



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

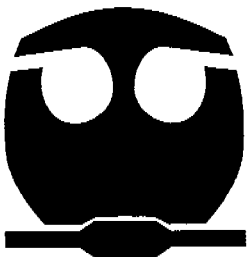
FACULTAD DE QUIMICA

## “EVALUACION CATALITICA DE UN COMPLEJO ORTOPALADADO EN REACCION DE HECK”

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA**  
P R E S E N T A:  
**LAURA ISABEL GUZMAN LOPEZ**

ASESORA: DRA. MARIA DEL CARMEN VIRGILIO ORTEGA ALFARO  
SUPERVISOR TECNICO: JOSE GUADALUPE PEREZ CORTES

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA





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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Laura Guzmán López

FECHA: 15 de Agosto 2007

FIRMA: 

## **Jurado asignado**

**Presidente:** María Luisa García Padilla

**Vocal:** Cecilio Álvarez Toledano

**Secretario:** María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

**Primer Suplente:** José Alfredo Vázquez Martínez

**Segundo Suplente:** Martha Ivonne Berros Espino

**Departamento Química Orgánica, Facultad de Química-UNAM y  
Laboratorio de Inorgánica 4. Departamento de Inorgánica. Instituto  
de Química UNAM**

**ASESORA:** Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

**SUPERVISOR TÉCNICO:** Dr. José Guadalupe López Cortés

**SUSTENTANTE:** Laura Isabel Guzmán López



*ÍNDICE*

---

<b>Índice</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>ii</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>vi</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Antecedentes</b>	<b>2</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>12</b>
<b>Objetivos</b>	<b>13</b>
<b>Resultados</b>	<b>14</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>26</b>
<b>Parte experimental</b>	<b>27</b>
<b>Anexos</b>	<b>34</b>

## AGRADECIMIENTOS

**“Por lo cual estoy seguro de que ni la muerte, ni la vida... ni lo alto, ni lo profundo, ni ninguna otra cosa creada nos podrá separar del amor de Dios...” Romanos 9:38 - 39**

**Querido Dios:** Gracias por tu gran misericordia, gracias porque a través de toda mi vida solo he podido constatar tu grande amor.

**Amadísima Mamá:** Te amo profundamente, gracias por tu esfuerzo, por no darte por vencida, por confiar siempre en Dios, gracias mamita por amarme tanto. Dios te bendiga siempre.

**Amado Padre:** Gracias por tu fortaleza, por tu apoyo, porque hoy eres parte de mi felicidad, le doy muchas gracias a Dios por tu bienestar, tu vida es muy importante para mi papá, te amo.

**Mi pequeña y preciosa hermanita:** Eres mi mejor amiga, eres mi más grande confidente, eres una enorme bendición para mi, te amo Karlita.

**Hermanito adorado:** Siempre te he amado, aunque no siempre lo demuestro. Gracias por superar lo insuperable, por tu fidelidad y tus grandes enseñanzas, que Dios te bendiga siempre al igual que a tu bella familia.

**A mi demás familia, mis tías, mis tíos, mis primos, mis abuelitos:** Los quiero muchísimo, les agradezco su tiempo, su confianza, su amor, les agradezco el que sean grandes pilares en mi vida.

**Querido amigo Juan Manuel:** Gracias a Dios por tu entrega, por tu corazón, por ese tiempo tan precioso, porque tus oraciones no me han dejado caer, gracias por enseñarme a vivir feliz. Dios te bendiga.

**Blanka, Sandra, Niza, Jean, Karlito, Caro, Virigin, Rod, Jesús y Luis Fer:** Gracias por ser mis amigos durante tanto tiempo, gracias por su confianza, por su bella vida, por estar en todo momento, los quiero muchísimo amigos de mi alma.

**Mitzi, Sofy, Fabi, Montse, Doris, Nahúm, Oliver, Male, Perla, Adriana, Ramón, Oscar, Simón, Fernando, Arlene, Marely... entre muchos otros:** Gracias por cada momento que me regalaron, gracias por ayudarme a crecer en mi formación académica, por aceptarme como parte de su equipo, porque si duda alguna su ayuda siempre fue incondicional, los quiero muchísimo. Dios los bendiga.

**Dr. Cecilio Álvarez:** Muchas gracias por darme la oportunidad de pertenecer a tan honorable equipo de investigación, le agradezco sus enseñanzas y la confianza que me brindó en todo momento, es para mí un enorme orgullo el haber sido participe de su sabiduría y dedicación, Dios lo bendiga siempre.

**Dra. Carmen Ortega:** Gracias por su paciencia, por su dedicación para conmigo, por enseñarme tantas cosas, por ser una mujer tan valiosa, por brindarme su amistad, la quiero muchísimo, Dios la bendiga enormemente.

## AGRADECIMIENTOS

---

**Dr. José López Cortés:** gracias por enseñarme a controlarme, gracias por toda su paciencia, gracias por cada enseñanza, gracias por regalarme su valioso tiempo y sobre todo gracias por ser un gran amigo para mí.

**A mis grandes compañeros y amigos del Laboratorio de Inorgánica 4:** les agradezco su compañía, su sabiduría, pero sobre todo su amistad, porque el trabajar con ustedes fue algo excepcional.

**Al H. jurado:** les agradezco su tiempo y sus acertados comentarios para la realización de esta tesis.

**Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN211706:** por la beca otorgada al proyecto de investigación del trabajo de tesis de licenciatura.

**A la Q. Eréndida García Ríos** encargada del laboratorio de Infrarrojo, al I.Q. Luis Velasco y al M. en C. Javier Pérez encargados del laboratorio de Espectrometría de Masas, a la M. C. Carmen Márquez Alonso encargada del laboratorio de cromatografía de gases, al M. C. César Ignacio Sandoval Chávez del laboratorio de Resonancia Magnética nuclear del Instituto de Química de la UNAM: muchas gracias por su asistencia técnica.

**A todos mis profesores y laboratoristas de la facultad de química:** No tengo palabras para expresar lo mucho que aprecio su esfuerzo y su dedicación, gracias a su entrega y a su fabuloso trabajo hoy tengo la meta de contribuir al crecimiento de mi país, de ser una mejor ciudadana y sobre todo una excelente profesionalista.

**A la UNAM:** le estoy profundamente agradecida por los conocimientos y habilidades adquiridas en sus aulas, las cuales me permitieron desarrollar de manera satisfactoria mi tesis, gracias, porque pude disfrutar al máximo sus instalaciones y porque es para mí todo un orgullo el ser parte de su comunidad estudiantil, porque no creo que exista una mejor universidad en todo el mundo.

## ABREVIATURAS

<b>BIMPF6</b>	Hexafluoro fosfato de 1-Butil-3-imidazolio
<b>BYPHOS</b>	Bifosfol
<b>D</b>	Señal doble
<b>Dd</b>	Señal doble de doble
<b>DMF</b>	Dimetil Formamida
<b>DPPF</b>	Difenil Fosfino Ferroceno
<b>E.M.</b>	Espectrometría de Masas
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>FAB</b>	Bombardeo de átomos rápidos
<b>HPLC</b>	High Purity Liquid Chromatography
<b>Hz</b>	Hertz
<b>IR</b>	Espectrofotometría de infrarrojo
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>m</b>	Señal múltiple
<b>m/z</b>	Unidades de masa/carga
<b>MAO</b>	Metilaluminoaxano
<b>Me</b>	Metilo
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>NMP</b>	N-metil Pirrolidina
<b>NORPHOS</b>	Trans-biciclo (2,2,1) hept-5-en-2,3-Diilbis-(difenilfosfina)
<b>Pd(AcO)<sub>2</sub></b>	Acetato de Paladio
<b>p.f</b>	Punto de fusión
<b>P.M</b>	Peso molecular
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenil Fosfina
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>S</b>	Señal simple
<b>t</b>	Señal triple o triplete
<b>T</b>	Temperatura
<b>tBu</b>	ter-Butilo
<b>td</b>	Señal triple de dobles
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano



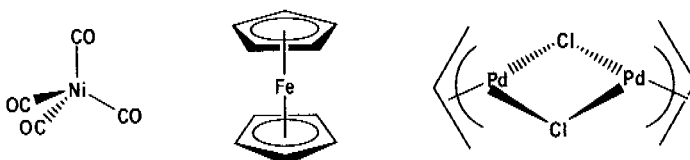
Durante años, los complejos organometálicos han tenido diversas aplicaciones industriales, principalmente llevando a cabo reacciones catalíticas en la producción de polímeros e intermediarios químicos. Probablemente, las reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo, catalizadas por complejos de paladio, se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna. La construcción selectiva de nuevos enlaces carbono-carbono es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor añadido, como en la fabricación de polímeros convencionales y especiales. Estas áreas todavía están en crecimiento y cada año introducen nuevos procesos de producción.<sup>1</sup> Una de las áreas con mayor desarrollo, en donde se aplican este tipo de reacciones es la química medicinal, a través del desarrollo de nuevos fármacos basados en sustratos naturales para enzimas o receptores, ya que, la preparación de este tipo de fármacos de forma convencional involucra una síntesis de 20 pasos o más.

