



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES TIOÉSTER  
BENCENFLUORADOS DEL TIPO  $[C_6H_4-1-(CH_2CL)-3-$   
 $\{CO(SR)\}]$ . EVALUACIÓN CATALÍTICA *IN SITU* EN LA  
REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO C-C TIPO  
SUZUKI-MIYAURA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICA**

**PRESENTA**

**SAMANTHA MOLINA GUTIÉRREZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesora Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

**VOCAL:** Profesor José Manuel Méndez Stivalet

**SECRETARIO:** Profesor David Morales Morales

**1er. SUPLENTE:** Profesor Armando Cabrera Ortiz

**2° SUPLENTE:** Profesora Carmela Crisóstomo Lucas

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Laboratorio 3, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. David Morales Morales**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**M. en C. Carmela Crisóstomo Lucas**

---

**SUSTENTANTE (S):**

**Samantha Molina Gutiérrez**

---

## **Agradecimientos**

A Dios, por todo.

A mis padres, por todo el amor y tiempo que me han dado. Por ser un ejemplo. Por ayudarme siempre a alcanzar mis metas y darme todo el apoyo que he necesitado.

A Gaby, por ser una lucecita siempre en mi vida, por acompañarme y aguantarme tanto tiempo. Por ser la niña más linda y tierna que conozco. Por compartir siempre su talento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. por la beca otorgada durante la realización de este trabajo.

Al Dr. David Morales, por darme la oportunidad de colaborar con él en uno de sus proyectos. Por su asesoría y enseñanza.

A los miembros del jurado de esta tesis, por su tiempo y los valiosos comentarios realizados.

A Carmela, por asesorarme a lo largo de todo el trabajo, por todos los consejos, la ayuda y la paciencia brindada.

Al personal académico y técnico del Instituto de Química, por su ayuda en el análisis de los compuesto obtenidos en este proyecto. Al Dr. Simón Hernández Ortega y al Dr. Rubén A. Toscano, por su ayuda en los experimentos de difracción de Rayos-X. A la Dra. Reyna Reyes por su ayuda en el análisis cristalográfico de los compuestos.

A mis compañeros de laboratorio. por hacer el tiempo de trabajo tan ameno y divertido.

A mis amigos de la licenciatura, sobre todo Colín y Ángeles.

A Ray, por su amistad, cariño, apoyo, ayuda, compañía, escucha y paciencia

A Moni, por ser mi amiga a pesar del tiempo y la distancia.



*A mis padres*

*A Gabriela*

## Índice General

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Introducción .....	2
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....	3
2.1 Catálisis Homogénea .....	4
2.2 Reacciones de acoplamiento cruzado C-C .....	5
2.3 Reacción de Suzuki-Miyaura .....	7
2.4 Ligantes con azufre .....	9
2.5 Compuestos tipo pinza .....	10
2.6 Ligantes tipo pinza SCS .....	13
CAPÍTULO 3 OBJETIVOS E HIPÓTESIS .....	15
3.1 Objetivos.....	16
3.2 Hipótesis .....	18
CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL .....	19
4.1 Reactivos e instrumentación.....	20
4.2 Síntesis de ligantes tioéster .....	21
4.2.1 Síntesis de ligantes [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SR)}] .....	21
4.2.2 Síntesis de ligantes pinza no-simétricos .....	21
4.3 Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura .....	22
CAPÍTULO 5 RESULTADOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES .....	24
5.1 Resultados y Discusión .....	25
5.2 Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(1)</b> .....	28
5.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo .....	28
5.2.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) .....	30
5.2.3 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H , <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	32
5.2.4 Análisis Elemental.....	36
5.3 Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)}] <b>(2)</b> .....	37
5.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo .....	37
5.3.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) .....	39
5.3.3 Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	41

5.3.4	Análisis Elemental.....	45
5.4	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)}] <b>(3)</b> .....	46
5.4.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	46
5.4.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ).....	48
5.4.3	Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H , <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	50
5.4.4	Análisis Elemental.....	54
5.5	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(4)</b> .....	55
5.5.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	55
5.5.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ).....	57
5.5.3	Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	63
5.5.4	Análisis Elemental.....	63
5.6	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(5)</b> .....	64
5.6.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	64
5.6.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ).....	66
5.6.3	Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H , <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	68
5.6.4	Análisis Elemental.....	72
5.7	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - 4-H)}] <b>(6)</b> .....	73
5.7.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	73
5.7.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ).....	75
5.7.3	Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H , <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	77
5.7.4	Análisis Elemental.....	81
5.8	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(7)</b> .....	82
5.8.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	82
5.8.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ).....	84
5.8.3	Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H , <sup>19</sup> F, <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	86
5.8.4	Análisis Elemental.....	90
5.9	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(8)</b> .....	91
5.9.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	91
5.9.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ).....	93
5.9.3	Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H , <sup>19</sup> F.....	95
5.9.4	Análisis Elemental.....	99

5.10	Caracterización del ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] ( <b>9</b> ).....	100
5.10.1	Espectroscopia de Infrarrojo .....	100
5.10.2	Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) .....	102
5.10.3	Espectroscopia RMN <sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F .....	104
CAPÍTULO 6 RESULTADOS: REACTIVIDAD DE LOS LIGANTES FRENTE A DERIVADOS DE Pd(II) .....		
6.1	Reactividad de los ligantes frente a derivados de Pd(II) .....	109
CAPÍTULO 7 RESULTADOS: CÁTALISIS EN LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO C-C SUZUKI-MIYAURA .....		
7.1	Cátalisis en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura .....	114
CAPÍTULO 8 ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO .....		
8.1	Estudio de arreglo cristalino.....	120
CAPÍTULO 9 CONCLUSIONES .....		
9.1	Conclusiones.....	139
ANEXOS .....		
10.1	Datos cristalográficos.....	II
10.2	Cromatogramas .....	VIII

## Índice de Tablas

Tabla 5.1.1 Rendimiento de síntesis de ligantes .....	27
Tabla 5.2.1 Señales de IR del compuesto (1) .....	28
Tabla 5.2.2 Fragmentos de Espectrometría de Masas del compuesto (1).....	39
Tabla 5.2.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (1) .....	32
Tabla 5.2.4 Análisis Elemental del compuesto (1).....	36
Tabla 5.3.1 Señales de IR del compuesto (2) .....	37
Tabla 5.3.2 Fragmentos de Espectrometría de Masas del compuesto (2).....	39
Tabla 5.3.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (2).....	41
Tabla 5.3.4 Análisis Elemental del compuesto (2).....	45
Tabla 5.4.1 Señales de IR del compuesto (3) .....	46
Tabla 5.4.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (3).....	48
Tabla 5.4.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (3) .....	50
Tabla 5.4.4 Análisis Elemental del compuesto (3).....	54
Tabla 5.5.1 Señales de IR del compuesto (4) .....	55
Tabla 5.5.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (4).....	57
Tabla 5.5.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (4) .....	59
Tabla 5.5.4 Análisis Elemental del compuesto (4).....	63
Tabla 5.6.1 Señales de IR del compuesto (5) .....	64
Tabla 5.6.2 Fragmentos espectrometría del compuesto (5).....	66
Tabla 5.6.3 Desplazamientos de RMN <sup>13</sup> C compuesto (5) .....	68
Tabla 5.6.4 Análisis Elemental del compuesto (5).....	72
Tabla 5.7.1 Señales de IR de compuesto (6) .....	73
Tabla 5.7.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (6).....	75
Tabla 5.7.3 Desplazamiento de RMN <sup>13</sup> C compuesto (6).....	77
Tabla 5.7.4 Análisis Elemental del compuesto (6).....	81
Tabla 5.8.1 Señales de IR del compuesto (7) .....	82
Tabla 5.8.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (7).....	84
Tabla 5.8.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (7) .....	86
Tabla 5.8.4 Análisis Elemental del compuesto (7).....	90
Tabla 5.9.1 Señales de IR del compuesto (8) .....	91
Tabla 5.9.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (8).....	93
Tabla 5.9.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (7) .....	95
Tabla 5.9.4 Análisis Elemental del compuesto (8).....	99
Tabla 5.10.1 Señales de IR del compuesto (9) .....	100
Tabla 5.10.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (9).....	102
Tabla 5.10.3 Desplazamientos en RMN <sup>13</sup> C compuesto (9) .....	104
Tabla 7.1.1 Catálisis asistida por ligantes tioéster en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura .....	115
Tabla 7.1.2 Efecto de la base empleada en reacción Suzuki-Miyaura.....	116
Tabla 7.1.3 Efecto del sustituyente <i>para</i> en bromobenceno.....	117
Tabla 8.1.1 Datos cristalográficos de los compuestos cristalizados .....	121
Tabla 10.1.1 Datos cristalográficos del compuesto (1).....	II
Tabla 10.1.2 Datos cristalográficos del compuesto (2).....	III
Tabla 10.1.3 Datos cristalográficos del compuesto (3).....	IV
Tabla 10.1.4 Datos cristalográficos del compuesto (4).....	VII
Tabla 10.1.5 Datos cristalográficos del compuesto (6).....	VI
Tabla 10.1.6 Datos cristalográficos del compuesto (7).....	VII

## Índice de figuras

Figura 2.2.1 Reacciones de acoplamiento cruzado C-C, C-N y C-S .....	6
Figura 2.3.1 Reacción Suzuki-Miyaura.....	7
Figura 2.3.2 Ciclo Catalítico de la reacción Suzuki-Miyaura.....	8
Figura 2.4.1 Ligantes fluorados.....	10
Figura 2.5.1 Estructura y partes de un compuesto tipo pinza .....	12
Figura 2.6.1 Compuestos pinza tipo SCS con Pd .....	13
Figura 2.6.2 Síntesis de compuesto pinza tipo SCS con Pd.....	14
Figura 3.1.1 Ligantes tioéster.....	16
Figura 3.1.2 Ligantes pinza tioéster .....	16
Figura 3.1.3 Compuesto con Pd de ligantes con azufre .....	17
Figura 3.1.4 Compuesto con Pd de ligantes pinza no-simétricos .....	17
Figura 4.3.1 Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura.....	22
Figura 5.1.1 Síntesis de ligantes tioéster .....	25
Figura 5.2.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(1)</b> .....	29
Figura 5.2.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(1)</b> .....	31
Figura 5.2.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(1)</b> .....	33
Figura 5.2.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(1)</b> .....	34
Figura 5.2.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(1)</b> .....	35
Figura 5.3.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)}] <b>(2)</b> .....	38
Figura 5.3.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)}] <b>(2)</b> .....	40
Figura 5.3.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)}] <b>(2)</b> .....	42
Figura 5.3.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)}] <b>(2)</b> .....	43
Figura 5.3.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)}] <b>(2)</b> .....	44
Figura 5.4.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)}] <b>(3)</b> .....	47
Figura 5.4.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)}] <b>(3)</b> .....	49
Figura 5.4.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)}] <b>(3)</b> .....	51
Figura 5.4.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)}] <b>(3)</b> .....	52
Figura 5.4.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)}] <b>(3)</b> .....	53
Figura 5.5.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(4)</b> ..	57

Figura 5.5.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(4)</b> .....	58
Figura 5.5.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(4)</b> .....	60
Figura 5.5.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(4)</b> .....	61
Figura 5.5.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(4)</b> .....	62
Figura 5.6.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(5)</b> ..	65
Figura 5.6.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(5)</b> .....	67
Figura 5.6.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(5)</b> .....	69
Figura 5.6.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(5)</b> .....	70
Figura 5.6.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.5.7 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )}] <b>(5)</b> .....	71
Figura 5.7.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)}] <b>(6)</b> .....	75
Figura 5.7.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)}] <b>(6)</b> .....	76
Figura 5.7.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - 4-H)}] <b>(6)</b> .....	78
Figura 5.7.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - 4-H)}] <b>(6)</b> .....	79
Figura 5.7.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - 4-H)}] <b>(6)</b> .....	80
Figura 5.8.1 Espectro de IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(7)</b> .....	84
Figura 5.8.2 Espectrometría de Masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(7)</b> .....	85
Figura 5.8.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a.del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(7)</b> .....	87
Figura 5.8.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 285.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(7)</b> .....	88
Figura 5.8.5 Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-(CH <sub>2</sub> Cl)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(7)</b> .....	89
Figura 5.9.1 Espectro IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(8)</b> ....	93
Figura 5.9.2 Espectrometría de masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1- CH <sub>2</sub> - (SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(8)</b> .....	94
Figura 5.9.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a.del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1- CH <sub>2</sub> - (SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(8)</b> .....	96
Figura 5.9.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1- CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(8)</b> .....	97
Figura 5.9.5 Ampliación espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1- CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-3-{CO(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)}] <b>(8)</b> .....	98

Figura 5.10.1 Espectro IR del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(9)</b> .	92
Figura 5.10.2 Espectrometría de masas (FAB <sup>+</sup> ) del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(9)</b> .....	94
Figura 5.10.3 Espectro de RMN <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> , a 300 MHz y t.a.del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(9)</b> .....	96
Figura 5.10.4 Espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(9)</b> .....	97
Figura 5.10.5 Ampliación espectro de RMN <sup>19</sup> F en CDCl <sub>3</sub> , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1-CH <sub>2</sub> -(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-3-{CO(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )}] <b>(9)</b> .....	98
Figura 6.1.1 Estructura de compuestos con Pd(II) .....	109
Figura 6.1.2 Reacción de ligantes tioéster con PdCl <sub>2</sub> .....	109
Figura 6.1.3 Reacción de PdCl <sub>2</sub> en CH <sub>3</sub> CN.....	110
Figura 6.1.4 Reacción con [Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] .....	110
Figura 6.1.5 Reacciones con [Pd(cod)Cl <sub>2</sub> ] y con [Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] .....	111
Figura 6.1.6 Reacciones con [Pd(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] y AgBF <sub>4</sub> .....	111
Figura 6.1.7 Reacciones con el ligante no-simétrico .....	112
Figura 7.1.1 Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizada por PdCl <sub>2</sub> y los ligantes sintetizados .....	114
Figura 7.1.2 Porcentaje de conversión contra parámetro de Hammett.....	110
Figura 8.1.1 Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad de los compuestos <b>(7)</b> , <b>(6)</b> , <b>(4)</b> , <b>(3)</b> , <b>(2)</b> y <b>(1)</b> .....	120
Figura 8.1.2 Dímero formado por interacciones π-π.....	122
Figura 8.1.3 Representación de las interacciones C-H···O, se presentan solo los átomos de hidrógeno que participan en el enlace de hidrógeno .....	122
Figura 8.1.4 Arreglo a través del eje a por la combinación de las interacciones π-π y C- H···O.....	123
Figura 8.1.5 Interacciones C13-F4···π a lo largo del eje b. ....	124
Figura 8.1.6 Interacciones π-π y π <sub>F</sub> -π <sub>F</sub> , los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor .....	125
Figura 8.1.7 Interacción de enlace de hidrógeno C-H···O.....	125
Figura 8.1.8 Arreglo en el plano ab generado por las interacciones C-H···F y C-H···O. Para mejor claridad sólo se representan los átomos de hidrógeno que participan en los enlaces de hidrógeno .....	126
Figura 8.1.9 Interacciones π-π de los sistemas aromáticos presentes en el compuesto <b>(4)</b> .....	127
Figura 8.1.10 Arreglo en cadena por interacciones π-π de los sistemas aromáticos presentes en el compuesto <b>(4)</b> . ....	127
Figura 8.1.11 Interacciones C-H···O y C-H···F. Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.....	128
Figura 8.1.12 Combinación de las interacciones C-H···O y C-H···F para dar un arreglo lineal.....	128
Figura 8.1.13 Interacciones π <sub>F</sub> -π <sub>F</sub> y C-H···π en el compuesto <b>(2)</b> . Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.....	129



Figura 8.1.14 Arreglo formado por las interacciones $\pi_F-\pi_F$ y $C-H\cdots\pi$ , los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.....	129
Figura 8.1.15 Representación del enlace de hidrógeno bifurcado y el arreglo laminar por combinación de las interacciones $C-H\cdots O$ , $\pi_F-\pi_F$ y $C-H\cdots\pi$ encontradas en el compuesto <b>(2)</b> .....	130
Figura 8.1.16 Arreglo lineal formado por combinación de las interacciones $C12-H12\cdots F1$ y $C4-H4\cdots Cl$ . Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad. ....	130
Figura 8.1.17 Representación del enlace de hidrógeno bifurcado presenten en el compuesto <b>(3)</b> .....	131
Figura 8.1.18 Arreglo laminar formado por las interacciones $C-H\cdots O$ y $C-H\cdots F$ . ....	132
Figura 8.1.19 Representación de las interacciones $C-H\cdots\pi$ .....	132
Figura 8.1.20 Arreglo generado por las interacciones $C-H\cdots\pi$ . Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.....	133
Figura 8.1.21 Representación del arreglo en cadena formado por las interacciones de enlace de hidrógeno bifurcado y $\pi_F-\pi_F$ presente en el compuesto <b>(1)</b> .....	134
Figura 8.1.22 Representación de los arreglos dimericos por interacciones $C-H\cdots\pi$ .....	135
Figura 8.1.23 Interacciones $C1-H1\cdots F$ presentes en el compuesto <b>(1)</b> .....	135
Figura 8.1.24 Arreglo lineal formado por interacciones las interacciones $C13-H13\cdots F$ y $C8-H8B\cdots\pi$ .....	136
Figura 8.1.25 Arreglo de dímeros por interacciones $C-H\cdots O$ .....	136
Figura 8.1.26 Arreglo de dímeros por interacciones $C-H\cdots F$ . ....	136
Figura 8.1.27 Representación de dímeros por interacciones $C-H\cdots\pi$ .....	137
Figura 10.2.1 Catálisis asistida por el compuesto <b>(1)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	VIII
Figura 10.2.2 Catálisis asistida por el compuesto <b>(2)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	VIII
Figura 10.2.3 Catálisis asistida por el compuesto <b>(3)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	IX
Figura 10.2.4 Catálisis asistida por el compuesto <b>(4)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	IX
Figura 10.2.5 Catálisis asistida por el compuesto <b>(5)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	X
Figura 10.2.6 Catálisis asistida por el compuesto <b>(6)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	X
Figura 10.2.7 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	XI
Figura 10.2.8 Catálisis asistida por el compuesto <b>(8)</b> en la reacción Suzuki-Miyaura.....	XI
Figura 10.2.9 Efecto de la base $Li_2CO_3$ en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto <b>(7)</b> .....	XII
Figura 10.2.10 Efecto de la base $Na_2CO_3$ en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto <b>(7)</b> .....	XII
Figura 10.2.12 Efecto de la base $K_2CO_3$ en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto <b>(7)</b> .....	XIII
Figura 10.2.12 Efecto de la base $CaCO_3$ en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto <b>(7)</b> .....	XIII
Figura 10.2.13 Efecto de la base DIPEA en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto <b>(7)</b> .....	XIV
Figura 10.2.14 Efecto de la base $Et_3N$ en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto <b>(7)</b> .....	XIV

Figura 10.2.15 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromoanisol.....	XV
Figura 10.2.16 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromotolueno .....	XV
Figura 10.2.17 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromo-1-clorobenceno .....	XVI
Figura 10.2.18 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromobenzaldehído.....	XVI
Figura 10.2.19 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromobenzonitrilo.....	XVII
Figura 10.2.20 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con acetato de 4-bromofenilo .....	XVII
Figura 10.2.21 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromonitrobenzoceno .....	XVIII
Figura 10.2.22 Catálisis asistida por el compuesto <b>(7)</b> en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con bromobenceno .....	XVIII

### Abreviaturas

Å	Amstrong
SR	Bencentiolato fluorado
°	Grados
°C	Grado Celsius
m/z	Relacion masa/carga
eq.	Equivalente
Ar	Arilo
X	Halogenuro
OH <sup>-</sup>	Ion hidroxilo
AcO <sup>-</sup>	Acetato
DIPEA	N,N-Diisopropiletilamina
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina
EI	Impacto Electrónico
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo rápido de Átomos
mmol	Milimol
G	Gramo
DMF	N,N-Dimetilformamida
µL	Microlitro
mL	Mililitro
min.	Minutos
t.a.	Temperatura ambiente
MHz	Megahertz
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
DMSO	Dimetilsulfóxido
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano

cod	1,5-Ciclooctadieno
ppm	Partes por millón
J	Constante de acoplamiento
IR	Infrarrojo
cm	Centímetro
RMN $^1\text{H}$	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN $^{19}\text{F}$	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón
$\delta$	Desplazamiento químico
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program

# **CAPÍTULO 1**

# **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Introducción

Las reacciones de acoplamiento cruzado mediadas por metales de transición han revolucionado la síntesis en química orgánica. Estas reacciones hacen posible la creación de enlaces C-C, habiéndose tornado en procesos primordiales en la síntesis de una gran variedad de productos de interés farmacéutico. Entre las reacciones de acoplamiento cruzado C-C más importantes se encuentran la reacción de Suzuki-Miyaura, Mirozoki-Heck, Stille, Negishi, Sonogashira y Tsuji-Trost.

Dichas reacciones se llevan a cabo mediante un proceso de catálisis homogénea, es decir, el catalizador y el sustrato se encuentran en la misma fase. Por lo tanto, el diseño y el empleo de catalizadores altamente eficientes, estables y fácilmente recuperables resulta necesario para el desarrollo y mejoramiento de las reacciones de acoplamiento cruzado.

Una parte fundamental en el diseño de un catalizador es el ligante ya que, a través de ellos, se pueden modular los efectos estéricos y electrónicos del mismo. En este contexto, sólo en años recientes los ligantes azufrados han demostrado ser adecuados para la modulación de estas propiedades a través de la elección adecuada de sus sustituyentes, siendo esto particularmente cierto para el caso de los bencentiolatos fluorados, lo cual se puede reflejar en el desempeño de esas especies en un proceso catalítico determinado.

Debido a ello, en el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de una serie de ligantes tioéster derivados de bencentiolatos fluorados, así como compuestos no simétricos tipo pinza SCS<sup>1</sup> con los mismos sustituyentes, que se emplean en conjunto con diversos derivados de Pd(II) con el fin de determinar el efecto de cada ligante en procesos de catálisis asistida en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura.

# **CAPÍTULO 2**

# **ANTECEDENTES**

## 2.1 Catálisis Homogénea

La catálisis homogénea ha tenido un impacto continuo y creciente en el mejoramiento y desarrollo de procesos a nivel ciencia básica e industriales. Este desarrollo se ha dado de la mano de los constantes y reciente avances en el área de la química organometálica.

Es importante mencionar que además de la catálisis homogénea existen otros tipos de catálisis: heterogénea, biocatálisis, electrocatálisis y fotocatalisis<sup>1</sup>. En el caso de la catálisis homogénea tanto el sustrato como el catalizador se encuentran en la misma fase, mientras que para la heterogénea se encuentran en fases diferentes. Entre las ventajas que posee la catálisis homogénea frente a la heterogénea se encuentran las siguientes<sup>2</sup>:

Tabla 2.1.1 Catálisis Homogénea y Heterogénea

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
<b>Actividad (relativa al metal contenido)</b>	Alta	Variable
<b>Condiciones de reacción</b>	Suaves	Rigurosas
<b>Selectividad</b>	Alta	Variable
<b>Tiempo de vida del catalizador</b>	Variable	Extensa
<b>Sensibilidad hacia envenenamiento del catalizador</b>	Baja	Alta
<b>Problemas de difusión</b>	Ninguno	Pueden ser importantes
<b>Reciclaje del catalizador</b>	Costoso	No necesario
<b>Variabilidad de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador</b>	Posible	Imposible

<sup>1</sup> Beller, M., *Chemie Ingenieur Technik*, 2006, 78, 1061.

<sup>2</sup> Hermann, W. A., Cornils, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1048.



En la tabla anterior se puede observar que en la catálisis homogénea se tiene la posibilidad de diseñar y sintetizar catalizadores donde sus características estéricas y electrónicas sean variables de manera en que se pueda mejorar su actividad catalítica. De la misma manera es necesario que dichos compuestos sean fácilmente separables de forma que los costos de separación sean los mínimos y el catalizador se puede reciclar, y por lo tanto volverse a emplear.

El uso de catalizadores obedece a la necesidad de realizar procesos de síntesis que requieran de menor gasto de energía. La función de un catalizador reside en disminuir la energía de activación de la reacción en la cual interviene sin sufrir cambios de estructura al término de dicha reacción. El empleo de catalizadores se ha popularizado hoy en día ya que reducen costos de producción y su uso forma parte de los principios establecidos por la química verde<sup>3</sup>.

Actualmente, entre las aplicaciones más relevantes de la catálisis homogénea se encuentran las reacciones de acoplamiento cruzado C-C.

## 2.2 Reacciones de acoplamiento cruzado C-C

Las reacciones de acoplamiento cruzado C-C han adquirido gran importancia en química orgánica. Debido a esto, los descubridores de algunos de estos procesos fueron galardonados con el premio nobel de Química (Richard Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki en el 2010<sup>4</sup>).

Entre las reacciones de acoplamiento cruzado C-C más importantes se encuentran: Suzuki-Miyura, Mirozoki-Heck, Sonogashira, Stille, Negishi y Tsuji-Trost<sup>4</sup>. Estas reacciones emplearon sales de paladio convencionales como PdCl<sub>2</sub> y [Pd(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>] como catalizadores. Posteriormente, se sintetizaron catalizadores que incluyeran en su estructura un ligante orgánico con Pd(II) como centro metálico de forma que el ligante permitiera variar las propiedades

---

<sup>3</sup> Anastas, P. T., Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998, 30.

<sup>4</sup> Colacot, T. J., Snieckus V., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 5062.

electrónicas y estéricas del catalizador. La combinación de Pd(II) con estos nuevos ligantes ha hecho posible otras reacciones de acoplamiento cruzado de alta relevancia industrial como los acoplamientos C-N y C-S.

A continuación se muestra un esquema de las reacciones de acoplamiento cruzado más comunes:

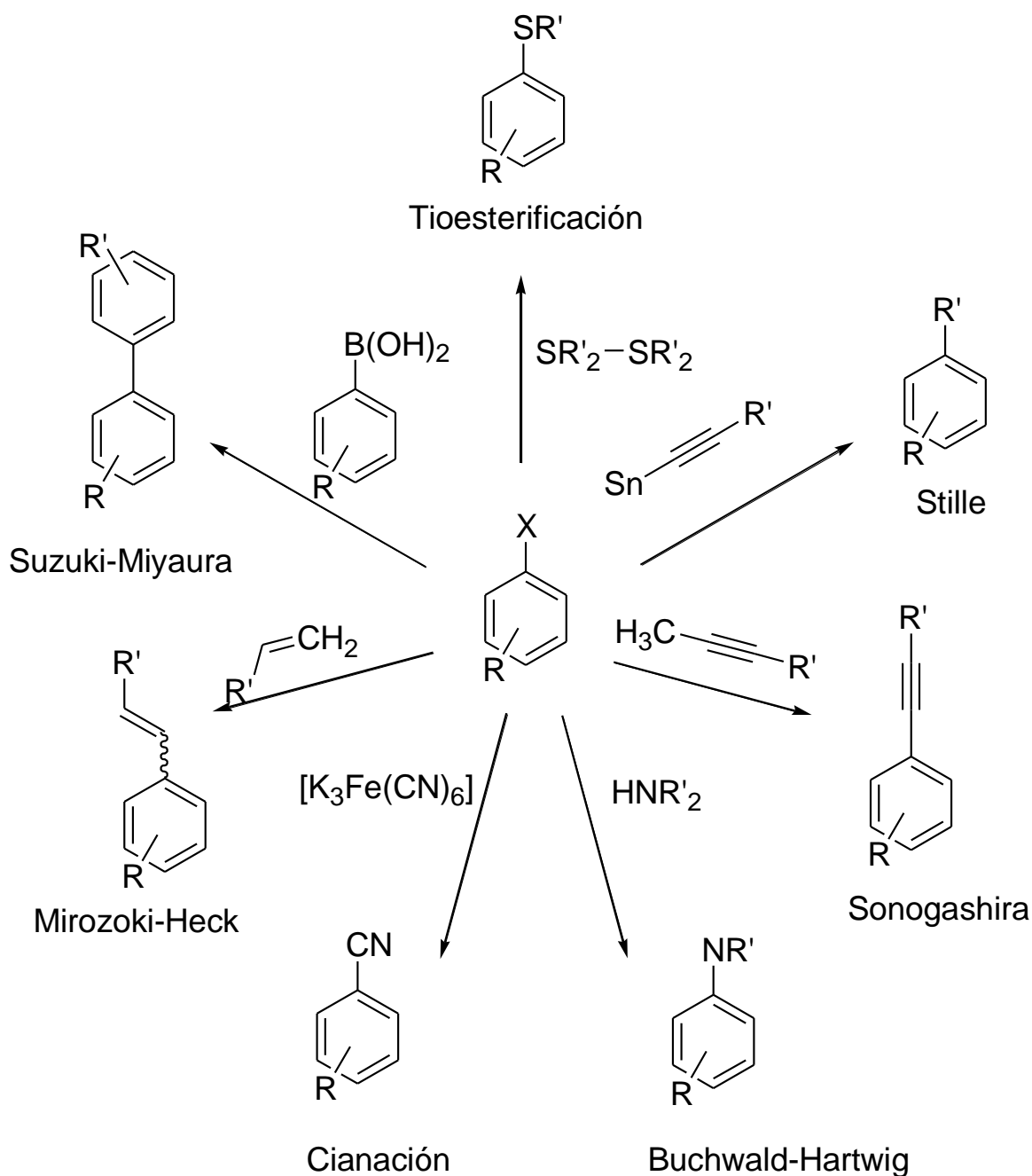


Figura 2.2.1 Reacciones de acoplamiento cruzado C-C, C-N y C-S

## 2.3 Reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura<sup>6</sup> logra el acoplamiento de un ácido aril o vinil borónico, ésteres de ácidos borónicos o alquilboranos con halogenuros arílicos u olefínicos o triflatos, empleando paladio como catalizador (Figura 2.3.1). En esta reacción se obtienen olefinas conjugadas, estirenos y bifenilos<sup>7</sup>; además es altamente selectiva para enlaces carbono-halógeno<sup>8</sup>. Esta reacción presenta una serie de ventajas, entre ellas, que los reactivos organoborónicos son de baja toxicidad, estables al aire y al agua, por lo tanto su almacenaje y su manipulación es sencilla; así como las condiciones suaves requeridas para la reacción y la facilidad de retirar los subproductos.

