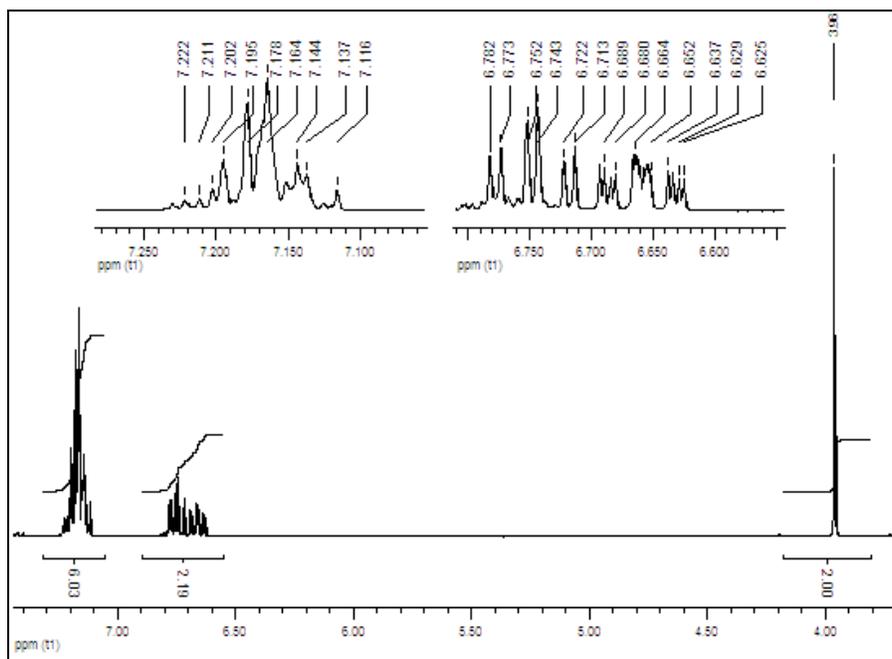


Figura 80. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4}$ .

D. Espectros de RMN HETCOR de los ligantes  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-3$  (EA-2) y  $C_6H_5CH_2SC_6H_3F-2,4$  (EA-4)

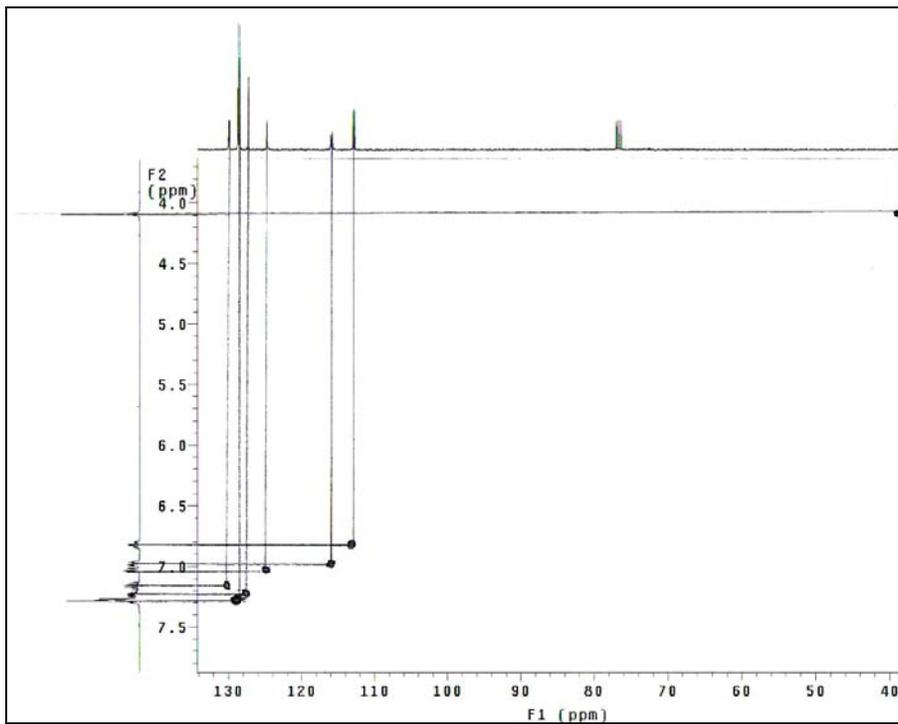


Figura 81. HETCOR ( $CDCl_3$ ) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_4F-3$ .