---

<sup>1</sup> Parshall, G. W. and Ittel, S. D., *Homogeneous Catalysis*, Ed. John Wiley, New York, 1992

## ANTECEDENTES

Los complejos organometálicos son aquellas entidades que contienen en su estructura uno o más enlaces carbono-metal, siendo por lo general el metal el que determina la reactividad del complejo (esquema I). Este tipo de complejos pueden llevar a cabo reacciones catalíticas debido a la capacidad del centro metálico de coordinarse casi con cualquier grupo funcional, modificando así la reactividad de la molécula, además las especies reactivas pueden ser estabilizadas y controladas para ser aprovechadas en un proceso productivo.<sup>2</sup>



Esquema I. Ejemplos de compuestos organometálicos

Sin embargo, este tipo de catalizadores pueden presentar algunos problemas en su preparación, su costo, su actividad catalítica, su estabilidad y sensibilidad; además los procesos catalíticos industriales presentan también algunos inconvenientes, por ejemplo:

- La mayoría de los precursores catalíticos y de los ligandos son muy caros, por lo tanto se buscan catalizadores baratos con buena actividad y selectividad.
- La mayoría de los ligandos reportados en la literatura no están comercialmente disponibles o sólo están disponibles en pequeñas cantidades<sup>3</sup>.

### Reacciones de acoplamiento C-C

De manera general, una reacción de acoplamiento C-C se lleva a cabo entre una olefina y un derivado halogenado aromático o vinílico, en presencia de un catalizador de paladio, conduciendo a la formación de un nuevo enlace (Esquema II).<sup>4,5</sup>

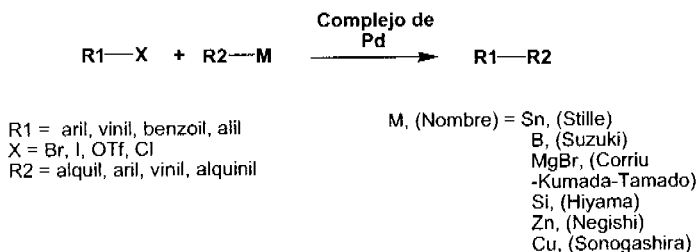
<sup>2</sup> Hegedus, L. D., *Transition Metal in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, 1994

<sup>3</sup> Comils, B. and Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1996

<sup>4</sup> Stanforth S. P. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.

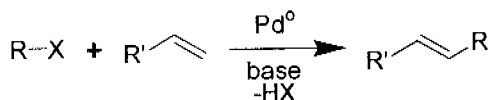
<sup>5</sup> Horn K. A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1317

## ANTECEDENTES



### Esquema II. Reacciones de acoplamiento

Entre las reacciones más utilizadas en síntesis química, destaca la reacción de Heck, la cual es una reacción de acoplamiento entre una olefina y un compuesto aromático que posee un sustituyente apropiado, generalmente un halógeno, esta reacción procede en presencia de una base y es catalizada por una fuente de paladio,<sup>6,7,8,9</sup> el resultado final de la transformación es la sustitución de un hidrógeno vinílico por un grupo arilo<sup>10,11</sup> (Esquema III).



### Esquema III. Reacción de Heck

La reacción de Heck es muy flexible, debido a la gran diversidad de compuestos aromáticos y de olefinas que actualmente son comerciales, asimismo puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador organopaladado (regularmente usando fosfinas como ligantes). En general, las materias primas cuentan con las siguientes características:

- El halogenuro puede ser de tipo arílico o vinílico
- El alqueno debe ser deficiente de electrones y tener al menos un protón, un sustrato típico, es el acrilato de metilo.

<sup>6</sup> Meijere A. and Meyer F. E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379-2411

<sup>7</sup> Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.

<sup>8</sup> Ohff M., Ohff A., Milstein D. *Chem. Commun.* **1999**, 357.

<sup>9</sup> Herrmann W. A., Brossmer C. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357

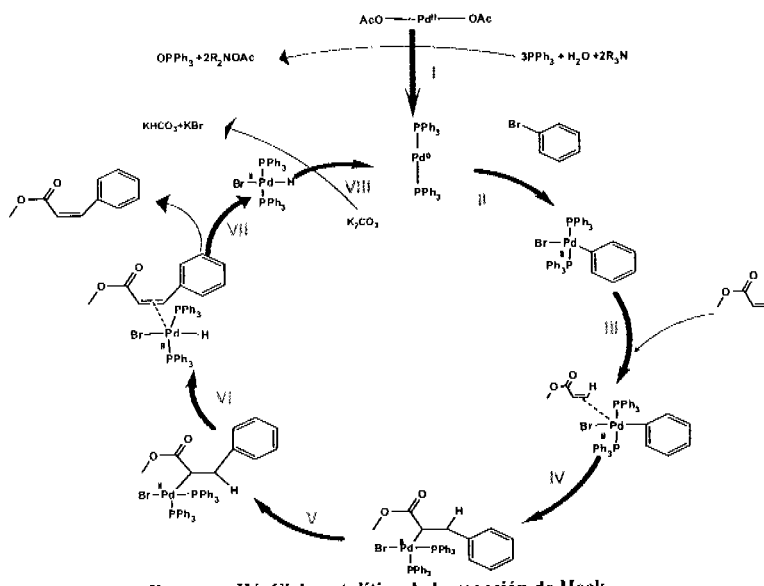
<sup>10</sup> Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 581

<sup>11</sup> R. F., Nolley, Jr., *J. P. J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322

## ANTECEDENTES

De acuerdo con lo reportado en la literatura, la tetraquitrifenilfosfina de paladio (0), el cloruro de paladio (II) o el acetato de paladio (II), son los sistemas catalíticos más utilizados para esta reacción, el ligante comúnmente empleado es la trifenilfosfina y entre las bases más comunes, encontramos a la trietilamina, al carbonato de potasio y al acetato de sodio.<sup>2,12,13</sup>

Para explicar la reacción de Heck, se ha propuesto un ciclo catalítico que implica sucesivamente la adición oxidativa de Ar-X a una especie de paladio (0), la coordinación e inserción del grupo C=C, seguida de una *beta*-eliminación y disociación de Ar-C=C y por último la eliminación reductiva de HX para regenerar la especie de Pd (0). En el esquema IV<sup>14</sup> se muestra un ejemplo en donde se emplea acetato de paladio y trifenilfosfina para generar el catalizador y poder llevar a cabo el acoplamiento tipo Heck.



<sup>12</sup> Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, *27*, 345-390.

<sup>13</sup> Belestskaya, I. P., Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066

<sup>14</sup> Abelman, M. M., Oh, T., Overman, I. E. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4133-4135.

## ANTECEDENTES

**Paso I.** El acetato de paladio (II) es reducido por la trifenilfosfina a *bis*-trifenilfosfina paladio (0) y trifenilfosfina oxidada

**Paso II.** Reacción de adición oxidativa en la cual el paladio se inserta en el enlace C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-bromo.

**Paso III.** El paladio forma un complejo  $\eta^2$  con el alqueno.

**Paso IV.** El alqueno se inserta en el enlace carbono- paladio en un paso de adición *syn*.

**Paso V.** Por medio de la rotación se libera la tensión en el sistema

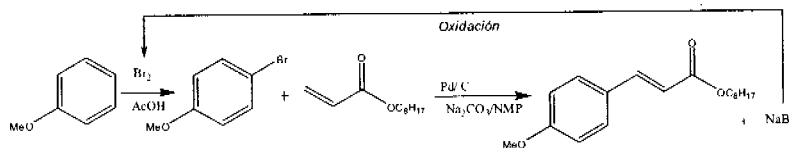
**Paso VI.**  $\beta$ -eliminación de hidrógeno formando un nuevo complejo alqueno-paladio

**Paso VII.** Disociación de la olefina recién formada

**Paso VIII.** El compuesto de paladio (0) es regenerado por una eliminación reductiva de HBr auxiliada por el carbonato de potasio.

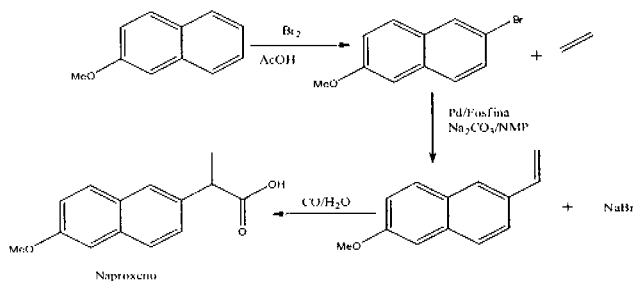
En el curso de la reacción el carbonato es consumido estequiométricamente y el paladio es verdaderamente un catalizador que se utiliza en cantidades mínimas.

En la industria, la reacción de Heck se aplica a muchos procesos de producción, por ejemplo, uno de los bloqueadores solares más comunes el 4-metoxicinamato de octilo, se prepara vía la reacción de Heck (esquema V) y la producción del naproxeno se genera mediante un acoplamiento entre un derivado del bromonaftaleno y el etileno (esquema VI)<sup>15</sup>.