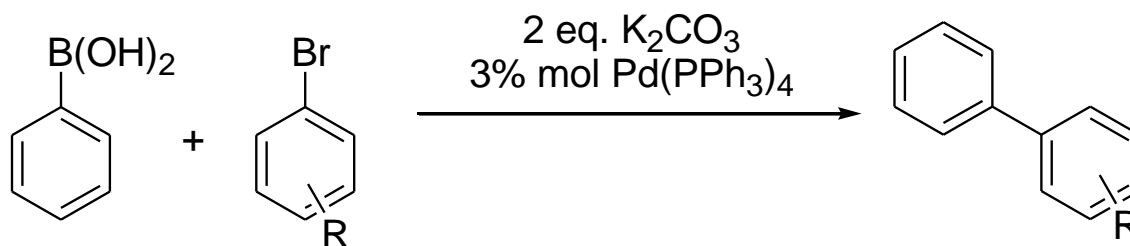


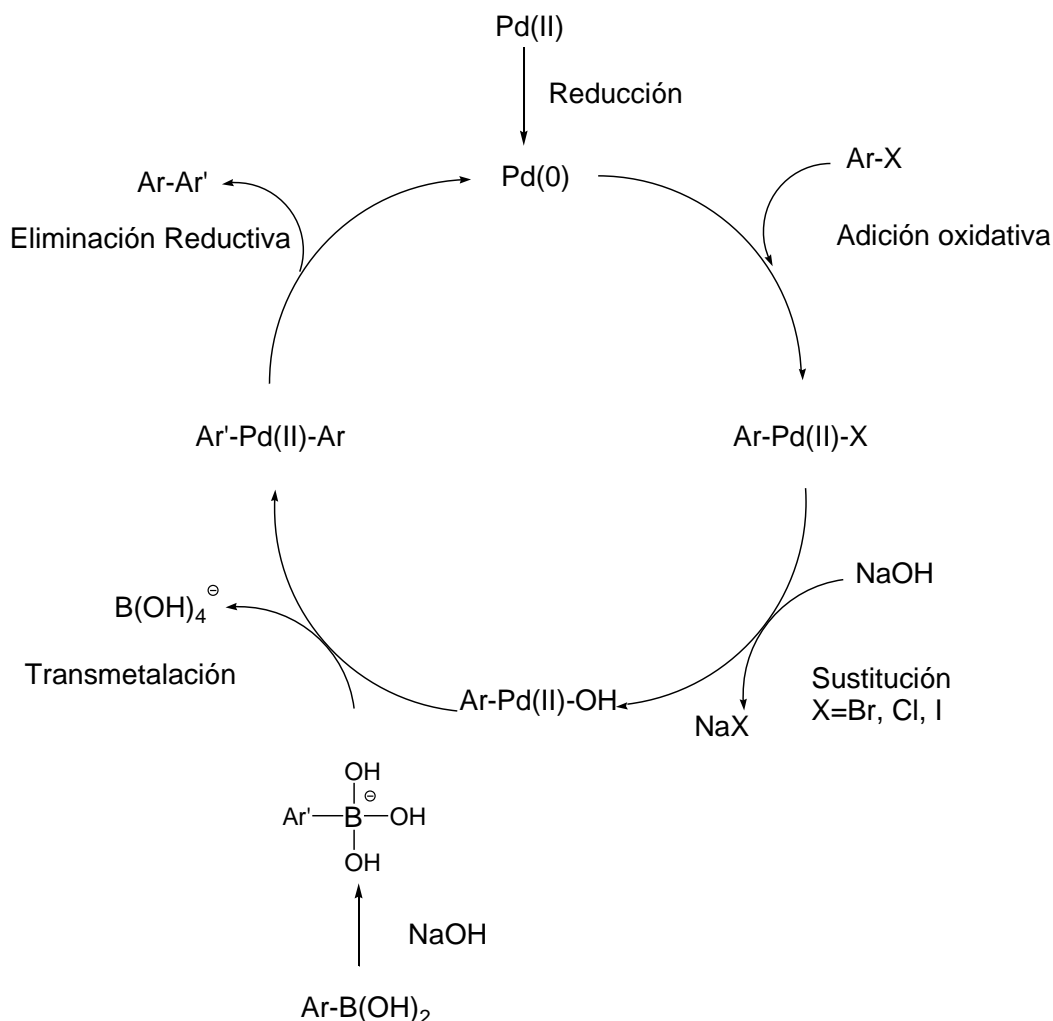
Figura 2.3.1 Reacción Suzuki Miyaura

<sup>6</sup> Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 245.

<sup>7</sup> Suzuki A., Diederich, F., Stang, P.J., In *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Eds. Wiley-VHC, New York, **1998**, 49.

<sup>8</sup> Solano-Prado, M. A., Estudiante-Negrete, F., Morales-Morales, D.; *Polyhedron*, **2010**, 29, 592.

El ciclo catalítico de la reacción de Suzuki- Miyaura se puede representar con el siguiente esquema:



**Figura 2.3.2 Ciclo Catalítico de la reacción Suzuki-Miyaura**

En la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki Miyura se han probado distintas bases orgánicas e inorgánicas, una variedad de disolventes (MeOH, Dioxano, THF, tolueno, DMF), así como catalizadores y diferentes tiempos de reacción que varían de minutos hasta días. Todas estas variables dependen fuertemente del sustrato empleado.

Por otro lado, los reactivos electrófilos utilizados en las reacciones de acoplamiento son los halogenuros o triflatos de arilo, en estos casos se ha observado que la reactividad decrece en el siguiente orden:  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ; en el caso

del F la energía de activación es muy alta por lo cual no se considera para estas reacciones. Por otro lado, los ioduros resultan muy fáciles de activar, pero a menudo presentan multiacoplamiento, por lo cual los bromuros de arilo son la opción empleada debido a su costo, disponibilidad y eficiencia en la reacción.

Por todo lo anterior las reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura han adquirido gran importancia como herramientas fundamentales en la industria farmacéutica y de productos naturales <sup>10</sup>.

## 2.4 Ligantes con azufre

Los complejos que contienen azufre no han sido ampliamente utilizados en catálisis debido en parte a que se asumía que el azufre envenenaba el catalizador, ya que forma un enlace M-S muy fuerte que impide continuar un ciclo catalítico. Sin embargo, se han obtenido complejos metálicos con azufre en su estructura capaces de llevar a cabo de manera eficiente procesos catalíticos como la reacción de Mirozoki-Heck, e hidroformilación, etc<sup>11</sup>.

Los ligantes azufrados estéricamente impedidos han tenido un papel preponderante en las últimas dos décadas debido a la importancia de algunos de sus derivados con biometales como modelos de algunos sitios activos de metaloproteínas<sup>12</sup>. Entre los compuestos azufrados de elección se encuentran los bencetiolatos fluorados que han adquirido gran importancia debido a sus características estructurales que permiten estabilizar geometrías y estados de oxidación inusuales, así como promover la presencia y formación de interacciones intra e intermoleculares.<sup>13</sup>

---

<sup>10</sup> Kotha, S., Lahiri, K., Kashinath, D., *Tetrahedron*, **2002**, 48, 9633.

<sup>11</sup> Veáse a) Bayon, J. C., Claver, C., Masdeu-Bultó, A. M., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193, 73; b) Dilworth, J.R., Morales, D., Zheng, Y., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3007; c) Bergbreiter, D.E., Osburn, P.L., Liu, Y. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9531; d) Gruber, A. S., Zim, D., Ebelling, G., Monteiro, A. L., Dupont, J., *Org. Lett.* **2000**, 2, 1287; e) Morales-Morales, D., Redón, R., Zheng, R., Dilworth, J.R., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 328, 39.

<sup>12</sup> Dilworth, J.R., Hu, J., *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, 40, 411.

<sup>13</sup> a) Torrens, H., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 331; b) Morales-Morales, D., Zheng, Y., Dilworth, J.R., Redón, R., Torrens, H., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 37, 314.

Los átomos de flúor añadidos a la estructura de los ligantes son una poderosa herramienta en la modulación de sus propiedades químicas y físicas, que pueden ser modificadas, de tal manera que sus características estéricas y electrónicas pueden ser reguladas cambiando la sustitución de los átomos de flúor en el anillo aromático<sup>14</sup> (Figura 2.4.1). El efecto inductivo de los átomos de flúor del ligante y el impedimento estérico permiten que se formen enlaces M-S más débiles que en los ligantes no fluorados<sup>15</sup>, de tal forma que estos ligantes pueden ser adecuados para su uso en las reacciones catalíticas antes mencionadas. De igual forma estos compuestos han demostrado tener estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y a los medios ácidos<sup>16</sup>.

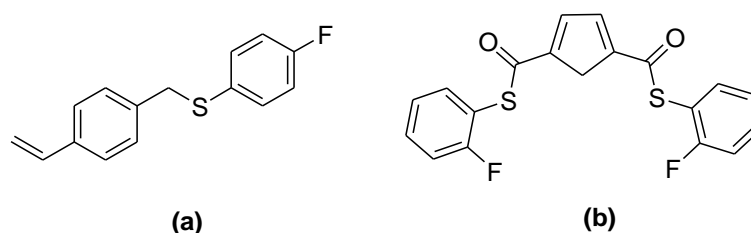


Figura 2.4.1 Ligantes fluorados

## 2.5 Compuestos tipo pinza

Fueron reportados por primera vez por Moulton y Shaw<sup>17</sup> en 1976 y a lo largo de los años. El continuo desarrollo de la química de estos compuestos ha revelado una amplia variedad de aplicaciones como sensores químicos<sup>18</sup>, catalizadores en la activación de enlaces muy fuertes<sup>19</sup>, en la construcción de dendrímeros<sup>20</sup> y en la síntesis de complejos de interés farmacéutico<sup>21</sup>. Tienen una estructura que

<sup>14</sup> a) Guerra-García, J.J., *Catálisis asistida por ligantes tipo pinza S-S-S derivados del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno: el caso de la reacción de Suzuki-Miyaura*, tesis de licenciatura, **2010**. b) Conelly-Espinoza, P.E., *Estudio de la reactividad de ligantes tioéter fluorados del tipo [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH=CH<sub>2</sub>)-4-(CH<sub>2</sub>SR)] frente a derivados de metales del grupo del platino y su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado*, tesis Maestría en Ciencias Químicas, **2011**.

<sup>15</sup> Felk, U., van Eldik, R., *Organometallics*, **2000**, 19, 3535.

<sup>16</sup> Ghosh C.K., Hoyano, J.K., Krentz R., Graham W. A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5480.

<sup>17</sup> Moulton, C.J.; Shaw, B.L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1020

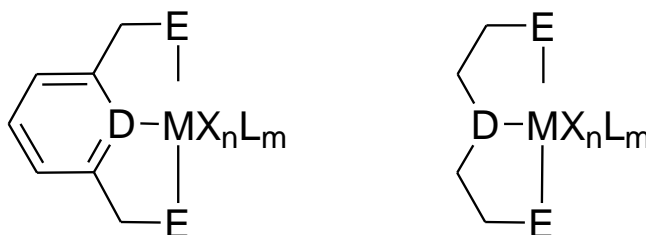
<sup>18</sup> Albrecht, M.; Lutz, M.; Spek, A.L., van Koten, G., *Nature*, **2000**, 406, 970

<sup>19</sup> Serrano-Becerra, J.M.; Morales-Morales, D., *Curr. Org. Synth.*, **2009**, 6, 169

<sup>20</sup> Davies, P. J., Grove, D.M., van Koten, G., *Organometallics*, **1997**, 16, 800

<sup>21</sup> Tulloch, A.A.D., Danopoulos, A.A., Winston, S., Keinhenz, S., Eastham, G.J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4499

puede ser aromática o alifática (Figura 2.5.1) en la cual existe un átomo donador (D) central con carga negativa, monoaniónico en caso de ser carbono (el caso más frecuente), o N con un par de electrones libres, que es capaz de formar un enlace  $\sigma$  con el centro metálico. El átomo donador tiene dos cadenas posicionadas en conformación *trans*, generalmente alifáticas, con un grupo donador que se une dativamente al metal formando una pinza que sujeta al metal en sus brazos. Este efecto quelato se debe a la formación de dos metalociclos de cinco o seis átomos. Hoy en día los ligantes tipo pinza se han modificado para incluir una gran cantidad de grupos donadores. De igual forma se pueden modificar estas especies para ser ancladas a soportes sólidos<sup>22</sup>, funcionalizarlas para obtener estructuras dendriméricas e incluir motivos quirales que hacen posible la síntesis de sistemas enantioméricamente puros, empleados en síntesis asimétrica y catálisis enantioselectiva<sup>23</sup>. Las estructuras aromáticas y alifáticas permiten geometrías muy variadas e incluso ambientes atípicos para el átomo metálico central<sup>24</sup>, haciendo posible estados de oxidación poco comunes<sup>25</sup>. Asimismo, la adición de metales en la cavidad de los ligantes ofrece una química diversa de acuerdo con el metal seleccionado.



**Figura 2.5.1 Estructura general de los compuestos tipo pinza**

Estos compuestos se han empleado de manera exitosa en reacciones de acoplamiento cruzado C-C como Suzuki-Miyaura, Stille, Negishi, Mirozoki-Heck, Sonogashira y Tsuji-Trost.

<sup>22</sup> Weck, M., *Polym. Int.* **2007**, 56, 453.

<sup>23</sup> Motoyama, Y., Nishiyama, Y., *Synlett*, **2003**, 1883.

<sup>24</sup> Pelczar, E.M., Emerge, T.J., Krogh-Jespersen, K., Goldman, A.S., *Organometallics*. **2008**, 27, 5759.

<sup>25</sup> Doherty, S., Knight, J.G., Rath, R.K., Clegg, W., Harrington, W., Newmann, C.R., Campbell R., Amin, H., *Organometallics*, **2005**, 24, 2633.

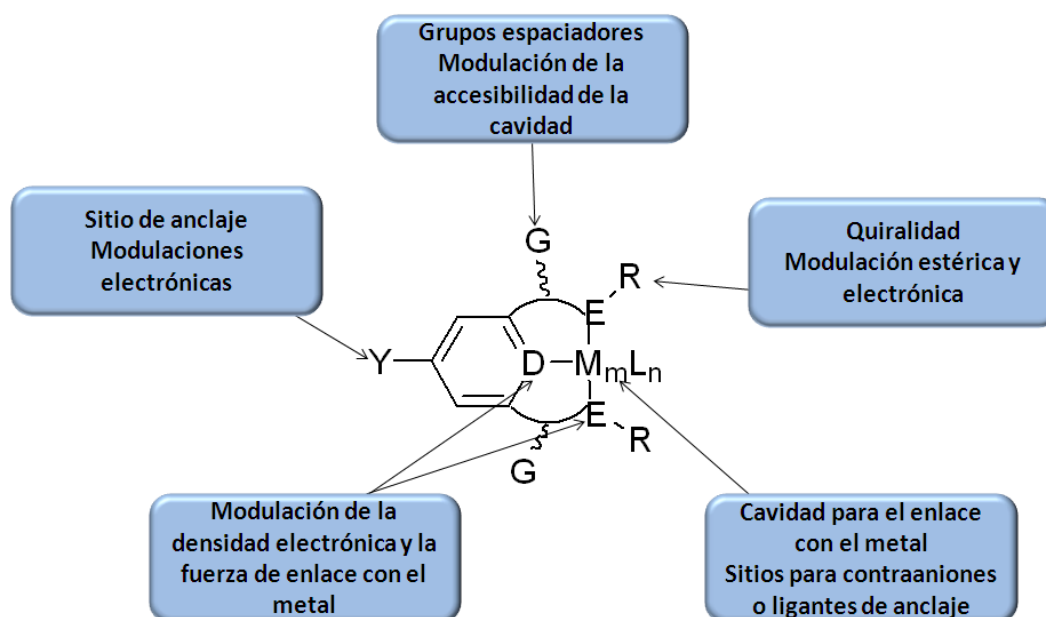


Figura 2.5.2 Estructura y partes de un compuesto tipo pinza

La naturaleza de los átomos E y D confieren su denominación a los compuestos, por ejemplo, en el caso donde  $D=C$  y  $E=S$ , se les llama compuesto tipo pinza SCS.

Para el grupo D se tiene generalmente átomos de carbono o nitrógeno, en la posición *orto* se tienen varias sustituciones como podrían ser grupos OH, CHR,  $CH_2$ ,  $CH_2O$ ,  $C=O(NR)$ , entre otros; para Y se tiene H, grupos electrodonadores o grupos electroattractores y como M se tiene de manera común Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe y Ru, aunque hoy en día se conocen compuestos tipo pinza para la mayoría de los metales de transición.

Por estas razones, hoy en día los ligantes y compuestos tipo pinza de varios elementos son conocidos y estudiados, sobre todo aquéllos simétricos, por su sencilla elaboración<sup>26</sup>. Sin embargo, el número de complejos con ligantes no simétricos es limitado en comparación a sus análogos simétricos. Esto se debe

<sup>26</sup> Naghipour, A., Ghasem, Z.H., Morales-Morales, D., Serrano-Becerra, J.M., Jensen, C.M., *Polyhedron*, **2008**, 27, 1947.

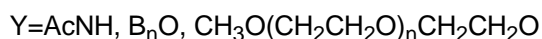
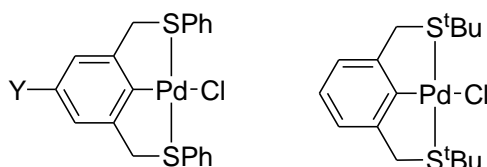


en parte a que su síntesis es laboriosa y requiere de una serie de pasos de síntesis para introducir los distintos grupos o donadores. Asimismo, los complejos con ligantes no-simétricos han demostrado mayor reactividad y propiedades como la hemilabilidad.<sup>27</sup>

## 2.6 Ligantes tipo pinza SCS

Los compuestos tipo pinza SCS que contienen Pd(II) como centro metálico han demostrado ser útiles como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-C<sup>28</sup>. Fueron sintetizados y su química estudiada en 1980 por Shaw y colaboradores<sup>29</sup>, y han sido utilizados por Reinhoudt y colaboradores en la síntesis de metalodendrimeros<sup>30</sup>.

Por otro lado D.E. Bergbreiter y colaboradores llevaron a cabo la síntesis en altos rendimientos de compuesto tipo pinza SCS simétricos [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-Y-2,6-(CH<sub>2</sub>SPh)<sub>2</sub>]<sup>31</sup> y se evaluó su actividad catalítica en la reacción de Mirozoki-Heck. Estos catalizadores pueden ser reciclados y soportados a través del sustituyente y por su robustez empleados para su uso en catálisis heterogénea. De igual forma, Dupont reporta alta actividad catalítica en la reacción del compuesto [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(CH<sub>2</sub>S<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}Cl]<sup>32</sup> en acoplamientos tipo Heck. (Figura 2.6.1)



**Figura 2.6.1 Compuestos pinza tipo SCS con Pd**

<sup>27</sup> Serrano-Becerra, J.M., Hernandez-Ortega, S., Morales-Morales, D., *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1306.

<sup>28</sup> a) Bergbreiter, D.E., Osburn, P.L., Liu, Y.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9531 b) Orgo, S., Takebe, Y., Uehara, V., Yamazaki, T., Nakai, H., Watanabe, Y., Fukuzumi, S., *Organometallics*, **2006**, 25, 331.

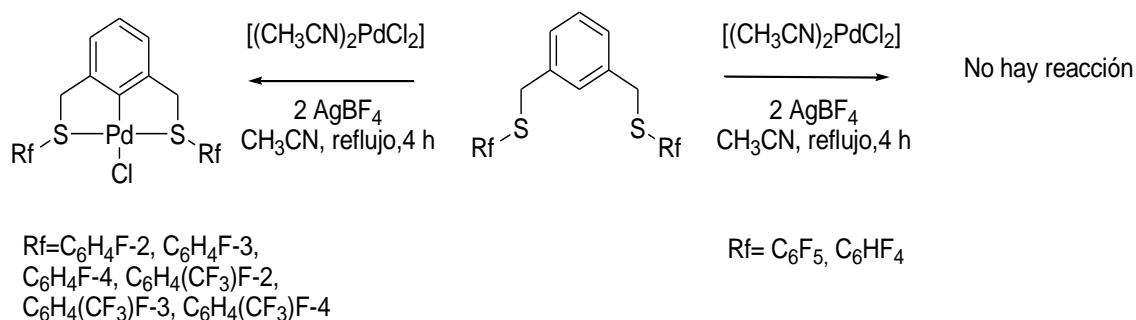
<sup>29</sup> Errington J., Mc Donald W.S., Shaw B. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 2312.

<sup>30</sup> Huck W.T. S., van Veggel, F.C.J.M., Kropman B. L., Blank D. M. A., Keim E.G., Smithers M.M.A., Reinhoudt D.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8293.

<sup>31</sup> Bergbreiter, D.E., Osburn, P.L., Liu, Y. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9531.

<sup>32</sup> Gruber, A.S., Zim, D., Ebeling, G., Monteiro, A.L., Dupont, J., *Org. Lett.* **2000**, 2, 1287.

Recientemente se sintetizaron una serie de compuestos tipo pinza SCS simétricos con anillos aromáticos fluorados como sustituyentes en S que mostraron ser catalíticamente activos empleando microondas y calentamiento térmico<sup>33</sup>. Como en cualquier otro compuesto tipo pinza, con la estructura del ligante se puede variar las propiedades electrónicas y estéricas de dicho compuesto. Torrens y colaboradores han estudiado la influencia del número de átomos de flúor como sustituyentes en un anillo aromático unido al átomo de azufre (Figura 2.6.2).



**Figura 2.6.2 Síntesis de compuesto pinza tipo SCS con Pd**

A partir de las síntesis realizadas se puede observar que los ligantes pinza SCS pueden ser preparados con sustituyentes aromáticos fluorados. Sin embargo, sólo para aquéllos con un átomo de flúor en el anillo o bien con el sustituyente  $\text{CF}_3$  fue posible llevar a cabo la metalación con Pd(II). Mientras que cuando se tiene un número mayor de átomos de flúor en el anillo la coordinación del S con el Pd se vuelve muy débil lo que impide la metalación<sup>34</sup>. Por lo tanto resulta interesante sintetizar los análogos no-simétricos de estos compuestos con el propósito de observar si es posible la metalación variando las propiedades electrónicas de los sustituyentes.

<sup>33</sup> Curran, D.P., Fischer, K., Moura-Letts, G., *Synlett*, **2004**, 8, 1379

<sup>34</sup> Cervantes, R., Castillejos, S., Loeb, S. J., Ortiz-Frade, L., Tiburcio, J., Torrens, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1076

# **CAPÍTULO 3**

## **OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

### 3.1 Objetivos

- Sintetizar y caracterizar la serie de ligantes tioéster  $[C_4H_6-1-(CH_2Cl)-3-\{CO(SR)\}]$  con estructura general:

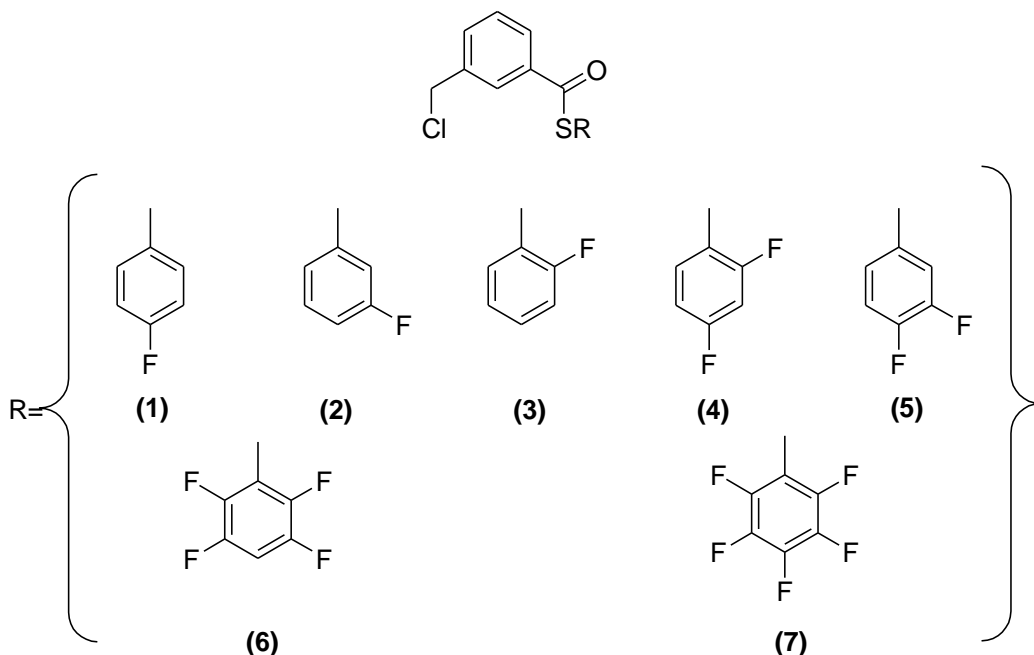


Figura 3.1.1 Ligantes tioéster

- Sintetizar y caracterizar dos ligantes tipo pinza no-simétricos con estructura general:

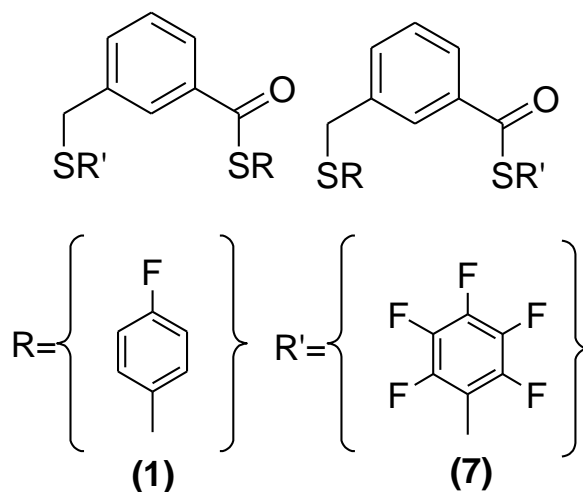
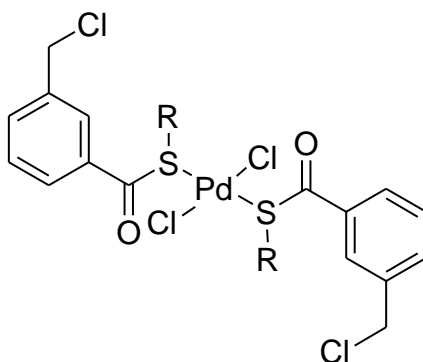


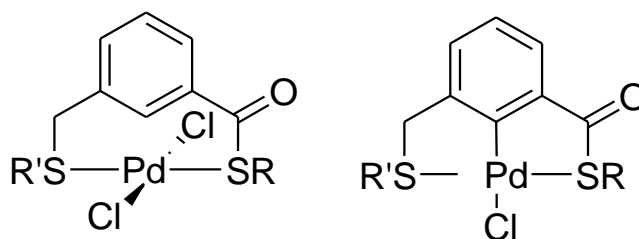
Figura 3.1.2 Ligantes pinza tioéster

- Sintetizar una serie de compuestos de coordinación de Pd (II) con los ligantes tioéster sintetizados con la estructura general:



**Figura 3.1.3 Compuestos con Pd(II) de ligantes con azufre**

- Explorar la reactividad de los ligante no-simétricos tipo pinza SCS<sup>1</sup>. Frente a diversas materias primas de Pd(II).



**Figura 3.1.4 Compuesto con Pd(II) de ligantes pinza no-simétricos**

- Llevar a cabo la catálisis asistida por los ligantes tioéster con PdCl<sub>2</sub> en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura.

## 3.2 Hipótesis

- Los ligantes tioéster podrán ser sintetizados a partir de cloruro de 3-clorometil benzoilo y los correspondientes bencenotiolatos fluorados de plomo a través de reacciones de metátesis.
- Los ligantes sintetizados promoverán la actividad catalítica de los compuestos de Pd(II) en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, y este variará debido al efecto de los diferentes sustituyentes fluorados.
- Se observará una tendencia en el porcentaje de conversión en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura de acuerdo con el parámetro de Hammett donde los bromobencenos con sustituyentes más electroattractores tendrán mayor porcentaje de conversión.

# **CAPÍTULO 4**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## 4.1 Reactivos e instrumentación

En el presente capítulo se describirán los reactivos e instrumentos utilizados en la síntesis y caracterización de los compuestos.

Los disolventes utilizados (acetonitrilo, etanol, tolueno, diclorometano, N,N-dimetilformamida) para las reacciones de síntesis de los ligantes, así como para la recristalización y las pruebas catalíticas, fueron adquiridos de J.Baker® y Analytika®. Los disolventes deuterados empleados ( $\text{CDCl}_3$ , Acetona- $\text{d}_6$  y  $\text{DMSO-d}_6$ ) fueron marca Aldrich®. El cloruro de 3-clorometilbenzoilo fue adquirido de Aldrich®. Los reactivos empleados en la evaluación catalítica de las reacciones de Suzuki-Miyaura ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , DIPEA,  $\text{Et}_3\text{N}$ , ácido fenilborónico, bromobenceno, 4-clorobromobenceno, 4-nitrobromobenceno, 4-bromoanilina, 4-bromotolueno, 4-bromofenol, 4-bromoacetonitrilo, 4-bromoanisol, 4-bromoacetofenona, 4-bromoaldehído) fueron adquiridos de Aldrich® y Fluka®.

Las sales de plomo de los bencentiolatos fueron sintetizados de acuerdo a la literatura.

Las reacciones de síntesis de ligantes se realizaron en atmósfera abierta.

Los puntos de fusión se determinaron empleando un equipo para tubos capilares MEL-TEMP, con un termómetro marca Brannan de inmersión total de  $-10^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  y se reportan sin corrección.

La Espectrometría de Masas  $\text{FAB}^+$  se realizó en un equipo JEOL JMS-SX 102<sup>a</sup>.

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27 en pastilla de KBr.

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear se realizaron en un equipo Bruker Advance a 300 MHz para  $^1\text{H}$ , 282.74 MHz para  $^{19}\text{F}$  y 75 MHz para  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Los estudios de Análisis Elemental se realizaron en un analizador elemental External Analytical Inc. CE 440.

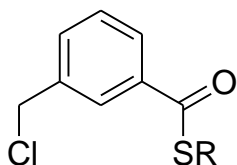
Los experimentos de Difracción de Rayos X se realizaron en un equipo Bruker SMART APEX.

Los análisis de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas de las muestras de catálisis se llevaron a cabo en un equipo Agilent GC-MS 5975C.



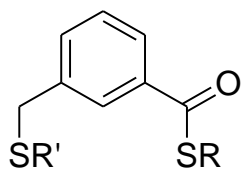
## 4.2 Síntesis de ligantes tioéster

### 4.2.1 Síntesis de ligantes [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SR)}]



Todos los ligantes de este tipo se sintetizaron utilizando el mismo procedimiento. De manera representativa se presenta la síntesis del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)}] (**7**): En un matraz Erlenmeyer se pusieron 0.500 g (0.826 mmol) de [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Se agregaron 30 mL de acetonitrilo y finalmente se añadió 0.24 mL (1.652 mmol) de cloruro de 3-clorometilbenzoilo. La mezcla de reacción resultante se puso en agitación a temperatura ambiente por 5 horas. Al cabo de este tiempo, se filtró al vacío a través de Celita® para eliminar el PbCl<sub>2</sub> formado. Esta disolución se concentró bajo vacío con un rotavapor, obteniéndose un aceite de color amarillo tenue, al cual se le añadió etanol para precipitar el ligante, producto que fue filtrado nuevamente al vacío para dar lugar a 0.582 g del compuesto (**7**), obteniéndose un rendimiento de 76% con base en el cloruro de 3-clorometilbenzoilo.

