



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**“COMPUESTOS CICLOPALADADOS, MONO Y DINUCLEARES, CON LIGANTES
FLUOROAZUFRADOS TIPO PINZA (SCS-R_F)”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. EN C. RUY FERNANDO CERVANTES DÍAZ DE GUZMÁN



TUTOR: Dr. Hugo Torrens Miquel

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Vocal: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Vocal: Dr. Pankaj Sharma

Vocal: Dr. Herbert Höpfl Bachner

Secretario: Dr. David Morales Morales

Sustentante: M. en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán

Tutor: Dr. Hugo Torrens Miquel

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 209

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

XXXVIII Congreso Mexicano de Química

Ligantes Fluoroazufrados Tipo Pinza 2,6-C₆H₄(CH₂SR_f)₂ Diseñados para la Síntesis de Complejos Organometálicos

Sandra Castillejos, Ruy Cervantes y Hugo Torrens

21 al 25 de septiembre 2003. Ixtapa, Guerrero.

XXXVI International Conference on Coordination Chemistry

Direct bis-Cyclometalation Based on Fluorosulfur Pincer Type Ligands

Ruy Cervantes y Hugo Torrens

18 a 23 de julio 2004. Mérida, Yucatán.

II Encuentro de Química Inorgánica

Litiación de Ligantes Fluoroazufrados Tipo Pinza SCS y sus Compuestos Ciclopaladados

Ruy Cervantes, Víctor Manuel Gutiérrez y Hugo Torrens

23 y 24 de junio de 2005. Pachuca, Hidalgo.

XL Congreso Mexicano de Química

Compuestos Dinucleares Ciclopaladados Tipo Pinza Puenteados por Ligantes Nitrogenados

Ruy Cervantes y Hugo Torrens

25 al 29 de septiembre 2005. Morelia, Michoacán.

XXXVII International Conference on Coordination Chemistry

Binuclear Fluorosulfur SCS Pincer Type Complexes Bridged by Nitrogen Donor Ligands

Ruy Cervantes y Hugo Torrens

13 al 18 de agosto 2006. Ciudad del Cabo, Sudáfrica.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado la oportunidad de ser parte de una gran institución educativa líder en diversas áreas del conocimiento tanto en América Latina como en el ámbito internacional.

A la Facultad de Química por haber sido mi casa durante 16 años y a la cual le debo mi formación profesional a nivel licenciatura, posgrado y también como académico.

Al Dr. Hugo Torrens por ser tutor, maestro, guía y amigo a lo largo de todos estos años... gracias Hugo por las risas y los llantos.

Al Comité Tutelar, formado por el Dr. Herbert Höpfl y el Dr. Jesús Valdés, por la discusión, el análisis, las sugerencias y las críticas siempre con el mejor ánimo y disposición para mejorar el proyecto.

A los miembros del jurado por su tiempo, sugerencias y observaciones para mejorar este trabajo.

Al Dr. Jorge Tiburcio por los refinamientos de las estructuras cristalinas y por su apoyo durante los últimos meses para que este trabajo llegue a buen término.

Al Dr. Víctor Manuel Gutiérrez por su asesoramiento en la síntesis de los ligantes pinza funcionalizados durante su estancia postdoctoral en nuestro grupo de trabajo.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química por los análisis realizados.

A la DGAPA-UNAM IN119305-3 y al CONACyT 44494-Q por el financiamiento para el desarrollo del proyecto.

A la beca doctoral otorgada por el CONACyT con número de registro 162774.

A mi familia: Paola, Rosario, Jorge Manuel, Jorge Miguel, Adriana, David, Daniela y Ángeles. Sin ustedes simplemente no estaría aquí.

*A tí Mamá, por los últimos 35 años... a tí Papá, por tu sueño...
A tí Bonita, por dejarme vivir en tu corazón... a tí Ohana, por nuestro futuro juntos...*

ÍNDICE

Resumen	<i>i</i>
Abstract	<i>iii</i>
I. Introducción	1
II. Antecedentes	3
1. Métodos de obtención de sistemas pinza	5
1.1. Ciclometalación directa	5
1.2. Adición oxidantes	8
1.3. Transmetalación	9
1.4. Transciclometalación	11
2. Propiedades de los compuestos pinza	13
2.1. Estabilidad	13
2.2. Propiedades nucleofílicas	15
3. Sistemas pinza como bloques de construcción en sistemas de autoensamble	19
4. Sistemas pinza fluorados	26
4.1. Compuestos pinza con enlaces σ M-C _F	27
4.2. Compuestos con sustituyentes fluorados en el ligante pinza	28
III. Objetivos	35

IV. Compuestos ciclopaladados tipo pinza con ligantes fluoroazufrados	37
1. Ligantes pinza fluoroazufrados	37
1.1. Síntesis	37
1.2. Caracterización	40
2. Compuestos pinza ciclopaladados mononucleares con ligantes pinza fluoroazufrados	51
2.1. Síntesis	51
2.2. Caracterización	53
V. Compuestos ciclopaladados dinucleares tipo pinza con ligantes fluoroazufrados	67
1. Compuestos pinza dinucleares	67
1.1. Compuestos dinucleares puenteados por pirazina y 4,4'-bipiridina	68
1.2. Compuesto dinuclear puenteado por 1,4-dicianobenceno	80
1.3. Compuesto dinuclear puenteado por tetrametiletilendiamina	85
VI. Funcionalización de ligantes pinza fluoroazufrados y sus correspondientes compuestos ciclopaladados	94
1. Ligantes pinza fluoroazufrados modificados estéricamente	94
1.1. Síntesis	94
1.2. Caracterización	95
2. Compuestos pinza ciclopaladados con los ligantes funcionalizados	103
2.1. Síntesis	103
2.2. Caracterización	104
VII. Conclusiones	108
Apéndice A. Procedimiento Experimental	111
A1. Generalidades	111
A2. Análisis	111
A3. Materias primas	112
A4. Síntesis de los ligantes (L3 - L5)	112
A5. Síntesis de los compuestos ciclopaladados mononucleares (1 - 3)	114
A6. Síntesis de los compuestos ciclopaladados dinucleares (4 - 7)	117
A7. Síntesis de los ligantes pinza modificados estéricamente (L6 - L8)	121
A8. Síntesis de los compuestos ciclopaladados con los ligantes pinza modificados estéricamente (8 - 10)	123
Apéndice B. Artículos publicados	126
B1. <i>Synthesis</i> 2003 , 10, 1565 - 1568	126
B2. <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> 2006 , 1076-1083	126

RESUMEN

Mediante una reacción de metátesis entre diferentes fluorotiolatos de plomo polifluorados y 1,3-bis(bromometil)benceno se sintetizó una nueva familia de compuestos fluoroazufrados tipo pinza SCS-R_f con fórmula general C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆F₅ **L1**, C₆HF₄-4 **L2**, C₆H₄F-2 **L3**, C₆H₄F-3 **L4** y C₆H₄F-4 **L5**). Se varió la electronegatividad del sustituyente del átomo donador azufre para ser evaluados como posibles ligantes tridentados monoaniónicos en la síntesis de compuestos ciclopaladados tipo pinza. Para ello se utilizó el método de ciclometalación directa por activación del enlace C-H *orto,orto* del anillo aromático central del ligante pinza correspondiente utilizando como precursor de paladio(II) al compuesto *bis*-acetnitrilodicluro paladio(II).

Los resultados obtenidos muestran que, bajo las mismas condiciones experimentales, la ciclopaladación ocurre de manera exitosa con los ligantes C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆H₄F-2 **L3**, C₆H₄F-3 **L4** y C₆H₄F-4 **L5**) obteniendo los correspondientes compuestos ciclopaladados [Pd(C₆H₃-2,6-(CH₂SR_f)₂)Cl] (R_f = C₆H₄F-2 **1**, C₆H₄F-3 **2** y C₆H₄F-4 **3**) observándose la coordinación tridentada monoaniónica mientras que con los ligantes C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆F₅ **L1** y C₆HF₄-4 **L2**) no se detecta producto de ciclometalación.

El hecho de que los sustituyentes R_f de los ligantes **L1** y **L2** sean más electronegativos que aquellos correspondientes a los ligantes **L3**, **L4** y **L5** provoca que la donación σ del átomo donador azufre se vea disminuida por la acidez de los sustituyentes polifluorados evitando la coordinación al paladio. Así pues, sustituyentes con alto carácter electroattractor (R_f = C₆F₅ y C₆HF₄-4) disminuyen la capacidad coordinante del átomo donador azufre mientras que sustituyentes con menor carácter electroattractor (R_f = C₆H₄F-2, C₆H₄F-3 y C₆H₄F-4) no modifican dicha capacidad y son capaces de llevar a cabo la ciclopaladación directa.

El compuesto ciclopaladado [Pd(C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂)Cl] **3** se utilizó como bloque de construcción de sistemas dinucleares tipo pinza puenteados por diferentes ligantes ditópicos nitrogenados. Los compuestos dinucleares obtenidos presentan fórmula general [(SCS)Pd-*pz*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*pz* = pirazina) **4**, [(SCS)Pd-*bipi*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*bipi* = 4,4'-bipiridina) **5**, [(SCS)Pd-*dcb*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*dcb* = 1,4-dicianobenceno) **6** y [(SCS)Pd-*tmeda*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*tmeda* =

tetrametiletilendiamina) **7** (SCS = {C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂}). La naturaleza química de los ligantes puente entre ambas unidades mononucleares determina el comportamiento del nuevo sistema.

Al utilizar pirazina, un ligante lineal y plano el cual sólo puede formar estructuras en dos dimensiones, como puente entre dos unidades pinza mononucleares se favorece un empaquetamiento compacto en el estado sólido. Las “barras” se acomodan muy cercanas una de otra en la red cristalina impidiendo la formación de cualquier tipo de cavidad. Por otro lado, al utilizar como ligante puente a la tetrametiletilendiamina, un compuesto que puede adoptar múltiples conformaciones en tres dimensiones, se genera una estructura en el estado sólido con un empaquetamiento menos cerrado. En este caso, el compuesto dinuclear adquiere una forma de “zigzag” dejando espacios dentro de la red cristalina los cuales albergan moléculas de disolvente.

Una de las características de los ligantes tipo pinza es que pueden ser modificados químicamente en alguna de sus posiciones bencílicas con el objetivo de: cambiar el impedimento estérico cercano al centro metálico, variar el ángulo interno de los anillos ciclometalados, o bien, alterar la densidad electrónica de sus átomos donadores.

Así pues, se funcionalizaron los ligantes pinza **L3**, **L4** y **L5** introduciendo un grupo metilo en sólo una de las posiciones bencílicas para disminuir la simetría del ligante e inducir un cambio en la capacidad coordinante de uno de los brazos de la pinza. Mediante una reacción de litiación directa de los ligantes pinza C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆H₄F-2 **L3**, C₆H₄F-3 **L4** y C₆H₄F-4 **L5**) con un equivalente de *n*-butillitio y subsecuente intercambio con yoduro de metilo se obtuvieron los ligantes modificados C₆H₄-1-(CH(CH₃)SR_f)-3-(CH₂SR_f) (R_f = C₆H₄F-2 **L6**, C₆H₄F-3 **L7** y C₆H₄F-4 **L8**).

Estos ligantes se evaluaron en la reacción de ciclopaladación directa utilizando el mismo precursor metálico. Los resultados obtenidos muestran evidencia de ciclopaladación obteniéndose los compuestos con fórmula general [PdCl{C₆H₃-2-(CH(CH₃)SC₆H₄F-2)-6-(CH₂SC₆H₄F-2)}] **8**, [PdCl{C₆H₃-2-(CH(CH₃)SC₆H₄F-3)-6-(CH₂SC₆H₄F-3)}] **9** y [PdCl{C₆H₃-2-(CH(CH₃)SC₆H₄F-4)-6-(CH₂SC₆H₄F-4)}] **10**.

El análisis de los resultados obtenidos no es concluyente. En disolución se observa que ambos brazos del ligante pinza funcionalizado se encuentran unidos al centro de paladio de la misma manera que sus análogos no modificados, pero, para poder realmente concluir si el grupo metilo está alterando distancias y ángulos de enlace es necesaria la difracción de rayos-X de cada uno de ellos.

ABSTRACT

Metathesis reaction employing different lead fluorothiulates and 1,3-bis(bromomethyl)benzene afford the corresponding new family of fluorosulfur pincer type compounds SCS-R_f with general formula C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆F₅ **L1**, C₆HF₄-4 **L2**, C₆H₄F-2 **L3**, C₆H₄F-3 **L4** and C₆H₄F-4 **L5**). The group electronegativity of sulfur substituents has been modified for their evaluation as potential tridentated monoanionic ligands in the synthesis of pincer type cyclopalladated complexes. Direct cyclometallation was employed using the complex *bis*-acetonitriledichlorine palladium(II) as the metallic precursor.

The results show that, under the same experimental conditions, cyclopalladation only occurs with ligands C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆H₄F-2 **L3**, C₆H₄F-3 **L4** and C₆H₄F-4 **L5**) producing the corresponding cyclopalladated complexes [Pd(C₆H₃-2,6-(CH₂SR_f)₂)Cl] (R_f = C₆H₄F-2 **1**, C₆H₄F-3 **2** and C₆H₄F-4 **3**) where monoanionic tridentate coordination mode is observed whereas no product of cyclometallation is detected with ligands C₆H₄-1,3-(CH₂SR_f)₂ (R_f = C₆F₅ **L1** and C₆HF₄-4 **L2**).

The fact that substituents R_f of ligands **L1** and **L2** are more electronegative than those of **L3**, **L4** and **L5** induce a modification on the σ donation of the donor sulfur atom produced by the acidity of the polyfluorated substituents avoiding coordination to palladium. Thus, substituents with high electronegativity (R_f = C₆F₅ and C₆HF₄-4) decrease the coordination capacity of sulfur atom whereas substituents with poorer electronegativity R_f = (C₆H₄F-2, C₆H₄F-3 and C₆H₄F-4) don't modify this property and are able to perform direct cyclopalladation reactions.

The cyclopalladated complex [Pd(C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂)Cl] **3** is used as synthon in the construction of dinuclear pincer type systems bridged by different ditopic nitrogenated ligands. These compounds have general formula [(SCS)Pd-*pz*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*pz* = pyrazine) **4**, [(SCS)Pd-*bipi*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*bipi* = 4,4'-bipyridine) **5**, [(SCS)Pd-*dcb*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*dcb* = 1,4-dicyanobenzene) **6** and [(SCS)Pd-*tmeda*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*tmeda* = tetramethylethylenediamine) **7** (SCS = {C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂}). The chemical nature of the bridging ligand between both mononuclear entities determines the behavior of the new system.

When pyrazine, a linear and aromatic ligand which can only form structures in two dimensions, is used as bridge between two mononuclear pincer synthons a compact packing in the solid state is observed. The “molecular rods” are arranged very close one to each other in the crystalline lattice preventing the formation of any kind of cavities. But when tetramethylethylenediamine, a compound that can adopt multiples conformations in three dimensions, is used as bridging ligand, the dinuclear pincer complex generated acquires a “zigzag” conformation inducing the formation of empty spaces in the crystalline lattice which are occupied by solvent molecules.

Pincer type ligands can be chemically modified in any of their two benzylic positions. This functionalization may change the steric hindrance nearby the metal, alter the inner angles in the cyclopalladated rings, or well, modify the electronic density of the donor atoms.

Pincer type ligands **L3**, **L4** and **L5** are functionalized by introduction of a methylene group in one of the benzylic positions changing their symmetry and modifying the coordination capacity of one arm of the pincer ligand. Direct lithiation reaction between pincer ligands $C_6H_4-1,3-(CH_2SR_f)_2$ ($R_f = C_6H_4F-2$ **L3**, C_6H_4F-3 **L4** and C_6H_4F-4 **L5**) with one equivalent of *n*-butyllithium, and subsequent exchange with methyl iodide, generates the modified ligands $C_6H_4-1-(CH(CH_3)SR_f)-3-(CH_2SR_f)$ ($R_f = C_6H_4F-2$ **L6**, C_6H_4F-3 **L7** and C_6H_4F-4 **L8**).

These compounds are evaluated in direct cyclopalladation reaction using the same metallic precursor. Evidence of complete cyclopalladation is observed and compounds of general formula $[PdCl\{C_6H_3-2-(CH(CH_3)SC_6H_4F-2)-6-(CH_2SC_6H_4F-2)\}]$ **8**, $[PdCl\{C_6H_3-2-(CH(CH_3)SC_6H_4F-3)-6-(CH_2SC_6H_4F-3)\}]$ **9** and $[PdCl\{C_6H_3-2-(CH(CH_3)SC_6H_4F-4)-6-(CH_2SC_6H_4F-4)\}]$ **10** are characterized.

The analysis is not conclusive. In solution it can be seen that both arms of the functionalized pincer ligands are bound to palladium in the same way observed for their corresponding non modified analogous, but only a complete analysis of X-ray diffraction of these compounds can determine precisely whether the methyl group is modifying or not the distances and angles in the cyclopalladated compounds.

I. INTRODUCCIÓN

Los sistemas tipo pinza han sido objeto de estudio en diversas áreas de la química durante los últimos 20 años¹ posiblemente debido a su particular estructura — literalmente pareciera que el ligante rodea al centro metálico en forma de pinza — reactividad y la gran versatilidad que presentan.

Particularmente, este trabajo se clasifica dentro del área de la química organometálica. El grupo de investigación donde se desarrolló se ha interesado, a lo largo de los años, en la química de coordinación de fluorotiofenolatos con metales de transición del grupo del platino.² Así pues, combinando ambos intereses se planteó un proyecto enfocado al estudio estructural y en disolución de sistemas pinza de paladio(II) con ligantes fluoroazufrados del tipo SCS-R_f.

En un principio pretendimos construir sistemas pinza que pudieran llevar a cabo movimiento controlado inducido por un estímulo químico externo. Planteamos hipótesis y objetivos, pero la realidad es más fuerte que cualquier fantasía y comprendimos que antes de volar es necesario dominar el digno arte de gatear, así que el proyecto sufrió algunas modificaciones que nos llevaron al entendimiento más fundamental de este tipo de sistemas. Replanteamos los objetivos y comenzamos el viaje a través de la química de las pinzas de paladio..., desde el principio. El camino fue largo, sinuosos, con muchos barrancos y desviaciones. En más de una ocasión llegamos a lo que parecía un callejón sin salida y hubo que regresar en nuestros pasos para retomar la senda. A veces, el desandar lo ya andado consumió parte valiosa de ese tiempo finito que tenemos para llegar al objetivo.

Al final, muchos resultados quedaron fuera. El rompecabezas no está terminado completamente, faltan un par de piezas para poder ver el paisaje completo. Afortunadamente las piezas faltantes no son clave y el espectador logra tener una visión lo suficientemente clara de la imagen. El primer

¹ a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759; c) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, Eds. *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier: Oxford, **2007**; d) T. J. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.

² H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 331.

objetivo quedó lejos, pero podemos contar una historia coherente sobre la química de estos sistemas.

El lector encontrará, a lo largo de este texto, una descripción de las propiedades físicas y químicas de una serie de compuestos pinza. Información sobre su síntesis y la caracterización más básica: análisis elemental, espectroscopia infrarrojo, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y, en algunos casos, estructuras cristalinas. Con todo ello pretendemos dar una explicación científica a su estructura y reactividad y, de ser posible, predecir su comportamiento.

El trabajo se encuentra estructurado como sigue:

Después de dar una breve descripción del sistema en estudio y contextualizarlo con algunos antecedentes reportados en la literatura se discuten los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de una nueva familia de compuestos fluoroazufrados tipo pinza SCS-R_f.

Una vez hecho esto, se presentan los resultados de la evaluación de los ligantes en la reacción de ciclometalación directa. Se encontraron relaciones interesantes entre el carácter electroattractor de los sustituyentes del átomo donador azufre de la pinza y su reactividad en esta reacción. Bajo las mismas condiciones experimentales, la ciclopaladación sólo ocurre con los ligantes que presentan menor carácter electroattractor de los sustituyentes.

Después de caracterizar los compuestos ciclopaladados obtenidos se decidió utilizar uno de ellos como bloque de construcción de sistemas dinucleares puenteados por diferentes ligantes ditópicos nitrogenados. Los resultados obtenidos muestran que es posible sustituir la cuarta posición de coordinación del sistema pinza por aminas bidentadas. El análisis de dos estructuras cristalinas confirma la formación de compuestos dinucleares con pequeñas diferencias. Uno de ellos adopta forma de “barra” con empaquetamiento cerrado sin la posibilidad de formar cavidades en la red, mientras que el otro adquiere una conformación de “zigzag” lo que le permite tener huecos en su estructura para albergar a otro tipo de moléculas.

Por último, se discute lo referente a la funcionalización de los ligantes pinza. La modificación consiste en introducir un grupo alquilo en sólo una de las posiciones bencílicas con el objetivo de modificar el ambiente estérico cercano al centro metálico, o bien, alterar la densidad electrónica de uno de los átomos donadores azufre. Se presentan los resultados obtenidos, tanto de los ligantes modificados como de sus correspondientes compuestos ciclopaladados. La caracterización en disolución indica que esta modificación no es lo suficientemente drástica como para alterar alguno de los parámetros antes citados. El análisis de las estructuras en estado sólido de los compuestos ciclopaladados aportaría la información necesaria para formular una mejor conclusión sobre el tipo de modificación que estaría ocurriendo. Esta es una de las piezas del rompecabezas que hacen falta y, quizá, la más añorada.

Los resultados de este trabajo no pretenden, en lo más mínimo, encontrar el hilo negro, al contrario, el análisis se efectuó con la mayor objetividad posible.

Espero que el lector encuentre algo útil en las páginas subsecuentes y, de no ser así, por lo menos se entretenga viendo los *dibujitos*...

Hasta la próxima...

II. ANTECEDENTES

Los ligantes pinza son especies químicas con un anillo aromático central disustituído en posiciones 1,3. Generalmente estas sustituciones corresponden a grupos fosfina (CH_2PR_2), amina (CH_2NR_2) y tioéter (CH_2SR).

Este arreglo les confiere la posibilidad de comportarse como ligantes tridentados cuando se presentan en su forma monoaniónica con la carga negativa situada en el carbono 2 del anillo aromático central. Se representan mediante la nomenclatura ECE en la cual E es un donador neutro y C el carbono aromático aniónico. En la figura 1 se presenta un esquema general de las distintas estructuras de los ligante pinza monoaniónicos.

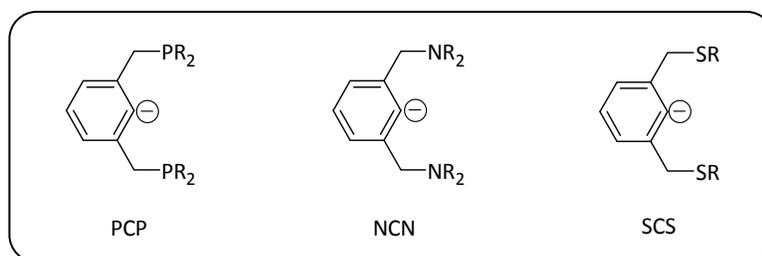


Figura 1. Esquema general de la estructura del ligante pinza.

Cuando el ligante es monoaniónico actúa de forma tridentada donando seis electrones al centro metálico. Si el centro metálico presenta una configuración electrónica d^8 y una geometría plana cuadrada, como por ejemplo Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I) e Ir(I), el anillo aromático central adopta una conformación coplanar con el metal colocando en posición *trans* a los dos átomos donadores neutros y formando así dos metalociclos de cinco miembros. Si, por otro lado, el metal presenta una configuración electrónica d^6 , como sería el caso de Rh(III), Ir(III) y Ru(II), el anillo aromático se colocará coplanar al plano de la pirámide de base cuadrada.

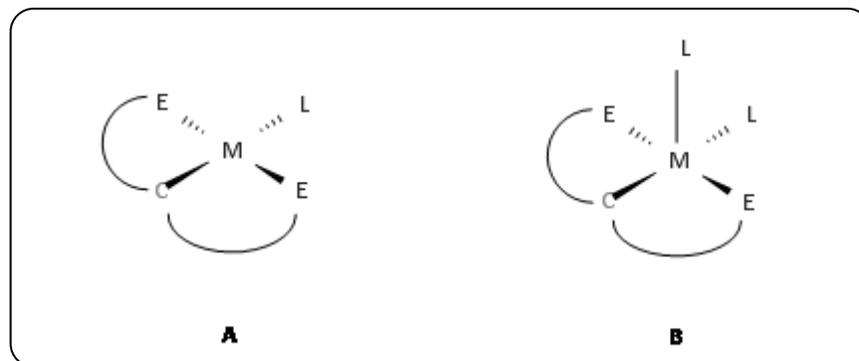


Figura 2. Modos de coordinación tridentada para metales con configuración electrónica d^8 (A) y d^6 (B).

Los primeros reportes de compuestos organometálicos con este tipo de ligantes datan de la segunda mitad de los años 70s.

En 1976, el grupo de investigación de Bernard L. Shaw de la Universidad de Leeds, reportó, por vez primera, una nueva serie de compuestos organometálicos que presentaron una reactividad química poco usual³. Utilizaron como ligante pinza una difosfina voluminosa, la 1,3- $[(CH_2P(C(CH_3)_3)_2)C_6H_4]$. Los metales que emplearon en la ciclometalación fueron: níquel, paladio, platino, rodio e iridio. Con los primeros tres obtuvieron compuestos con geometría plano cuadrada, mientras que con los otros dos, la geometría preferida fue pirámide de base cuadrada.

Los resultados de esta investigación tuvieron eco en la Universidad de Ámsterdam, específicamente en el grupo de Gerard van Koten. En 1978 reportaron la síntesis del compuesto tetrafluoroborato de $[1,N,N'-\eta-2,6\text{-bis}\{(dimetilamino)metil\}\text{-tolueno}]iodoplatino(II)$ de estructura muy similar al reportado por Shaw dos años antes, con la diferencia de que ahora el átomo donador fue nitrógeno⁴. Este ligante también forma especies tridentadas con geometría plana cuadrada y lleva a cabo procesos de acoplamiento C-C mediante un mecanismo de eliminación reductora.

En 1980, Shaw, McDonald y Errington, regresan al tema y publican la síntesis de un nuevo ligante pinza 1,3- $[CH_2S(C(CH_3)_3)_3]C_6H_4$, ahora con donadores azufre⁵. Solamente reportaron la síntesis de los compuestos organometálicos con paladio. Al igual que su análogo nitrogenado, demostraron que en presencia de fosfinas monodentadas, los ciclos de cinco miembros llegaban a abrirse.

Estos 3 artículos detonaron la investigación en lo que se denominaron *sistemas tipo pinza*. A partir de entonces se han publicado una gran cantidad de artículos relacionados con diferentes sistemas pinza.

³ C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020.

⁴ G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 250.

⁵ J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 2312.

1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE SISTEMAS PINZA

Se han desarrollado varios métodos para la metalación de ligantes pinza lo que ha llevado a la obtención de nuevos enlaces σ metal-carbono. El uso de cada uno de ellos dependerá del metal de transición utilizado y de las características del átomo donador, E, del ligante.

1.1. CICLOMETALACIÓN DIRECTA

Este método es utilizado con frecuencia debido a que no se requiere la previa funcionalización del ligante pinza. En la siguiente figura se presenta el esquema de ciclometalación directa.

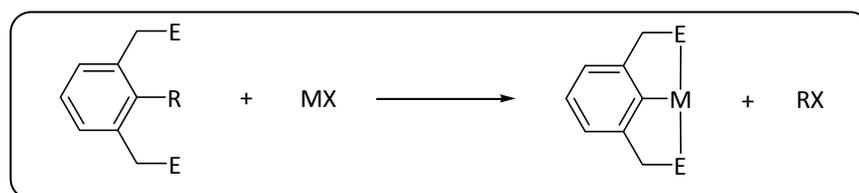


Figura 3. Ciclometalación directa por activación del enlace C-R.

Cabe señalar que este método fue el utilizado inicialmente por Bernard Shaw para formar los sistemas pinza con ligantes PCP. La mayor parte de los compuestos pinza de Pd y Pt con ligantes pinza PCP se encuentran reportados empleando este método de síntesis.

David Milstein, junto con su grupo de investigación en el Instituto Weizmann de Ciencia en Israel, ha estudiado intensamente los sistemas PCP⁶. La ciclometalación directa de ligantes pinza PCP con rodio ha resultado en la obtención de una serie de compuestos de rodio(I) [Rh(PCP)L] (L = C₂H₄, H₂, CO, PPh₃, N₂, carbeno, entre otros)⁷.

La activación del enlace C-C, en el ligante pinza, por metales de transición involucra condiciones de reacción severas, altas presiones y altas temperaturas. Sin embargo, precursores metálicos de Rh(I) o Ir(I) logran activar estos enlaces en condiciones moderadas de reacción. Los ligantes pinza PCP con sustituyentes *tert*-butilo son buenos donadores de densidad electrónica y, aunado a la insaturación coordinativa de los compuestos con geometría de pirámide de base cuadrada,

⁶ M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759.

⁷ a) S. Nemeš, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442; b) M. E. van der Boom, S. Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531; c) E. Milko, M. E. van der Boom, S. Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13415; d) A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics* **2000**, *19*, 2341.

característicos para Rh(I) e Ir(I), crean el ambiente adecuado para activar enlaces C-C obteniéndose compuestos de rodio(III) e iridio(III)⁸.

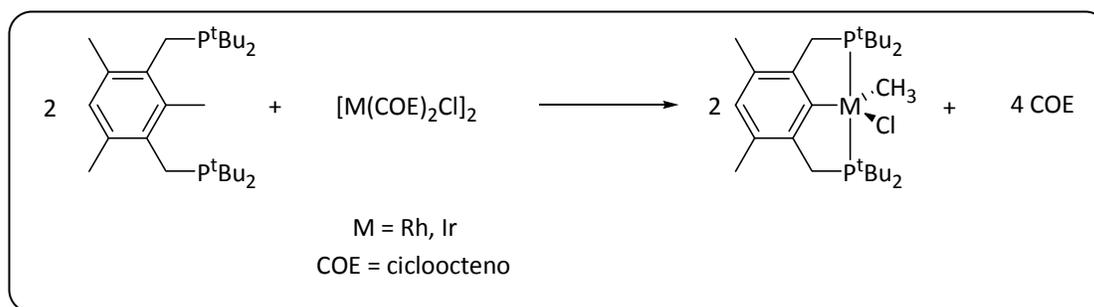


Figura 4. Activación de enlace C-C en sistemas PCP.

Van Koten y colaboradores han estudiado la ciclometalación directa de ligantes pinza NCN la cual es menos común⁹. Este hecho se debe a la baja energía de enlace M-N con respecto al M-P e incluso al M-S. La coordinación previa del ligante pinza al precursor metálico es menos favorecida que para sus análogos PCP y SCS ocasionando que el control de la reacción sea cinético más que termodinámico obteniéndose, en mayor proporción, los compuestos ciclometalados *orto,para* frente a los ciclometalados *orto,orto*¹⁰.

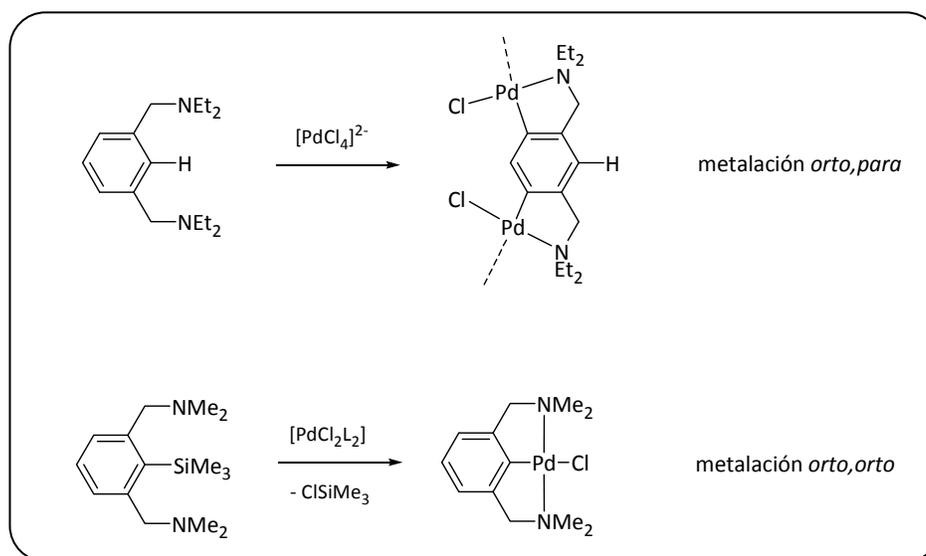


Figura 5. Ciclometalaciones *orto,orto* y *orto,para* de ligantes pinza NCN con Pd(II).

⁸ a) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, 364, 699; b) B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12406.

⁹ P. Steenwinkel, R. A. Gossage, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 759.

¹⁰ a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1808; b) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215; b) P. Steenwinkel, R. A. Gossage, T. Maunula, D. M. Grove, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 763.

En la ciclometalación de ligantes pinza SCS la hibridación del átomo donador azufre y el tamaño de la cavidad de la unidad SCS, la cual está determinada por los sustituyentes del átomo donador, son factores clave en la metalación. Cuando el átomo donador azufre presenta como sustituyentes grupos bencilo o arilo se favorece la metalación mientras que grupos voluminosos, como el *tert*-butilo, requieren tiempos prolongados de reacción para obtener resultados similares. Estos resultados muestran la influencia de los sustituyentes del átomo donador en la ciclometalación directa. Posiblemente el factor estérico rebase al electrónico en el proceso de coordinación del átomo donador azufre al centro metálico previo a la ciclometalación del anillo aromático central.

Cabe resaltar que la reactividad de los ligantes pinza SCS con metales del grupo del platino, además del paladio, no se ha explorado, a excepción de algunos ejemplos como el reportado por el grupo de investigación de Stephen J. Loeb de la Universidad de Windsor en Ontario Canadá¹¹.

Utilizando como precursor metálico el compuesto $[\text{PtCl}_2\text{COD}]$ y un ligante tioéter corona lograron sintetizar el compuesto pinza catiónico, mediante una ciclometalación directa, como se muestra en la figura 6.

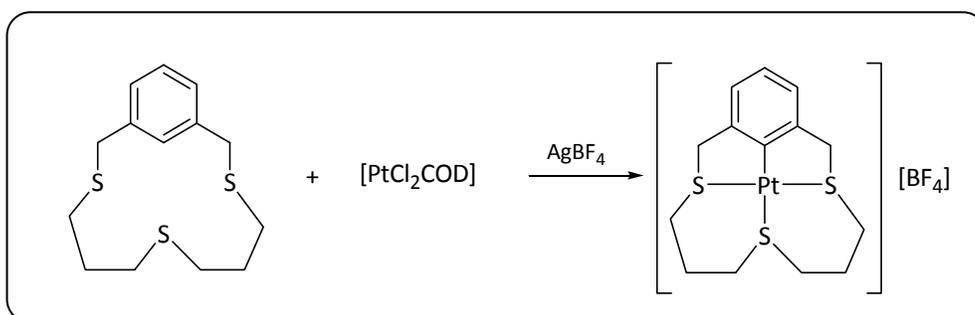


Figura 6. Ciclometalación de un ligante tioéter corona con Pt(II).

Cabe resaltar que este compuesto presenta cuatro anillos que involucran al platino: dos de cinco miembros y dos de seis miembros y es este efecto quelato el que aumenta la estabilidad de los compuestos.

¹¹ G. S. Hanan, J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1992**, *11*, 3063.

1.2. ADICIÓN OXIDANTE

La adición oxidante consiste en hacer reaccionar al ligante pinza, funcionalizado con un enlace carbón-halógeno en la posición 2 del anillo aromático central, con un precursor metálico de bajo estado de oxidación. Esto ocasiona la inserción del metal en el enlace C-X perdiendo dos electrones. La figura 7 muestra un esquema de este método.

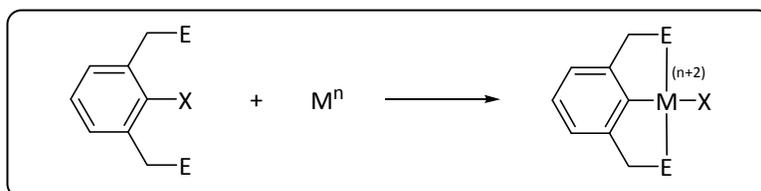


Figura 7. Esquema de adición oxidante.

En comparación con la ciclometalación directa, la adición oxidante ha sido un método menos usado en la obtención de compuestos pinza PCP debido a que la activación del enlace C-H de los gigantes pinza PCP con todos los metales del grupo del platino ha mostrado mejores resultados. Sin embargo, la adición oxidante ha tenido mucho éxito en la ciclometalación de ligantes pinza NCN, los cuales son menos reactivos a la ciclometalación directa. En estos casos se han utilizado, como precursores metálicos, los compuestos $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ o $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ ¹², $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ¹³ y $[\text{Pt}(4\text{-tol})_2(\text{SEt}_2)_2]$ (dba = dibencilidenacetona; COD = cicloocta-1,5-dieno; 4-tol = 4-metilfenil). La reacción con el precursor bis(tolil)platino probablemente involucre un intermediario de platino (IV) el cual sufre una eliminación reductora del 4-4'-bitolil para generar el complejo deseado $[\text{PtX}(\text{NCN})]$ como lo reportó Allan J. Canty de la Universidad de Tasmania en Australia¹⁴.

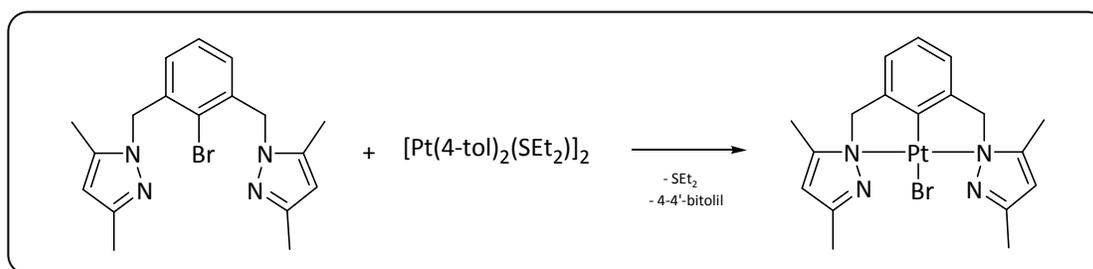


Figura 8. Síntesis de un compuesto NCN vía adición oxidante/eliminación reductora.

¹² J. A. M. van Beek, G. van Koten, M. J. Ramp, N. C. Coenjaarts, D. M. Grove, K. Goubnitz, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3059.

¹³ a) L. A. van de Kuil, H. Luitjes, D. M. Grove, J. W. Zwicker, J. G. M. van der Linden, A. M. Roelofsen, L. W. Jenneskens, W. Drenth, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 468.

¹⁴ A. J. Canty, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 195.

1.3. TRANSMETALACIÓN

La transmetalación consiste en intercambiar un metal, generalmente litio ó mercurio, previamente unido al ligante pinza, por el metal de transición deseado. En este sentido los ligantes pinza PCP presentan una característica especial. La litiación de dichos ligantes no ocurre en el anillo aromático central si no en uno de los grupos bencilo. El uso de ligantes pinza funcionalizados por un enlace carbono-halógeno en el anillo aromático mejora la selectividad debido a que el intercambio halógeno-litio es prácticamente cuantitativo. Sin embargo, esta especie no es estable e isomeriza en el compuesto litiado en la posición bencílica.

Esta migración no se observa en ligantes pinza PCP que presentan como sustituyentes del fósforo grupos metilo. En este caso la litiación se lleva a cabo directamente en el areno¹⁵.

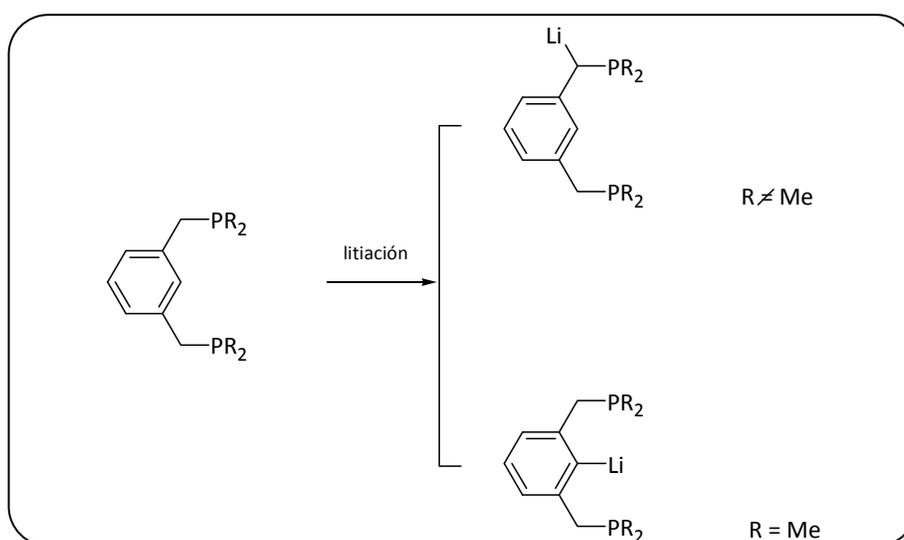


Figura 9. Reactividad de ligantes pinza PCP hacia la litiación.

La litiación de ligantes pinza NCN se ha utilizado ampliamente para su posterior transmetalación con metales del grupo del platino. En la litiación de estos compuestos el disolvente juega un papel importante. En disolventes poco polares, como el hexano, la litiación sigue un mecanismo intramolecular asistido por los átomos donadores nitrógeno para activar sólo el enlace C-H *orto,orto* del areno. Mientras que en disolventes polares, como el dimetiléter, es el átomo de oxígeno el que dirige la litiación, aun más que los átomos de nitrógeno de la pinza NCN, favoreciéndose la litiación en la posición *orto,para*¹⁶.

¹⁵ A. Pape, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2281.

¹⁶ M. Albrecht, B. M. Kocks, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 271.

Se ha observado que, tanto en disolución como en estado sólido, los ligantes NCN litiados en posición *orto,orto* forman especies diméricas¹⁷.

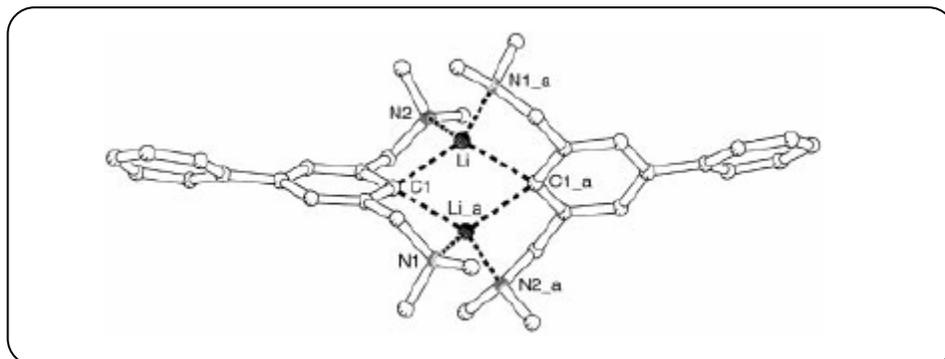


Figura 10. Estructura de rayos-X del dímero $[\text{Li}(4\text{-Ph-NCN})]_2$.

La transmetalación de estas especies es directa y se ha aplicado en la síntesis de compuestos pinza con iridio¹⁸, níquel¹⁹, rutenio²⁰, paladio y platino²¹. En la figura 11 se muestra el esquema de síntesis en la transmetalación de ligantes NCN con un precursor de Ru(II).

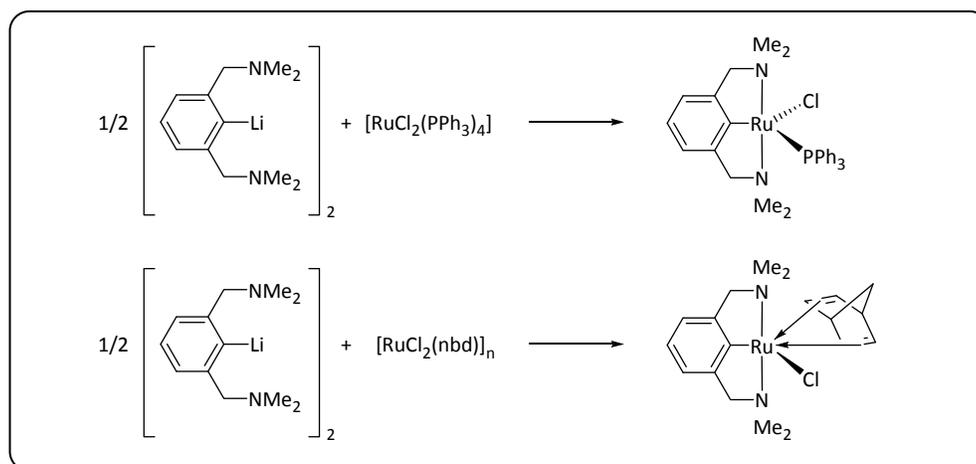


Figura 11. Síntesis de compuestos pinza NCN de rutenio vía transmetalación.

¹⁷ E. Wehman, J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Ernsting, D. M. Grove, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 145.

¹⁸ A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, R. A. Nordemann, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, 7, 1549.

¹⁹ A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12112.

²⁰ J. P. Sutter, S. L. James, P. Steenwinkel, T. Karlen, D. M. Grove, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, 15, 941.

²¹ a) D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6609; b) J. Terheijden, G. van Koten, F. Muller, D. M. Grove, K. Vrieze, E. Nielsen, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 401.

1.4. TRASCICLOMETALACIÓN

Este método consiste en la sustitución de un ligante previamente ciclotmetalado por uno libre sin la formación de subproductos inorgánicos, como pueden ser sales metálicas, y ha sido utilizado como una alternativa en la síntesis de nuevos compuestos pinza.

Un requisito esencial para la transciclotmetalación es que la fuerza de enlace metal-heteroátomo sea mayor en el producto que se quiere obtener que en el precursor ciclotmetalado. Por ejemplo, el enlace Pt-P es de mayor fuerza que el Pt-N, por lo tanto, compuestos pinza que contengan ligantes NCN serán buenos precursores en la reacción de transciclotmetalación. En la figura 12 se muestra un esquema general de transciclotmetalación.

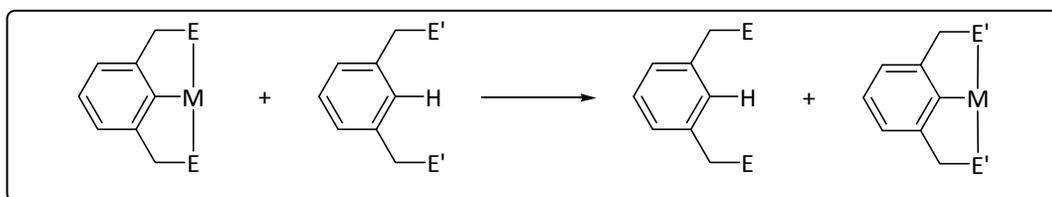


Figura 12. Esquema general de transciclotmetalación.

Las primeras reacciones reportadas de transciclotmetalación con ligantes pinza se realizaron con ligantes ciclotmetalados bidentados como precursores. Michel Pfeffer y su grupo de investigación en el Laboratorio de Química de Coordinación de la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo, Francia, reportaron la transciclotmetalación de un ligante pinza SCS haciéndolo reaccionar con medio equivalente del dímero ciclotmetalado $[\text{PdCl}(\text{NC})]_2$ obteniendo el compuesto pinza deseado, $[\text{PdCl}(\text{SCS})]$, junto con dos equivalentes del ligante bidentado²². Previamente habían observado que si la reacción se realizaba vía ciclotmetalación directa, utilizando $[\text{Pd}(\text{AcO})_2]_3$ como precursor, el rendimiento obtenido era menor al 10%, mientras que vía transciclotmetalación el rendimiento alcanzaba hasta el 90%.

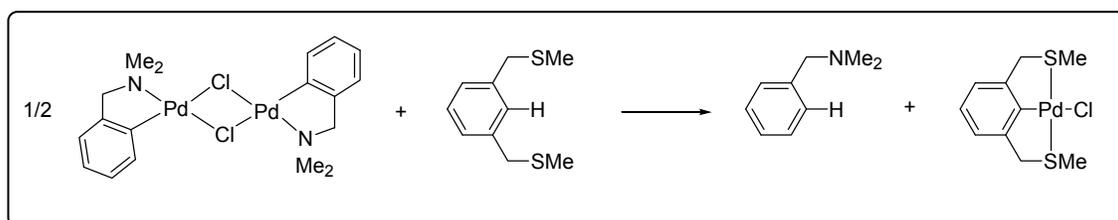


Figura 13. Transciclotmetalación de un ligante pinza SCS.

²² J. Dupont, N. Beydoun, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1715.

En el año 2000, Van Koten y su grupo de investigación reportaron la síntesis de un compuesto pinza de platino [PtCl(PCP)] (PCP = [2,6-C₆H₃(CH₂PPh₂)₂]) vía transciclometalación del compuesto [PtCl(NCN)] (NCN = [2,6-C₆H₃(CH₂NMe₂)₂]) y el ligante PCP correspondiente. Controlando las condiciones de temperatura lograron aislar y caracterizar varios intermediarios los cuales les dieron herramientas para proponer un mecanismo de reacción. Dicho mecanismo involucra la activación del enlace C-H por la formación de una interacción C_{arilo}-H...Cl-Pt la cual da origen a un dímero que evoluciona hacia el compuesto deseado liberando un equivalente del ligante pinza NCN²³.

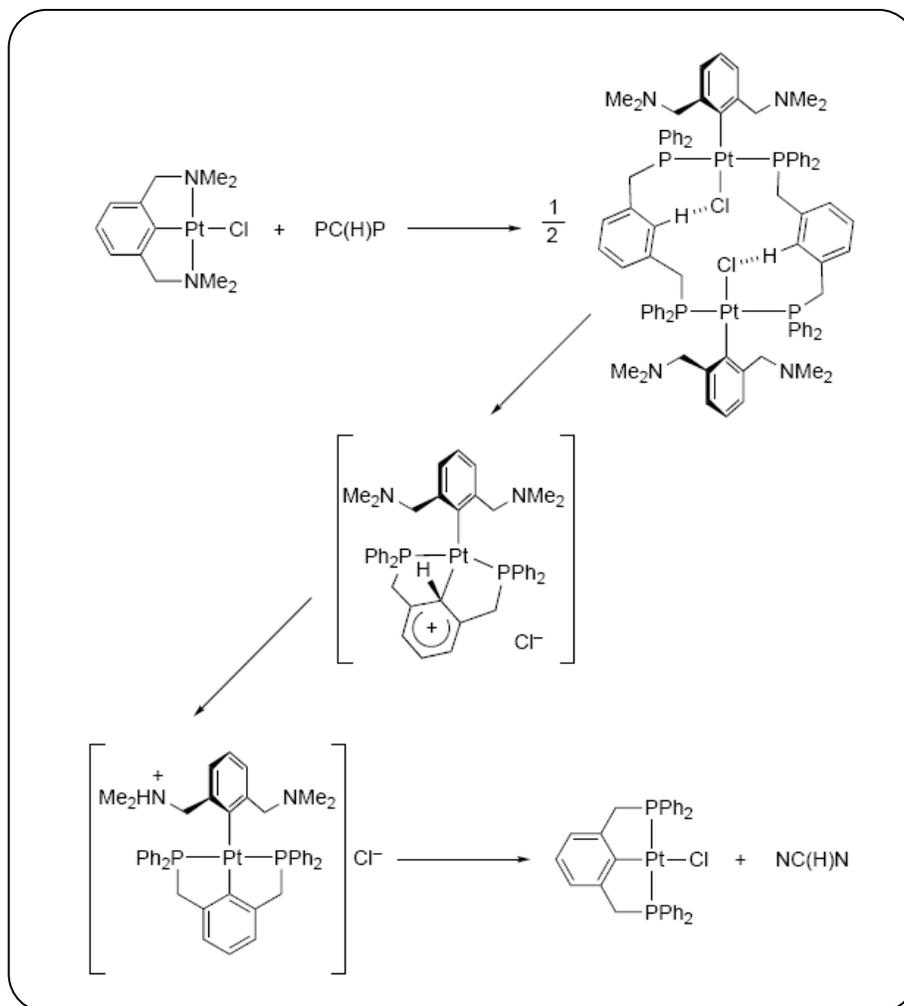


Figura 14. Mecanismo propuesto para la síntesis de un compuesto pinza PCP-Pt via transciclometalación.

Dependiendo del centro metálico y de las características de los ligantes pinza utilizados, los mecanismos de reacción en la transciclometalación serán diferentes.

²³ M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822.

2. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS PINZA

2.1. ESTABILIDAD

El modo de coordinación que adopta el ligante le confiere rigidez a los dos anillos de cinco miembros que forman el enlace σ M-C. El efecto quelato es uno de los principales factores que influyen en la estabilidad de los compuestos pinza. A su vez, se ha observado cierto carácter inerte frente a reacciones específicas. Se han estudiado reacciones de transformación química del ligante pinza coordinado a la especie metálica sin ruptura del enlace σ M-C. Generalmente, este tipo de funcionalización se realiza sobre el ligante antes de coordinarlo.

Por ejemplo, en la síntesis de sistemas multimetálicos dendriméricos, es necesario proteger y desproteger un grupo hidroxilo en la posición *para* al enlace M-C²⁴. El grupo protector puede ser el *tert*-butildimetilsilil éter (TBDMS) el cual puede regenerar al hidroxilo mediante la reacción con fluoruro de tetrabutilamonio. Esta secuencia de reacciones no afecta al enlace Pt-C debido a la estabilidad que le confieren los dos anillos de cinco miembros de los cuales es parte central.