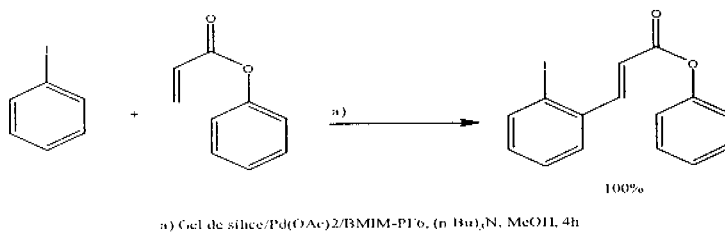
**Esquema V. Proceso del 4-metoxicinamato de octilo**

<sup>15</sup> Blascer II., Indolese A., Schnyder A., *Current science*, **2000**, 78, 1336-1334



**Esquema VI. Síntesis del naproxeno según el proceso de Albemarle**

Recientemente, se han desarrollado aplicaciones en el marco de la química verde, por ejemplo, la utilización de líquidos iónicos,<sup>16</sup> microondas<sup>17</sup> y el soporte de los catalizadores en sustratos inorgánicos. En este sentido Hagiwara<sup>18</sup> y colaboradores lograron fijar el acetato de paladio y el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio o (bmim) en gel de sílice, de esta forma la reacción de acoplamiento procede en agua y el catalizador es recuperable (esquema VII).



**Esquema VII. Ejemplo de reacción de Heck en presencia de un líquido iónico**

Además de las reacciones de Heck clásicas, existen mas variantes en donde aunque el mecanismo es similar el resultado es distinto. Por ejemplo, en la reacción de oxianilación tipo Heck, el sustituyente que posee el átomo de paladio en el intermediario formado antes de la adición *syn*, es desplazado por un grupo hidroxilo y el producto final de la reacción contiene un anillo de dihidrobenzofurano<sup>19</sup> (esquema VIII).

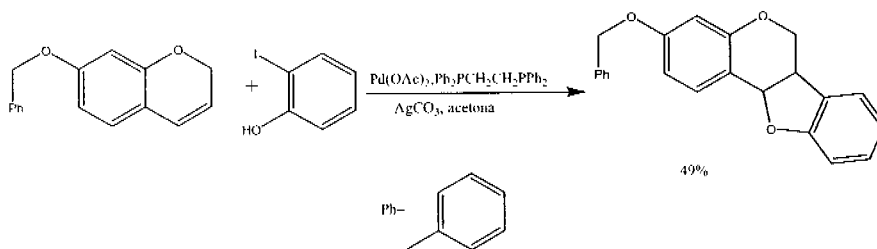
<sup>16</sup> Calo, V., Nacci, A., Monopoli, A., Ieva, E., Cioffi, N., *Org. Lett.*, **2005**, *4*, 617-620.

<sup>17</sup> Arvela, R. K., Leadbeater, N. E., *J. Org. Chem.*, **2005**, *5*, 1786-1790

<sup>18</sup> Hagiwara H., Sugawara Y., Hoshi T., Suzuki T. *Chem. Comm.*, **2005**, *23*, 2942 - 2944

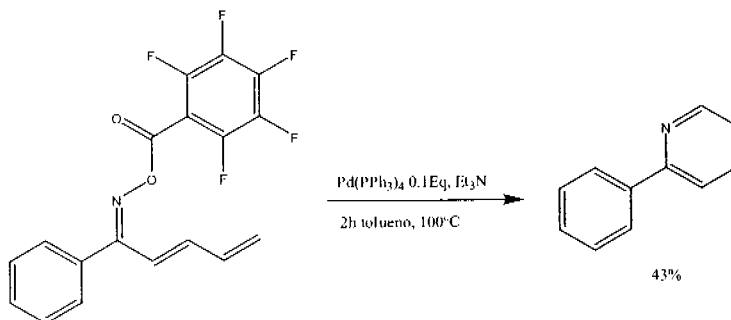
<sup>19</sup> Kiss L., Kurtan T., Antus S., Brunner H. *Arkivoc* **2003**, 69-76

## ANTECEDENTES



Esquema VIII. Reacción de Heck de oxiarilación

Otra variante de esta reacción es conocida como amino-Heck en donde se forma un enlace nitrógeno-carbono (Esquema IX).<sup>20</sup>

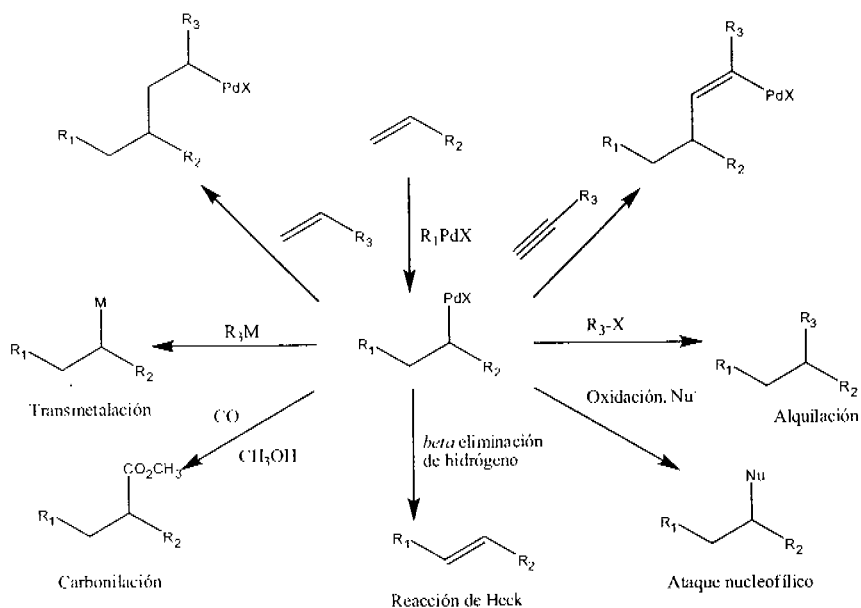


Esquema IX. Ejemplo de reacción de amino- Heck

Por lo tanto, la reacción de acoplamiento tipo Heck se ha vuelto sumamente versátil en cuanto a sus materias primas y condiciones de reacción, existiendo así diferentes vías de reacción que pueden ser factibles cuando la especie inicial Pd-C no sigue la ruta de  $\beta$ -eliminación,<sup>21</sup> tal como se muestra en el esquema X.

<sup>20</sup> Kitamura M., Kudo D., Narasaka K. *Arkivoc* **2005**, 148,162.

<sup>21</sup> Kucera, D. J.; O'Connor, S. J.; Overman, L. E. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5304–5306.



Esquema X. Conjunto de reacciones tipo Heck

Como se ha visto, la mayoría de los catalizadores empleados en las reacciones de tipo Heck son derivados de fosfinas por ejemplo los denominados comercialmente: DPPF, BYPHOS, NORPHOS, debido a la estabilidad que proporcionan éstas al complejo de paladio, sin embargo su precio es elevado, por lo cual el encontrar nuevos catalizadores que sean estables, que tengan buena actividad, selectividad y disminuyan los costos, resulta bastante atractivo.

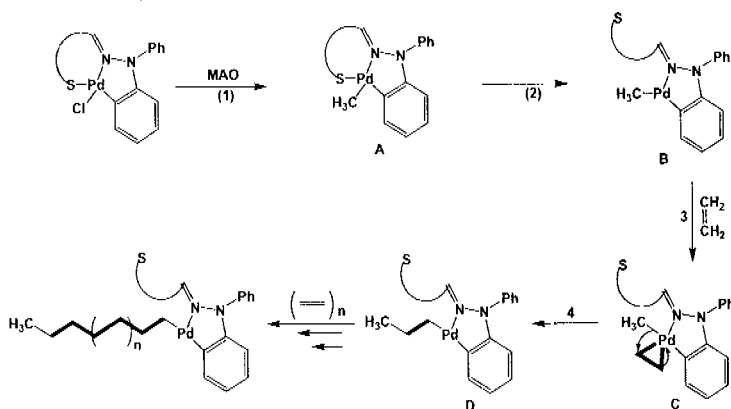
El uso de complejos ortopaladados derivados de ligantes tridentados [C,N,S] en reacciones catalíticas ha sido muy poco estudiado y hasta nuestro conocimiento, sólo se encuentra un ejemplo en la literatura<sup>22</sup> del cual únicamente se menciona su actividad catalítica en reacciones de polimerización de etileno, por lo que es interesante el estudio de estos complejos en reacciones de acoplamiento tipo Heck.

<sup>22</sup> Ortega-Jiménez, F., López-Cortés, J.G., Ortega-Alfaro, M.C., Toscano, A., Penicres, G., Quijada, R., Alvarez, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 454.



## ANTECEDENTES

Tal como se mencionó al inicio de esta tesis, las reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo tienen aplicaciones en la fabricación de polímeros. En nuestro grupo de trabajo se evaluó la actividad de polimerización en el etileno de nuevos complejos de paladio<sup>22</sup>, donde los resultados alcanzados exponen el primer ejemplo de sistemas ortopaladados derivados de ligantes tridentados [C,N,S] activados con metilaluminoxano (MAO) en la polimerización de etileno, los polímeros que se obtienen son lineales y se propone un probable mecanismo para la etapa de propagación a través de la activación de los compuestos ortopaladados por MAO, como se muestra en el esquema XI.