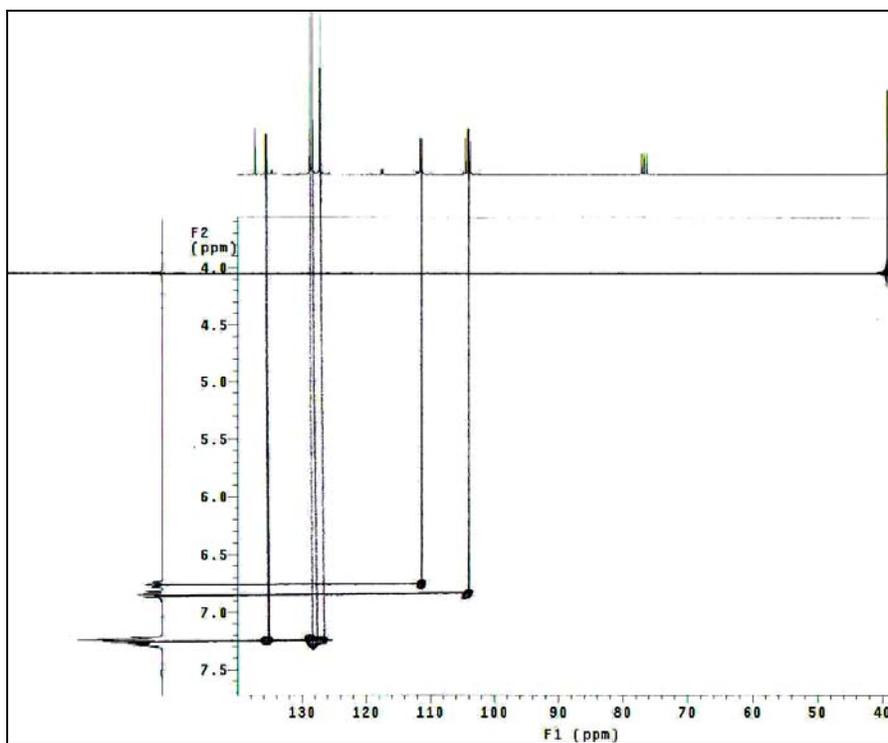


Figura 82. HETCOR ( $CDCl_3$ ) del ligante  $C_6H_5CH_2SC_6H_3F-2,4$ .

E. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de los ligantes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 (EA-2) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}$ -2,4 (EA-4)

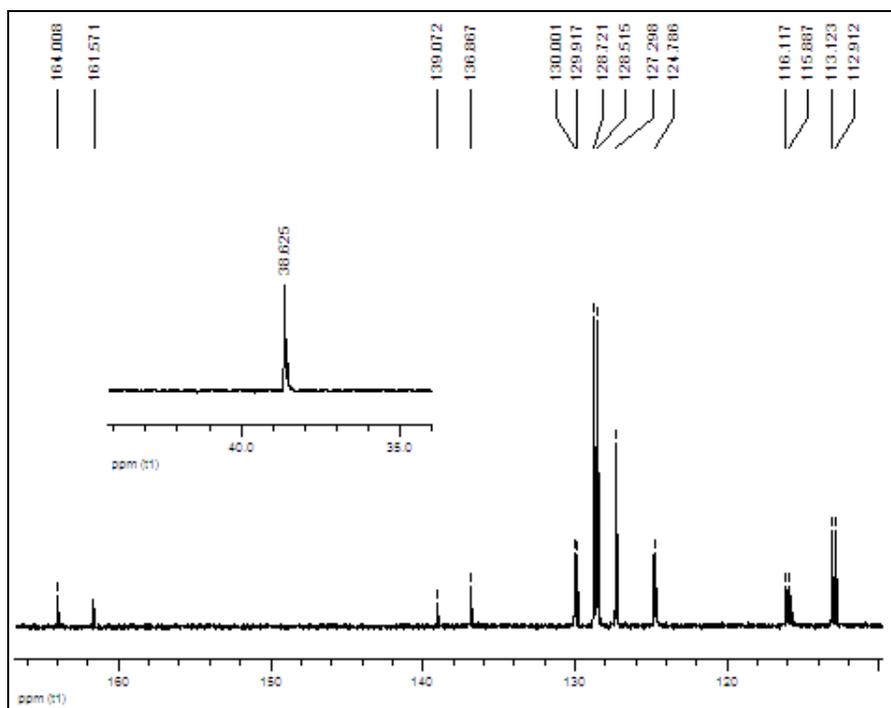


Figura 83. RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3.

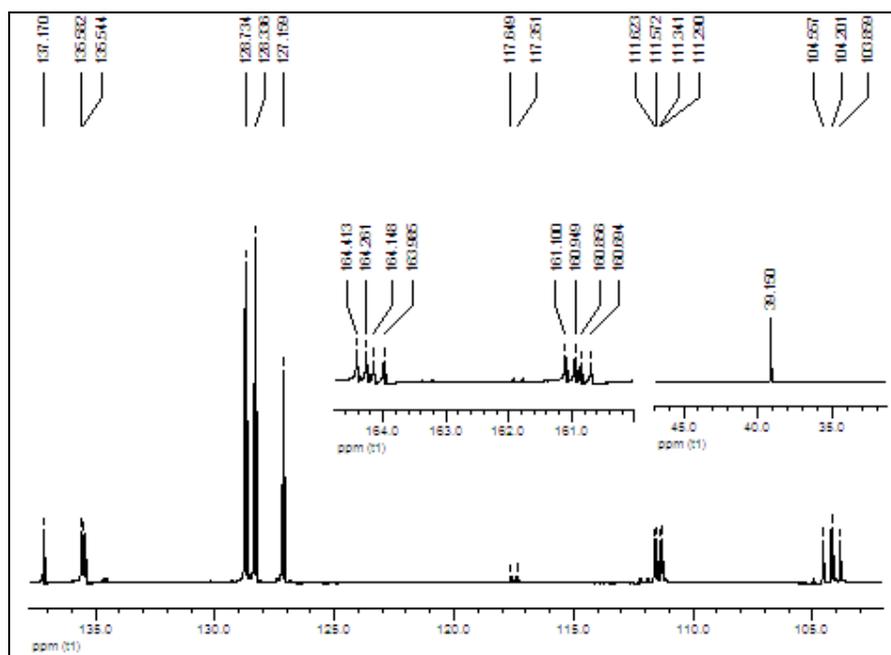


Figura 84. RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}$ -2,4.

F. Espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  de los ligantes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 (EA-2) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}$ -2,4 (EA-4)

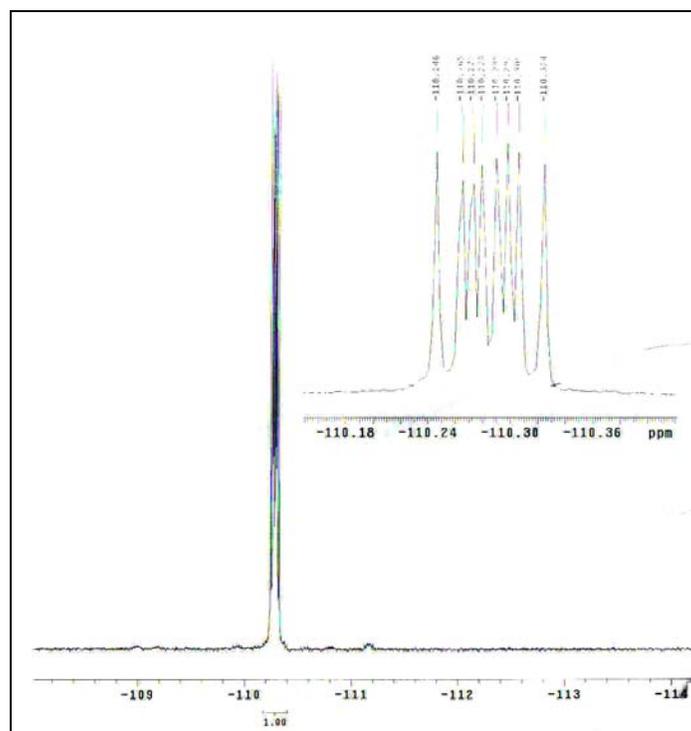


Figura 85. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3.

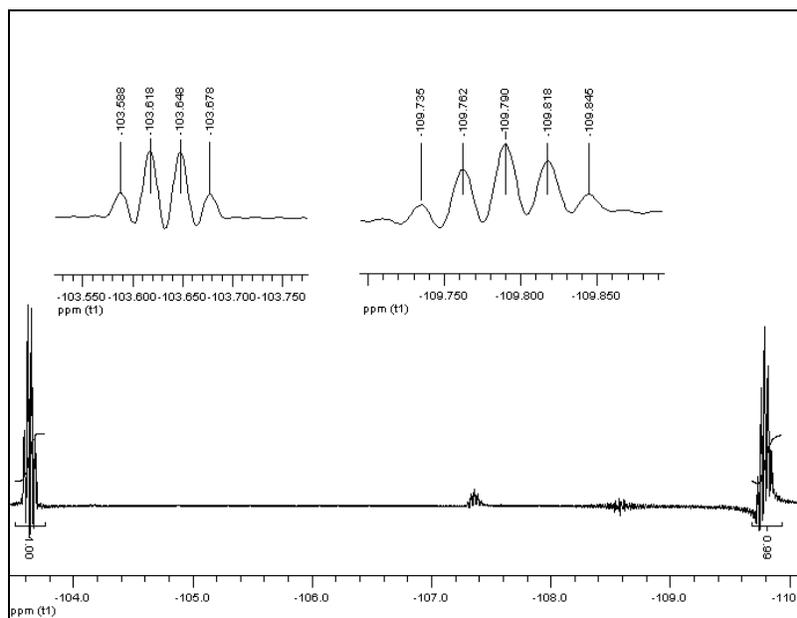


Figura 86. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del ligante  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}$ -2,4.

## G. Espectros de IR de los compuestos ciclopaladados

$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$  (EA-6) y  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$  (EA-8) Técnica: Pastilla KBr