### 4.2.2 Síntesis de ligantes pinza no simétricos



De la misma forma los ligantes (**8**) y (**9**) fueron obtenidos a partir del mismo procedimiento experimental. De manera representativa se describe la síntesis del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>-F<sub>5</sub>)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)}]. Se colocaron 0.500 g (1.082 mmol) de [Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)<sub>2</sub>] en un matraz bola de 150 mL al cual posteriormente se añaden 0.31 mL (2,164 mmol) de cloruro de 3-clorometil benzoilo. Esta mezcla se pone a reflujo en agitación por 5 horas, al cabo de este tiempo se suspende la agitación y se agregan 0.655 g (1.082 mmol) de [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. La mezcla se deja refluir por 3 días. La mezcla resultante se filtra al vacío y posteriormente sobre Celita® y la disolución obtenida se evaporó al vacío en rotavapor, dando lugar a un aceite amarillo, se le añadió etanol frío para precipitar el ligante que se filtra al vacío para dar lugar a 0.471 g del compuesto (**8**), obteniéndose un rendimiento del 49% con base en el cloruro de 3-clorometilbenzoilo.

### 4.3 Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura

Para la reacción de Suzuki- Miyaura se realizó un experimento de catálisis con calentamiento térmico convencional conteniendo 0,1% mol de PdCl<sub>2</sub> como catalizador. Primeramente se evaluó la actividad catalítica de cada uno de los ligantes obtenidos al 0,1% mol, posteriormente se escogió aquél que produjo el mejor rendimiento y se realizaron pruebas con distintas bases. Una vez elegida la base con mayores porcentajes de conversión se realizaron pruebas con bromobenceno y distintos bromobencenos con sustituyentes diferentes en la posición *para*. Las reacciones de Suzuki-Miyaura realizadas se pueden representar de la manera siguiente:

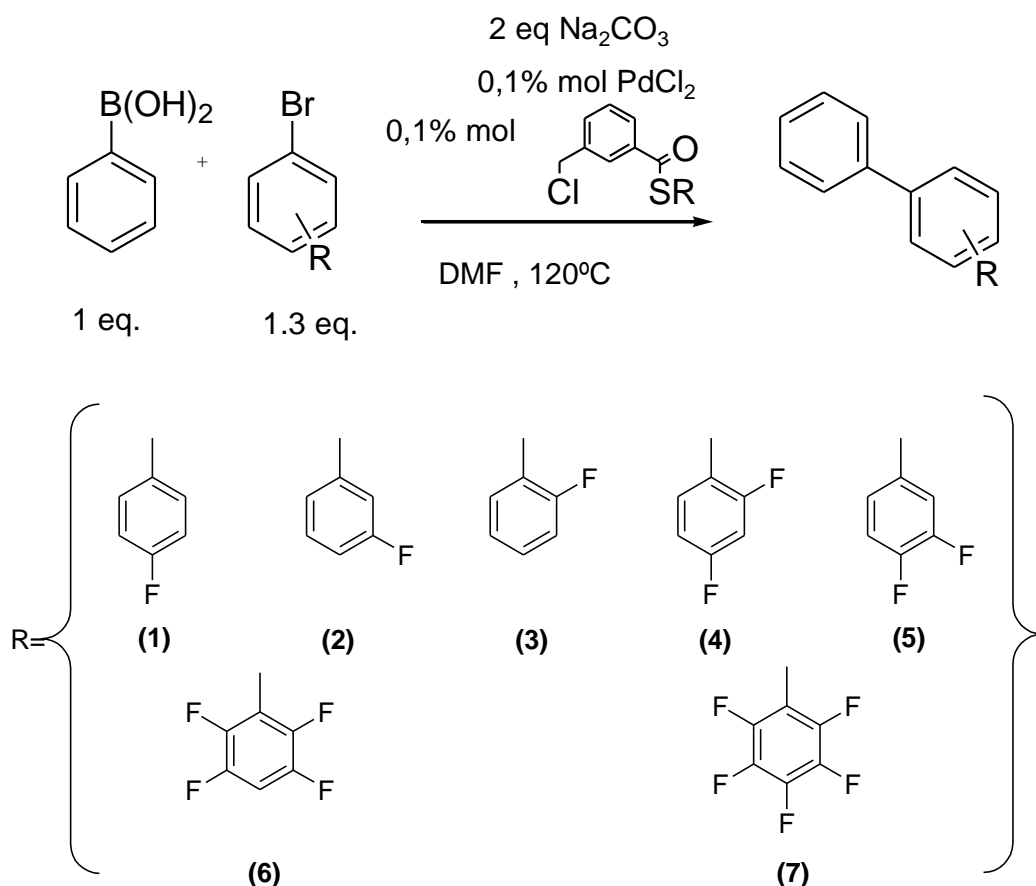


Figura 4.3.1 Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura

De manera representativa se describe la reacción realizada empleando el sistema catalítico ligante **(7)**, PdCl<sub>2</sub> como catalizador, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base, bromobenceno y ácido fenilborónico en DMF.

En un tubo schlenk se pusieron 0.003 g (0.01692 mmol) de PdCl<sub>2</sub>, se añadieron 0.0119 g (0,03384 mmol) de ligante **(7)**. Se colocaron 2,682 g (0,02199 mol) de ácido borónico, 1.778 mL (0.01692 mol) de bromobenceno, 3.587 g (0.03384 mol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base y 5 mL de dimetilformamida (DMF) como disolvente. Los tubos no deben tener residuos sólidos en las paredes ni líquidos en la parte superior. Se cerraron perfectamente de forma que no pueda haber fugas y se sumergió en un baño de aceite de silicón a 120°C por 8 horas. Al cabo de este tiempo el tubo es retirado del baño y se deja a que alcance la temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se añaden 5 mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y se agitó para realizar una extracción del bromobenceno y del bifenilo esperado como producto. Se toma una alícuota del sobrenadante, correspondiente al diclorometano, y se filtra a través de Celita®. Esta disolución es analizada por cromatografía de gases acoplado a masas, inyectando 1µL de la muestra empleando como temperatura inicial 60 °C utilizando una rampa de 13.6°/min. El tiempo de elución del producto de interés bifenilo es 10,69 min. La temperatura final se programó a 260 °C.

**CAPÍTULO 5**  
**RESULTADOS:**  
**SÍNTESIS Y**  
**CARACTERIZACIÓN DE**  
**LIGANTES**

## 5.1 Resultados y Discusión

La síntesis de los ligantes  $[C_6H_4-1-(CH_2Cl)-3-\{CO(SR)\}]$ , se muestra de manera esquemática en la Figura 5.1.1.

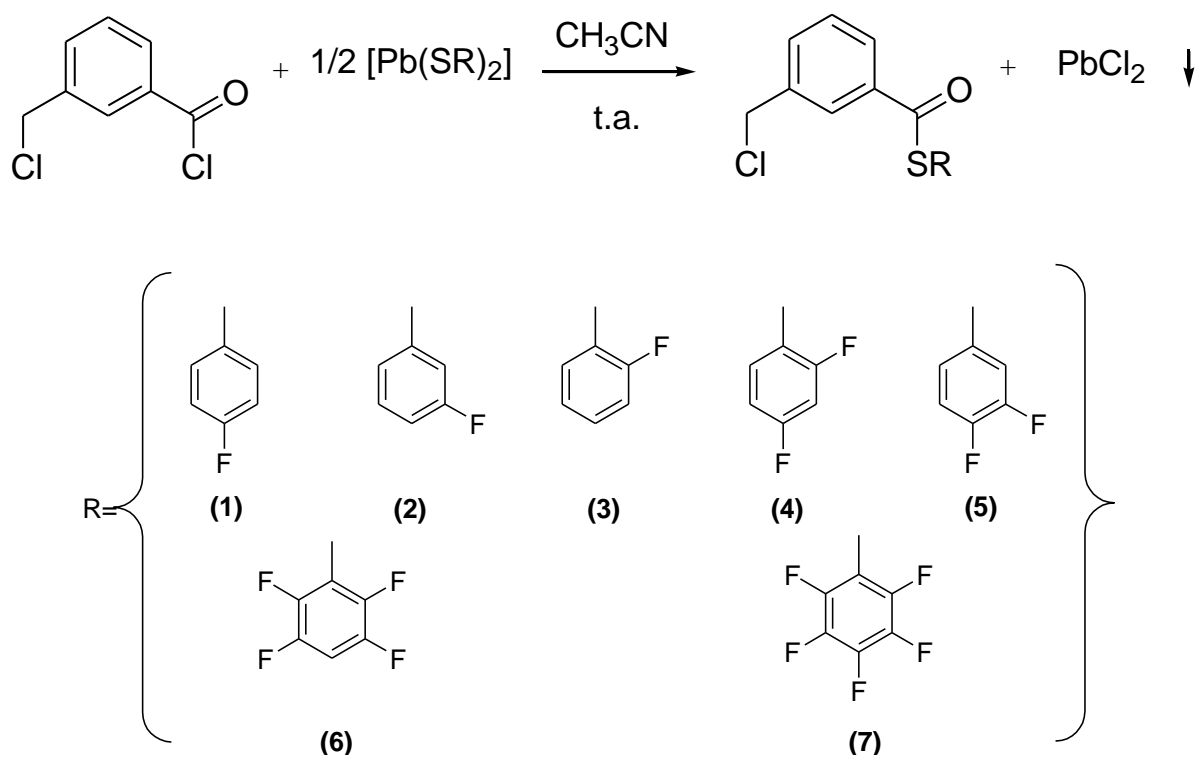


Figura 5.1.1 Síntesis de ligantes tioéster

La síntesis de los ligantes tioéster tipo pinza no-simétricos se realizó de la siguiente manera:

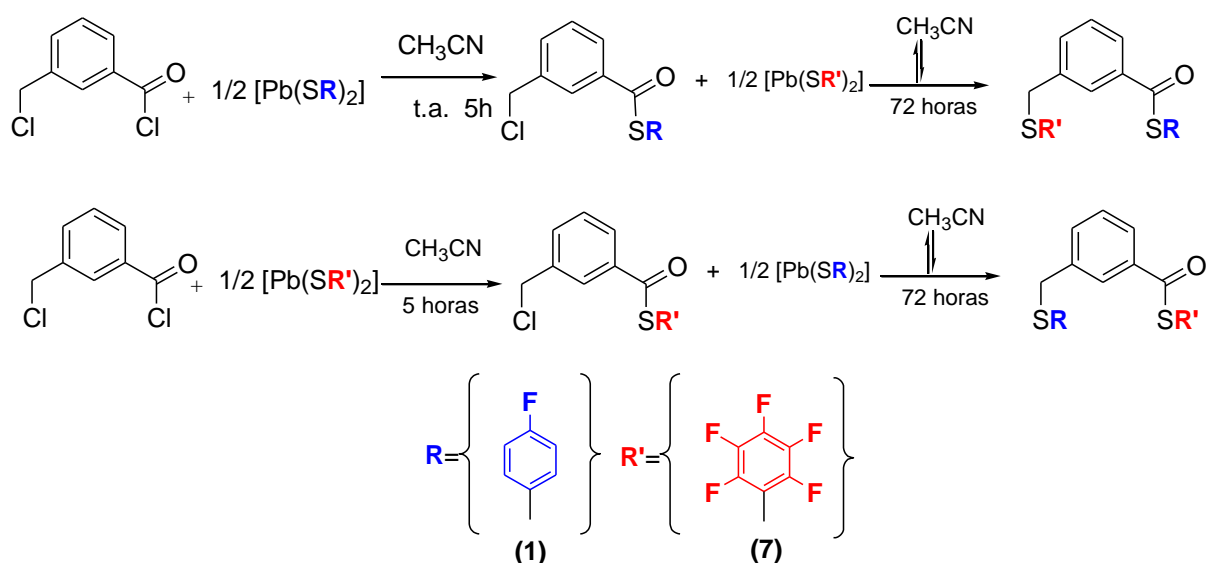
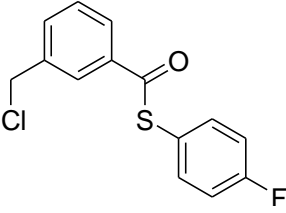
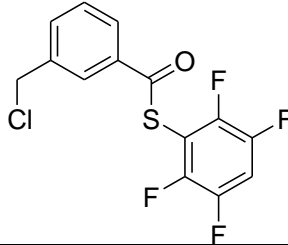
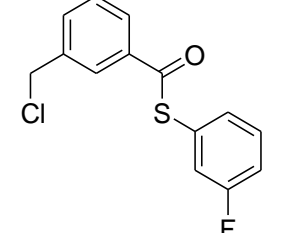
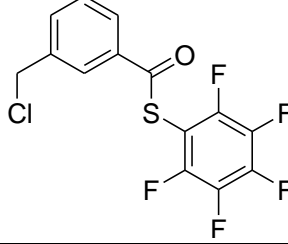
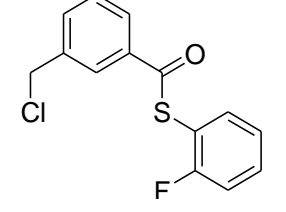
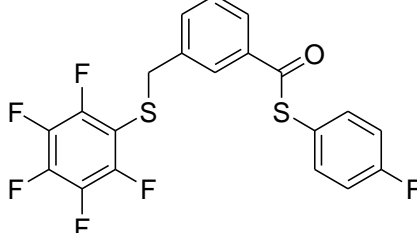
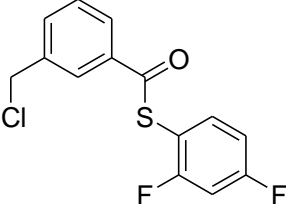
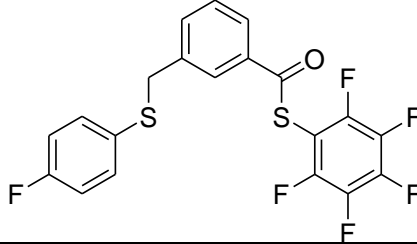
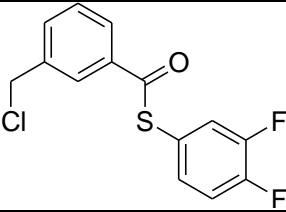


Figura 5.1.2 Síntesis de ligantes tioéster tipo pinza no-simétricos

Todos los compuestos fueron completamente caracterizados por Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup>, Espectroscopia Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}; Análisis Elemental y cuando fue posible por técnicas de Difracción de Rayos X de monocristal.

Los rendimientos de la reacción según el ligante se presentan en la tabla 5.1.1:

Tabla 5.1.1 Rendimiento de síntesis de ligantes

Ligante	Rendimiento %*	Ligante	Rendimiento %*
<b>(1)</b> 	67%	<b>(6)</b> 	86%
<b>(2)</b> 	73%	<b>(7)</b> 	76%
<b>(3)</b> 	67%	<b>(8)</b> 	49%
<b>(4)</b> 	61%	<b>(9)</b> 	Se obtuvo impuro
<b>(5)</b> 	72%		

\*Rendimientos con base en el cloruro de 3-clorometilbenzoilo.

## 5.2 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)}] (1)

El compuesto es un polvo microcristalino de color blanco con un punto de fusión de 68-70 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo

A continuación se presentan las bandas principales observadas en el espectro de Infrarrojo realizado en pastilla de KBr (Figura 5.2.1):

Tabla 5.2.1 Señales de IR del compuesto (1)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3054.12-3089.46	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
2823.10-2868.85	C-H	Tensión
1670.48	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1586.78	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1485.76	C <sub>arom</sub> -F	Estiramiento



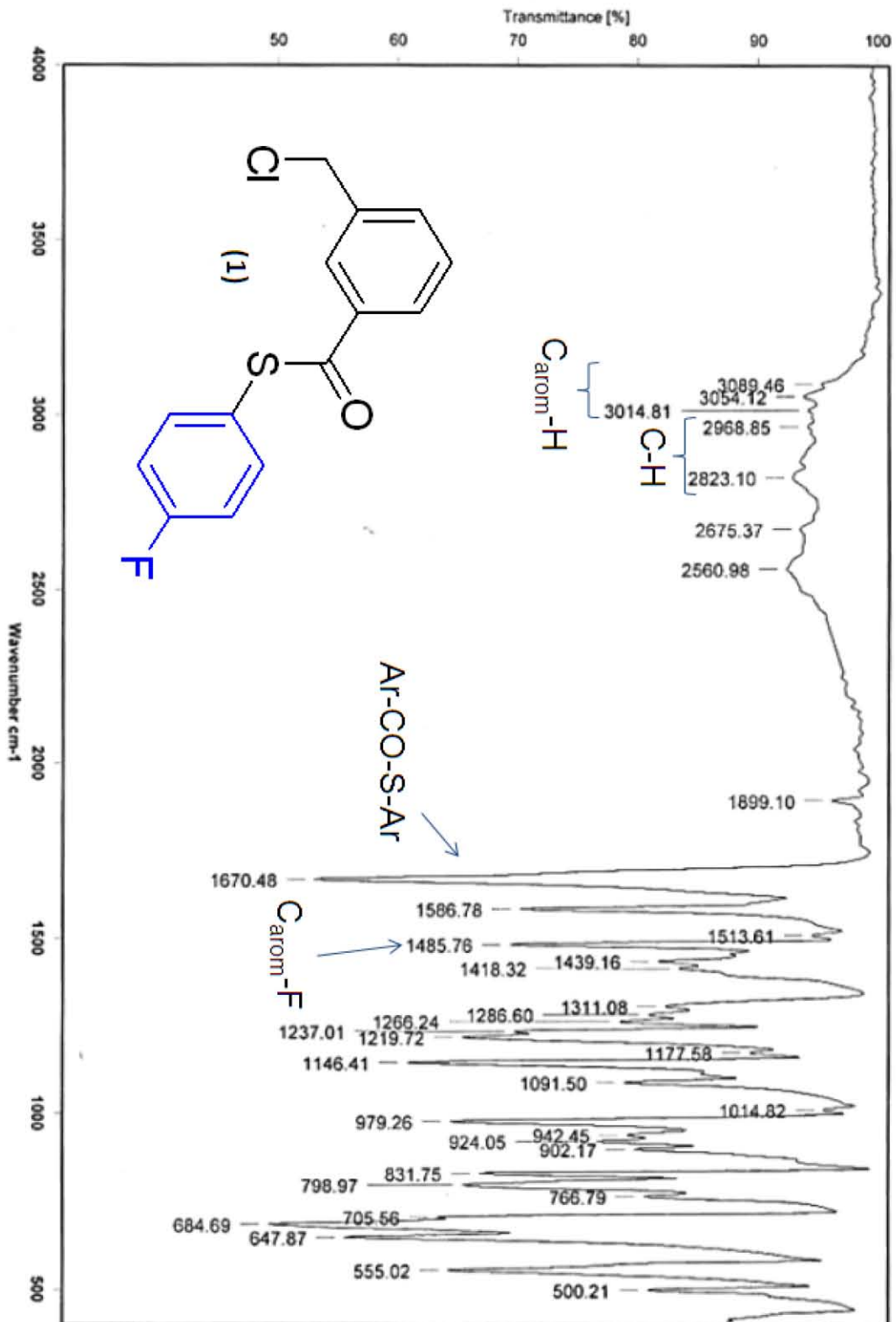
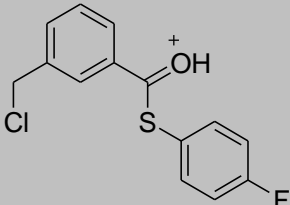
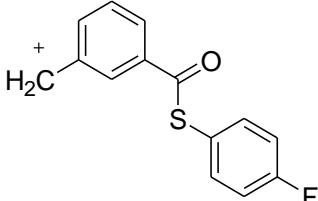
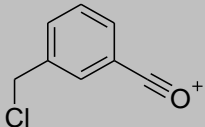


Figura 5.2.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-(CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F))](1)

### 5.2.2 Espectrometría de Masas (IE)

La Espectrometría de Masas del compuesto **(1)** (Figura 5.2.2) se realizó por la técnica de Impacto Electrónico. En el espectro se observa el ion molecular en 280 m/z (1%) con la isotopía correspondiente al Cl en 282 m/z (tabla 5.2.2). Además se observa un ion en 245 m/z (10%) producido de la fragmentación heterolítica entre el metileno y el cloro de uno de los brazos del ligante, produciendo la pérdida de este último. Otro pico de importancia producto de la ruptura homolítica entre el carbonilo y el azufre para generar el ion acilo correspondiente de se observa en 153 m/z (100%). En la siguiente tabla se ilustran los fragmentos observados:

Tabla 5.2.2 Tabla de fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (1)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	280 (Se observa isotopía de Cl en 282) (~1%)
	245 (10%)
	153 (Se observa isotopía de Cl en 155) (100%)

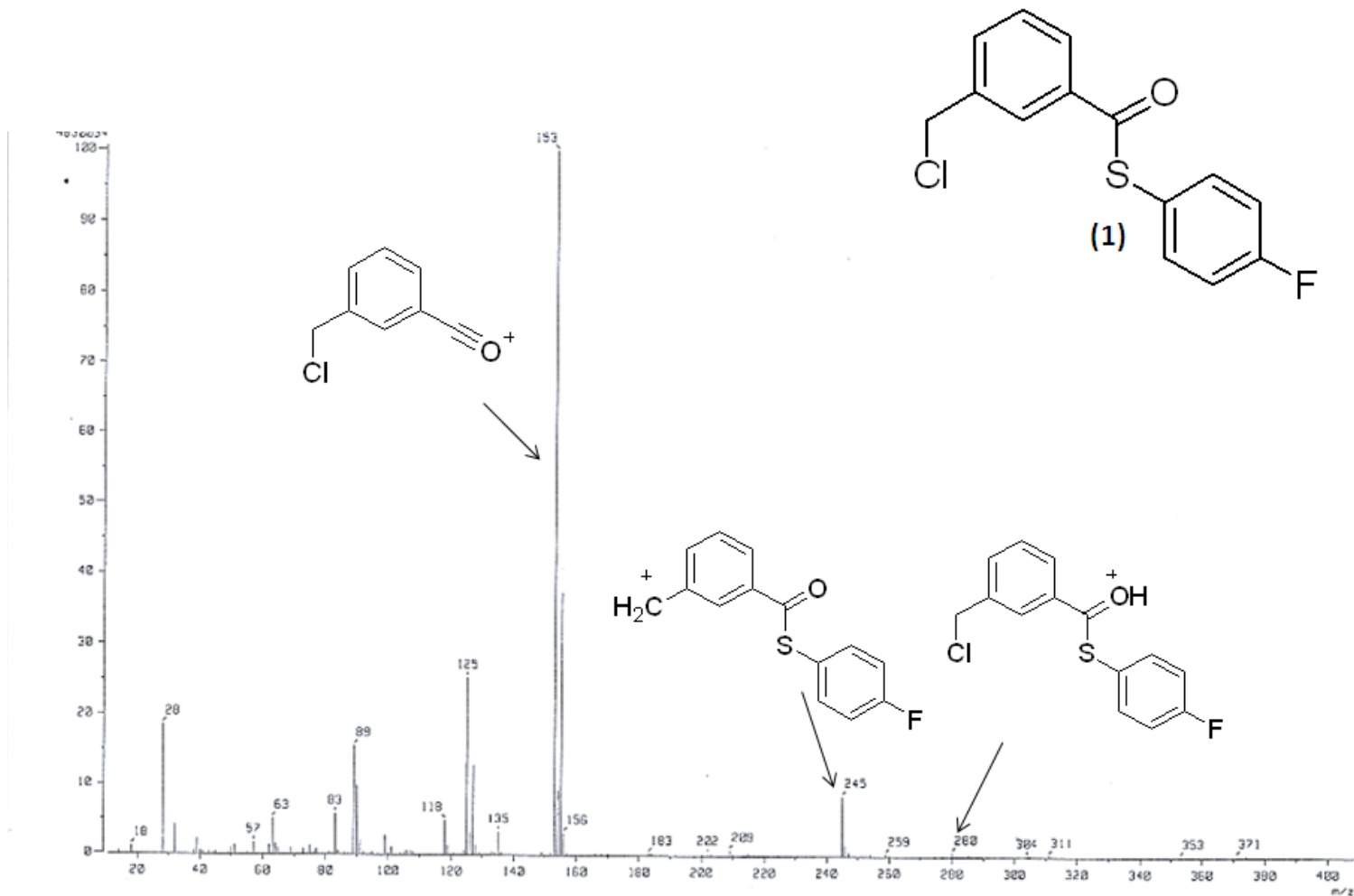


Figura 5.2.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)}] (1)

### 5.2.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de  $^1\text{H}$  (Figura 5.2.3) se observa un singulete a  $\delta$  4,56 ppm que integra para dos protones, correspondientes al metileno  $\text{H}_{1a,b}$  que son equivalentes. A campo bajo se observan las señales correspondientes a los anillos aromáticos. Así, se aprecia un triplete en  $\delta$  7.08 ppm ( $^3J_{\text{H}7-\text{H}6}= 9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}7-\text{F}}= 9 \text{ Hz}$ ) que integra para dos protones equivalentes correspondientes al  $\text{H}_{7a,b}$ . De  $\delta$  7,37 a 7,44 ppm se observa un multiplete que resulta de dos señales diferentes traslapadas; un triplete que integra para un protón en  $\delta$  7,41 ppm ( $^3J_{\text{H}3-\text{H}2, \text{H}3-\text{H}4}= 9 \text{ Hz}$ ) correspondiente a  $\text{H}_3$ , y un cuadruplete en  $\delta$  7,40 ppm ( $^3J_{\text{H}6-\text{H}7}= 9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H}6-\text{F}}= 6 \text{ Hz}$ ) correspondiente a los protones  $\text{H}_{6a,b}$ . En  $\delta$  7,56 ppm ( $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}= 9 \text{ Hz}$ ) se observa un doblete que integra para uno correspondiente al proton  $\text{H}_2$ . En  $\delta$  7,89 ppm ( $^3J_{\text{H}4-\text{H}3}=9$ ) se observa otro doblete correspondiente a  $\text{H}_4$  y finalmente en  $\delta$  7,93 ppm se observa un singulete correspondiente a  $\text{H}_5$ .

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observa una sola señal en  $\delta$  -110,74 ppm correspondiente al único átomo de F en posición *para* en el anillo aromático (Figura 5.2.4).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.2.5) se observan distintas señales que se resumen en el siguiente cuadro:

**Tabla 5.2.3 Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (1)**

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	45.54
	C11,C13	116.83
	C9	122.55
	C4	127.66
	C5	129.53
	C7	133.96
	C3,C6,C10,C14	137.26
	C2	138.62
	C12	163.92
	C8	189.84

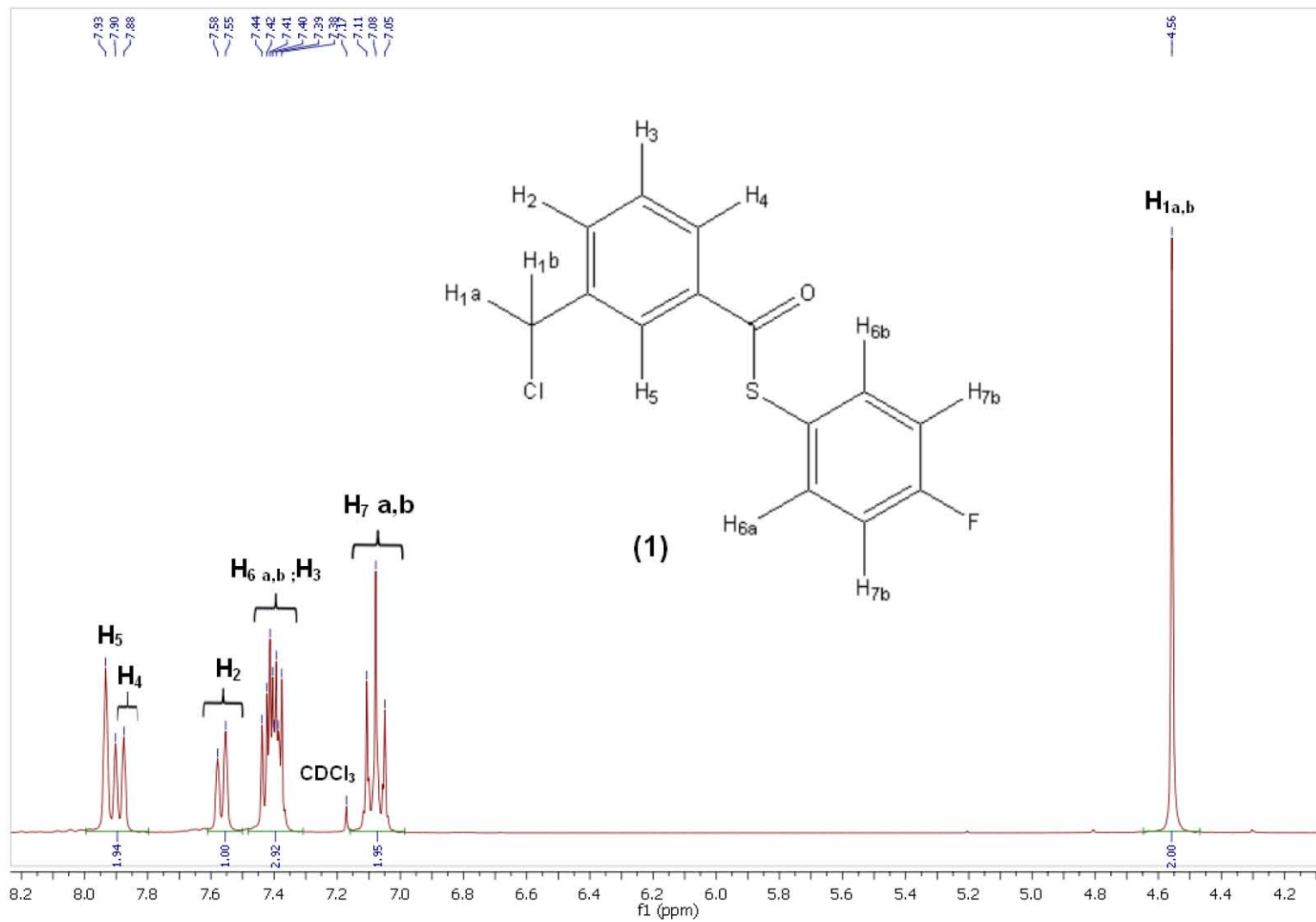


Figura 5.2.3 Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>, a300 MHz y t.a. del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)}] (1)