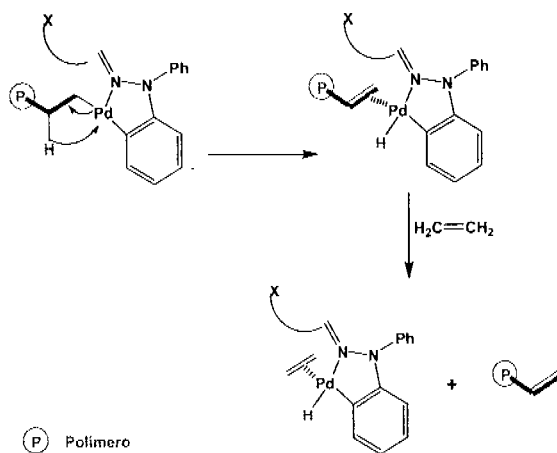


Esquema XI

1. Metilación del complejo ortopaladado mediante una reacción de sustitución nucleofílica de cloro por un metilo generando así la especie A.
2. Ruptura del enlace S-Pd de la especie A para formar el intermediario B.
3. Coordinación del etileno (intermediario C)
4. Reacción de migración-inserción (especie D)

## ANTECEDENTES

También se propuso un mecanismo para la terminación de la cadena, el cual se basó en lo descrito por Cossee<sup>23</sup> que consiste en la transferencia de hidrógenos β del polímero hacia el metal, seguida por un desplazamiento asociativo de la cadena polimérica por el monómero (esquema XII).

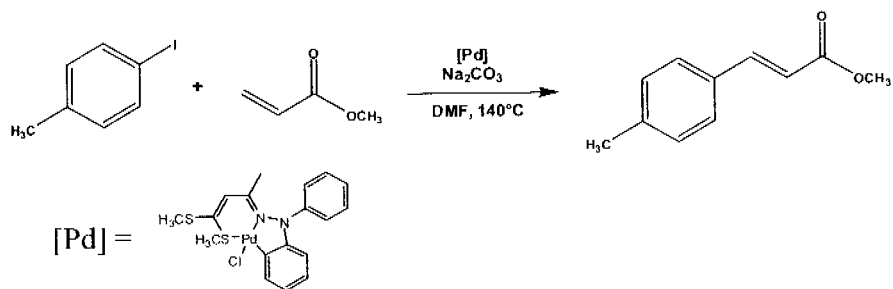


Esquema XIII

De acuerdo con los mecanismos descritos con anterioridad se puede inferir que probablemente el mecanismo de polimerización de los complejos ortopaladados estudiados, sea vía una serie de reacciones consecutivas parecidas al acoplamiento tipo Heck. Por lo anterior, el objetivo de esta tesis es presentar el estudio de la evaluación catalítica del siguiente complejo ortopaladado en la reacción de Heck, utilizando la reacción modelo descrita en el esquema XIII.

<sup>23</sup> Cossee, P. *J. Catal.* 1964, 80

## ANTECEDENTES



Esquema XIII. Reacción modelo tipo Heck

## *HIPÓTESIS*

---

- ❖ Dado que complejos ortopaladados derivados de ligantes tridentados (C,N,S) promueven reacciones de polimerización, es posible que este tipo de compuestos favorezcan reacciones de acoplamiento tipo Heck .

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

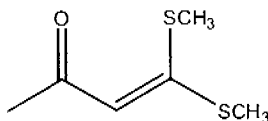
- ❖ Evaluar la actividad catalítica de un nuevo complejo ortopaladado en la reacción de Heck

### OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Sintetizar la *N,N*-difenílhidrazona de la 4,4-*bis* (metilitio)-3-buten-2-ona
- ❖ Sintetizar un complejo ortopaladado a partir de la difenílhidrazona de la 4,4-*bis* (metilitio)-3-buten-2-ona
- ❖ Estudiar la reacción de Heck en diferentes condiciones de reacción
- ❖ Implementar una metodología adecuada para evaluar la actividad catalítica del complejo de paladio en la reacción de Heck.

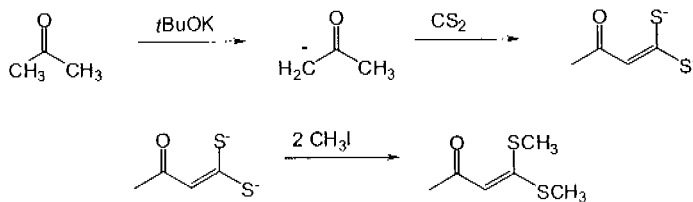
## RESULTADOS

### I. Obtención y caracterización de la 4,4 Bis-(metilitio)-3-buten-2-ona (I)



I

Para la obtención del compuesto I se llevaron a cabo las reacciones descritas en el esquema XIV. El producto se purificó por cromatografía en columna de alúmina obteniendo un sólido amarillo con punto de fusión de 79°C, con un rendimiento de 58% el cual fue caracterizado por técnicas espectroscópicas como IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y EM. Los resultados obtenidos concordaron con lo descrito en la literatura.<sup>24</sup>

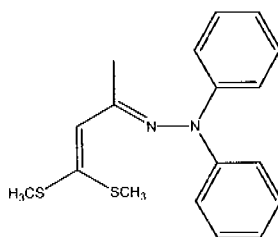


Esquema XIV. Reacciones para la obtención de 4,4 Bis-(metilitio)-3-buten-2-ona

<sup>24</sup> R. Fusco, F. Sannicolò, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 90

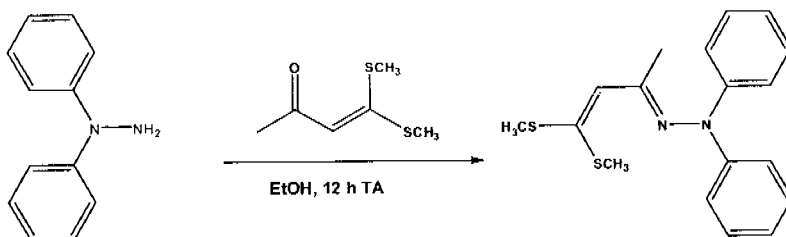
## RESULTADOS

### II. Obtención y caracterización de la difenilhidrazona de la 4,4-bis (metiltilio)-3-buten-2-ona (II)



II

Para obtener el compuesto II se llevó a cabo la reacción descrita en el esquema XV. Este producto, se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, obteniéndose un 52% del compuesto II, el cual fue un sólido amarillo con un punto de fusión de 79°C. Además fue caracterizado por técnicas espectroscópicas como IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y EM y todos los datos concordaron con lo descrito en la literatura.<sup>25</sup>

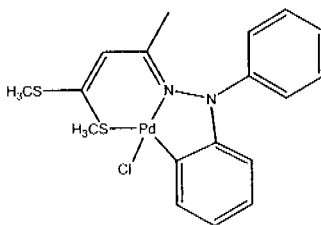


Esquema XV. Esquema de reacción para la obtención de la difenilhidrazona de la 4,4-bis (metiltilio)-3-buten-2-ona

<sup>25</sup> Ortega-Jiménez, F.; López-Cortés, J.G.; Ortega-Alfaro, M.C.; Toscano, A.; Penieres, G.; Quijada, R.; Alvarez, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 454.

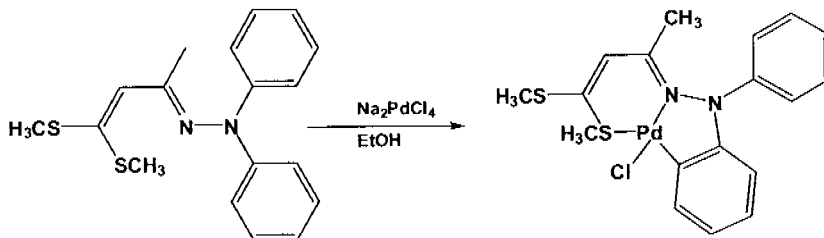
## RESULTADOS

### III. Obtención y caracterización del complejo de paladio (III)



III

La reacción que se llevó a cabo para obtener este compuesto está descrita en el esquema XVI. Este complejo se obtuvo con un 40% de rendimiento, como un sólido naranja, con punto de fusión de 174-176 °C y se caracterizó por técnicas espectroscópicas como IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y EM, confirmando los datos reportados en la referencia 18.



Esquema XVI. Reacción para la obtención del complejo de paladio

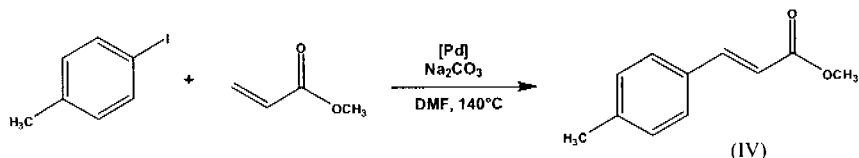
### IV. Resultados de la evaluación de la actividad catalítica del complejo ortopaladado en la reacción de Heck.