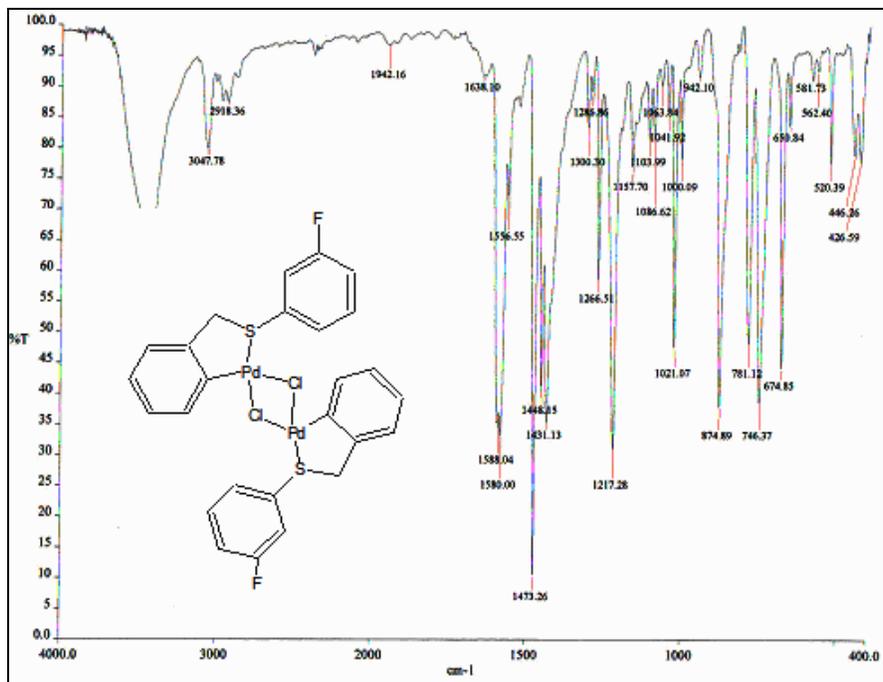


Figura 87. IR del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$ .

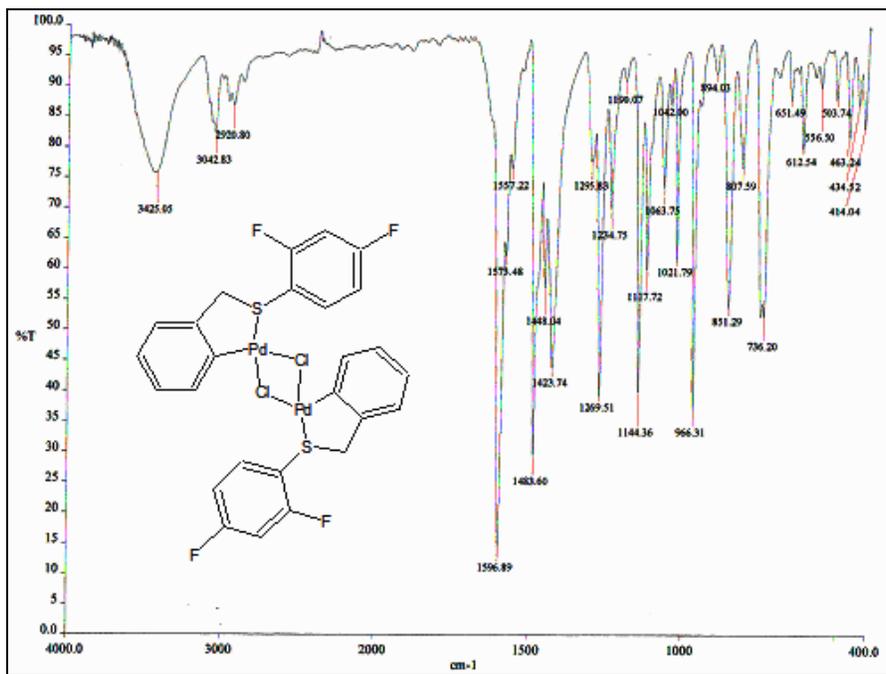


Figura 88. IR del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$ .

## H. Espectros de EM (FAB+) de los compuestos ciclopaladados

[Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub> (EA-6) y [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub> (EA-8)

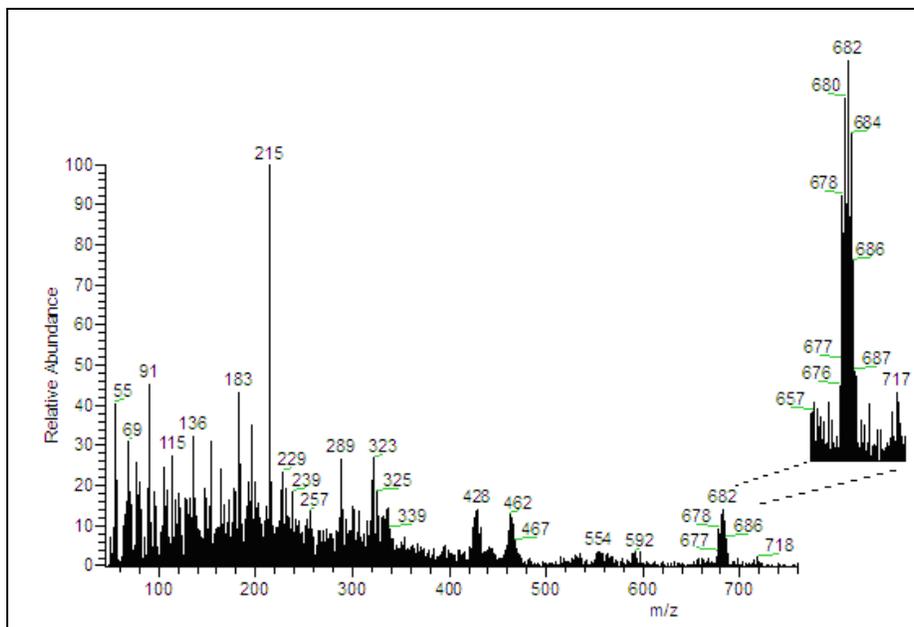


Figura 89. EM FAB+ del compuesto ciclopaladado [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub>.