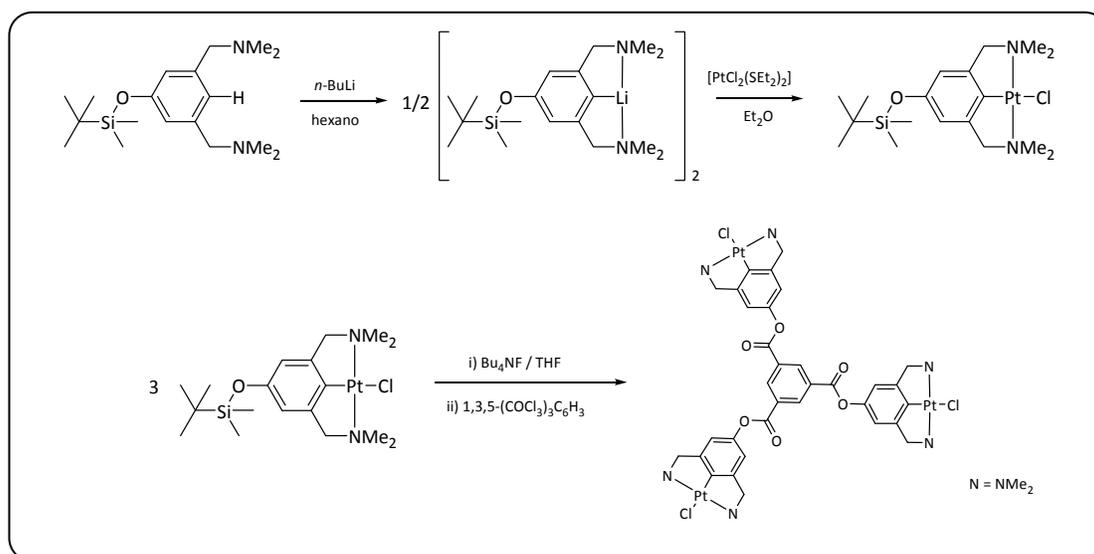


Figura 15. Ruta de síntesis para la obtención de un sistema trimetálico dendrimérico.

En la primera parte de la síntesis se lleva a cabo una transmetalación, previa litiación del ligante NCN, para obtener el compuesto pinza de platino [PtCl(NCN)]. En la segunda parte, el enlace Pt-C no se ve afectado por la reacción del compuesto con fluoruro de tetrabutilamonio. Sólo reacciona el grupo protector TBDMS para regenerar el grupo hidroxilo. Esta reacción se realiza *in situ* antes de agregar 1,3,5-tris(clorocarbonil)-benceno para, al final, obtener el compuesto trimetálico dendrimérico.

²⁴ P. J. Davies, D. M. Grove, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*, 800.

El éxito obtenido en este tipo de reacciones implica una coordinación lo suficientemente rígida entre el átomo donador neutro y el centro metálico como para proteger al enlace σ M-C evitando su ruptura. Aun así, bases lo suficientemente fuertes como el *n*-BuLi o el NaOMe llegan a romper el enlace M-C dando lugar a productos de descomposición. Sin embargo, se puede evitar la descomposición de la pinza si se utilizan grupos protectores. Por ejemplo, el haluro X en el compuesto $[\text{PtX}(\text{NCN})]$ ha sido reemplazado por el anión acetiluro $\text{C}\equiv\text{CR}$, una base no tan fuerte²⁵. El compuesto original se puede reestablecer haciéndolo reaccionar con I_2 , CuX_2 o haluros de amonio R_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Estos resultados ilustran la reactividad del enlace M-C frente a bases relativamente fuertes.

En claro contraste, los compuestos pinza de iridio $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{NCN})]$ (COD = ciclooctadieno) presentan una reactividad diferente. Se ha observado que sufren isomerización al cambiar la temperatura del sistema de un isómero *orto,orto* a un isómero *orto,para* siguiendo un proceso de activación y formación de enlace C-H intramolecular²⁶.

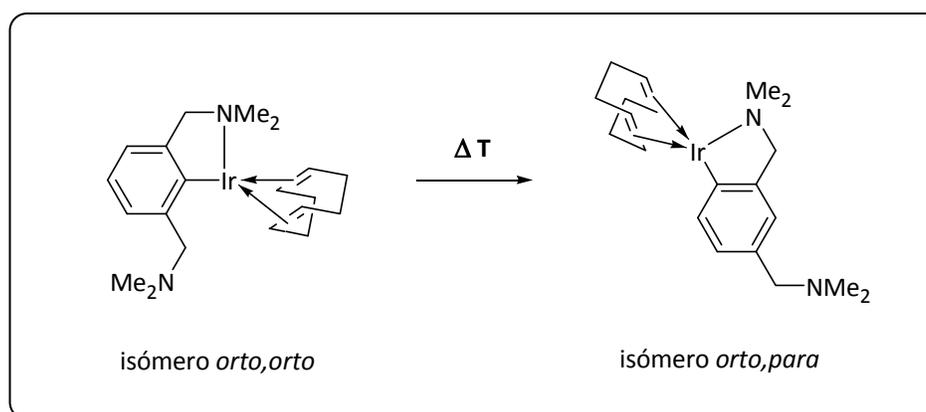


Figura 16. Efecto de la temperatura en la isomerización del compuesto $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{NCN})]$.

Mediante un experimento de marcación isotópica con deuterio se corroboró que el proceso es intramolecular y no es asistido por el disolvente. Un arreglo similar se ha observado en compuestos pinza de rutenio²⁷. El comportamiento dinámico del grupo CH_2NMe_2 en estos compuestos sugiere que la coordinación del átomo de nitrógeno es mucho menos rígida que en sus análogos de paladio y platino, en los cuales no se observa esta isomerización.

²⁵ S. Back, R. A. Gossage, M. Lutz, I. del Río, A. L. Spek, H. Lang, G. van Koten, *Organometallics* **2000**, *19*, 3296.

²⁶ A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, R. A. Nordemann, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1549.

²⁷ a) P. Steenwinkel, S. L. James, R. A. Gossage, D. M. Grove, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 4680; b) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. A. Nordemann, B. Kojic- Prodic, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1957.

2.2 PROPIEDADES NUCLEOFÍLICAS

Un aspecto común entre todos los compuestos pinza es la alta densidad electrónica en el centro metálico lo que le confiere propiedades de base de Lewis. Este carácter nucleofílico se origina en el ligante pinza monoaniónico, principalmente en los sistemas NCN. La rigidez que le confiere el modo de coordinación tridentado de la pinzas obliga al anillo aromático central a adoptar una conformación coplanar al átomo metálico con configuración d^8 permitiendo el traslape orbital entre el d_{xz} del metal con el orbital de antienlace π^* del grupo arilo²⁸.

Stephen Loeb, y su grupo de trabajo, se encontraban trabajando en la síntesis de compuestos pinza $[Pd(L)]^+$ (L = tiaciclofano) unidos por ligantes lineales nitrogenados, como por ejemplo pirazina. Para ello requerían precipitar el cloruro unido al paladio del compuesto pinza utilizando $[Ag][SO_3CF_3]$. Accidentalmente adicionaron el doble de equivalentes requeridos de triflato de plata y lo que observaron fue la formación de un compuesto heterometálico Pd-Ag²⁹ donde el paladio se encuentra donando densidad electrónica al átomo de plata comportándose como un nucleófilo.

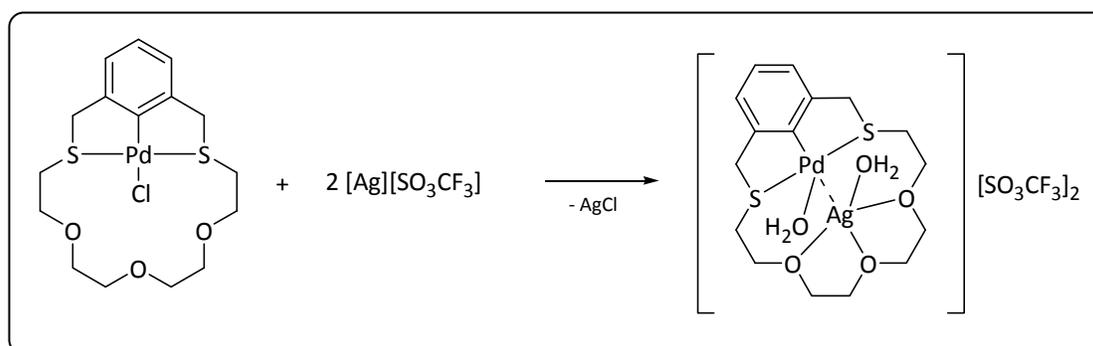


Figura 17. Obtención de un compuesto heterometálico Pd-Ag.

Van Koten y colaboradores, por su parte, observaron un comportamiento similar en un compuesto heterometálico Pt-Hg³⁰. La estructura de rayos-X (figura 18) muestra que la geometría alrededor del átomo de platino es de una pseudo pirámide de base cuadrada.

El plano de la pirámide contiene al platino coordinado al ligante monoaniónico tridentado $[2,6-(CH_2NMe_2)_2C_6H_3]^-$. La cuarta posición de coordinación la ocupa uno de los átomos de nitrógeno del ligante formamidino sustituido. En la posición apical de la pirámide se encuentra un fragmento $HgBrCl$, con una distancia Pt-Hg de 2.8331(7) Å unido al extremo opuesto del ligante formamidino, el cual sirve como una especie de puente entre el átomo de mercurio y el de platino. La distancia observada entre platino y mercurio es más grande que la suma de los radios de van der Waals (2.53 Å)³¹ por lo que la interacción Pt-Hg se explica mejor como una donación

²⁸ J. V. Ortiz, Z. Havlas, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1.

²⁹ J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1995**, 14, 3584.

³⁰ A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1982**, 1, 1066.

³¹ A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2014.

electrónica del platino hacia el mercurio actuando como nucleófilo, ambos con un estado de oxidación formal de 2+.

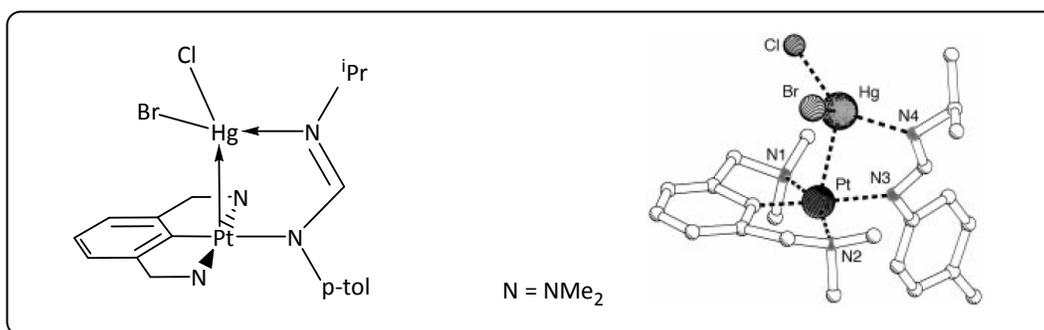


Figura 18. Interacción Pt-Hg en un compuesto pinza.

El carácter nucleofílico del compuesto pinza depende también de las características estéricas de los grupos funcionales del ligante NCN. A mayor impedimento estérico en el sustituyente del átomo donador de la pinza NCN las repulsiones ocasionan un congestionamiento estérico alrededor del eje z del metal imposibilitando la formación del aducto ácido-base.

Se han observado, también, aductos ácido-base entre el centro metálico y un átomo de hidrógeno de uno de los ligantes. Compuestos pinza de Pt con ligantes coordinados η^1 -NCN y η^3 -PCP propician este tipo de interacción cuando, por lo menos, uno de los nitrógenos no coordinados del ligante NCN se encuentra protonado³².

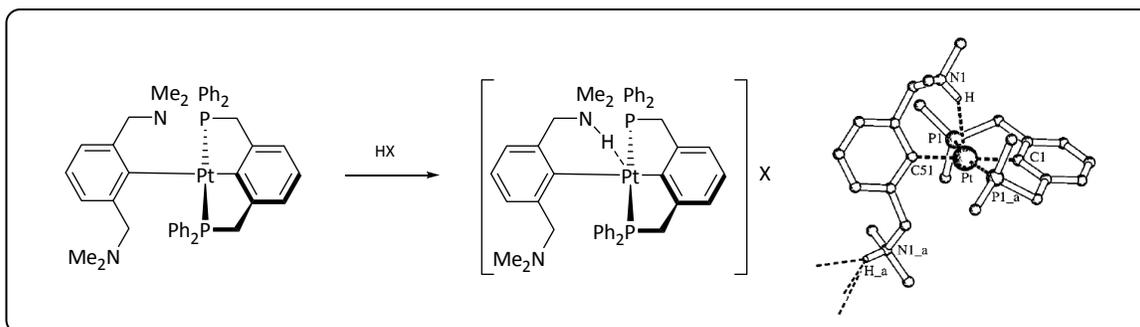


Figura 19. Aducto ácido-base formado entre el grupo amonio del ligante protonado η^1 -NCN y el centro de platino(II) el cual actúa como base de Lewis.

Este arreglo coloca al hidrógeno ácido entre el nitrógeno y el platino actuando como un aceptor de densidad electrónica. La distancia de enlace, relativamente corta, entre platino e hidrógeno (2.82 Å) sugiere una especie de quelación intramolecular. Esta conformación propone un puente de hidrógeno con el Pt(II) actuando como sitio aceptor. El orbital d_{z^2} del platino en el compuesto

³² M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11822.

pinza, responsable de las características nucleofílicas de estos compuestos, actúa como un donador de dos electrones del tipo de base de Lewis monofuncional.

Posiblemente el ejemplo más famoso y conocido de aductos ácido-base sea el sensor de gas SO_2 reportado por el grupo de investigación de van Koten³³. El proceso consiste en una reacción reversible entre el SO_2 y los cristales incoloros del compuesto pinza $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{Cl}]$ ($\text{NCN} = [2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-4\text{-OH-C}_6\text{H}_2]$). Este proceso modifica la estructura molecular sin afectar la cristalinidad del compuesto, incluso después de repetidas secuencias de adsorción-desorción.

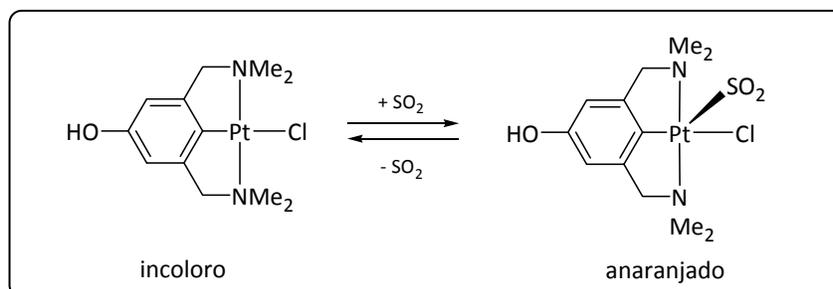


Figura 20. Proceso reversible de adsorción de gas SO_2 en el compuesto pinza $[\text{PtCl}(\text{NCN})]$ con la formación de un aducto pentacoordinado.

La reacción ocurre tanto en estado sólido como en disolución y es completamente reversible en compuestos pinza de platino mientras que los correspondientes compuestos de níquel se descomponen gradualmente probablemente debido a la mayor reactividad del aducto pentacoordinado.

Cuando el SO_2 se une al compuesto pinza se observa un cambio de color en el cristal, de incoloro a anaranjado, lo cual es evidencia de la presencia o ausencia del gas. La reversibilidad de la reacción en estado sólido se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos-X en polvos y espectroscopía infrarroja en estado sólido. La figura 21 muestra la superposición de una serie de difractogramas de rayos-X de polvos a lo largo del tiempo del compuesto de adsorción en una atmósfera abierta. La desaparición gradual de la señal en $2\theta = 13.35$ (característica del compuesto de adsorción) y la aparición de $2\theta = 11.33$ (característica del compuesto de desorción) da evidencia del proceso.

³³ M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, 406, 970.

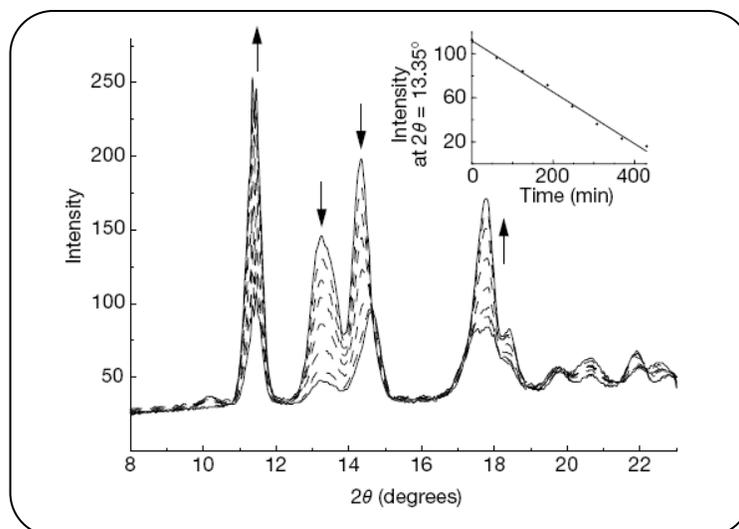


Figura 21. Análisis por difracción de rayos-X de polvos en la desorción del SO₂ de una muestra cristalina³¹.

Este comportamiento sugiere el uso de la unidad Pt(NCN) como sitio activo en la construcción de sensores moleculares para la detección de gas SO₂. Los dos estados del sensor, es decir el estado de encendido “on” (cuando el gas se encuentra en el material) y de apagado “off” (cuando el gas no se encuentra en el material) se pudo monitorear mediante experimentos de infrarrojo de reflectancia difusa, a lo largo de un periodo de tiempo, haciendo pasar atmósfera de SO₂ y de N₂ alternadamente a través de la cámara. Midiendo la absorción relativa de la energía vibracional del enlace Pt-SO₂ ($\nu_s = 1072 \text{ cm}^{-1}$) permitió construir gráficas como la que se muestra en la figura 22.

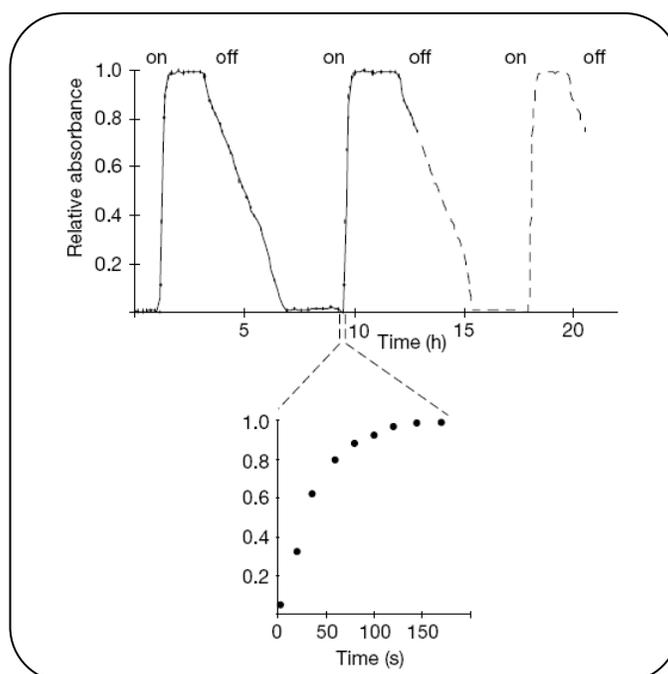


Figura 22. Monitoreo del encendido/apagado del sensor molecular³¹.

Cabe mencionar que el reconocimiento molecular es selectivo a SO_2 y no se ve afectado por otros gases atmosféricos como CO o H_2O . El proceso reversible de adsorción del gas es un proceso rápido a temperatura ambiente con constantes de rapidez del orden de los nanosegundos ($k = 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)³⁴.

Se ha demostrado que la concentración de SO_2 que puede llegar a detectar el compuesto pinza se encuentra en el orden de las partes por millón³⁵. La magnitud de esta concentración depende del tamaño de los sustituyentes de los átomos donadores nitrógeno del ligante pinza. Conforme se va aumentando el impedimento estérico en los sustituyentes la adsorción del gas va disminuyendo. Así, cuando se modifica de $\text{E} = \text{NMe}_2$ a $\text{E} = \text{NMeEt}$, la sensibilidad del compuesto cae considerablemente y cuando se llega a $\text{E} = \text{NEt}_2$ se observa la total desactivación del material.

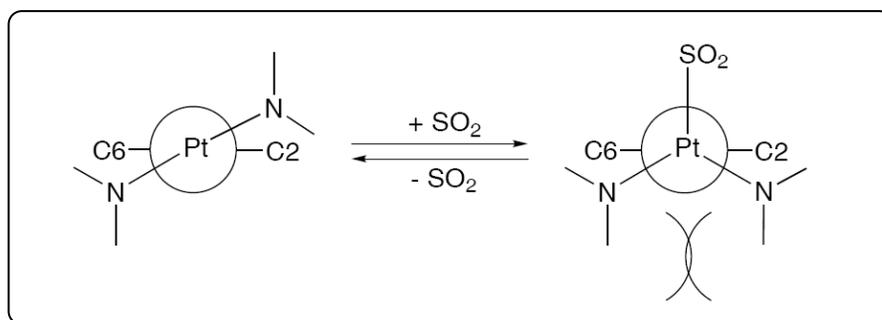


Figura 23. Proyección de Newman sobre el eje $\text{Pt-C}_{\text{ipso}}$ mostrando la influencia de los sustituyentes del nitrógeno en la formación del aducto Pt-SO_2 .

3. SISTEMAS PINZA COMO BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN EN SISTEMAS DE AUTOENSAMBLE

La estabilidad de los sistemas pinza de paladio y platino los ha llevado a ser parte de numerosas investigaciones en las cuales son utilizados como bloques de construcción para nuevos materiales. En estos compuestos, con configuración electrónica d^8 y geometría plana cuadrada, sólo queda libre un sitio de coordinación en la posición *trans* al enlace σ M-C. Este sitio de coordinación puede ser ocupado por una gran variedad de ligantes neutros o aniónicos.

Los heterociclos nitrogenados han sido utilizados ampliamente como ligantes puente en química organometálica y de coordinación. El ligante más simple de la familia es la pirazina (*pz*) la cual es empleada en la formación de compuestos dinucleares simples o en la construcción de agregados de mayor peso molecular como lo pueden ser los polímeros inorgánicos o cuadrados,

³⁴ M. Albrecht, R. A. Gossage, U. Frey, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, A. E. Merbach, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 850.

³⁵ M. Albrecht, M. Schlupp, J. Bargon, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2001**, 1874.

rectángulos y triángulos moleculares. La pirazina actúa como un puente lineal separando a dos átomos metálicos aproximadamente 7 Å.

Posiblemente uno de los compuestos dimetálicos puenteados por pirazina más conocido sea el catión Creutz-Taube³⁶ $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{pz})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ el cual fue fundamental para el entendimiento de transferencia de carga en compuestos de valencia mixta. También se ha utilizado en la investigación de transferencia magnética entre dos entidades metálicas, principalmente rutenio³⁷ como por ejemplo el compuesto tetranuclear de rutenio que se muestra en la figura 24.

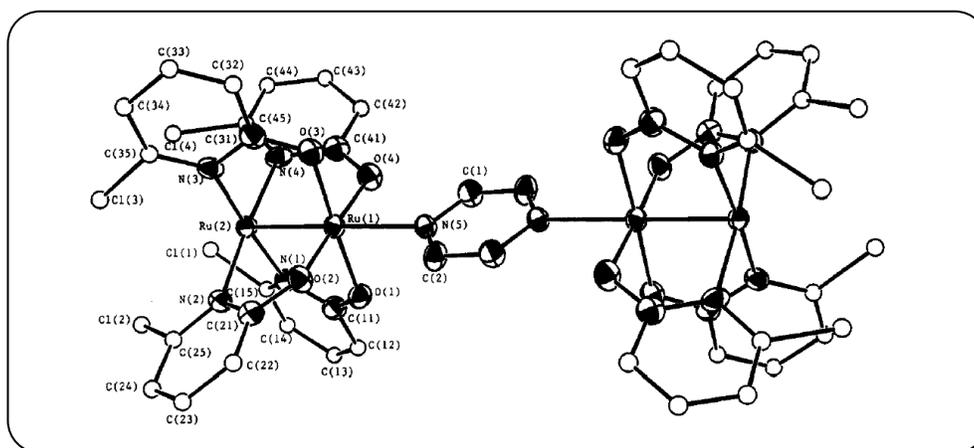


Figura 24. Estructura del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{chp})_4(\text{pyz})]^{2+}$
(*chp* = (6-cloro-2-hidroxi)piridinato y *pyz* = pirazina).

El carácter ditópico de la pirazina se ha utilizado en la generación de redes y arquitecturas supramoleculares³⁸. El grupo de investigación de Bernhard Lippert, de la Universidad de Dortmund en Alemania, reportó la síntesis de una serie de compuestos de coordinación de platino utilizando a la pirazina como ligante³⁹.

La figura 25 muestra cuatro estructuras de rayos-X a modo de ejemplo de los distintos modos de coordinación de la pirazina.

En las estructuras **(a)** y **(b)** la pirazina actúa como un ligante monodentado formando dos isómeros: *cis*-(NH_3)₂Pt^{II} y *trans*-(NH_3)₂Pt^{II} mientras que en las estructuras **(c)** y **(d)** actúa como un ligante bidentado coordinándose (puenteando) a dos diferentes átomos de platino.

³⁶ a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1; b) H. Taube, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 329.

³⁷ F. A. Cotton, Y. Kim, T. Ren, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2608.

³⁸ a) L. Carlucci, G. Ciani, F. Porta, D. M. Proserpio, L. Santagostini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1907; b) H. Kumagai, S. Kawata, S. Kitagawa, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 387; c) J. L. Manson, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **1999**, 1479; d) S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 969; e) C. Nather, M. Wriedt, I. Jess, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2391.

³⁹ M. Willermann, C. Mulcahy, R. K. O. Sigel, M. Moreli Cerda, E. Freisinger, P. J. Sanz Miguel, M. Roitzsch, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2093.

Específicamente la estructura mostrada en **(d)** es un ejemplo de cuadrado molecular. Este tipo de compuestos generan una cavidad de dimensiones específicas dependiendo de las características del ligante puente. En dichas cavidades se pueden alojar distintos tipos de compuestos químicos, como pueden ser moléculas o iones.

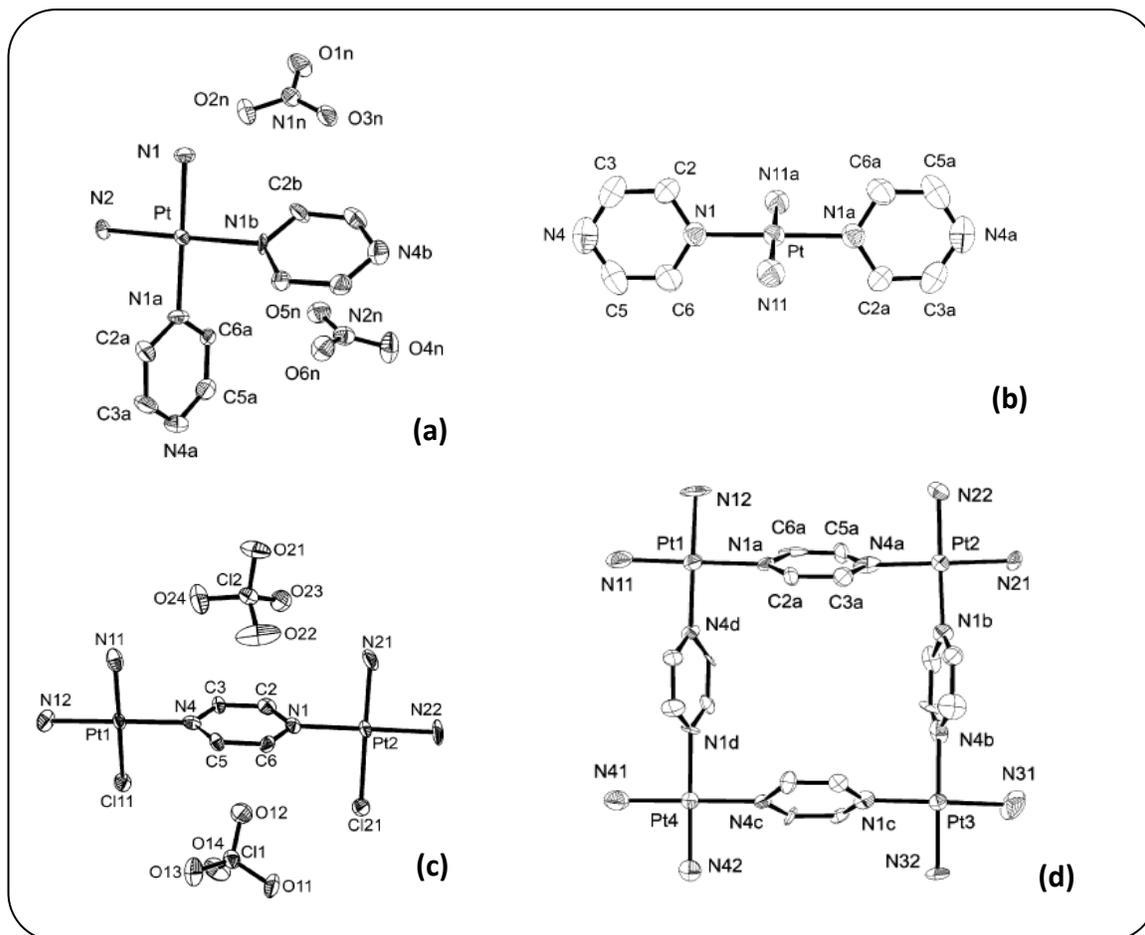


Figura 25. Modos de coordinación de la *pz*: monodentado **(a)**, **(b)**; bidentado (puenteando) **(c)**, **(d)**.

La figura 26 muestra, con mayor detalle, la estructura de rayos-X del compuesto del inciso **(d)**. Se aprecia, claramente, que la cavidad formada por el cuadrado molecular aloja como huésped a un anión nitrato, NO_3^- . Uno de los átomos de oxígeno del anión se encuentra parcialmente introducido en la cavidad formada por los cuatro anillos de pirazina del catión tetrametálico. El átomo de oxígeno que se encuentra más alejado de dicha cavidad presenta un débil contacto axial con uno de los átomos de platino de una caja vecina (3.5 \AA , 84.8°).

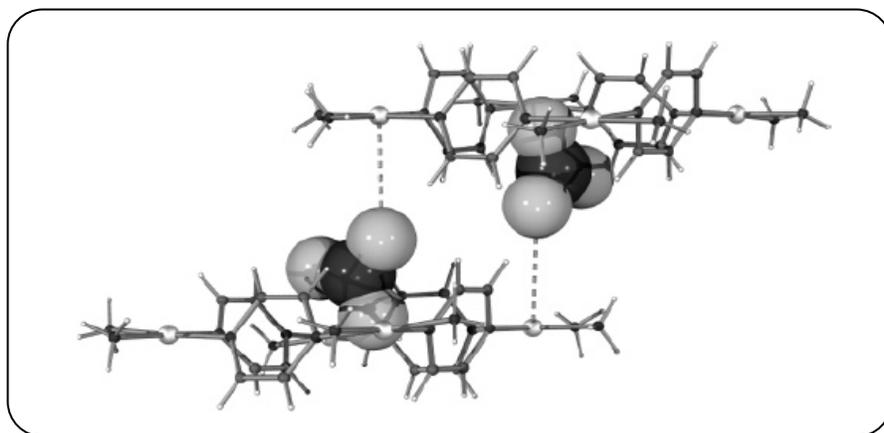


Figura 26. Detalle de la interacción axial entre el anión nitrato y el platino de una caja vecina.

Es posible aumentar la distancia entre los centros metálicos si se utilizan ligantes puente de mayor longitud modificando así las dimensiones de los agregados. Por ejemplo, la 4,4'-bipiridina (*bipi*) separa a los metales aproximadamente 11 Å. Este tipo de ligante lo podemos encontrar puentando centros metálicos en diversas estructuras moleculares.

Stephen J. Loeb y su grupo de trabajo incursionaron en la síntesis de compuestos bimetalicos los cuales pueden ser polímeros lineales o triángulos moleculares dependiendo de la estructura del ligante que ocupe la cuarta posición de coordinación de la pinza. Si se utiliza un ligante como pirazina en la coordinación a un compuesto pinza bimetalico de paladio se obtiene un polímero lineal, mientras que al utilizar la 4,7-fenantrolina se obtiene el macrociclo molecular⁴⁰.

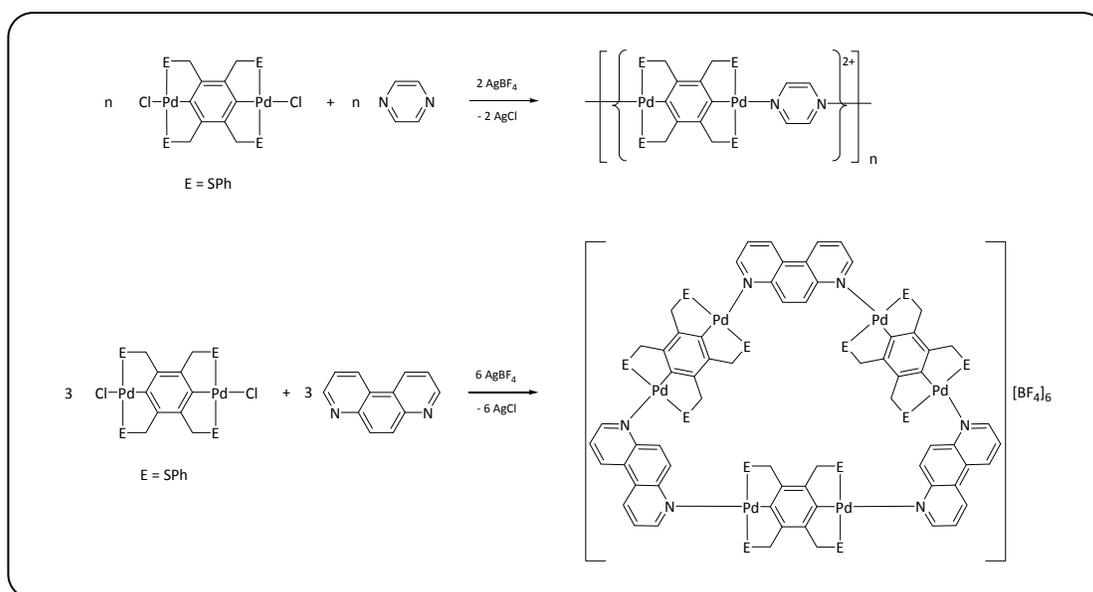


Figura 27. Autoensamble de polímeros lineales o macrociclos controlado por el ligantes piridina.

⁴⁰ a) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, J. A. Wisner, *Organometallics* **1998**, *17*, 2324; b) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1395; c) J. R. Hall, S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, G. P. A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 121.

Por otro lado, Peter Stang⁴¹ y su grupo de investigación de la Universidad de Utah, utilizaron bloques de construcción organometálicos, con un ángulo de aproximadamente 60°, como esquinas del triángulo y ligantes puente bipiridina como los lados del triángulo obteniendo la estructura deseada (figura 28).

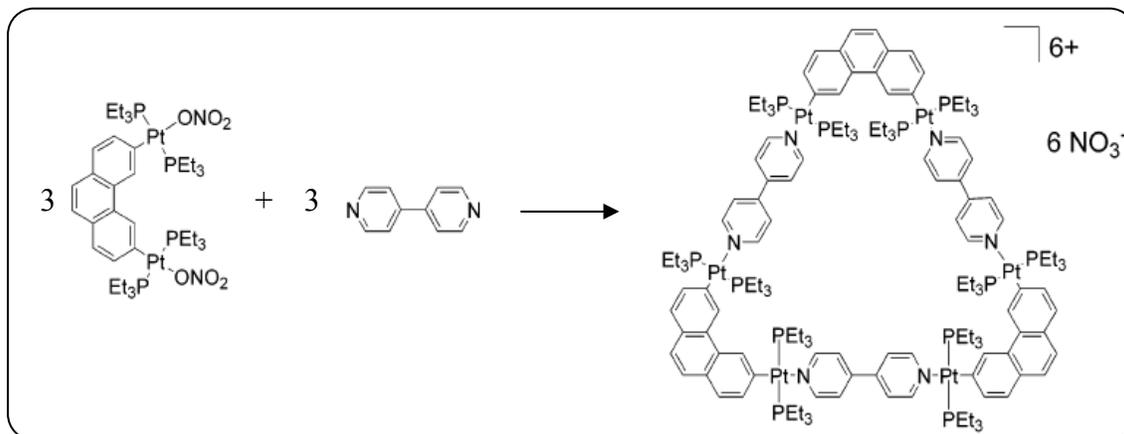


Figura 28. Esquema del autoensamblaje de triángulos supramoleculares.

La estructura de rayos-X de este compuesto muestra un triángulo ligeramente distorsionado. Los lados del triángulo son de 27 Å de longitud y la cavidad interna es de aproximadamente la mitad de esta distancia (14 Å). Los triángulos se empaquetan en el cristal por capas generando canales en la estructura cristalina (figura 29)

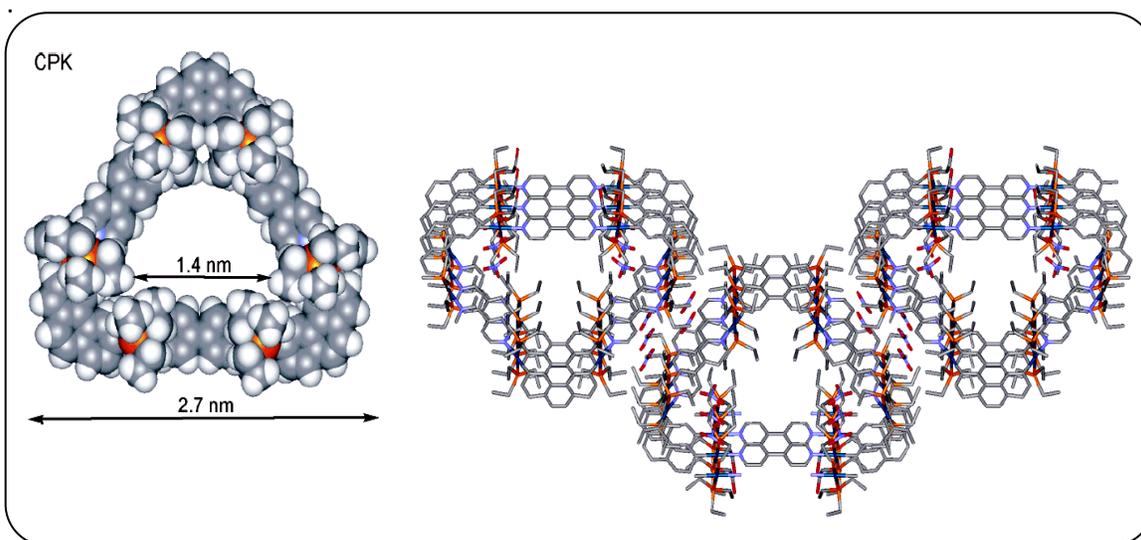


Figura 29. Modelo CPK del triángulo hexanuclear mostrando el tamaño de la cavidad interna y el empaquetamiento cristalino visto a través del eje a .

⁴¹ Y. K. Kryshenko, S. Russell Seidel, M. Atta, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5193.

Montserrat Ferrer y su grupo de trabajo en la Universidad de Barcelona observaron que en cierto tipo de macrociclos cuadrados, en los cuales las aristas del cuadrado están constituidas por unidades planas de Pd(II) o Pt(II) y se encuentran puenteadas por bipyridinas fluoradas, se observa un equilibrio dinámico entre el macrociclo cuadrado y el triangular⁴² (figura 30).

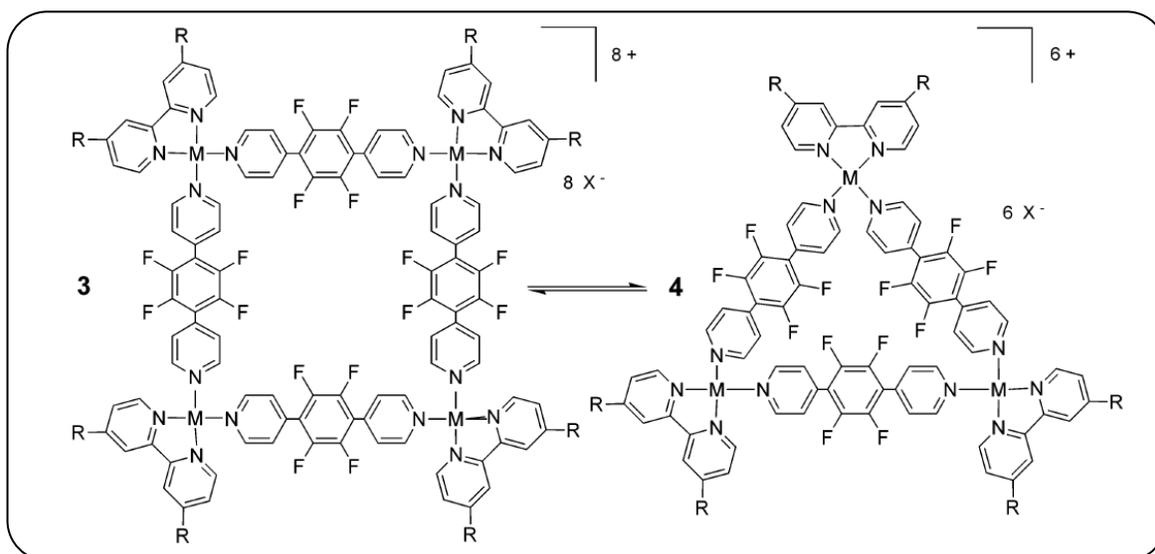


Figura30. Equilibrio dinámico entre macrociclo cuadrado y triangular. (M = Pd(II), Pt(II))

En analogía a los compuestos reportados por Lippert, estos macrociclos cuadrados pueden interactuar como receptores de compuestos aromáticos con alta densidad electrónica como el 1,4-dimetoxibenceno, el 1,3,5-dimetoxibenceno e incluso aniones como el 4-metil-benzoato. Todas estas interacciones fueron observadas en RMN de ¹H por desplazamientos químicos hacia altos campos de las señales de los protones aromáticos de las moléculas huésped.

Al hacer reaccionar dos unidades pinza [Pd(SCS)] con un ligante bidentado lineal se logran obtener compuestos binucleares en forma de barra. Los ligantes que forman el puente entre las dos pinzas pueden ser del tipo bipyridina o dicianobenceno obteniéndose compuestos de entre 20 y 30 Å de longitud. Las interacciones observadas en el cristal son del tipo de empaquetamiento π entre el anillo aromático central de la unidad pinza (alta densidad electrónica) y los anillos aromáticos del ligante puente (baja densidad electrónica) organizándose en un arreglo perpendicular o paralelo, dependiendo del ligante puente⁴³.

⁴² M. Ferrer, A. Gutiérrez, M. Mounir, O. Rossell, E. Ruiz, A. Rang, M. Engeser, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3395.

⁴³ S. J. Loeb, S. L. Murphy, J. A. Wisner, *Crystal Engineering* **1999**, *2*, 27.

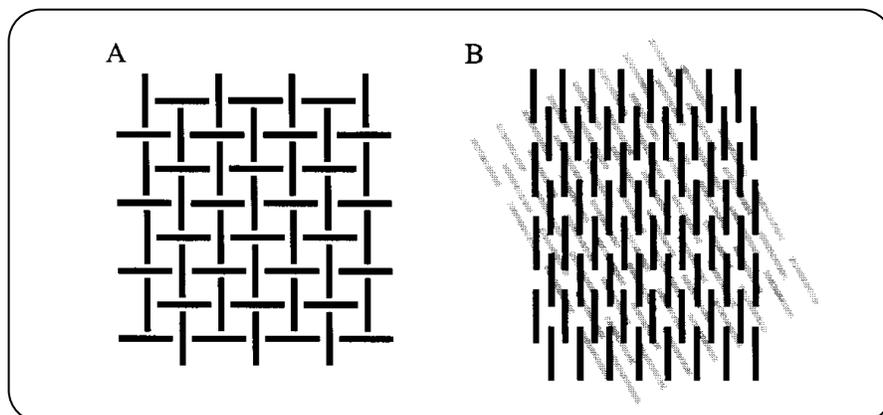


Figura 31. **A** arreglo perpendicular cuando el ligante puente es 4,4'-bipiridina, **B** arreglo paralelo cuando el ligante puente es 1,4-dicianobenceno.

William B. Connick y su grupo de investigación de la Universidad de Cincinnati, Ohio reportan la síntesis de compuestos pinza dinucleares mediante una reacción de metátesis entre el compuesto $[\text{Pt}(\text{pip}_2\text{NCN})\text{Cl}]$ (pip_2NCN = 1,3-bis(piperidilmetil)benceno) y los ligandos ditópicos nitrogenados pirazina, 1,2-bis(4-piridil)etano, *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno y 4-4'-bipiridina⁴⁴.

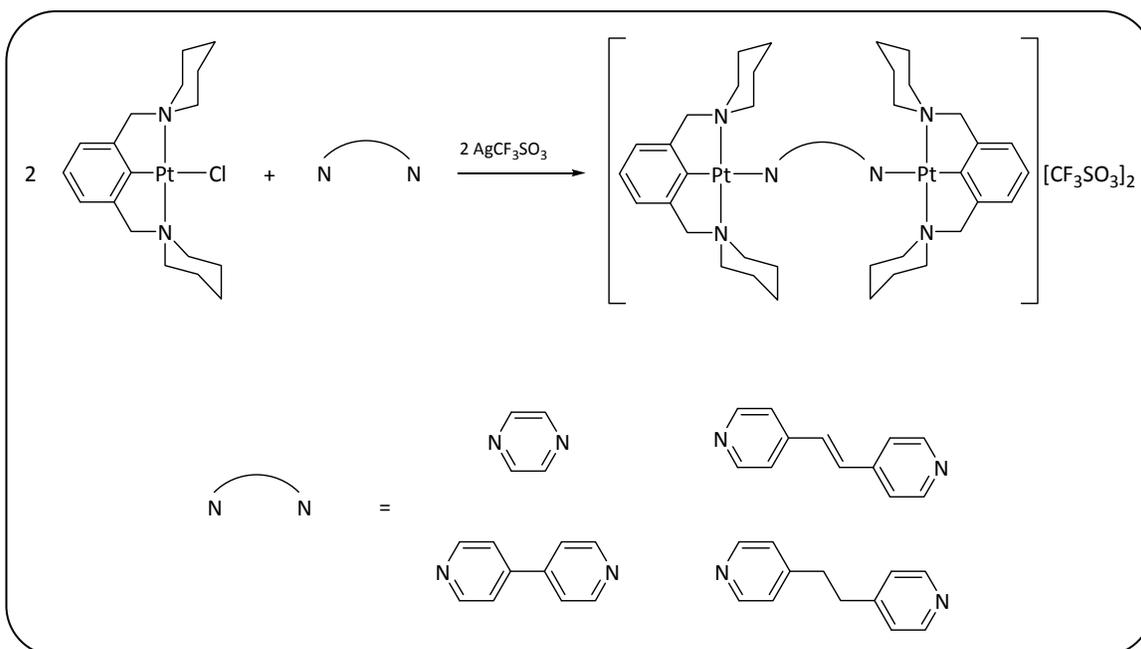


Figura 32. Síntesis de compuestos dinucleares de platino puenteados por ligandos nitrogenados.

⁴⁴ a) H. Jude, J. A. Krause Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1211; b) H. Jude, J. A. Krause Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 725; c) H. Jude, J. A. Krause Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2275.

Los resultados de RMN obtenidos en disolución concuerdan con la estructura del dímero observada por difracción de rayos-X.

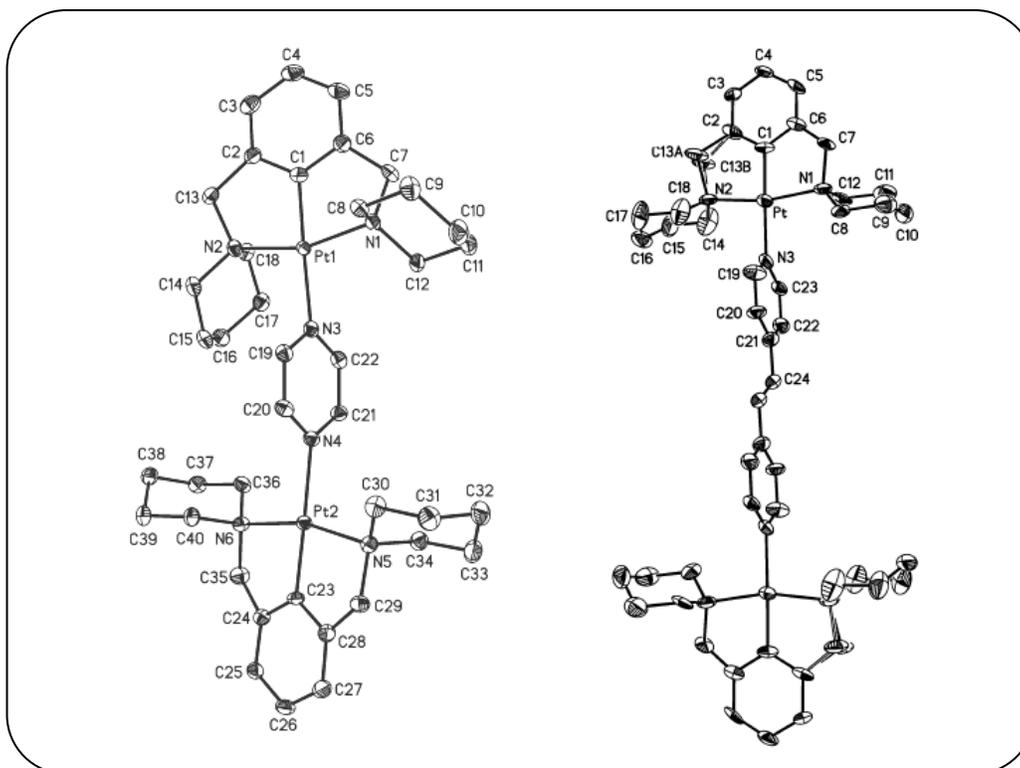


Figura 33. Diagrama ORTEP de los compuestos catiónicos de platino puenteados por pirazina y 1,2-bis(4-piridil)etano.

Cabe señalar que, en disolución, a medida que se va incrementando el poder coordinante del disolvente, etanol o acetonitrilo, el porcentaje de disociación del dímero va aumentando. En estado sólido se observa que las unidades pinza [Pt(pip₂NCN)] se encuentran prácticamente eclipsadas cuando el ligante puente es plano.

4. SISTEMAS PINZA FLUORADOS

Los compuestos pinza fluorados son escasos y la mayor parte de los ejemplos reportados en la literatura son de compuestos pinza PCP.

Existen dos tipos de sistemas fluorados, aquellos que presentan un enlace σ entre el metal y una cadena alifática perfluorada y aquellos en los cuales los átomos de flúor son parte de los sustituyentes de los átomos donadores del ligante o del anillo aromático central de la pinza.

4.1. COMPUESTOS PINZA CON ENLACE σ M-C_F

Respecto al primer grupo de sistemas pinza fluorados, en los cuales se presenta un enlace σ entre el metal y una cadena alifática polifluorada, Milstein y colaboradores fueron los primeros en reportar este tipo de sistemas dentro de su investigación de la activación del enlace Ar-CF₃ en ligantes pinza PCP mediante el uso de rodio(I). Este enlace es de los que presentan energías más grandes (Ph-CF₃ = 455.6 kJ mol⁻¹)⁴⁵. Milstein y colaboradores lograron activar este enlace mediante una adición oxidante entre el compuesto [RhCl(L)₂]₂ (L = C₂H₄ o C₈H₁₄) y el ligante pinza C₆H₃CF₃-1-(CH₂PBu^t)₂-2,6⁴⁶.

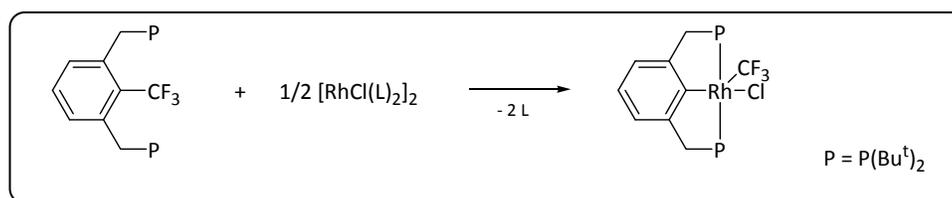


Figura 34. Síntesis de un compuesto pinza con enlace σ Rh-CF₃.

La unidad Rh-CF₃ se observa como un doble tripleteado en RMN ¹⁹F{¹H} centrado en 9 ppm. El producto de activación del enlace ArCF₂-F no se observa durante la reacción lo cual indica una barrera de activación significativamente más baja en la adición oxidante al enlace C-C vs C-F. La formación de dos enlaces σ M-Ar y M-CF₃ y dos anillos de cinco miembros son la fuerza motriz en el proceso de la adición oxidante. Conforme aumenta el grado de fluoración de la cadena alifática, la estabilidad termodinámica del enlace σ M-C también aumenta⁴⁷.

En el año 2001, Hughes y su grupo de investigación, reportaron la síntesis de un compuesto pinza de platino con un enlace σ a un ligante fluoroalquilo. Dentro de su investigación incluyeron también al paladio, pero las adiciones oxidantes entre el yoduro de fluoroalquilo y el precursor de paladio(II) no podían ser reproducibles por lo que se enfocaron al sistema de platino(II)⁴⁸.

La síntesis consistió en hacer reaccionar al precursor de platino(II) [Pt(TMEDA)(CH₃)(CF₂CF₂CF₃)] (TMEDA = tetrametiletilendiamina) con el ligante pinza [1,3-(CH₂PPh₂)₂-C₆H₄] para obtener el compuesto pinza con un enlace σ entre el platino y la cadena alifática perfluorada. El mecanismo propuesto por Hughes involucra el desplazamiento de la TMEDA por el ligante PCP, el cual tiene un carácter más blando, además de su propiedad quelatante. El siguiente paso consiste en la metalación del ligante pinza por la activación del enlace C-H del anillo aromático central generando un intermediario octaédrico de Pt(IV), seguido de una eliminación reductora

⁴⁵ J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, 2^a Ed., 1986.

⁴⁶ M. E. van der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* 1998, 917.