#### a) Obtención del producto de acoplamiento

La actividad catalítica del compuesto III fue evaluada en la reacción de Heck utilizando un 2% molar de éste catalizador y empleando como sustratos *p*-yodo-tolueno y acrilato de metilo, bajo las condiciones señaladas en el esquema XVII.



## RESULTADOS



Esquema XVII . Reacción general de acoplamiento tipo Heck

En primera instancia se purificó el producto de acoplamiento (IV) por cromatografía en columna de alúmina, el éster se obtuvo como un sólido blanco, con un punto de fusión de 50-52 °C. Este compuesto fue caracterizado por IR, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y EM.

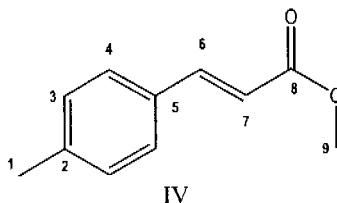
El espectro de infrarrojo para el 3-*p*-(tolil) acrilato de metilo muestra una banda de absorción en 1709 cm<sup>-1</sup> que es asignada a la vibración del doble enlace C=O, se observa otra banda en 1633 cm<sup>-1</sup>, característica del doble enlace C=C; asimismo se puede observar la banda del enlace C-O en 1320 cm<sup>-1</sup> y las bandas debidas al anillo aromático en 1514 cm<sup>-1</sup> y 1439 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de masas para el compuesto IV se observa el ión molecular en 176 m/z el cual se fragmenta por la pérdida del grupo metoxilo formándose el pico base en 145 m/z, esta pérdida es característica en la mayoría de los ésteres orgánicos; posteriormente este fragmento pierde 28 m/z correspondientes a un grupo carbonilo formándose de esta manera el fragmento que se observa en 117 m/z.

Con respecto al espectro de resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H) se observa una señal simple en 2.3 ppm, que integra para 3 protones asignados al grupo metilo unido al anillo aromático (H1); en 3.8 ppm también se observa una señal simple, que integra para tres protones del grupo metilo que está unido al átomo de oxígeno (H9); en 6.4 y 7.7 ppm, encontramos además un sistema AB con una constante de acoplamiento de 15.93 Hz, correspondiente a los hidrógenos vinílicos H6 y H7, la constante de acoplamiento nos indica además que el doble enlace tiene una geometría *trans*; en 7.2 y 7.4 encontramos un sistema AA' BB' con  $J = 7.8$  Hz que integra para los cuatro protones pertenecientes al sistema aromático (H3 y H4), la constante de acoplamiento es característica de un sistema aromático disustituido en posición *para*.

## RESULTADOS

Para el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observa que hacia frecuencias bajas se encuentra el grupo metilo C1 en 21.5 ppm, en 51.6 ppm el metilo del éster C9; a campo alto en 116.8 ppm encontramos la señal del átomo vinílico C6, para el sistema aromático se observan las siguientes señales 128.2, 129.7, 131.7 y 140.8 ppm, asignadas a C3, C4, C2, y C5, respectivamente; en 144.9 ppm, observamos la señal del carbono vinílico  $\alpha$  al grupo carbonilo (C7), por último la señal en 167.7 ppm, se asigna al átomo de carbono del grupo carboxilo C8.



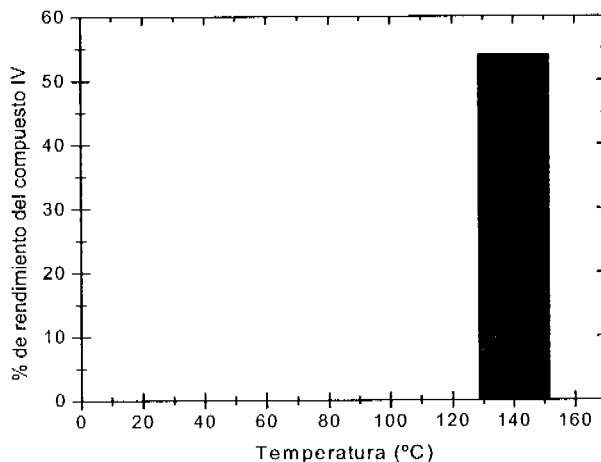
Ya confirmada la obtención de IV en forma pura, este compuesto se utilizó como referencia para evaluar la actividad catalítica de nuestro compuesto ortopaladado a diferentes temperaturas empleando la misma cantidad de catalizador y de sustrato. En la tabla 1 se muestran los datos alcanzados, observando que el mejor resultado se obtiene a una temperatura de 140°C.

**Tabla 1. Dependencia del rendimiento con respecto a la temperatura**

Temperatura	Rendimiento
25°C	0%
80°C	0%
140°C	54.0%

Condiciones de reacción: disolvente DMF (5mL); [Pd] 2%; tiempo 5 horas.

## RESULTADOS



**Gráfica 1. Dependencia del rendimiento del 3-(p-tolil) acrilato de metilo con respecto a la temperatura**

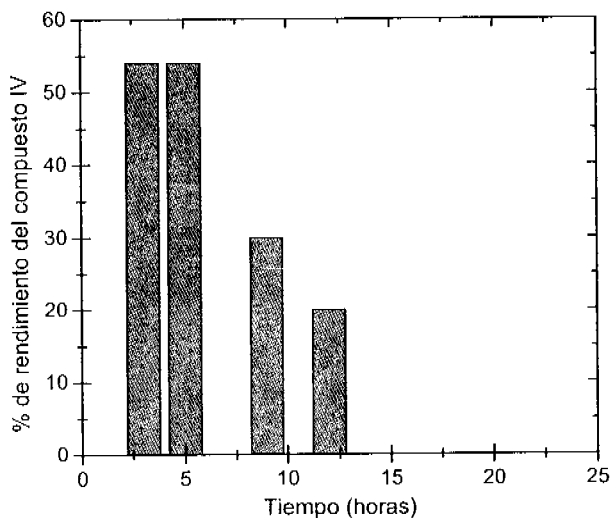
Determinada la temperatura óptima de reacción, se decidió evaluar el tiempo de ésta con el objetivo de encontrar las mejores condiciones catalíticas. Los resultados alcanzados se muestran en la tabla 2 donde se observa que el mejor rendimiento se obtiene en un tiempo de 3 horas y que después de 5 horas el producto de acoplamiento probablemente comienza a descomponerse mediante reacciones laterales, lo cual se ve reflejado en una disminución del rendimiento.

**Tabla 2. Dependencia del rendimiento con respecto al tiempo.**

Tiempo (horas)	Rendimiento
24	0%
12	20%
9	30%
5	54.0%
3	54.0%

Condiciones de reacción: disolvente DMF (5mL); [Pd] 2%; temperatura 140°C.

## RESULTADOS



**Gráfica 2. Dependencia del rendimiento del 3-(p-tolil) acrilato de metilo con respecto al tiempo**

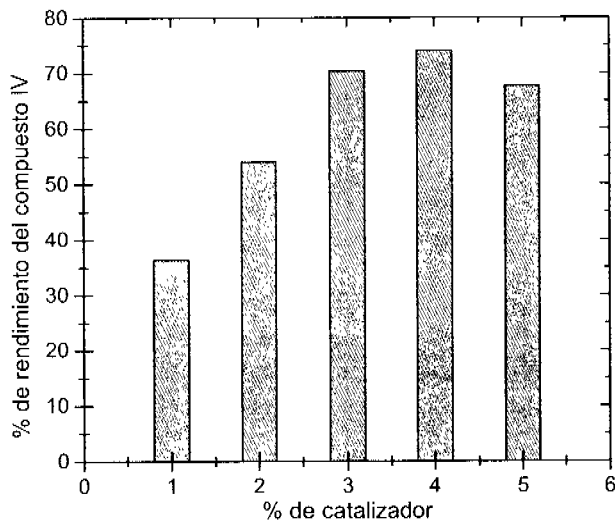
Una vez encontradas las condiciones óptimas en cuanto a tiempo y temperatura, se realizó un barrido con diferentes porcentajes de catalizador. En la tabla 3 se muestran los datos alcanzados, observándose que utilizando un 4% de catalizador se obtiene el mejor rendimiento del producto de acoplamiento y cabe mencionar que cuando se realizó una prueba en ausencia de catalizador la reacción no procede; adicionalmente al emplear un 5% de catalizador el rendimiento disminuye lo que puede estar asociado a la formación de otros productos, los cuales se observan por cromatografía en capa fina, pero al ser cantidades trazas no pudieron ser caracterizados.

## RESULTADOS

Tabla 3. Dependencia del rendimiento con respecto al por ciento de catalizador

Por ciento de catalizador	Rendimiento
0	0
1	36.4 %
2	54.0%
3	70.4%
4	74.0%
5	67.7%

Condiciones de reacción: disolvente DMF (5mL); tiempo 3 horas; temperatura 140°C.