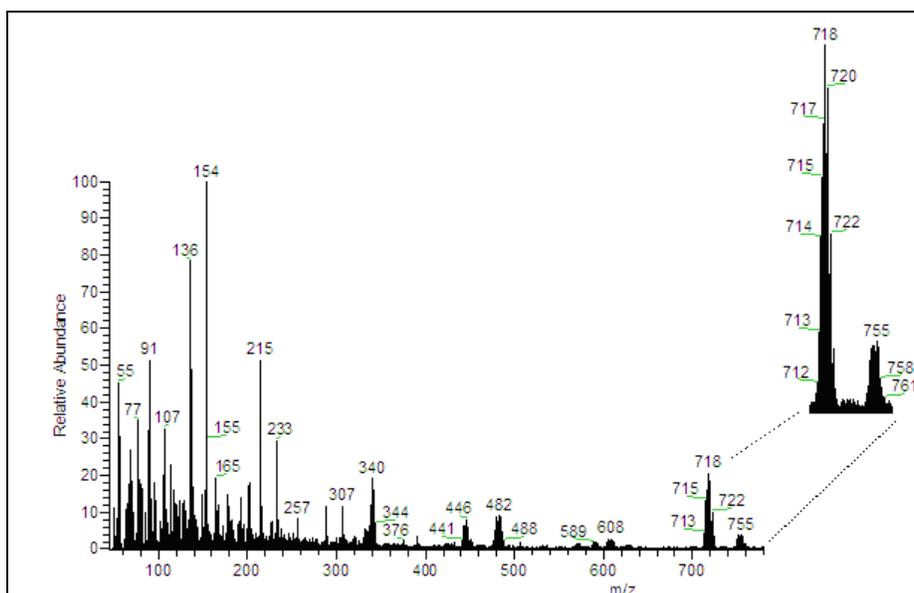


Figura 90. EM FAB+ del compuesto ciclopaladado [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub>.

# I. Espectros de RMN <sup>1</sup>H de los compuestos ciclopaladados

[Pd (μ-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub> (EA-6) y [Pd (μ-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub> (EA-8)

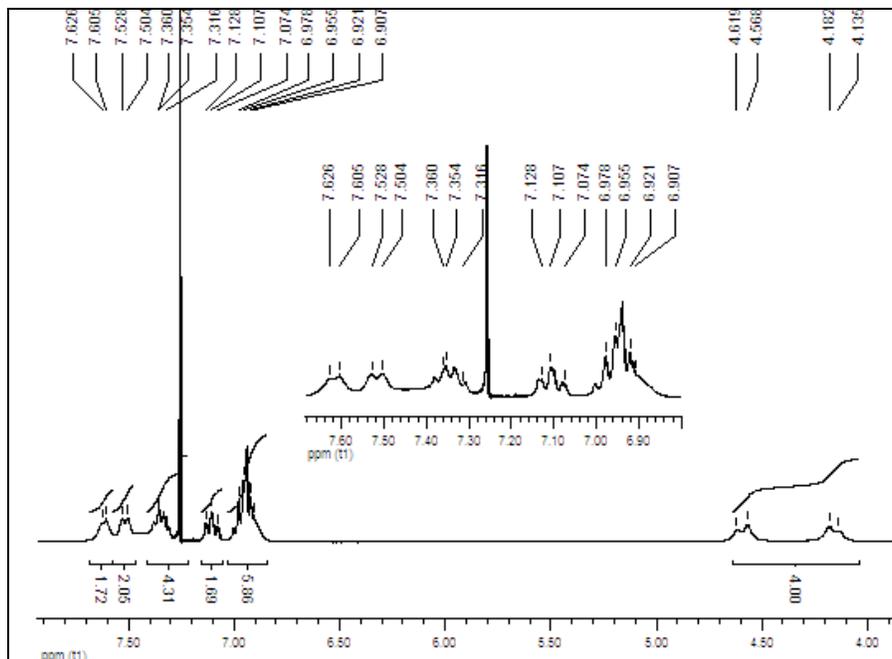


Figura 91. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto ciclopaladado [Pd (μ-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub>.