⁴⁷ R. B. King, *Acc. Chem. Res.* 1970, 3, 417.

⁴⁸ R. P. Huges, A. Williamson, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* 2001, 20, 4741.

de metano para formar el compuesto pinza final. En la figura 35 se muestra el mecanismo propuesto.

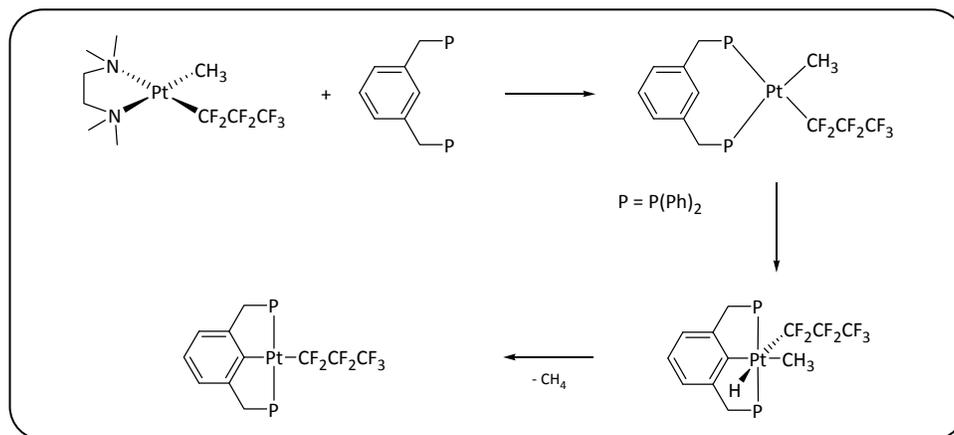


Figura 35. Mecanismo propuesto en la síntesis de $[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{PCP}]$.

Una de las principales características de este compuesto es la distancia Pt-C_{Ar} (2.072(7) Å). Esta distancia es más larga que la reportada para su análogo con cloro en posición *trans* al anillo aromático central (1.998(8) Å) debido a que el perfluoropropilo presenta una mayor influencia *trans* que el cloro⁴⁹.

4.2. COMPUESTOS CON SUSTITUYENTES FLUORADOS EN EL LIGANTE PINZA

En el segundo grupo de sistemas pinza fluorados, los cuales presentan grupos fluorados formando parte ya sea de los sustituyentes del átomo donador o del anillo aromático central, se han reportado compuestos de níquel, paladio y rutenio, todos ellos con la finalidad de ser utilizados en sistemas catalíticos.

Uno de los sustituyentes perfluorados más utilizados son las denominadas *colas de caballo*, compuestos alquílicos perfluorados con alta electronegatividad grupal. Este grupo, al coordinarse al centro metálico, ocasiona un decremento en la densidad electrónica del metal provocando una disminución significativa en la retrodonación con el átomo donador del sistema pinza. Este problema se resuelve utilizando espaciadores, como propileno ó etileno, que aislen, en cierto grado, el alto poder electroattractor de las cadenas fluoradas.

Cronológicamente, el primer compuesto pinza de este tipo se sintetizó para ser probado en catálisis bifásica fluorada (CBF). La CBF se caracteriza por formar dos fases, una comprendida por algún disolvente orgánico y otra, por un disolvente fluorado. El requerimiento es que las dos fases sean inmiscibles a temperatura ambiente, mientras que a altas temperaturas (70 - 80 °C) ambos disolventes formen un sistema homogéneo. El objetivo es que el precursor catalítico sea muy soluble en la fase fluorada y, los sustratos junto con el producto, lo sean en la fase orgánica. Así, al calentar la mezcla y formar una sola fase, los sustratos y el catalizador entran en

⁴⁹ T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzaer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.

contacto para llevar a cabo la catálisis. Al enfriar la mezcla de reacción, las fases se separan de nuevo recuperando el catalizador, disuelto en la fase fluorada, de los productos, disueltos en la fase orgánica.

Este sistema fue ideado por Horváth y Rábai⁵⁰ en 1994 con la finalidad de diseñar un sistema que combine las ventajas de la catálisis heterogénea, en cuanto a la recuperación del catalizador, y la alta reactividad característica de la catálisis homogénea. Aunque un catalizador altamente fluorado es más caro en su síntesis que su análogo no fluorado, a largo plazo, el proceso sería más barato si se lograra recuperar completamente.

Debido a que los compuestos organometálicos son relativamente inertes hacia los disolvente perfluorados, van Koten y colaboradores decidieron incursionar en la síntesis de compuestos pinza perfluorados que cumplieran con los requerimientos de la CBF⁵¹. Para ello, funcionalizaron el anillo aromático central de un ligante pinza NCN con una cadena alifática perfluorada como se muestra en la figura 36. Una vez obtenido el ligante, se obtuvo el compuesto pinza de níquel vía transmetalación. Incluso lograron caracterizarlo en estado sólido por difracción de rayos-X, algo no tan común en compuestos con cadenas perfluoradas tan largas, lo que genera compuestos aceitosos de bajo punto de fusión.

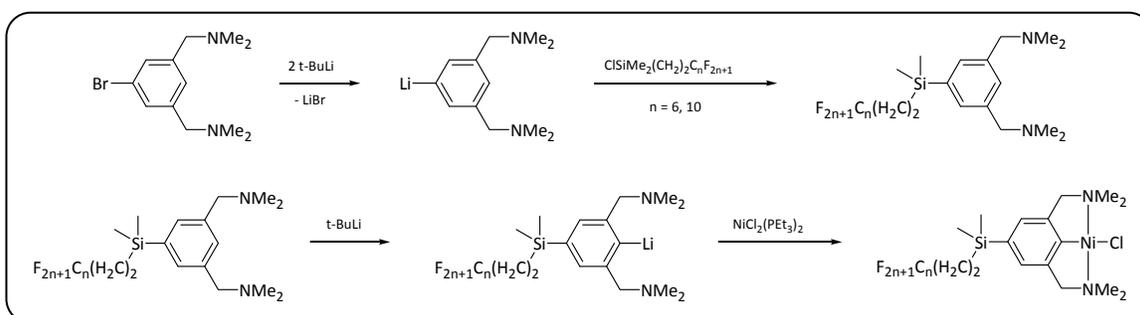


Figura 36. Síntesis de un compuesto pinza de níquel (II) perfluorado.

Desafortunadamente el compuesto, aunque sí tuvo buenos resultados en la reacción de Kharash, resultó ser bastante soluble en diclorometano, lo cual lo hace un mal candidato para CBF.

El tamaño, la estructura y el número de cadenas perfluoradas unidas al catalizador tendrán una influencia significativa en la distribución entre las fases orgánica y perfluorada. Para mejorar la solubilidad de compuestos organometálicos en disolventes perfluorados es necesario un alto porcentaje de flúor en la molécula, lo cual se podría solucionar incorporando, no una, sino tres “colas de caballo”.

Bajo esta hipótesis, van Koten y colaboradores sintetizaron un compuesto muy similar pero ahora incorporando tres cadenas perfluoradas al anillo aromático central de una pinza del tipo PCP⁵². Se llevó a cabo la ciclometalación directa del ligante con $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ para obtener un

⁵⁰ I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72.

⁵¹ H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, R. A. Gossage, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1145.

⁵² D. Paulo, B. Richter, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 125.

compuesto pinza con alto porcentaje de flúor en la molécula (43.2% m/m) el cual resultó ser muy soluble en perfluorohexanos.

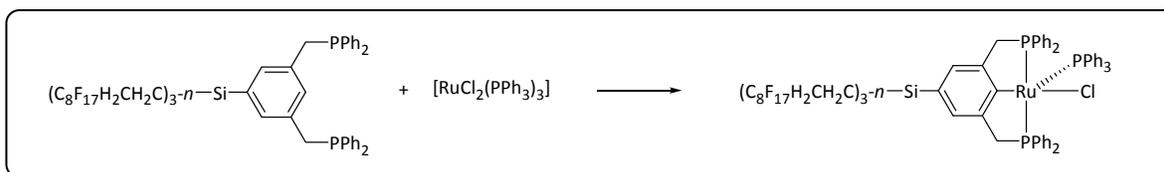


Figura 37. Síntesis de un compuesto pinza de Ru (II) altamente fluorado.

Este compuesto pinza perfluorado es el primer ejemplo de un compuesto de rutenio con tres cadenas fluoradas unidas a la posición *para* del ligante PCP. La densidad electrónica en el átomo de silicio es significativamente menor a la observada en compuestos análogos Me₃Si-Ar⁵³.

También se han reportado trabajos en los cuales los grupos altamente fluorados se encuentran directamente unidos a los sustituyentes de los átomos donadores del ligante pinza.

El grupo de van Koten reportó la síntesis de un ligante pinza PCP funcionalizado con cuatro anillos aromáticos perfluorados, PCP^{ArF} ([C₆H₄(CH₂P(C₆F₅)₂)₂-1,3]). Este ligante presenta una baja basicidad σ pero alta acidez π en los átomos donadores de fósforo.

La ciclometalación directa del ligante PCP^{ArF} con [RuCl₂(PPh₃)₃] no resultó en la formación del compuesto pinza deseado, posiblemente por el bajo poder de coordinación de los átomos de fósforo sustituidos con grupos altamente electronegativos. Sin embargo, la transmetalación con el compuesto pinza [RuCl(PPh₃)NCN] (NCN = [C₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6]) resultó en la obtención del compuesto deseado en un rendimiento del 80%⁵⁴.

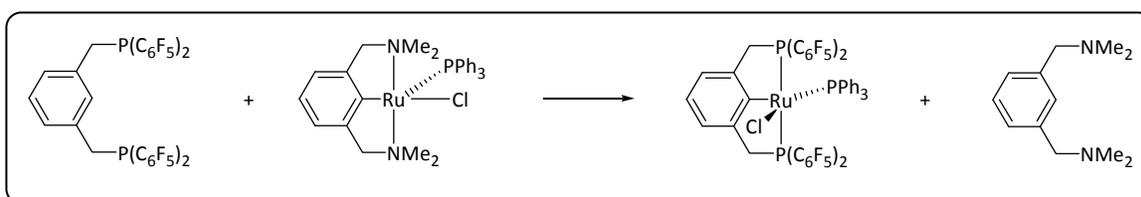


Figura 38. Obtención de un compuesto pinza con el ligante PCP^{ArF}.

Las propiedades, tanto estructurales como electrónicas, del compuesto pinza de rutenio(II) han resultado ser diferentes con respecto a su análogo hidrogenado. El producto obtenido presenta una alta resistencia a la humedad y a la atmósfera oxidante. En general, las especies [Ru(II)-(PCP)] se oxidan rápidamente en presencia de O₂. Sin embargo el compuesto pinza con el ligante PCP^{ArF} puede ser almacenado durante varios meses sin la oxidación de las fosfinas.

⁵³ B. Richter, E. de Wolf, B.-J. Deelman, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3885.

⁵⁴ a) M. Gagliardo, P. A. Chase, M. Lutz, A. L. Spek, F. Hartl, R. W. A. Havenith, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 4553; b) M. Gagliardo, R. W. A. Havenith, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4411.

Se determinaron las estructuras por difracción de rayos-X del compuesto fluorado ($[\text{Ru-PCP}^{\text{ArF}}]$) y de su análogo no fluorado ($[\text{Ru-PCP}^{\text{Ar}}]$) observándose algunas diferencias. Ambos presentan una geometría de pirámide de base cuadrada. La posición apical en el compuesto $[\text{Ru-PCP}^{\text{ArF}}]$ se encuentra ocupada por el C_{ipso} del anillo aromático central del ligante, mientras que en $[\text{Ru-PCP}^{\text{Ar}}]$ el átomo de fósforo de la PPh_3 ocupa esta posición. El plano de la pirámide en $[\text{Ru-PCP}^{\text{ArF}}]$, formado por los átomos de fósforo del ligante pinza en posición *trans*, la trifenilfosfina y el cloro, se encuentra un tanto distorsionado debido a la tensión del quelato pinza. Comparando las distancias de enlace Ru-PPh_3 se observa que ésta es aproximadamente 0.1 \AA más larga en el compuesto $[\text{Ru-PCP}^{\text{ArF}}]$ lo cual puede ser debido a la influencia *trans* del cloro.

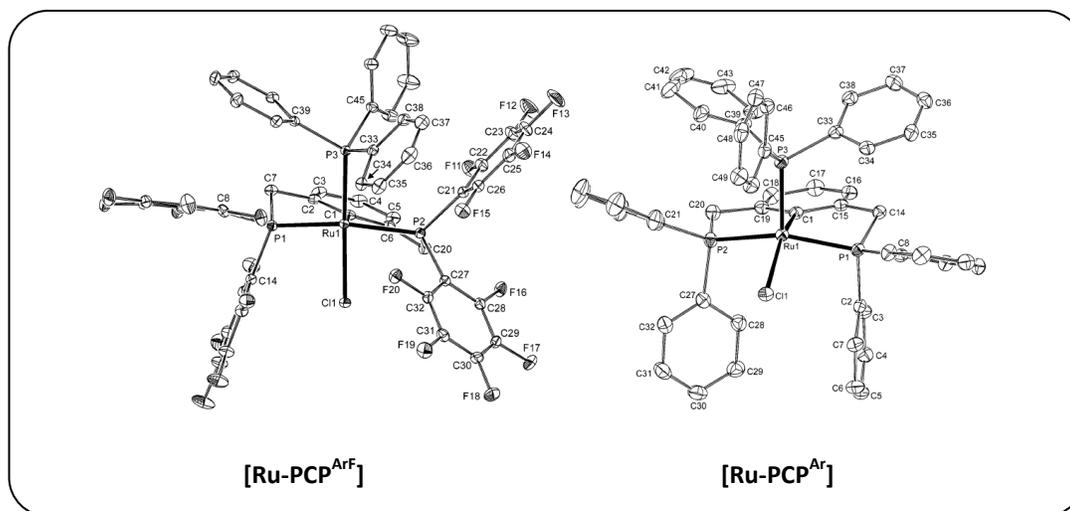


Figura 39. Estructuras de rayos-X de los compuestos $[\text{Ru-PCP}^{\text{ArF}}]$ y $[\text{Ru-PCP}^{\text{Ar}}]$.

También se realizaron experimentos de voltametría cíclica y de absorción electrónica. Las propiedades redox y espectroscópicas del compuesto $[\text{Ru-PCP}^{\text{ArF}}]$ cambian considerablemente comparadas con su análogo no fluorado, $[\text{Ru-PCP}^{\text{Ar}}]$, debido a la presencia de grupos electroattractores en los átomos de fósforo. En la voltametría se observa un proceso reversible de oxidación-reducción en un electrón para la pareja Ru(II)/Ru(III) . Claramente se advierte que este proceso se encuentra desplazado hacia mayores potenciales, aproximadamente 0.3 V , para el compuesto polifluorado debido a que el rutenio se encuentra estabilizado por la fuerte interacción entre sus orbitales $d(\pi)$ y los orbitales π aceptores del grupo fuertemente ácido $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Los espectros electrónicos muestran bandas de absorción correspondientes a transiciones electrónicas metal-ligante $\pi \rightarrow p^*$.

Por lo tanto, grupos altamente electroattractores, como el C_6F_5 , unidos directamente a los átomos donadores de un ligante pinza PCP tienen un efecto positivo en la estabilización del centro metálico y cambian, considerablemente, su estructura y propiedades electrónicas.

Se han probado compuestos similares como catalizadores en reacciones de transferencia de hidrógeno y se ha observado que la rapidez inicial en la hidrogenación depende del carácter electroattractor del sustituyente en el átomo donador del ligante pinza PCP⁵⁵. Compuestos del

⁵⁵ M. Gagliardo, P. A. Chase, S. Brouwer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2007**, *26*, 2219.

tipo $[\text{RuCl}(\text{PCP}^{\text{CF}_3})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{PCP}^{\text{CF}_3} = [\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{P}(\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2\text{-2,6}]$) presentan la actividad más alta y no requieren tratamiento previo. Sin embargo, si el poder electroatractor de los sustituyentes es muy alto y además exhibe impedimento estérico por tener algún grupo en la posición *orto* del anillo, el catalizador exhibe baja actividad, como es el caso del compuesto $[\text{RuCl}(\text{PCP}^{\text{F}_2\text{O}})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{PCP}^{\text{F}_2\text{O}} = [\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\text{-2,6}]$).

Los compuestos análogos con paladio también han sido estudiados⁵⁶. El trabajo se realizó con dos tipos diferentes de compuestos pinza, uno catiónico y uno neutro. Los compuestos pinza se sintetizaron mediante una ciclometalación directa del ligante utilizando como materia prima $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$, seguido de un tratamiento con LiCl para obtener el compuesto neutro.

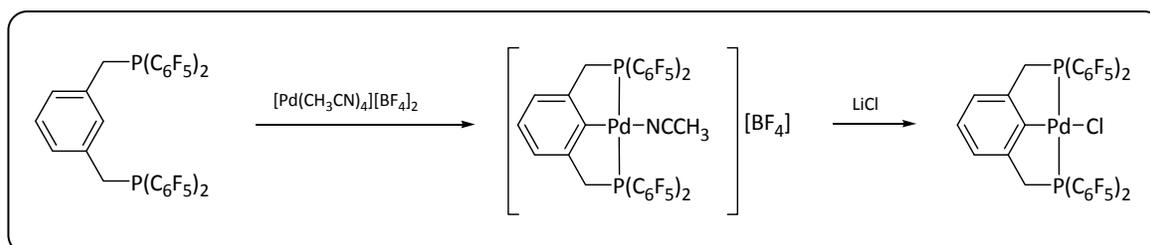


Figura 40. Síntesis de los compuestos pinza fluorados catiónico y neutro PCP-Pd.

Al comparar los espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los dos compuestos, tanto el catiónico como el neutro, se pudo evaluar, cualitativamente, la densidad electrónica sobre el átomo de fósforo. Esto se logra calculando la diferencia en los desplazamientos químicos entre los átomos de flúor en posición *meta* y *para*. Existe un pequeño, pero significativo, incremento en $\Delta_{\delta_{m,p}}$ para el compuesto catiónico y el neutro (14.5 y 13.3 ppm, respectivamente) comparado con las señales del ligante libre. Este hecho experimental indica que el paladio está atrayendo densidad electrónica del átomo donador fósforo. También se pueden comparar estos desplazamientos entre ellos observándose un valor más grande de $\Delta_{\delta_{m,p}}$ para el compuesto catiónico. Esto indica que los átomos de fósforo tienen menor densidad electrónica que su análogo neutro debido a la carga positiva del ion y a la presencia de un ligante con menor capacidad donadora σ .

El enlace entre fosfinas y metales de transición se describe como una combinación sinérgica entre la donación σ del fósforo al metal y la retrodonación π del metal al fósforo. Como las fosfinas aromáticas fluoradas son relativamente débiles donadoras σ pero muy buenas aceptoras π respecto a sus análogas no fluoradas, el metal central se encontrará en un estado de menor densidad electrónica cuando forme compuestos con fosfinas aromáticas fluoradas.

Para obtener mayor información al respecto, se realizaron experimentos de competencia entre dos bases nitrogenadas, piridina y acetonitrilo. Esto permitió evaluar la fuerza ácida de los compuestos pinza fluorado y prótico. Para ello se disolvieron, en relación equimolar, dos compuestos pinza catiónicos en CD_2Cl_2 y se realizaron los experimentos de RMN de ^1H y ^{31}P . Los resultados indican que el compuesto catiónico con sustituyente fluorados prefiere unirse a la base más fuerte, piridina. Se evaluó la K_{eq} obteniéndose un valor de 2.49 a 298 K. Mediante un

⁵⁶ P. A. Chase, M. Gagliardo, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 2016.

estudio de RMN ^1H a temperatura variable se lograron determinar los parámetros termodinámicos los cuales muestran que la unión de este catión a la piridina tiene un valor de entalpía $\Delta H^0 = -7.4 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor negativo para ΔH^0 y la posición de equilibrio favorecida hacia la formación del compuesto con piridina confirman que el ligante fluorado PCP le confiere un mayor grado de acidez de Lewis al paladio en virtud de la pobre donación σ y la gran acidez π de los dos átomos de fósforo.

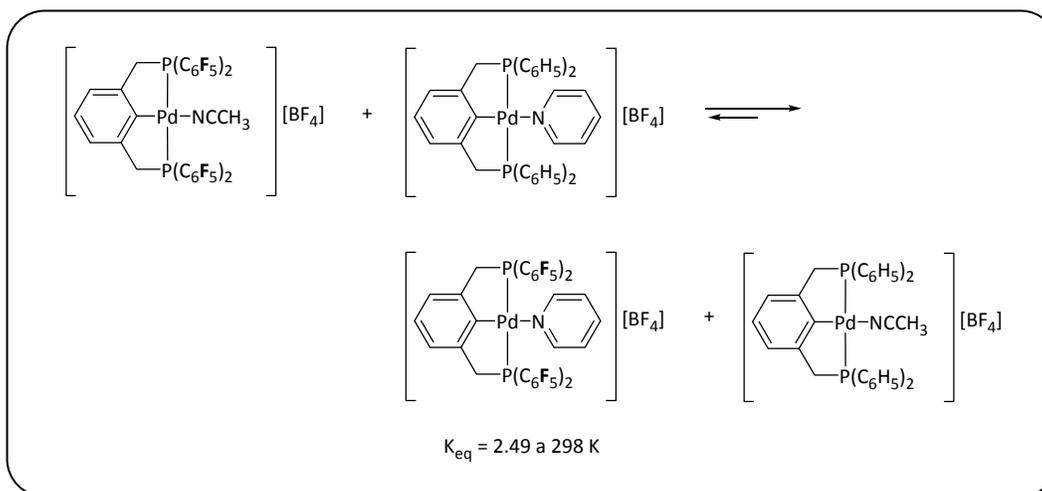


Figura 41. Experimento de competencia entre compuestos PCP fluorados y no fluorados.

Por otro lado, Torrens y colaboradores, de la Facultad de Química de la UNAM, han realizado diferentes investigaciones sobre la estructura y reactividad de ligantes fluoroazufrados y sus compuestos metálicos⁵⁷.

En 2003 publicaron uno de los pocos artículos relacionados con ligante pinza SCS con sustituyentes fluorados⁵⁸. Los ligantes reportados son de dos tipos: ditioéter con fórmula general 1,3-(CH_2SR_f) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4$) y tetratioéter con fórmula general 1,2,4,5-(CH_2SR_f) $_4\text{C}_6\text{H}_2$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4$). La reacción de metátesis entre polifluoroariltiolatos de plomo, $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$ y 1,3-(CH_2Br) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ generan los ligantes ditioéter mientras que la reacción con 1,2,4,5-(CH_2Br) $_2\text{C}_6\text{H}_2$ produce los ligantes tetratioéter.

⁵⁷ M. Arroyo, S. Bernès, J. Cerón, J. Rius, H. Torrens, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 986; b) L. Villanueva, S. Bernès, H. Torrens, *Chem. Commun.* **2004**, 1942; c) G. Rivera, S. Bernès, C. Rodríguez de Barbarín, H. Torrens, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5575; d) M. Arroyo, S. Bernès, J. L. Briansó, E. Mayoral, R. L. Richards, J. Rius, H. Torrens, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 170.

⁵⁸ M. Arroyo, R. Cervantes, V. Gómez-Benítez, P. López, D. Morales-Morales, H. Torrens, R. A. Toscano, *Synthesis-Stuttgart* **2003**, *10*, 1565.

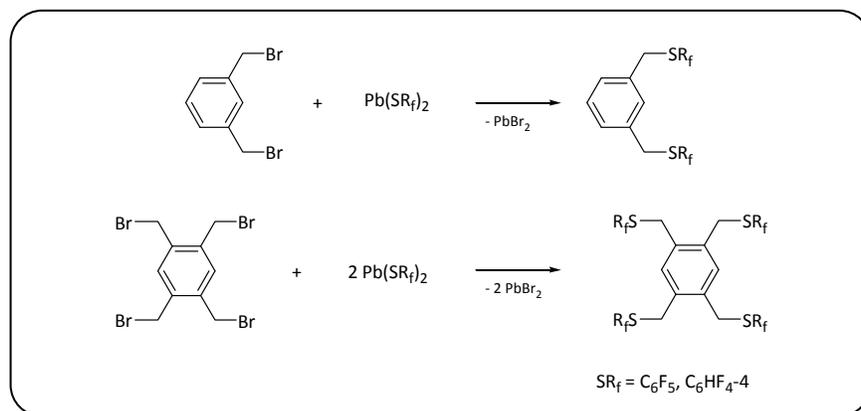


Figura 42. Síntesis de compuestos pinza fluorados ditióéter y tetratioéter.

También han realizado estudios sobre la actividad catalítica en la formación de enlaces C-C utilizando este tipo de ligantes pinza fluorados. Específicamente en la reacción de Heck se observó que los compuestos pinza $[\text{PdCl}(\text{SCS}^{\text{CF}_3})]$ ($\text{SCS}^{\text{CF}_3} = [\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{S}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2-2,6]$) son los que presentan mejor actividad obteniendo rendimientos de 80% de conversión⁵⁹.

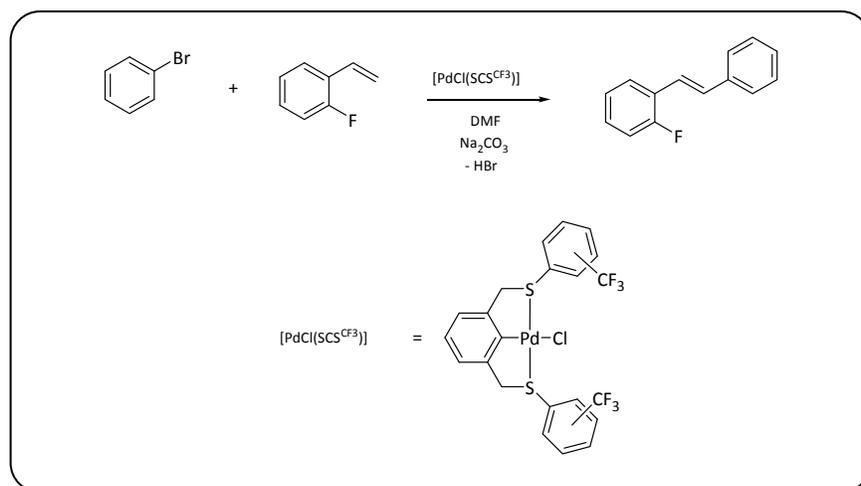


Figura 43. Reacción de Heck catalizada por ligantes pinza fluorados.

Mientras que un estudio cinético⁶⁰ revela que la constante de rapidez, utilizando como precursor catalítico al compuesto pinza fluorado $[\text{PdCl}(\text{SCS}^{\text{F}})]$ ($\text{SCS}^{\text{F}} = [\text{C}_6\text{H}_3\{\text{CH}_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2\}_2-2,6]$), es de 2.3×10^{-5} comparable con los datos reportados para sistemas semejantes no fluorados⁶¹.

⁵⁹ María de Jesús González Guadarrama. Tesis de Licenciatura. Aplicación de Catalizadores de Paladio con Ligantes Tipo Pinza SCS. Facultad de Química, UNAM, 2007.

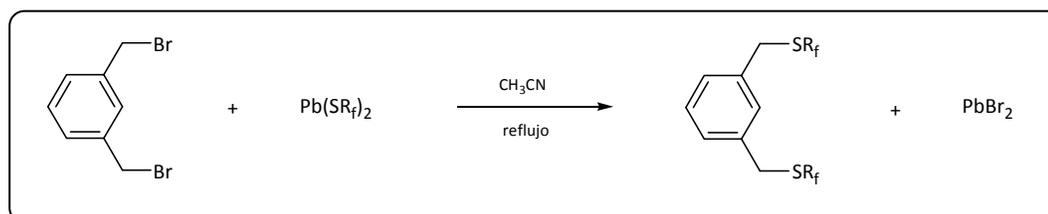
⁶⁰ Israel Trejo García. Tesis de Licenciatura. Evaluación de Catalizadores de Paladio en Reacciones de Heck. Facultad de Química, UNAM, 2008.

⁶¹ a) P. Nilsson, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4197; b) C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254.

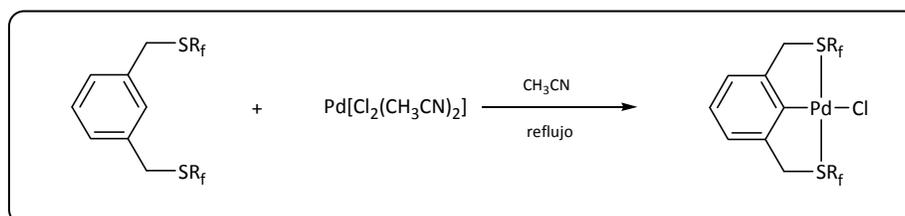
III. OBJETIVOS

El presente trabajo persigue los siguientes objetivos:

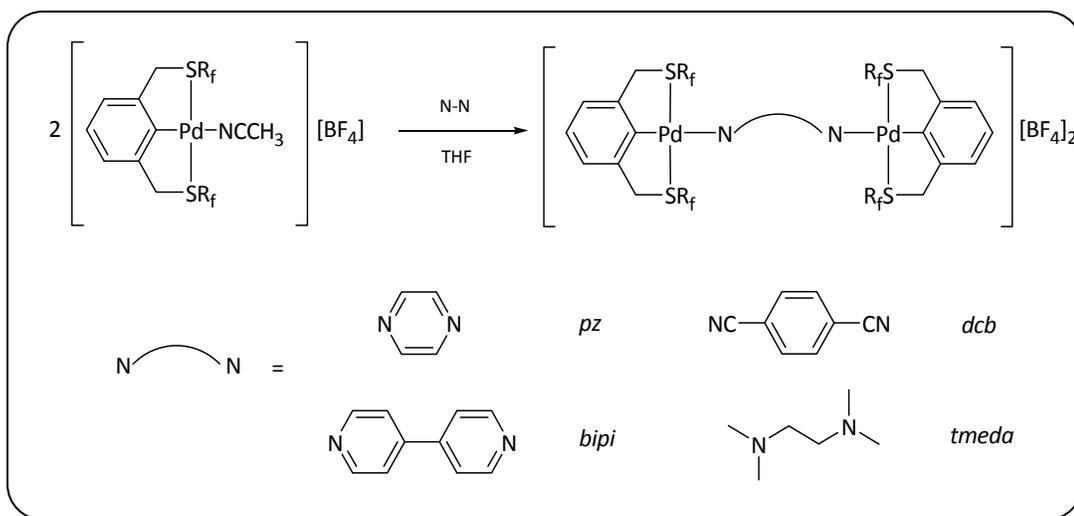
1. Sintetizar y caracterizar una nueva familia de ligantes pinza SCS variando el número de átomos de flúor en el sustituyente R_f del átomo donador azufre ($R_f = C_6F_5$, C_6HF_4 -4, C_6H_4F -2, C_6H_4F -3 y C_6H_4F -4) vía una reacción de metátesis con el fluorotiofenolato de plomo correspondiente.



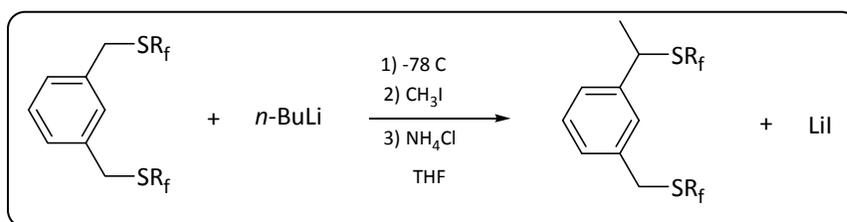
2. Mediante una reacción de ciclopaladación directa sintetizar los compuestos pinza mononucleares. Caracterizarlos tanto en disolución como en estado sólido.



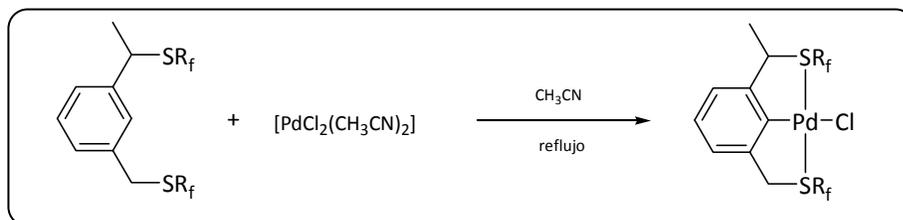
3. Una vez sintetizados los compuestos ciclopaladados mononucleares utilizarlos como bloques de construcción en la síntesis de compuestos dinucleares puenteados por una serie de ligantes ditópicos nitrogenados (pirazina (*pz*), 4,4'-bipiridina (*bipi*), 1,4-dicianobenceno (*dcb*), y tetrametiletilendiamina (*tmeda*)).



4. Funcionalizar los ligantes pinza fluoroazufrados SCS ($R_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$ y $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4$) introduciendo un grupo metilo vía litación directa para modificar las propiedades electrónicas y estéricas en uno de los donadores azufre del sistema pinza.



5. Caracterizar los compuestos obtenidos así como sus correspondientes compuestos ciclopaladados.



IV. COMPUESTOS CICLOPALADADOS MONONUCLEARES TIPO PINZA CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS

En este capítulo se discutirá lo referente a la síntesis y caracterización tanto de una nueva serie de ligantes pinza fluorados SCS con fórmula general $C_6H_4-1,3-(CH_2SR_f)_2$ ($R_f = C_6F_5$ **L1**, C_6HF_4-4 **L2**, C_6H_4F-2 **L3**, C_6H_4F-3 **L4** y C_6H_4F-4 **L5**) y sus respectivos compuestos ciclopaladados $[Pd(C_6H_3-2,6-(CH_2SR_f)_2)Cl]$ ($R_f = C_6H_4F-2$ **1**, C_6H_4F-3 **2** y C_6H_4F-4 **3**). Todos los compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{19}F , espectrometría de masas y, sólo en el caso de los compuestos sólidos, análisis elemental. Se analizan, también, las estructuras de rayos-X para los ligantes **L1** y **L5** y para los compuestos **1**, **2** y **3**.

1. LIGANTES PINZA FLUOROAZUFRADOS

1.1. SÍNTESIS

La síntesis de los ligantes se llevó a cabo mediante una reacción de metátesis entre el α,α -dibromoxileno y el tiolato de plomo correspondiente $Pb(SR_f)_2$ ($R_f = C_6F_5$ **L1**, C_6HF_4-4 **L2**, C_6H_4F-2 **L3**, C_6H_4F-3 **L4** y C_6H_4F-4 **L5**) como se muestra en la figura 44. La formación del sólido poco soluble de bromuro de plomo favorece la reacción en el sentido de los productos, además de que se puede separar fácilmente del medio de reacción mediante una filtración a través de celita. Después de realizar la síntesis en distintos disolventes, como cloroformo, acetona, acetonitrilo y tolueno, se concluyó que los mejores resultados se obtienen en acetonitrilo a temperatura de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno. Todas las reacciones cumplieron las 24 h.

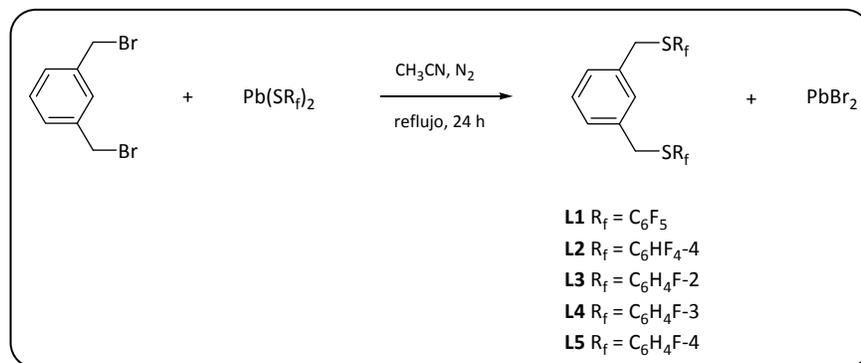


Figura 44. Síntesis de los ligantes **L1-L5**.

Los ligantes son estables a la oxidación y humedad de la atmósfera y se pueden almacenar durante meses sin cambio aparente en su estructura química.

Los ligantes **L1**, **L2** y **L5** resultaron ser sólidos blancos microcristalinos mientras que **L3** y **L4** son aceites incoloros. La tabla 1 resume los resultados de la síntesis.

Los ligantes polifluorados, **L1** y **L2**, se obtuvieron con un menor rendimiento que los monofluorados, **L3** - **L5**, a pesar de que las condiciones de reacción fueron las mismas para los cinco casos. Esto se puede deber a que el átomo de azufre con sustituyentes polifluorados presenta una menor donación electrónica σ con respecto a sus análogos monofluorados bajando su reactividad en la sustitución del átomo de bromo del α,α -dibromoxileno.

Tabla 1. Resultados de la síntesis de los ligantes **L1** - **L5**.

Ligante	Estado físico	Punto de fusión	Rendimiento
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ L1	Sólido cristalino	52 - 53 °C	85 %
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-4)}_2$ L2	Sólido cristalino	74 - 75 °C	83 %
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2)}_2$ L3	Aceite incoloro	----	96 %
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2$ L4	Aceite incoloro	----	94 %
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4)}_2$ L5	Sólido cristalino	51 - 52 °C	98 %

Para facilitar la discusión correspondiente a la caracterización de los ligantes pinza fluorados, en la figura 45 se presentan las estructuras químicas desarrolladas de cada uno de ellos.

Cabe señalar que los ligantes **L1** y **L2** se encuentran reportados en un trabajo previo realizado por nuestro grupo de investigación⁶². Dicho artículo se encuentra anexado en el Apéndice B de esta tesis para su consulta. La discusión de los resultados se enfocarán en los ligantes con sustituyentes monofluorados **L3** – **L5**.

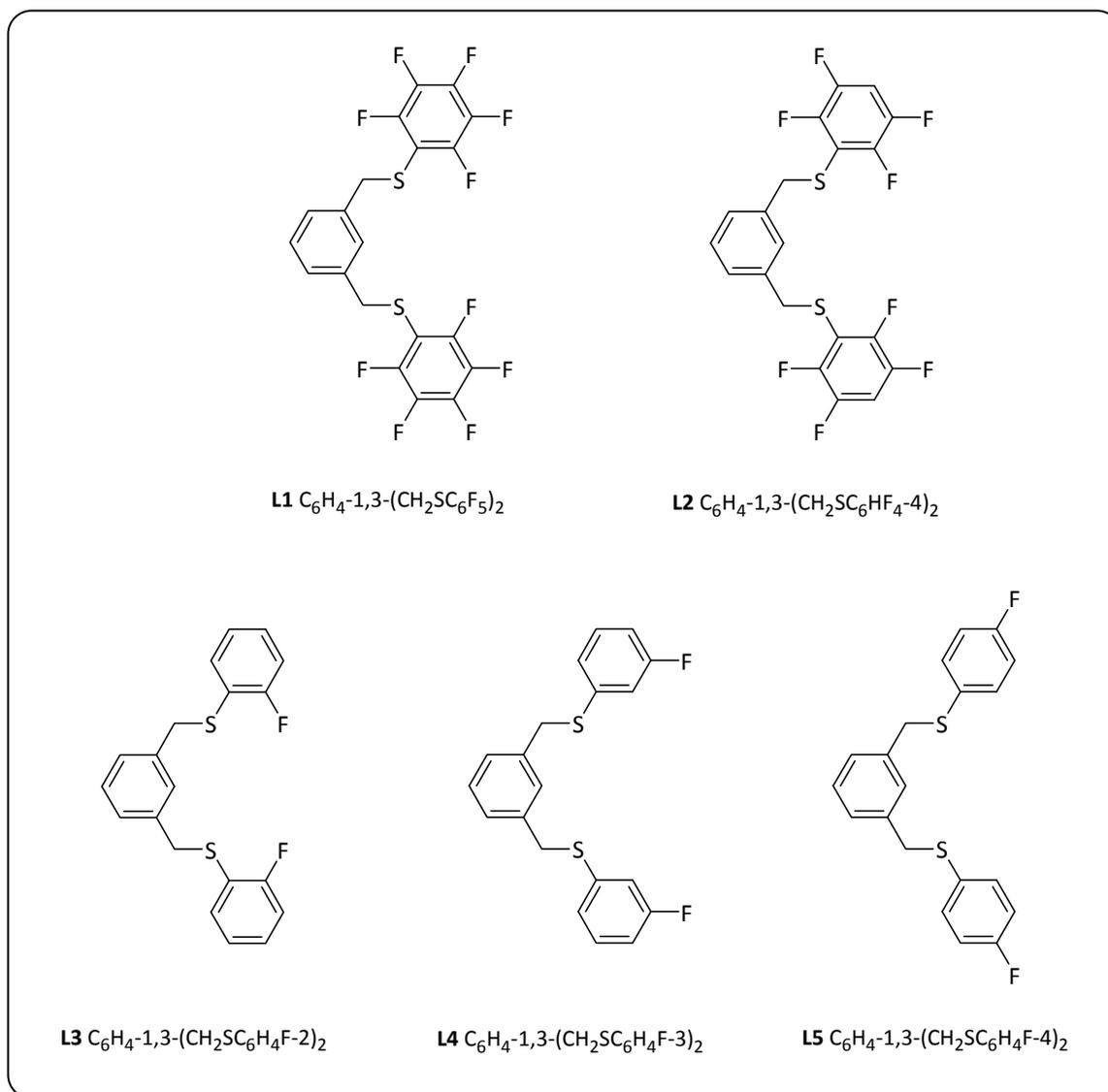


Figura 45. Estructuras de los ligantes fluorados **L1** - **L5**.

⁶² M. Arroyo, R. Cervantes, V. Gómez-Benítez, P. López, D. Morales-Morales, H. Torrens, *Synthesis* **2003**, *10*, 1565.

1.2. CARACTERIZACIÓN

Los espectros de masas de baja resolución para los tres ligantes (**L3-L5**) son similares entre sí y presentan el patrón de fragmentación esperado para tioéteres de este tipo⁶³. El ion molecular M^+ se observa en 358 m/z ($C_{20}H_{16}F_2S_2$) con gran intensidad. La ruptura del enlace C-S provoca la fragmentación de un grupo SR_f generando el pico base en 231 m/z ($C_{14}H_{12}FS$). La fragmentación del segundo grupo SR_f en la pinza genera el pico en 104 m/z (C_8H_8). A menores valores de m/z se observan los grupos de señales características de fragmentos aromáticos (57, 63 y 77 m/z).

En la figura 46 se muestra el espectro de masas del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ **L5**. Se presenta el patrón isotópico teórico para el ion molecular $C_{20}H_{16}F_2S_2$ observándose una muy buena correlación con el patrón isotópico experimental.

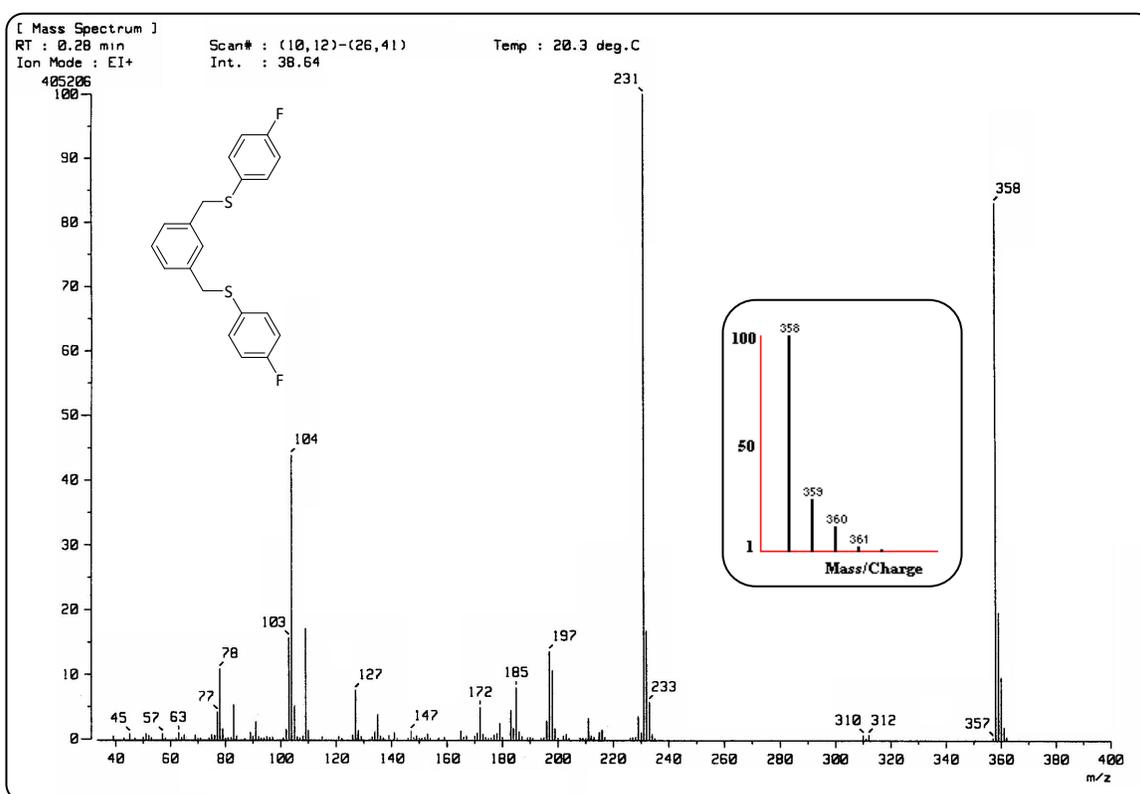


Figura 46. Espectro de masas IE del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ **L5**.

En la tabla 2 se presentan los principales fragmentos de los ligantes **L1 - L5** así como su intensidad relativa observándose claramente que el pico base, para todos ellos, reside en el fragmento formado por la pérdida del primer grupo SR_f .

⁶³ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Afholter, *Structure Determination of Organic Compounds*, 3a Ed., Springer, 2000.

Tabla 2. Fragmento e intensidad relativa del pico en la fragmentación de los ligantes **L1** - **L5**.

Ligante \ Fragmento	$[M]^+$	$[M - SR_f]^+$	$[M - 2SR_f]^+$
$C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ L1	502 (33)	303 (100)	104 (35)
$C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6HF_4-4)_2$ L2	466 (25)	285 (92)	104 (16)
$C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-2)_2$ L3	358 (90)	231 (100)	104 (45)
$C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-3)_2$ L4	358 (75)	231 (100)	104 (65)
$C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ L5	358 (85)	231 (100)	104 (45)

Todos los ligantes se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{19}F . En algunos casos se realizaron espectros de correlación heteronuclear $^1H-^{13}C$ (HETCOR) para completar el estudio.

Los espectros de RMN 1H muestran señales tanto en la región alifática como en la región aromática. En la región alifática se observa un singulete el cual integra para 4 protones y corresponde a los grupos bencílicos $Ar-CH_2$ ($\delta = 4.09$ ppm **L3**; 4.15 ppm **L4**; 4.04 ppm **L5**), mientras que en la zona aromática (entre 7.00-7.35 ppm) se observa un multiplete correspondiente a los protones aromáticos tanto de los anillos fluoroazufrados como del anillo aromático central. Este segundo grupo integra para 12 protones en total en concordancia con el número de hidrógenos aromáticos para cada ligante. En la figura 47 se muestra el espectro de RMN de 1H del ligante **L5** como ejemplo.

Al comparar el desplazamiento químico de los grupos bencilo de los compuestos fluoroazufrados con su análogo proveniente de la materia prima α,α -dibromoxileno (4.58 ppm) se observa que, en todos los casos, la señal se desplaza, alrededor de 0.5 ppm hacia campo alto. Esto es indicativo de que los protones bencílicos se encuentran más protegidos frente al campo magnético al estar unidos a los grupos SR_f ya que dicho grupo es menos electronegativo que el átomo de bromo.

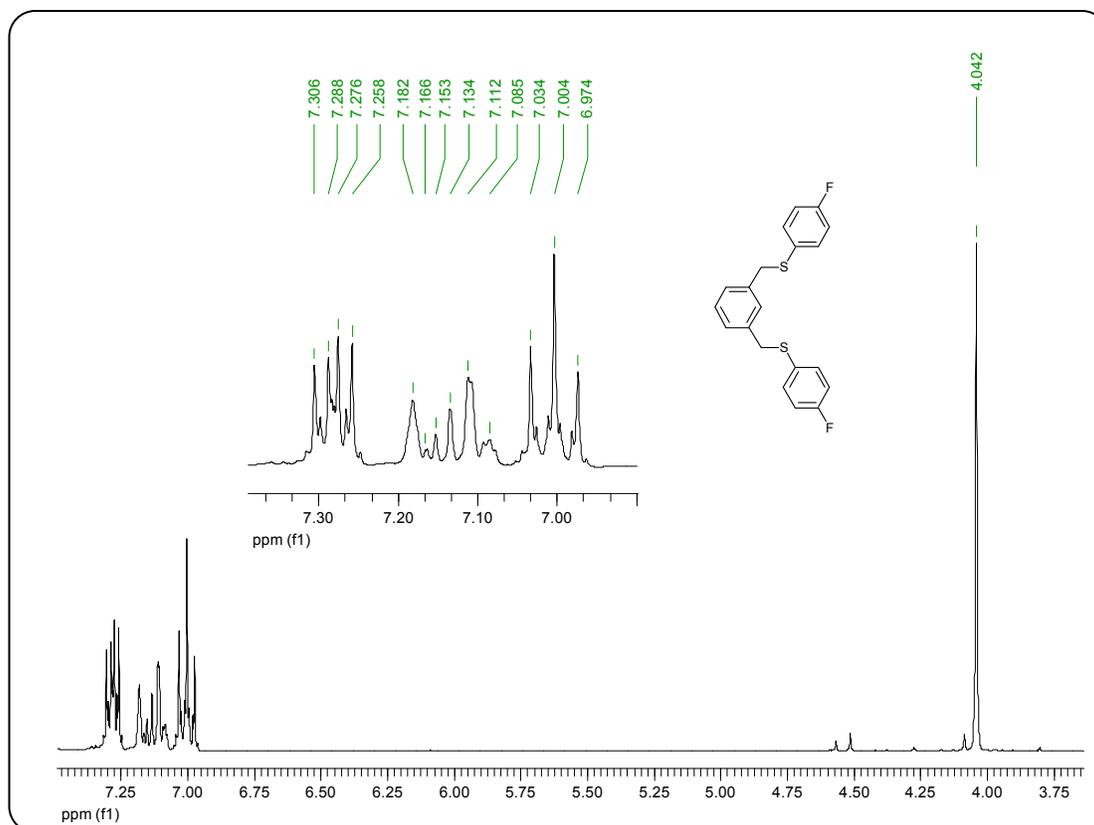


Figura 47. Espectro de RMN ^1H del ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4)}_2$ **L5**.

La multiplicidad observada en la región aromática es diferente para cada uno de los ligantes monofluorados **L3** - **L5** puesto que la diferente posición del átomo de flúor dentro del anillo fluorado produce un sistema de acoplamiento distinto entre ^1H y ^{19}F . Así, para el ligante **L3** el sistema es del tipo ABCDX, para **L4** ABCXD y para **L5** AA'BB'X.

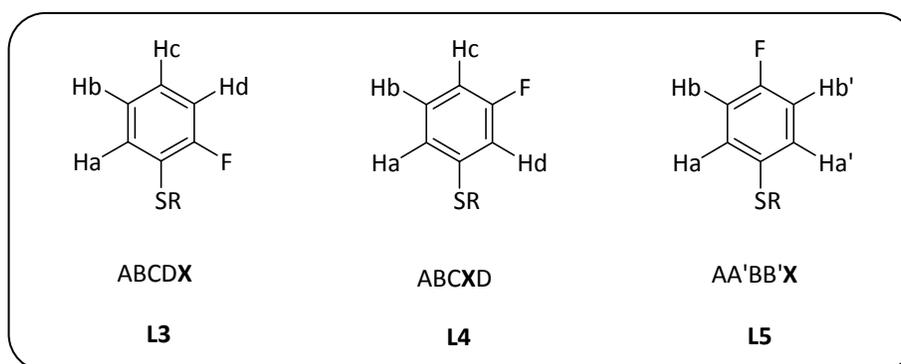


Figura 48. Sistemas de spin en anillos aromáticos fluorados de los ligantes **L3** - **L5**.

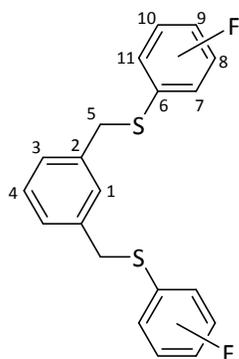
El hecho de que se observe sólo una señal en la región alifática para los grupos CH₂ y que las señales en la región de protones aromáticos integren para 12 protones es indicio de la obtención del producto de doble sustitución del α,α -dibromoxileno por dos grupos SR_F obteniéndose el ligante pinza deseado.

En los espectros de RMN ¹³C se observan también los dos grupos de señales, uno en la región de carbonos alifáticos y el otro en la amplia región de carbonos aromáticos. Debido a que la resonancia de ¹³C se extiende en un intervalo de 200 ppm, alrededor de 20 veces más que la resonancia de ¹H, todas las señales de cada uno de los átomos de carbono se separan, facilitando su análisis.

Una de las ventajas de tener un átomo de flúor en el anillo aromático es su acoplamiento con ¹³C. De esta manera todas las señales de los átomos de ¹³C acoplados con ¹⁹F se observan como un doblete. Dado que este acoplamiento ocurre a través de los electrones de enlace su magnitud disminuye al aumentar el número de enlaces entre los átomos. Así pues, a un enlace de distancia la constante de acoplamiento tiene un valor promedio de 243.9 Hz; a dos enlaces de distancia de 21.35 Hz; a tres enlaces de distancia 7.20 Hz y a cuatro enlaces de distancia de 2.90 Hz.

Las constantes de acoplamiento ¹³C-¹⁹F y asignación de cada átomo para los ligantes **L3** - **L5** se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Constantes de acoplamiento ⁿJ_{C,F} (Hz) en los ligantes **L3** - **L5**.