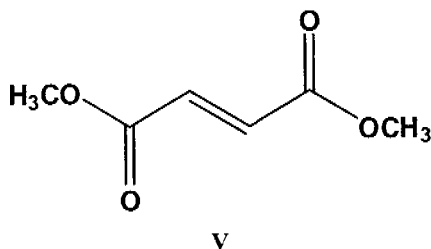


Gráfica 3. Dependencia del rendimiento del 3-(p-tolil) acrilato de metilo con respecto al por ciento de catalizador.

## RESULTADOS

### b) Estudio de la actividad catalítica por cromatografía de gases

Con el objetivo de simplificar la metodología de la evaluación catalítica del complejo ortopaladado, se implementó un análisis cuantitativo mediante la técnica de cromatografía de gases usando una curva de calibración con estándar interno, el estándar interno utilizado fue el fumarato de dimetilo (V), el cual se seleccionó por tener un punto de ebullición apropiado y tener características estructurales similares al producto de acoplamiento. El disolvente utilizado para preparar las soluciones fue tetracloruro de carbono grado HPLC.



Para la construcción de la curva de calibración se prepararon 10 mL de diferentes soluciones estándar de 3- *p*- (tolil) acrilato de metilo (de acuerdo con las concentraciones explícitas en la tabla 4) y en todos los casos, 10 mg de fumarato de dimetilo (V) por mL de tetracloruro de carbono. De cada uno de los estándares se inyectaron 0.5  $\mu$ L y esta operación se realizó por triplicado.

Establecida la curva de calibración se decidió probar la reacción bajo las condiciones que ofrecían un mejor rendimiento de producto de acoplamiento puro aislado y purificado por cromatografía en columna de gel de sílice (74.0%). Por cromatografía de gases se observó un porcentaje de conversión de 75.5%.

## RESULTADOS

Tabla 4. Curva de calibración para cuantificar la cantidad de 3-(*p*-tolil) acrilato de metilo (IV).

Cantidad en mg de IV por mL de tetracloruro de Carbono	$A_{IV} / A_V$	$P[A_{IV} / A_V]$
3 mg	0.306215946	0.318835355
	0.313609842	
	0.337141311	
6 mg	0.774211267	0.760865894
	0.745224814	
	0.763945993	
9 mg	1.115947764	1.105551275
	1.091514723	
	1.101949159	
12 mg	1.454882132	1.452032937
	1.390990508	
	1.542532665	
15 mg	1.807052237	1.796416701
	1.788808761	
	1.796923156	
18 mg	2.174431808	2.176296216
	2.182417486	
	2.169881297	
21 mg	2.496769081	2.511689742
	2.534446195	
	2.509282374	
24 mg	2.869841637	2.886267783
	2.877495275	
	2.892458703	
27 mg	3.297142799	3.319613623
	3.303990389	
	3.339066669	
30 mg	3.754117159	3.709864076
	3.822969401	
	3.671083389	

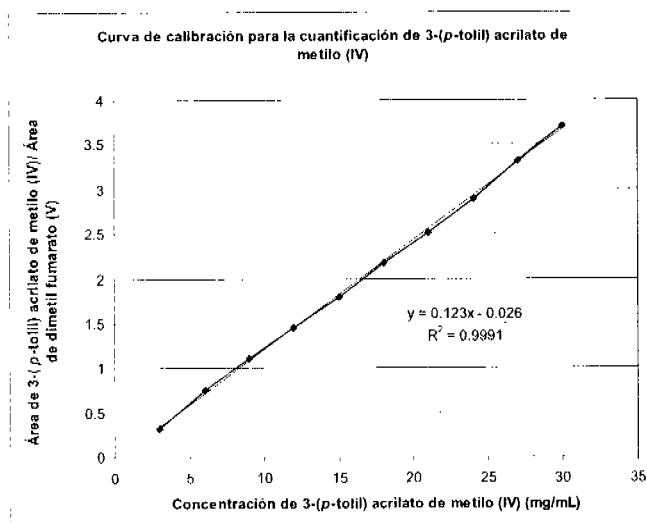
Compuesto IV= 3-(*p*-tolil) acrilato de metilo

Compuesto V= fumarato de dimetilo

$A_{IV} / A_V$  = Área del compuesto IV/Área del compuesto V

$P[A_{IV} / A_V]$  = Promedio de Área del compuesto IV/Área del compuesto V, de las tres determinaciones de cada concentración

## RESULTADOS



**Gráfica 4. Curva de calibración para la cuantificación de 3-(*p*-tolil) acrilato de metilo**

Con este resultado se demuestra la linealidad del el método desarrollado para la evaluación de la catálisis de Heck por cromatografía de gases. Una vez encontradas las condiciones para llevar a cabo la cuantificación del producto de interés, se realizaron diferentes experimentos con el propósito de optimizar las condiciones catalíticas, modificando la naturaleza de la base y el número de equivalentes de acrilato de metilo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5, observándose que la mejor conversión se alcanza cuando se emplea fosfato de potasio como base.

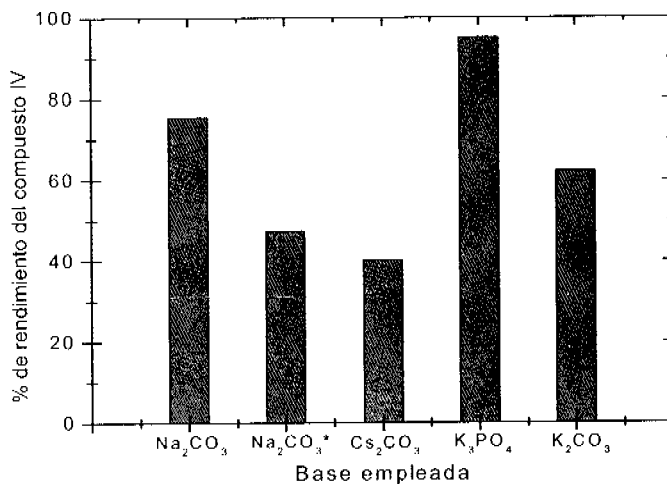
**Tabla 5. Dependencia del rendimiento con respecto a la base empleada**

Base (1.86mmol)	Por ciento de rendimiento
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *	47.5
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40.2
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>95.1</b>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62.2

Condiciones: 2mmol de Acrilato de metilo, 1.6 mmol de *p*-Yodo tolueno 0.066mmol de [Pd] =4% [Pd], en 5 mL de DMF a 140°C/3horas. \*Condiciones: 4 mmol de Acrilato de metilo, 1.6 mmol de *p*-Yodo tolueno, 0.066mmol de [Pd] =4% [Pd], en 5 mL de DMF a 140°C/3horas



## RESULTADOS



**Gráfica 5. Dependencia del rendimiento del 3-(p-tolil) acrilato de metilo con respecto a la base empleada.**

Adicionalmente, se llevó a cabo la reacción de acoplamiento utilizando como catalizador  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$  en presencia de  $\text{PPh}_3$ , empleando las mejores condiciones de reacción con el propósito de comparar los resultados obtenidos en este trabajo, con los obtenidos al utilizar un sistema catalítico convencional, el porcentaje de conversión encontrado en este caso fue de 41.4%, lo que demuestra que la utilización de nuestro sistema catalítico, mejora sustancialmente la utilización de  $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ , al obtener un porcentaje de conversión de 95.1%.

## CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar un derivado de una cetenaditiocetal en buenos rendimientos, a partir del cual se obtuvo el complejo ortopaladado con un rendimiento del 80%.
- El complejo ortopaladado sintetizado demostró tener actividad catalítica en la reacción de Heck, lo cual se comprobó al obtener del compuesto de acoplamiento C-C esperado.
- La mejor actividad catalítica (95%) se obtiene a una temperatura de 140°C, durante 3h, utilizando como base fosfato de potasio y un 4% del complejo ortopaladado.
- El sistema catalítico evaluado en este trabajo, resultó ser más eficiente que el sistema convencional  $\text{Pd}(\text{AcO})_2 / \text{PPh}_3$

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos

Los compuestos grado reactivo utilizados fueron:

- a) Marca Merck-Schuchardt: Difenilhidrazina
- b) Marca Aldrich Chemical Company: Disulfuro de carbono, 1,2-dibromoetano, yoduro de metilo, *bis*(acetonitrilo) dicloro de paladio II, 4-yodo tolueno, *tert*-butóxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, fosfato de potasio, carbonato de potasio y trimetil amina (la cual fue previamente destilada utilizando el aparato Kugelrohr marca Aldrich Chemical Company)
- c) Marca Fluka: Acrilato de metilo

Los disolventes utilizados en las reacciones de catálisis grado HPLC de marca Aldrich Chemical Company fueron:

- a) Tetracloruro de carbono y Diclorometano, los cuales se utilizaron sin algún tratamiento adicional
- b) Dimetilformamida, la cual fue previamente destilada utilizando el aparato Kugelrohr marca Aldrich Chemical Company.
- c) También se utilizó Tetrahidrofurano grado HPLC de marca Burdick & Jackson, el cual fue destilado sobre sodio/benzofenona.

### Equipos

1. Aparato Mel-Temp II empleado en la determinación de puntos de fusión.
2. Espectrofotómetro FT-IR NICOLET MAGNA 750 donde se determinaron los espectros de infrarrojo para los compuestos, utilizando la técnica en pastilla.