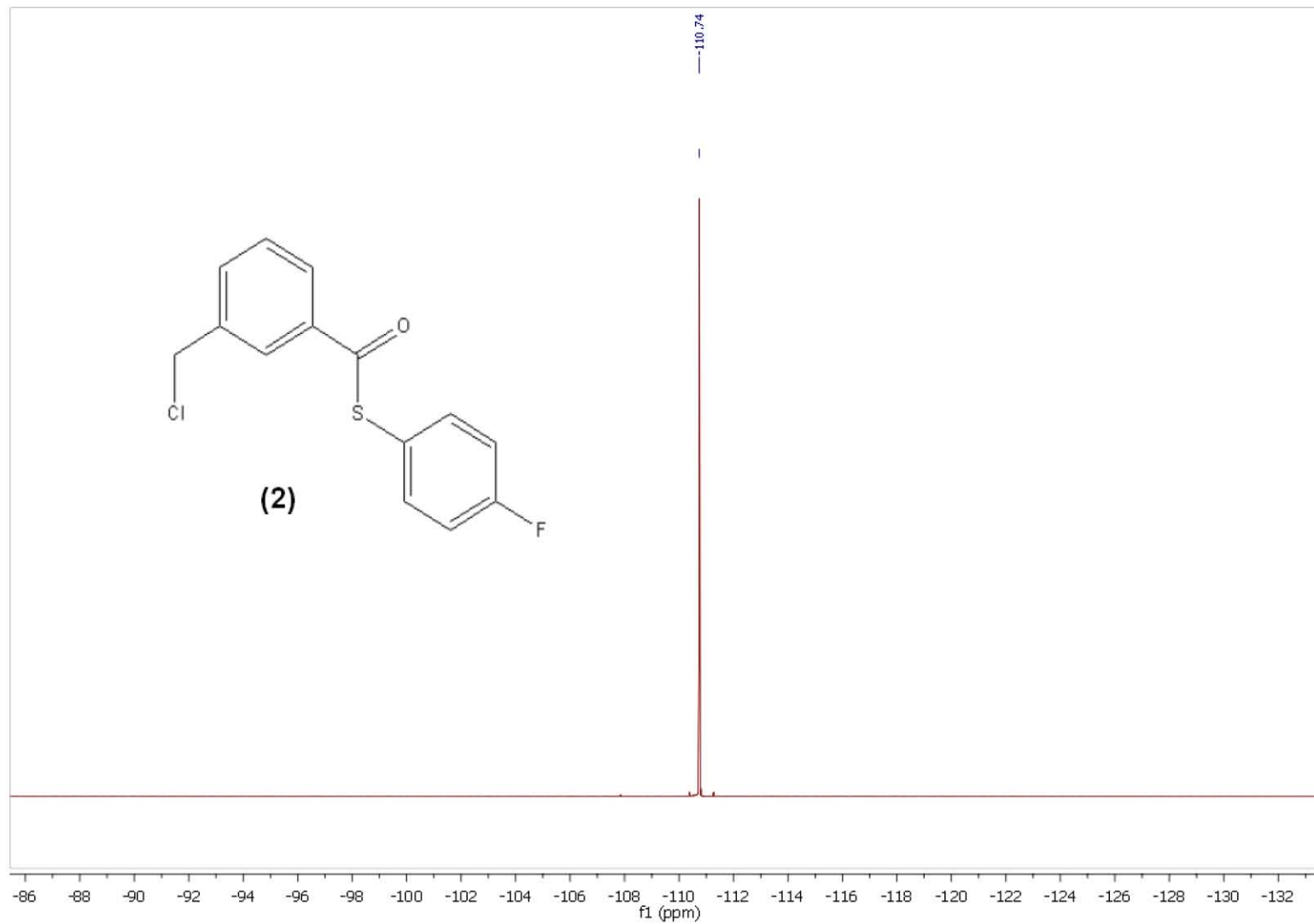


Figura 5.2.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-(CO(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F))}]$  (1)

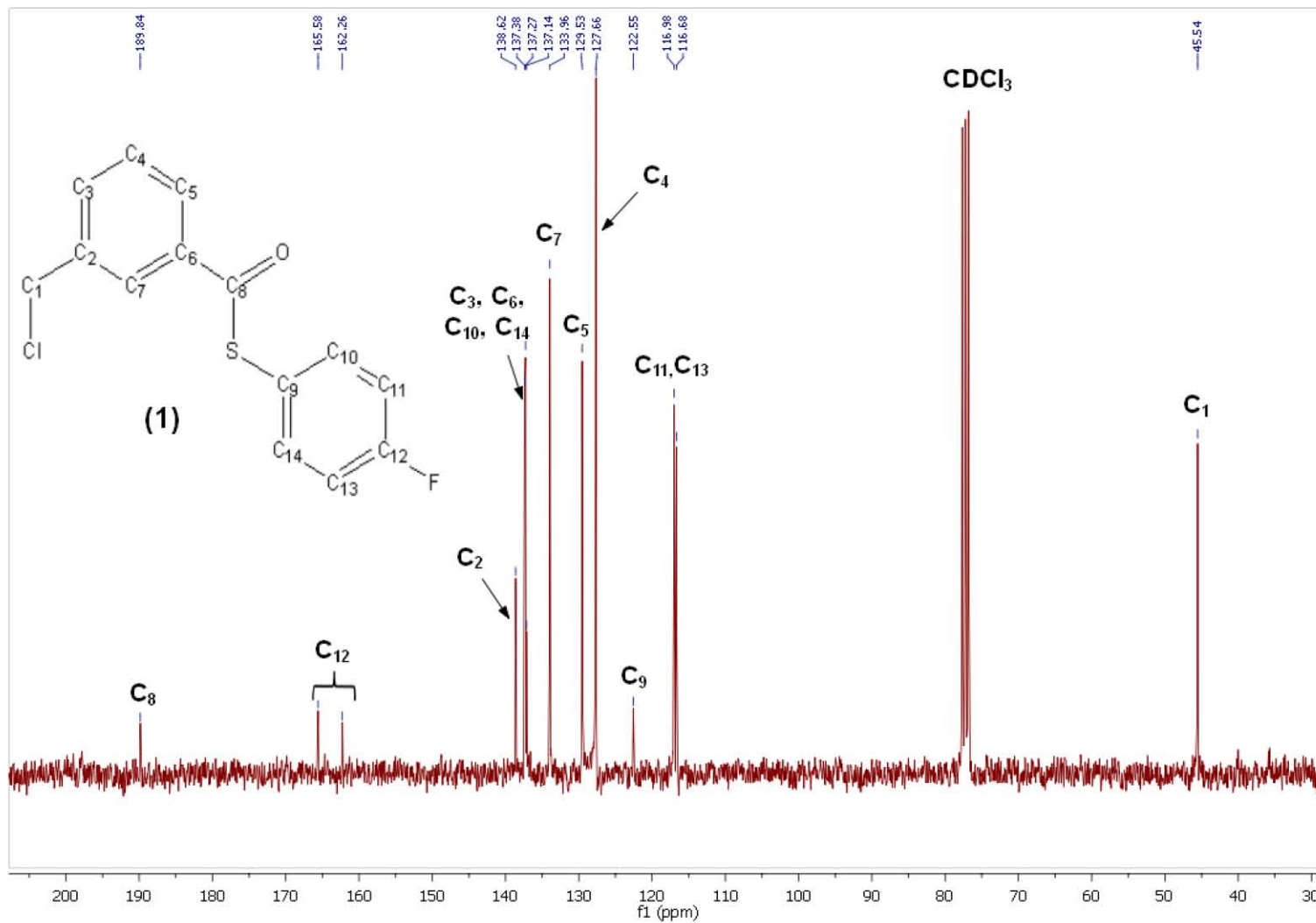


Figura 5.2.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)}}]$  (1)

#### 5.2.4 Análisis Elemental

Se determinó el Análisis Elemental para completar la caracterización del ligante (1).

Tabla 5.2.4 Análisis Elemental del compuesto (I)

<b>Elemento</b>	<b>Teórico</b>	<b>Experimental</b>	<b>Error (%)</b>
<b>C</b>	59.89	59.66	0.38
<b>H</b>	3.59	3.64	1.39
<b>R</b>	36.52	36.70	0.49
<b>Total</b>	100.00	100.00	

A partir del análisis se corrobora que los porcentajes experimentales de los elementos en la formulación propuesta obtenida corresponden con los teóricos.



### 5.3 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-F)}] (2)

El compuesto es un polvo microcristalino de color blanco con un punto de fusión de 78-80 °C.

#### 5.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo

A continuación se presentan las principales bandas observadas en el espectro de Infrarrojo realizado en pastilla de KBr. (Figura 5.4.1):

Tabla 5.3.1 Señales de IR del compuesto (2)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3059.56	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
2969.07	C-H	Tensión
1674.10	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1581.32	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1468.21	C <sub>arom</sub> -F	Estiramiento

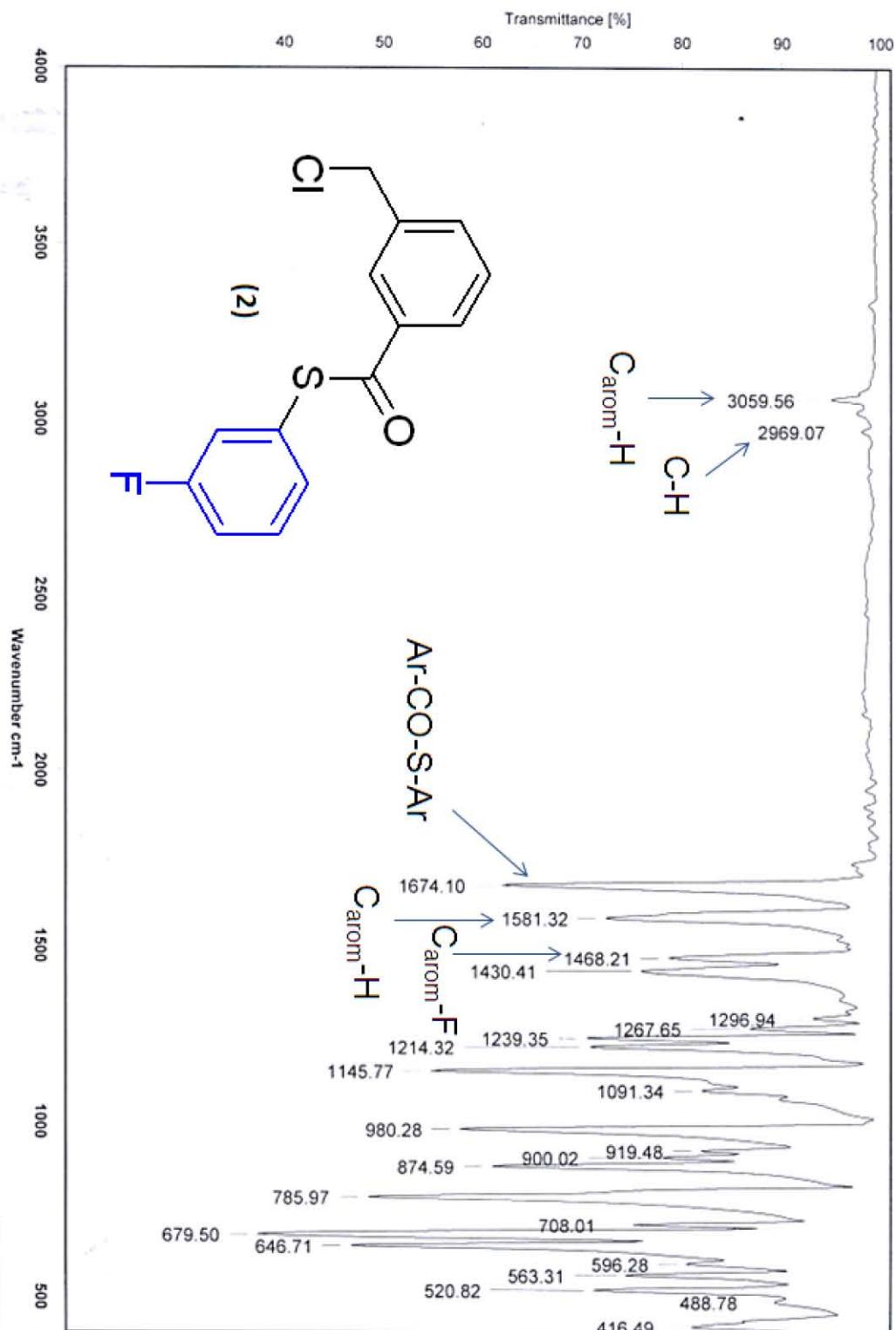


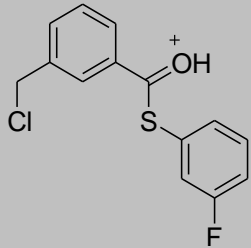
Figura 5.3.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_4-1-(\text{CH}_2\text{Cl})-3-\{\text{CO}(\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F})\}]$  (2)

### 5.3.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

El compuesto **(2)** se realizó por la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.3.2). Se observa el ion molecular M+H en 281 m/z (20%) con la isotopía correspondiente al Cl en 283 m/z. Los demás fragmentos observados no fueron atribuibles al compuesto en estudio por lo que corresponden a la matriz empleada en la técnica.

A continuación se muestra el fragmento encontrado en el espectro:

Tabla 5.3.2 Fragmentos de Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto (2)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	280 (Se observa isotopía de Cl en 282) (~1%)

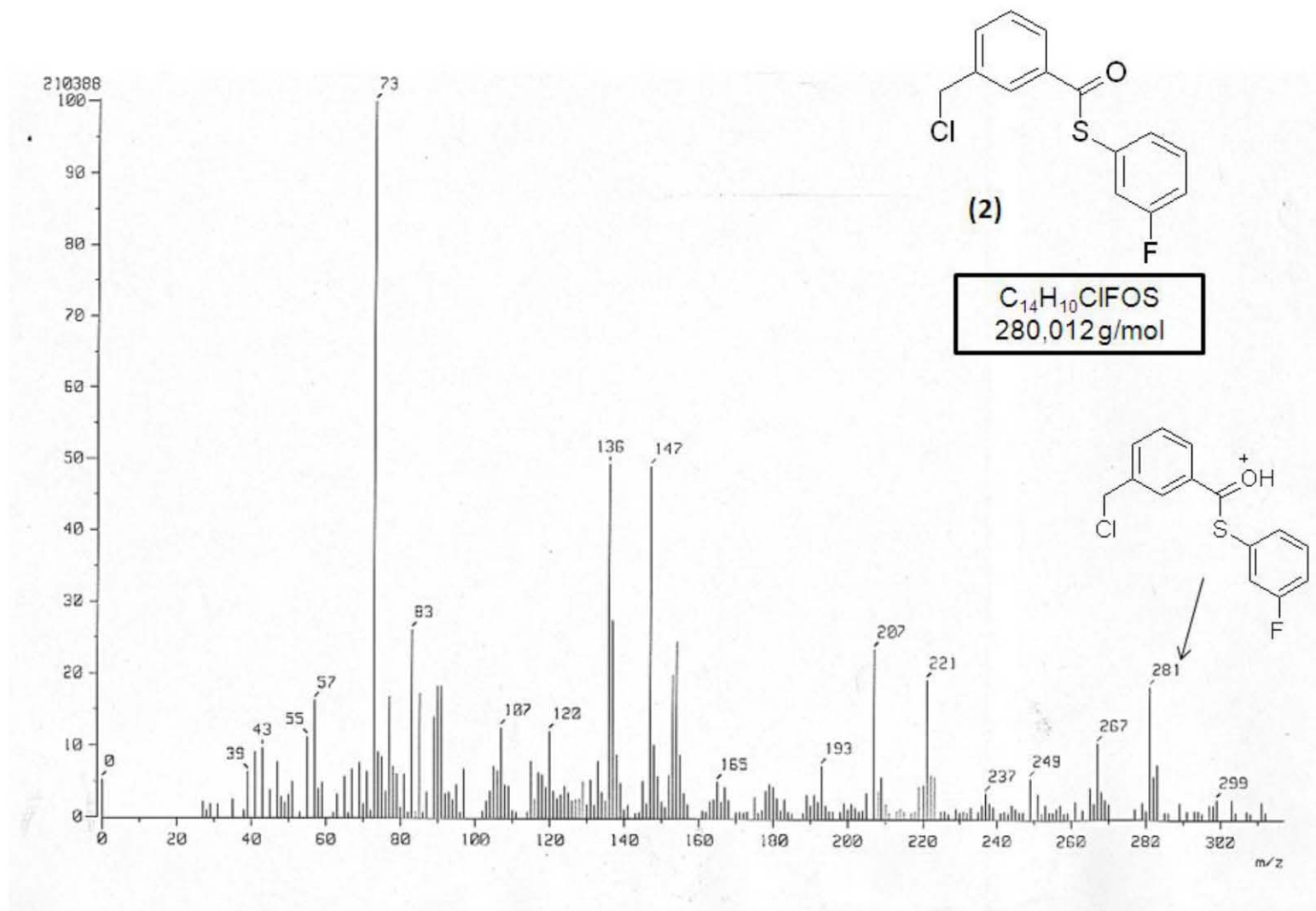


Figura 5.3.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-F)}] (2)

### 5.3.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de  $^1\text{H}$  (Figura 5.3.3) se observa un singulete en  $\delta$  4,65 ppm que integra para dos protones, correspondiente al metileno  $\text{H}_{1a,b}$  que son equivalentes. A campo bajo se observan las señales correspondientes a los anillos aromáticos. Se aprecia un triplete en  $\delta$  7,17 ppm ( $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_6} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{H}_7-\text{F}} = 9$  Hz) correspondiente al  $\text{H}_7$ . En  $\delta$  7,29 ppm se observa un triplete que integra para dos protones como resultado de dos dobletes encimados. En  $\delta$  7,30 ppm ( $^3J_{\text{H}_6-\text{F}} = 6$  Hz) se tiene el primer doblete que integra para uno y corresponde a  $\text{H}_6$ , el segundo doblete, que también integra para uno, se encuentra en  $\delta$  7,27 ppm ( $^3J_{\text{H}_9-\text{H}_8} = 9$  Hz) y corresponde a  $\text{H}_9$ . Además se observa otro triplete correspondiente a  $\text{H}_8$ . En  $\delta$  7,51 ppm ( $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_2, \text{H}_3-\text{H}_4} = 9$  Hz) hay otro triplete que integra para uno correspondiente a  $\text{H}_3$ . En  $\delta$  7,66 ppm ( $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 6$  Hz) se observa un doblete que integra para uno correspondiente a  $\text{H}_2$  y en  $\delta$  7,97 ppm ( $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 9$ ) se observa otro doblete debido a  $\text{H}_4$  y finalmente en  $\delta$  8,02 ppm se observa un singulete correspondiente a  $\text{H}_5$ .

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.3.4) se observa una sola señal en  $\delta$  -111,44 ppm correspondiente al único átomo de F en posición *meta* en el anillo aromático.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.3.5) se observan distintas señales correspondientes a los carbonos de la molécula y que se muestra en la tabla 5.3.3.

Tabla 5.3.3 Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (2)

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	45.3
	C12	116.88
	C14	122.01
	C4, C5, C10	127.5
	C11	128.94
	C7	129.4
	C3, C6, C9	130.61
	C2	133.9
	C13	137.67
	C8	188.9

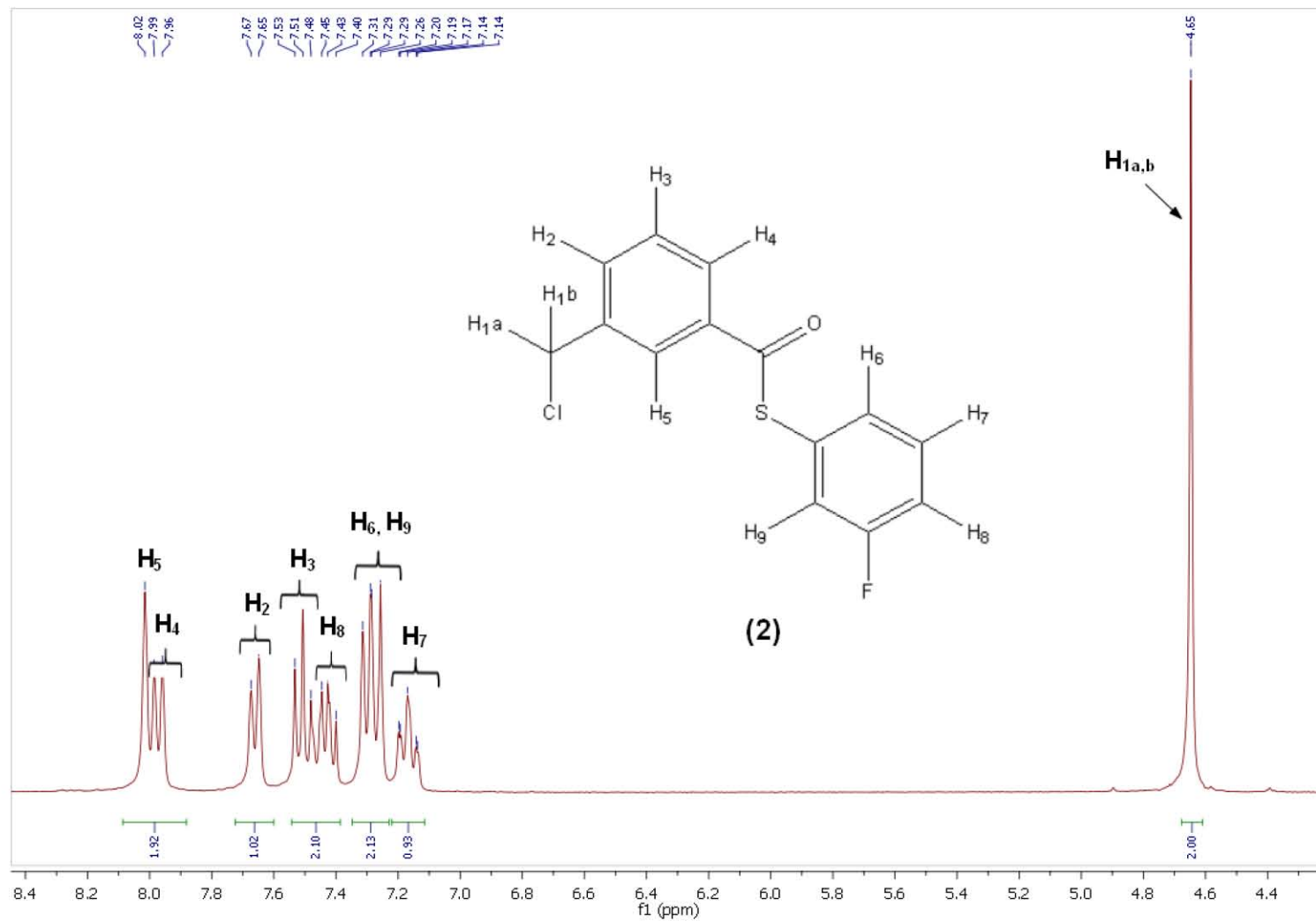


Figura 5.35.3.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 300 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-3}(\text{CO}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}))]$  (2)

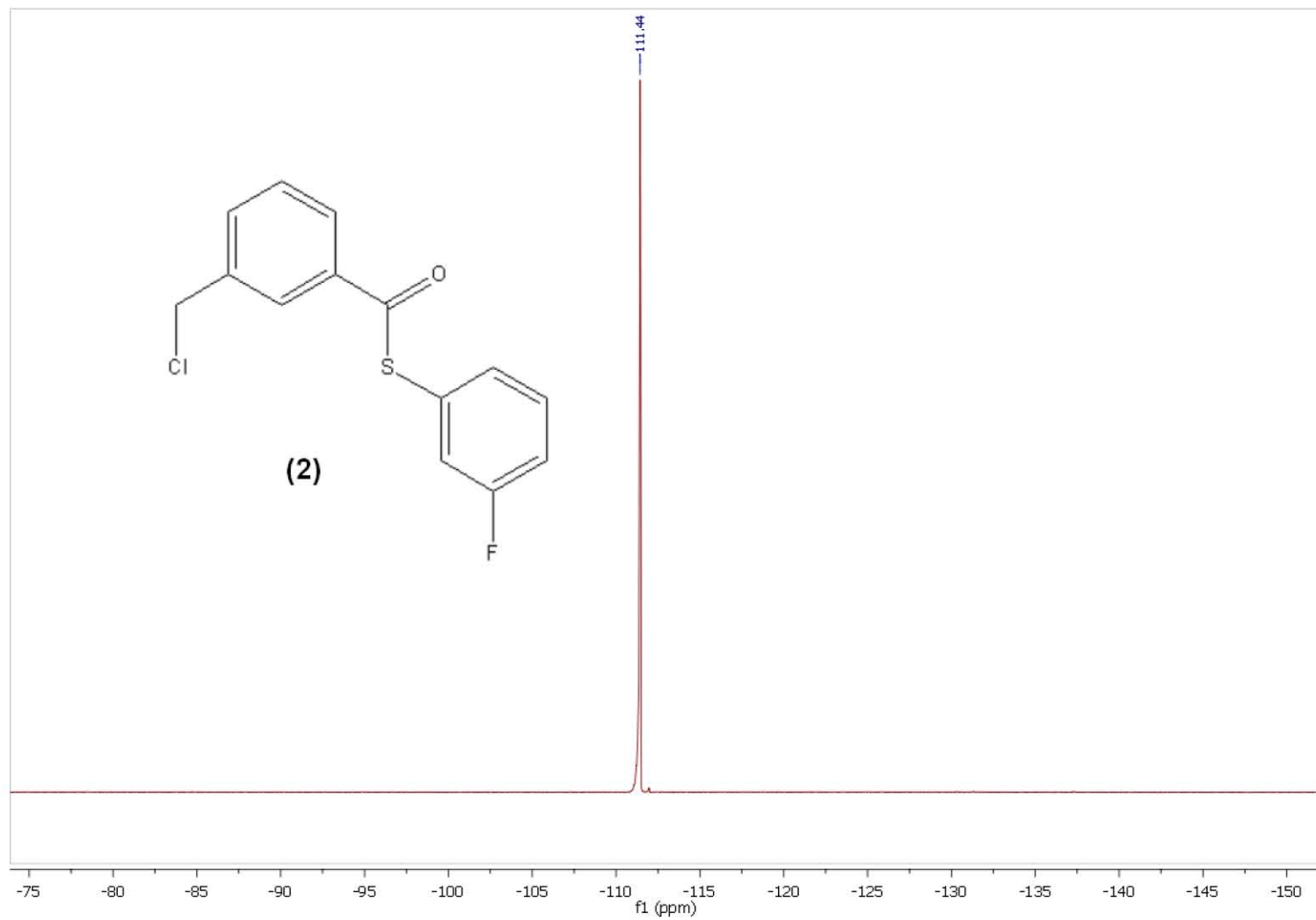


Figura 5.3.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.72 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}_2\text{Cl})-3-\{\text{CO}(\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F})\}]$  (2)

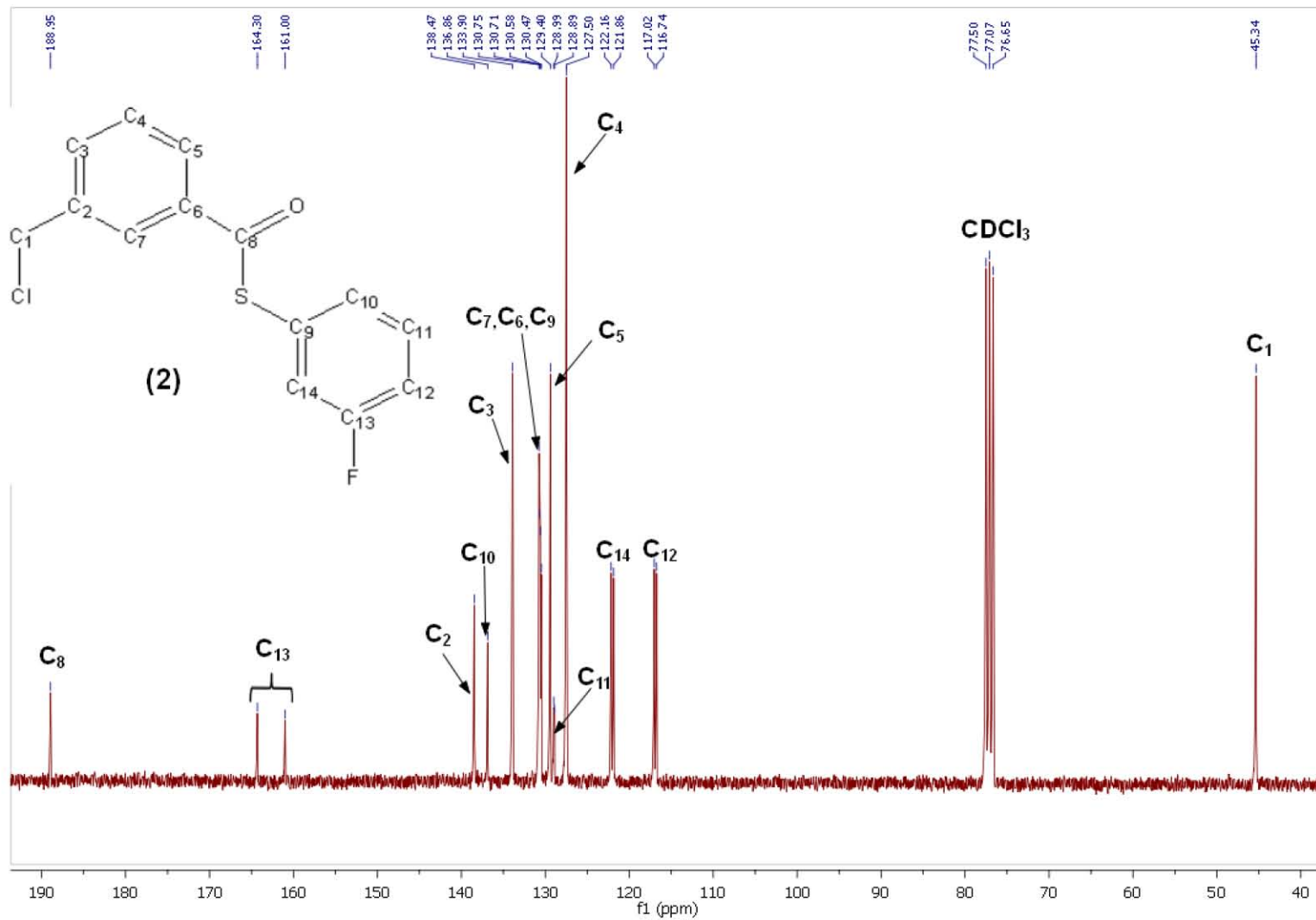


Figura 5.3.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{H}_4\text{-3-F)}}]$  (2)



### 5.3.4 Análisis Elemental

Se realizó el Análisis Elemental para completar la caracterización del ligante (2).

Tabla 5.3.4 Análisis Elemental del compuesto (2)

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
C	59.89	59.81	0.13
H	3.59	3.38	5.85
S	11.42	11.36	0.53
R	25.10	25.45	1.39
<b>Total</b>	100.00	100.00	

A partir del análisis se corrobora que los porcentajes experimentales de los elementos en la molécula obtenida corresponden en buena forma con los teóricos.