	L3	L4	L5
C-6	17.7	8.0	2.8
C-7	242.6	23.1	8.0
C-8	22.7	244.6	21.7
C-9	8.0	21.5	244.7
C-10	2.9	8.5	21.7
C-11	3.5	3.0	8.0

Por ejemplo, en la figura 49 se muestra una expansión, de la región aromática, del espectro de RMN ¹³C del ligante **L4** entre 110 y 140 ppm en el cual se han detallado tanto las asignaciones como las constantes de acoplamiento ¹³C-¹⁹F.

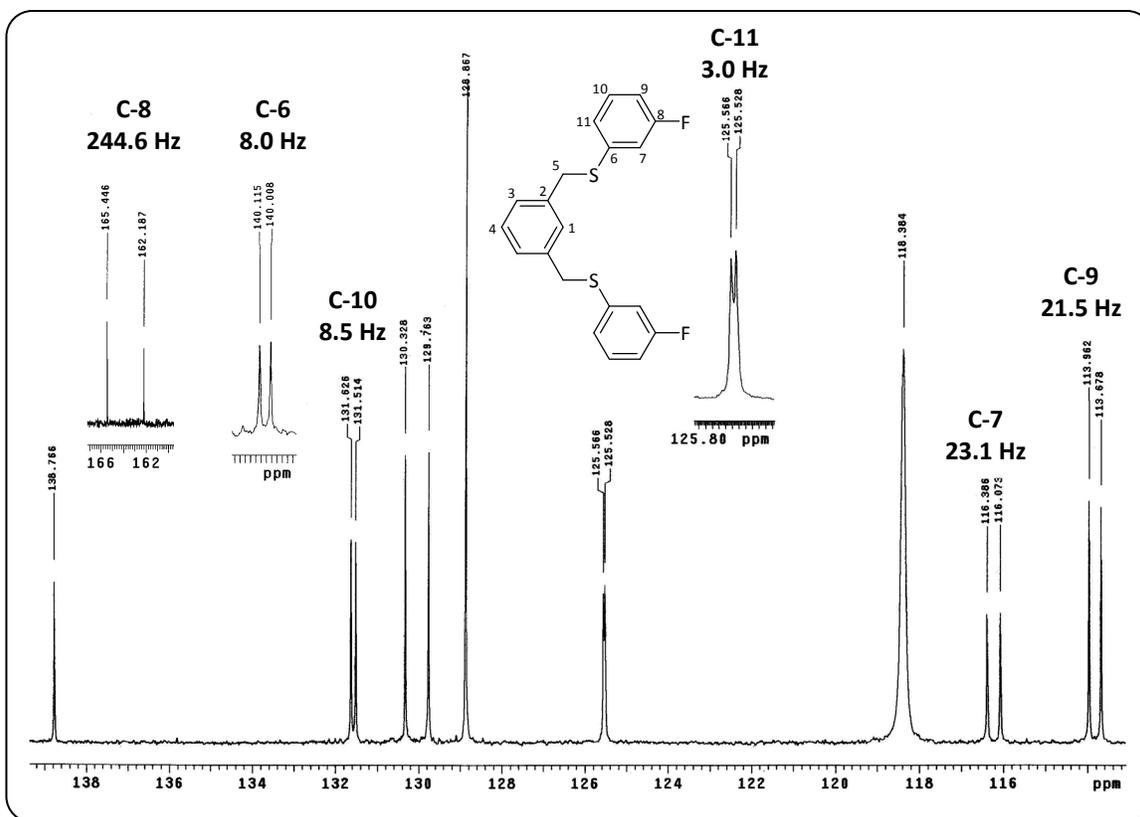


Figura 49. Espectro de RMN ^{13}C del ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3)}_2$ **L4**.

El acoplamiento más grande se observa en el C-8 con una constante de 244.7 Hz mientras que el acoplamiento en el C-11 es el más pequeño, del orden de 3.0 Hz, por estar a cuatro enlaces de distancia del átomo de flúor. También se puede apreciar que los acoplamientos de los pares (C-6, C-10) y (C-7, C-9) son del mismo orden de magnitud por estar a la misma distancia de enlace del átomo de flúor.

Una vez caracterizados todos los ligantes por RMN ^{13}C se llevaron a cabo experimentos de correlación $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ para una mejor asignación de las señales.

Como ejemplo, en la figura 50 se muestra el espectro HETCOR del ligante **L4** y en la tabla 4 se presentan los desplazamientos de ambos núcleos junto con la constante de acoplamiento $^nJ_{\text{C-F}}$.

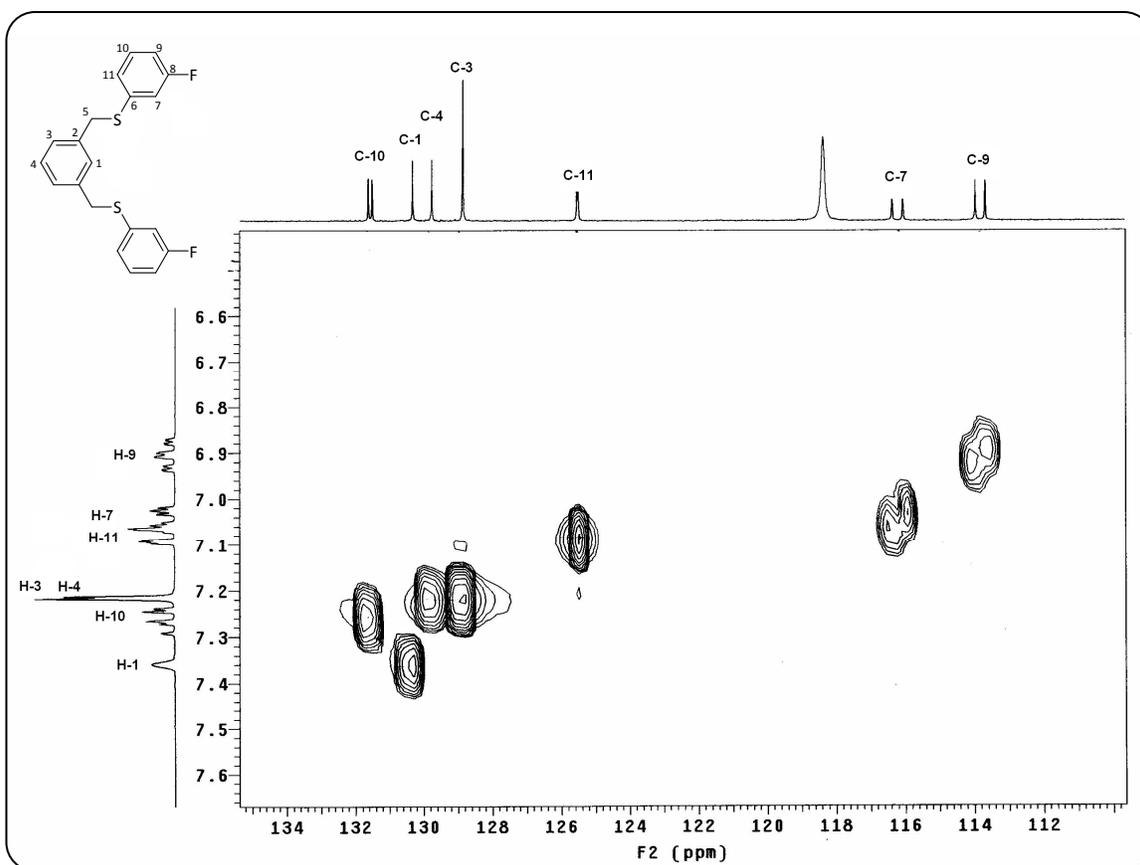


Figura 50. Espectro HETCOR del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-3)_2$ L4.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de ^{13}C y 1H junto con las constantes de acoplamiento J_{C-F} para el ligante L4.

	átomo	^{13}C (ppm)	1H (ppm)	$^nJ_{C-F}$ (Hz)
<i>anillo aromático central</i>	1	130.3	7.36	----
	2	138.7	----	----
	3	128.9	7.21	----
	4	129.7	7.21	----
<i>bencilo</i>	5	38.1	4.15	----
<i>anillo aromático fluorado</i>	6	140.0	----	8.0
	7	116.2	7.07	23.1
	8	163.8	----	244.6
	9	113.8	6.90	21.5
	10	131.6	7.26	8.5
	11	125.5	7.07	3.0

Los espectros de RMN ^{19}F de los ligantes **L3** - **L5** presentan una sola señal con desplazamiento químico y multiplicidad característica de átomos de flúor aromáticos⁶⁴ (-108.89 ppm **L3**; -113.69 ppm **L4**; -114.6 ppm **L5**). El hecho de observar solamente una señal es evidencia de que los dos anillos aromáticos fluorados presentes en la estructura química de cada uno de los ligantes son equivalentes en disolución. La multiplicidad observada se debe al acoplamiento magnético entre el flúor y los cuatro protones del anillo.

Utilizando el programa *gNMR* Version 4.1⁶⁵ se calcularon las constantes de acoplamiento de forma iterativa, usando el análisis de forma de la línea, para cada uno de los anillos fluorados. La figura 51 muestra el espectro de RMN ^{19}F obtenido experimentalmente del ligante **L5** comparado con el calculado teóricamente y la tabla 5 compila el conjunto de constantes de acoplamiento F-C de cada uno de los anillos mono fluorados de los ligantes **L3** - **L5**.

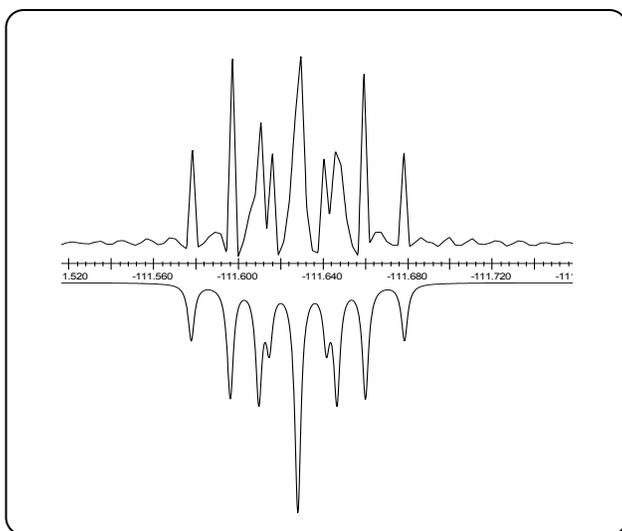


Figura 51. Espectro experimental de RMN ^{19}F del ligante **L5** y el calculado teóricamente.

Tabla 5. Constantes de acoplamiento ^{19}F - ^1H de los ligantes **L3** - **L5**.

	$^n J_{\text{F-H7}}$ (Hz)	$^n J_{\text{F-H8}}$ (Hz)	$^n J_{\text{F-H9}}$ (Hz)	$^n J_{\text{F-H10}}$ (Hz)	$^n J_{\text{F-H11}}$ (Hz)
C_6H_4 -1,3-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2) ₂ L3	-----	9.59	6.99	4.82	0.13
C_6H_4 -1,3-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3) ₂ L4	9.54	-----	6.16	9.00	0.96
C_6H_4 -1,3-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4) ₂ L5	5.21	9.02	-----	9.02	5.21

⁶⁴ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Afholter, *Structure Determination of Organic Compounds*, 3a Ed., Springer, 2000.

⁶⁵ P. H. M. Budzelaar, *gNMR*, Version 4.1, 1995 – 1999.

Se lograron crecer monocristales adecuados para su análisis por difracción de rayos-X de los ligantes **L1** y **L5**. A continuación se discuten dichas estructuras moleculares en estado sólido.

El ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ **L1** cristalizó por evaporación lenta de una mezcla de hexano- CH_2Cl_2 (4:1) obteniéndose cristales aptos para analizar por difracción de rayos-X. El sistema cristalino es monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$ y parámetros de celda $a = 19.218(3)$, $b = 4.7630(10)$, $c = 21.118(3)$ Å, $\beta = 91.579(4)^\circ$.

Este tipo de compuestos pinza puede presentar dos isómeros conformacionales en estado sólido: el *anti* y el *syn*. En el isómero *anti* los dos sustituyentes aromáticos del azufre se encuentran situados en lados opuestos en referencia a un mismo plano, en este caso el plano del anillo aromático central, mientras que en el isómero *syn* dichos sustituyentes se encuentran situados del mismo lado del plano.

Se observa que la conformación adoptada por el ligante **L1** en la celda cristalina es la correspondiente al isómero *anti* en la cual los dos grupos C_6F_5 se acomodan en lados opuestos respecto al plano del anillo aromático central de una forma paralela. En la figura 52 se muestra la representación ORTEP del ligante **L1** y en la tabla 6 algunos datos de distancias y ángulos de enlace.

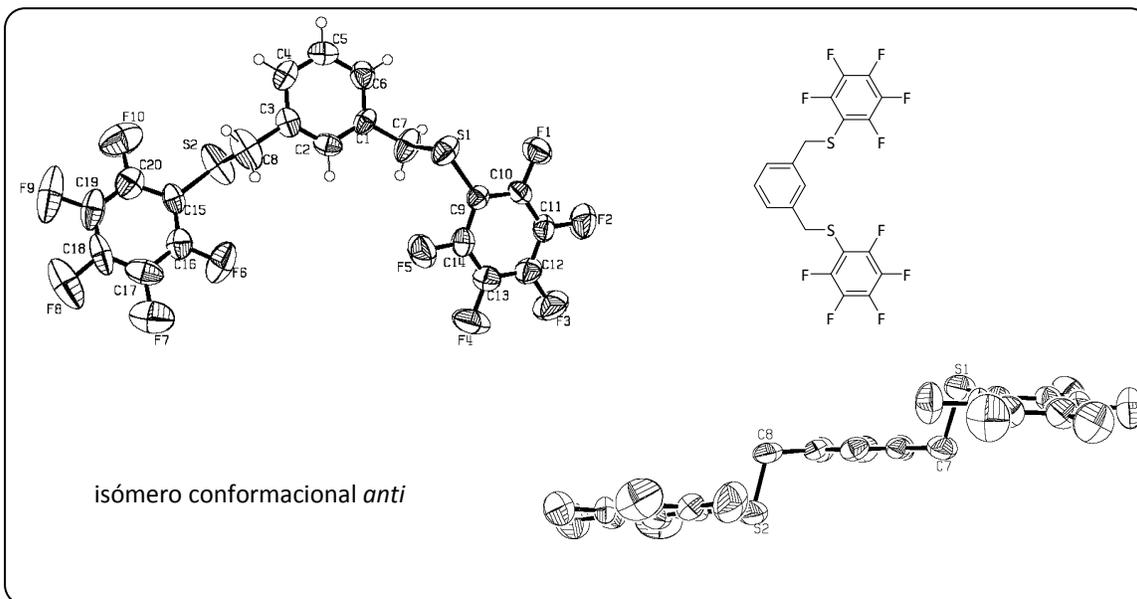


Figura 52. Diagrama ORTEP del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ **L1**.

Tabla 6. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ L1.

Átomos	Longitud de enlace	Átomos	Ángulos de enlace
S(1) - C(9)	1.751(3)	C(9) - S(1) - C(7)	100.34(15)
S(1) - C(7)	1.813(3)	C(15) - S(2) - C(8)	102.37(17)
S(2) - C(15)	1.748(4)	C(6) - C(1) - C(7)	119.2(4)
S(2) - C(8)	1.778(3)	C(4) - C(3) - C(8)	120.6(4)
F(1) - C(10)	1.340(3)	C(14) - C(9) - C(1)	122.0(3)
F(2) - C(11)	1.356 (4)	C(20) - C(15) - S(2)	122.5(5)
F(3) - C(12)	1.330(4)	C(3) - C(8) - S(2)	108.6(2)
F(4) - C(13)	1.348(4)	C(1) - C(7) - S(1)	111.5(2)
F(5) - C(14)	1.339(4)	C(2) - C(1) - C(7)	120.9(4)
C(1) - C(7)	1.497(4)	C(2) - C(3) - C(8)	120.3(4)
C(3) - C(8)	1.502(4)	C(4) - C(5) - C(3)	119.0(4)

Al revisar la red cristalina se observa que los átomos de flúor en posición 4 de uno de los anillos pentafluorados interactúan con los hidrógenos en posición 3 del anillo aromático central de una molécula adyacente de una manera peculiar. La distancia observada entre ambos núcleos es de 1.4974(23) Å, menor a la suma de sus radios de van der Waals, formando un ángulo de 136.183(252) ° C(5) – H(3) – F(8) y este patrón de interacción se repite en la misma dirección a lo largo de la estructura cristalina.

En la figura 53 se resalta esta interacción con un modelo de espacio completo en donde se aprecia claramente la superposición de los radios de van der Waals entre el flúor y el hidrógeno.

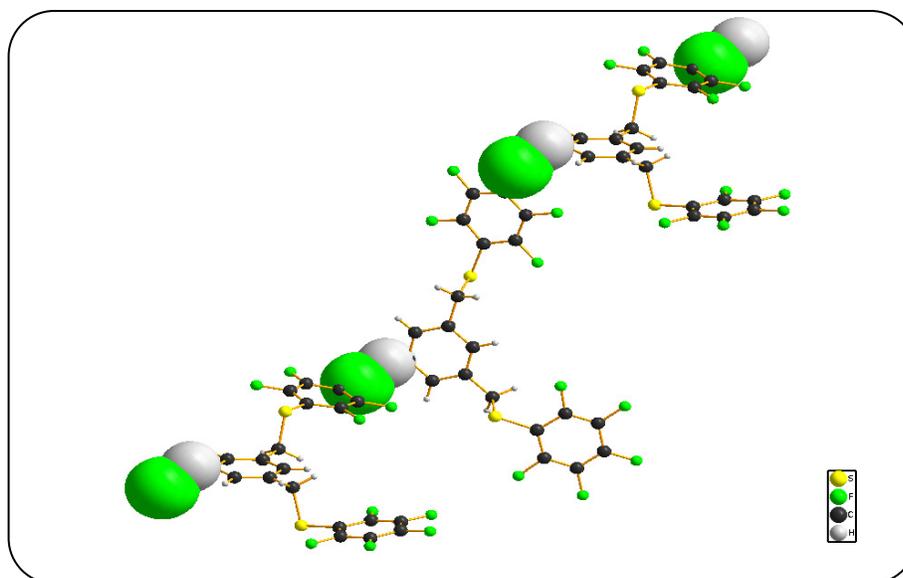


Figura 53. Diagrama del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ **L1** resaltando la distancia F-H.

Por su parte, el ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ **L5** cristalizó por evaporación lenta de acetona obteniéndose cristales incoloros microcristalinos de los cuales se resolvió su estructura mediante difracción de rayos-X. El sistema cristalino es ortorrómbico con grupo espacial $Pnma$ y parámetros de celda $a = 6.868(5)$, $b = 33.026(5)$ y $c = 7.623(5)$ Å.

En claro contraste con el ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ **L1**, el isómero conformacional presente en estado sólido para el ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ **L5** es el *syn* en el cual los dos sustituyentes aromáticos fluorados se encuentran del mismo lado del plano del anillo aromático central y en una orientación mutua casi perpendicular.

La figura 54 muestra diagramas ORTEP del ligante **L5** en donde se puede apreciar esta conformación y en la tabla 7 se presentan algunos datos de distancias y ángulos de enlace.

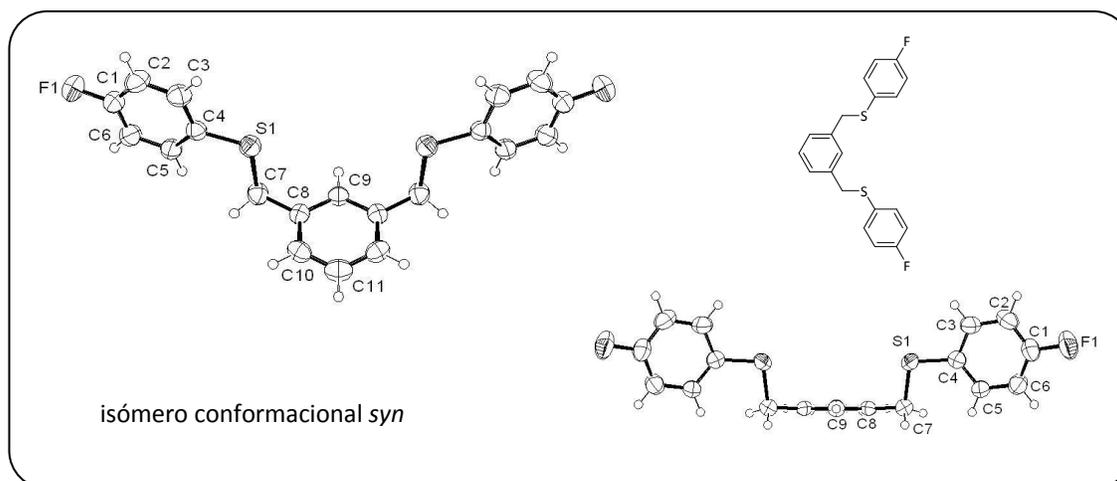


Figura 54. Diagrama ORTEP del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ **L5**.

Tabla 7. Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ L5.

Átomos	Longitud de enlace	Átomos	Ángulos de enlace
S(1) - C(4)	1.770(3)	C(4) - S(1) - C(7)	104.26(12)
S(1) - C(7)	1.809(3)	C(3) - C(4) - S(1)	116.3(2)
C(9) - C(8)	1.389(3)	C(5) - C(4) - S(1)	125.2(2)
C(8) - C(10)	1.383(3)	C(8) - C(7) - S(1)	106.84(17)
C(10) - C(11)	1.376(3)	C(9) - C(8) - C(7)	121.1(2)
C(4) - C(3)	1.389(4)	C(10) - C(8) - C(7)	120.2(2)
C(4) - C(5)	1.379(3)	C(5) - C(4) - C(3)	118.5(3)
C(5) - C(6)	1.380(4)	C(1) - C(6) - C(5)	119.1(3)
C(6) - C(1)	1.355(4)	C(1) - C(2) - C(3)	118.5(3)
C(1) - C(2)	1.366(4)	C(6) - C(1) - C(2)	122.2(3)
C(3) - C(2)	1.372(4)	F(1) - C(1) - C(2)	118.8(3)
F(1) - C(1)	1.355(3)	F(1) - C(1) - C(6)	119.0(3)

A diferencia del ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6H_4F-4)_2$ L5, el ligante $C_6H_4-1,3-(CH_2SC_6F_5)_2$ L1 no presenta ninguna interacción menor a la suma de los radios de van der Waals entre los átomos de las moléculas que forman la red cristalina. Todas ellas se acomodan tridimensionalmente lo mejor empaçadas posibles para minimizar los espacios vacíos en la red.

Cabe recordar que, a temperatura ambiente y en disolución, como lo evidencian los espectros de RMN, todos los ligantes muestran un comportamiento dinámico de inversión de azufre sin favorecerse alguno de los isómeros *syn* o *anti*.

2. COMPUESTOS PINZA CICLOPALADADOS MONONUCLEARES CON LIGANTES PINZA FLUOROAZUFRADOS

2.1. SÍNTESIS

La síntesis de los compuestos ciclopaladados se efectuaron siguiendo el método de ciclometalación directa por activación del enlace C-H del anillo aromático central del ligante pinza correspondiente utilizando como precursor de paladio(II) al compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

La reacción se llevó a cabo en acetonitrilo y se dejó en agitación a temperatura de reflujo por 8 horas observándose un cambio gradual de color de una disolución inicial anaranjada a una disolución amarilla al término de la reacción. Se evaporó el disolvente a presión reducida y la mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía en columna de sílica utilizando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo 1:1. Los rendimientos se encuentran en un intervalo de 70 a 90%. Los productos obtenidos son sólidos amarillos con fórmula general $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{SR}_f)_2\text{Cl}]$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-}2$ **1**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}3$ **2** y $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}4$ **3**).

En la figura 55 se esquematiza la ruta de síntesis para la obtención de estos compuestos.

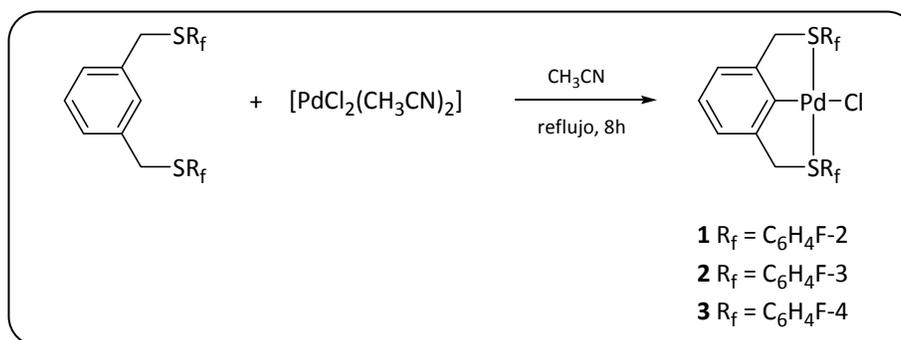


Figura 55. Ciclometalación directa de ligantes pinza fluoroazufrados.

Manteniendo las mismas condiciones de reacción, pero utilizando los ligantes perfluorados $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ **L1** y $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$ **L2**, no se observa ninguna evidencia de ciclometalación. Los experimentos se realizaron utilizando como precursor de paladio(II) a los compuestos $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$. En ningún momento se observó la coloración anaranjada al momento de mezclar al ligante con el precursor metálico. Al término de las 8 horas de reflujo se recuperan las materias primas, incluso si se aumenta el tiempo de reacción a varios días.

El hecho de que los grupos SC_6F_5 y SC_6HF_4 de los ligantes **L1** y **L2** son altamente electronegativos provocan que la donación σ del átomo donador azufre se vea afectada por la acidez de sus sustituyentes y no logre coordinarse al paladio, hecho indispensable para la subsiguiente activación del enlace C-H del anillo aromático central del ligante.

Además, en comparación con las fosfinas y los fosfitos, los tioéteres no se consideran buenos aceptores π . Estos efectos inciden directamente en la coordinación del ligante pinza al precursor de paladio. Ahora debe entrar en competencia con el ligante acetonitrilo previamente coordinado al centro metálico, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, pero su disminuido poder coordinante no le permite desplazar al acetonitrilo previniendo la formación del compuesto de coordinación.

Esta reactividad, prácticamente nula, enfatiza la importancia de la coordinación del azufre al paladio previo a la ciclometalación.

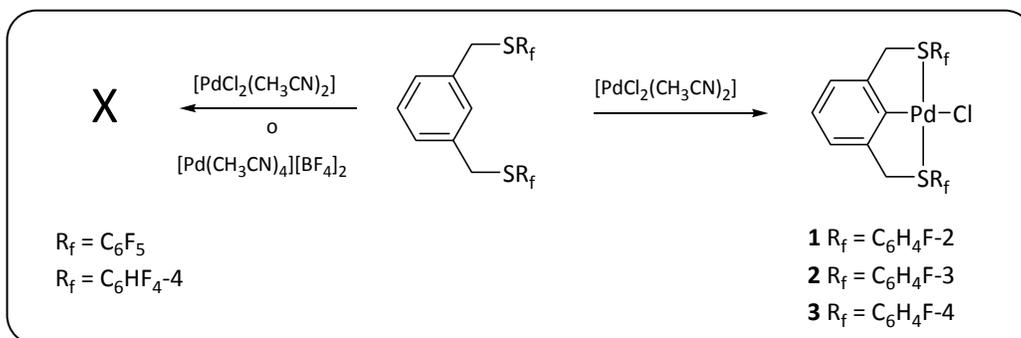


Figura 56. Reacción de ciclometalación directa condicionada a la capacidad donadora σ del tioéter fluorado.

El mecanismo de ciclometalación de ligantes pinza, el cual se muestra en la figura 57, propone, como primer paso, la coordinación de uno de los grupos donadores del ligante al metal (i). En este punto hay dos posibilidades; coordinarse a otra molécula de ligante y comenzar a formar especies polinucleares (ii) o coordinarse con el segundo donador de la pinza (iii). Escriche y colaboradores, de la Universidad Autónoma de Barcelona, han planteado que si las condiciones de reacción son suaves (temperatura ambiente y un disolvente polar poco coordinante como la acetona) se favorecerá la formación de este intermediario⁶⁶.

Para evitar las especies polinucleares de coordinación (ii) la síntesis se realiza en disoluciones diluidas. Esta condición favorece la segunda coordinación del ligante pinza al metal. Una vez logrado este paso, el paladio se encuentra en las condiciones espaciales adecuadas para activar al enlace C-H del anillo aromático central, de una forma intramolecular, y producir el compuesto pinza (iv).

⁶⁶ N. Lucena, J. Casabó, L. Escriche, G. Sánchez-Castelló, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3009.

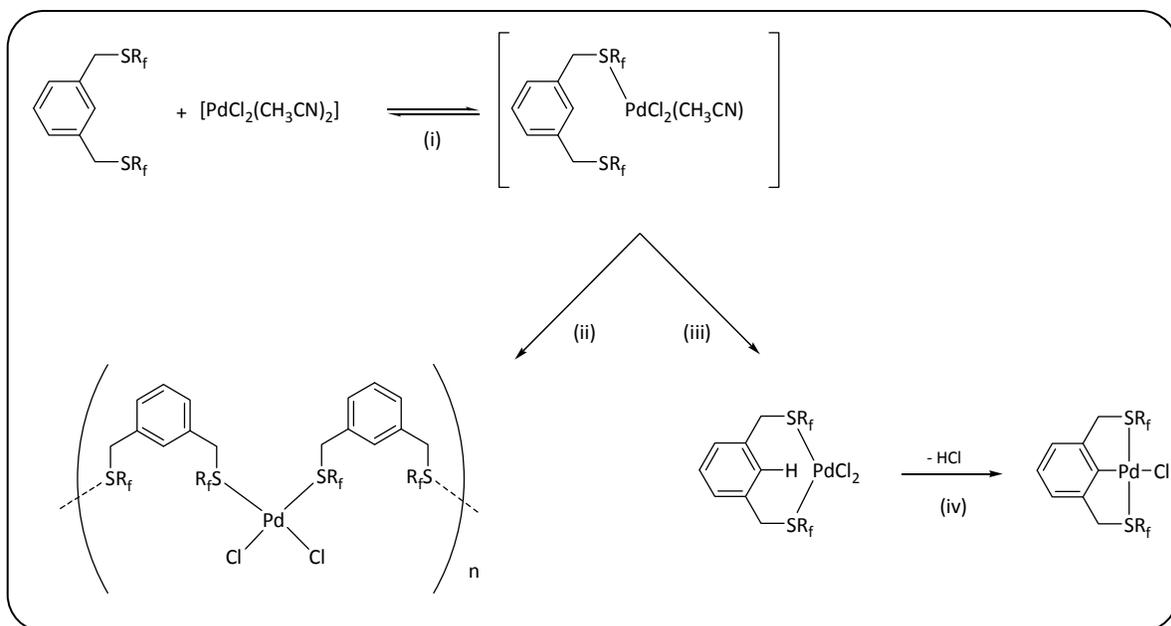


Figura 57. Mecanismo propuesto de ciclometalación directa. La coordinación inicial del ligante al paladio es indispensable para la activación del enlace C-H del ligante (iv).

Trabajos publicados, tanto teóricos⁶⁷ como experimentales⁶⁸, han demostrado que el hidrógeno del enlace C-H se aproxima al centro metálico poco antes de que lo haga el carbono, lo que retiene la configuración de dicho centro, cuando se trata de un carbono de alcano.

Debido a que los enlaces metal-areno son energéticamente más fuertes que sus análogos metal-alquilo, la adición es termodinámicamente más favorable para enlaces C-H de anillos aromáticos que para la correspondiente adición de alquenos.

En general, la activación del enlace C-H es favorable si: el compuesto metálico es insaturado coordinativamente hablando; el compuesto metálico no presenta impedimento estérico; el metal de transición es de segunda o tercera serie; los sustituyentes del átomo donador del ligante pinza son resistentes a la ciclometalación y el metal presenta un orbital molecular ocupado capaz de interactuar con el orbital σ^* del enlace C-H aromático⁶⁹.

2.2. CARACTERIZACIÓN

Los espectros de masas de los compuestos ciclometalados **1 - 3** se obtuvieron bajo la técnica de FAB+ de baja resolución. En los espectros de todos los compuestos se logra observar el patrón isotópico correspondiente al ion molecular $[M+H]^+$ ($C_{20}H_{16}S_2F_2PdCl$)⁺, aunque con una intensidad relativamente baja, entre 5 y 10%. Los tres compuestos presentan el mismo ion molecular dado que son isómeros estructurales. La señal más intensa resultó ser la proveniente de la pérdida de

⁶⁷ J-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2006.

⁶⁸ R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1986.

⁶⁹ R. H., Crabtree, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 245.

un átomo de cloro. De este fragmento se generan distintas señales provenientes de la pérdida de anillos aromáticos fluorados, pero con intensidades muy bajas lo que indica la estabilidad al impacto atómico del fragmento ciclometalado formado por los dos ciclos de cinco miembros.

En la figura 58 se muestra el patrón isotópico obtenido por FAB+ correspondiente al ion molecular del compuesto **2**.

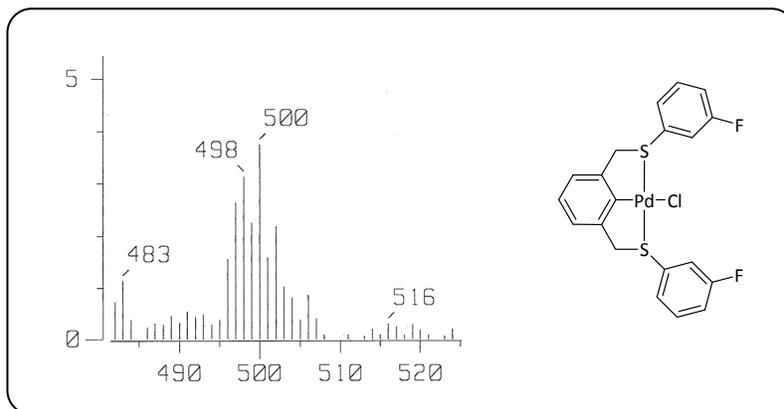


Figura 58. Patrón isotópico correspondiente al compuesto ciclopaladado **2**.

Los espectros de RMN de ^1H de todos los compuestos pinza ciclopaladados **1-3**, a 25 °C, muestran una señal ancha, entre 4.2 y 4.7 ppm, correspondiente a los protones bencílicos CH_2SR_f . Al comparar estas señales con las correspondientes a sus ligandos libres, se observa que se desplazan hacia campo bajo aproximadamente 0.6 ppm. El ancho de banda se debe principalmente a dos procesos dinámicos que involucran a los anillos ciclometalados, la inversión de azufre y la interconversión de los anillos ciclopaladados. Ambos procesos ocurren a una velocidad mayor que el tiempo de detección de la resonancia magnética nuclear.

Una vez que se coordina el azufre al paladio, los hidrógenos del grupo bencilo que forman el anillo de cinco miembros se vuelven diastereotópicos. Los sustituyentes R_f de los átomos proquirales azufre pueden encontrarse orientados de cualquier lado del plano cuadrado del Pd(II) siguiendo un proceso dinámico de inversión. Al tener dos átomos de azufre proquirales en la pinza los posibles isómeros son dos: el isómero *anti* el cual presenta a los dos sustituyentes en lados opuestos del plano del Pd(II) y el isómero *syn* el cual presenta a los dos sustituyentes del mismo lado del plano del Pd(II).

Varios autores han estudiado este fenómeno en compuestos tipo pinza⁷⁰. En la figura 59 se esquematizan ambos procesos²⁰.

⁷⁰ a) V. A. Polyakov, A. D. Ryabov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 589; b) Y. Fuchita, K. Yoshinaga, H. Kusaba, M. Mori, K. Hiraki, K. Takehara, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 125; c) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Organometallics* **1998**, 17, 3487; d) E. Déz-Barra, J. Guerra, I. López-Solera, S. Merino, J. Rodríguez-López, P. Sánchez-Verdú, J. Tejeda, *Organometallics* **2003**, 22, 541; e) J. A. M. van Beek, G. van Koten, M. J. Ramp, N. C. Coenjaarts, D. M. Grove, K. Goubitz, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, W. J. J. Smeets, A. L. Spek *Inorg.*

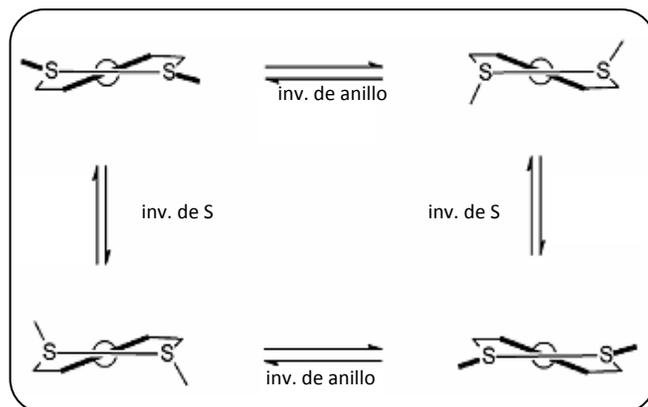


Figura 59. Posibles conformaciones de los compuestos pinza.

Se realizaron experimentos de resonancia magnética nuclear a temperatura variable en un intervalo de temperaturas de -40 a 40 °C para comprobar el comportamiento dinámico. Al aumentar la temperatura a 40 °C la señal ancha de los protones bencílicos se define en un singlete indicando que los procesos de inversión de azufre y de interconversión del anillo ocurren a una velocidad mayor que tiempo de detección del equipo de RMN. En este estado los cuatro hidrógenos bencílicos son magnéticamente equivalentes y el grupo de simetría del compuesto es C_{2v} .

En el sentido contrario, al baja la temperatura observamos que la señal comienza a desdoblarse en dos sistemas de espín **AB** lo que indica que los procesos dinámicos son lo suficientemente lentos como para que los protones de los grupos bencílicos se diferencien entre ellos.

Con los resultados experimentales obtenidos, no es posible determinar con precisión cuál de los dos procesos dinámicos predomina, pero ya que los dos grupos de señales de los sistemas **AB**, a -40 °C, presentan integrales equivalentes, se puede inferir que los isómeros *syn* y *anti* se encuentran presentes en la misma proporción a esta temperatura. En la figura 60 se muestran los espectros de RMN de ^1H del compuesto **2** a temperaturas de trabajo de 40 , 25 , -20 y -40 °C.

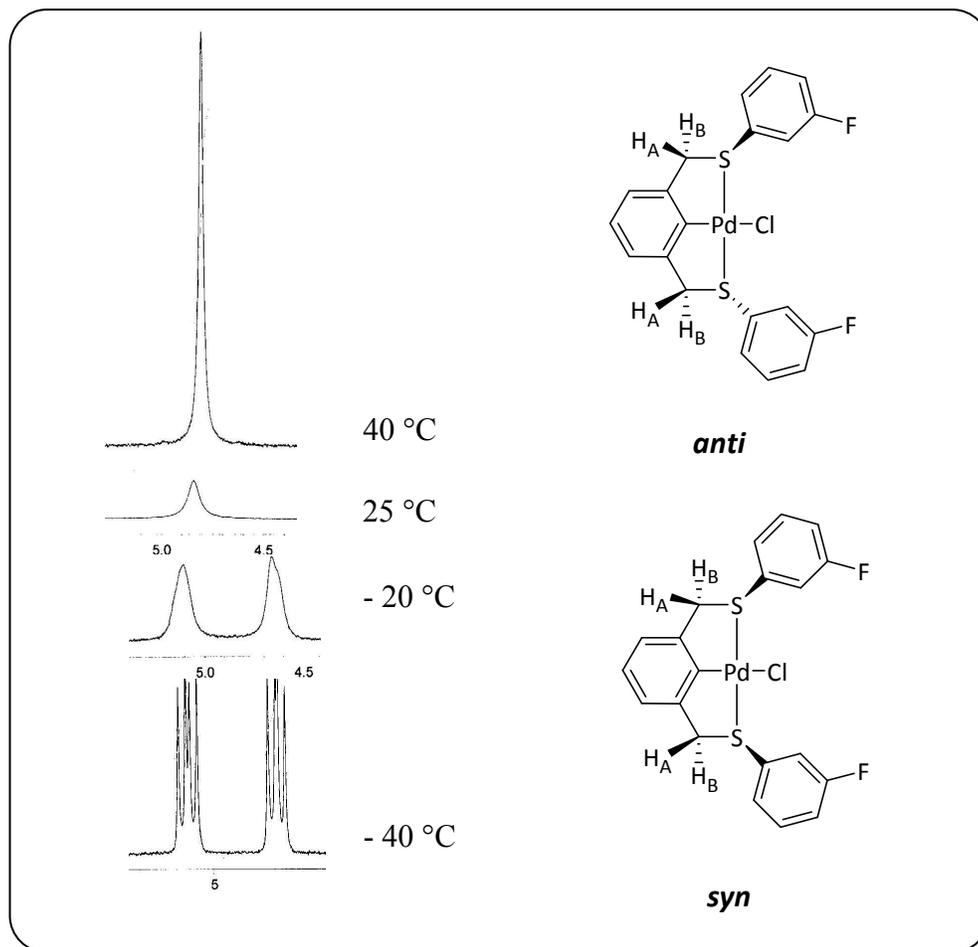


Figura 60. RMN de ^1H del compuesto **2** a diferentes temperaturas.

En los sistemas de espín **AB** la diferencia en los desplazamientos químicos es del mismo orden de magnitud que las constantes de acoplamiento de los núcleos. Debido a que las señales internas siempre son de mayor intensidad que las externas, se pueden identificar los dos sistemas de espín **AB**. Uno de ellos lo conforman las cuatro señales externas, $x_1 - x_4$ en el espectro de ^1H de RMN de la figura 61, mientras que el otro lo conforman las cuatro señales internas, $y_1 - y_4$ en el mismo espectro.

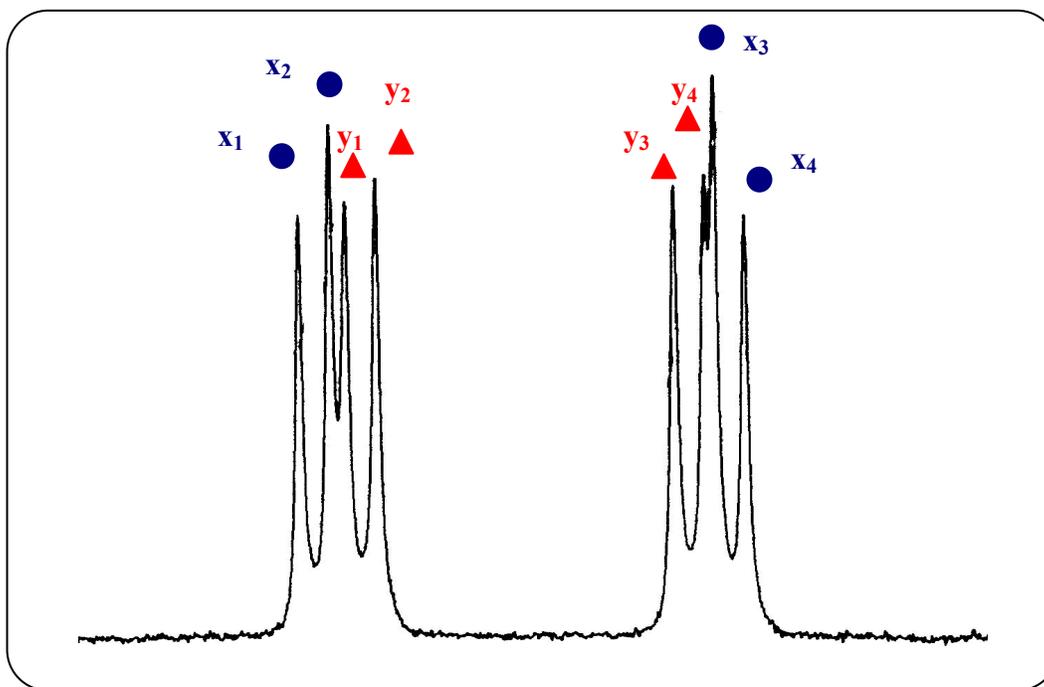


Figura 61. Expansión del espectro de RMN de ^1H a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ del compuesto ciclopaladado **2**.

Una vez identificados se pueden calcular los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento entre ellos. La constante de acoplamiento J_{AB} es igual a la diferencia entre las frecuencias del par (1, 2) ó entre el par (3, 4)⁷¹.

$$|J_{AB}| = |f_1 - f_2| = |f_3 - f_4| \quad (1)$$

Los desplazamientos químicos están dados por los centros de gravedad del par (1, 2) y del par (3, 4). Para conocerlos hay que calcular primero la media geométrica entre los cuatro puntos ($\Delta\nu$). Conociendo las frecuencias centrales (ν_z) se pueden calcular las frecuencias de resonancia para cada protón y multiplicando por el campo magnético obtenemos los desplazamientos químicos.

$$\Delta\nu = \sqrt{(f_1 - f_4)(f_2 - f_3)} [\text{Hz}] \quad (2)$$

$$\nu_A = \nu_z + \frac{\Delta\nu}{2} \quad \text{y} \quad \nu_B = \nu_z - \frac{\Delta\nu}{2} \quad (3)$$

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

⁷¹ H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, 4th Edition, 2005.

Tabla 8. Constantes de acoplamiento (J_{AB}) y desplazamientos químicos (δ) para los sistemas de espín AB de los protones bencílicos diastereotópicos del compuesto ciclopaladado **2**.

	f (Hz)	$\Delta\nu$	ν_z (Hz)	ν_A y ν_B (Hz)	δ_A y δ_B (ppm)	J_{AB} (Hz)
x_1	2075.34	214.96	1959.48	$\nu_A = 2066.96$	$\delta_A = 5.17$	16.16
x_2	2059.18					
x_3	1859.75			$\nu_B = 1851.99$	$\delta_B = 4.63$	
x_4	1843.63					
y_1	2050.94	169.77	1967.74	$\nu_A = 2042.62$	$\delta_A = 5.11$	15.74
y_2	2035.20					
y_3	1880.57			$\nu_B = 1872.85$	$\delta_B = 4.68$	
y_4	1864.55					

Por otro lado, en la región de los protones aromáticos no se observa el protón *orto,orto* del anillo aromático central característico del ligante libre, lo cual indica una completa ciclopaladación. En relación con los ligantes libres, los protones en posición *orto* de los anillos aromáticos fluorados se desplazan hacia campos bajos debido que la densidad electrónica alrededor de estos núcleos de ^1H se encuentra desplazada hacia el átomo donador azufre efecto de la coordinación al centro metálico. Todas las demás señales se observan sin cambio aparente.

En los espectros de RMN ^{13}C se observan también los dos grupos de señales, uno en la región de carbonos alifáticos y el otro en la región de carbonos aromáticos. Estos espectros aportan resultados que apoyan la ciclopaladación del ligante para formar compuestos con simetría C_{2v} .

Respecto a las señales de los ligante libres, los carbonos bencílicos se desplazan, en promedio, 13.6 ppm hacia campo bajo debido a que se encuentran formando parte de anillos de cinco miembros. La otra señal que se desplaza hacia campo bajo es la del carbono que se encuentra formando el enlace σ con el paladio.

Hay que recordar que el factor de protección σ se define como la suma de tres términos: las contribuciones diamagnéticas (σ_d) y paramagnéticas (σ_p) y el efecto de los grupos vecinos (σ') y que los desplazamientos químicos de ^{13}C , como de otros núcleos pesados, están determinados, principalmente, por la contribución paramagnética y, en menor proporción, por la contribución diamagnética. El efecto de los grupos vecinos, el cual correlaciona muy bien para la RMN ^1H , pierde importancia⁷².

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

⁷² H. Günther, *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry*, John Wiley & Sons, 2nd Edition.

Por tanto es de esperarse que al estar unido a un átomo con número atómico tan grande, como es el caso del paladio, se desplace hacia campos bajos en aproximadamente 30 ppm. Los valores diferenciales ($\delta^{13}\text{C1-H} - \delta^{13}\text{C1-Pd}$) son los siguientes: para el compuesto **1**, 27.6 ppm; para el compuesto **2**, 30.9 ppm y para el compuesto **3**, 34.1 ppm. En la tabla 9 se resumen estos desplazamientos.

Tabla 9. Desprotección del C1 en los compuestos pinza ciclopaladados.

C1-H	δ (ppm)	C1-Pd	δ (ppm)	Δ (ppm)
L3	133.2	1	160.8	27.6
L4	131.6	2	162.5	30.9
L5	130.4	3	164.5	34.1

Como ejemplo, en la figura 62 se muestra el espectro de RMN ^{13}C obtenido para el compuesto **1** con sus correspondientes asignaciones. Cabe señalar que los acoplamientos de los átomos de carbono con los núcleos de flúor no se ven afectados por la coordinación a paladio respecto a los observados en los ligantes libres. Todos ellos se encuentran en valores muy cercanos y mantienen la misma tendencia, a mayor distancia de enlace, menor energía de acoplamiento.

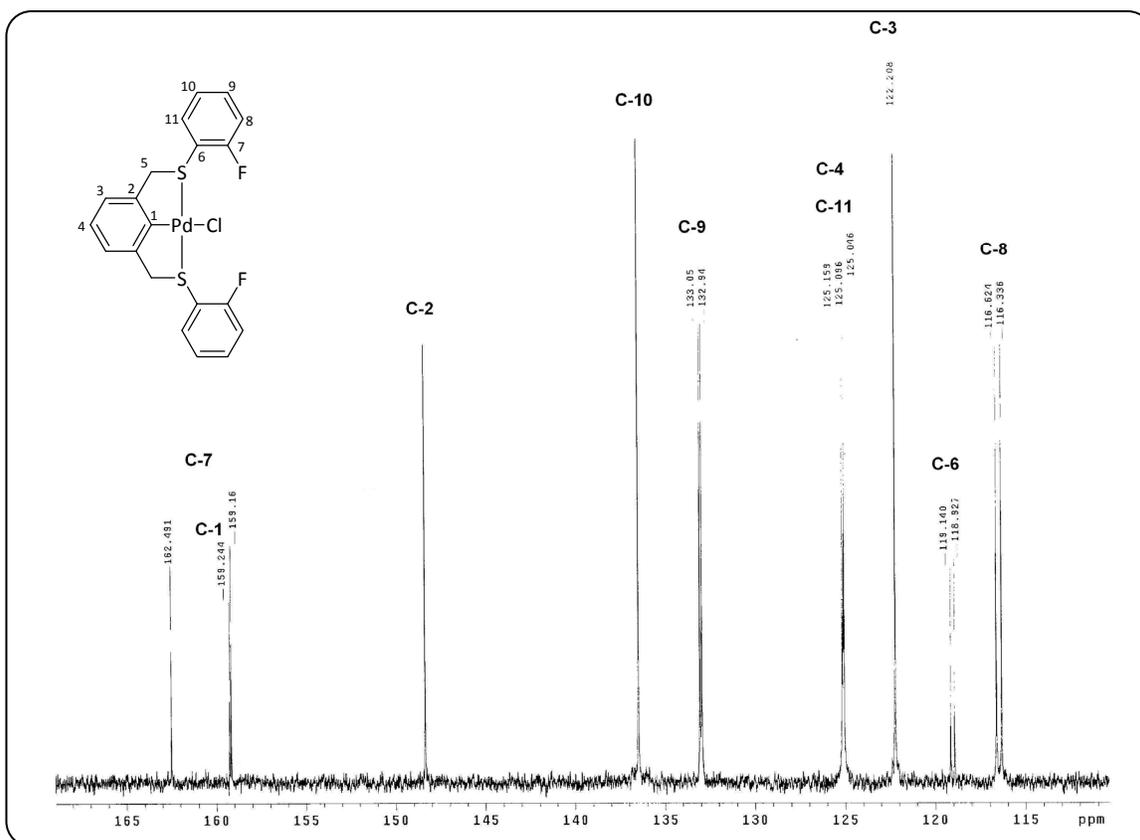


Figura 62. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **1** (expansión de la región aromática).

En este espectro se observa claramente el desplazamiento hacia bajo campo de las señales que forman los anillos de cinco miembros, C-1 y C-2. El hecho de observar sólo 11 señales muestra que la ciclopaladación se llevó a cabo completamente formando un compuesto con simetría C_{2v} .

Una vez más, los experimentos en 2D HETCOR fueron de mucha utilidad para la correcta asignación de todos los protones. En la figura 63 se muestra el espectro 2D HETCOR del compuesto ciclopaladado **2**.

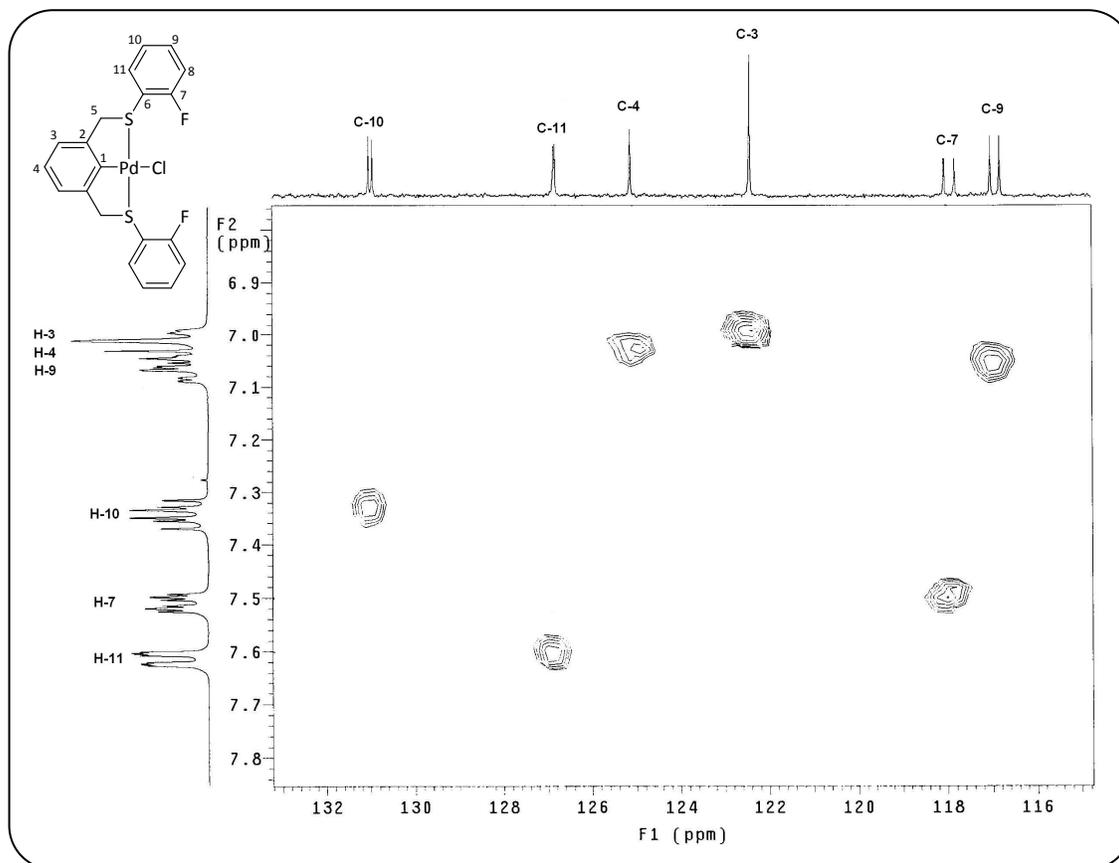


Figura 63. Espectro 2D HETCOR del compuesto ciclopaladado **2**.