Espectrómetro JEOL ECLIPSE+300, utilizado para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear de 300 MHz, el disolvente empleado fue cloroformo deuterado con tetrametilsilano como referencia interna. Cabe destacar que los desplazamientos químicos se encuentran en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están dadas en Hertz (Hz). Las señales obtenidas de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , se encuentran indicadas como señal simple (s), señal doble, (d), señal triple (t), señal doble de doble (dd), señal triple de dobles (td) y señal múltiple (m).

## PARTIE EXPERIMENTAL

3. Espectrómetro JEOL-AX505 HA, empleado en la espectrometría de masas de impacto electrónico y FAB<sup>+</sup>, donde los valores de las señales están expresadas en unidades de masa carga ( $m/z$ ) seguidas de la intensidad relativa con respecto al 100% del pico base.
4. Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard 5890, utilizado para la determinación de cromatogramas, donde se empleó una columna capilar Hewlett Packard 5 (fase estacionaria reticulada al 5% de siloxano) de 25 m x 0.20 mm x 0.33  $\mu\text{m}$ .

### Condiciones experimentales del cromatógrafo de gases

Condiciones	
Temperatura del Inyector	280 °C
Temperatura del Detector	250 °C
Temperatura del Horno	280°C
Gas acarreador	Hidrógeno
Flujo de Nitrógeno	37.5 mL/min
Flujo de Aire	45.39 mL/min
Flujo de Hidrógeno	39.8 mL/min

### Tiempos de retención de los compuestos de interés

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Tetracloruro de carbono	2.075
DMF	3.710
Dimetil fumarato (Estándar interno)	8.535 y 9.140
4-yodo tolueno	10.148
Acrilato de metilo	11.090
3-( <i>p</i> -tolil) acrilato de metilo	13.408

Para calcular el por ciento de rendimiento del producto de acoplamiento en la reacción se inyectan 0.5  $\mu\text{L}$  de una solución proveniente del matraz M2, la cual se obtiene de la siguiente manera:

El crudo de reacción de acoplamiento se filtra por una columna de celita, y se eluye con diclorometano grado reactivo. El filtrado obtenido se evapora a presión reducida.

## PARTE EXPERIMENTAL

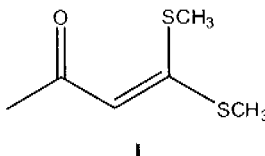
Una vez concentrado y libre de sales, el crudo de reacción se redissuelve con  $\text{CCl}_4$ , se trasvasa a un matraz volumétrico de 10 mL y se afora con tetracloruro de carbono (M1). Posteriormente se toman 2 mL del contenido de M1 con una pipeta volumétrica y se depositan en un matraz aforado de 5 mL (M2) que contiene 50 mg de dimetil fumarato y se afora con tetracloruro de carbono.

## METODOLOGÍA

### 1. Síntesis, obtención y purificación del complejo ortopaladado.

Esta síntesis se basó en una metodología previamente reportada.<sup>26</sup>

#### a) Síntesis de 4,4 Bis-(metiltilio)-3-buten-2-ona (I).<sup>27</sup>



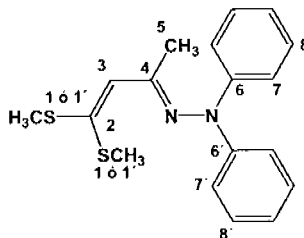
Se prepara una suspensión bajo atmósfera inerte, con 0.0273 mol de *tert*-butóxido de potasio en 40 mL de THF y posteriormente se adiciona acetona (0.0137 mol) junto con disulfuro de carbono (0.0145 mol) disueltos en 2 mL de THF a 0 °C. Terminada la adición se deja en reposo por 45 minutos a 0 °C, para después alquilarlo con 0.0273 mol de yodo metano. La reacción se dejó en agitación, bajo atmósfera de nitrógeno durante 18 horas y después se lleva a cabo una extracción con 30 mL de agua y 10 mL de diclorometano. El producto se purificó por cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo (95:5). El sólido blanco obtenido fue caracterizado por técnicas espectroscópicas como IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y EM.

<sup>26</sup> Ortega-Jiménez, F.; López-Cortés, J.G.; Ortega-Alfaro, M.C.; Toscano, A.; Penieres, G.; Quijada, R.; Alvarez, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 454.

<sup>27</sup> R. Fusco, F. Sannicoló. *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 90

*PARTE EXPERIMENTAL*

b) Síntesis de difenilhidrazona de la 4,4-bis (metilitio)-3-buten-2-ona (II)



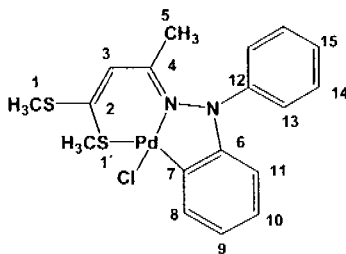
II

En 15 mL de etanol se disolvieron 3.066 mmol del Clorhidrato de difenilhidrazina y por otro lado, en 30 mL de etanol se disolvieron 3.049 mmol de la cetenaditioacetal I. Ambas soluciones se juntaron y se dejaron reaccionar por 12 horas. Pasado este tiempo se destiló el etanol y se llevó a cabo una extracción con diclorometano y se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo (80:20). El producto obtenido fue caracterizado por técnicas espectroscópicas como IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y EM.

**Difenilhidrazona de la 4,4-bis(metilitio)-3-buten-2-ona, [II].**  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ , P.M = 328 g/mol; sólido amarillo; p.f =  $79^\circ\text{C}$ ; 60% de rendimiento. IR ( $\text{CHCl}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ : 1588 (C=N); 1488 (C=C<sub>arom</sub>). E.M. (I.E),  $m/z$  (%): 328 [ $\text{M}^+$ ] (35); 221 [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2$ ] (20); 168 [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{N}$ ] (100); 77 [ $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2$ ] (20). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 1.83 (1H, s, H-5); 2.41 (6H, s, H-1, H-1'); 6.02 (1H, s, H-3); 7.01 (2H, td,  $J=7.44$ , 1.38 Hz, H-9, H-9'); 7.14 (4H, dd,  $J=7.41$ , 1.11 Hz, H-7, H-7'); 7.27 (4H, td,  $J=7.44$ , 1.38 Hz, H-8, H-8'). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 16.7 (C-1), 17.4 (C-1'); 21.2 (C-5); 121.4 (C-3); 121.6 (C-7, C-7'); 122.9 (C-9, C-9'); 129.0 (C-8, C-8'); 144.2 (C-6); 148.4 (C-2); 162.5 (C-4).

*PARTE EXPERIMENTAL*

c) Obtención del complejo de paladio (III)



III

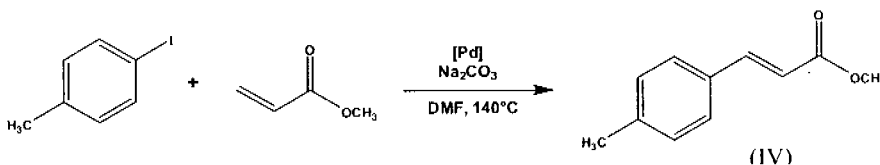
En 10 mL de etanol se disolvieron 0.6098 mmol del compuesto II, posteriormente se adicionaron 0.6192 mmol de tetracloropaladato de sodio y se dejó reaccionando por 18 horas, terminado este tiempo se recuperó el sólido y se purificó por cromatografía en columna de alúmina como fase estacionaria y un gradiente de hexano-diclorometano como fase móvil (50:50), este complejo se caracterizó por técnicas espectroscópicas como IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y EM.

**Cloro-[N'-(1-Metil-3,3-bis-metilsulfanil-aliliden)-N,N-difenilhidrazono-C,N'S]-paladio(II) ó 9H-8b-Cloro-9-fenil-1,4-dimetil-2-metilto-4a,9-diaza-8b-palada-1-tiafluoreno, [III].**  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$ ; P.M = 469 g/mol; sólido rojo; p.f = 174-176 °C<sub>desc</sub>; 80% rendimiento. IR ( $\text{CHCl}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ : 1585 (C=N); 1488 (C=C<sub>arom</sub>). E.M. (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$  (%): 470 [ $\text{M}^+ + 1$ ] (20); 435 [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ] (15); 168 [ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}$ ] (25); 154 [ $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ] (100). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 2.16 (3H, s, H-5); 2.46 (3H, s, H-1'); 3.02 (3H, s, H-1'); 5.96 (1H, s, H-3), 6.85 (2H, m, H-8, H-9); 6.95 (1H, td,  $J=7.44$ , 1.35 Hz, H-10); 7.23 (2H, t,  $J=7.41$  Hz, H-13); 7.35 (1H, t,  $J=7.68$  Hz, H-15); 7.50 (2H, d, H-14); 7.76 (1H, dd,  $J=7.41$ , 1.11 Hz, H-11). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 17.6 (C-1); 21.7 (C-1'); 27.1 (C-5); 113.3 (C-8); 123.4 (C-3); 125.0 (C-14); 125.9 (C-9, C-10); 127.0 (C-13); 129.7 (C-15); 134.8 (C-11); 142.9 (C-12); 144.2 (C-6); 150.1 (C-7); 154.2 (C-2); 161.0 (C-4).