## 5.4 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)}] (3)

El compuesto es un polvo monocristalino de color con un punto de fusión de 70-72 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo

A continuación se presentan las bandas observadas en el espectro de Infrarrojo realizado en pastilla de KBr (Figura 5.4.1):

Tabla 5.4.1 Señales de IR del compuesto (3)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3060.37-3019.90	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
1670.80	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1593.92 , 1577.30	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1472.27	C <sub>arom</sub> -F	Estiramiento

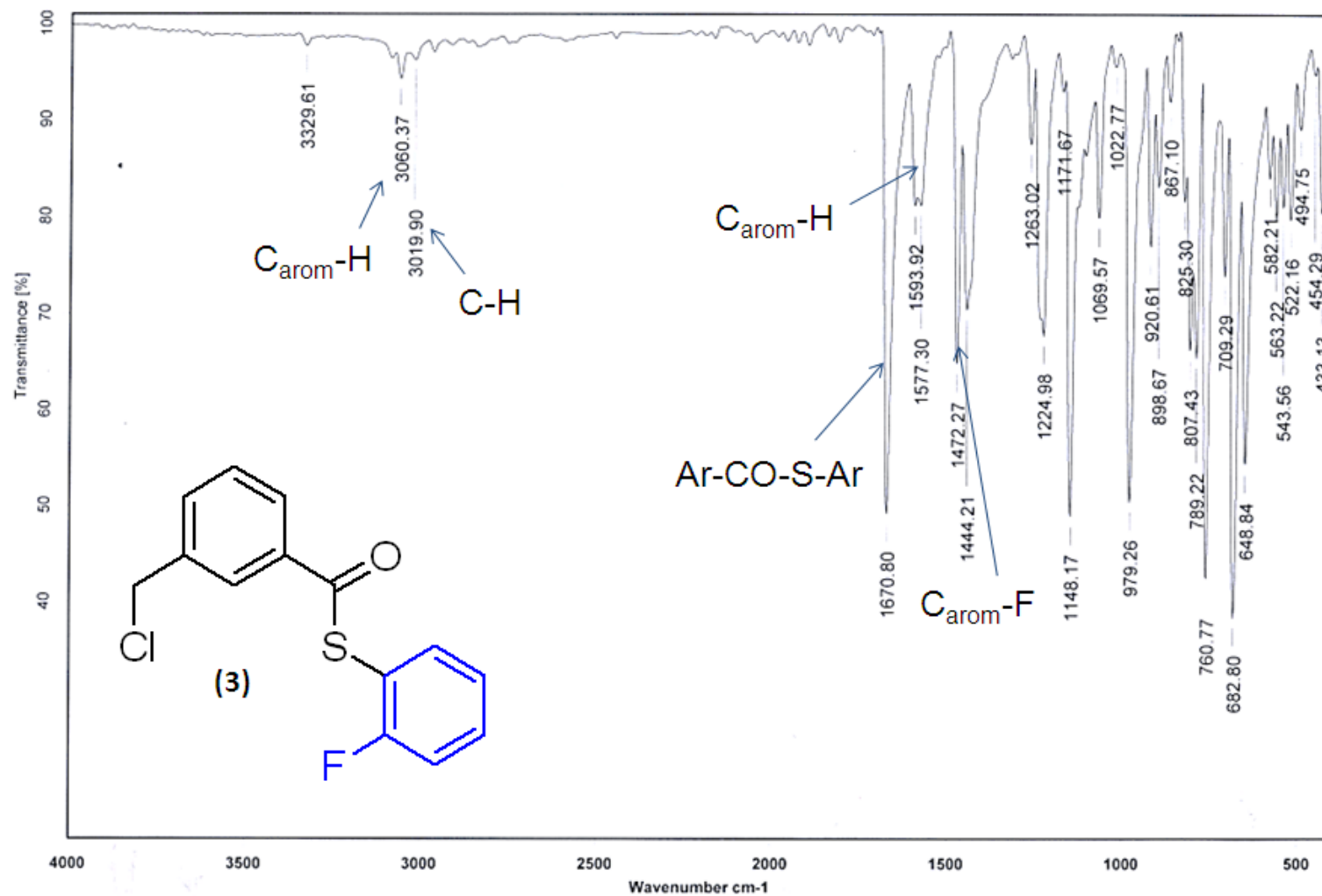


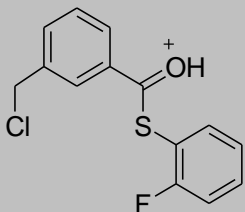
Figura 5.4.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-(CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F))] (3)

### 5.4.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

Para el compuesto **(3)** este análisis se realizó por la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.4.2). En el espectro se observa el ion molecular M+H en 281 m/z (25%) con la isotopía correspondiente al Cl en 283 m/z. Los demás fragmentos observados no fueron atribuibles al compuesto en estudio por lo que se asumen corresponden a la matriz empleada en la técnica.

A continuación se muestra el fragmento encontrado en el espectro:

Tabla 5.4.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (3)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	281 (Se observa isotopía de Cl en 283) (25%)

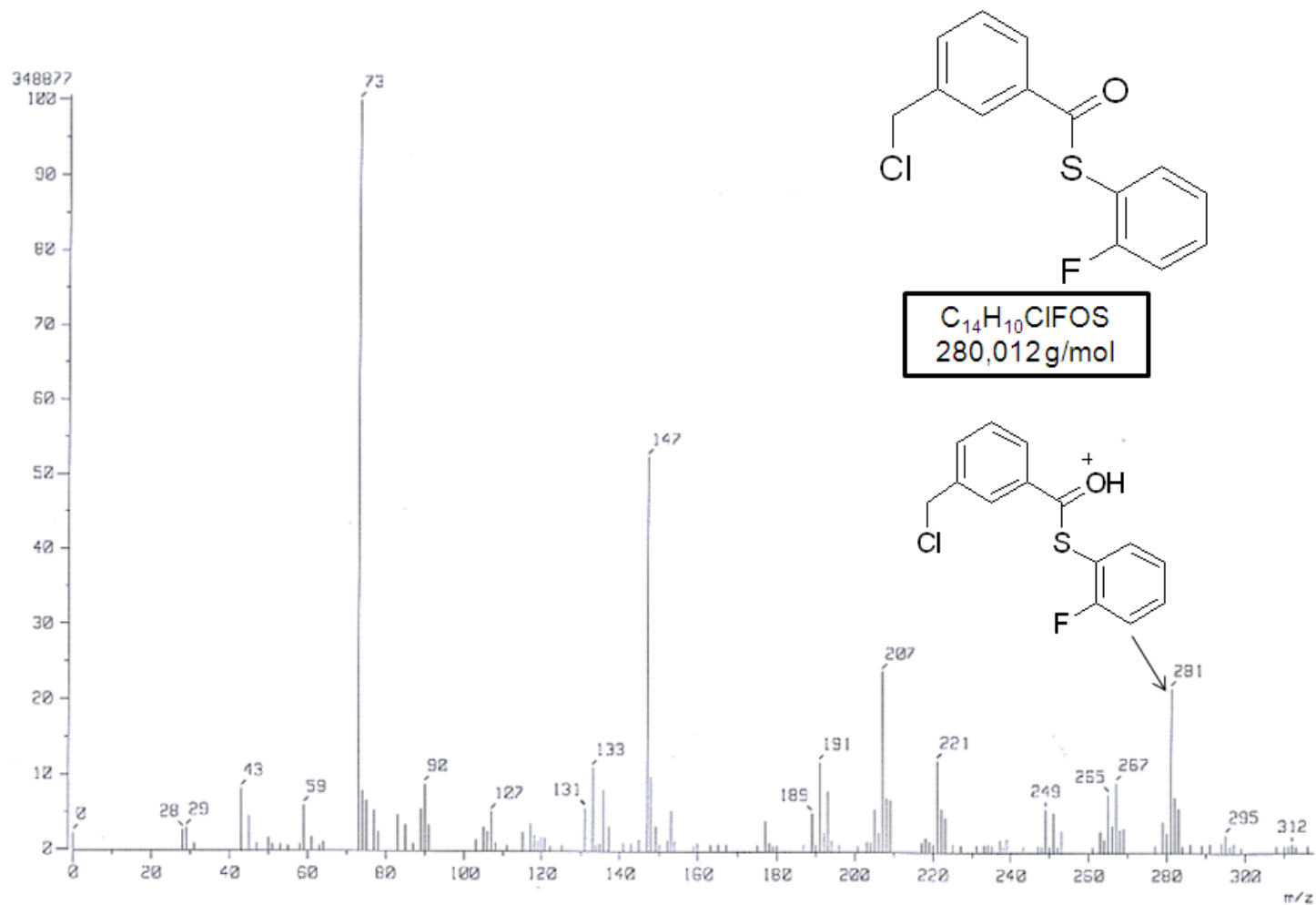


Figura 5.4.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-(CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F))] (3)

### 5.4.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de  $^1\text{H}$  (Figura 5.4.3) se observa un singulete en  $\delta$  4,64 ppm, correspondiente a los dos protones del metileno  $\text{H}_{1a,b}$  que son equivalentes. A campo bajo se observan señales correspondientes a los anillos aromáticos. Así, se aprecia un multiplete en  $\delta$  7,23 ppm debido a los protones  $\text{H}_7$  y  $\text{H}_9$  que integra para dos. En  $\delta$  7,23 ppm ( $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_6} = ^3J_{\text{H}_7-\text{H}_8} = 9$  Hz) hay un triplete dobleteado correspondiente a  $\text{H}_7$  y el otro en  $\delta$  7,24 ppm ( $^3J_{\text{H}_9-\text{H}_9} = ^3J_{\text{H}_9-\text{F}} = 9$  Hz) que integra para uno debido a  $\text{H}_9$ . De  $\delta$  7,52 a 7,45 ppm se observa un multiplete que resulta de dos señales diferentes traslapadas; un triplete en  $\delta$  7,50 ppm ( $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_2, \text{H}_3-\text{H}_4} = 9$  Hz) correspondiente a  $\text{H}_3$ , y las señales, cuya multiplicidad no se puede observar adecuadamente, correspondientes a  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_8$  que integran para dos protones. En 7,65 ppm ( $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 6$  Hz) se observa un doblete que integra para dos correspondiente a  $\text{H}_2$ . En  $\delta$  8,00 ppm ( $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6$ ) se observa otro doblete de  $\text{H}_4$  y finalmente a  $\delta$  8,03 ppm se observa un singulete correspondiente a  $\text{H}_5$ .

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.4.4) se observa una sola señal en  $\delta$  -106,04 ppm correspondiente al único átomo de F en posición *orto* en el anillo aromático.

Para el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.4.5) se observan las siguientes señales (tabla 5.4.3):

Tabla 5.4.3 Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (3)

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	45.36
	C9	114.56
	C13	116.43
	C10	124.82
	C12	127.65
	C4	129.38
	C6,C7	132.42
	C4	133.88
	C11	136.71
	C3	137.12
	C2	138.43
	C14	162.57
	C8	187.8

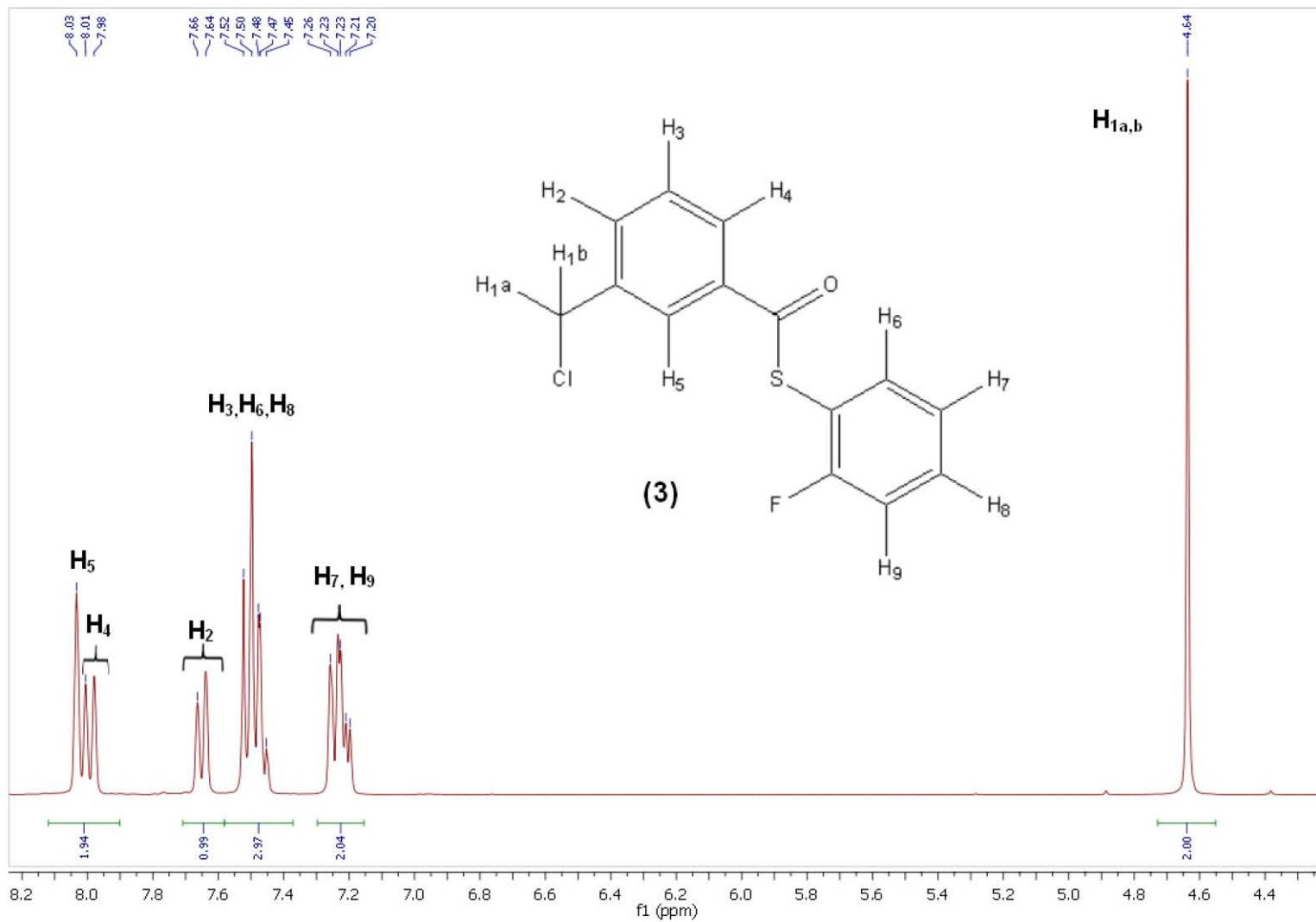


Figura 5.4.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 300 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{H}_4\text{-2-F)}}]$  (3)

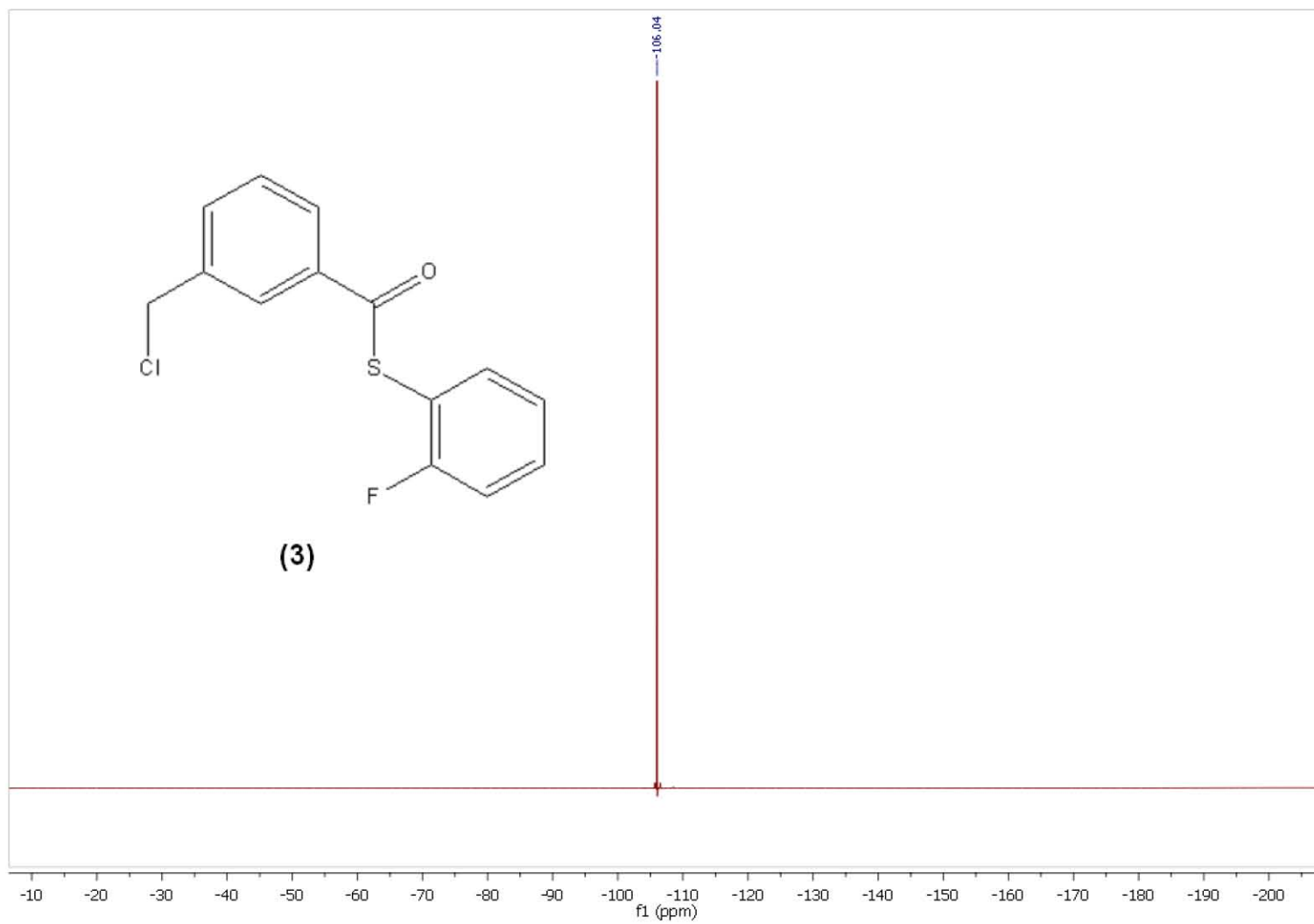


Figura 5.4.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282,74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-(CO(SC}_6\text{H}_4\text{-2-F))}]$  (3)



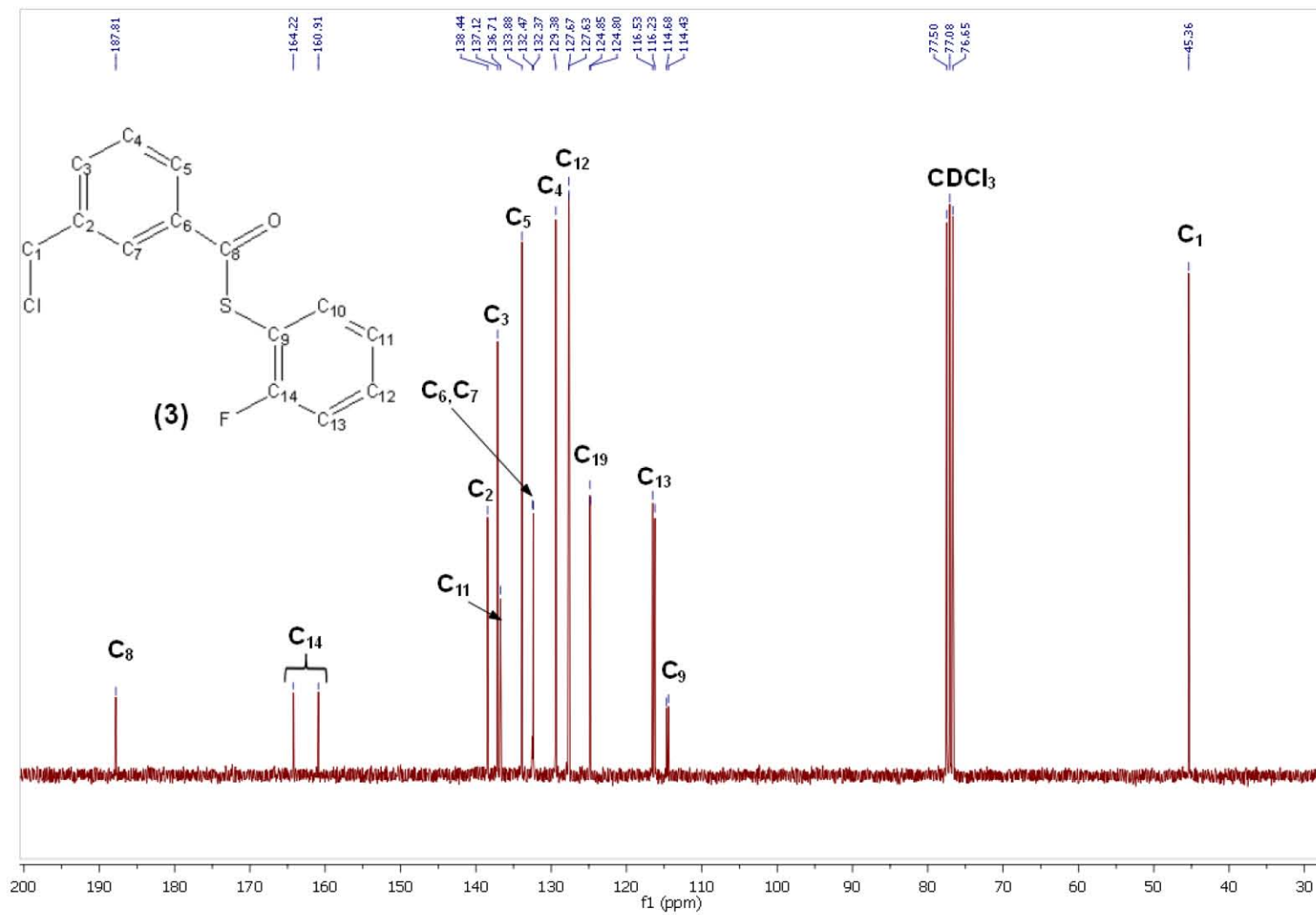


Figura 5.4.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{H}_4\text{-2-F)}}]$  (3)

#### 5.4.4 Análisis Elemental

Se realizó el Análisis Elemental para completar la caracterización del ligante **(3)**.

Tabla 5.4.4 Análisis Elemental del compuesto **(3)**

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
<b>C</b>	59.89	59.72	0.28
<b>H</b>	3.59	3.36	6.41
<b>S</b>	11.42	11.29	1.14
<b>R</b>	25.10	25.63	2.11
<b>Total</b>	100.00	100.00	

A partir del análisis se corrobora que los porcentajes experimentales de los elementos en la molécula obtenida corresponden con los teóricos.

## 5.5 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)}] (4)

El compuesto es un polvo microcristalino de color blanco con un punto de fusión de 92-94 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En el espectro de Infrarrojo en pastilla de KBr (Figura 5.5.1) se observaron bandas correspondientes a distintos tipos de enlaces del ligante, los cuales se señalarán en la siguiente tabla:

Tabla 5.5.1 Señales de IR del compuesto (4)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3099.61-3061.07	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
1678.37	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1595.20	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1466.88	C <sub>arom</sub> -F	Estiramiento

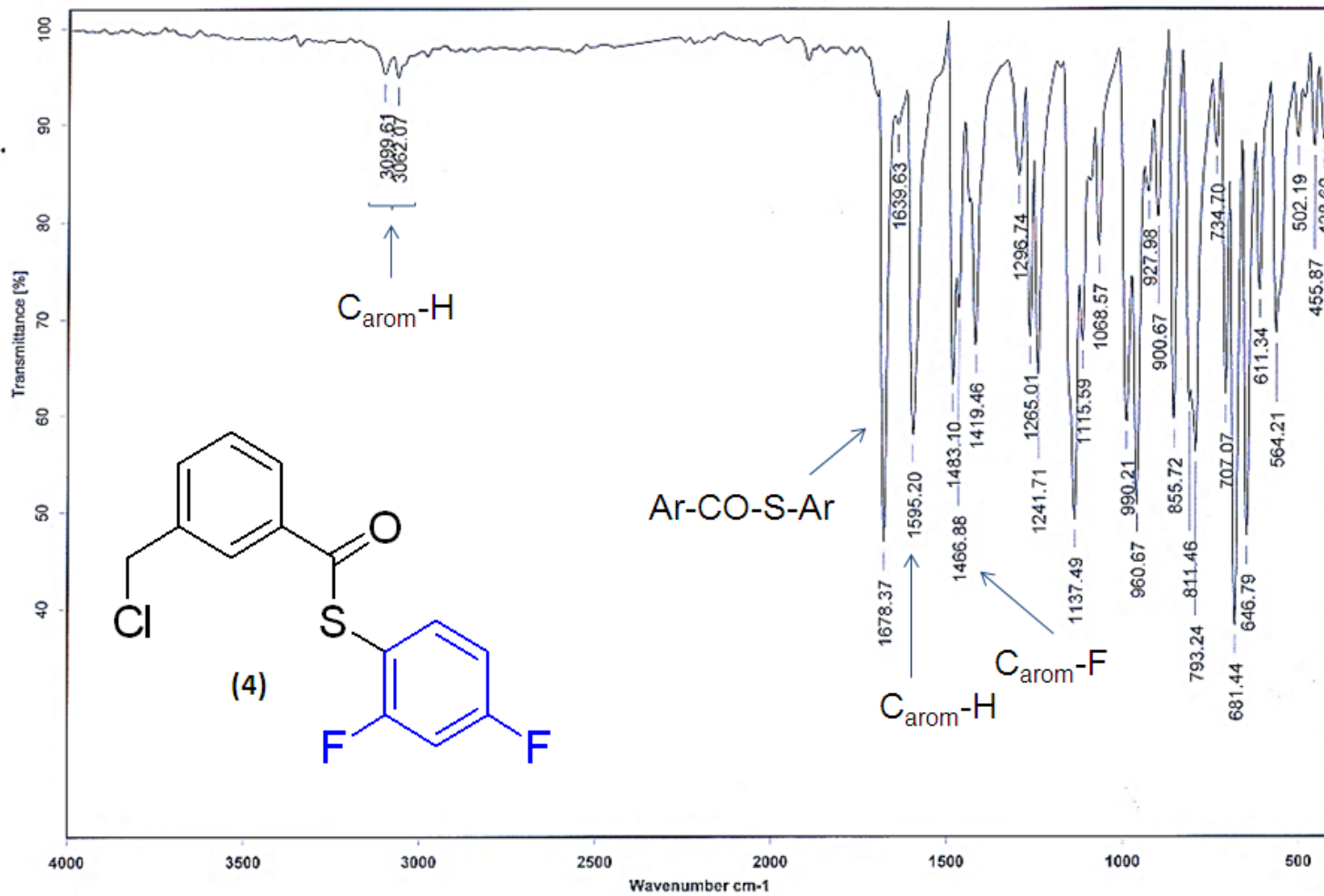
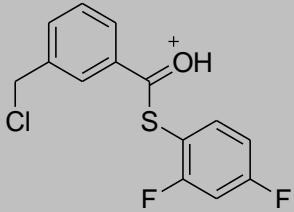
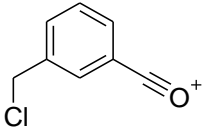


Figura 5.5.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2\text{)}}]$  (4)

### 5.5.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

Se realizó por la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.5.2). Se observó el ion M+H en 299 m/z (3 %) con la isotopía del Cl en 301 m/z; esto coincide con el peso molecular esperado de acuerdo a la formulación propuesta. Por otro lado se observó la formación del ion acilo por la ruptura homolítica del enlace del carbonilo con el azufre, produciendo el ion de 153 m/z (100%).

Tabla 5.5.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (4)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	299 (Se observa isotopía de Cl en 301) (3%)
	153 (Se observa isotopía de Cl en 155) (100%)

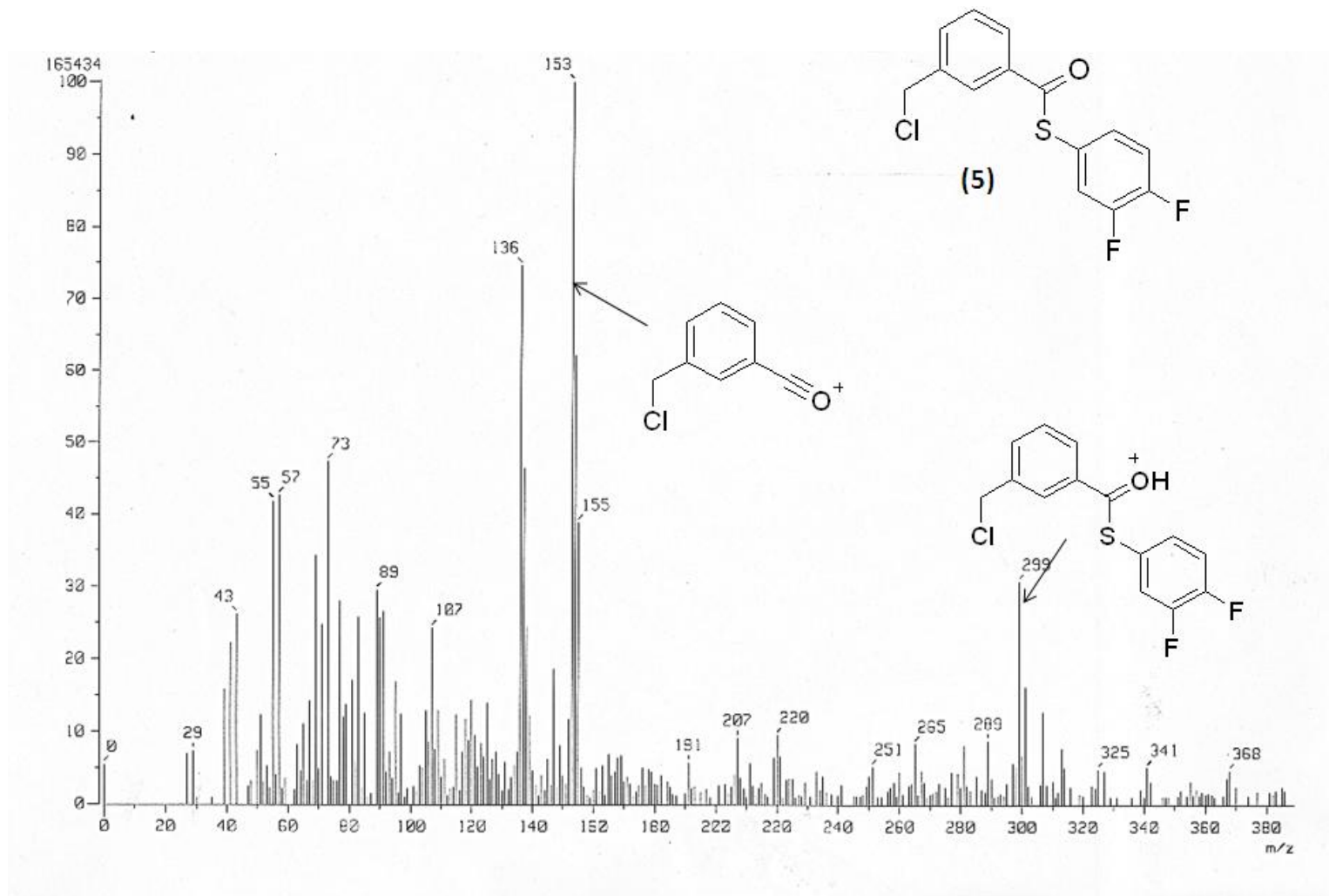


Figura 5.5.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)}] (4)

### 5.5.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.5.3) se observa un pico en  $\delta$  4,56 ppm que integra para dos protones correspondiente  $\text{H}_{1a,b}$  del grupo metileno. Hacia campo bajo se observa un triplete en  $\delta$  7,8 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H7-F2}}=9\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H7-H8}}=9\text{ Hz}$ ) correspondiente a los protones  $\text{H}_7$  y  $\text{H}_8$  con la integración adecuada. En  $\delta$  7,40 ppm se observa un multiplete que resulta de dos señales encimadas; un triplete que integra a un protón correspondiente a  $\text{H}_3$  en  $\delta$  7,42 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H3-H2}}=9\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H3-H4}}=9\text{ Hz}$ ) y un cuadruplete en  $\delta$  7,39 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H6-H7}}=9\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J}_{\text{H6-F}}=6\text{ Hz}$ ) con la misma integral correspondiente a  $\text{H}_6$ . En  $\delta$  7,58 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H2-H3}}=6\text{ Hz}$ ) se observa un doblete que integra para un protón correspondiente a  $\text{H}_2$ . Adicionalmente, en  $\delta$  7,90 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H4-H3}}=6\text{ Hz}$ ) se observa un doblete que integra para un protón correspondiente a  $\text{H}_4$ . Finalmente en  $\delta$  7,94 se observa un singulete que integra para un protón correspondiente a  $\text{H}_5$ .