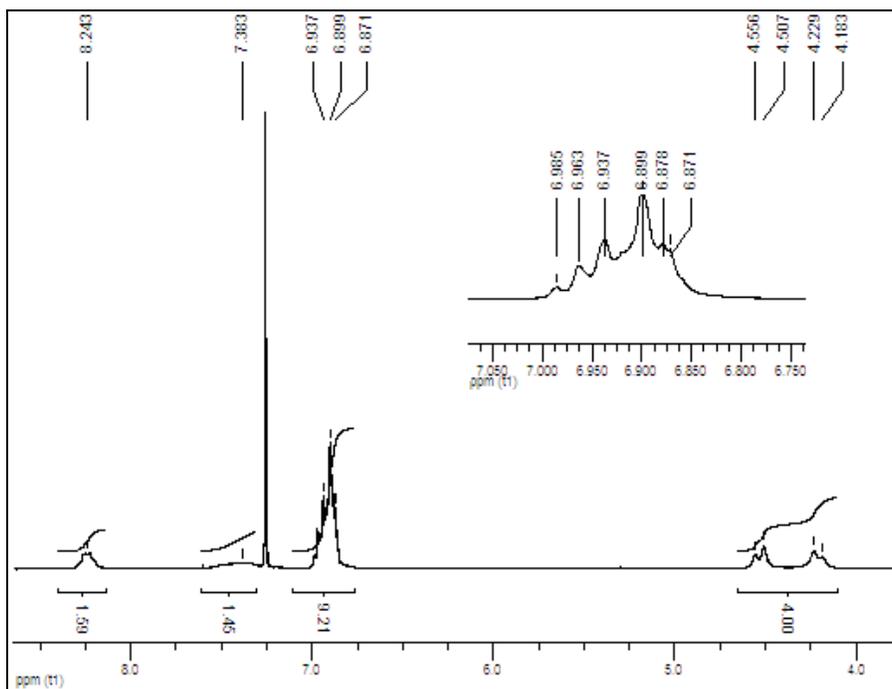


Figura 92. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto ciclopaladado [Pd (μ-Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub>.

**J. Espectros de RMN HETCOR de los compuestos ciclopaladados  
[Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub> y [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub>**

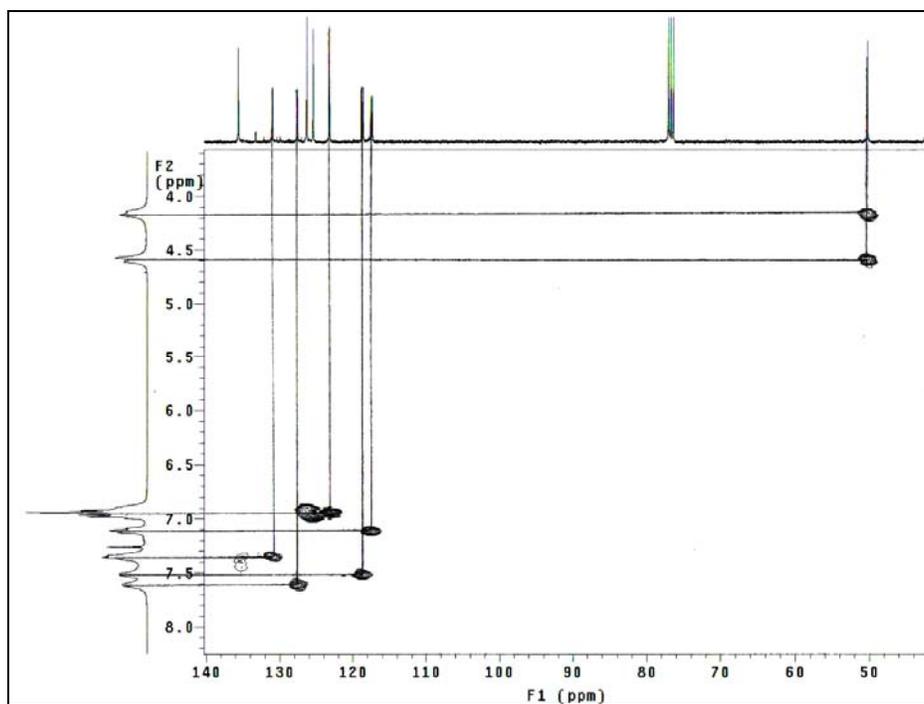


Figura 93. HETCOR (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto ciclopaladado [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)]<sub>2</sub>.