Se puede observar que son aquellos núcleos que se encuentran formando los anillos de cinco miembros los que sufren un mayor y evidente desplazamiento al momento de ciclotalar el ligante libre.

La tabla 10 se resumen los resultados de los desplazamientos de ^1H y ^{13}C , tanto del ligante libre (**L5**) y de su correspondiente compuesto ciclotalado (**3**), indicando el desplazamiento de las señales ocasionado por la ciclotalación.

Tabla 10. Desplazamientos de ^1H y ^{13}C del ligante libre L5 y de su compuesto ciclotmetalado 3.

Núcleo	Ligante (L5)		Compuesto ciclotmetalado (3)		Δ (ligante - compuesto ciclotmetalado)	
	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)	^{13}C (ppm)
1	7.13	129.5	----	163.1	ciclotmetalación	33.6
2	----	139.1	----	150.6	----	11.5
3	7.13	128.7	7.00	123.5	0.13	5.2
4	7.13	130.4	7.00	126.0	0.13	4.4
5	4.04	39.8	4.67	53.0	0.63	13.5
6	----	132.1	----	129.0	----	3.1
7	7.28	133.7	7.94	135.3	0.66	1.6
8	7.00	116.9	7.19	117.6	0.19	0.7
9	----	162.8	----	164.5	----	1.7
10	7.00	116.9	7.19	117.6	0.19	0.7
11	7.28	133.7	7.94	135.3	0.66	1.6

Los espectros de RMN de ^{19}F muestran señales relativamente anchas en la región de flúor aromático, entre - 109 y - 115 ppm. Por lo tanto, no se logran detectar los dos isómeros, *syn* y *anti*, a la temperatura de trabajo (25 °C). Esto sugiere que, una vez formado el compuesto pinza, los procesos dinámicos relacionados con la inversión de azufre y la interconversión de los anillos ciclotmetalados de cinco miembros ocurren a una velocidad mayor que la escala de tiempo de detección del equipo de RMN en concordancia con lo observado en la resonancia magnética nuclear de ^1H .

Compuestos de paladio con tioéteres similares presentan energías de inversión de configuración de azufre relativamente bajas ($\Delta E \approx 50 \sim 70 \text{ kJmol}^{-1}$) lo cual es probablemente cierto para estos compuestos.⁷³

Los tres compuestos cristalizaron por evaporación lenta de una disolución saturada en acetonitrilo. El estudio estructural de rayos-X corroboró la estructura propuesta por el análisis en disolución. Para todos los casos, el ligante pinza SCS es monoaniónico donador de seis electrones al centro metálico y su modo de coordinación es tridentado. El anillo aromático central adopta una conformación coplanar con el paladio y los átomos donadores azufre se encuentran en posición *trans*. También se corrobora la formación de dos anillos de cinco miembros descartando la posibilidad de metalación en las posiciones *orto,para*.

⁷³ E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 1.

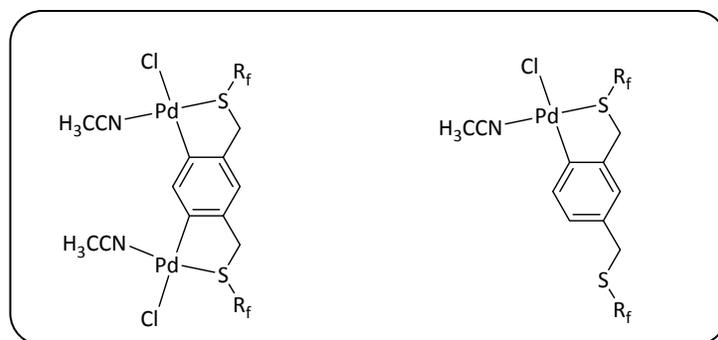


Figura 64. Posibles ciclometalaciones *orto,para* ya sea con uno o dos centros metálicos.

El efecto quelato y la formación de dos anillos de cinco miembros le confieren estabilidad a los compuestos haciéndolos poco reactivos frente a la oxidación y la humedad de la atmósfera manteniendo su estructura invariable, incluso, durante meses.

En todos los casos el átomo de paladio se encuentra en un ambiente plano cuadrado ligeramente distorsionado: S(1)–Pd(1)–S(2), **1** 171.94(6); **2** 170.84(3); **3** 170.28(2)° y Cl(1)–Pd(1)–C(1), **1** 180.00(1); **2** 177.83(10); **3** 179.03(7)°. Los grupos R_f C₆H₄F-2 y C₆H₄F-3 en los compuestos **1** y **2**, que se encuentran unidos a los átomos de azufre coordinados al metal, se encuentran orientados en las posiciones axiales del plano del Pd(II) adquiriendo una conformación *anti*, algo común observado en este tipo de compuestos.⁷⁴ Esta conformación permite la minimización de cualquier repulsión estérica intermolecular entre los anillos aromáticos fluorados.

Las representaciones ORTEP para [PdCl{C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-2)}₂] **1** y [PdCl{C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-3)}₂] **2** se presentan en la figura 65.

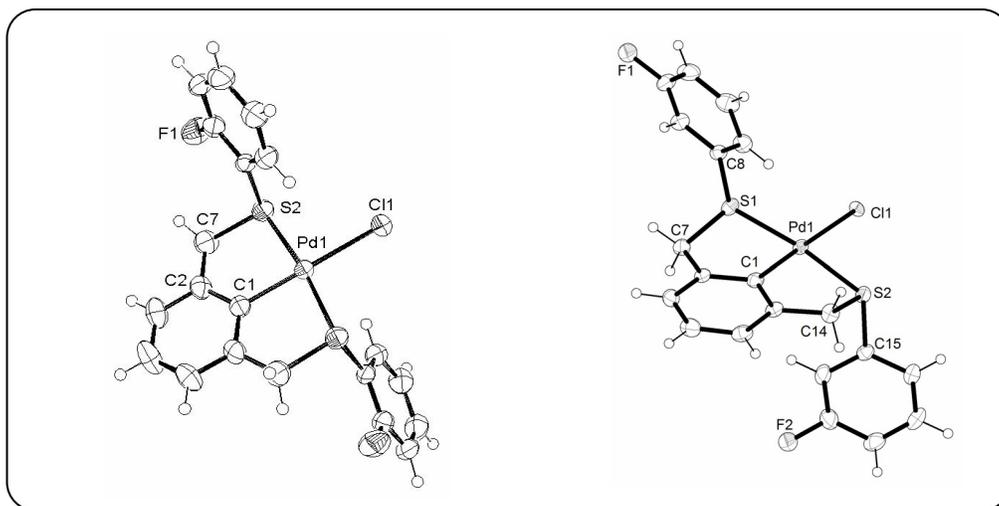


Figura 65. Representación ORTEP para los compuestos **1** y **2**.

⁷⁴ (a) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, J. A. Wisner, *Organometallics* **1998**, *17*, 2324; (b) J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312; (c) H.-J. van Manen, K. Nakashima, S. Shinkai, H. Kooijman, A. L. Spek, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2533; (d) N. Lucena, J. Casabó, L. Escriche, G. Sánchez-Castelló, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3009.

En claro contraste, los grupos C_6H_4F-4 en el compuesto $[PdCl\{C_6H_3-2,6-(CH_2SC_6H_4F-4)_2\}]$ **3** se encuentran orientados del mismo lado del plano adquiriendo una conformación *syn*. Esta conformación permite maximizar las interacciones intramoleculares de empaquetamiento π *cara-a-cara* entre los anillos aromáticos centrales. La distancia medida entre los centroides de los anillos aromáticos centrales es de 3.516 Å.

En la figura 66 se muestran una serie de diagramas en los cuales se puede observar dicha interacción. Aunque es una interacción electrostática débil, el resultado de todas estas interacciones intermoleculares en conjunto posiblemente logre compensar la energía involucrada en las repulsiones estéricas de los sustituyentes aromáticos fluorados resultado de la interconversión entre las conformaciones *syn* y *anti*.

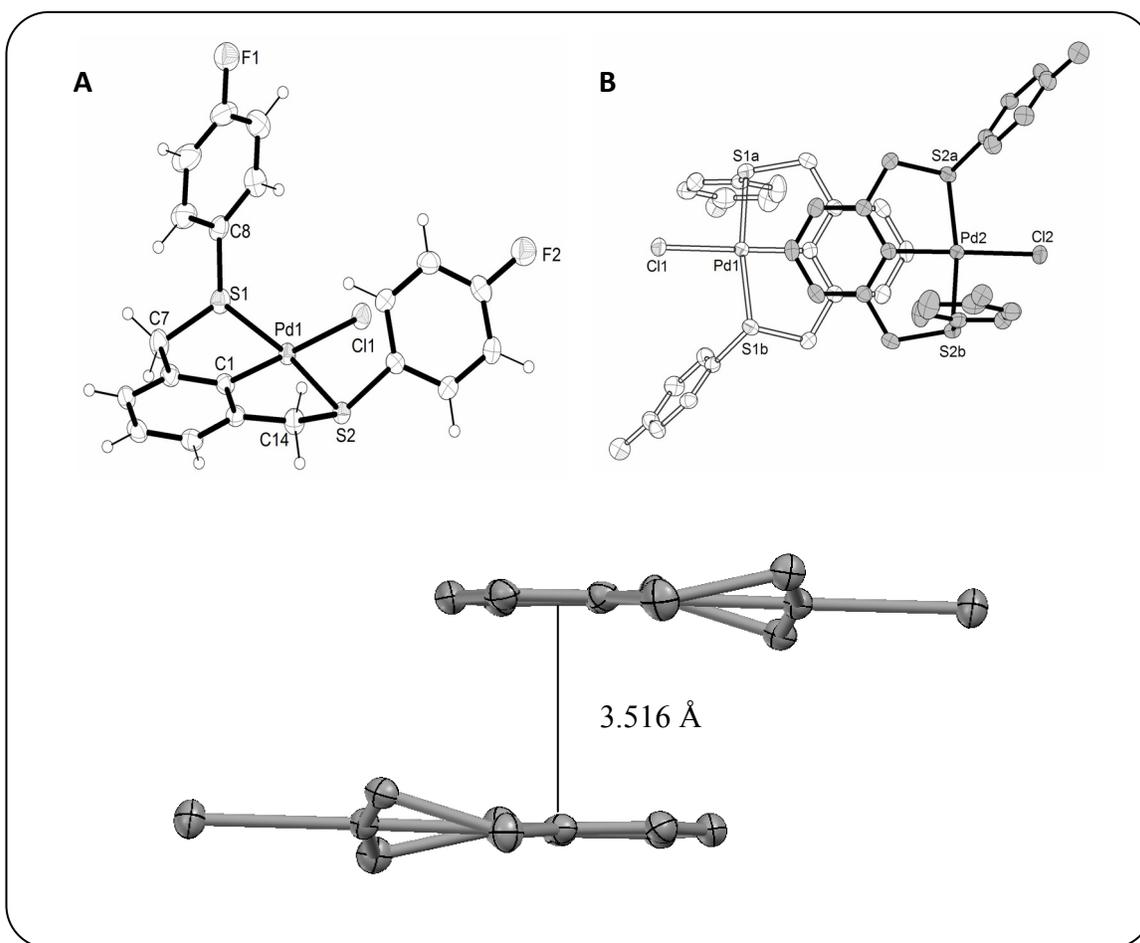


Figura 66. Representación (A) para el compuesto **3** y su empaquetamiento por interacciones π entre moléculas adyacentes (B).

Las distancias y los ángulos de enlace de los tres compuestos ciclometalados se muestran en las tablas 11 y 12 respectivamente.

Tabla 11. Distancias de enlace (Å) de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-3.

Enlace	1	2	3
Pd1-C1	1.994(7)	1.968(4)	1.979(2)
Pd1-S1	2.3021(10)	2.2913(9)	2.2970(6)
Pd1-S2	2.3021(10)	2.3040(9)	2.2842(6)
Pd1-Cl1	2.404(2)	2.4284(8)	2.3943(6)
S1-C7	1.836(5)	1.828(4)	1.820(2)
S1-C8	1.775(3)	1.786(4)	1.788(2)
S2-C14	1.836(5)	1.826(4)	1.837(2)
S2-C15	1.775(3)	1.787(4)	1.785(2)

Tabla 12. Ángulos de enlace (°) de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-3.

Ángulo	1	2	3
C1-Pd1-Cl1	180.00(1)	177.83(10)	179.01(7)
C1-Pd1-S1	85.97(3)	85.28(11)	85.37(7)
C1-Pd1-S2	85.97(3)	85.62(11)	84.91(7)
S1-Pd1-S2	171.94(6)	170.84(3)	170.28(2)
C7-S1-C8	103.7(2)	98.04(17)	104.38(11)
C14-S2-C15	103.7(2)	101.30(17)	103.41(11)

Los dos metalociclos de cinco miembros que forma el paladio en los compuestos pinza no son planos. Tanto el grupo bencilo como el átomo donador azufre presentan una geometría tetraédrica provocando una ligera desviación de la planaridad de dichos anillos. Si se comparan los ángulos de torsión o diedros de los metalociclos de los tres compuestos pinza se observa que esta distorsión se encuentra entre los 10 y los 25 °.

Los parámetros de enlace son muy similares a los observados para los compuestos $[\text{PdCl}\{2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_2\text{StBu)}_2\}]$,⁷⁵ Pd-S 2.308(2); Pd(1)-Cl(1) 2.406(3); y Pd-C(1) 1.998(11) Å; $[\text{PdCl}\{2,3,5,6\text{-C}_6\text{H-(CH}_2\text{StBu)}_4\}]$,⁷⁶ Pd-S(1) 2.297(3); Pd(1)-S(2) 2.302(3); Pd(1)-Cl(1) 2.408(3); Pd-C(1) 1.994(9) Å; y $[\text{Pd}\{4\text{-(nBuO)-2,6-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2\}(\text{NCCH}_3)]^+$,⁷⁷ Pd-S(1) 2.2992(8); Pd-S(2) 2.2961(9); Pd-C(1) 1.975(2) Å.

Los datos cristalográficos de los tres compuestos ciclometalados se resumen en la tabla 13.

Tabla 13. Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-3.

	1	2	3
Fórmula	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{PdS}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{PdS}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClF}_2\text{PdS}_2$
Masa fórmula	499.29	499.29	499.29
Sistema cristalino	ortorrómbico	triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Fdd2</i>	<i>P1</i>	<i>P2₁/n</i>
T (K)	298(2)	173(2)	173(2)
a (Å)	35.219(5)	8.5669(5)	9.2552(11)
b (Å)	9.817(5)	9.5228(6)	18.417(2)
c (Å)	10.920(5)	11.8512(7)	11.2976(13)
α (°)	90	96.153(1)	90
β (°)	90	100.303(1)	103.993(1)
γ (°)	90	103.385(1)	90
V (Å³)	3776(3)	914.2(1)	1868.6(4)
Z	8	2	4
D_c [gcm⁻³]	1.757	1.814	1.775
μ [mm⁻¹]	1.365	1.410	1.380
GoF on F²	1.066	1.089	1.026

⁷⁵ J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312.

⁷⁶ S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, J. A. Wisner, *Organometallics* **1998**, *17*, 2324.

⁷⁷ H. J. van Manen, K. Nakashima, S. Shinkai, H. Kooijman, A. L. Spek, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2533.

En resumen, una vez optimizadas las condiciones experimentales, es factible obtener una serie de nuevos ligantes tipo pinza con sustituyentes fluoroazufrados. Estos sustituyentes pueden estar conformados por anillos fluoroazufrados con electronegatividad grupal variable. Así pues, se pueden sintetizar con éxito ligantes con fórmula mínima $C_6H_4-1,3-(CH_2SR_f)_2$ ($R_f = C_6F_5$ **L1**, C_6HF_4-4 **L2**, C_6H_4F-2 **L3**, C_6H_4F-3 **L4** y C_6H_4F-4 **L5**).

Sin embargo, bajo las condiciones experimentales desarrolladas en este trabajo, solamente aquellos ligantes con un solo átomo de flúor en el sustituyente del átomo donador azufre pueden llevar a cabo la reacción de ciclopaladación directa para generar los correspondientes paladacilos. Los compuestos resultantes presentan dos metalociclos de cinco miembros lo cual induce estabilidad al enlace σ Pd-C frente a la oxidación del aire y a la hidrólisis.

Todos los compuestos se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas corroborando las estructuras propuestas.

V. COMPUESTOS CICLOPALADADOS DINUCLEARES TIPO PINZA CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS

Este capítulo se centra en el análisis y discusión de compuestos dinucleares en forma de “barra” utilizando como bloque de construcción al compuesto $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{S C}_6\text{H}_4\text{F-}4)_2\text{)Cl}]$ **3**. La naturaleza química de los ligantes puente entre ambas unidades mononucleares determina el comportamiento del nuevo sistema pinza. Los compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F y espectrometría de masas. Se analizan, también, las estructuras de rayos-X para los compuestos dinucleares **4** y **7**.

1. COMPUESTOS PINZA DINUCLEARES

Para facilitar la coordinación de los ligantes nitrogenados que servirán como puente entre las dos unidades organometálicas es necesario sustituir al ligante cloro, que se encuentra en la cuarta posición de coordinación de la pinza ciclometalada, por un ligante neutro más lábil como lo es el acetonitrilo (CH_3CN). Para lograrlo se disuelve el compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4)_2\}]$ **3** en acetonitrilo y se le agrega un equivalente de AgBF_4 . Inmediatamente aparece un precipitado blanco correspondiente al cloruro de plata. Se deja en agitación por 30 minutos y se filtra a través de celita. Se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido amarillo se seca al vacío.

El producto obtenido, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4)_2\}][\text{BF}_4]$, es el utilizado como bloque de construcción en la síntesis de los compuestos dinucleares. En la figura 67 se muestra el esquema de síntesis.

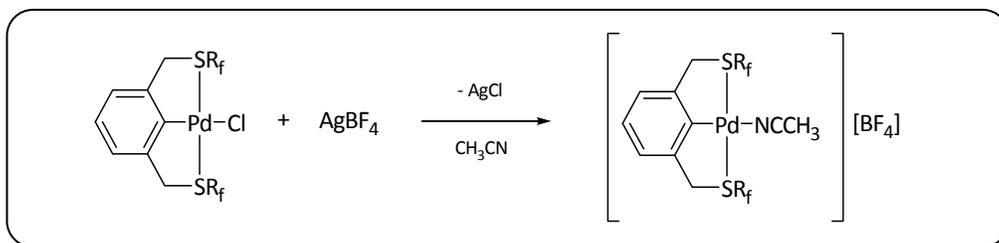


Figura 67. Ruta sintética para la obtención del compuesto pinza catiónico.

1.1. COMPUESTOS DINUCLEARES PUENTEADOS POR PIRAZINA Y 4,4'-BIPIRIDINA

En primer lugar se describe la síntesis para la obtención de los compuestos dinucleares puenteados por ligantes nitrogenados con hibridación sp^2 .

El compuesto catiónico mononuclear $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4)}_2\}][\text{BF}_4]$ se disuelve en tetrahidrofurano seco. A la disolución amarilla resultante se le agrega medio equivalente del ligante nitrogenado, N-N, correspondiente (*pz*, *bipi*).

Después de unos minutos comienza a precipitar un polvo blancuzco. Se deja en agitación a temperatura ambiente por 4 horas, se filtra el sólido obtenido y se lava con hexano. Los productos sintetizados son sólidos blancuzcos con fórmula general $[(\text{SCS})\text{Pd-pz-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4** y $[(\text{SCS})\text{Pd-bipi-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **5** ($\text{SCS} = \{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4)}_2\}$).

En la figura 68 se representa, esquemáticamente, la síntesis de estos compuestos.

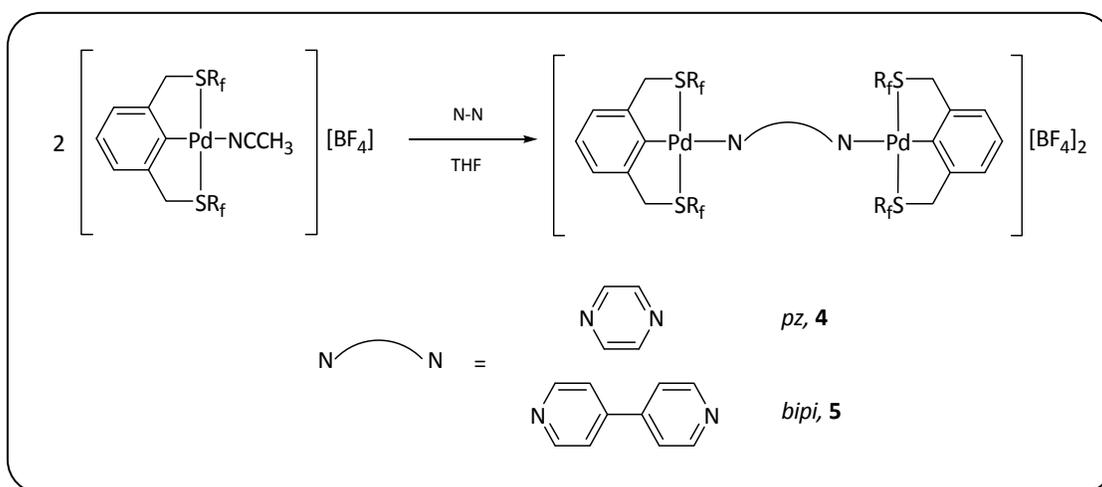


Figura 68. Representación gráfica de la ruta sintética para la obtención de los compuestos dinucleares **4** y **5**.

Los compuestos se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F además de espectrometría de masas FAB+ y análisis elemental. Se obtuvo la estructura cristalina por difracción de rayos-X para el compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd-}p\text{z-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4**.

Ambos compuestos se obtuvieron en buenos rendimientos (85% **4**; 75% **5**) y el análisis elemental muestra una buena concordancia para las fórmulas mínimas propuestas. En la tabla 14 se presentan estos resultados.

Tabla 14. Análisis elemental de los compuestos dinucleares **4** y **5**.

		$[(\text{SCS})\text{Pd-}p\text{z-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 4	$[(\text{SCS})\text{Pd-}b\text{ipi-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 5
C	Teórico	44.73	47.75
	Experimental	42.98	46.60
H	Teórico	2.90	3.04
	Experimental	2.77	3.08
N	Teórico	2.37	2.23
	Experimental	2.35	2.31
S	Teórico	10.86	10.20
	Experimental	10.43	9.20

Los espectros de masas FAB+ de baja resolución para ambos compuestos presentan ciertas similitudes. En ambos espectros se logra observar al fragmento $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ (fragmento **A**) con una intensidad relativa del 10%. La pérdida de una unidad ciclometalada junto con la pérdida del segundo anión tetrafluoroborato se presenta en ambos sistemas (fragmento **B**) con intensidades relativas del 10% y 30% respectivamente.

El patrón isotópico correspondiente al compuesto pinza ciclopaladado resulta ser el de mayor intensidad relativa (fragmento **C**) y, por último, se observa la pérdida de un anillo aromático fluorado (fragmento **D**).

En la tabla 15 se muestran los fragmentos experimentales correspondientes para cada uno de los compuestos dinucleares junto con sus intensidades relativas.

Tabla 15. Fragmento e intensidad relativa del pico en la fragmentación de los compuestos **4** y **5**.

Compuesto \ Fragmento	A	B	C	D
$[(\text{SCS})\text{Pd-}p\text{z-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 4	1093 (1)	543 (10)	463 (100)	367 (10)
$[(\text{SCS})\text{Pd-}b\text{ipi-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 5	1171 (1)	619 (30)	463 (100)	367 (10)

Los compuestos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F .

La asignación de todas las señales se realizó bajo la numeración mostrada en el esquema de la figura 69.

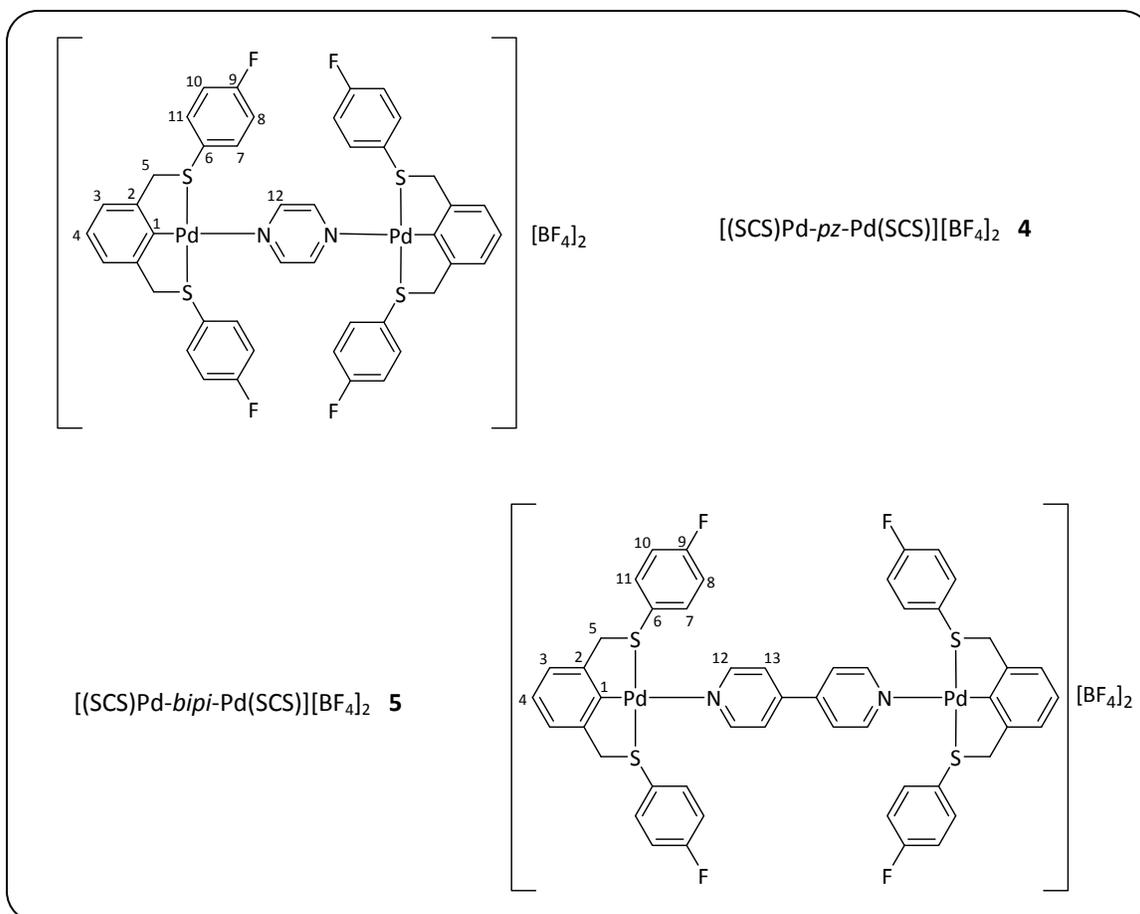


Figura 69. Diagrama de numeración de los compuestos dinucleares **4** y **5** en la asignación de parámetros espectroscópicos.

Debido a la alta simetría de los compuestos se observan relativamente pocas señales en el espectro de RMN de ^1H . Se puede dividir el análisis en dos regiones, la alifática y la aromática.

En la región alifática se observan señales anchas, de aproximadamente 0.5 ppm, en 4.74 (**4**) y 4.81 (**5**) ppm las cuales integran para 8 protones y se asignan a los 8 hidrógenos bencílicos correspondientes a las dos unidades ciclopaladadas del compuesto dinuclear. La anchura de dichas señales es evidencia de que el proceso dinámico de inversión de azufre no se ve perturbado por la coordinación de los ligantes puente y sigue presentándose en disolución.

En la región aromática se logran distinguir dos conjuntos de señales, las pertenecientes a los protones aromáticos de las pinzas ciclopaladadas y las provenientes de los ligantes puente pirazina y bipyridina. En ambos compuestos se mantienen los acoplamientos y desplazamientos

químicos de los protones aromáticos del sistema pinza en relación a sus análogos mononucleares sólo observándose un ligero desplazamiento hacia alto campo de los protones del anillo fluorado correspondientes al compuesto dinuclear **5**.

La figura 70 muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd}-p\text{z}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4**.

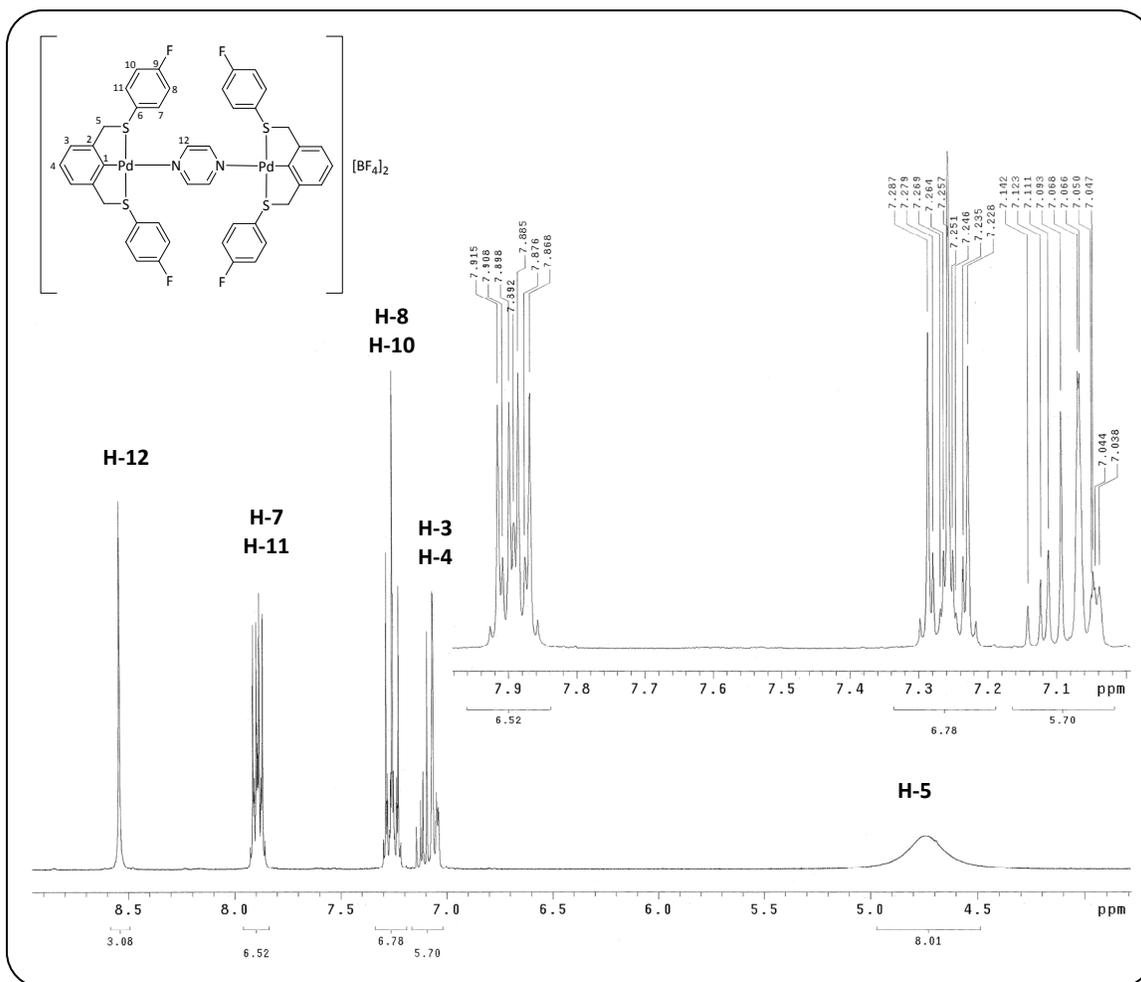


Figura 70. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[(\text{SCS})\text{Pd}-p\text{z}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4**.

Los espectros de RMN fueron adquiridos disolviéndolos en acetonitrilo deuterado (CD_3CN). El acetonitrilo puede coordinarse al paladio mediante el nitrógeno del grupo ciano, por lo que puede presentar equilibrio de sustitución con los ligantes puente. La pirazina presenta un equilibrio de intercambio rápido con el acetonitrilo observándose un singulete en 8.54 ppm, mientras que la bipyridina presenta un proceso de sustitución más lento pudiéndose observar el ensanchamiento (aproximadamente de 0.2 ppm) de la señal de los protones *orto* (H-12) en 8.51 ppm.

La figura 71 presenta el espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd}-\text{bipi}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 5.

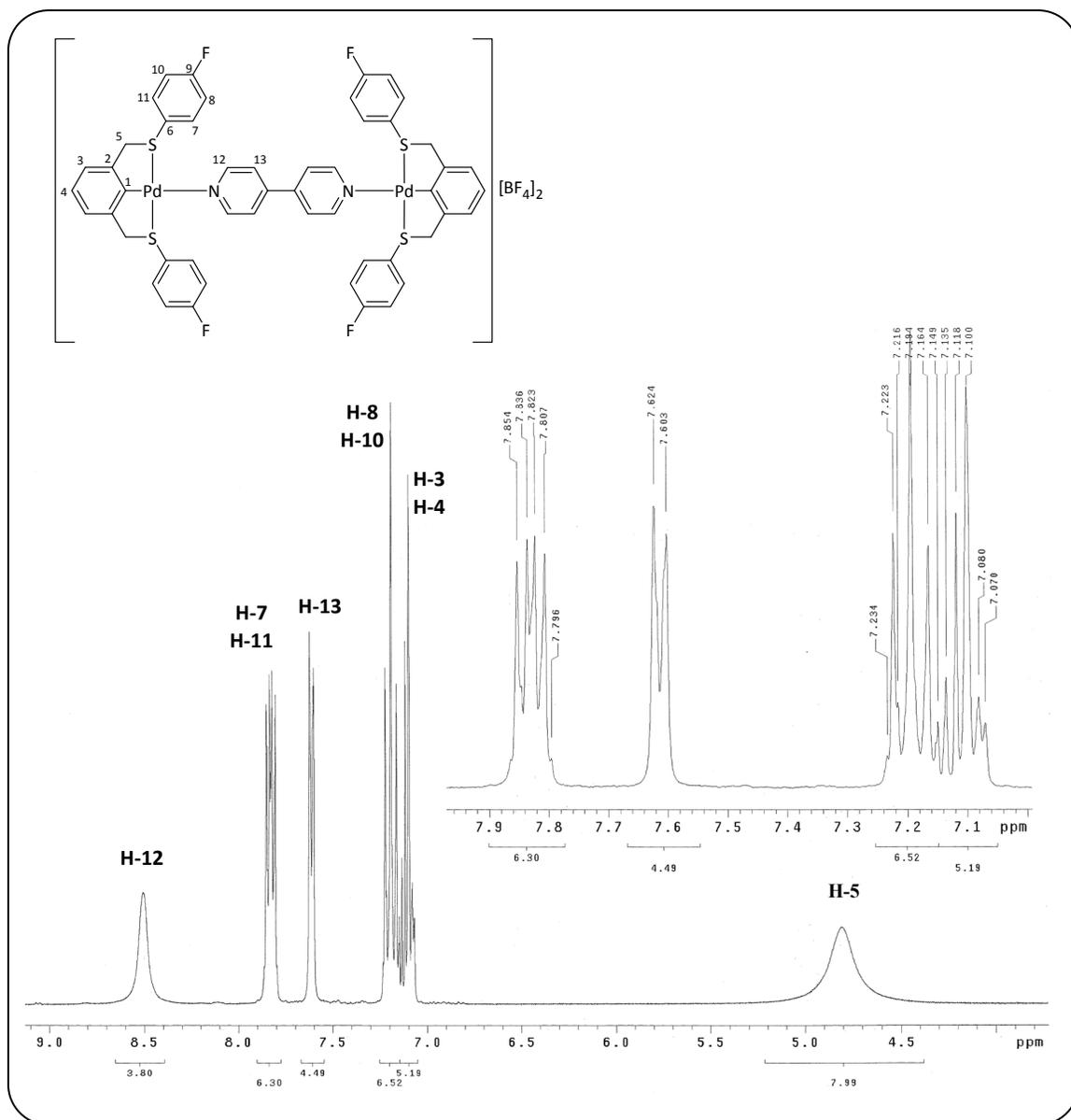


Figura 71. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[(\text{SCS})\text{Pd}-\text{bipi}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 5.

La tabla 16 presenta la información obtenida de los espectros de RMN de ^1H para ambos ligandos mostrando la asignación de los protones, sus desplazamientos químicos y las integrales de cada grupo de señales.

Tabla 16. Desplazamientos químicos (ppm) e integración de las señales en RMN de ^1H de los compuestos dinucleares **4** y **5**.

δ (ppm) \ Compuesto	$[(\text{SCS})\text{Pd-}p\text{-z-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 4	$(\text{SCS})\text{Pd-bipi-Pd}(\text{SCS})[\text{BF}_4]_2$ 5
5	4.74 (8H)	4.81 (8H)
3,4	7.09 (6H)	7.11 (6H)
8,10	7.26 (8H)	7.19 (8H)
7,11	7.89 (8H)	7.83 (8H)
12	8.54 (4H)	8.51 (4H)
13	-----	7.61 (4H)

Se llevaron a cabo experimentos de RMN de ^1H a temperatura variable en el intervalo de -40 a 40 $^\circ\text{C}$ para los compuestos **4** y **5**. En ambos casos se observa un patrón muy similar al presentado por su análogo mononuclear **2** (página 56). Al aumentar la temperatura a 40 $^\circ\text{C}$ la señal correspondiente a los grupos bencilo que forman parte de los anillos ciclopaladados se define en un singulete indicando que los procesos dinámicos ocurren a una mayor velocidad de la de detección del equipo. Aquí, todos los protones bencílicos son magnéticamente equivalentes.

Al bajar la temperatura se observa que esta señal comienza a desdoblarse en dos sistemas de espín **AB** lo que indica que los procesos dinámicos comienzan a suceder a una menor velocidad y se empiezan a diferenciar los protones diasterotópicos.

Si bien el compuesto **4** no logra definir completamente sus dos sistemas de espín **AB** a -40 $^\circ\text{C}$, esta diferencia se observa claramente para el compuesto **5** a la misma temperatura. La figura 72 muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $(\text{SCS})\text{Pd-bipi-Pd}(\text{SCS})[\text{BF}_4]_2$ **5** a -40 $^\circ\text{C}$.

A diferencia de su análogo mononuclear **2**, en donde los dos isómeros conformacionales *syn* y *anti* se encuentran en la misma proporción, en el compuesto dinuclear **5** se puede apreciar que estas distribuciones relativas son diferentes. Ahora uno de ellos predomina frente al otro en una relación 5:2. Con los resultados experimentales obtenidos, no se puede determinar con exactitud cuál de los isómeros es el que predomina.

Se calcularon los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento magnético para cada uno de los sistemas de espín **AB** de los protones bencílicos diasterotópicos y se observa que estos datos no varían con respecto a su análogo mononuclear **2**. Los desplazamientos químicos calculados son 5.21 y 5.28 ppm para los protones **A** y 4.87 y 4.67 ppm para los protones **B** con constantes de acoplamiento de 16.0 y 16.15 Hz.

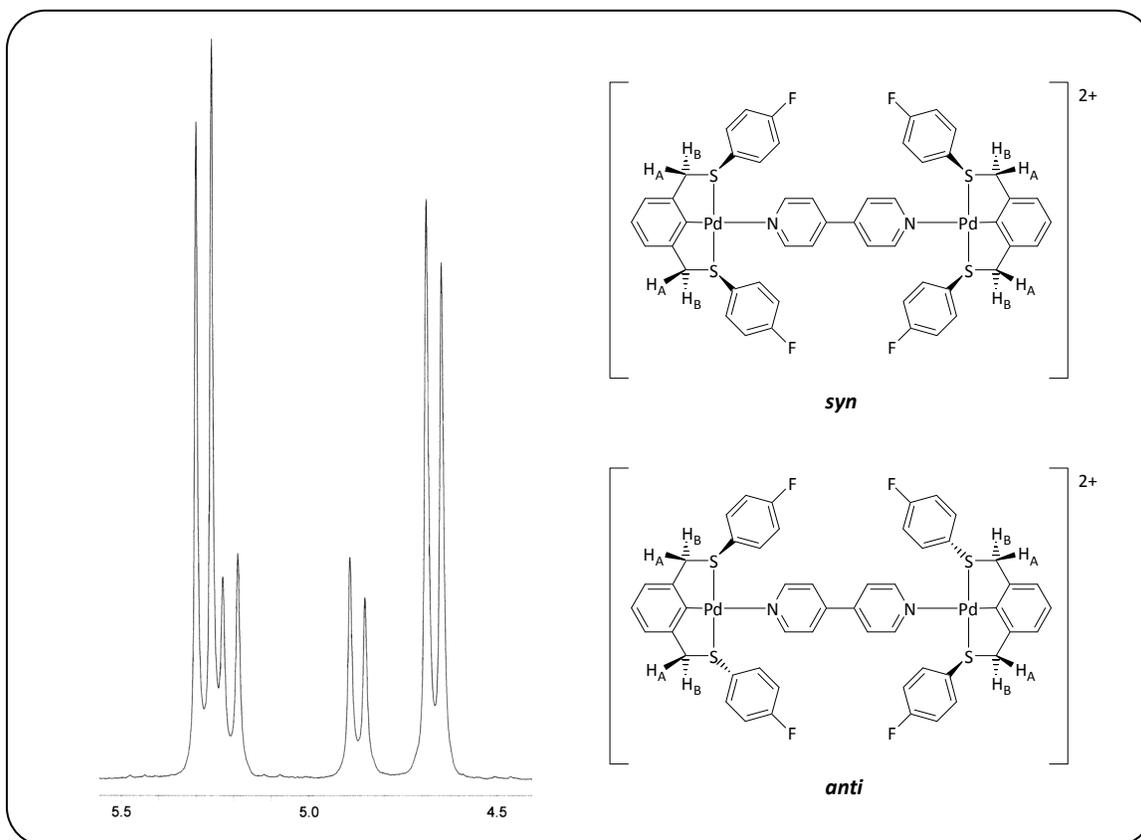


Figura 72. Expansión de la zona bencílica del espectro de RMN de ^1H a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ del compuesto **5**.

También se obtuvieron los espectros de RMN de ^{13}C . Lo primero que destaca es la simplicidad del espectro lo que nos habla de la alta simetría que presentan los compuestos dinucleares. Ambos compuestos exhiben una señal a alto campo correspondiente a los carbonos de los grupos bencílicos de las unidades ciclotaladas y un conjunto de señales a bajo campo provenientes de los distintos carbonos aromáticos.

Los carbonos de los anillos aromáticos fluorados presentan el acoplamiento característico con el átomo de flúor mostrándose como dobletes cuya constante de acoplamiento varía directamente con la cercanía de dichos núcleos. Estos valores son prácticamente iguales a los calculados para los sistemas mononucleares del capítulo anterior.

En lo referente a las señales provenientes de las unidades pinza no se observa cambio aparente en los desplazamientos químicos con respecto a sus análogos mononucleares.

En las figuras 73 y 74 se presentan los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos dinucleares $[(\text{SCS})\text{Pd-}pz\text{-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4** y $[(\text{SCS})\text{Pd-bipi-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **5**.

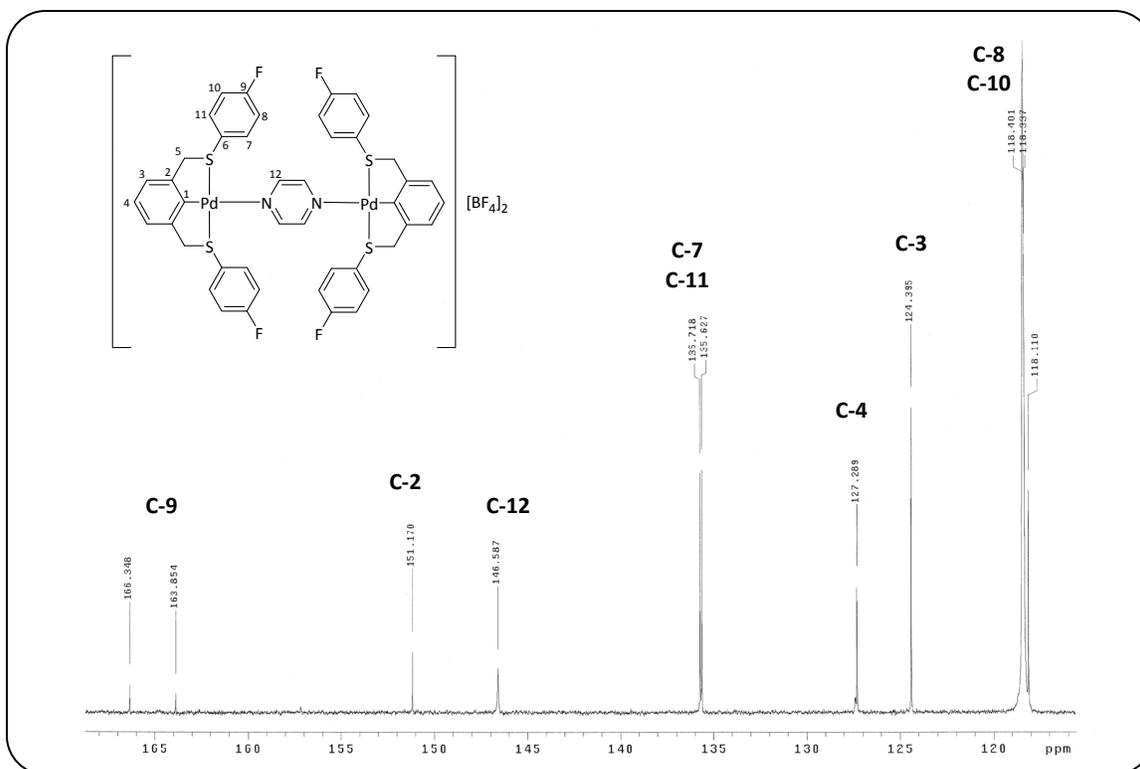


Figura 73. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[(\text{SCS})\text{Pd}-\text{pz}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 4.

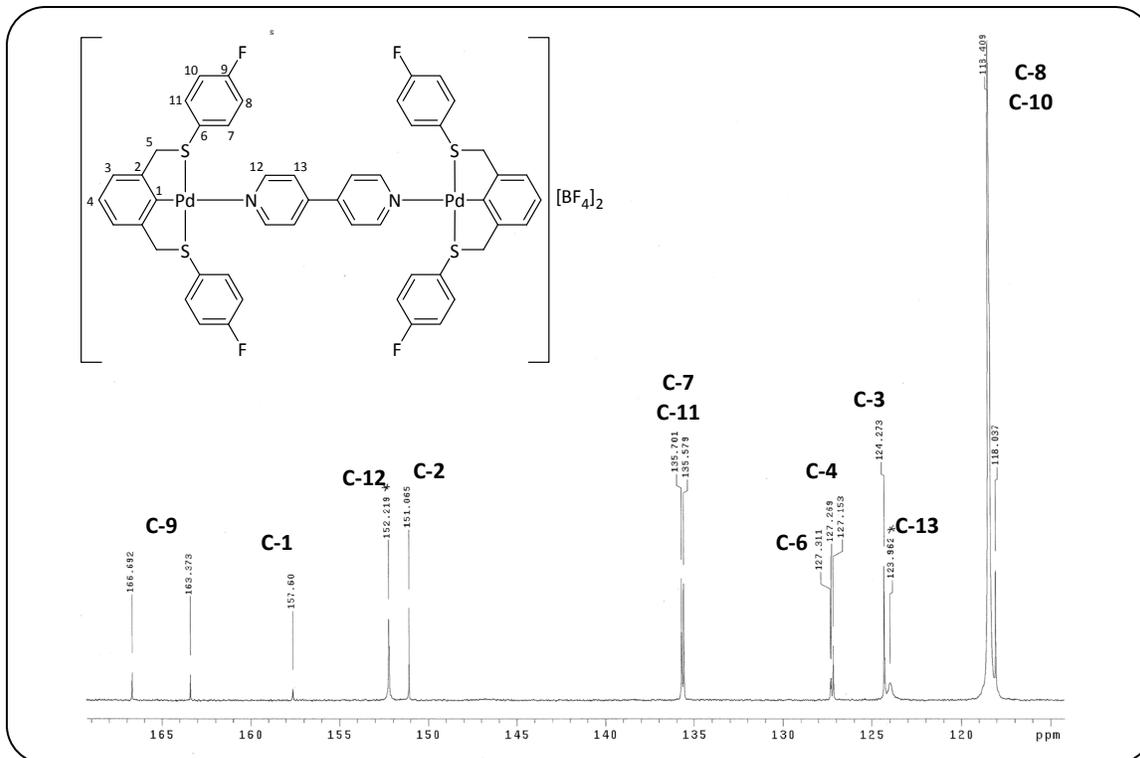


Figura 74. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[(\text{SCS})\text{Pd}-\text{bipi}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 5.

Los espectros de RMN de ^{19}F muestran, claramente, los dos diferentes núcleos de flúor presentes en los compuestos dinucleares.

A campo alto se observan las dos señales características del ion tetrafluoroborato. En -149.97 ppm aparece la señal correspondiente al flúor unido a ^{11}B mientras que en -149.91 ppm se encuentra la señal de flúor unido a ^{10}B manteniendo la relación esperada 1:4 originada por la abundancia natural de cada uno de estos dos isótopos (^{11}B , 80.1% ; ^{10}B , 19.9%)⁷⁸.

A campo bajo se observa la señal proveniente de la resonancia magnética de los átomos de flúor de los cuatro anillos fluoroazufrados de las pinzas ciclopaladadas. La figura 75 muestra el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd}-p\text{z}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4**.

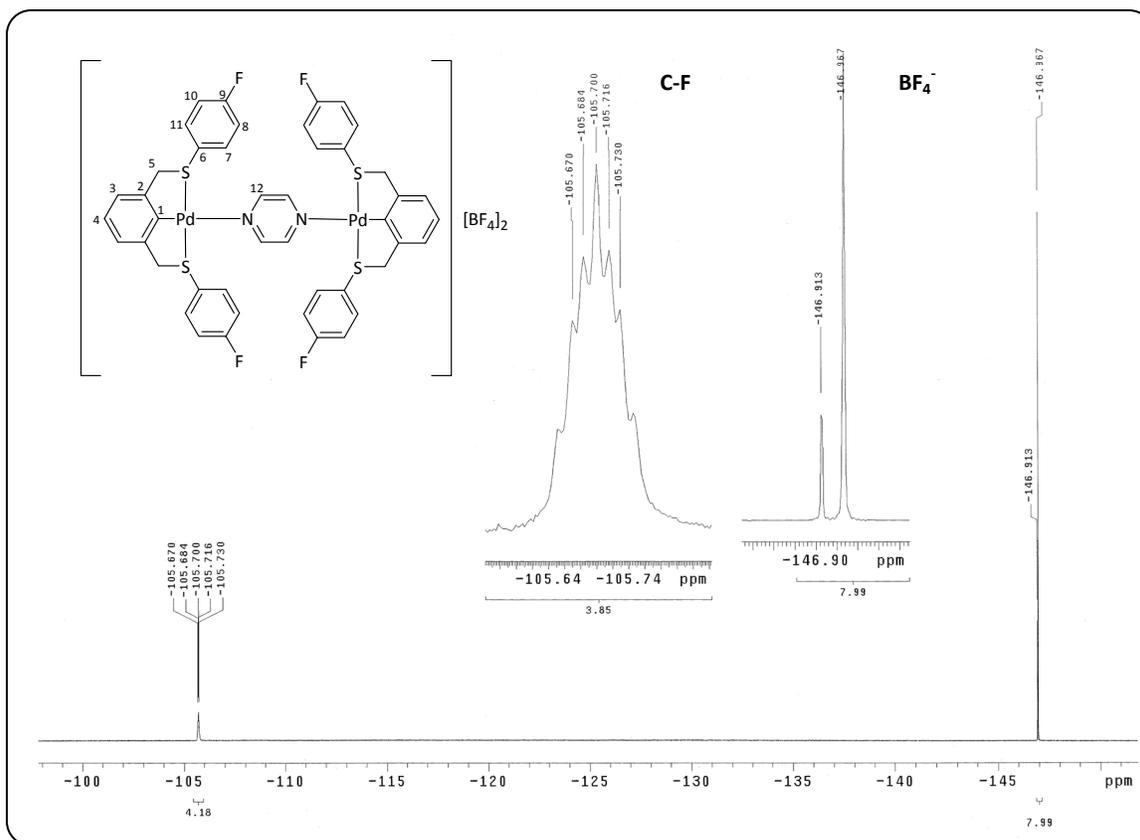


Figura 75. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[(\text{SCS})\text{Pd}-p\text{z}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4**.

Se logró obtener un monocristal de este compuesto por evaporación lenta de una disolución saturada en acetonitrilo. El estudio estructural, por difracción de rayos-X, corroboró la estructura dinuclear propuesta por el análisis en disolución. El ligante ditópico pirazina se coordina a dos unidades ciclopaladadas formando una estructura lineal en forma de “barra”.