Para el caso del análisis por RMN de  $^{19}\text{F}$ , en el espectro (Figura 5.5.4) se observan dos dobletes que corresponden a cada uno de los F presentes, un doblete en  $\delta$  -100,95 ppm ( $^3\text{J}_{\text{F1-F2}}=11,3\text{ Hz}$ ) corresponde a  $\text{F}_1$  en posiciones *orto* y el doblete en  $\delta$  -105,47 ppm ( $^3\text{J}_{\text{F2-F1}}=11,3\text{ Hz}$ ) a  $\text{F}_2$  en posición *para*.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.5.5) se observan varias señales que han sido asignadas a los átomos de carbono correspondientes y se presentan en la tabla (5.5.3).

Tabla 5.5.3 Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (4)

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	45.3
	C13	105.08
	C9	110.25
	C11	111.34
	C4	127.62
	C5	127.66
	C7	129.41
	C3	133.99
	C6	136.49
	C10	138.13
	C2	138.5
	C14	163.01
	C12	164.62
	C8	187.74

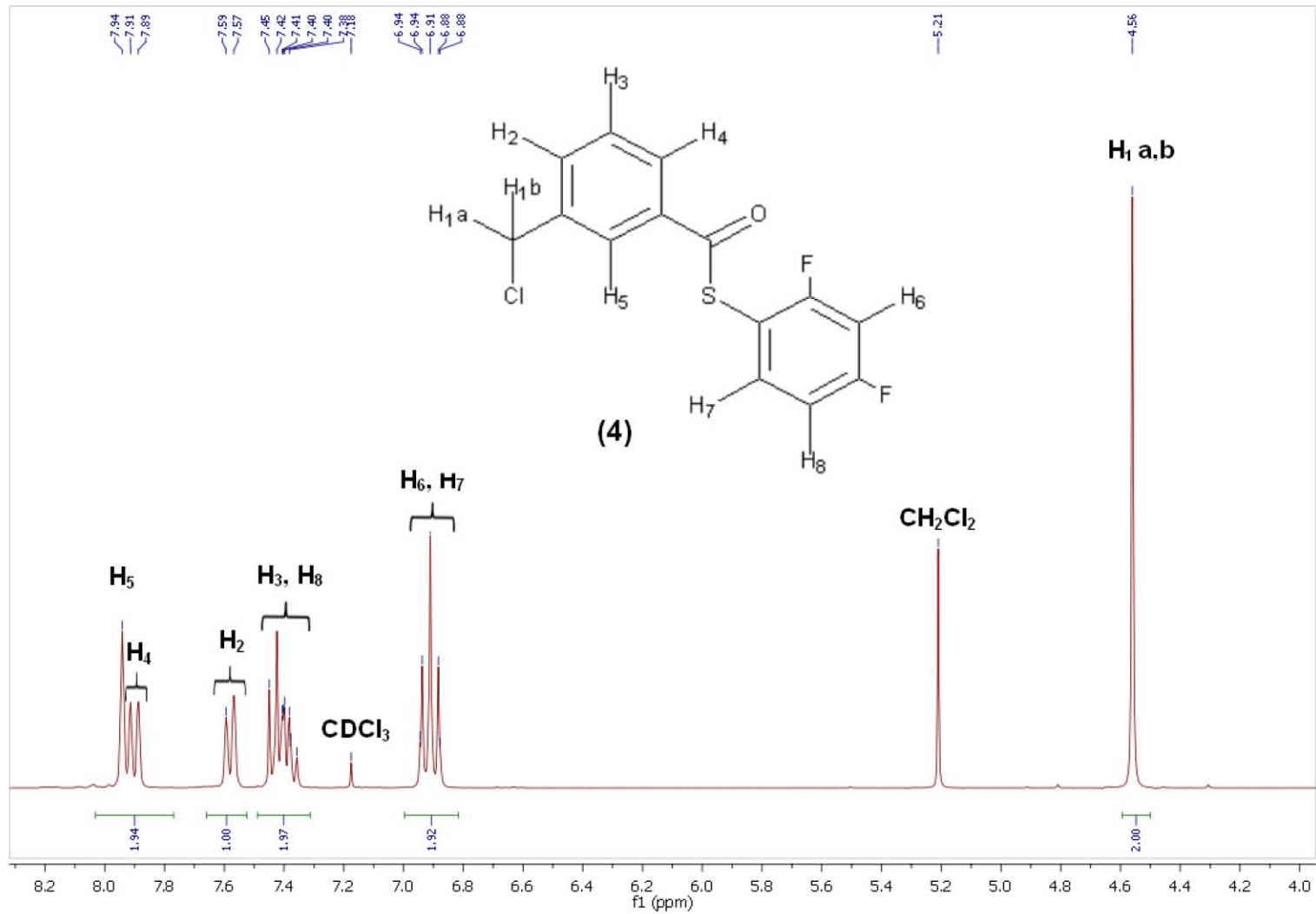


Figura 5.5.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 300 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-3}(\text{CO}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2))]$  (4)



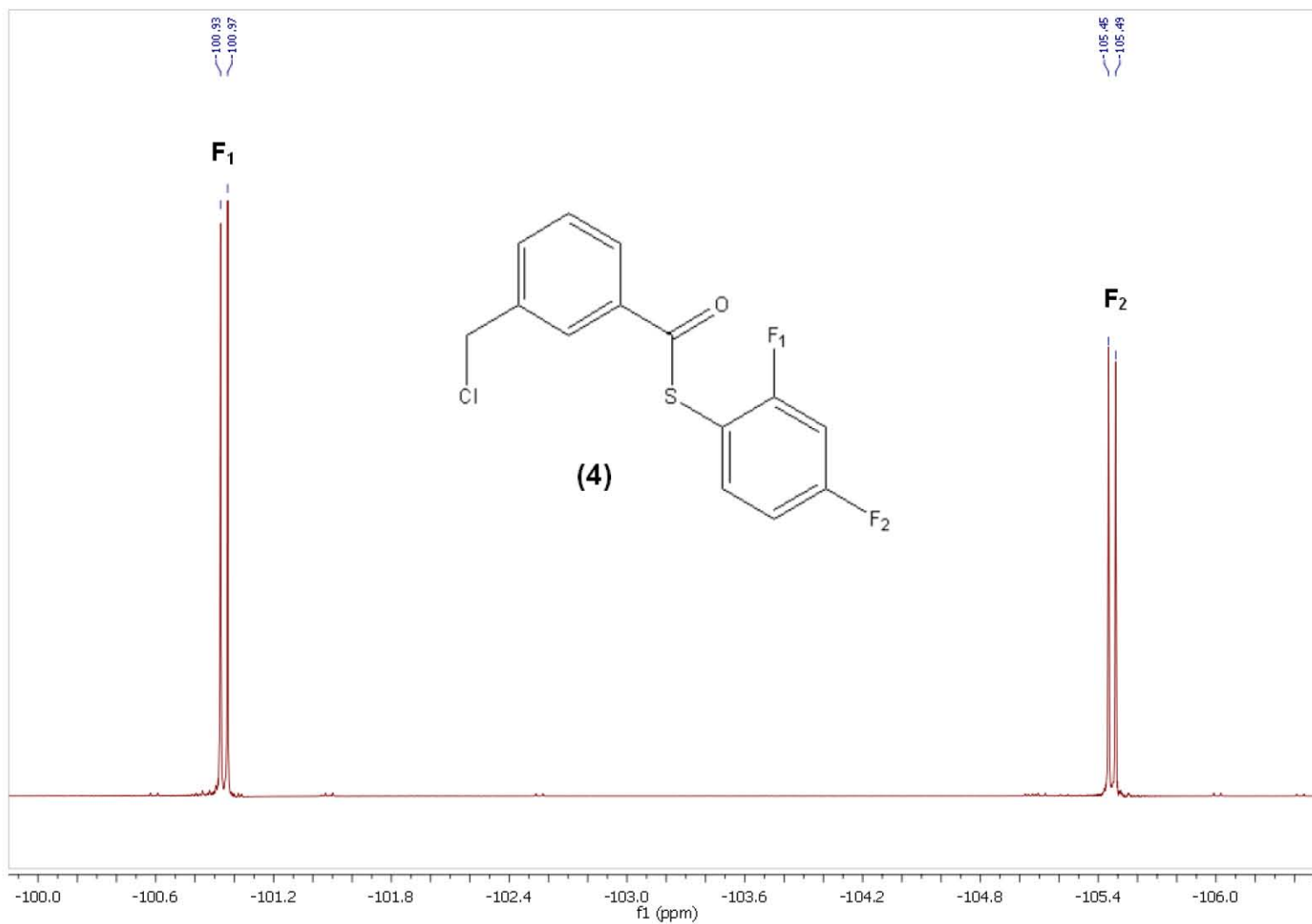


Figura 5.5.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2\text{)}}]$  (4)

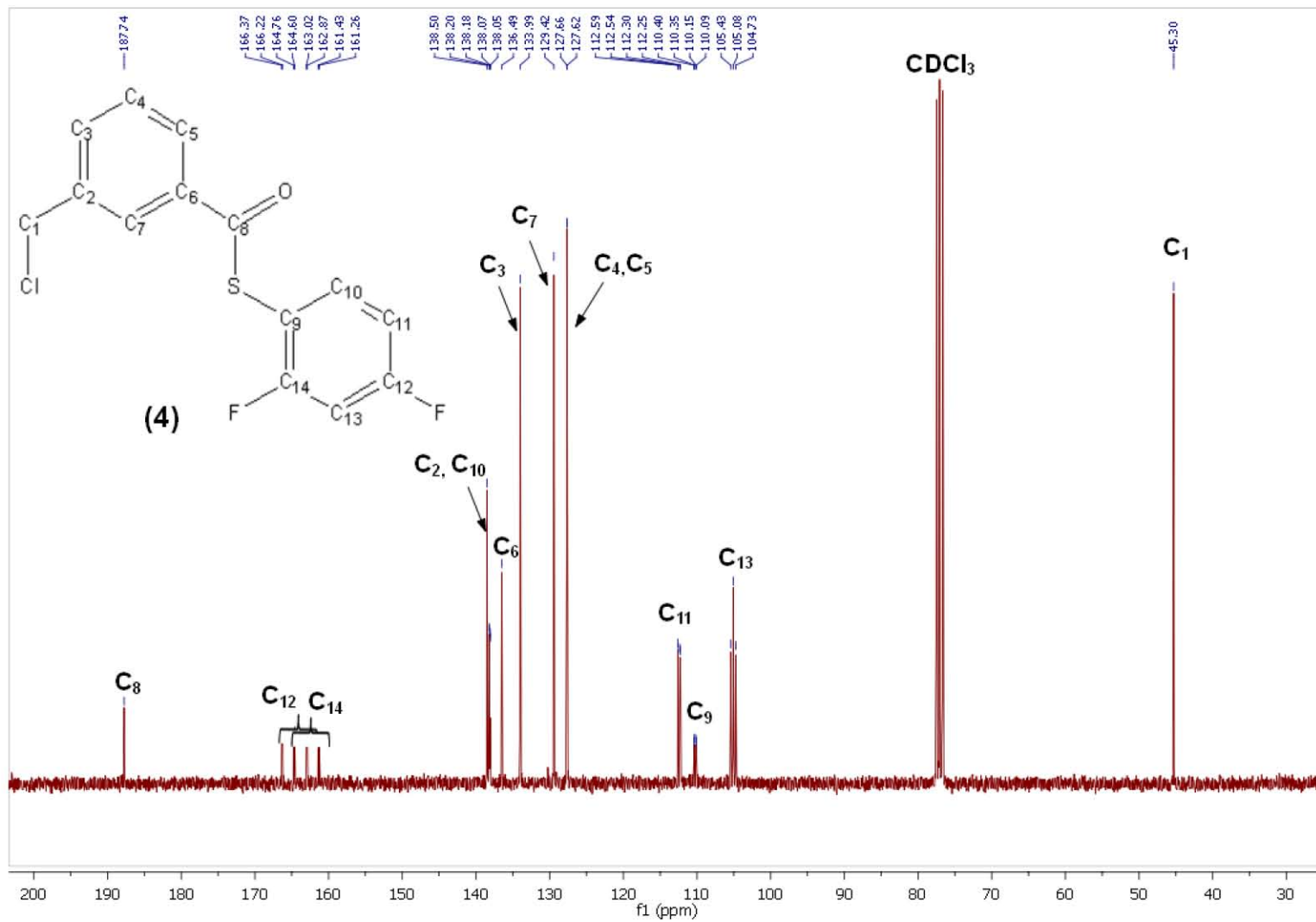


Figura 5.5.1 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75-57 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1}-(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-3}-\{\text{CO}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)\}]$  (4)

#### 5.5.4 Análisis Elemental

Los resultados de análisis elemental son congruentes con la estructura propuesta. Tabla (5.5.4).

Tabla 5.5.4 Análisis Elemental del compuesto (4)

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
C	56.29	55.60	1.23
H	3.04	3.12	2.63
R	40.68	41.28	1.47
<b>Total</b>	100.00	100.00	

## 5.6 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-F<sub>2</sub>)}] (5)

El compuesto se observó como es un polvo monocristalino de color blanco con un punto de fusión de 76-78 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.6.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En el espectro de Infrarrojo (Figura 5.6.1) se observaron bandas correspondientes a distintos tipos de enlaces del ligante, los cuales se señalarán en la siguiente tabla:

Tabla 5.6.1 Señales de IR del compuesto (5)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3066.41	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
2969.82	C-H	Tensión
1675.50	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1602.12 , 1498.25	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1475.91	C <sub>arom</sub> -F	Estiramiento

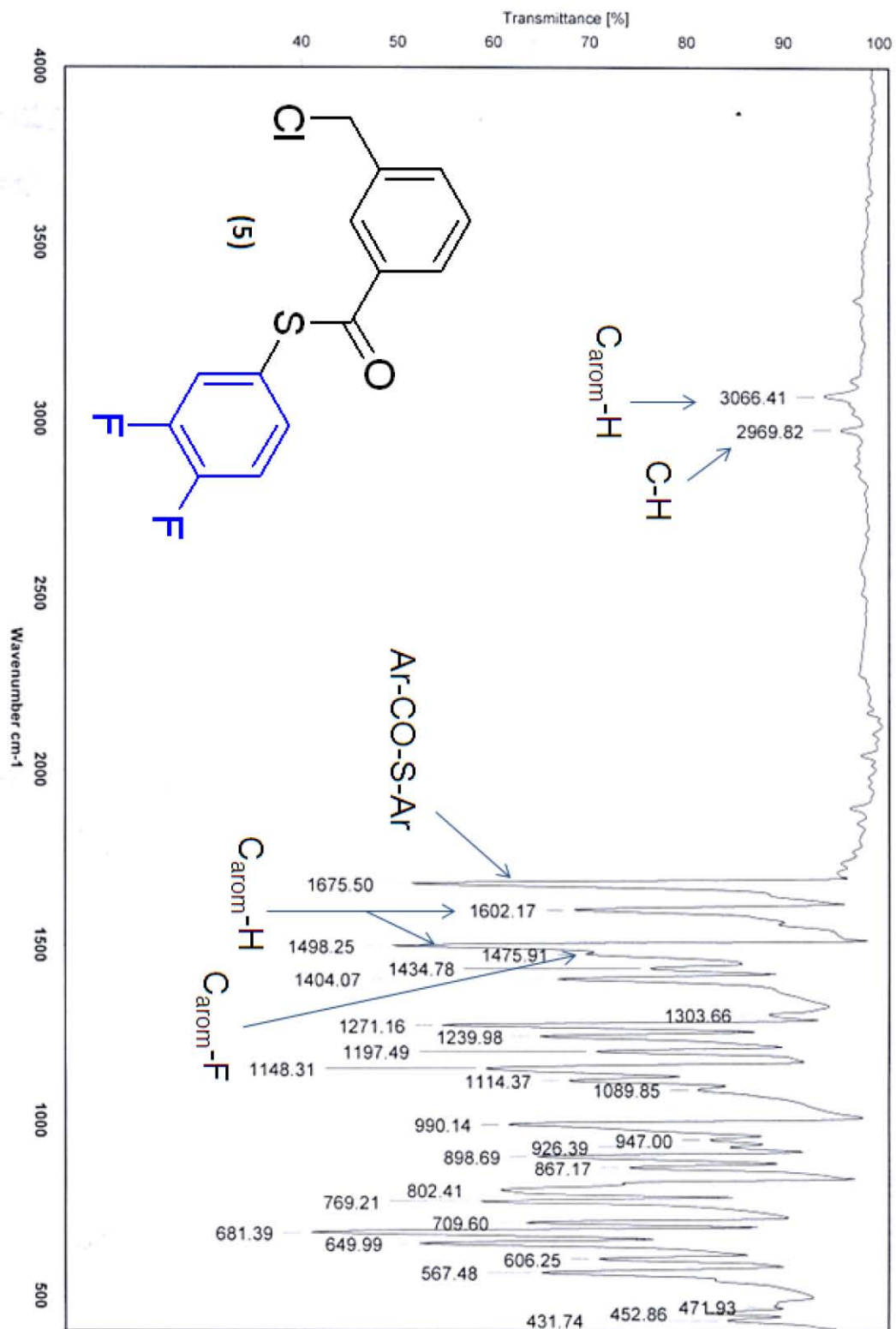
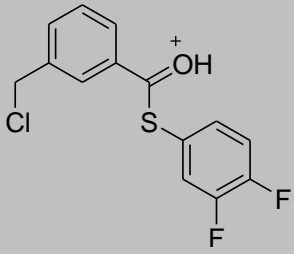
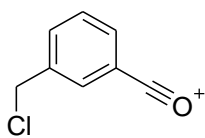


Figura 5.6.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-(CO(SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2\text{))}]$  (5)

### 5.6.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

Este análisis se realizó mediante la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.6.2). En el espectro se observa el ion M+H en 299 m/z (3 %) con la isotopía del Cl en 301 m/z; esto está de acuerdo con el peso molecular esperado para la formulación propuesta. Por otro lado, se observa la formación del ion acilo por la ruptura homolítica del enlace del carbonilo con el azufre, produciendo el ion de 153 m/z (100%).

Tabla 5.6.2 Fragmentos espectrometría del compuesto (5)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	299 (Se observa isotopía de Cl en 301) (3%)
	153 (Se observa isotopía de Cl en 155) (100%)

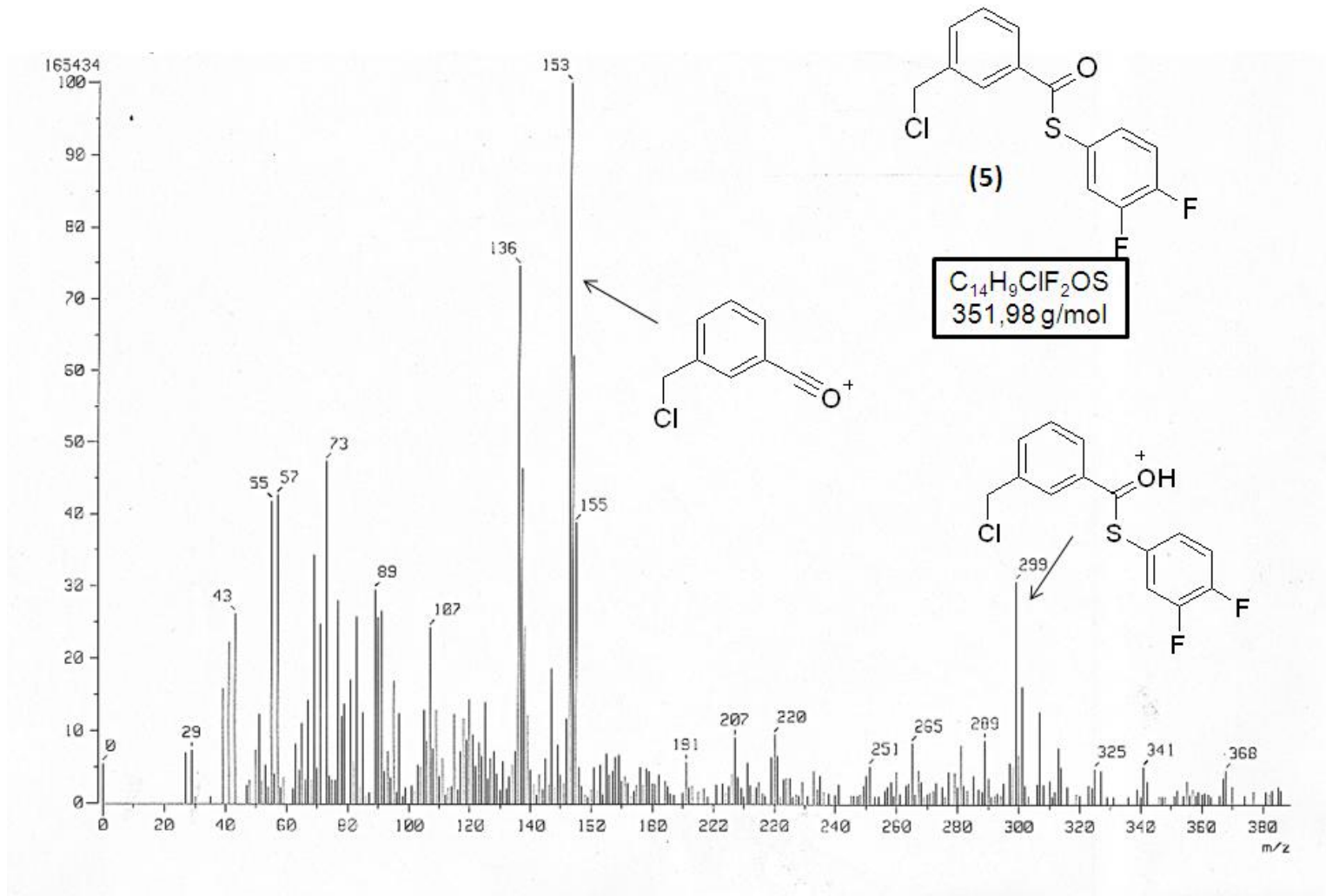


Figura 5.6.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto [ $C_6H_4$ -1-( $CH_2Cl$ )-3-{ $CO(SC_6H_3$ -3,4- $F_2$ )}] (5)

### 5.6.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.6.3) de este compuesto se observa un pico en  $\delta$  4,57 ppm correspondiente a los protones  $\text{H}_{1a,b}$  del metileno con integración adecuada. Hacia campo bajo se observa un multiplete en  $\delta$  7,18 ppm como dos señales encimadas pertenecientes a los protones  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_8$ . En  $\delta$  7,29 ppm ( $^3J_{\text{H}_6-\text{H}_8} = ^3J_{\text{H}_6-\text{F}_2} = 9$ , Hz) se observa un triplete asignable a  $\text{H}_7$ . En  $\delta$  7,43 ppm ( $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_2} = ^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 9$  Hz) se observa un triplete que integra para un protón correspondiente a  $\text{H}_3$ . Además, se observa un doblete en  $\delta$  7,59 ppm ( $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 6$ Hz) que integra para un protón correspondiente al  $\text{H}_2$ . En  $\delta$  7,88 ppm ( $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6$  Hz) se observa otro doblete que integra para uno correspondiente a  $\text{H}_4$ . Finalmente en  $\delta$  7,93 se observa un singulete que integra para uno correspondiente al  $\text{H}_5$ .

Por otro lado en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.6.4) se observan dos dobletes que corresponden a dos F en medios ambientes magnéticos diferentes. El doblete en  $\delta$  -134,98ppm ( $^3J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = 22,6$ Hz) corresponde a  $\text{F}_2$  en posición *para* y el doblete en  $\delta$  -135,50 ppm ( $^3J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 22,6$  Hz) a  $\text{F}_1$  en posición *meta*.

Mientras que el espectro de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.6.5) muestra el siguiente conjunto de señales:

Tabla 5.6.3 Desplazamientos de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (5)

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	44.24
	C13	117.08
	C14	122.18
	C10	123.24
	C4	126.42
	C5	126.44
	C9	128.38
	C7	130.66
	C3	132.96
	C2	135.58
	C6	137.47
	C12	149.33
	C11	150.47
	C8	187.9



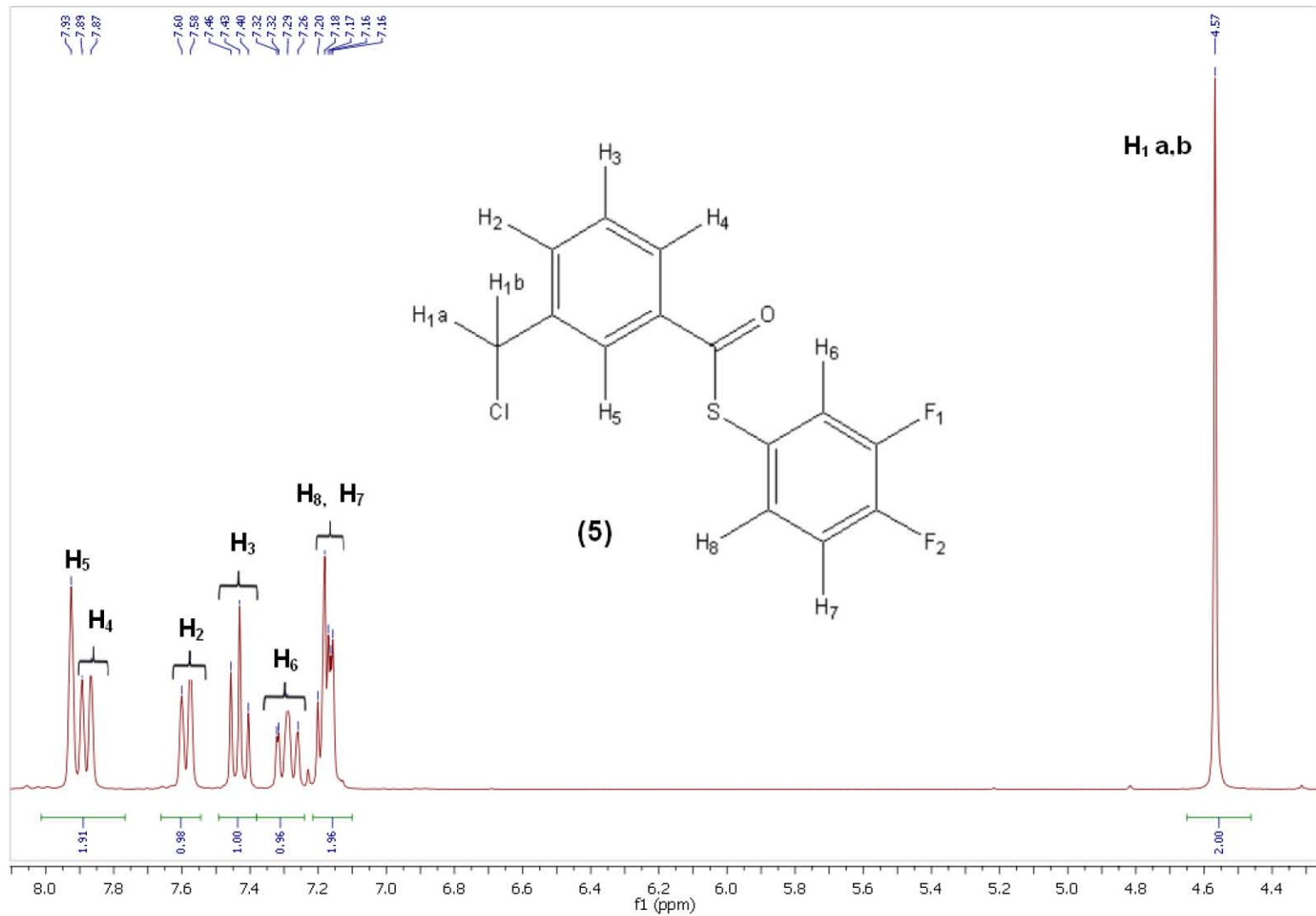


Figura 5.6.3 Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>, a 300 MHz y t.a. del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-F<sub>2</sub>)}] (5)

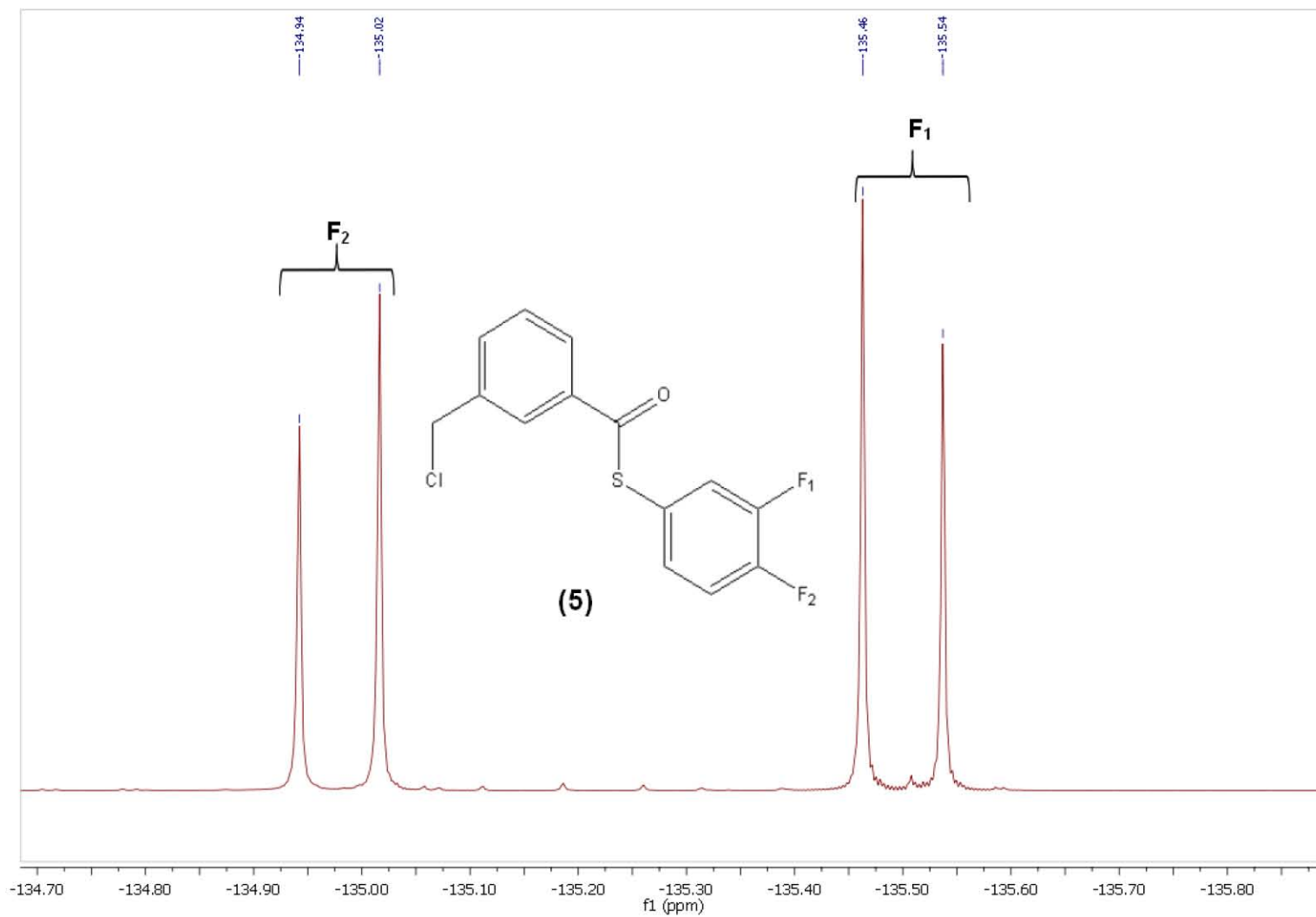


Figura 5.6.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-(CO(SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2\text{))}]$  (5)