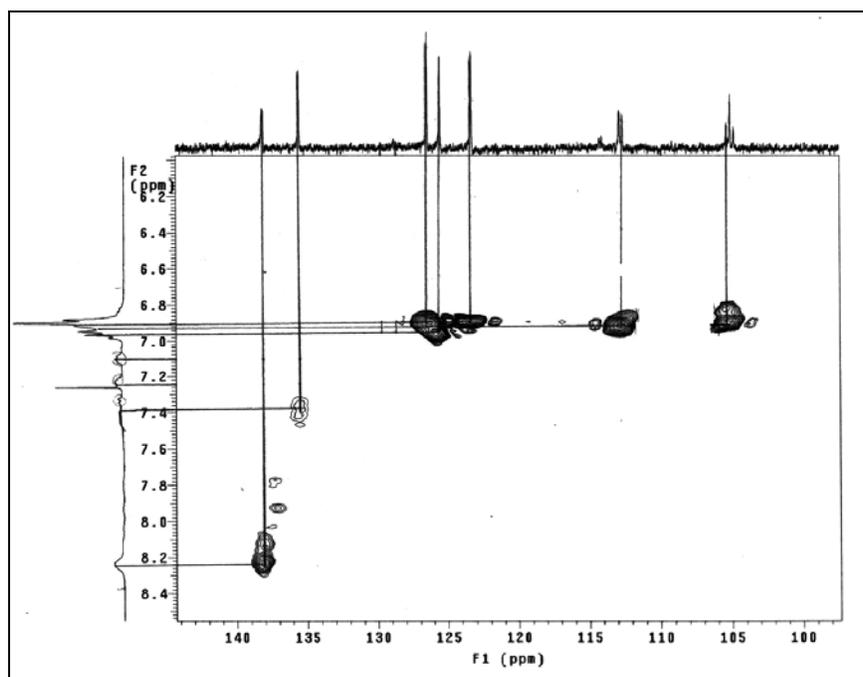


Figura 93. HETCOR (CDCl<sub>3</sub>) del compuesto ciclopaladado [Pd ( $\mu$ -Cl) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F-2,4)]<sub>2</sub>.

### K. Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ de los compuestos ciclopaladados

$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$  y  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$

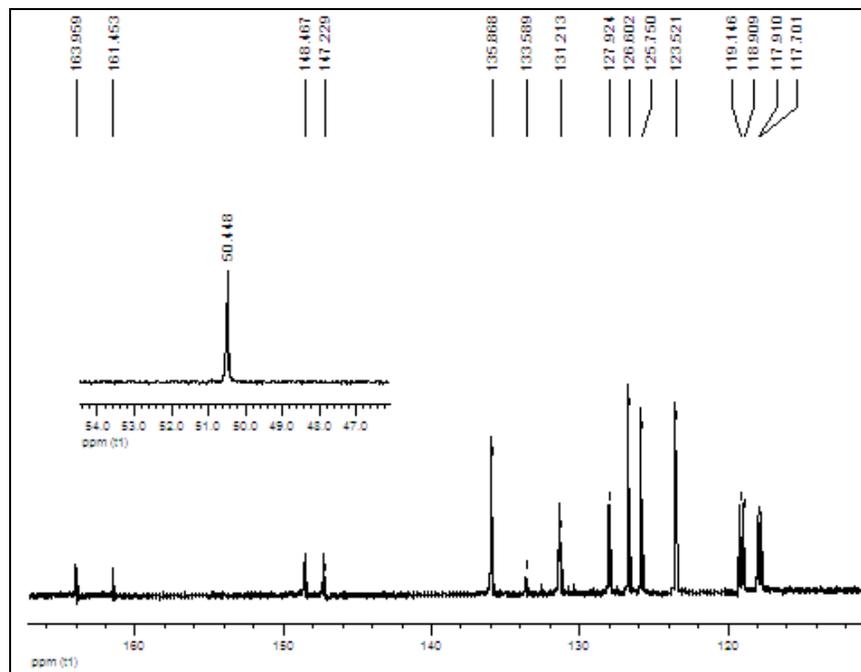


Figura 95. RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$ .

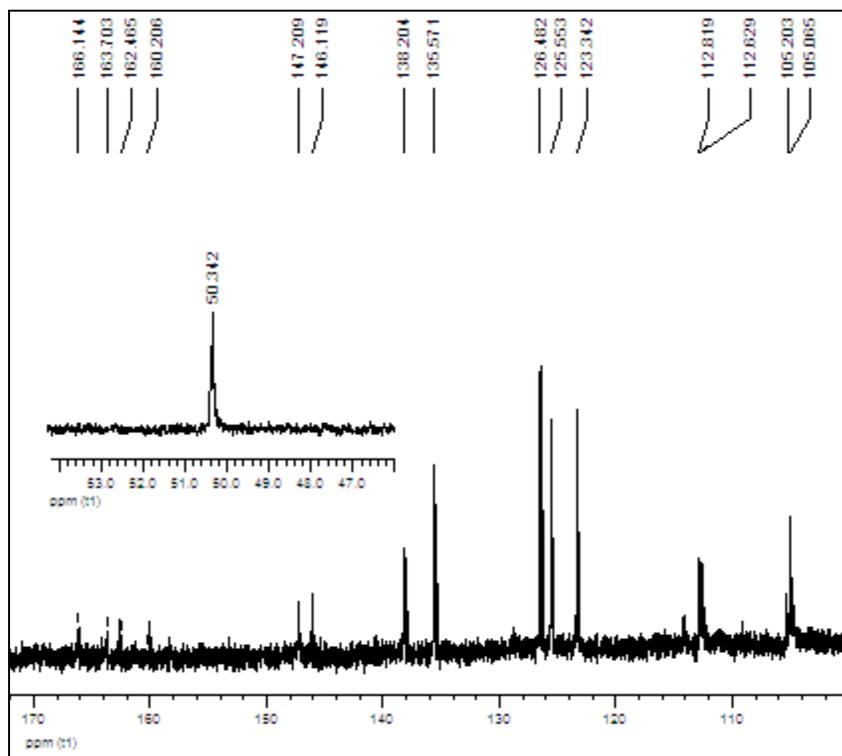


Figura 96. RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$ .