Los dos átomos de paladio de las unidades mononucleares se encuentran prácticamente en el mismo plano (178.22°) separados por una distancia de $7.0591(20)$ Å. El largo total de la molécula

⁷⁸ R. Gillespie, J. Hartman, *J. Chem Phys* **1966**, *45*, 2712.

dinuclear es de 16.5578(142) Å. Esta distancia es la medida entre los átomos de carbono aromáticos en posición *para* al enlace C-Pd de cada una de las unidades pinza monoméricas. En la figura 76 se muestra la estructura del compuesto dinuclear **4**.

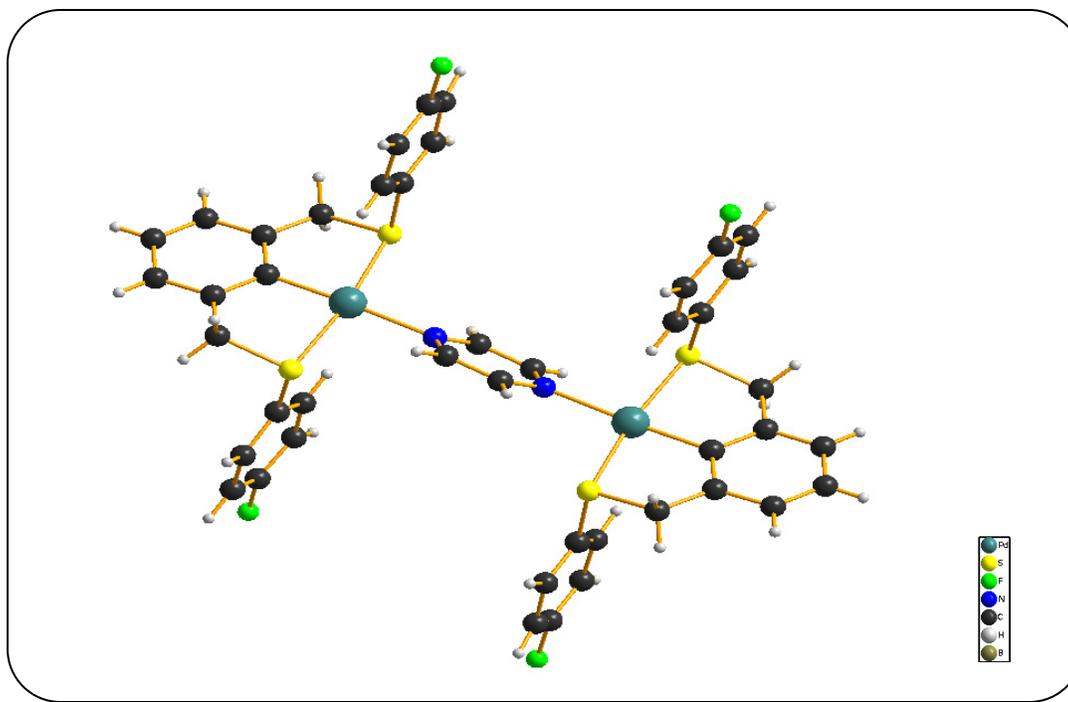


Figura 76. Estructura cristalina del compuesto [(SCS)Pd-pz-Pd(SCS)][BF₄]₂ **4**.
Los contraiones se omiten para mayor claridad.

La pirazina que los une se halla ligeramente rotada debido a interacciones electrostáticas con cuatro iones tetrafluoroborato. Aunque la distancia entre los hidrógenos de la pirazina y los átomos de flúor de los iones tetrafluoroborato es mayor a la suma de sus radios de van der Waals, la interacción se favorece por efectos electrónicos. El anillo aromático de la pirazina presenta una deficiencia en densidad electrónica ocasionada por la coordinación a dos centros metálicos la cual puede verse compensada con la alta densidad electrónica de los aniones.

En la figura 77 se representa dicha interacción con un modelo de llenado de espacio y se puede apreciar la forma en que los aniones rodean al anillo de pirazina.

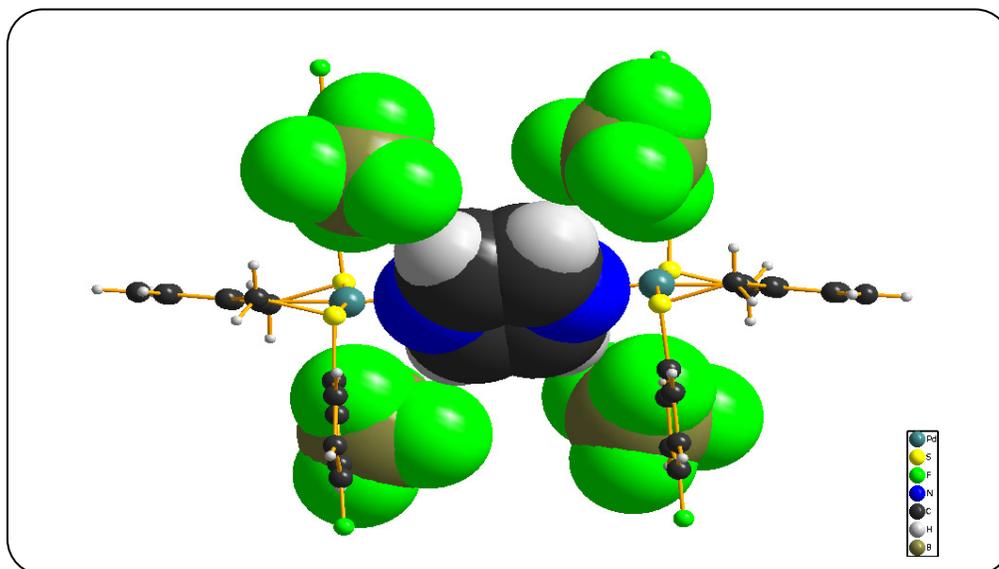


Figura 77. Interacción electrostática entre el anillo de pirazina y los iones tetrafluoroborato.

También se observa que el átomo de paladio se encuentra en un ambiente plano cuadrado ligeramente distorsionado no muy distinto a su análogo mononuclear [PdCl{C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂}] **3**. Mientras que para el compuesto mononuclear **3** el ángulo entre S(1)-Pd(1)-(S2) es de 170.28(2)°, en el compuesto dinuclear **4** es de 170.52(8)°. Lo mismo sucede con el otro ángulo que define el plano cuadrado, mientras que para el compuesto mononuclear **3** dicho ángulo C(1)-Pd(1)-Cl(1) es de 179.01(7)°, en el compuesto dinuclear **4** C(1)-Pd-N(1) es de 178.3(3)°. Las distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de paladio se resumen en la tabla 17.

Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en la estructura cristalina del compuesto **4**.

Enlace		Ángulo	
Pd1-C1	1.996(8)	C1-Pd1-N1	178.3(3)
Pd1-S1	2.310(2)	C1-Pd1-S1	85.6(3)
Pd1-S2	2.314(2)	C1-Pd1-S2	85.0(3)
Pd1-N1	2.145(6)	S1-Pd1-S2	170.52(8)
Pd2-C23	1.976(8)	C23-Pd2-N2	176.3(3)
Pd2-S3	2.323(3)	C23-Pd2-S3	84.6(3)
Pd2-S4	2.297(3)	C23-Pd2-S4	86.1(3)
Pd2-N2	2.149(6)	S3-Pd2-S4	170.02(9)

Cabe notar que la conformación adquirida por los sustituyente fluoroazufrados R_f de las unidades ciclometaladas es *anti* a diferencia de la conformación observada en su análogo mononuclear $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4)_2\}]$ **3**. En el compuesto dinuclear el efecto estérico predomina sobre el empaquetamiento aromático π - π observado en el mononuclear. En este caso los iones tetrafluoroborato se deben organizar en la red cristalina. La conformación *anti* de los sustituyentes R_f permite generar los espacios requeridos para esta organización minimizando las repulsiones entre los grupos.

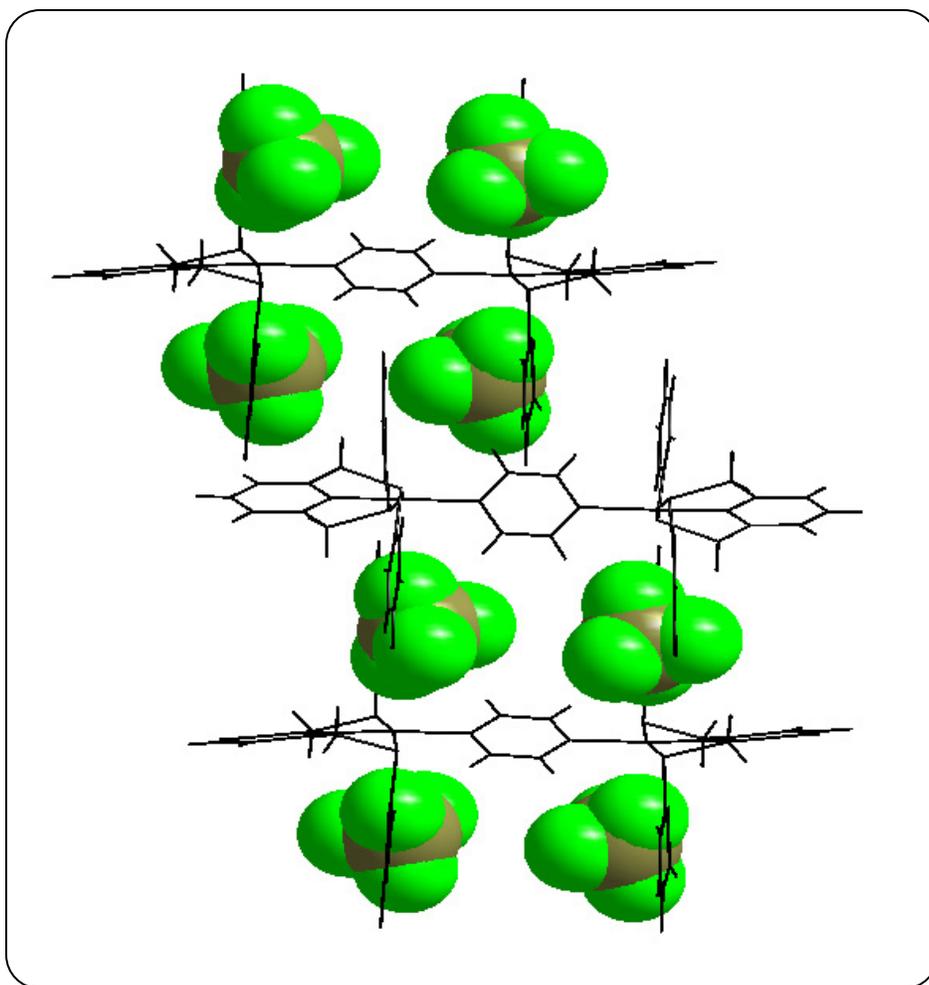


Figura 78. Acomodo de los iones tetrafluoroborato dentro de la red cristalina.

Los datos cristalográficos para el compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd-}p\text{z-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **4** se resumen en la tabla 18.

Tabla 18. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del compuesto dinuclear 4.

Fórmula	C ₄₄ H ₃₄ F ₁₂ B ₂ S ₄ N ₂ Pd ₂
Masa fórmula	1181.39
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P1</i>
T (K)	293(2)
a (Å)	10.722(3)
b (Å)	15.336(3)
c (Å)	16.079(4)
α (°)	81.87(2)
β (°)	78.18(10)
γ (°)	70.49(2)
V (Å³)	2431.6(10)
Z	2
D_c [gcm⁻³]	1.613
μ [mm⁻¹]	0.991
GoF on F²	1.009

1.2. COMPUESTO DINUCLEAR PUENTEADO POR 1,4-DICIANOBENCENO

La síntesis del compuesto dinuclear [(SCS)Pd-*dcb*-Pd(SCS)][BF₄]₂ **6**, en el cual las dos unidades pinza ciclotmetaladas se encuentran unidas por el ligante 1,4-dicianobenceno con átomos donadores nitrógeno de hibridación *sp*, consistió en el siguiente desarrollo experimental. El complejo catiónico mononuclear [Pd(CH₃CN){C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂}] [BF₄] se disuelve en tetrahidrofurano. A la disolución amarilla resultante se le agrega medio equivalente de 1,4-dicianobenceno. Se agita a temperatura ambiente por 4 horas. Se evapora el disolvente a presión reducida hasta un tercio de su volumen inicial momento en el cual se observa la aparición de un sólido amarillo. Se filtra el precipitado y se recrystaliza de acetona/hexano. El producto obtenido es un sólido amarillo pálido con fórmula general [(SCS)Pd-*dcb*-Pd(SCS)][BF₄]₂ (*dcb* = 1,4-dicianobenceno) **6**.

En la figura 79 se representa, esquemáticamente, la síntesis del compuesto.

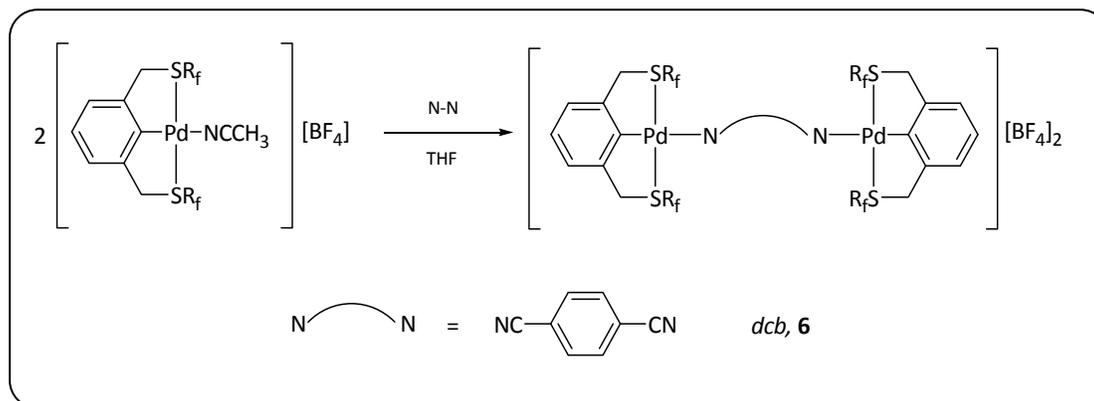


Figura 79. Ruta sintética para la obtención del compuesto dinuclear **6**.

El compuesto se caracterizó por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F además de espectrometría de masas FAB+ y análisis elemental.

El análisis elemental muestra una buena concordancia con la fórmula mínima propuesta ($\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4\text{Pd}_2$). En la tabla 19 se presentan los resultados.

Tabla 19. Análisis elemental del compuesto dinuclear **6**.

		$[(\text{SCS})\text{Pd-dcb-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 6
C	Teórico	46.89
	Experimental	44.35
H	Teórico	2.79
	Experimental	2.67
N	Teórico	2.28
	Experimental	2.48
S	Teórico	10.43
	Experimental	9.36

En este caso se puede realizar un análisis sobre la frecuencia vibracional del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$. En la literatura se reporta la frecuencia de vibración del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ del 1,4-dicianobenceno en 2234 cm^{-1} . Cuando el ligante se coordina para formar el compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd-dcb-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ el número de onda correspondiente a la misma vibración se desplaza a 2269.75 cm^{-1} , es decir un aumento en 36 cm^{-1} . Este aumento en la frecuencia de vibración indica que el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ se ve fortalecido cuando el ligante se encuentra coordinado a la unidad ciclopaladada. Para poder explicar este comportamiento se puede acudir al modelo de orbitales moleculares. El par libre del nitrógeno del grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ se coordina σ al paladio el cual retrozona densidad electrónica por sus orbitales d_{xz} al $\text{C}\equiv\text{N}$. Si la evidencia experimental muestra que el

enlace $C\equiv N$ se fortalece, esta retrodonación debe estar poblando orbitales moleculares de enlace.

El espectro de masas FAB+ muestra, como pico base, al fragmento mononuclear $[Pd(SCS)]^+$ en 463 m/z y, con una intensidad del 5%, al fragmento correspondiente a la unión de la pinza mononuclear con el ligante puente *dcb* $[Pd(SCS)-dcb]^+$ en 591 m/z. Se observan señales a mayor relación m/z provenientes de uniones entre la matriz y fragmentos del compuesto dinuclear. No se observa el ion molecular.

El compuesto se caracterizó por resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{19}F observándose un comportamiento muy similar a sus análogos **4** y **5**.

La asignación de todas las señales se realizó bajo el sistema de numeración presentado en la figura 80.

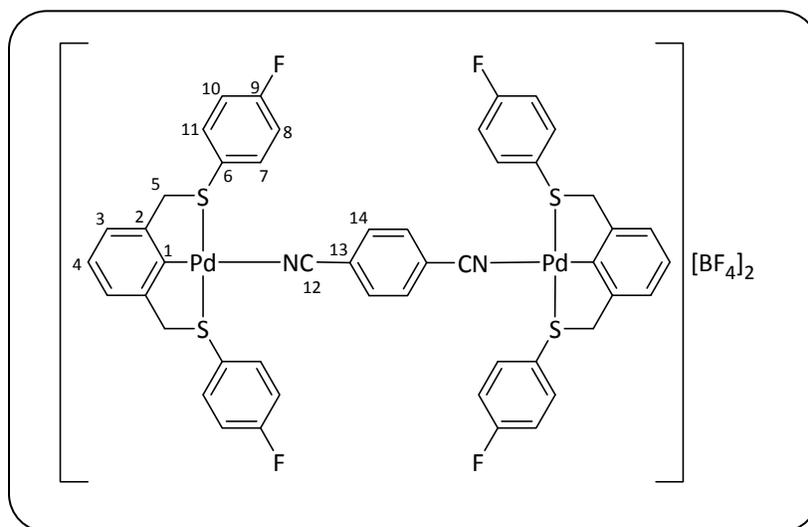


Figura 80. Diagrama de numeración del compuesto dinuclear $[(SCS)Pd-dcb-Pd(SCS)][BF_4]_2$ **6**.

El espectro de RMN de 1H presenta una señal ancha en 4.89 ppm correspondiente a los protones bencílicos de las dos unidades ciclotaladas y tres grupos de señales en la zona de protones aromáticos. La señal correspondiente a los protones del ligante puente dicianobenceno se encuentra en 8.03 ppm. Partiendo del hecho de que el dicianobenceno es una base de menor fuerza en relación con la pirazina y la 4,4'-bipiridina esperamos que el equilibrio de intercambio con el disolvente deuterado sea rápido en relación con el tiempo de detección del equipo a temperatura ambiente y, por lo tanto, no se observa un ensanchamiento de la señal.

En la figura 81 se presenta el espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd}-dcb-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 6.

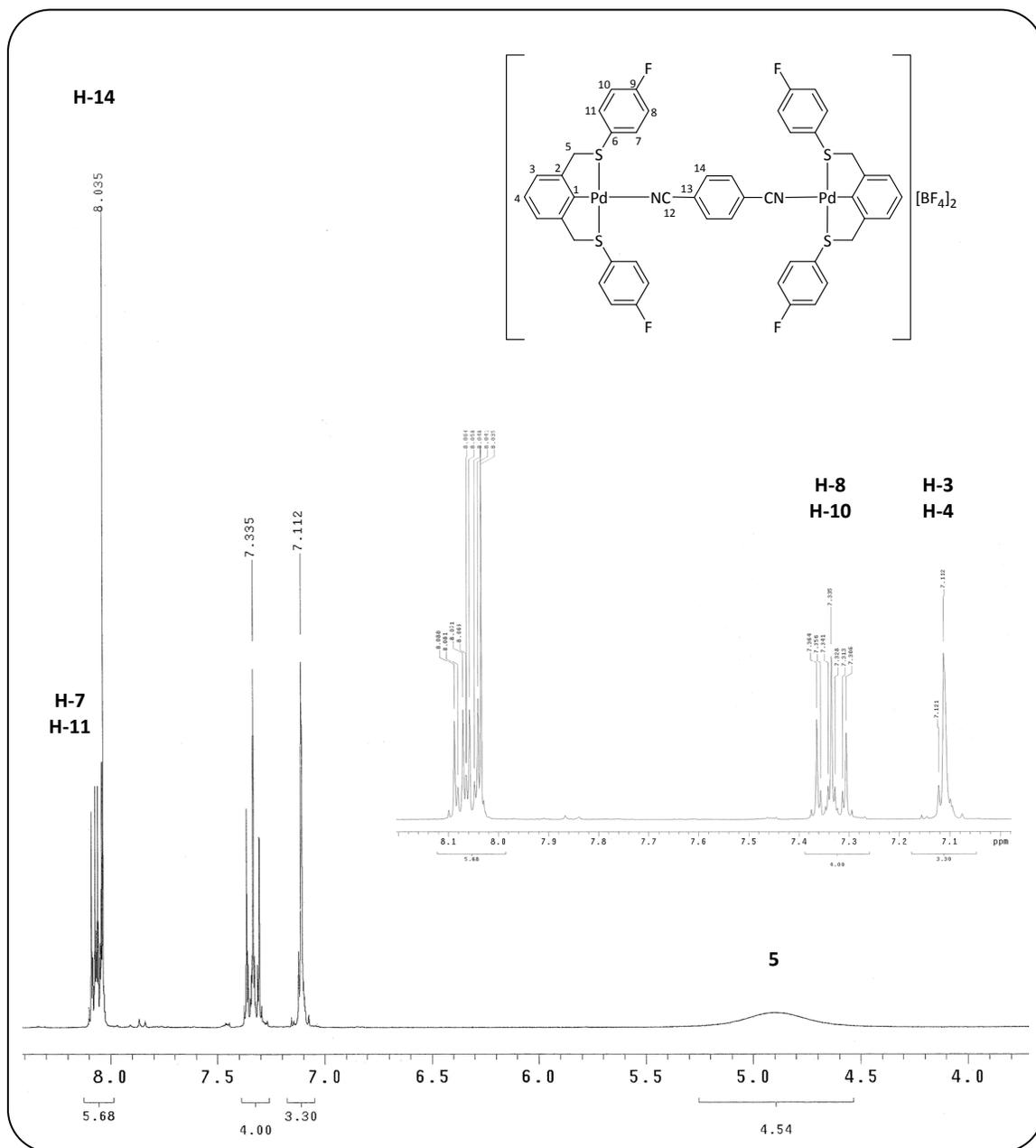


Figura 81. Espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd}-dcb-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ 6.

Tampoco hubo mucha diferencia en los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de las señales de ^{13}C . El espectro muestra el número de señales correspondientes a cada uno de los átomos de carbono presentes en el compuesto dinuclear considerando una simetría C_{2v} , incluso los carbonos cuaternarios se logran observar. El espectro de RMN de ^{13}C se presenta en la figura 82.

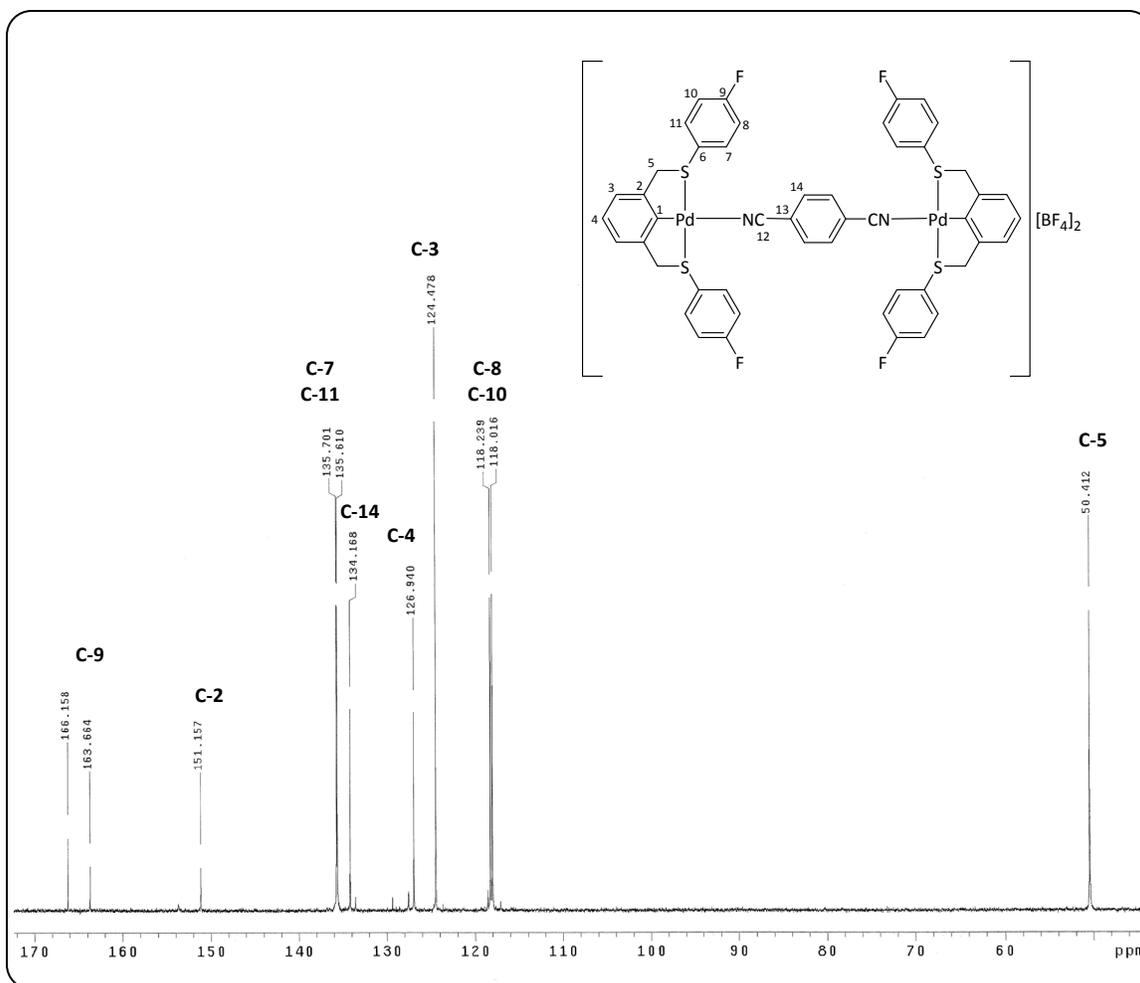


Figura 82. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd}-\text{dcb}-\text{Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **6**.

De la misma manera, las señales observadas en el espectro de RMN de ^{19}F mantienen el mismo comportamiento que lo observado en sus análogos dinucleares **5** y **6**: las dos señales correspondientes a los iones tetrafluoroborato se observan a campo alto mientras que la señal de los núcleos de flúor de los anillos fluoroazufrados aparece a campo bajo.

Desafortunadamente no se logró obtener un monocristal adecuado para su difracción de rayos-X y así poder corroborar la estructura propuesta en estado sólido, pero basándose en el análisis de los resultados obtenidos en disolución se propone lo siguiente. El ligante puente 1,4-dicianobenceno se encuentra en un equilibrio de intercambio con el disolvente para ocupar la cuarta posición en la esfera de coordinación del paladio de la pinza ciclotmetalada. La velocidad de este equilibrio es lo suficientemente rápida como para observar una señal promedio en los espectros de resonancia magnética. Sin embargo, al remover el disolvente, el 1,4-dicianobenceno se une al paladio para formar el compuesto en forma de “barra” lo cual se puede corroborar con el patrón de fragmentación y el desplazamiento en la señal de vibración de los grupos $\text{C}\equiv\text{N}$.

1.3. COMPUESTO DINUCLEAR PUENTEADO POR TETRAMETILETILENDIAMINA

Por último se sintetizó un compuesto dinuclear utilizando la tetrametiletilendiamina (*tmeda*) como ligante puente. Tanto las propiedades químicas como físicas de este ligante son muy diferentes a los utilizados previamente. La *tmeda* es una amina terciaria lo cual le infiere una basicidad más fuerte que cualquiera de los ligantes puente previamente utilizados (pK_b = 13.35; *bipi* pK_b = 8.75; *tmeda* pK_b = 4.9). Además es una amina alifática que puede rotar y flexionarse adquiriendo múltiples conformaciones mientras que los otros ligantes puente habían sido aromáticos y planos.

La ruta sintética para la obtención del compuesto dimetálico [(SCS)Pd-*tmeda*-Pd(SCS)][BF₄]₂ **7** es prácticamente la misma empleada en la síntesis de los compuestos **4** y **5**. Precipita un sólido blanco de la disolución el cual se filtra y recrystaliza de cloroformo.

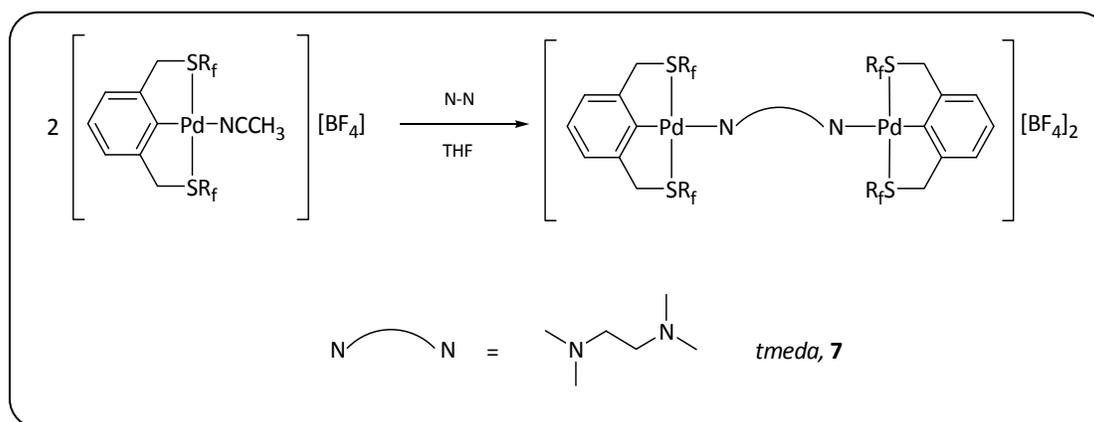


Figura 83. Ruta sintética para la obtención del compuesto dinuclear [(SCS)Pd-*tmeda*-Pd(SCS)][BF₄]₂ **7**.

El compuesto se caracterizó por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN de ¹H además de espectrometría de masas FAB+ y difracción de rayos-X.

El espectro de masas FAB+ del compuesto muestra, como las señales más intensas, la de 117 m/z proveniente de la tetrametiletilendiamina y a la de 463 correspondiente a la pinza ciclopaladada. También se puede encontrar el fragmento correspondiente a la suma de ambos en 579 m/z. Al igual que en los compuestos dinucleares anteriormente analizados se observan señales a mayor relación m/z las cuales provienen de fragmentos entre el compuesto dinuclear y la matriz. El espectro de masas FAB+ para el compuesto **7** se muestra en la figura 84.

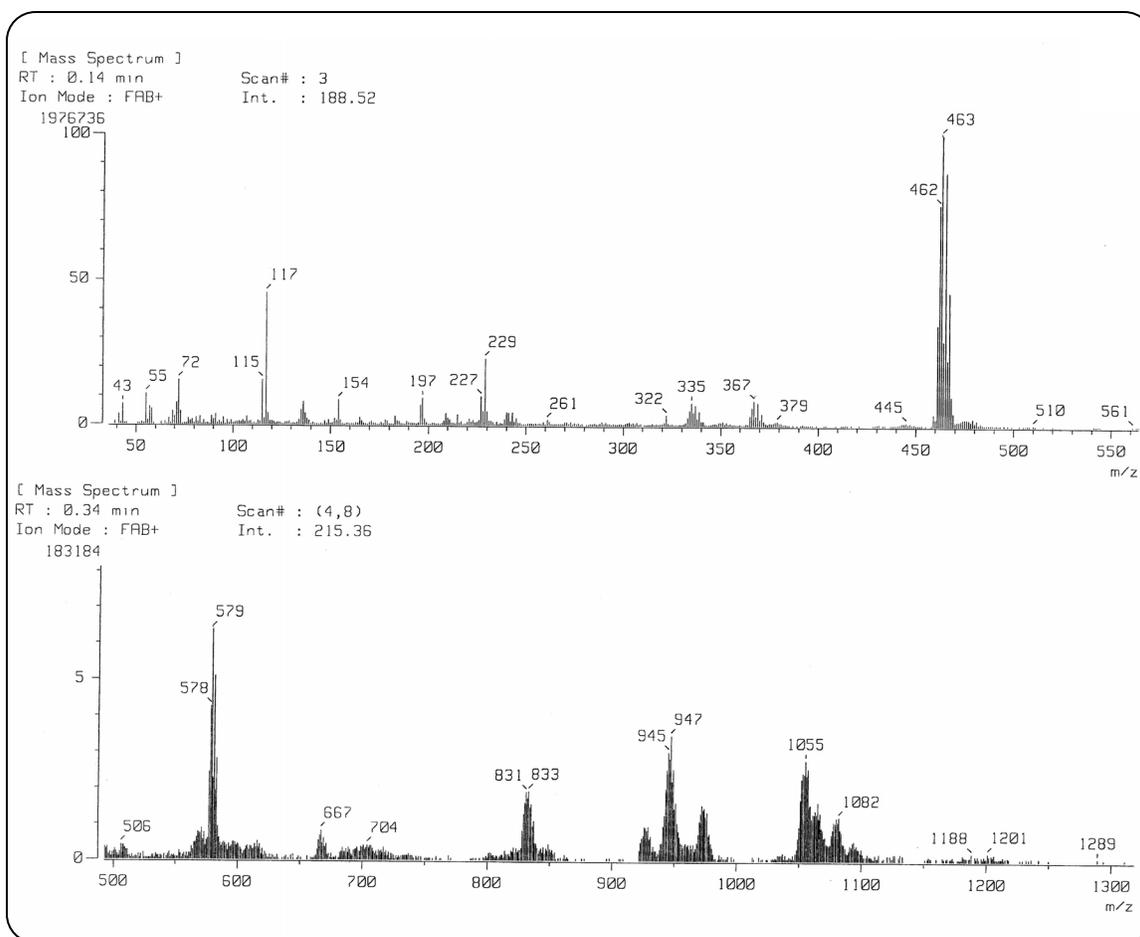


Figura 84. Espectro de masas FAB+ del compuesto dinuclear $[(SCS)Pd-tmeda-Pd(SCS)][BF_4]_2$ **7**.

La asignación de las señales observadas en la resonancia magnética nuclear se realizó siguiendo la numeración que se presenta en la figura 85.

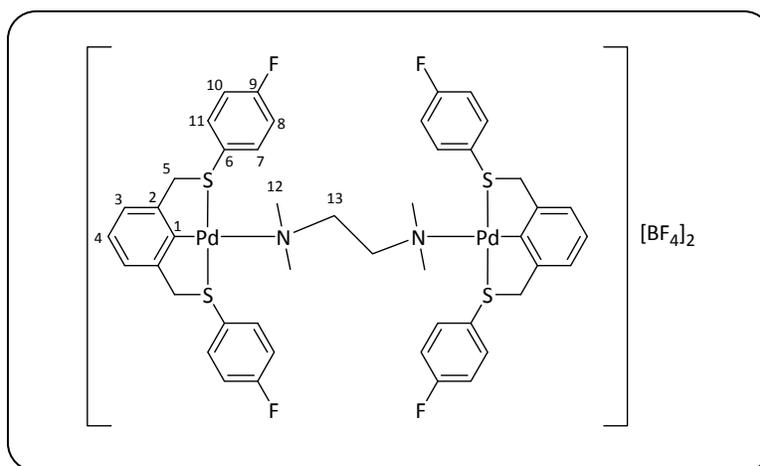


Figura 85. Diagrama de numeración del compuesto dinuclear **7**.

La tetrametiletilendiamina presenta dos tipos de protones equivalentes. La resonancia magnética de los protones de los grupos metilo se observa en 2.14 ppm mientras que los protones de la cadena alifática aparecen en 2.30 ppm.

Estas dos señales se modifican en presencia de las pinzas ciclometaladas. Ambas señales se desplazan hacia campo bajo (3.07 y 2.59 ppm respectivamente) y se vuelven señales anchas (aproximadamente 0.2 ppm). Este comportamiento se le atribuye a la inversión de configuración del nitrógeno. Si bien este proceso dinámico tiene una barrera energética baja (20 – 40 kJ/mol dependiendo de los sustituyentes), al momento de coordinarse a los átomos de paladio de la pinza la energía de inversión aumenta ocurriendo a una velocidad menor, incluso menor al tiempo de detección de la resonancia magnética nuclear. Además, los grados de libertad de rotación de la *tmeda* también se ven disminuidos. Todo esto trae como consecuencia el ensanchamiento de estas dos señales. La figura 86 muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd-}t\text{meda-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **7**.

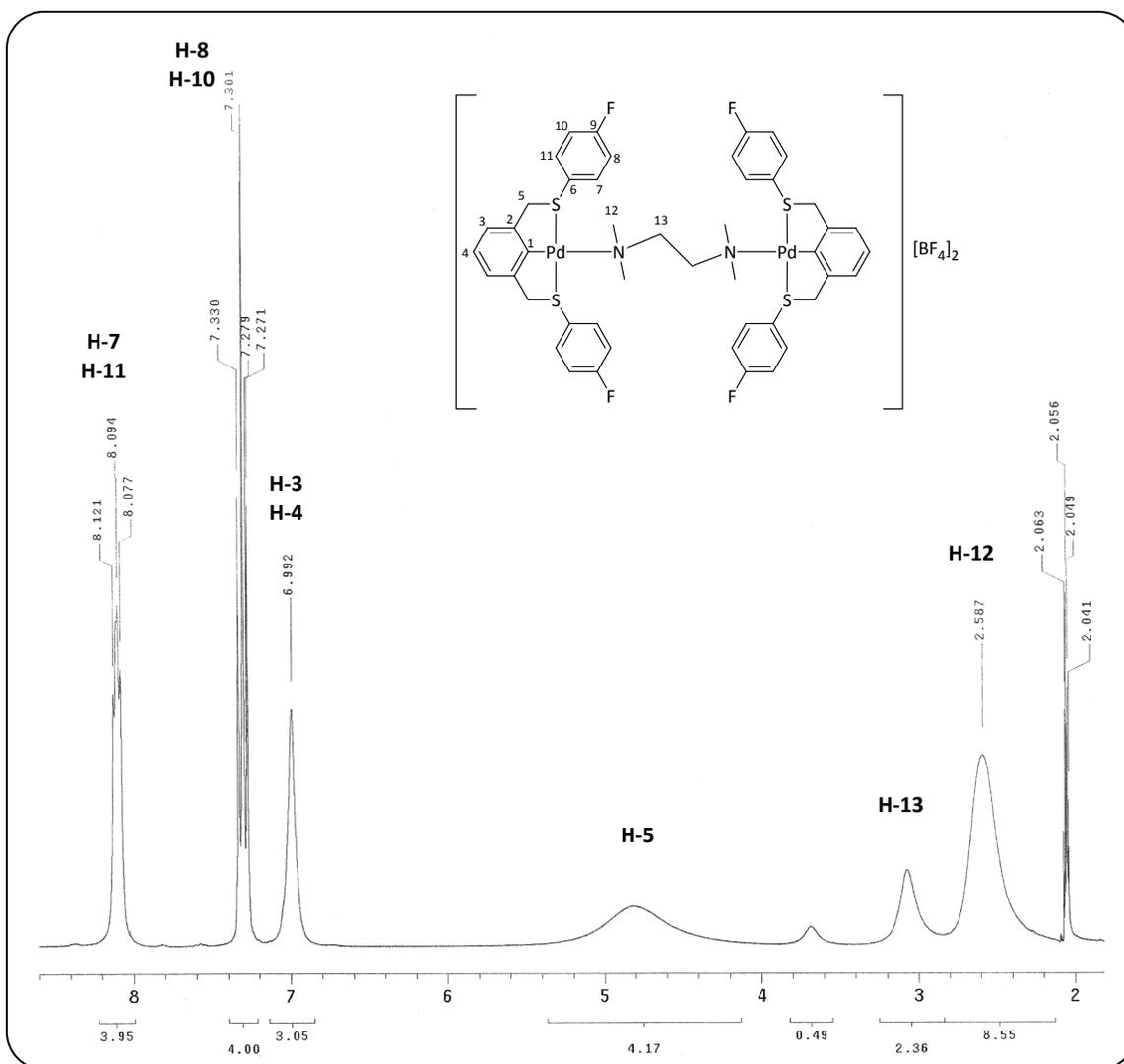


Figura 86. Espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear $[(\text{SCS})\text{Pd-}t\text{meda-Pd}(\text{SCS})][\text{BF}_4]_2$ **7**.

Se logró crecer un monocristal adecuado para difracción de rayos-X por evaporación lenta de una disolución saturada en acetona. El estudio estructural, por difracción de rayos-X, corrobora la estructura dinuclear propuesta. La tetrametiletilendiamina se coordina a dos unidades ciclopaladadas formando una estructura dinuclear en forma de *zig-zag*. Los parámetros de enlace se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Datos cristalográficos de la estructura cristalina del compuesto dinuclear **7**.

Fórmula	$C_{46}H_{46}F_{12}B_2S_4N_2Pd_2$
Masa fórmula	1217.52
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
T (K)	173(2)
a (Å)	11.082(2)
b (Å)	18.653(4)
c (Å)	14.000(3)
α (°)	90.00
β (°)	109.426(3)
γ (°)	90.00
V (Å³)	2729.2(10)
Z	4
D_c [gcm⁻³]	1.623
μ [mm⁻¹]	0.895
GoF on F²	1.119

Existen varias diferencias respecto a la estructura cristalina del compuesto dinuclear **4** [(SCS)Pd-*pz*-Pd(SCS)][BF₄]₂. Como ya se había dicho, la tetrametiletilendiamina es un ligante que puede adquirir varias conformaciones debido a la cadena alifática que une a ambos átomos de nitrógeno a diferencia de la pirazina la cual sólo puede unir a los dos átomos de paladio en el mismo plano de coordinación.

En la estructura cristalina del compuesto **7** se puede observar que los dos átomos de paladio se encuentran en distintos planos debido a la conformación adoptada por la *tmeda*. La distancia entre ambos planos es de 2.489 Å.

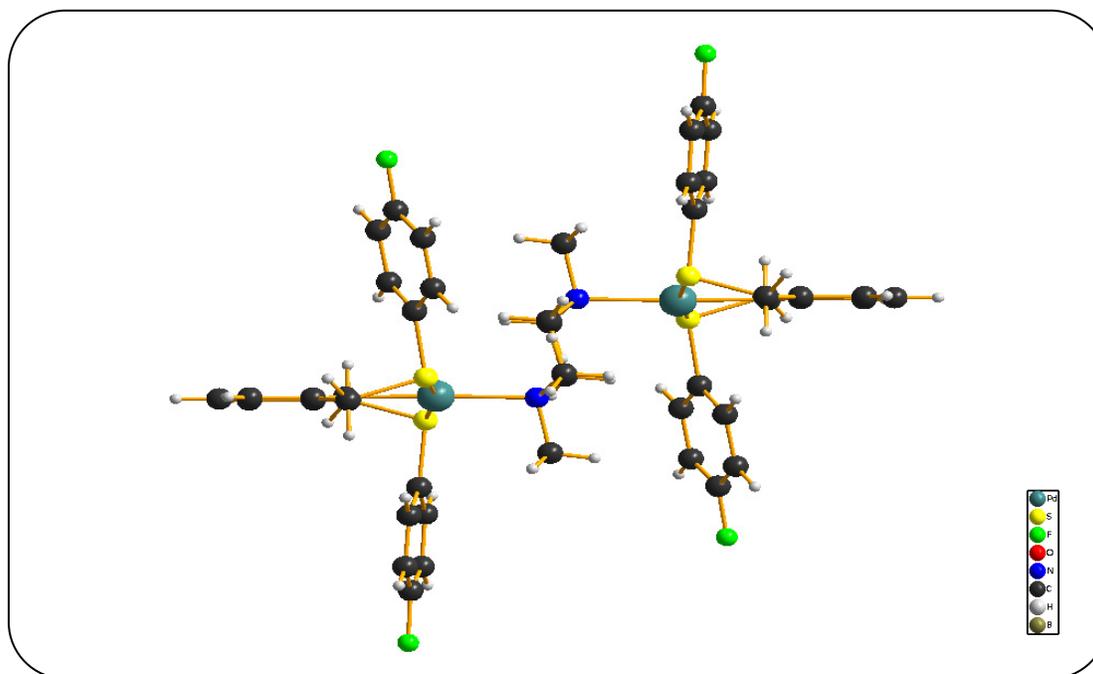


Figura 87. Estructura cristalina del compuesto dinuclear $[(SCS)Pd-tmeda-Pd(SCS)][BF_4]_2$ **7**. Los contraiones se omiten para mayor claridad.

Los átomos de paladio se encuentran, como en todos los demás casos, en un ambiente cuadrado ligeramente distorsionado: S(1)-Pd(S2) 168.19(10) ; N(1)-Pd-C(1) 177.9(4) con ángulos de torsión similares a los ya observados: S(1)-Pd-C(7)-C(6) 26.713(819)° ; S(2)-Pd-C(14)-C(2) 25.914(877)°. La distancia entre los dos átomos de paladio es de 5.914 Å, casi 1 Å más cercanos que en su análogo puentado por pirazina, mientras que el compuesto tiene una longitud total de 15.071 Å (1.507 nm), prácticamente 3 Å más corto.

Algunas distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de paladio se resumen en la tabla 21.

Tabla 21. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) en la estructura cristalina del compuesto **7**.

Enlace		Ángulo	
Pd1-C1	1.979(11)	C1-Pd1-N1	177.9(4)
Pd1-S1	2.313(3)	C1-Pd1-S1	83.4(3)
Pd1-S2	2.301(3)	C1-Pd1-S2	85.4(3)
Pd1-N1	2.213(8)	S1-Pd1-S2	168.19(10)

Si bien existe una interacción débil entre un hidrógeno de uno de los grupo metilo de la *tmeda* con un átomo de flúor con alta densidad electrónica del ion tetrafluoroborato ($2.69(2) \text{ \AA}$) y una distancia de $3.73(2) \text{ \AA}$ entre anillos ciclometalados de compuestos adyacentes, no parecen dirigir el ordenamiento en la red cristalina.

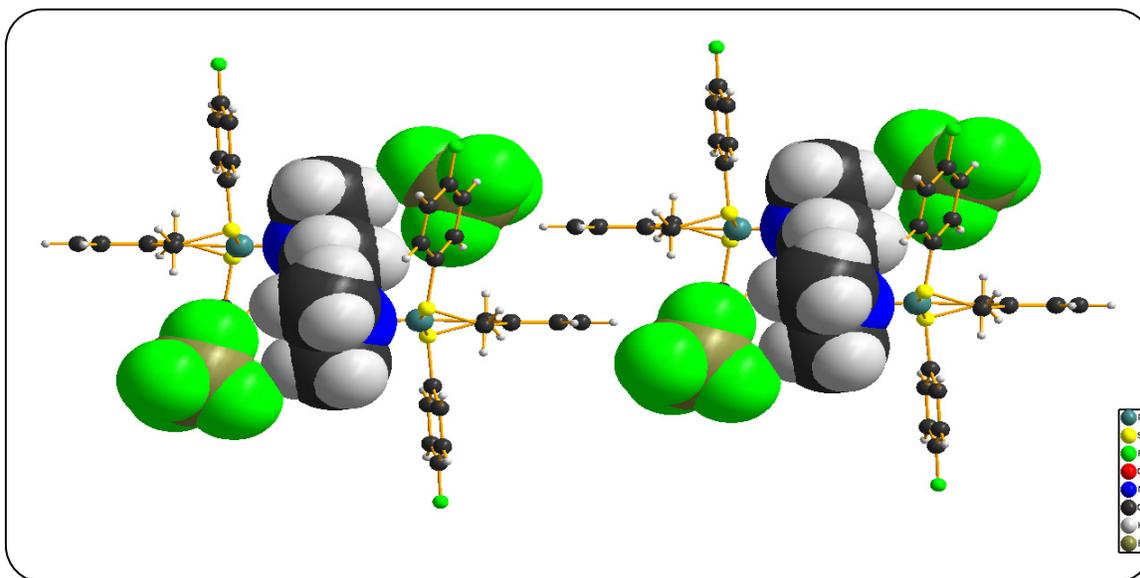


Figura 88. Ordenamiento de las unidades dinucleares en el cristal.
Los contraiones se omiten por claridad.

La conformación adquirida por los sustituyente fluoroazufrados R_f de las unidades ciclometaladas es *anti* de la misma manera que se observa en el compuesto puenteado por pirazina $[(SCS)Pd-pz-Pd(SCS)][BF_4]_2$ **4**. Una vez más, el efecto estérico predomina sobre el empaquetamiento aromático $\pi-\pi$. La conformación *anti* de los sustituyentes R_f permite generar los espacios requeridos para esta organización minimizando las repulsiones entre los grupos.

Una diferencia apreciable en la estructura cristalina entre los compuestos dinucleares **4** y **7** es el espaciado entre los cationes dimetálicos. Mientras que el compuesto $[(SCS)Pd-pz-Pd(SCS)][BF_4]_2$ **4** presenta un empaquetamiento compacto ocasionado por la "linealidad" del compuesto dinuclear en el cual cada una de las unidades dimetálicas se encuentra separada por los contraiones tetrafluoroborato (figura 89), el acomodo observado en el compuesto $[(SCS)Pd-tmeda-Pd(SCS)][BF_4]_2$ **7** presenta un distanciamiento mayor entre las unidades dimetálicas generando cavidades entre ellas las cuales son ocupadas tanto por iones tetrafluoroborato como por moléculas de disolvente, en este caso específico, acetona para estabilizar la red cristalina (figura 90).

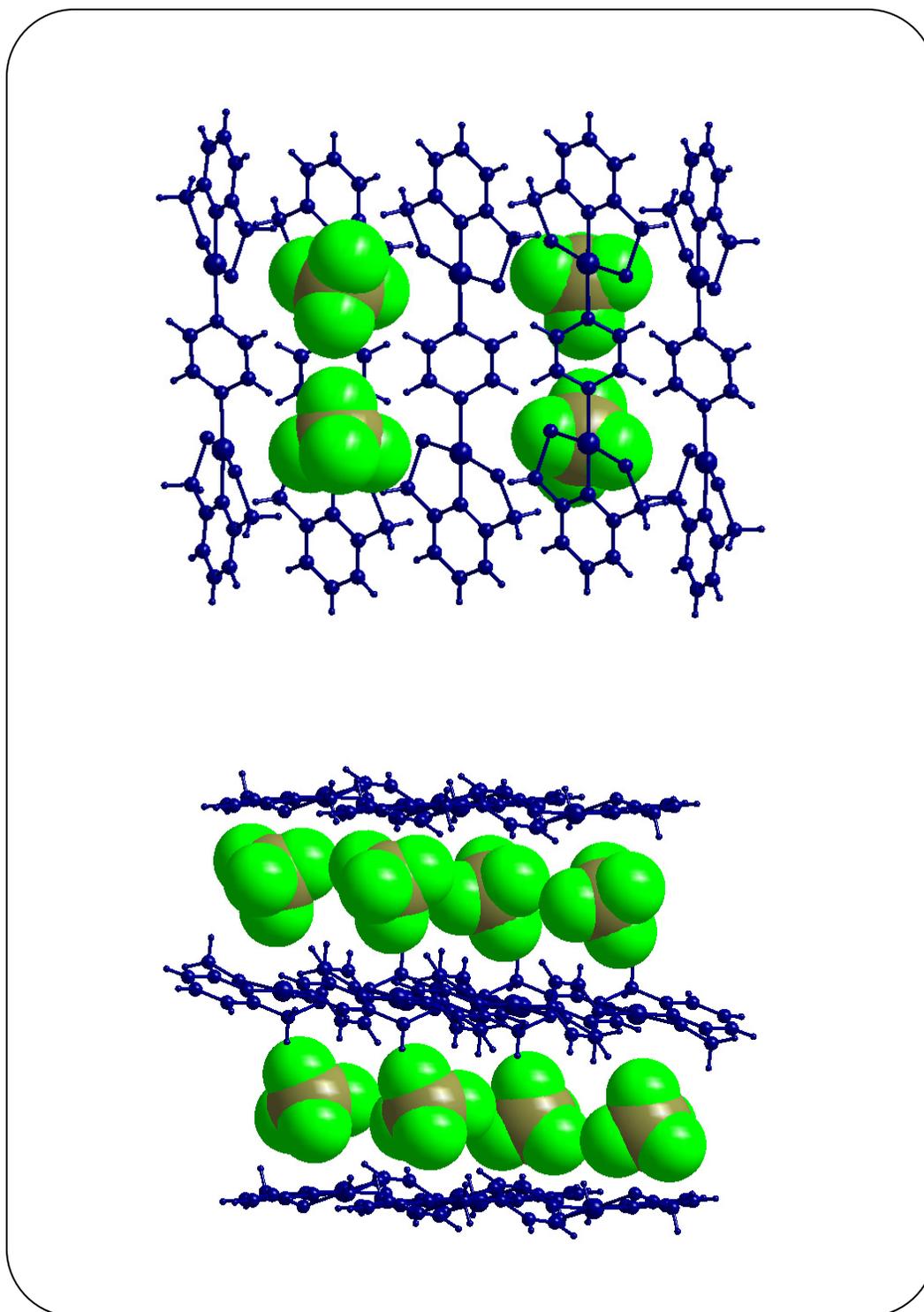


Figura 89. Empaquetamiento cristalino del compuesto dinuclear 4.