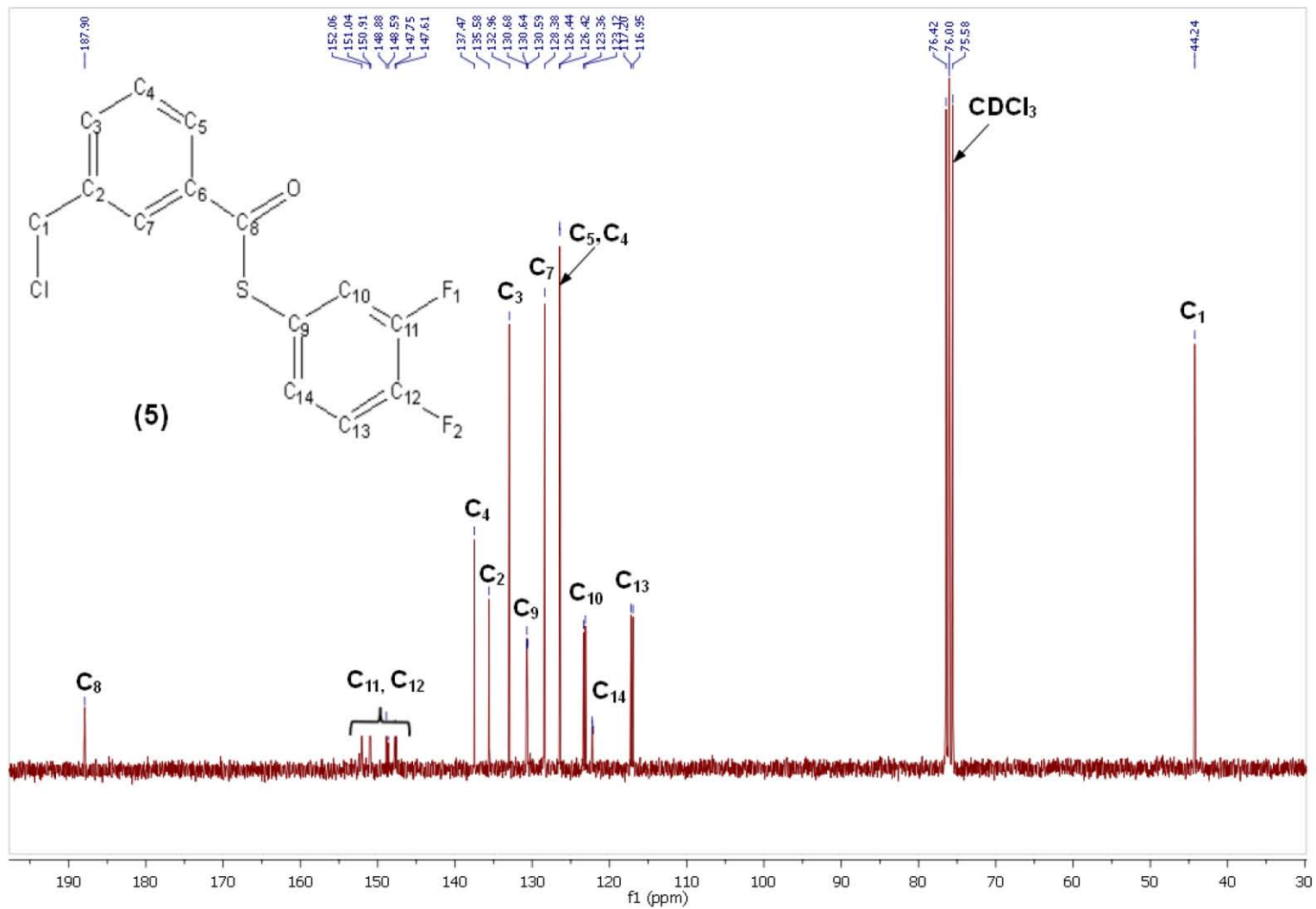


Figura 5.6.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-}\{\text{CO(SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)\}]$  (5)

#### 5.6.4 Análisis Elemental

Como para los casos anteriores se realizó también el estudio por análisis elemental para completar la caracterización del compuesto.

Tabla 5.6.4 Análisis Elemental del compuesto (5)

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
C	59.89	59.66	0.38
C	56.29	56.34	0.09
H	3.04	2.90	4.61
S	10.73	10.61	1.12
Total	100.00	100.00	

Estos resultados están de acuerdo con la formulación propuesta.

## 5.7 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)}] (6)

De manera análoga este compuesto también se obtuvo como un polvo monocristalino de color con un punto de fusión de 70-72 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En el cuadro se presentan las señales más representativas del espectro de Infrarrojo obtenido (Figura 5.7.1):

Tabla 5.7.1 Señales de IR de compuesto (6)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3062.75	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
1685.75	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1599.40	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1488.79	C <sub>arom</sub> -F	Estiramiento

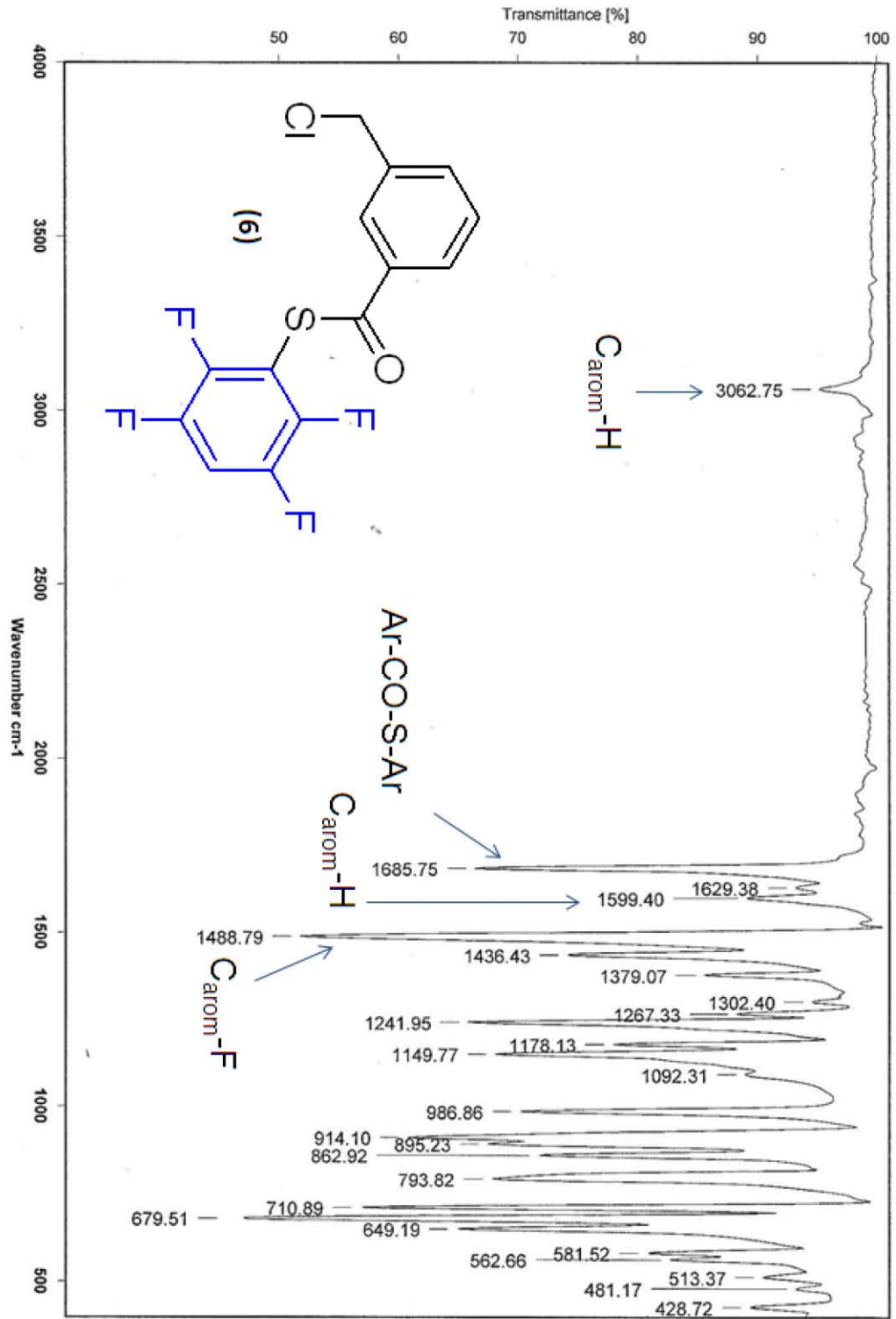
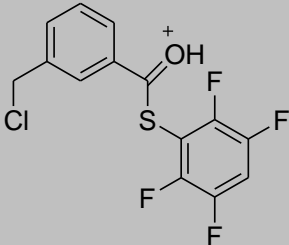
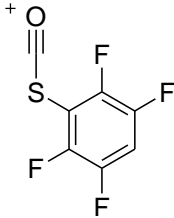
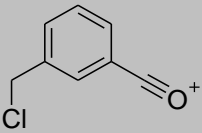


Figura 5.7.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto [C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-(CO(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H))] (6)

### 5.7.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

Este análisis se realizó por la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.7.2). En el espectro obtenido se observa el ion molecular M+H en 335 m/z (22%) con la isotopía del Cl en 337 m/z; esto corresponde a la masa molecular de la estructura propuesta para este compuesto. Como casos anteriores, también se observa el ion acilo producido por la ruptura homolítica entre el carbonilo y el anillo disustituido, dando como resultado el ion de 209 m/z (10%). Finalmente se observa el ion acilo producido de la ruptura homolítica del enlace del carbonilo con el azufre, produciendo el pico correspondiente a este ion a 153 m/z (100%).

Tabla 5.7.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (6)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	335 (Se observa isotopía de Cl en 337) (22 %)
	209 (10%)
	153 (Se observa isotopía de Cl en 155) (100%)

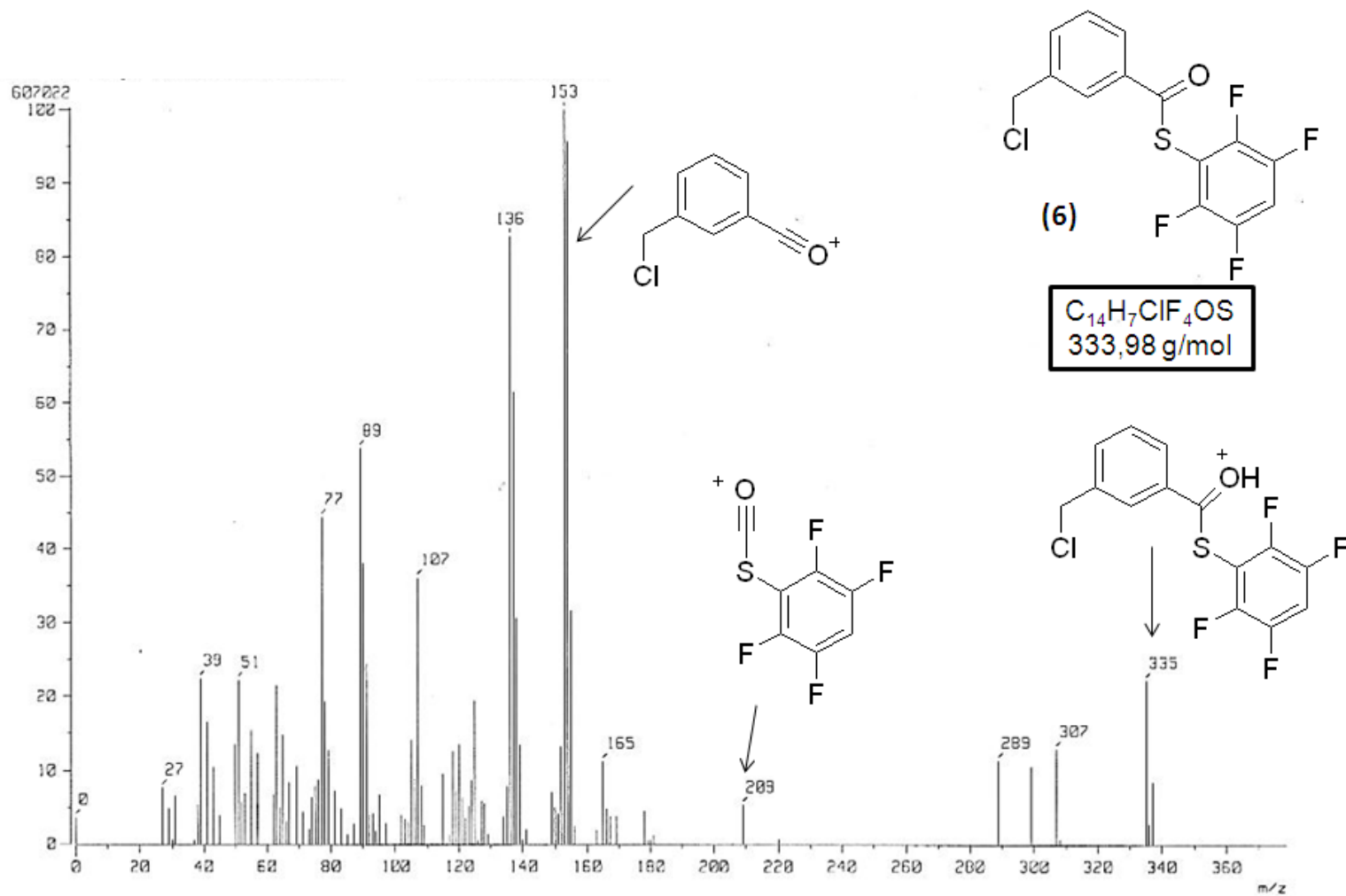


Figura 5.7.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)}] (6)



### 5.7.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5.7.3) se observa una señal en  $\delta$  4,57 ppm que integra para dos protones correspondientes a  $\text{H}_{1a,b}$ . A campo bajo se observa un triplete tripleteado que integra para un protón en  $\delta$  7,18 ppm ( $^3J_{\text{H}_6-\text{F}_2} = 9$  Hz,  $^4J_{\text{H}_6-\text{F}_1} = 6$  Hz) correspondiente a  $\text{H}_6$ . En  $\delta$  7,45 ppm ( $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_2} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 9$  Hz) se observa un triplete correspondiente a  $\text{H}_3$  con integración adecuada. Posteriormente se aprecia un doblete que integra para un protón en  $\delta$  7,62 ppm ( $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 6$  Hz) correspondiente a  $\text{H}_2$ ; y otro en  $\delta$  7,91 ppm ( $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6$  Hz) que integra para el protón correspondiente a  $\text{H}_4$ . Finalmente en  $\delta$  7,95 ppm hay un singulete que corresponde a  $\text{H}_5$  e integra para uno.

Por otro lado, en el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.7.4) se observan dos señales, una en  $\delta$  -131,34 ppm ( $^3J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_{2a}} = 25,3$  Hz,  $^4J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_{1b}} = 12,7$  Hz,  $^5J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_{2b}} = 2,8$  Hz) se como un multiplete correspondiente a  $\text{F}_{1a,b}$  que son equivalente posicionados en *orto*. La segunda señal en  $\delta$  -137,30 ppm ( $^3J_{\text{F}_{2a}-\text{F}_{1a}} = 25,3$  Hz,  $^4J_{\text{F}_{2a}-\text{F}_{1b}} = 2,8$  Hz,  $^5J_{\text{F}_{2a}-\text{F}_{2b}} = 12,7$  Hz) corresponde a los átomo de F equivalentes  $\text{F}_{2a,b}$  que se encuentran en posición *meta*.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.7.5) se observan las señales asignables a todos los átomos de carbono presentes en la molécula. Aquellos carbonos próximos a los átomos de F presentan acoplamiento con los mismos. En la siguiente tabla se resumen las señales observadas:

Tabla 5.7.3 Desplazamiento de RMN  $^{13}\text{C}$  compuesto del (6)

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	45.18
	C9,C12	10.79
	C6	127.89
	C5	127.97
	C3	129.65
	C4	134.54
	C7	135.87
	C2	138.82
	C11,C13	145.76
	C10,C14	147.2
	C8	184.76

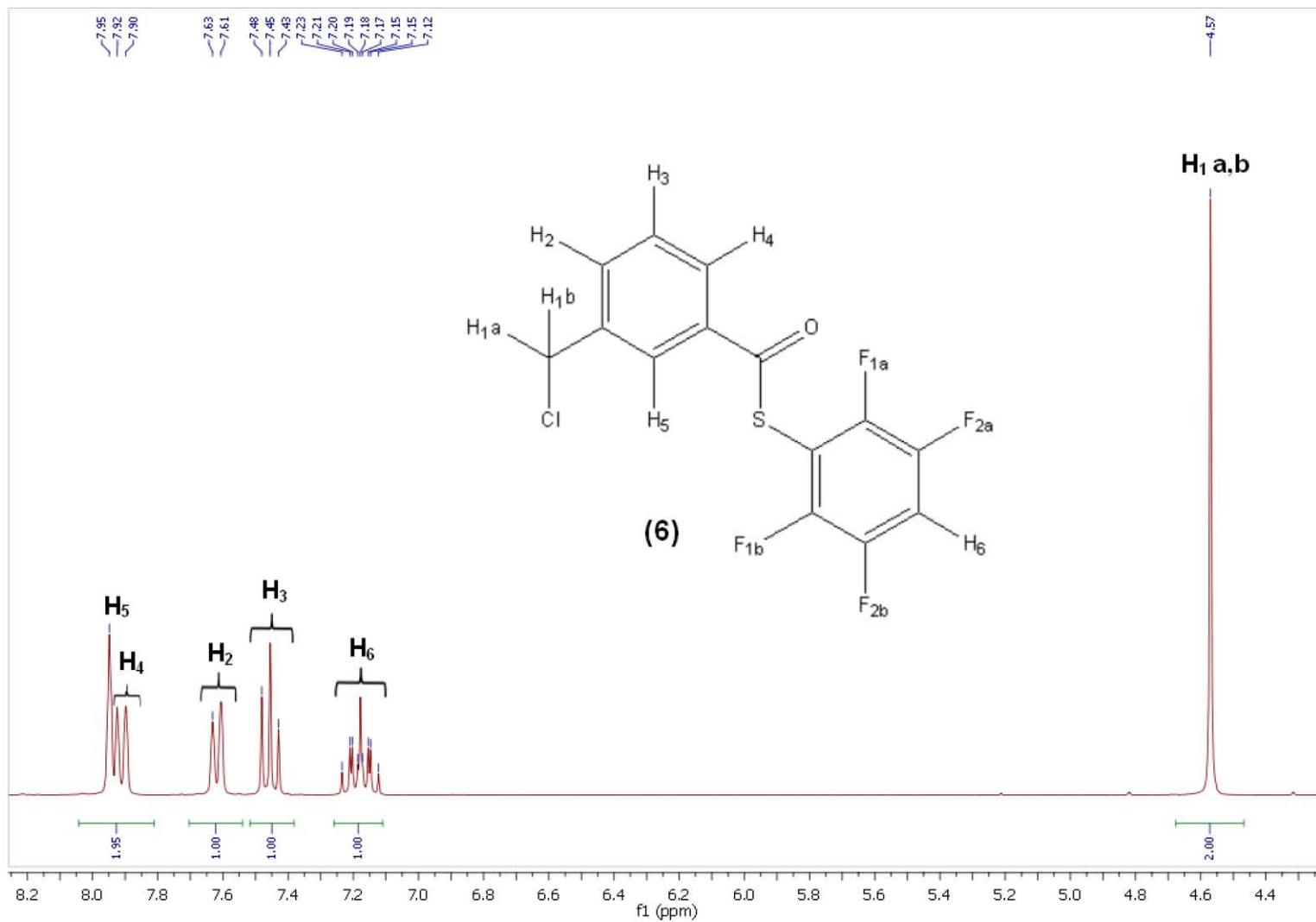


Figura 5.7.3 Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>, a 300 MHz y t.a. del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)}] (6)

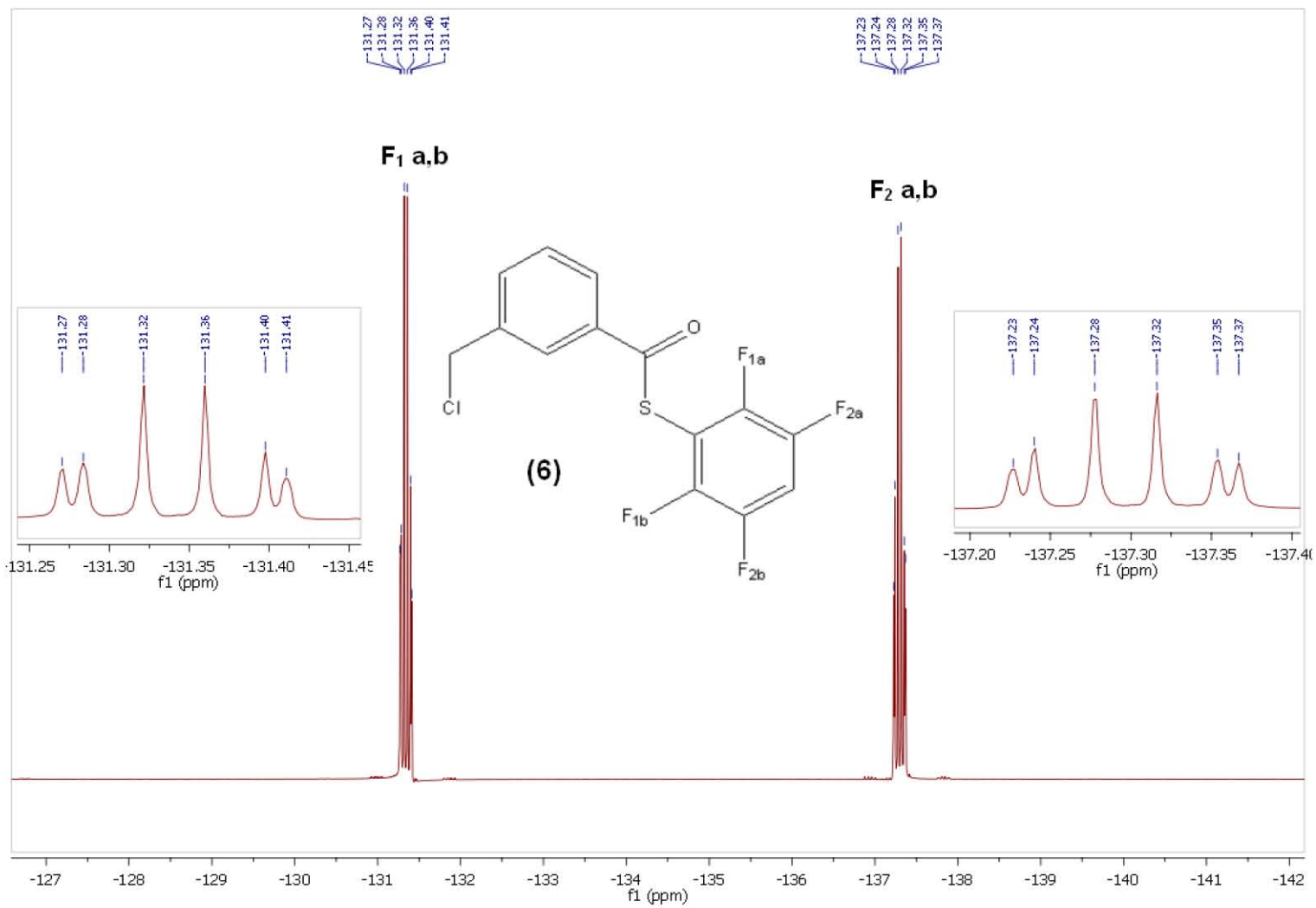


Figura 5.7.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-3}\text{-}\{\text{CO}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\}]$  (6)

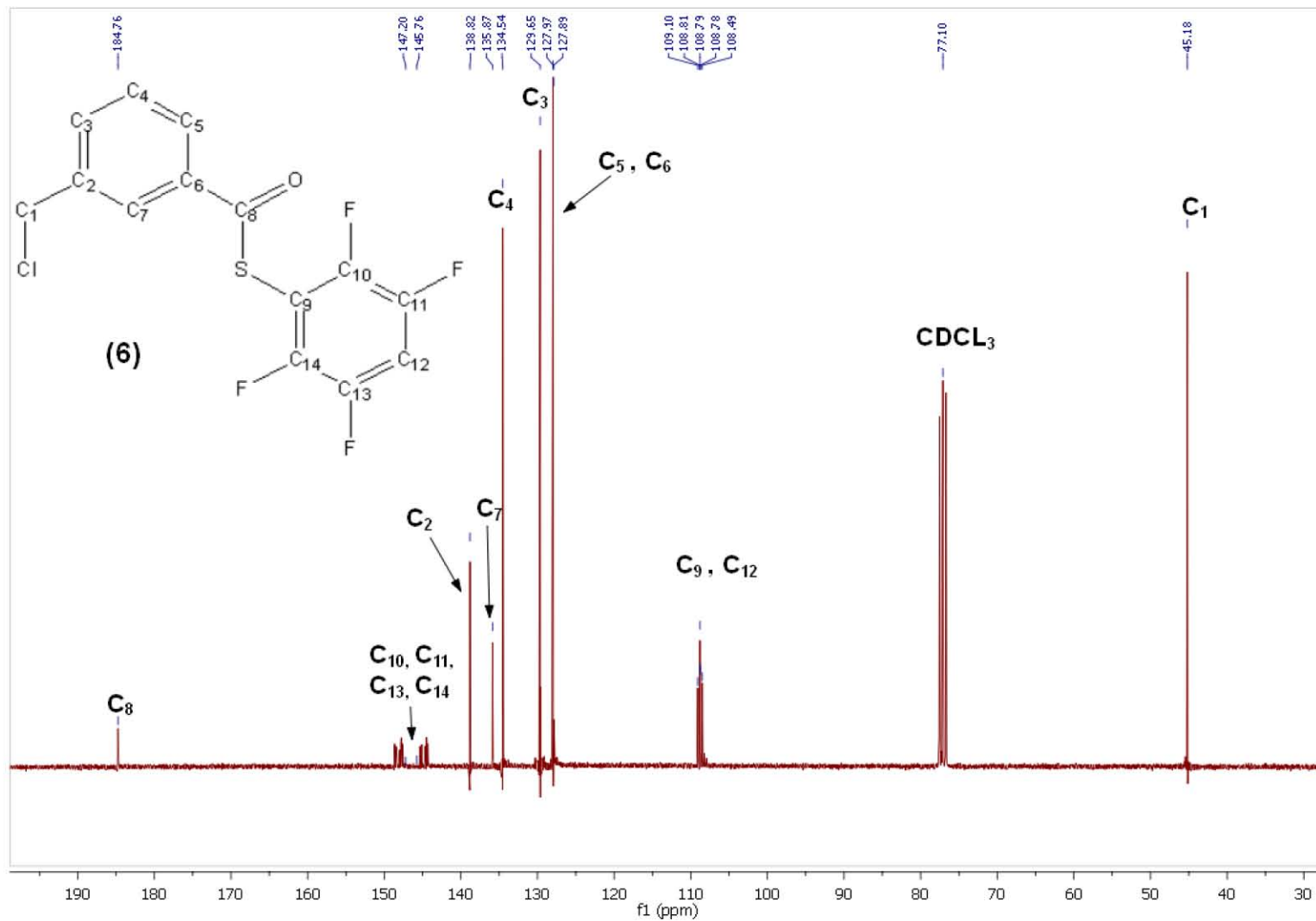


Figura 5.7.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75.57 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-(CO(SC}_6\text{F}_4\text{-4-H))}]$  (6)

#### 5.7.4 Análisis Elemental

Se llevó a cabo el Análisis Elemental para corroborar la obtención del producto deseado.

Tabla 5.7.4 Análisis Elemental del compuesto (6)

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
C	50.24	50.21	0.06
H	2.11	2.24	6.16
R	47.65	47.55	0.21
Total	100.00	100.00	

Los resultados son coherentes con la fórmula propuesta.