## L. Espectros de RMN $^{19}\text{F}$ de los compuestos ciclopaladados

$[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$  y  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$

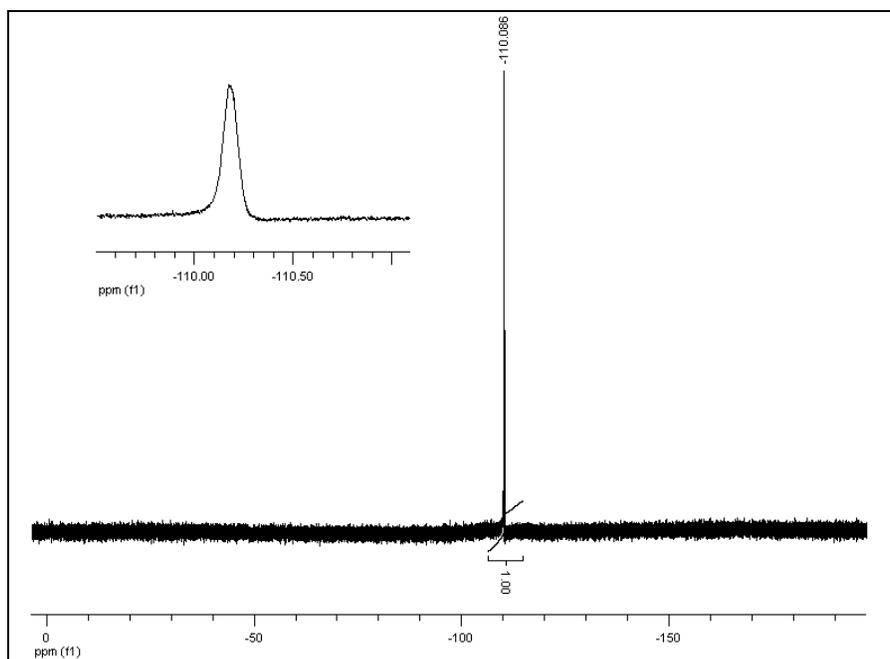


Figura 9. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})]_2$ .

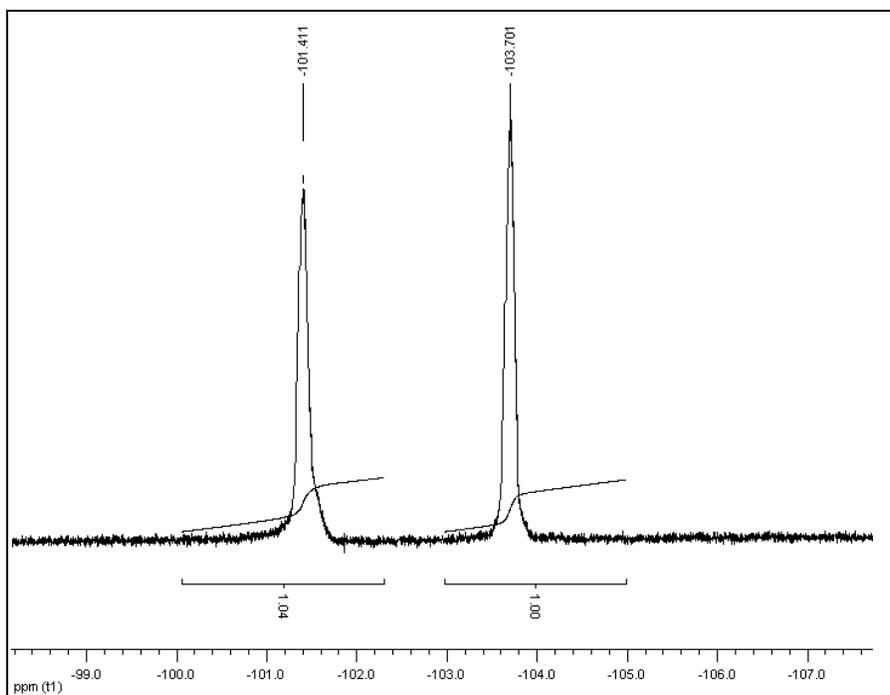


Figura 98. RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_3\text{F-2,4})]_2$ .

**M. Datos cristalográficos del compuesto [Pd ( $\mu$ -OAc) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)]<sub>2</sub>.**

	[Pd ( $\mu$ -OAc) (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4)] <sub>2</sub>
Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> F <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso (g/mol)	765.43
Temperatura (K)	293
Longitud de onda	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unitaria	a: 33.601 (7) Å <sup>o</sup> b: 9.4555 (19) Å <sup>o</sup> c: 28.504 (6) Å <sup>o</sup> $\alpha$ : 90.00 ° $\beta$ : 96.64 (3) ° $\gamma$ : 90.00 °
Volumen	8995(3) Å <sup>3</sup>
Z	12
F (000)	4560
Cristal	Naranja
Intervalos de índices	h min. -39 h max. 35 k min. -10 k max. 11 l min. -31 l max. 33
Reflexiones colectadas	19856
Factor R gt	0.0491
Rw gt	0.1316
Bondad del refinamiento	1.056