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2. Evaluación de la actividad catalítica del complejo ortopaladado en la reacción de Heck.

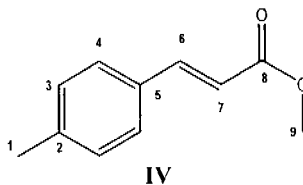
La actividad catalítica del compuesto III fue evaluada en la reacción de Heck, utilizando un 2% de éste y como sustratos *p*-yodo tolueno y acrilato de metilo, bajo las condiciones señaladas en el esquema XVIII.



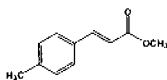
Esquema XVIII. Reacción general de acoplamiento tipo Heck

Se disolvieron 1.683 mmol de *p*-yodo tolueno, 1.868 mmol de carbonato de sodio y 2 mmol de acrilato de metilo en 3 mL de dimetilformamida (DMF), posteriormente se adicionó  $3.348 \times 10^{-3}$  mmol del complejo de paladio disuelto en 1mL de DMF y se dejó reaccionando por 5 horas a temperatura de reflujo, transcurrido este tiempo, se filtró la mezcla reacción por celita y se llevaron a cabo tres extracciones con diclorometano (10 mL) y agua (30 mL). Se recuperó la fase orgánica y se secó con sulfato de sodio anhidro, para después purificarla por cromatografía en columna de alúmina como fase estacionaria y como eluyente hexano. Para evaluar la actividad catalítica en cada caso, se modificaron las condiciones de reacción de acuerdo a los datos incluidos en las tablas correspondientes de la parte de resultados. En el caso específico de Pd(AcO)<sub>2</sub> / PPh<sub>3</sub> se emplearon las siguientes condiciones de reacción: 2mmol de acrilato de metilo, 1.6 mmol de *p*-Yodo tolueno, 1.86mmol de fosfato de potasio, 0.066 mmol de Pd(AcO)<sub>2</sub> PPh<sub>3</sub>, en 5 mL de DMF a 140°C/3horas.





**3-(p-tolil)-trans-acrilato de metilo, [IV].**  $C_{11}H_{12}O_2$ ; P. M =176 g/mol; sólido amarillo; p.f = 50-52 °C. IR ( $CHCl_3$ )  $cm^{-1}$ : 1709 (C=O); 1633 (C=C); 1488 (C=C<sub>arom</sub>); 1319 (C-O). RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) ppm: 2.3 (3H, s, H-1); 3.8 (3H,s, H-9); 6.4 y 7.7 (sistema AB,  $J=15.93$  Hz, 2H, H-6, H-7); 7.2 y 7.4( sistema AA'BB',  $J=7.8$ Hz, 4H, H-3,H-4). RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ ) ppm: 21.5 (C-1); 51.7 (C-9); 116.8 (C-6); 128.2 (C-3); 129.7 (C-4); 131.7 (C-2); 140.8 (C5); 144.9 (C-7); 167.7 (C-8).

3-(*p*-tolil) acrilato de metilo

## ESPECTRO DE INFRARROJO

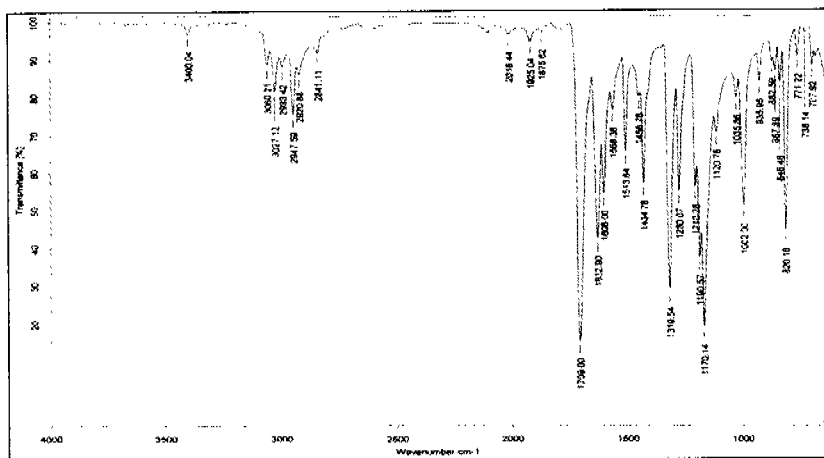
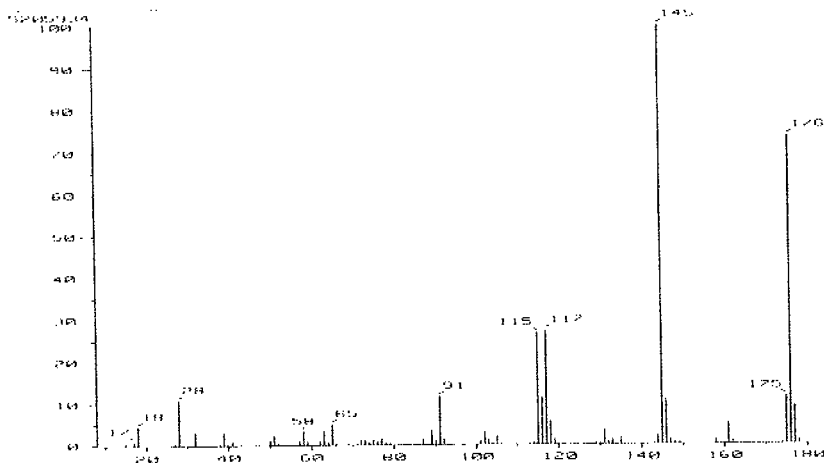
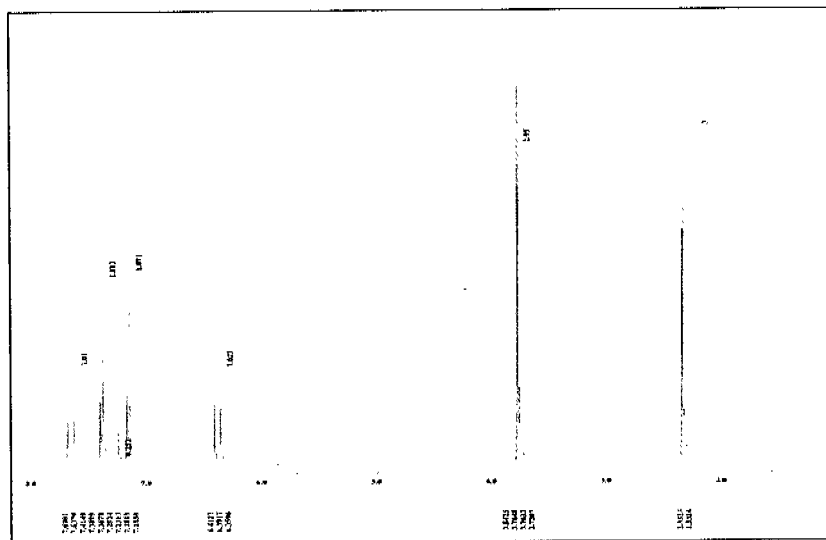
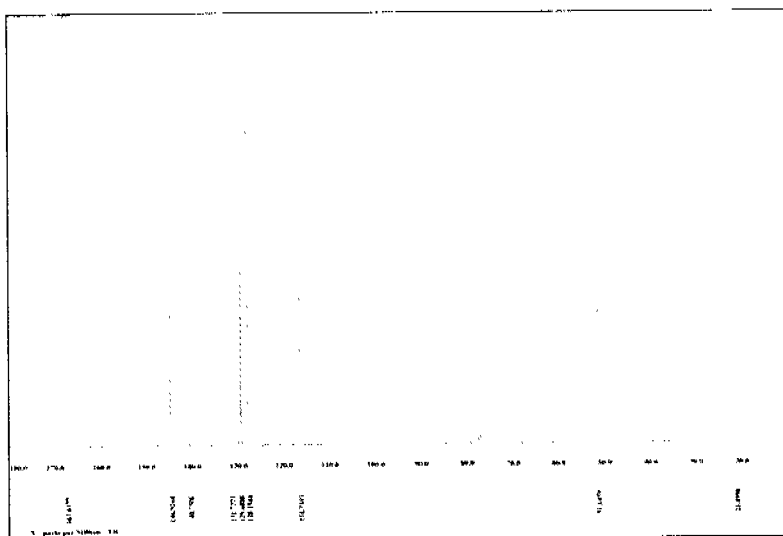


Figura 1. Espectro de infrarrojo (KBr) para el producto de acoplamiento (IV)

## ESPECTRO DE MASAS

Figura 2. Espectro de masas (IE) del producto de acoplamiento 3-(*p*-tolil) acrilato de metilo.

ESPECTRO DE RMN de  $^1\text{H}$ Figura 3. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para el compuesto IVESPECTRO DE RMN de  $^{13}\text{C}$ Figura 4. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para el compuesto IV