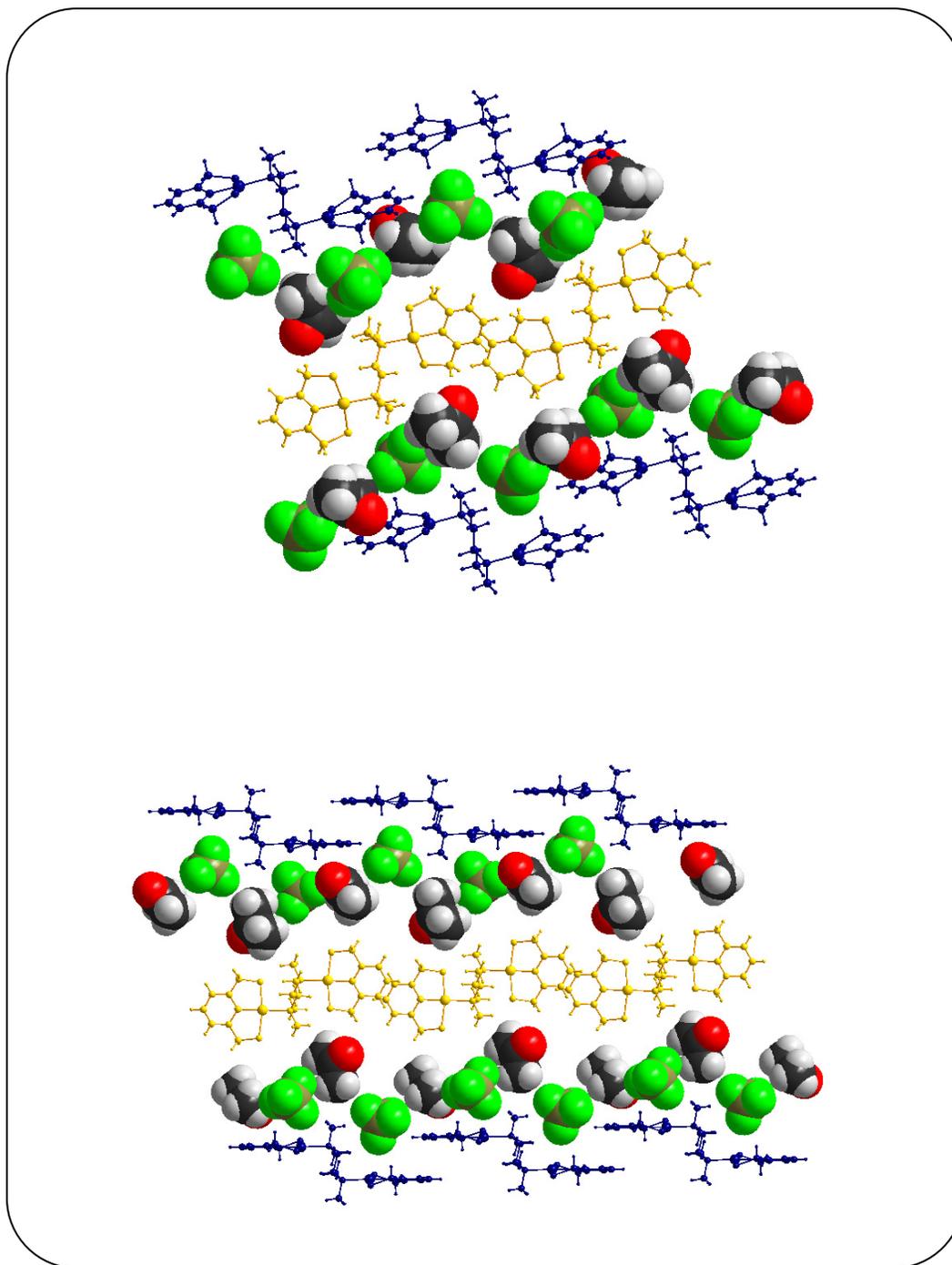


Figura 90. Empaquetamiento cristalino del compuesto dinuclear 7.

Así pues, este tipo de compuestos dinucleares ciclopaladados pueden adoptar distintas conformaciones en estado sólido dependiendo de las características estructurales de los ligantes puente.

Ligantes puente planos y lineales favorecerán empaquetamientos cerrados y sin cavidades en la estructura cristalina, mientras que ligantes puentes con posibilidad de rotar y adoptar conformaciones no lineales, como la *tmeda*, generarán cavidades en la estructura ocasionando un empaquetamiento más abierto con la posibilidad de incorporar otras moléculas.

VI. FUNCIONALIZACIÓN DE LIGANTES PINZA FLUOROAZUFRADOS Y SUS CORRESPONDIENTES COMPUESTOS CICLOPALADADOS

Una de las características de los ligantes tipo pinza es que pueden ser modificados químicamente en alguna de sus posiciones bencílicas con el objetivo de: cambiar el impedimento estérico cercano al centro metálico, variar el ángulo interno de los anillos ciclometalados, o bien, alterar la densidad electrónica de sus átomos donadores.

En este capítulo se discute lo referente a la funcionalización de los ligantes pinza fluoroazufrados mediante una inserción de un grupo metilo en una de las posiciones bencílicas y su reactividad en la ciclopaladación directa. La discusión está centrada en la síntesis y caracterización de los ligantes pinza fluorados metilados, SCS-CH₃, con fórmula general C₆H₄-1-(CH(CH₃)SR_f)-3-(CH₂SR_f) (R_f = C₆H₄F-2 **L6**, C₆H₄F-3 **L7** y C₆H₄F-4 **L8**) y sus respectivos compuestos ciclopaladados [Pd{C₆H₃-2-(CH(CH₃)SR_f)-6-(CH₂SR_f)}Cl] (R_f = C₆H₄F-2 **8**, C₆H₄F-3 **9** y C₆H₄F-4 **10**).

1. LIGANTES PINZA FLUOROAZUFRADOS MODIFICADOS ESTÉRICAMENTE

1.1. SÍNTESIS

La modificación estérica de los ligantes pinza se obtiene introduciendo un grupo metilo en una de las posiciones bencílicas siguiendo el procedimiento experimental que se presenta a continuación.

A una disolución de *n*-butillitio en THF a -78 °C se le agrega el ligante correspondiente, previamente disuelto en THF a la misma temperatura, a través de una cánula. La disolución se deja en agitación por una hora y pasado este tiempo se añade yoduro de metilo. La mezcla de reacción se mantiene una hora más en agitación a -78 °C y se termina agregando una disolución saturada de cloruro de amonio. Se observa la presencia de más de un producto por cromatografía en capa fina. El producto se extrae con acetato de etilo (3x25 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de sodio, se filtra por gravedad y el disolvente se remueve a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna (sílica gel; hexano/acetato de etilo

97:3). Los productos obtenidos son aceites incoloros con fórmula $C_6H_4-1-(CH(CH_3)SR_f)-3-(CH_2SR_f)$ ($R_f = C_6H_4F-2$ **L6**, C_6H_4F-3 **L7** y C_6H_4F-4 **L8**). Los rendimientos obtenidos para cada uno de ellos son los siguientes: 91% **L6**, 88% **L7**, 89% **L8**.

Además del compuesto deseado se detectaron los compuestos doble y triplemente metilados por RMN de 1H . Controlando la estequiometría y el tiempo de la reacción se logra disminuir la generación de estos productos. En la figura 91 se muestra el esquema general de la reacción.

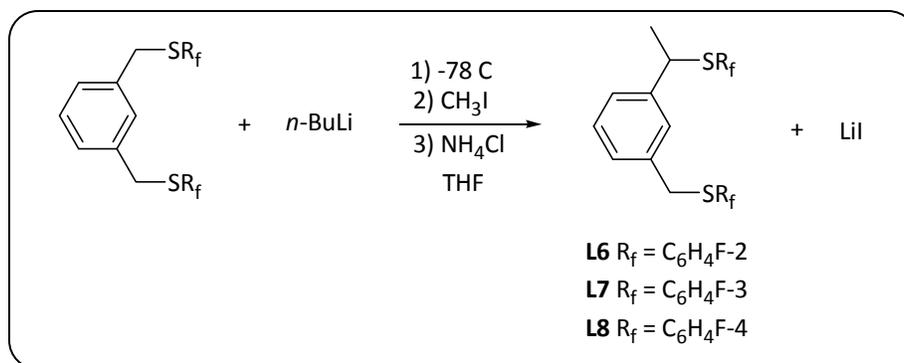


Figura 91. Síntesis de los ligantes pinza funcionalizados **L6-L8**.

La litación directa de los ligantes pinza ditioéteres con un equivalente de *n*-butillitio activa el enlace C-H de uno de los grupos bencilo. El nucleófilo *metilo* reacciona rápidamente con el carbanión para generar los ligantes pinza estéricamente modificados. Cabe señalar que no se observó evidencia de *orto*-litación del anillo aromático central.

1.2. CARACTERIZACIÓN

Los ligantes obtenidos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{19}F .

Al incorporar un metilo en una de las posiciones bencílicas de los ligantes pinza la simetría de la molécula disminuye pasando de un grupo de simetría C_{2v} a C_1 . Por lo tanto, los espectros de RMN se complican un poco. Una vez más se recurrió a la resonancia en dos dimensiones para completar la asignación de las señales tanto de 1H como de ^{13}C .

Comencemos con el análisis de los espectros de RMN de 1H . En el espectro de cada uno de los ligantes se observan tres señales entre 1.5 y 4.4 ppm. Estas señales corresponden al grupo CH_3 (1.5 ppm), el grupo CH_2 (4.0 ppm) y el grupo CH (4.3 ppm). El acoplamiento entre los hidrógenos del CH_3 con el hidrógeno del CH es de primer orden observándose claramente como un doblete correspondiente al CH_3 y un cuarteto para el CH , mientras que la señal derivada del grupo bencilo CH_2 aparece como un singulete. Esto es evidencia de que la litación se llevó a cabo, principalmente, en uno de los grupos bencilo del ligante pinza.

La figura 92 muestra el espectro de RMN de ^1H del ligante **L6** y en la tabla 22 se resumen los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para los protones alifáticos de los tres ligantes funcionalizados.

El resto de las señales aparecen en la zona de protones aromáticos y se observan como multipletes con acoplamientos de segundo orden.

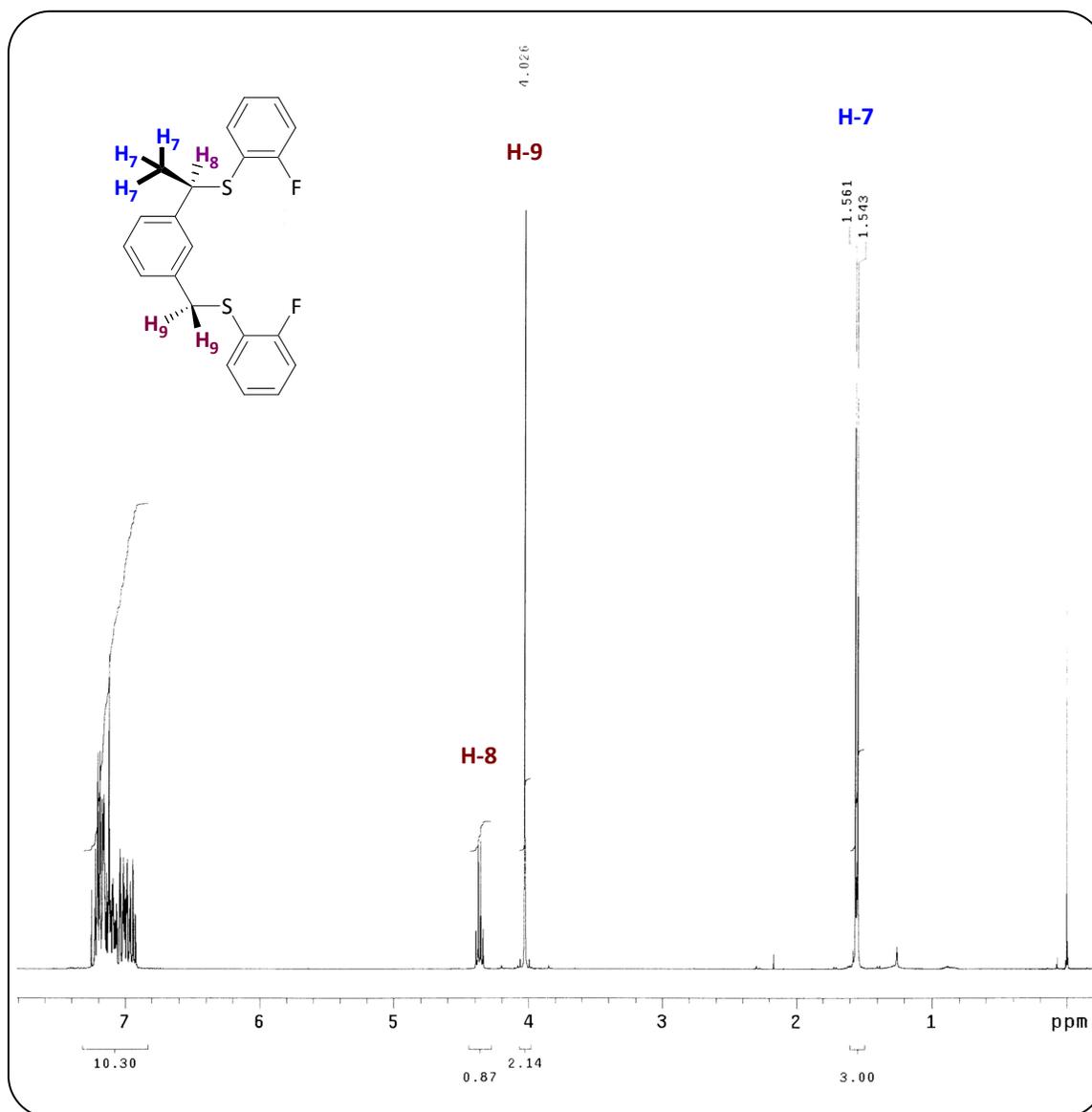


Figura 92. Expansión del espectro de RMN ^1H del ligante C_6H_4 -1-(CH(CH₃)SR_f)-3-(CH₂SR_f) (R_f = C₆H₄F-2) **L6**.

Tabla 22. Desplazamientos químicos (δ), constantes de acoplamiento (J) e integrales de los grupos CH_3 , CH_2 y CH de los ligantes **L6-L8**.

		L6	L7	L8
CH_3	δ (ppm)	1.55	1.59	1.54
	$^3J_{HH}$ (Hz)	7.2	7.2	6.8
	integración	3H	3H	3H
CH_2	δ (ppm)	4.03	4.08	3.97
	$^3J_{HH}$ (Hz)	7.2	7.2	6.8
	integración	2H	2H	2H
CH	δ (ppm)	4.36	4.32	4.16
	integración	1H	1H	1H

Los espectros de RMN de ^{13}C se vuelven más complicados que sus análogos no modificados debido a que estos ligantes son de menor simetría (grupo C_1) y para cada uno de los 21 carbonos corresponde una señal específica.

En los espectros de RMN de ^{13}C se observan tres señales en la región de carbonos alifáticos correspondientes al CH_3 , CH_2 y CH mientras que en la región de los aromáticos el grupo de señales se duplica debido a que ahora ambos anillos fluoroazufrados son magnéticamente no equivalentes.

El acoplamiento magnético de los carbonos de los anillos aromáticos fluoroazufrados con los núcleos de flúor no se ve modificado por la funcionalización de los ligantes. Se mantienen valores prácticamente invariables con respecto a sus análogos no metilados **L3 - L5**.

La figura 93 presenta el espectro de RMN de ^{13}C del ligantes funcionalizado $C_6H_4-1-(CH(CH_3)SR_f)-3-(CH_2SR_f)$ ($R_f = C_6H_4F-4$) **L8**.

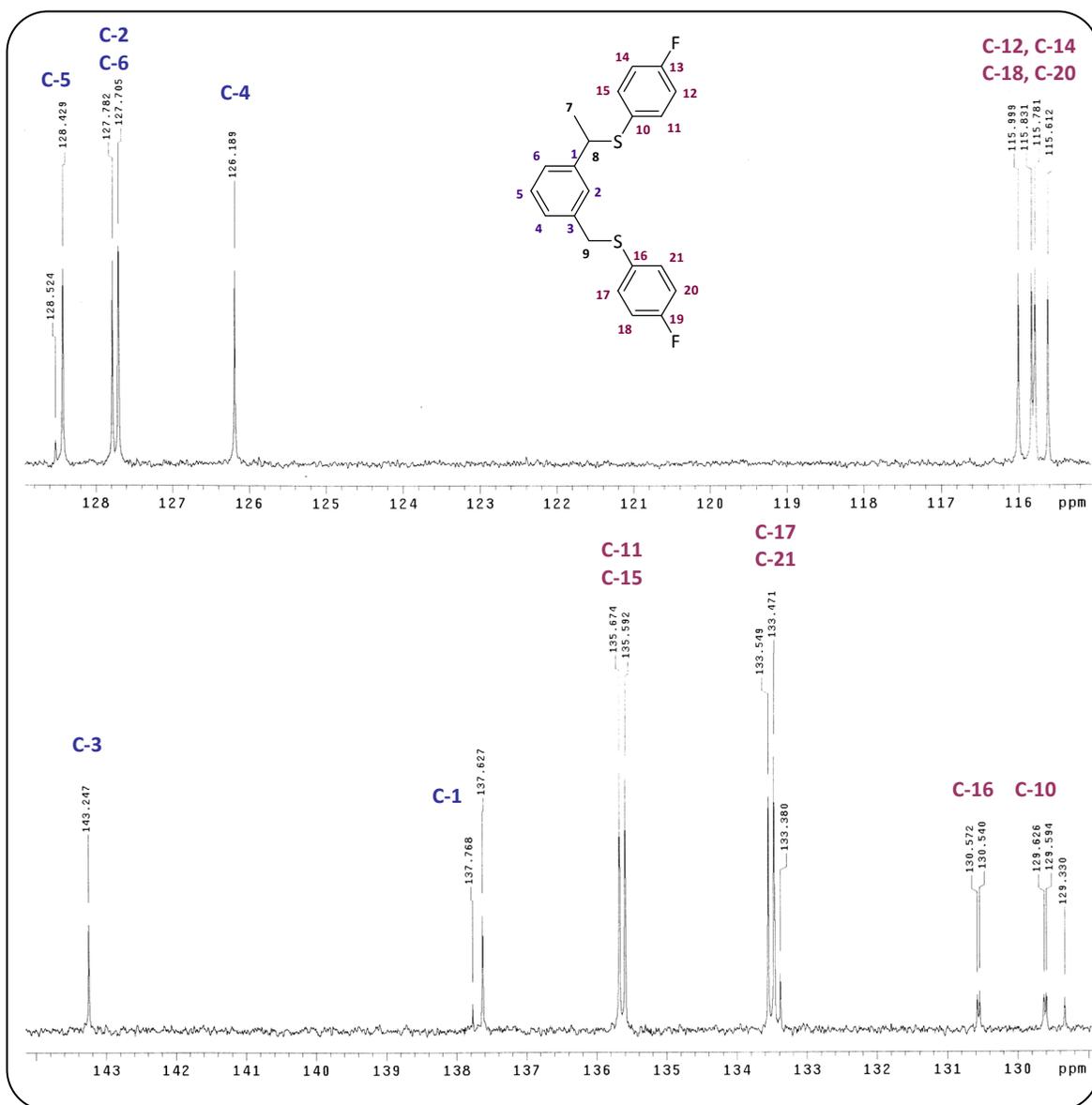


Figura 93. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH(CH}_3\text{)SR}_f\text{)-3-(CH}_2\text{SR}_f)$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$) **L8**.

Los experimentos en 2D HETCOR muestran claramente los acoplamientos entre ^{13}C y ^1H para cada uno de los ligantes. En la figura 94 se pueden observar dichos acoplamientos.

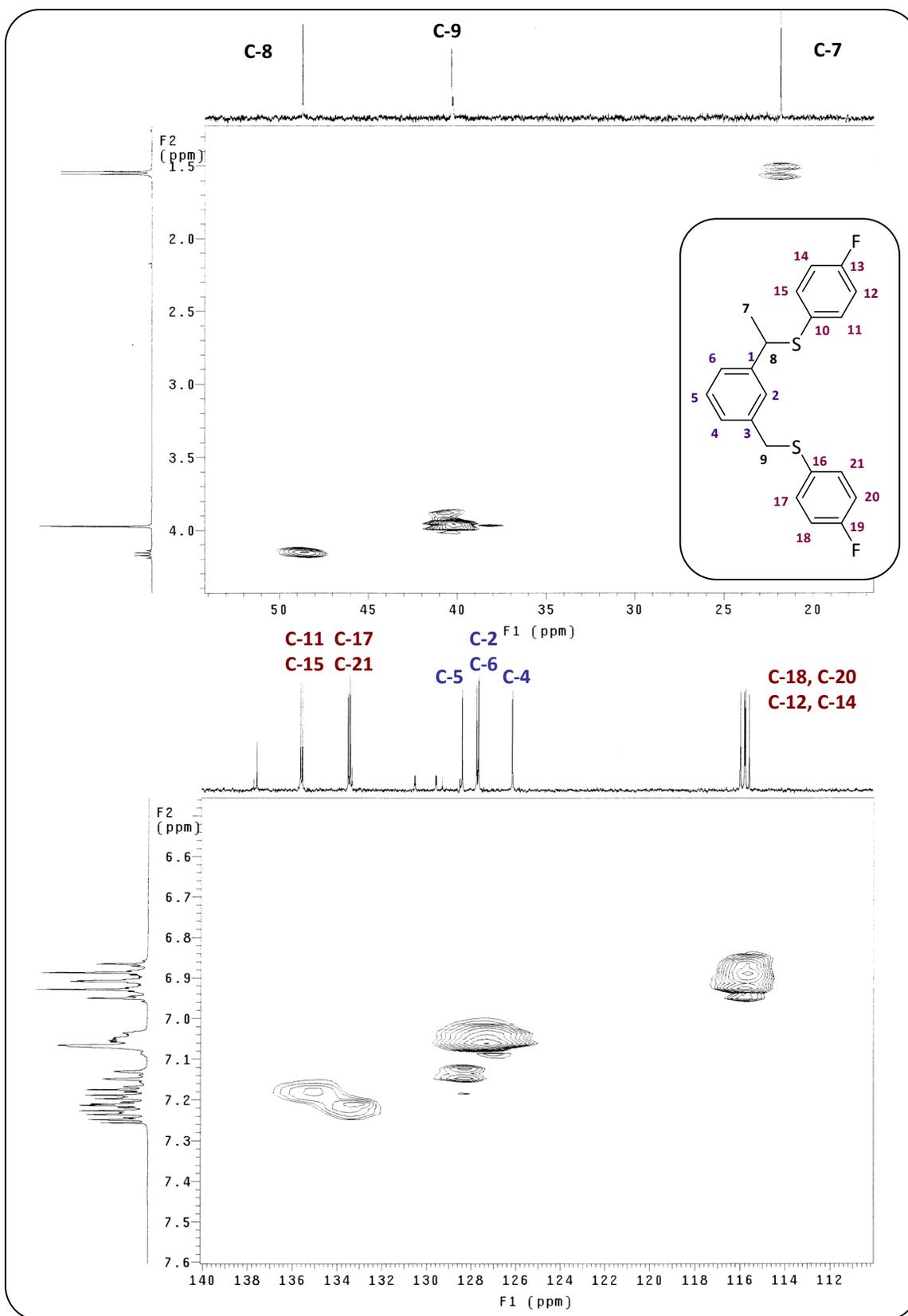


Figura 94. Expansiones del espectro HETCOR del ligante C_6H_4 -1-($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SR}_f$)-3-(CH_2SR_f) ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4) L8.

Al introducir un metilo en uno de los grupos bencilo de la molécula se rompe el eje y el plano de simetría que atraviesa al compuesto por el anillo aromático central transitando de una molécula con alta simetría (C_{2v}) a una con baja simetría (C_1).

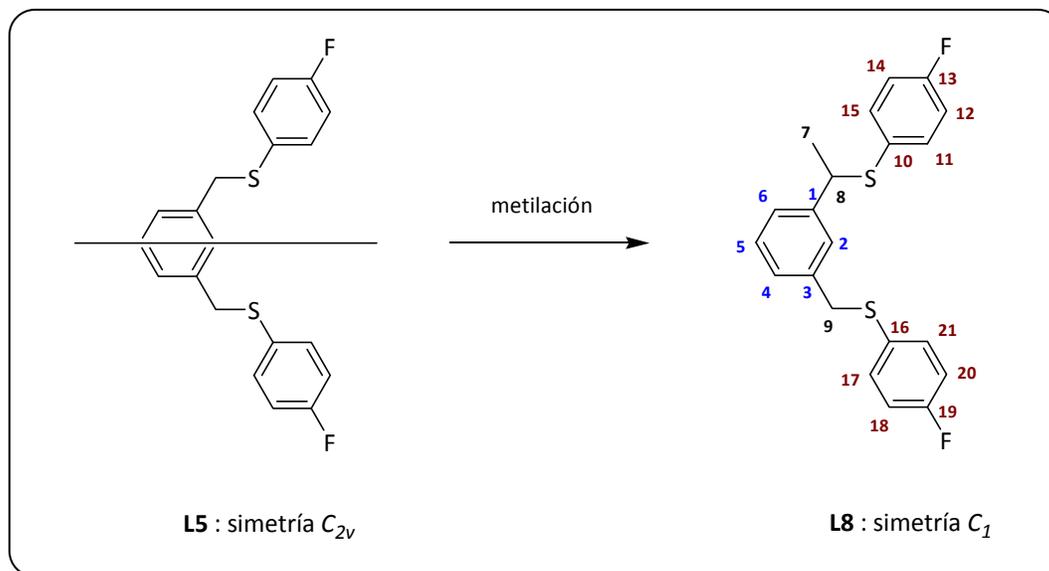


Figura 95. Disminución en la simetría de la molécula ocasionada por la modificación estérica.

Este cambio en la simetría del compuesto resulta en la aparición del doble de señales respecto al espectro de RMN de ^{13}C del ligante pinza original. Apoyándose en la asignación de las señales del ligante **L5** (no modificado estéricamente), junto con el análisis del espectro en dos dimensiones HETCOR, se lograron asignar el resto de las señales de los carbonos aromáticos del ligante **L8** (modificado estéricamente).

En la tabla 23 se presentan los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H del ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH(CH}_3\text{)SR}_f\text{)-3-(CH}_2\text{SR}_f)$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4}$) **L8** junto con los valores de acoplamiento magnético C-F.

Tabla 23. Asignación de los desplazamientos químicos (δ), tanto de ^{13}C como de ^1H , del ligante **L8** junto con los valores de acoplamiento magnético C-F.

	átomo	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)	$^nJ_{\text{C-F}}$ (Hz)
<i>anillo aromático central</i>	1	137.63	----	----
	2	127.78	7.09	----
	3	143.25	----	----
	4	126.19	7.09	----
	5	128.43	7.09	----
	6	127.70	7.09	----
CH_3	7	21.84	1.54	----
CH	8	48.67	4.16	----
CH_2	9	40.33	3.97	----
<i>Anillos aromáticos fluorados</i>	10	129.61	----	3.2
	16	130.56	----	3.2
	11,15	135.63	7.21	8.2
	17,21	133.51	7.21	7.8
	12,14	115.72	6.91	21.9
	18,20	115.89	6.91	21.8
	13	162.50	----	246.6
	19	162.10	----	245.3

Los carbonos **18,20** y **12,14** aparecen como dos dobletes, debido a su acoplamiento magnético con el átomo de flúor, alrededor de 116 ppm; entre 126 y 128 ppm aparecen las cuatro señales correspondientes a los carbonos **5,2,6,4** del anillo aromático central; los carbonos **10** y **16** se observan como pequeños dobletes en 129 y 130 ppm; también como dobletes aparecen las señales correspondientes a los carbonos **17,21** y **11,15** en 133 y 135 ppm; dos singuletes, en 137 y 143 ppm, dan cuenta de las frecuencias de resonancia de los carbonos cuaternarios **1** y **3** del anillo central y, por último, dos dobletes centrados en 162 ppm corresponden a los carbonos aromáticos **13** y **19** directamente unidos a los átomos de flúor, por lo tanto, los carbonos con las constantes de acoplamiento más grandes (246 Hz).

Los espectros de RMN de ^{19}F muestran dos señales simétricas correspondientes a los dos anillos fluoroazufrados no equivalentes. En los tres casos se observa la multiplicidad característica para cada uno de los isómeros evidenciando que la inversión de azufre se lleva a cabo rápidamente en relación al tiempo de detección de la resonancia magnética a temperatura ambiente. En la figura 96 se muestra el espectro de RMN de ^{19}F del ligante **L7**.

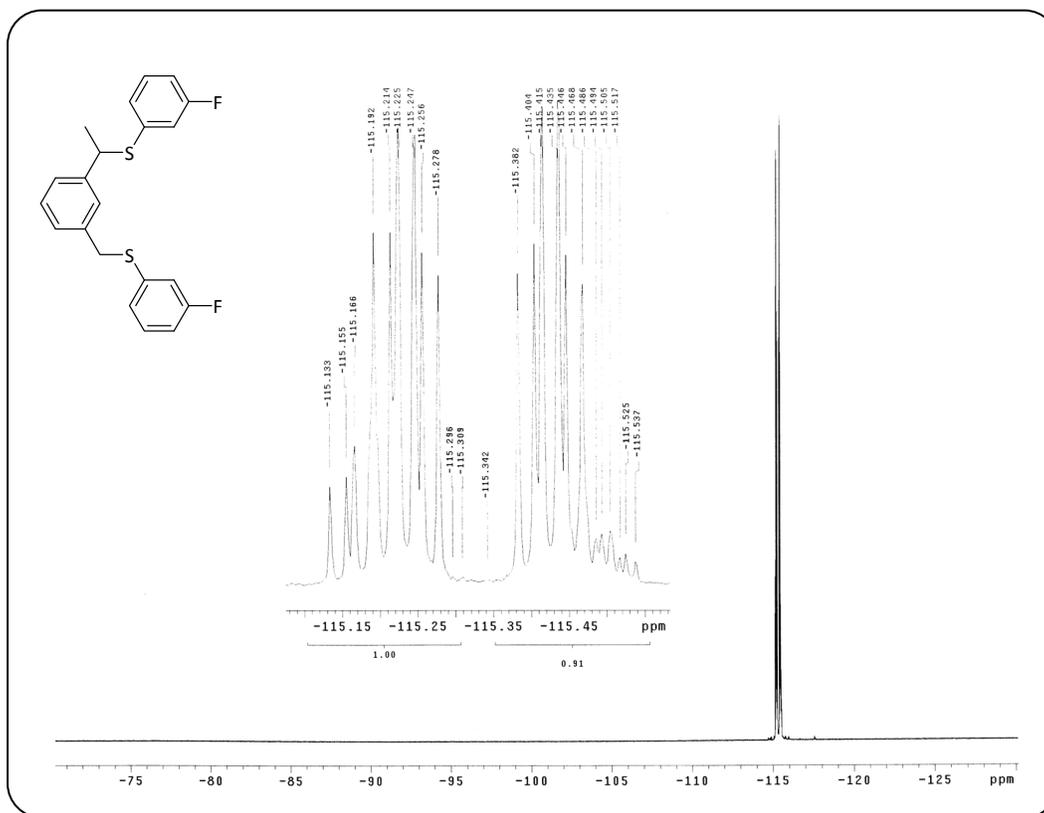


Figura 96. Espectro de RMN de ^{19}F del ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH(CH}_3\text{)SR}_f\text{)-3-(CH}_2\text{SR}_f)$ ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$) **L7**.

En resumen, la simetría del ligante pinza disminuye al incorporar un grupo metilo en uno de los bencilos del ligante pasando de un grupo puntual C_{2v} a uno C_1 . Esto se ve reflejado en los espectros de RMN al volverse mucho más complicados por la aparición de, prácticamente, el doble de señales. Ahora, cada uno de los sustituyentes fluorados de los donadores azufre no es magnéticamente equivalente. Lo mismo ocurre con los núcleos del anillo aromático central.

Además, mediante este procedimiento experimental, se puede afirmar que la litiación ocurre exclusivamente en las posiciones bencílicas del ligante pinza. No se observó, en ningún caso, evidencia de haber litiado el carbono *orto,orto* del anillo aromático central.

El mecanismo para obtener este compuesto se puede explicar mediante la interacción *ion-dipolo* entre el ion litio (ácido duro) con los azufres (bases blandas). De esta manera las bases dirigen, regioselectivamente, a la activación del enlace $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ mediante un mecanismo concertado (figura 97 **A**). Por otro lado, si la litiación está ocurriendo en uno de los grupos bencilo del ligante las interacciones *ion-dipolo* deben estar dirigidas, en parte, por el oxígeno del disolvente tetrahidrofurano (base dura) con el ion litio (ácido duro) (figura 97 **B**). Entonces, el disolvente juega un papel importante en la regioselectividad de la litiación.

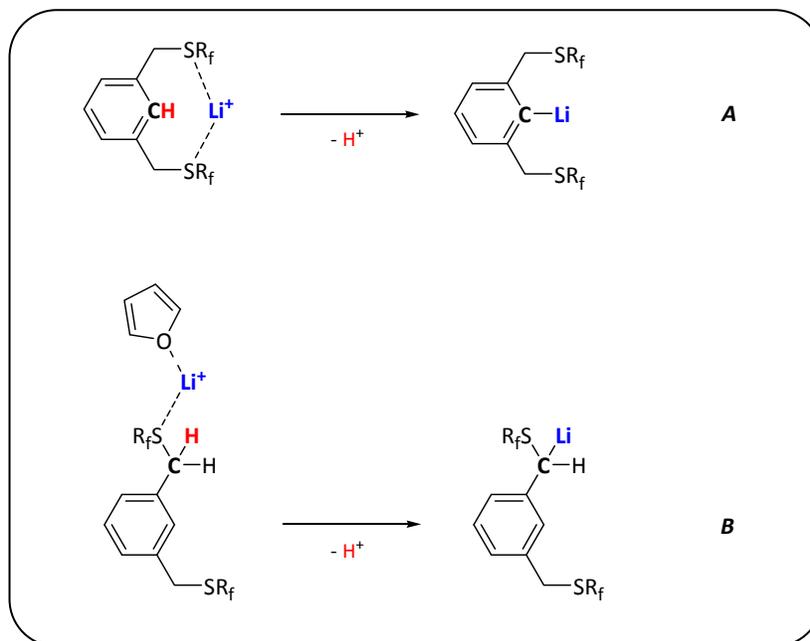


Figura 97. Dos posibles rutas de litiación de los ligantes.

Vía regioselectividad inducida por azufres (**A**) y vía dirigida por el disolvente (**B**).

En disolventes polares, con átomos electronegativos pequeños, se favorecerá la litiación en las posiciones bencílicas; en disolventes de muy baja polaridad, en el carbono *orto,orto* del anillo aromático central.

Una vez caracterizados los ligantes funcionalizados con un grupo metilo en una de las posiciones bencílicas se procedió a sintetizar y caracterizar los compuestos ciclopaladados correspondientes.

2. COMPUESTOS PINZA CICLOPALADADOS CON LOS LIGANTES FUNCIONALIZADOS

2.1. SÍNTESIS

La síntesis de los compuestos ciclopaladados con los ligantes pinza funcionalizados se lleva a cabo mediante una ciclometalación directa entre los correspondientes ligantes (**L6** – **L8**) y el precursor metálico $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. La reacción se efectúa en acetonitrilo como disolvente. Se deja en agitación a temperatura de reflujo por 8 h después de las cuales se evapora el disolvente a presión reducida. Precipita un producto el cual se purifica mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo 1:1. Los productos obtenidos presentan una fórmula general $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(CH(CH}_3\text{)SC}_6\text{H}_4\text{F-}2\text{)-}6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}2)\}]$ **8**; $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(CH(CH}_3\text{)SC}_6\text{H}_4\text{F-}3\text{)-}6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)\}]$ **9** y $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(CH(CH}_3\text{)SC}_6\text{H}_4\text{F-}4\text{)-}6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4)\}]$ **10**. En la figura 98 se esquematiza su síntesis.

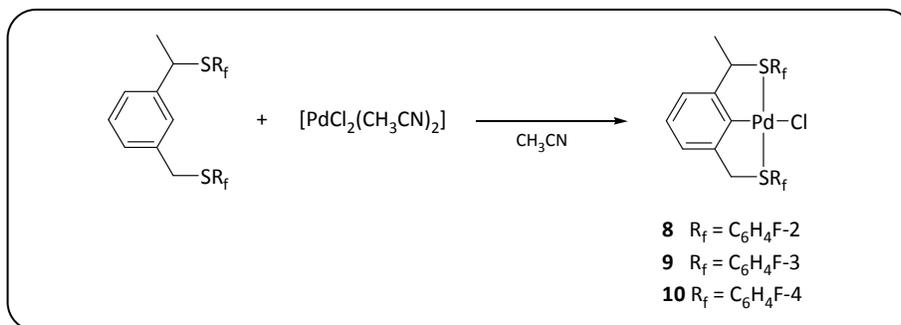


Figura 98. Síntesis de los compuestos pinza cicloplatinados con ligantes funcionalizados **8-10**.

Los tres compuestos sintetizados son sólidos amarillos amorfos obtenidos con buenos rendimientos. Aunque no se pudo corroborar la estructura molecular de estos compuestos vía difracción de rayos-X, el análisis espectroscópico en disolución muestra evidencia suficiente de la cicloplatinación de los ligantes.

2.2. CARACTERIZACIÓN

Los tres compuestos se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{19}F .

Una vez más, al llevarse a cabo la ciclometalación directa de los ligantes pinza modificados estéricamente, se forman dos anillos de cinco miembros los cuales comparten el enlace σ Pd-C aunque ya no son simétricos. Para facilitar la discusión llamaremos **A** al metalociclo modificado estéricamente y **B** al no modificado como se muestra en la figura 99.

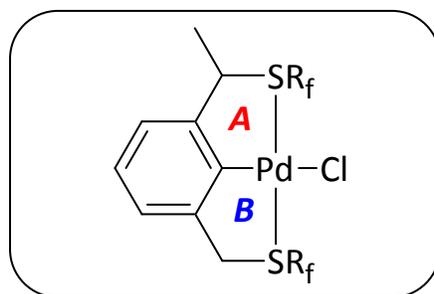


Figura 99. Formación de dos anillos cicloplatinados no equivalentes **A** y **B**.

La formación de estos dos anillos ciclometalados se observa claramente en los espectros de resonancia magnética nuclear.

Los fenómenos de inversión de azufre e interconversión de los anillos ciclometalados hacen que las señales de los protones que forman parte de los anillos se ensanchen, evidenciando que los procesos dinámicos ocurren a una velocidad relativamente alta respecto al tiempo de detección

de la resonancia magnética nuclear. Las señales son el resultado del promedio de todas las conformaciones posibles.

El doblete correspondiente al grupo metilo, CH_3 , se vuelve más ancho respecto al ligante libre y aparece alrededor de 1.6 ppm. La señal correspondiente a los protones CH_2 del grupo bencilo no modificado se desplaza hasta 4.7 ppm observándose un claro ensanchamiento mientras que el cuarteto proveniente del acoplamiento del protón del grupo CH con los tres protones del grupo metilo se observa tan cercano a la señal del CH_2 que se traslapa ligeramente en todos los casos. La figura 100 muestra el espectro de RMN de 1H correspondiente al compuesto ciclometalado modificado estéricamente **10**.

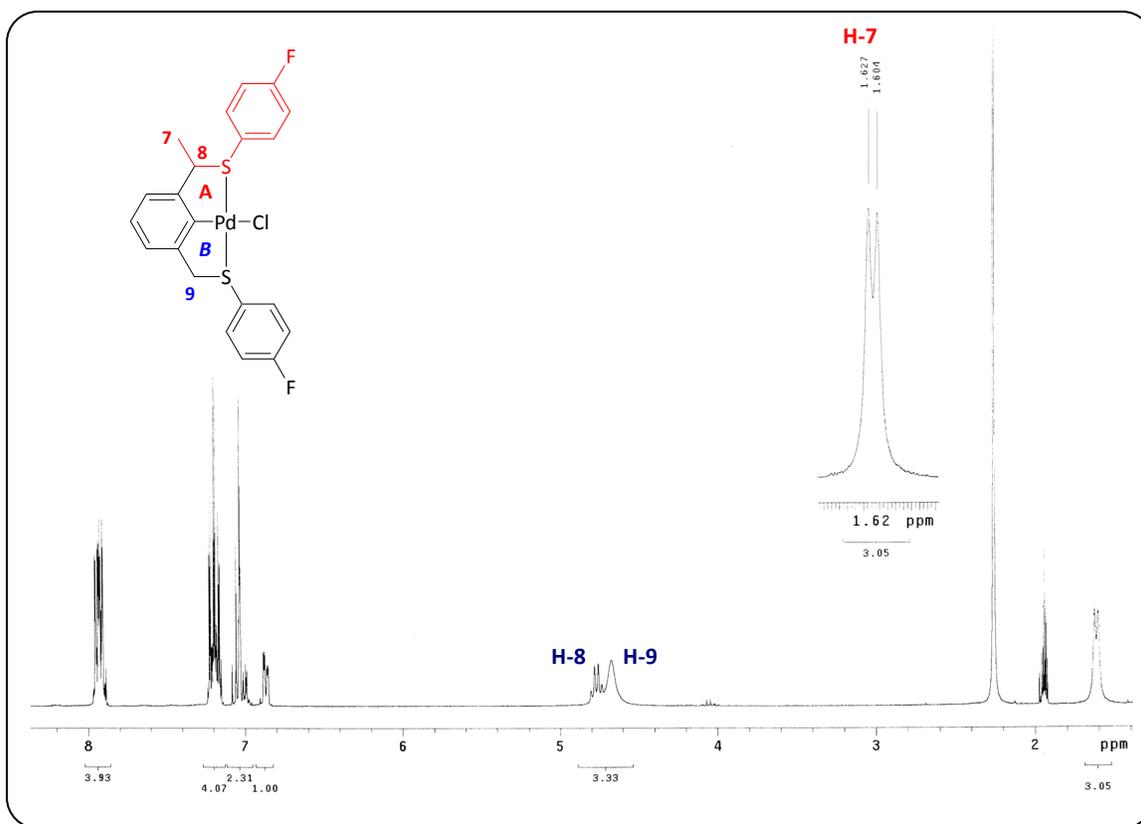


Figura 100. Espectro de RMN de 1H del compuesto ciclometalado estéricamente modificado $[PdCl\{C_6H_3-1-(CH(CH_3)SC_6H_4F-4)-3-(CH_2SC_6H_4F-4)\}]$ **10**.

Al igual que sus análogos ciclopaladados no modificados, los protones *orto* de los anillos fluoroazufrados son los que más se ven afectados en su ambiente magnético debido a la coordinación del azufre al átomo de paladio desplazándose hacia campo bajo de 7.21 ppm, en el ligante libre, a 7.92 ppm.

En los espectros de RMN de ^{13}C se observan los mismos cambios detectados para sus análogos no modificados: un desplazamiento hacia campo bajo, entre 12 y 14 ppm, de los carbonos alifáticos que forman los ciclos **A** y **B**; el carbono que se encuentra formando el enlace σ con el paladio también se desplaza hacia campo bajo en aproximadamente 30 ppm; los acoplamientos entre los átomos de carbono de los anillos aromáticos fluorados con el correspondiente átomo

de flúor no se ven modificados por la coordinación de los ligantes al paladio manteniéndose prácticamente iguales.

La diferencia radica en que al perder simetría el compuesto aparece una señal de ^{13}C para cada uno de los 21 átomos de carbono haciendo más complicado el análisis de los espectros. En el *Apéndice A. Procedimiento Experimental* se presentan los datos de asignación para todos los compuestos ciclopaladados.

Por su parte, los espectros de RMN de ^{19}F muestran dos señales diferentes en la zona de los núcleos de flúor aromáticos. Estas señales son mucho más anchas que las correspondientes a los ligantes libres debido al proceso dinámico de inversión de azufre y, al parecer, la inserción de un grupo alquilo pequeño, como lo es el grupo metilo, en una de las posiciones bencílicas del ligante pinza no afecta sustancialmente la velocidad de inversión. Se infiere que este proceso es relativamente rápido en el tiempo de detección de la RMN a temperatura ambiente.

La figura 101 presenta, como ejemplo, el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto pinza ciclopaladado funcionalizado $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(CH(CH}_3\text{)SC}_6\text{H}_4\text{F-}4\text{)-}6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4\text{)}\}]$ **10**.

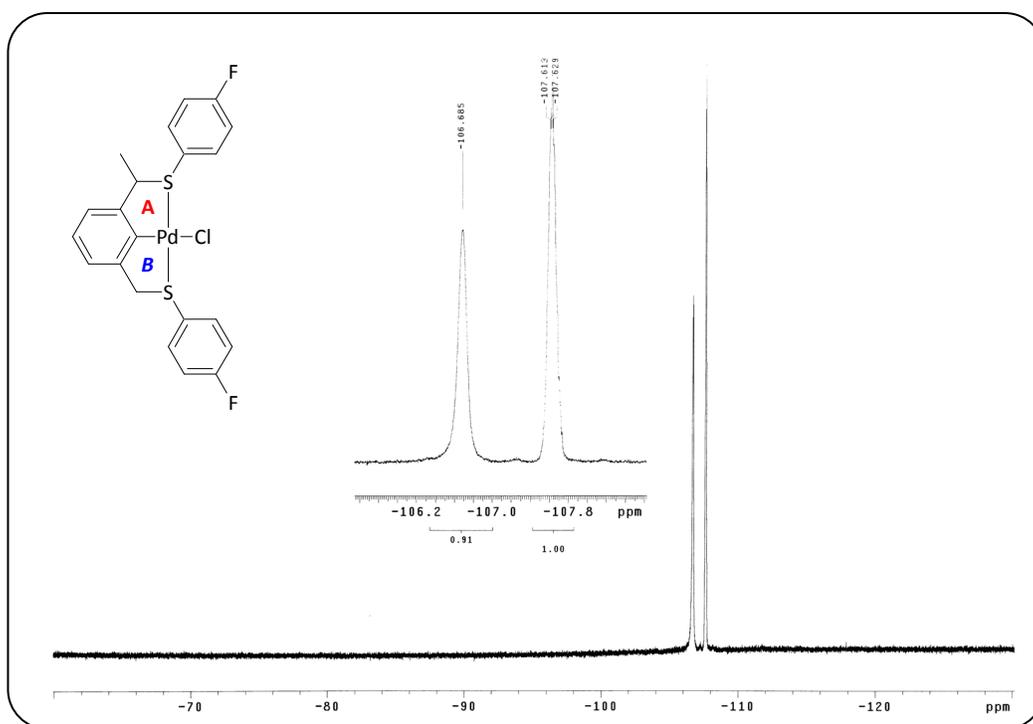


Figura 101. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(CH(CH}_3\text{)SC}_6\text{H}_4\text{F-}4\text{)-}6\text{-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4\text{)}\}]$ **10**.

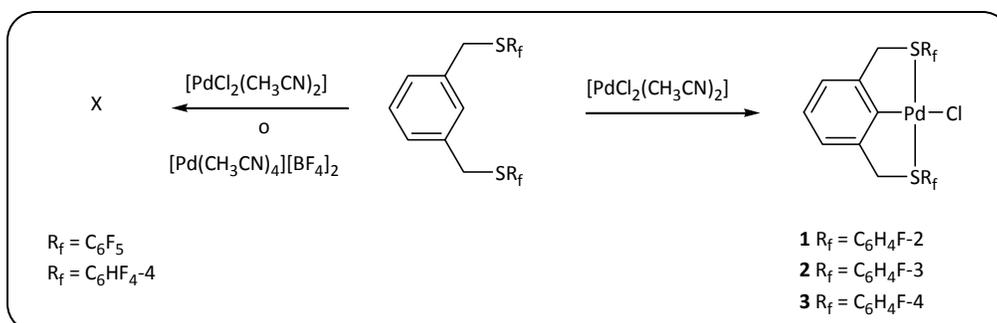
Desafortunadamente no se logró obtener un monocristal para la difracción de rayos-X y así obtener la estructura de estos compuestos en estado sólido. Las estructuras cristalinas proporcionarían más elementos de discusión sobre las posibles modificaciones en los ángulos y distancias de enlace en los metalociclos de cinco miembros por la alquilación de uno de los grupos bencilo.

En resumen podemos concluir que, bajo el procedimiento experimental descrito, el disolvente juega un papel determinante en la regioselectividad de la litiación de los ligantes pinza fluoroazufrados. La litiación de estos sistemas ocurre, exclusivamente, en los grupos bencilo no observándose evidencia alguna de litiación sobre el anillo aromático central. La reactividad de los ligantes modificados estéricamente es la misma con respecto a sus análogos de mayor simetría. En ambos casos la ciclopaladación es exitosa y los rendimientos son similares.

VII. CONCLUSIONES

Se obtuvo una nueva serie de ligantes fluoroazufrados tipo pinza con diferente cantidad de átomos de flúor en el sustituyente aromático del átomo donador azufre variando la electronegatividad grupal. Estos ligantes son potencialmente tridentados frente a metales que puedan activar enlaces $C_{ar}-H$, como es el caso de paladio(II), haciéndolos buenos candidatos para la síntesis de compuestos pinza ciclopaladados. Las características de dichos compuestos se verán afectadas por el carácter electronegativo de los sustituyentes R_f .

La ciclometalación directa solamente se observa en aquellos ligantes con baja electronegatividad grupal generando los correspondientes paladaciclos. Los ligantes con alta electronegatividad grupal no reaccionan bajo las condiciones experimentales descritas lo cual resalta la importancia de la coordinación del ligante pinza previo a la activación del enlace $\sigma C_{ar}-H$ *orto,orto* del anillo aromático central.



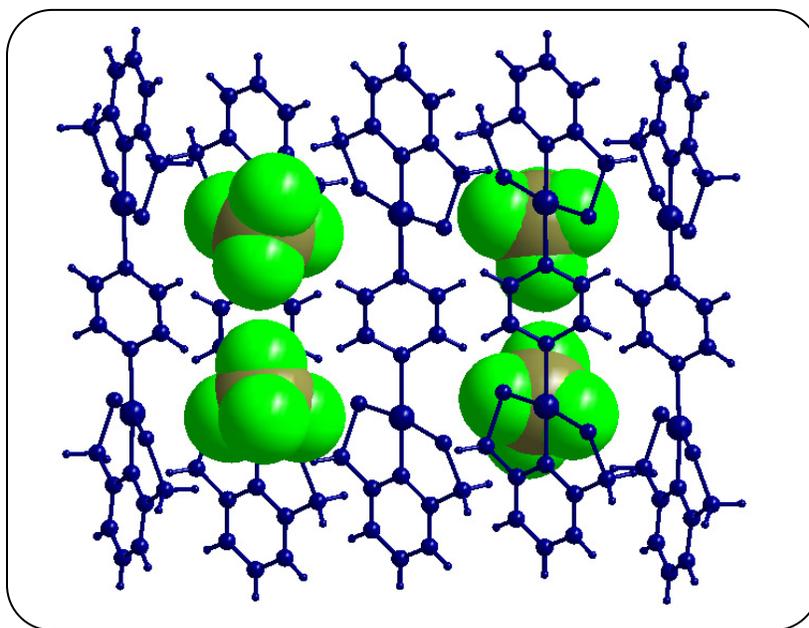
Los compuestos ciclopaladados resultantes presentan dos metalociclos de cinco miembros los cuales infieren estabilidad al enlace $\sigma Pd-C$ frente a la oxidación del aire y a la hidrólisis.

El fenómeno dinámico de inversión de azufre es relativamente rápido en el tiempo de detección del equipo de resonancia magnética nuclear a temperatura ambiente coexistiendo las dos conformaciones posibles: *anti* y *syn*. Al disminuir la temperatura se logra que el equilibrio conformacional prácticamente se detenga observándose la presencia de ambos isómeros en disolución.

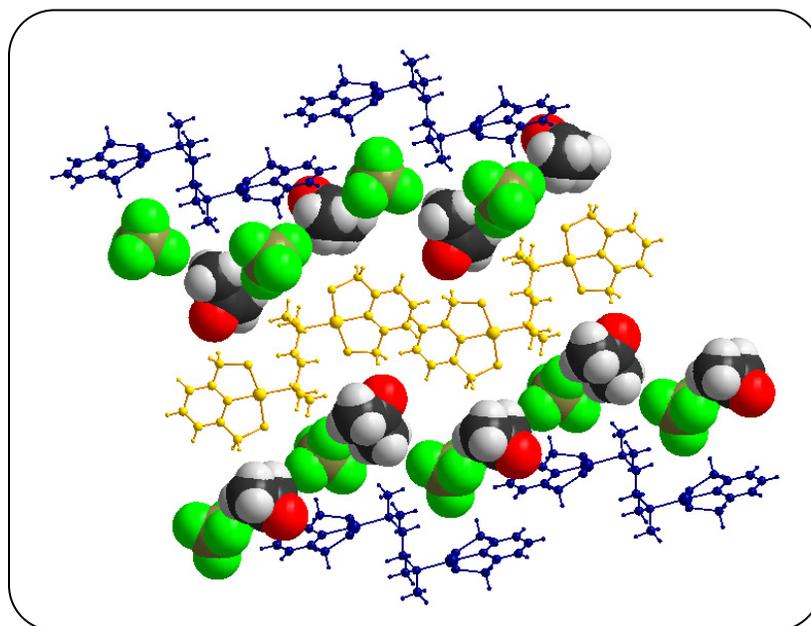
El ligante pinza, al coordinarse de forma tridentada al centro metálico de paladio(II), forma una estructura rígida dejando al cuarto sitio de coordinación relativamente libre para efectuar reacciones de sustitución.

El átomo de cloro que se encuentra en este sitio de coordinación puede sustituirse por ligantes ditópicos nitrogenados para formar compuestos dinucleares en forma de barra. Dependiendo de las características químicas de los ligantes puente se forman estructuras compactas en el estado sólido, o bien, con cavidades lo suficientemente grandes como para albergar moléculas de disolvente.

Ligantes puente ditópicos con geometrías planas y lineales, como la pirazina, favorecerán empaquetamientos cerrados y sin cavidades en la estructura cristalina, mientras que ligantes puentes flexibles, como la *tmeda*, generarán cavidades en la estructura cristalina ocasionando que el empaquetamiento no sea tan cerrado.

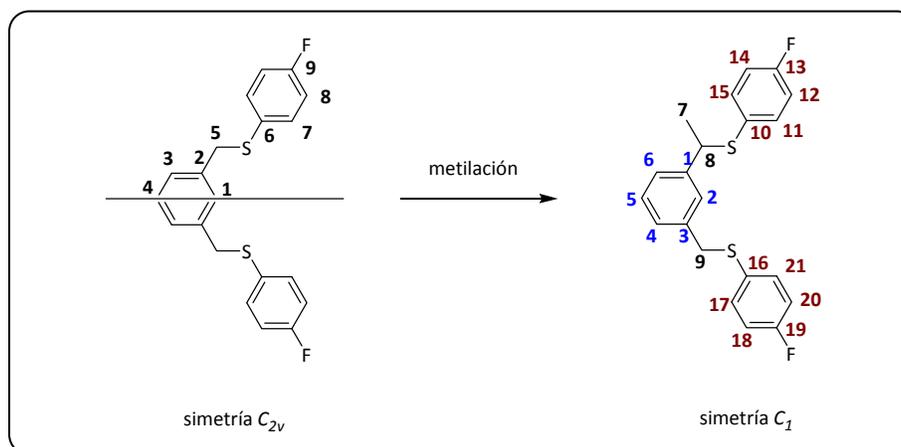


Empaquetamiento cristalino compacto presente en el compuesto dinuclear con pirazina como ligante puente. Sólo se observan los contraiones en la celda cristalina.



Empaquetamiento cristalino presente en el compuesto dinuclear con tetraetiletilendiamina como ligante puente. Además de los contrainones se incorporan moléculas de disolvente en la celda cristalina.

Por último, en lo referente a la funcionalización de los ligantes pinza fluoroazufrados, el disolvente juega un papel determinante en la regioselectividad de la reacción de litiación. Esta se lleva a cabo exclusivamente sobre los grupos bencilo y no se observa evidencia alguna de litiación sobre el anillo aromático central. Como resultado, la simetría de los ligantes disminuye al introducir un grupo alquilo en sólo una de las posiciones bencílicas transformando el grupo puntual de C_{2v} a C_1 .



La reactividad de los ligandos modificados estéricamente, frente a la ciclopaladación directa, es la misma con respecto a sus análogos de mayor simetría. En ambos casos la ciclopaladación es exitosa.

APÉNDICE A. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A1. GENERALIDADES

Todas las operaciones de síntesis se llevaron a cabo bajo condiciones inertes utilizando una línea doble de vacío/nitrógeno y empleando técnicas Schlenk convencionales. Los disolventes usados fueron grado reactivo y se secaron y purificaron según métodos descritos en la literatura⁷⁹. Se destilaron bajo nitrógeno inmediatamente antes de su uso. Los disolventes deuterados se compraron a Aldrich Chemical Co. y fueron almacenados en un desecador con malla molecular activa de 4 Å. Se utilizó la técnica de cromatografía en capa fina (Merck, 2x5 cm² Kieselgel 60 F254) para monitorear el progreso de las reacciones eluyendo con distintas mezclas de hexano/acetato de etilo dependiendo de la reacción efectuada.

A2. ANÁLISIS

Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F fueron recolectados a 299.69, 75.36, y 281.96 MHz, respectivamente, en un espectrómetro multinuclear Varian modelo UNITY Inova. Los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm). Las constantes de acoplamiento (*J*) se encuentran en Hz. Los desplazamientos químicos de RMN de ¹H y ¹³C son relativos a tetrametilsilano. Señales de protones residuales de los disolventes deuterados fueron utilizados como referencia interna para ¹H (δ 2.05 acetona; 1.94 acetonitrilo; 7.24 cloroformo) y las señales de los disolventes totalmente deuterados para ¹³C (δ 29.92 acetona; 1.39

⁷⁹ Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals, 3rd Edition, Pergamon Press, 1988.

acetonitrilo; 77.23 cloroformo). Los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F son relativos a CFCl_3 utilizando como referencia externa al ácido trifluoroacético (δ -77.0). Todas las mediciones se llevaron a cabo a 298 K. Las abreviaciones utilizadas en la descripción de los datos de RMN son las siguientes: a, ancho; s, singulete; d, doblete; t, triplete; q, cuarteto; m, multiplete.

Los espectros de IR se midieron con un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer-1600. Los espectros de masas, se realizaron en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A. Los análisis elementales se determinaron empleando un instrumento Fisons EA1108.

Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X por evaporación lenta de una disolución saturada. Las difracciones se recolectaron en un equipo Bruker APEX adaptado con un detector CCD utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ (0.71073 Å). Los datos de difracción y los parámetros de la celda unitaria fueron consistentes con el grupo espacial asignado. Todas las estructuras fueron resueltas por métodos directos.

Los análisis de RMN, FT-IR, espectrometría de masas y análisis elemental se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, USAI, de la Facultad de Química de la UNAM mientras que las estructuras de rayos X se resolvieron en el Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Windsor, Ontario, Canadá. A todos ellos nuestros más sinceros agradecimientos.

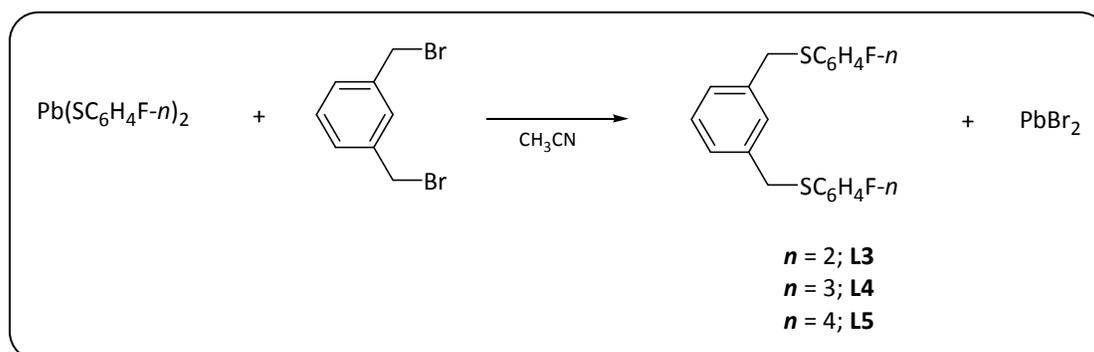
A3. MATERIAS PRIMAS

Los compuestos 1,3-bis(bromometil)benceno, pirazina (*py*), 4,4'-bipiridina (*bipi*), 1,4-dicianobenceno (*dcb*), tetrametiletildiamina (*tmeda*), *n*-butillitio y yoduro de metilo fueron comprados a Aldrich Chemical Co. y se utilizaron sin previa purificación. Los compuestos inorgánicos cloruro de paladio (II) y tetrafluoroborato de plata (I) fueron adquiridos de Strem Chemicals, Inc. Los fluorotiofenolatos de plomo, de fórmula mínima, $\text{Pb}(\text{SR}_f)_2$, fueron sintetizados según los procedimientos publicados.⁸⁰

A4. SÍNTESIS DE LOS LIGANTES (L3 - L5)

Debido a la similitud en la preparación de estos tres ligantes, solamente se describe un procedimiento general de síntesis. En cada una de las reacciones efectuadas se utilizaron cantidades estequiométricas.

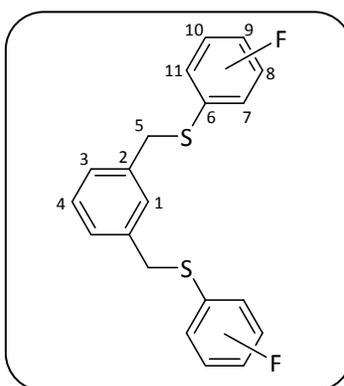
⁸⁰ A. Bertrán, J. García, E. Martín, P. Sosa, H. Torrens, *Rev. Soc., Quim. Mex.* **1993**, 37, 185–189.



Esquema A1. Ruta sintética para la obtención de los ligantes **L3-L5**.

Se disuelve el 1,3-bis(bromometil)benceno (0.367 g, 1.39 mmol) en acetonitrilo (30 mL) y se le agrega el fluorotiofenolato de plomo correspondiente (1.39 mmol). La mezcla se deja en agitación a temperatura de reflujo por 24 horas. Una vez cumplido este tiempo se filtra el bromuro de plomo a través de celita y el disolvente se evapora a presión reducida con ayuda de un rotavapor. El producto crudo se purifica por cromatografía en columna (sílica gel; hexano/acetato de etilo 9:1).

Los parámetros espectroscópicos se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A2. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para los ligantes **L3 – L5**.

C₆H₄-1,3-(CH₂SC₆H₄F-2)₂ (L3). Aceite incoloro; rendimiento: 0.480 g, 96%. IR (KBr): $\nu = 3030, 2922, 1593, 1472, 1220, 1260 \text{ cm}^{-1}$. IE-EM: m/z (%) = 358 [M⁺] (90), 231 (100), 104 (45). RMN ¹H (CD₃CN; δ , ppm): 4.09 (s, 4H, 5-H), 7.08 (m, 7H, 3-H, 4-H, 8-H, 11-H), 7.22 (m, 5H, 1-H, 9-H, 10-H). RMN ¹³C{¹H} (CD₃CN; δ , ppm): 37.5 (C-5), 116.5 (d, ²J_{C,F} = 22.7 Hz, C-8), 123.7 (d, ²J_{C,F} = 17.7 Hz, C-6), 125.8 (d, ³J_{C,F} = 3.5 Hz, C-11), 128.8 (C-3), 129.6 (C-4), 129.8 (d, ³J_{C,F} = 8.0 Hz, C-9), 130.3 (C-1),

133.2 (d, $^4J_{C,F} = 2.9$ Hz, C-10), 138.8 (C-2), 162.1 (d, $J_{C,F} = 242.6$ Hz, C-7). RMN ^{19}F (CD₃CN; δ , ppm): -108.89 (m, $^3J_{F,H} = 9.59$ Hz, $^4J_{F,H} = 6.99$ Hz, $^5J_{F,H} = 4.82$ Hz, $^4J_{F,H} = 0.13$ Hz).

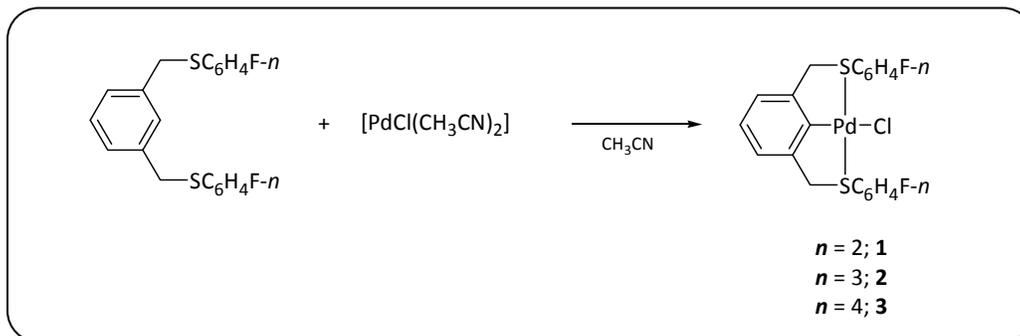
C₆H₄-1,3-(CH₂SC₆H₄F-3)₂ (L4). Aceite incoloro; rendimiento: 0.470 g, 94%. IR (KBr): $\nu = 3060, 2923, 1598, 1473, 1263, 1215$ cm⁻¹. IE-EM: m/z (%) = 358 [M⁺] (75), 231 (100), 104 (65). RMN 1H (CD₃CN; δ , ppm): 4.15 (s, 4H, 5-H), 6.90 (m, 2H, 9-H), 7.05 (m, 4H, 7-H, 11-H), 7.35 (m, 6H, 1-H, 3-H, 4-H, 10-H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD₃CN; δ , ppm): 38.1 (C-5), 113.8 (d, $^2J_{C,F} = 21.5$ Hz, C-9), 116.2 (d, $^2J_{C,F} = 23.1$ Hz, C-7), 125.5 (d, $^4J_{C,F} = 3.0$ Hz, C-11), 128.9 (C-3), 129.7 (C-4), 130.3 (C-1), 131.6 (d, $^3J_{C,F} = 8.5$ Hz, C-10), 138.7 (C-2), 140.0 (d, $^3J_{C,F} = 8.0$ Hz, C-6), 163.8 (d, $J_{C,F} = 244.6$ Hz, C-8). RMN ^{19}F (CD₃CN; δ , ppm): -113.69 (m, $^3J_{F,H} = 9.54$ Hz, $^3J_{F,H} = 6.16$ Hz, $^4J_{F,H} = 9.00$ Hz, $^5J_{F,H} = 0.96$ Hz).

C₆H₄-1,3-(CH₂SC₆H₄F-4)₂ (L5). Sólido incoloro microcristalino; rendimiento: 0.490 g, 98%. P.f. 51–52 °C. IR (KBr): $\nu = 2918, 1595, 1490, 1239, 822$ cm⁻¹. IE-EM: m/z (%) = 358 [M⁺] (85), 231 (100), 104 (45). RMN 1H (CD₃CN; δ , ppm): 4.04 (s, 4H, 5-H), 7.00 (m, 4H, 8-H, 10-H), 7.13 (m, 4H, 1-H, 3-H, 4-H), 7.28 (m, 4H, 7-H, 11-H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD₃CN; δ , ppm): 39.8 (C-5), 116.9 (d, $^2J_{C,F} = 21.7$ Hz, C-8, C-10), 128.7 (C-3), 129.5 (C-1), 130.4 (C-4), 132.1 (d, $^4J_{C,F} = 2.8$ Hz, C-6), 133.7 (d, $^3J_{C,F} = 8.0$ Hz, C-7, C-11), 139.1 (C-2), 162.8 (d, $J_{C,F} = 244.7$ Hz, C-9). RMN ^{19}F (CD₃CN; δ , ppm): -114.6 (m, $^4J_{F,H} = 5.21$ Hz, $^3J_{F,H} = 9.02$ Hz). Análisis elemental calculado para C₂₀H₁₆F₂S₂ (358.5): C 67.02, H, 4.50, S 17.86. Encontrado: C 66.94, H 4.45, S 17.23.

A5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOPALADADOS MONONUCLEARES (1-3)

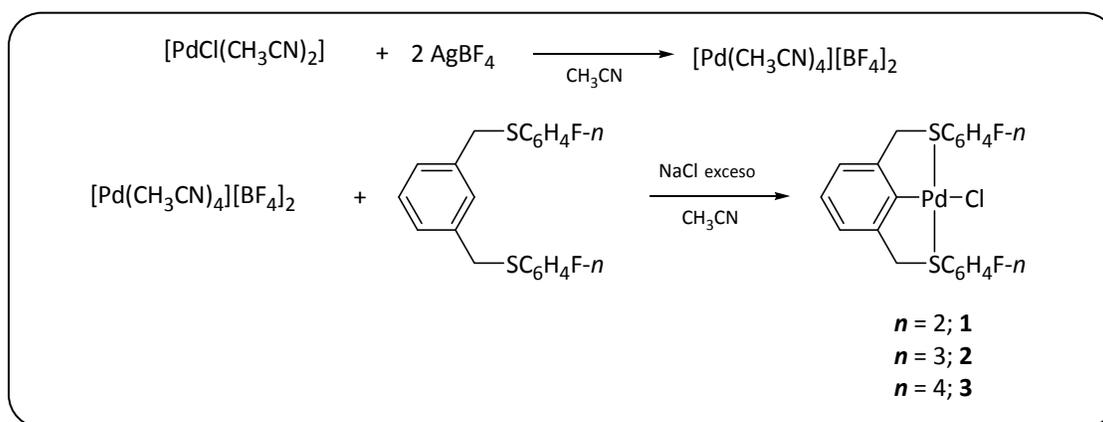
A continuación se describen dos métodos generales de síntesis, el método **A** y el método **B**. Los resultados reportados en esta tesis corresponden a los productos obtenidos por el método **A**. Ambos métodos arrojan resultado muy similares. En cada una de las reacciones efectuadas se utilizaron cantidades estequiométricas.

Método A. Se añade cloruro de paladio(II) (0.216 g, 1.22 mmol) en acetonitrilo (25 mL) y se calienta a temperatura de reflujo por 1 hora. Pasado este tiempo la disolución se torna anaranjada y se agrega el ligante pinza correspondiente (**L3** – **L5**) (0.435 g, 1.22 mmol). Se deja en agitación a temperatura de reflujo por 8 horas. A la disolución amarilla resultante se le evapora el disolvente a presión reducida y el producto crudo se purifica por cromatografía en columna (sílica gel; hexano/acetato de etilo 1:1).



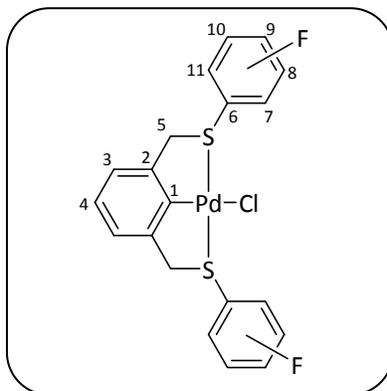
Esquema A3. Método A para la síntesis de compuestos cicloplatinados.

Método B. Se añade cloruro de paladio(II) en acetonitrilo y se calienta a temperatura de reflujo por 1 hora. Pasado este tiempo la disolución se torna anaranjada y se agregan dos equivalentes de tetrafluoroborato de plata. Se filtra el cloruro de plata a través de celita y a la disolución amarilla resultante se le agrega el ligante correspondiente (**L3 – L5**). La disolución se tornó anaranjada y se deja en agitación a temperatura de reflujo por 8 horas y se le agrega un exceso de cloruro de sodio. La suspensión se deja agitar a temperatura ambiente y precipita un sólido amarillo. El sólido se filtra y se lava dos veces con agua y dos veces con etanol. Los productos obtenidos son sólidos amarillos.



Esquema A4. Método B para la síntesis de compuestos cicloplatinados.

Los parámetros espectroscópicos se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A5. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para los compuestos mononucleares **1 – 3**.

[PdCl{C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-2)₂}] (1). Sólido cristalino amarillo; rendimiento: 0.583 g, 96%. P.f. 187 °C. IR (KBr): $\nu = 750, 1470, 1449, 1221, 1262, 724, 818, 1061, 1029, 2900, 2976, 3046 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 500 [M+1]⁺ (5), 463 (60), 391 (40). RMN ¹H (CDCl₃; δ , ppm): 4.65 (sa, 4H, 5-H), 7.18 (m, 4H, 8-H, 11-H), 6.97 (m, 3H, 3-H, 4-H), 7.45 (m, 2H, 9-H), 8.28 (m, 2H, 10-H). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , ppm): 52.1 (C-5), 116.5 (d, ²J_{C,F} = 21.7 Hz, C-8), 119.0 (d, ²J_{C,F} = 16.1 Hz, C-6), 122.2 (C-3), 133.0 (d, ³J_{C,F} = 8.2 Hz, C-9), 125.1 (d, ³J_{C,F} = 3.8 Hz, C-11), 125.2 (C-4), 136.5 (C-10), 148.4 (C-2), 159.2 (C-1), 160.8 (d, J_{C,F} = 251.1 Hz, C-7). RMN ¹⁹F (CDCl₃; δ , ppm): -106.31. Análisis elemental calculado para C₂₀H₁₅S₂F₂PdCl (499.3): C 48.11, H 3.03, S 12.84. Encontrado: C 48.30, H 3.36, S 13.01.

[PdCl{C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-3)₂}] (2). Sólido cristalino amarillo; rendimiento: 0.492 g, 81%. P.f. 165 °C. IR (KBr): $\nu = 727, 1472, 1214, 873, 1579, 749, 777, 1420, 674, 1264, 2922, 3053 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 500 [M+1]⁺ (5), 463 (70). RMN ¹H (CDCl₃; δ , ppm): 4.62 (sa, 4H, 5-H), 7.04 (m, 5H, 9-H, 3-H, 4-H), 7.34 (m, 2H, 10-H), 7.51 (m, 2H, 7-H), 7.61 (m, 2H, 11-H). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , ppm): 51.2 (C-5), 117.0 (d, ²J_{C,F} = 21.2 Hz, C-9), 118.0 (d, ²J_{C,F} = 24.2 Hz, C-7), 122.5 (C-3), 125.19 (C-4), 126.9 (d, ⁴J_{C,F} = 3.0 Hz, C-11), 131.1 (d, ³J_{C,F} = 8.1 Hz, C-10), 133.7 (d, ³J_{C,F} = 8.0 Hz, C-6), 149.0 (C-2), 161.0 (C-1), 162.5 (d, J_{C,F} = 251.6 Hz, C-8). RMN ¹⁹F (CDCl₃; δ , ppm): -109.8. Análisis elemental calculado para C₂₀H₁₅S₂F₂PdCl (499.3): C 48.11, H 3.03, S 12.84. Encontrado: C 48.05, H 3.17, S 13.01.

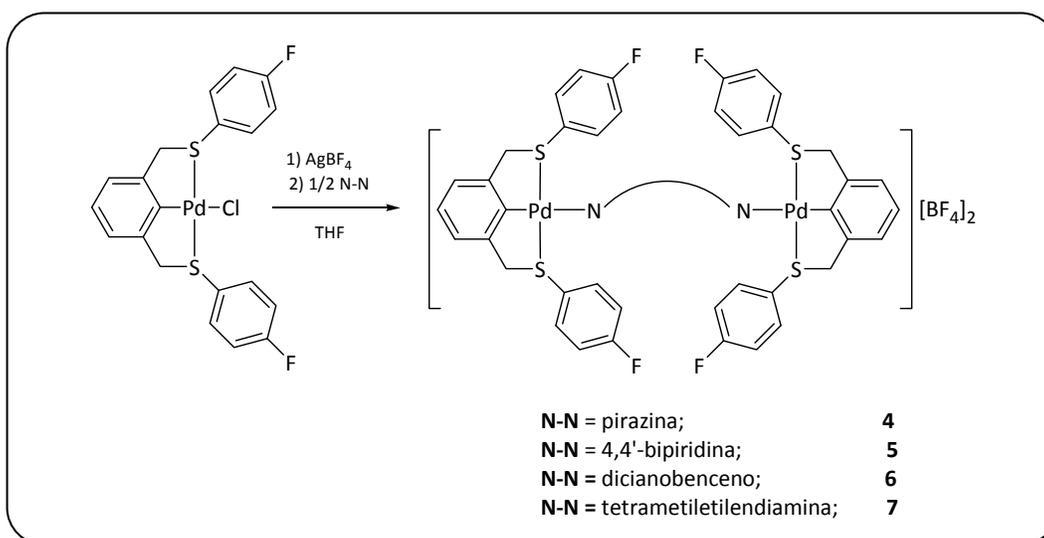
[PdCl{C₆H₃-2,6-(CH₂SC₆H₄F-4)₂}] (3). Sólido cristalino amarillo; rendimiento: 0.413 g, 68%. P.f. 198 °C. IR (KBr): $\nu = 1489, 1218, 1153, 826, 816, 843, 1415, 772, 3058, 298, 3085 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 500 [M+1]⁺ (10), 463 (100). RMN ¹H (CDCl₃; δ , ppm): 4.67 (sa, 4H, 5-H), 7.00 (m, 3H, 3-H, 4-H), 7.186 (m, 4H, 8-H, 10-H), 7.94 (m, 4H, 7-H, 11-H). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , ppm):

53.0 (C-5), 117.6 (d, $^2J_{C,F} = 22.8$ Hz, C-8, C-10), 123.5 (C-3), 126.0 (C-4), 129.0 (d, $^4J_{C,F} = 3.0$ Hz, C-6), 135.3 (d, $^3J_{C,F} = 9.1$ Hz, C-7, C-11), 150.6 (C-2), 163.1 (C-1), 164.5 (d, $J_{C,F} = 248.1$ Hz, C-9). RMN ^{19}F ($CDCl_3$; δ , ppm): -107.1. Análisis elemental calculado para $C_{20}H_{15}S_2F_2PdCl$ (499.3): C 48.11, H 3.03, S 12.84. Encontrado: C 44.90, H 3.03, S 12.27.

A6. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOPALADADOS DINUCLEARES (4-7)

En la obtención de los compuestos ciclopaladados dinucleares se utilizaron cuatro diferentes compuestos orgánicos nitrogenados como ligantes puente: pirazina (*pz*) y 4,4'-bipiridina (*bipi*), cuyos átomos donadores nitrógeno presentan hibridación sp^2 ; 1,4-dicianobenceno (*dcb*), cuyos átomos donadores nitrógeno presentan hibridación sp y tetrametiletilendiamida (*tmeda*), cuyos átomos donadores nitrógeno presentan hibridación sp^3 .

A continuación se describe el desarrollo experimental en la síntesis de los compuestos dinucleares puenteados por los ligantes nitrogenados (4-7). Para cada una de las reacciones efectuadas se utilizaron cantidades estequiométricas como lo muestra el siguiente esquema.

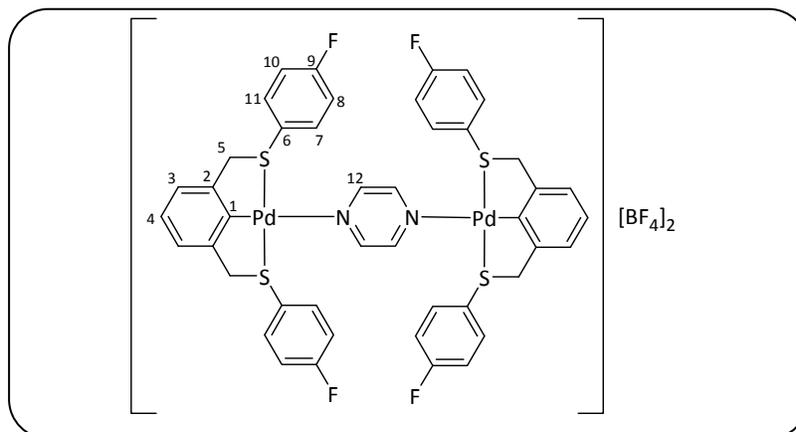


Esquema A6. Ruta sintética en la obtención de los compuestos ciclopaladados dinucleares 4-7.

El complejo mononuclear $[PdCl\{C_6H_3-2,6-(CH_2SC_6H_4F)_2\}]$ (**3**) (0.125 g, 0.25 mmol) se disuelve en tetrahydrofurano. A la disolución amarilla resultante se le agrega un equivalente de tetrafluoroborato de plata (0.049 g, 0.25 mmol) e inmediatamente precipita cloruro de plata. Se filtra el precipitado y se agrega el ligante nitrogenado N-N correspondiente (0.125 mmol). Se deja agitar a temperatura ambiente por 4 horas. Cuando se utilizan los ligantes pirazina (*pz*), 4,4'-bipiridina (*bipi*) y tetrametiletilendiamida (*tmeda*) se observa la aparición de un precipitado blanco, mientras que cuando se utiliza dicianobenceno (*dcb*) como ligante puente no se observa ningún precipitado. Los productos sólidos se filtran obteniéndose productos blancos. Para el

compuesto **6** se remueve el disolvente a presión reducida y el residuo se recristaliza de acetona/hexano. El producto obtenido es un sólido ligeramente amarillo.

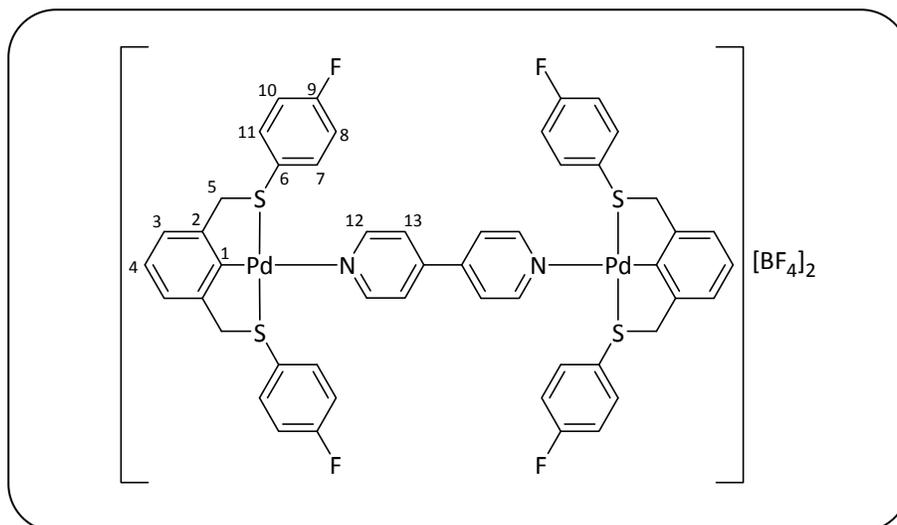
Los parámetros espectroscópicos, para el compuesto **4**, se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A7. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para el compuesto dinuclear **4**.

[(SCS)Pd-pz-Pd(SCS)] (4). Sólido cristalino blanco; rendimiento: 0.125 g, 85%. P.f. desc. 185 °C. IR (KBr): $\nu = 1056, 1490, 1233, 1161, 833, 1586, 516 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 1180 [M^+] (1), 947 (12), 463 (100), 367 (5). RMN ^1H (CD_3CN ; δ , ppm): 4.739 (sa, 8H, 5-H), 7.09 (m, 6H, 3-H, 4-H), 7.258 (m, 8H, 8-H, 10-H), 7.892 (m, 8H, 7-H, 11-H), 8.544 (sa, 4H, 12-H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN ; δ , ppm): 51.844 (C-5), 118.224 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 22.7 \text{ Hz}$, C-8, C-10), 124.395 (C-3), 127.289 (C-4), 127.300 (C-6), 135.673 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 9.1 \text{ Hz}$, C-7, C-11), 146.587 (C-12), 151.170 (C-2), 165.101 (d, $J_{\text{C,F}} = 249.4 \text{ Hz}$, C-9). RMN ^{19}F (CD_3CN ; δ , ppm): -105.700 (sa, 4F), -146.967 (s, 8F, BF_4). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{B}_2\text{S}_4\text{N}_2\text{Pd}_2$ (1181.5): C 44.73, H 2.90, S 10.85, N 2.37. Encontrado: C 42.98, H 2.77, S 10.42, N 2.34.

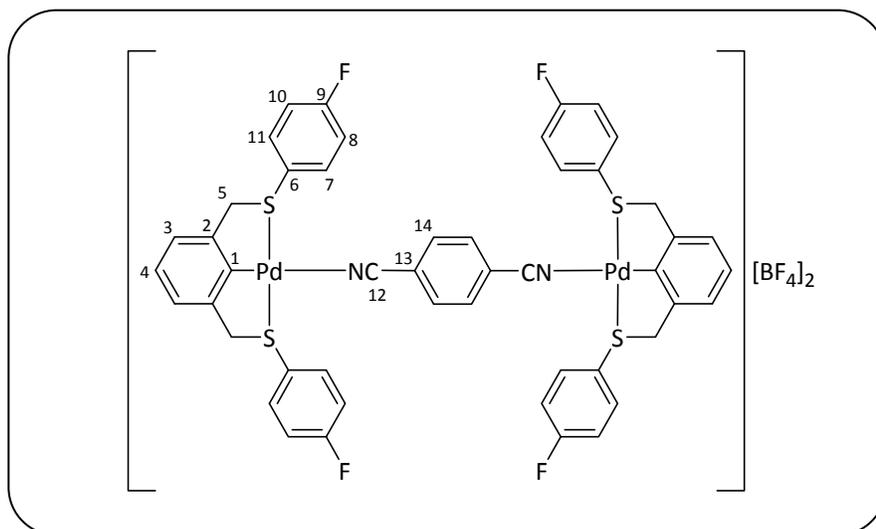
Los parámetros espectroscópicos, para el compuesto **5**, se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A8. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para el compuesto dinuclear **5**.

[(SCS)Pd-bipi-Pd(SCS)] (5). Sólido cristalino incoloro; rendimiento: 0.118 g, 75%. P.f. desc. 145 °C. IR (KBr): $\nu = 1056, 1490, 1231, 1586, 1161, 815, 1607, 836, 1417 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 1171 $[\text{M-BF}_4]^+$ (1), 947 (3), 619 (30), 463 (100), 367 (15). RMN ^1H (CD_3CN ; δ , ppm): 4.809 (sa, 8H, 5-H), 7.109 (m, 6H, 3-H, 4-H), 7.194 (m, 8H, 8-H, 10-H), 7.614 (d, 4H, 13-H), 7.830 (m, 8H, 7-H, 11-H), 8.507 (sa, 4H, 12-H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN ; δ , ppm): 52.413 (C-5), 118.151 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 22.8 \text{ Hz}$, C-8, C-10), 123.962 (C-13), 124.273 (C-3), 127.153 (C-4), 127.290 (d, $^4J_{\text{C,F}} = 3.2 \text{ Hz}$, C-6), 135.640 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 9.2 \text{ Hz}$, C-7, C-11), 151.065 (C-2), 152.219 (C-12), 157.607 (C-1), 165.032 (d, $J_{\text{C,F}} = 250.6 \text{ Hz}$, C-9). RMN ^{19}F (CD_3CN ; δ , ppm): -105.665 (sa, 4F), -146.931 (s, 8F, BF_4). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{B}_2\text{S}_4\text{N}_2\text{Pd}_2$ (1257.5): C 47.75, H 3.04, S 10.19, N 2.22. Encontrado: C 46.59, H 3.07, S 9.20, N 2.30.

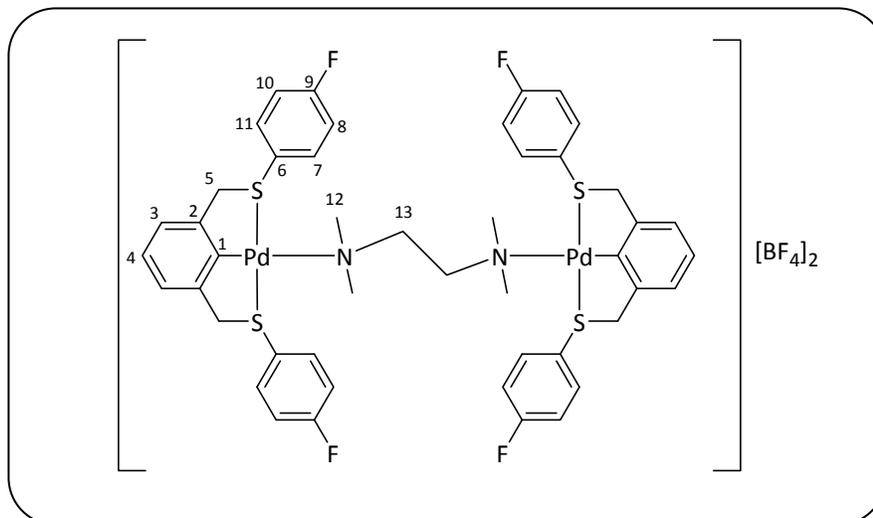
Los parámetros espectroscópicos, para el compuesto **6**, se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A9. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para el compuesto dinuclear **6**.

[(SCS)Pd-dcb-Pd(SCS)] (6). Sólido ligeramente amarillo; rendimiento: 0.112 g, 73%. P.f. desc. 135 °C. IR (KBr): $\nu = 1055, 1491, 1009, 1238, 837, 1162, 1586, 516, 2270 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 1055 (5), 947 (5), 591 (3), 463 (100), 367 (5). RMN ^1H (CD_3COCD_3 ; δ , ppm): 4.891 (sa, 8H, 5-H), 7.112 (m, 6H, 3-H, 4-H), 7.335 (m, 8H, 8-H, 10-H), 8.068 (m, 12H, 7-H, 11-H, 14-H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3COCD_3 ; δ , ppm): 50.412 (C-5), 117.452 (C-13), 118.128 (d, $^2J_{\text{C,F}} = 22.3 \text{ Hz}$, C-8, C-10), 118.301 (C-12), 124.478 (C-3), 126.940 (C-4), 127.588 (C-6), 134.168 (C-14), 135.656 (d, $^3J_{\text{C,F}} = 9.1 \text{ Hz}$, C-7, C-11), 151.157 (C-2), 152.971 (C-1), 164.911 (d, $J_{\text{C,F}} = 249.4 \text{ Hz}$, C-9). RMN ^{19}F (CD_3COCD_3 ; δ , ppm): -109.974 (sa, 4F), -150.686 (s, 8F, BF_4). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{B}_2\text{S}_4\text{N}_2\text{Pd}_2$ (1229.5): C 46.89, H 2.79, S 10.43, N 2.28. Encontrado: C 44.35, H 2.67, S 9.36, N 2.48.

Los parámetros espectroscópicos, para el compuesto **7**, se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A10. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para el compuesto dinuclear **7**.

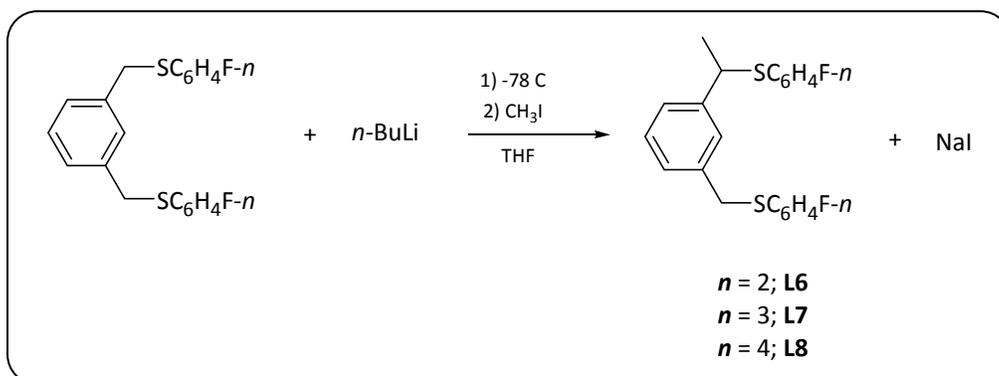
[(SCS)Pd-*tmeda*-Pd(SCS)] (7). Sólido cristalino blanco; rendimiento: 0.095 g, 68%. IR (KBr): $\nu = 1055, 1489, 1226, 1160, 835, 1585, 520 \text{ cm}^{-1}$. FAB(+)-EM: m/z (%) = 579 (7), 463 (100), 117 (50). RMN ^1H (CD_3CN ; δ , ppm): 2.589 (sa, 12H, 12-H), 3.074 (sa, 4H, 13-H), 4.809 (sa, 8H, 5-H), 6.992 (sa, 6H, 3-H, 4-H), 7.301 (m, 8H, 8-H, 10-H), 8.094 (m, 8H, 7-H, 11-H).

A7. SÍNTESIS DE LIGANTES PINZA MODIFICADOS ESTÉRICAMENTE (L6-L8)

La síntesis de los tres ligantes pinza es similar, por lo tanto solamente se describe un procedimiento general de su preparación.

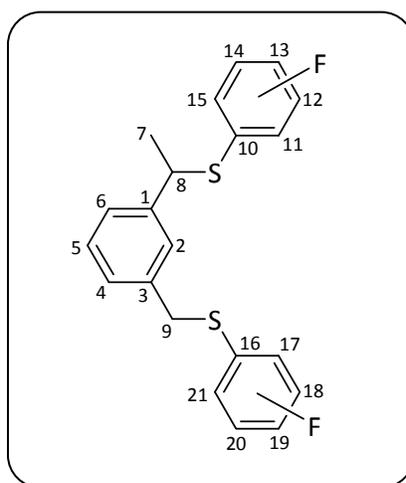
A una disolución de *n*-butillitio (0.72 mmol) en THF a $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ se le agrega, muy lentamente a través de una cánula, el ligante correspondiente (0.72 mmol) previamente disuelto en THF a la misma temperatura. La disolución amarilla resultante se deja en agitación por una hora y pasado este tiempo se añade CH_3I (0.72 mmol). La mezcla de reacción se mantiene una hora más en agitación a $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ y se termina agregando una disolución saturada de cloruro de amonio. El producto se extra con acetato de etilo (3x25 mL). La fase orgánica se seca con sulfato de sodio, se filtra por gravedad y el disolvente se remueve a presión reducida. Se purifica por cromatografía en columna (sílica gel; hexano/acetato de etilo 97:3). Los productos obtenidos son aceites incoloros.

En cada una de las reacciones efectuadas se utilizaron cantidades estequiométricas como lo muestra el siguiente esquema.



Esquema A11. Ruta sintética para la obtención de ligantes pinza metilados **L6-L8**.

Los parámetros espectroscópicos se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A12. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para los ligantes modificados estéricamente **L6 – L8**.

C₆H₄-1-(CH(CH₃)SC₆H₄F-2)-3-(CH₂SC₆H₄F-2) (L6). Aceite incoloro; rendimiento: 0.244 g, 91%. IR (KBr): $\nu = 3030, 2922, 1593, 1472, 1220, 1260 \text{ cm}^{-1}$. IE-EM: $m/z = 358 [M^+]$ (90), 231 (100), 104 (45). RMN ¹H (CDCl₃; δ , ppm): 1.552 (d, 3H, 7-H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz), 4.026 (s, 2H, 9-H), 4.364 (q, 1H, 8-H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz) 7.086 (m, 12H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H, 18-H, 19-H, 20-H, 21-H). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ , ppm): 21.944 (C-7), 38.270 (d, ⁴J_{C,F} = 2.7 Hz, C-9), 46.814 (d, ⁴J_{C,F} = 2.3 Hz, C-8), 115.576 (d, ²J_{C,F} = 22.8 Hz, C-12, C-18), 121.674 (d, ²J_{C,F} = 18.1 Hz, C-10), 122.510 (d, ²J_{C,F} = 17.9 Hz, C-16), 124.182 (d, ⁴J_{C,F} = 3.7 Hz, C-14), 124.310 (d, ⁴J_{C,F} = 3.6 Hz, C-20), 126.162 (C-4),

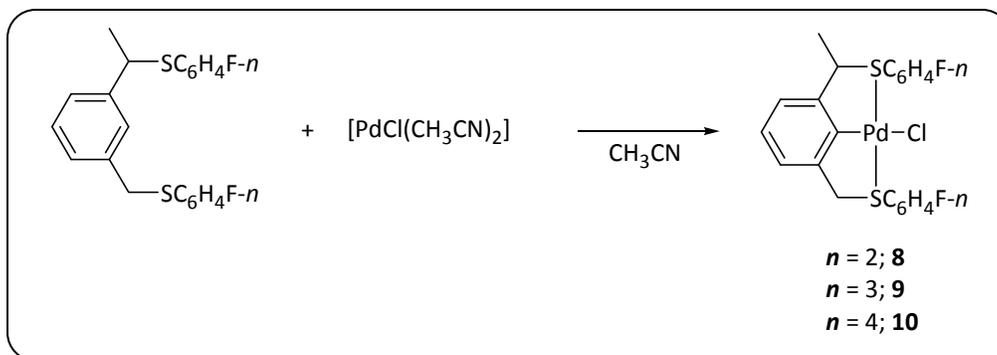
127.687 (C-2), 127.755 (C-6), 128.442 (C-5), 128.855 (d, $^3J_{C,F} = 7.8$ Hz, C-19), 129.603 (d, $^3J_{C,F} = 8.2$ Hz, C-13), 133.166 (d, $^3J_{C,F} = 1.9$ Hz, C-21), 135.326 (d, $^3J_{C,F} = 1.4$ Hz, C-15), 137.308 (C-1), 142.988 (C-3), 161.6845 (d, $J_{C,F} = 243.9$ Hz, C-17), 162.401 (d, $J_{C,F} = 244.4$ Hz, C-11). RMN ^{19}F (CDCl₃; δ , ppm): -108.307, -109.351.

C₆H₄-1-(CH(CH₃)SC₆H₄F-3)-3-(CH₂SC₆H₄F-3) (L7). Aceite incoloro; rendimiento: 0.238 g, 89%. IR (KBr): $\nu = 3060, 2923, 1598, 1473, 1263, 1215$ cm⁻¹. IE-EM: $m/z = 358$ [M⁺] (75), 231 (100), 104 (65). RMN 1H (CDCl₃; δ , ppm): 1.591 (d, 3H, 7-H, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz), 4.075 (s, 2H, 9-H), 4.321 (q, 1H, 8-H, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz), 6.855 (m, 2H, 19-H, 13-H), 6.978 (m, 4H, 11-H, 15-H, 17-H, 21-H), 7.190 (m, 6H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 14-H, 20-H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃; δ , ppm): 22.276 (C-7), 38.501 (C-9), 47.581 (C-8), 113.166 (d, $^2J_{C,F} = 21.4$ Hz, C-19), 113.924 (d, $^2J_{C,F} = 21.0$ Hz, C-13), 116.131 (d, $^2J_{C,F} = 22.8$ Hz, C-17), 118.422 (d, $^2J_{C,F} = 22.3$ Hz, C-11), 124.942 (d, $^4J_{C,F} = 2.7$ Hz, C-21), 126.271 (C-4), 127.331 (d, $^4J_{C,F} = 2.7$ Hz, C-15), 127.646 (C-6), 127.773 (C-2), 128.711 (C-5), 129.860 (d, $^3J_{C,F} = 8.6$ Hz, C-14), 130.033 (d, $^3J_{C,F} = 8.6$ Hz, C-20), 137.103 (C-1), 137.383 (d, $^3J_{C,F} = 7.8$ Hz, C-10), 138.603 (d, $^3J_{C,F} = 7.8$ Hz, C-16), 143.170 (C-3), 162.444 (d, $J_{C,F} = 246.7$ Hz, C-12), 162.672 (d, $J_{C,F} = 246.6$ Hz, C-18). RMN ^{19}F (CDCl₃; δ , ppm): -115.205, -115.425.

C₆H₄-1-(CH(CH₃)SC₆H₄F-4)-3-(CH₂SC₆H₄F-4) (L8). Aceite incoloro; rendimiento: 0.241 g, 90%. IR (KBr): $\nu = 2918, 1595, 1490, 1239, 822$ cm⁻¹. IE-EM: $m/z = 358$ [M⁺] (85), 231 (100), 104 (45). RMN 1H (CDCl₃; δ , ppm): 1.545 (d, 3H, 7-H, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz), 3.973 (s, 2H, 9-H), 4.163 (q, 1H, 8-H, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz), 6.908 (m, 4H, 12-H, 14-H, 18-H, 20-H), 7.092 (m, 4H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H), 7.212 (m, 4H, 11-H, 15-H, 17-H, 21-H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃; δ , ppm): 21.835 (C-7), 40.331 (C-9), 48.673 (C-8), 115.721 (d, $^2J_{C,F} = 21.9$ Hz, C-12, C-14), 115.890 (d, $^2J_{C,F} = 21.8$ Hz, C-18, C-20), 126.189 (C-4), 127.705 (C-6), 127.782 (C-2), 128.429 (C-5), 129.610 (d, $^4J_{C,F} = 3.2$ Hz, C-10), 130.556 (d, $^4J_{C,F} = 3.2$ Hz, C-16), 133.510 (d, $^3J_{C,F} = 7.8$ Hz, C-17, C-21), 135.633 (d, $^3J_{C,F} = 8.2$ Hz, C-11, C-15), 137.627 (C-1), 143.247 (C-3), 162.0965 (d, $J_{C,F} = 245.3$ Hz, C-19), 162.499 (d, $J_{C,F} = 246.6$ Hz, C-13). RMN ^{19}F (CDCl₃; δ , ppm): -114.194, -115.118.

A8. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS CICLOPALADADOS CON LOS LIGANTES PINZA MODIFICADOS ESTÉRICAMENTE (8-10)

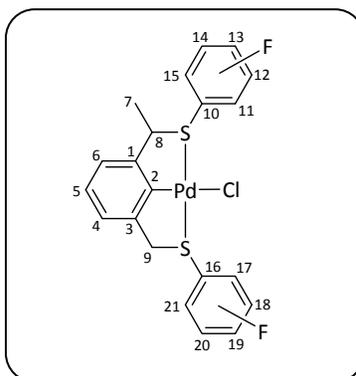
La obtención de los tres compuestos ciclopaladados se llevó a cabo siguiendo una ruta sintética muy similar por lo que se describe un procedimiento de síntesis general. En cada una de las reacciones efectuadas se utilizaron cantidades estequiométricas como lo muestra el siguiente esquema.



Esquema A13. Ruta sintética para la obtención de los compuestos ciclopaladados **8-10**.

A una disolución del ligante correspondiente (0.16 mmol) en 10 mL de acetonitrilo se le agrega PdCl₂ (0.16 mmol) y se calienta a temperatura de reflujo por 8 horas. La mezcla de reacción se purifica por cromatografía en columna (sílica gel; hexano/acetato de etilo 50:50). Los productos obtenidos son sólidos amarillos.

Los parámetros espectroscópicos se asignaron a cada núcleo siguiendo la numeración descrita en el siguiente diagrama.



Esquema A14. Numeración propuesta en la asignación de las señales de los núcleos para los compuestos mononucleares modificados estéricamente **8 – 10**.

[PdCl{C₆H₄-1-(CH(CH₃)SC₆H₄F-2)-3-(CH₂SC₆H₄F-2)}] (**8**). Sólido amarillo; rendimiento: 0.055 g, 67%. RMN ¹H (CDCl₃; δ, ppm): 1.719 (d, 3H, 7-H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 4.653 (sa, 2H, 9-H), 4.798 (q, 1H, 8-H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz), 8.245 (m, 2H, 14-H, 20-H), 7.459 (m, 2H, 13-H, 19-H), 7.197 (m, 4H, 12-H, 15-H, 18-H, 21-H), 6.933 (m, 3H, 4-H, 5-H, 6-H). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ, ppm): 22.276 (C-7), 51.896 (C-9), 62.034 (C-8), 137.650 (C-14), 136.661 (C-20), 133.350 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, C-13), 132.984 (d, ³J_{C,F} = 8.1 Hz, C-19), 116.484 (d, ²J_{C,F} = 21.7 Hz, C-12, C-18), 125.096 (C-15), 125.067 (C-21), 122.796 (C-4), 125.300 (C-5), 122.967 (C-6), 148.368 (C-1), 157.583 (C-2), 151.698 (C-3), 119.084 (d, ²J_{C,F} = 16.0 Hz, C-16), 161.465 (d, J_{C,F} = 251.5 Hz, C-11), 160.953 (d, J_{C,F} = 251.1 Hz, C-17). RMN ¹⁹F (CDCl₃; δ, ppm): -108.853, -109.698.

[PdCl{C₆H₄-1-(CH(CH₃)SC₆H₄F-3)-3-(CH₂SC₆H₄F-3)}] (9). Sólido amarillo; rendimiento: 0.066 g, 80%. RMN ¹H (CDCl₃; δ, ppm): 1.705 (d, 3H, 7-H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 4.630 (sa, 2H, 9-H), 4.705 (q, 1H, 8-H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz), 7.636 (m, 2H, 15-H, 21-H), 7.366 (m, 2H, 14-H, 20-H), 7.530 (m, 2H, 11-H, 17-H), 6.998 (m, 3H, 4-H, 5-H, 6-H). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃; δ, ppm): 22.306 (C-7), 51.111 (C-9), 62.021 (C-8), 127.095 (d, ⁴J_{C,F} = 3.1 Hz, C-15), 126.895 (d, ⁴J_{C,F} = 3.1 Hz, C-21), 131.018 (d, ³J_{C,F} = 8.1 Hz, C-14), 130.858 (d, ³J_{C,F} = 8.5 Hz, C-20), 118.156 (d, ²J_{C,F} = 23.9 Hz, C-11), 117.964 (d, ²J_{C,F} = 23.9 Hz, C-17), 117.550 (d, ²J_{C,F} = 21.4 Hz, C-13), 117.006 (d, ²J_{C,F} = 21.0 Hz, C-19), 122.997 (C-6), 125.317 (C-5), 122.938 (C-4), 162.237 (d, J_{C,F} = 251.5 Hz, C-12), 162.404 (d, J_{C,F} = 251.5 Hz, C-18), 158.977 (C-2), 148.935 (C-1), 152.529 (C-3), 133.683 (d, ³J_{C,F} = 7.8 Hz, C-16), 128.727 (C-10). RMN ¹⁹F (CDCl₃; δ, ppm): -113.345, -113.572.

[PdCl{C₆H₄-1-(CH(CH₃)SC₆H₄F-4)-3-(CH₂SC₆H₄F-4)}] (10). Sólido amarillo; rendimiento: 0.039 g, 94%. RMN ¹H (CD₃CN; δ, ppm): 1.616 (d, 3H, 7-H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 4.673 (sa, 2H, 9-H), 4.769 (q, 1H, 8-H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz), 7.191 (m, 4H, 12-H, 14-H, 18-H, 20-H), 7.929 (m, 4H, 11-H, 15-H, 17-H, 21-H), 7.020 (m, 2H, 4-H, 6-H), 6.864 (m, 1H, 5-H). RMN ¹³C{¹H} (CD₃CN; δ, ppm): 21.753 (C-7), 52.542 (C-9), 63.073 (C-8), 116.876 (d, ²J_{C,F} = 22.3 Hz, C-18, C-20), 116.735 (d, ²J_{C,F} = 22.3 Hz, C-12, C-14), 133.924 (d, ³J_{C,F} = 8.6 Hz, C-17, C-21), 134.109 (d, ³J_{C,F} = 7.3 Hz, C-11, C-15), 122.922 (C-4), 123.049 (C-6), 125.325 (C-5), 127.343 (d, ⁴J_{C,F} = 3.2 Hz, C-16), 148.813 (C-1), 151.908 (C-3), 158.767 (C-2), 163.996 (d, J_{C,F} = 251.2 Hz, C-13), 163.628 (d, J_{C,F} = 250.3 Hz, C-19). RMN ¹⁹F (CDCl₃; δ, ppm): -106.685, -107.621.

APÉNDICE B. ARTÍCULOS PUBLICADOS

B1. Fluorosulfur Containing Pincer Potential Ligands, 1,3-(CH₂SR_f)₂C₆H₄ and 1,2,4,5-(CH₂SR_f)₄C₆H₂. X-Ray Structure of 1,3-(CH₂SC₆F₅)₂C₆H₄

Maribel Arroyo, Ruy Cervantes, Valente Gómez-Benítez, Paola López, David Morales-Morales, Hugo Torrens, Rubén A. Toscano

Synthesis **2003**, *10*, 1565 - 1568

B2. Palladium(II) Compounds with Fluorinated Pincer-Type (SCS) Ligands: X-ray Structures of C₆H₄-1,3-(CH₂SC₆H₄F-4)₂ and [PdCl(SCS-R_f)] [R_f = C₆H₄F-2, C₆H₄F-3, C₆H₄F-4, C₆H₄(CF₃)-2, and C₆H₄(CF₃)-4]

Ruy Cervantes, Sandra Castillejos, Stephen J. Loeb, Luis Ortiz-Frade, Jorge Tiburcio, and Hugo Torrens

Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 1076-1083