## 5.8 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)}] (7)

Este compuesto también se obtuvo como un polvo monocristalino de color blanco con un punto de fusión de 42-46 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.8.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En la espectroscopia de Infrarrojo (Figura 5.8.1) se observan las siguientes bandas:

Tabla 5.8.1 Señales de IR del compuesto (7)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3067.74	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
1686.54	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1600.83	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1487.97	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento

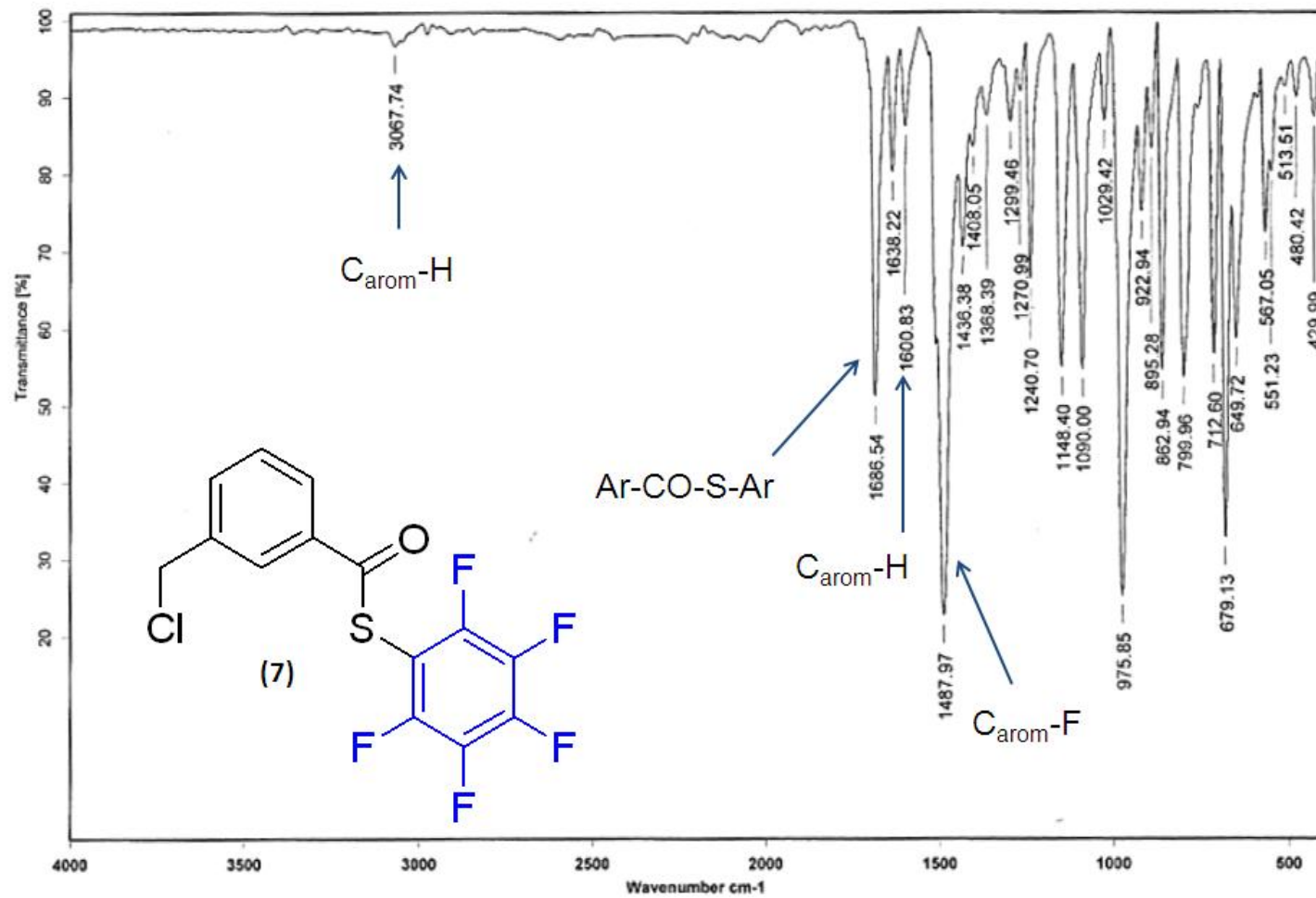
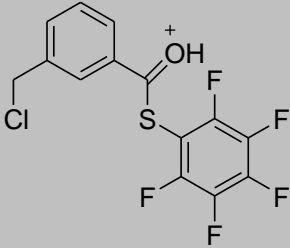
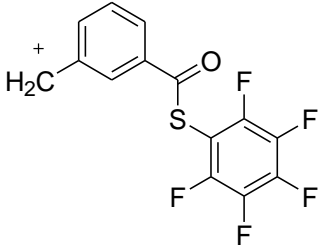
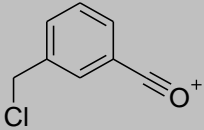


Figura 5.8.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-(CO(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))] (7)

### 5.8.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

También para este compuesto el análisis se realizó por la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.8.2), donde se observa el ion molecular M+H en 353 m/z (12%) con la isotopía del Cl en 355 m/z; esto corresponde a la masa molecular del compuesto según la estructura propuesta. Posteriormente se observa el ion producido por la ruptura heterolítica del metileno con el cloro, dando como resultado el ion de 317 m/z (5%). Finalmente se observa el ion acilo producido de la ruptura homolítica del enlace del carbonilo con el azufre, produciendo el ion de 153 m/z (100%).

Tabla 5.8.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (7)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	353 (Se observa isotopía de Cl en 355) (12 %)
	317 (5 %)
	153 (Se observa isotopía de Cl en 155) (100%)



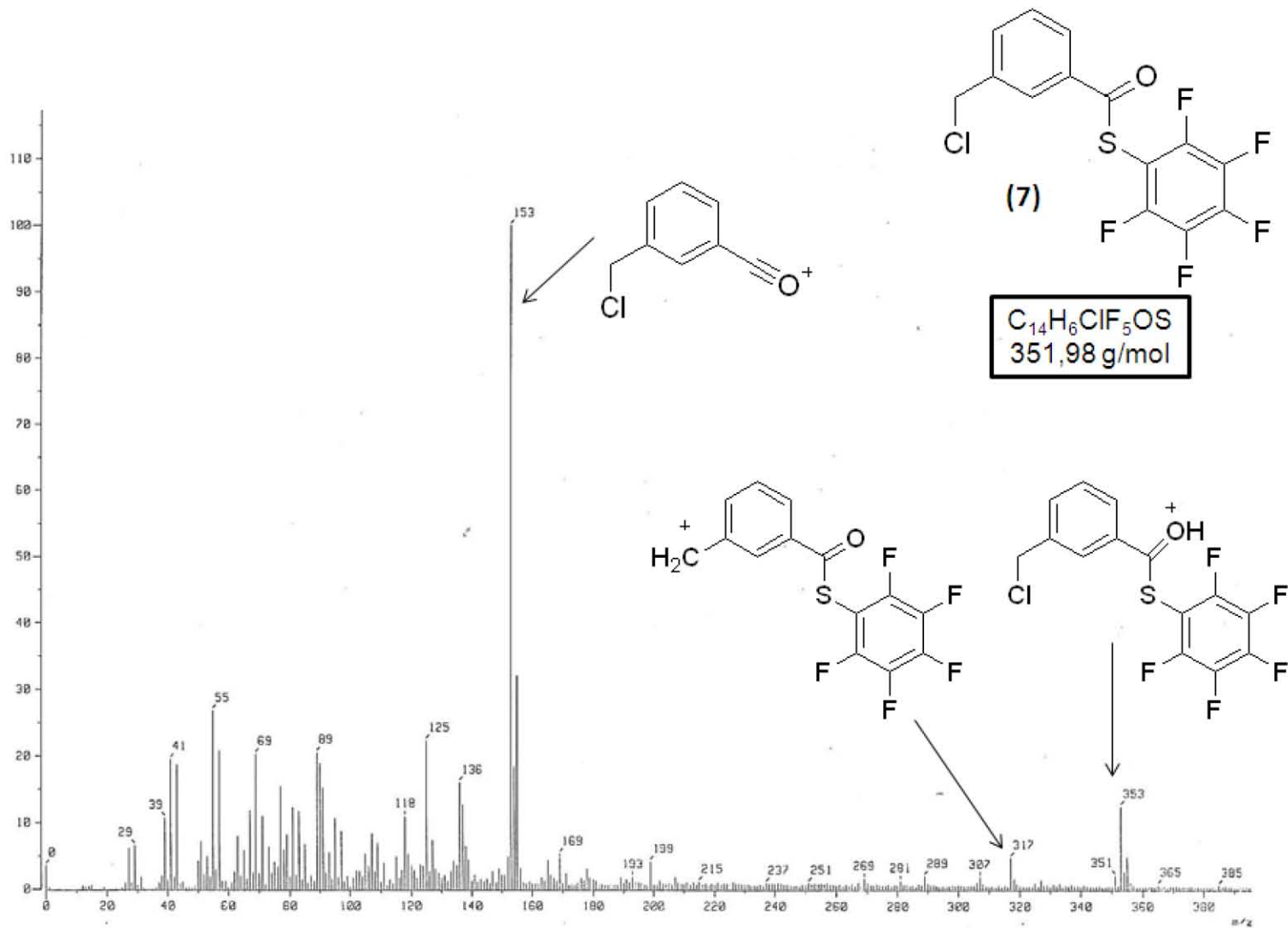


Figura 5.8.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-(CH<sub>2</sub>Cl)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)}] (7)

### 5.8.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 5.8.3) se observa la señal del metileno en  $\delta$  4,57 ppm que integra para dos correspondiente a  $\text{H}_{1a,b}$ . En  $\delta$  7,46 ppm ( $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = ^3J_{\text{H}_3-\text{H}_2} = 9$  Hz) se observa un triplete correspondiente a  $\text{H}_3$ ; en  $\delta$  7,63 ppm ( $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 6$  Hz) y en  $\delta$  7,93 ppm ( $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6$  Hz) se observan dos dobletes correspondientes a  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_4$  respectivamente. Finalmente se observa un singulete en  $\delta$  7,94 ppm correspondiente a  $\text{H}_5$ .

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.8.4) se observan las tres señales de los tres tipos de F en la molécula. En  $\delta$  -130,36 ppm ( $^3J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_{2a}} = 28,2$  Hz,  $^4J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_{1b}} = ^4J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_3} = 5,6$  Hz  $^4J_{\text{F}_{1a}-\text{F}_3} = 2,8$ Hz ) se encuentra un doble triple doblete correspondiente a los átomos de flúor  $\text{F}_{1a,b}$  en posición *orto*; en  $\delta$  -148,67 ppm ( $^3J_{\text{F}_3-\text{F}_{2a}} = ^3J_{\text{F}_3-\text{F}_{2b}} = 22,6$  Hz,  $^4J_{\text{F}_3-\text{F}_{1a}} = ^4J_{\text{F}_3-\text{F}_{1b}} = 2,8$  Hz) se observa un triple triplete como señal de  $\text{F}_3$  correspondiente al átomo de flúor en posición *para* y en  $\delta$  -160,16 ppm ( $^3J_{\text{F}_{2a}-\text{F}_{1a}} = ^3J_{\text{F}_{2a}-\text{F}_3} = 28,2$  Hz,  $^4J_{\text{F}_{2a}-\text{F}_{2b}} = 11,3$  Hz) la señal de  $\text{F}_{2a,b}$  como triple doblete, señal correspondiente a los átomos de flúor en la posición *meta*.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.8.5) se observan las siguientes señales:

Tabla 5.8.3 Desplazamientos en RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto (7)

Estructura	Carbono	$\delta$ (ppm)
	C1	45.29
	C9	102.64
	C4	128.03
	C5	128.12
	C7	129.83
	C3	134.17
	C6	135.86
	C12	137.75
	C2	139.04
	C11,C13	143.22
	C14,C10	147.62
	C8	184.9

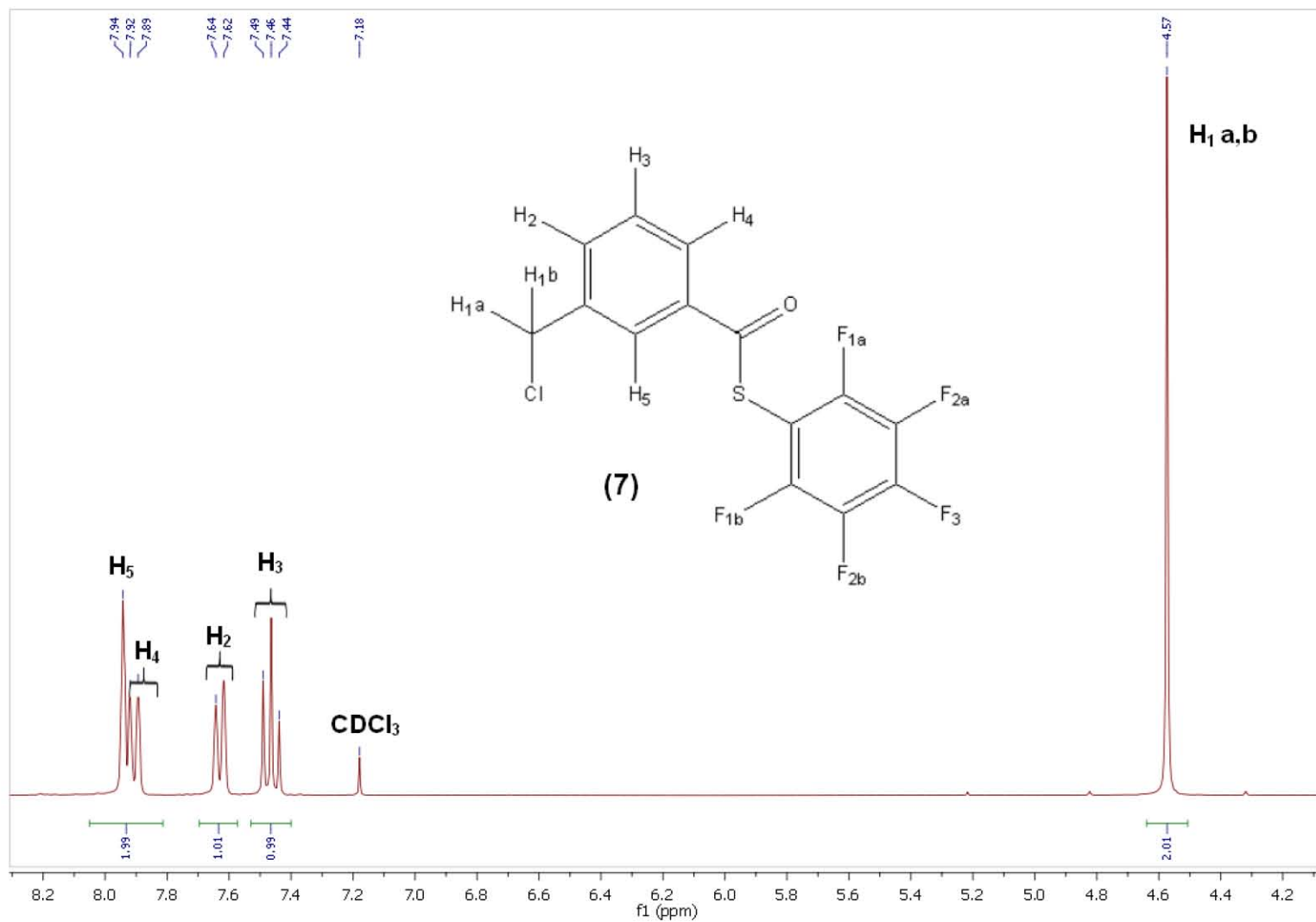


Figura 5.8.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 300 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{Cl)-3-{CO(SC}_6\text{F}_5\text{)}}]$  (7)

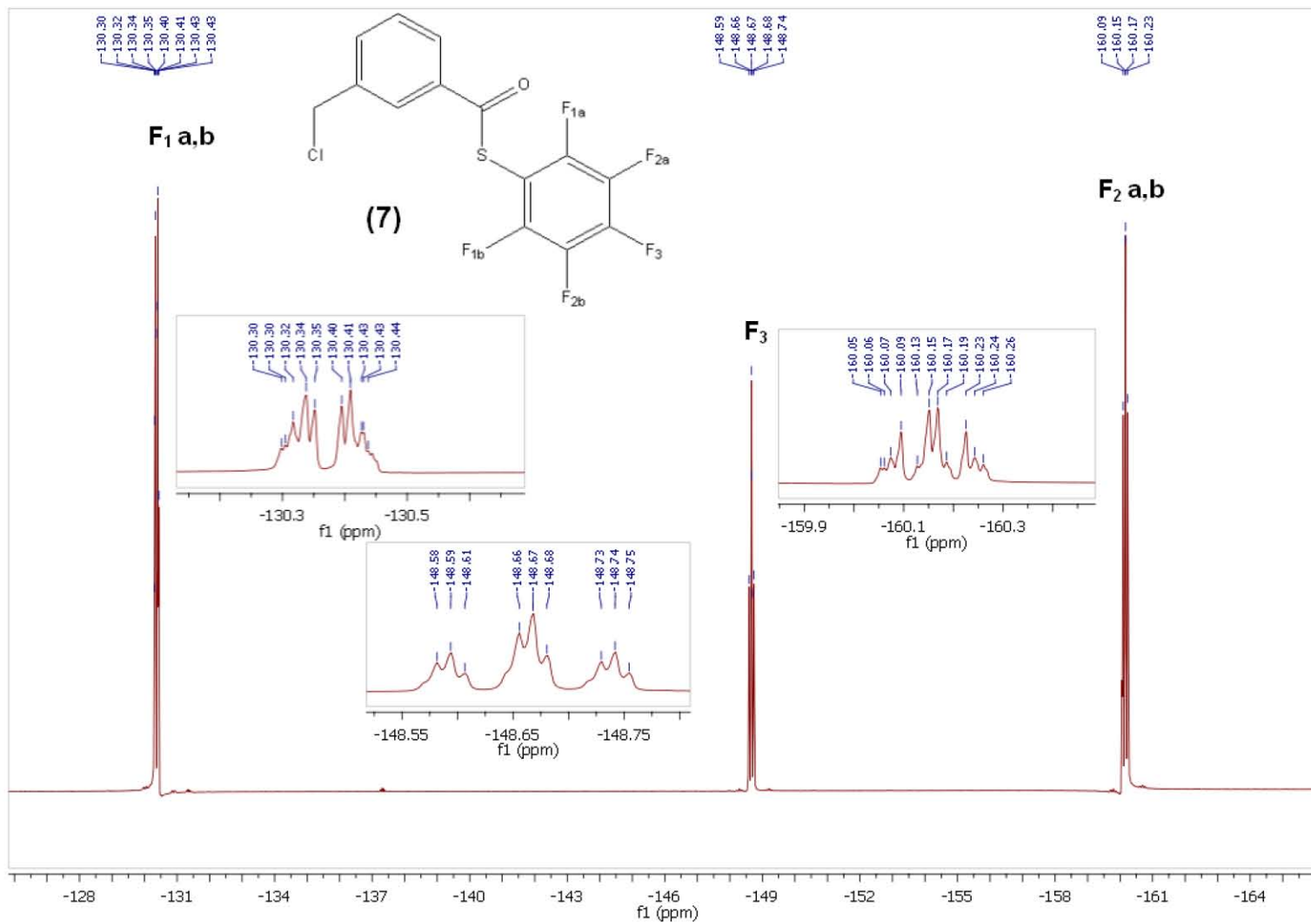


Figura 5.8.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 285.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1}-(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-3}\{-\text{CO}(\text{SC}_6\text{F}_5)\}]$  (7)

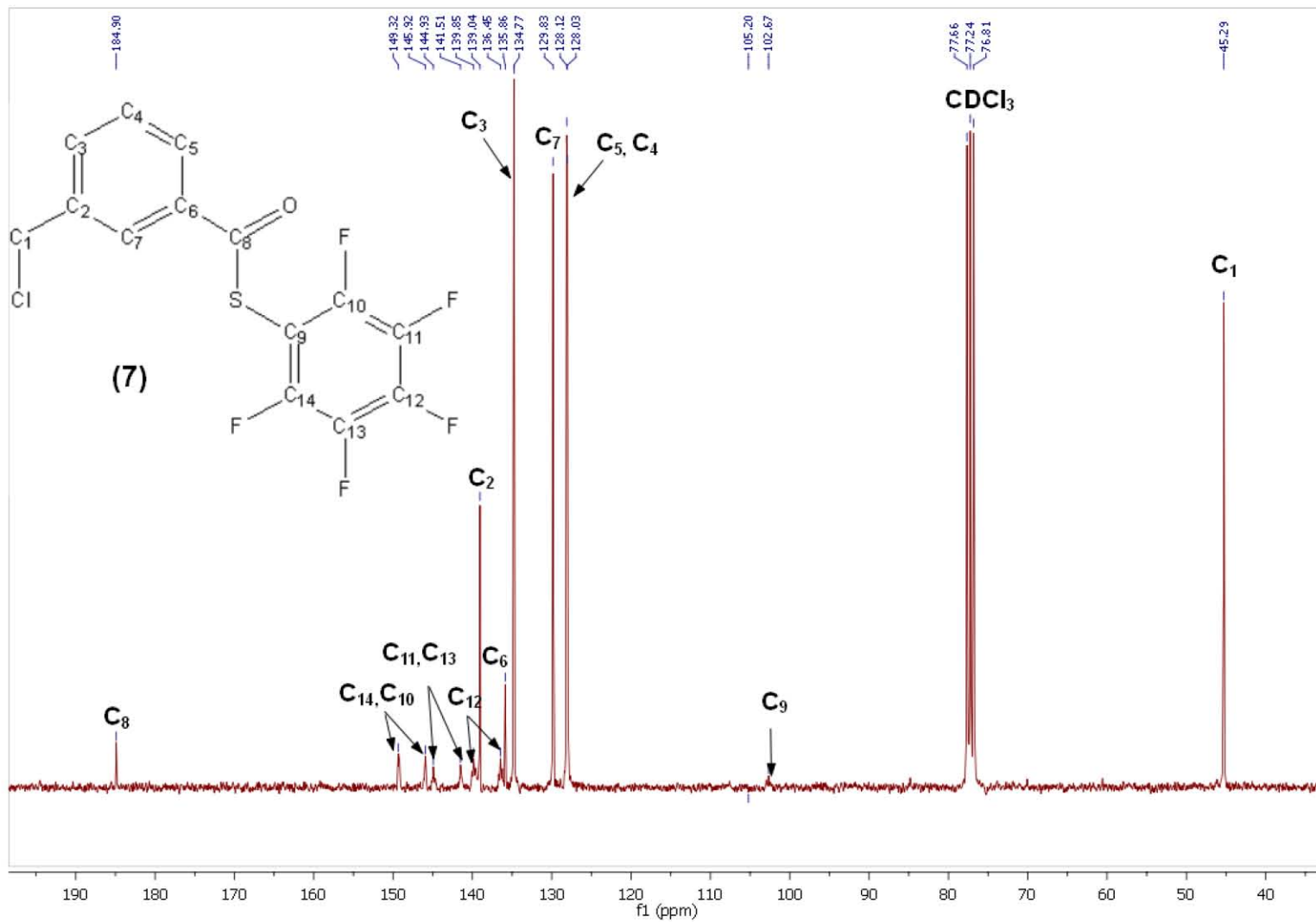


Figura 5.8.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 75.57 MHz y t.a. compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1}-(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-3-}\{\text{CO}(\text{SC}_6\text{F}_5)\}]$  (7)

#### 5.8.4 Análisis Elemental

Para corroborar la obtención del producto deseado se realizó la prueba de Análisis Elemental.

Tabla 5.8.4 Análisis Elemental del compuesto (7)

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
C	47.67	47.6	0.1
H	1.71	1.80	5.3
R	50.61	50.60	0.0
Total	100.00	100.00	

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la formulación propuesta.

## 5.9 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)}] (8)

El compuesto es un polvo monocristalino de color blanco con un punto de fusión de 78-80 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

### 5.9.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En la espectroscopia de Infrarrojo se observan las siguientes bandas (Figura 5.9.1):

#### 5.9.1 Señales de IR del compuesto (8)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3057.49	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
1676.36	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1590.09 ; 1512.90	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1481.86	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento

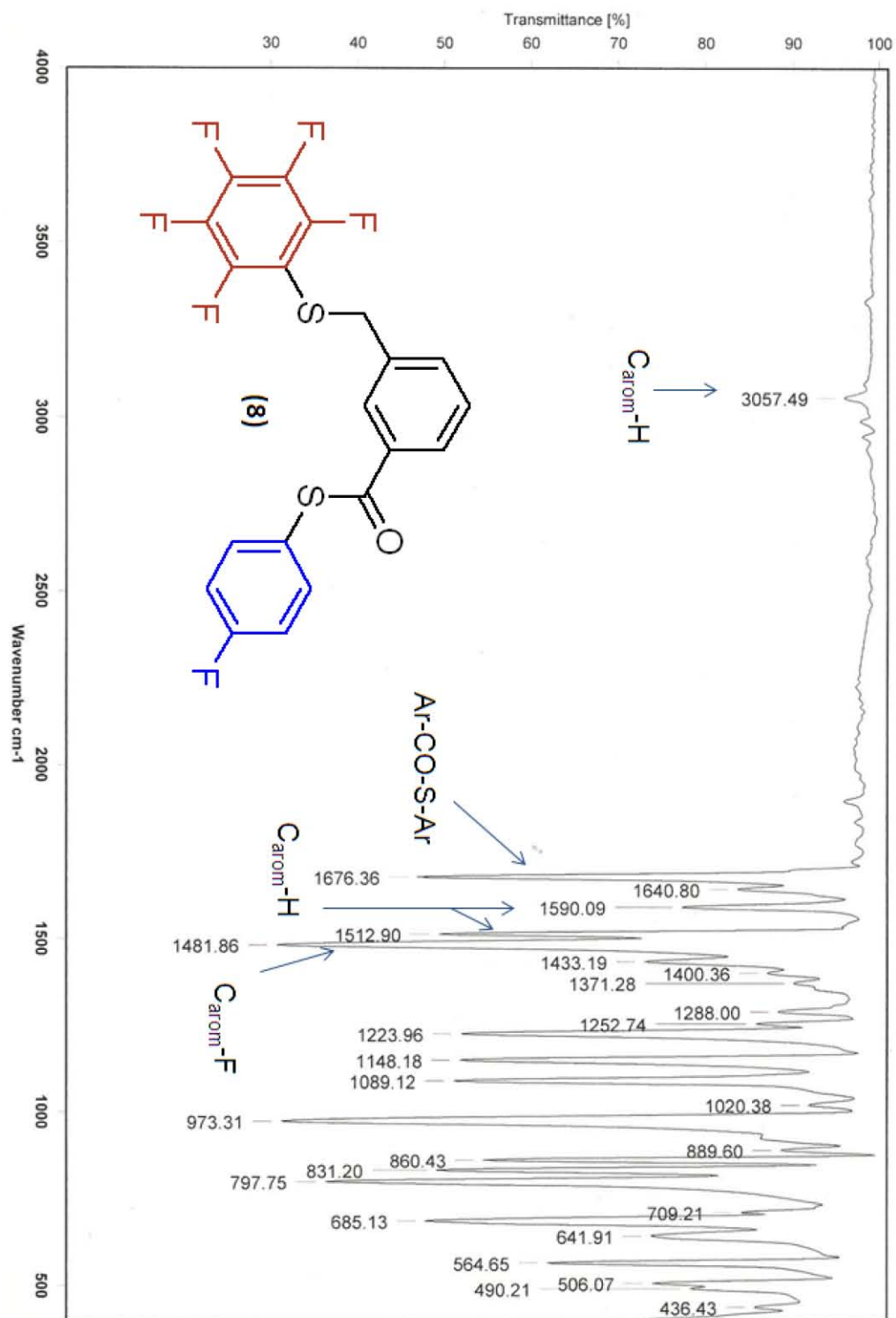


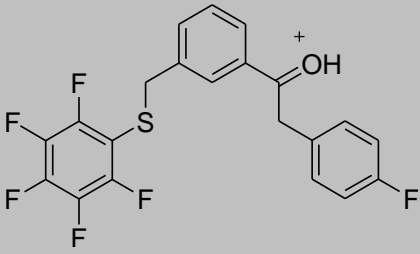
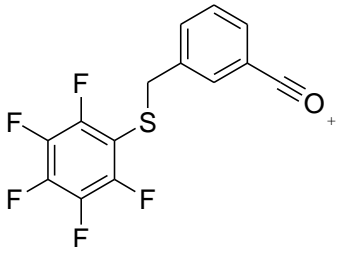
Figura 5.9.1 Espectro IR en pastilla de KBr del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-3-(CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F))] (8)



### 5.9.2 Espectrometría de Masas

Este análisis se realizó mediante la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.9.2). En el espectro se observa el ion M+H en 445 m/z (19%); por lo tanto M corresponde a la masa molecular del compuesto de acuerdo a la formulación propuesta. Posteriormente se observa la ruptura ion acilo producido de la ruptura homolítica del enlace del enlace del carbonilo con el azufre, produciendo el ion de 317 m/z.

Tabla 5.9.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (8)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	445 (19 %)
	317 (100%)

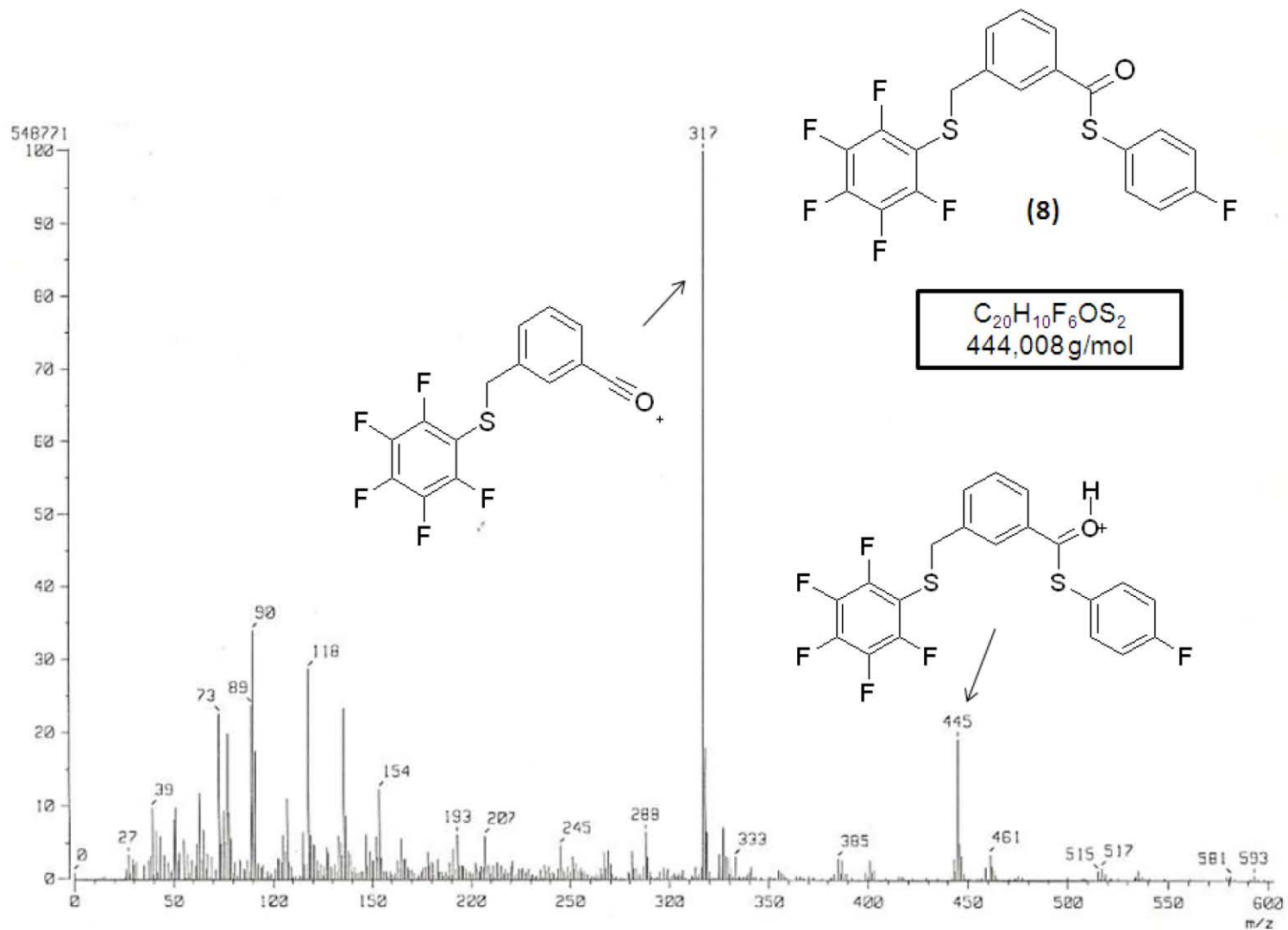


Figura 5.9.2 Espectrometría de masas (FAB+) del compuesto  $[C_6H_4-1-CH_2-(SC_6F_5)-3-(CO(SC_6H_4-4-F))]$  (8)

### 5.9.3 Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 5.9.3) se observa un singulete a  $\delta$  4,11 ppm que integra para dos protones correspondientes al metileno  $\text{H}_{1\text{a,b}}$ . A campo bajo, se observan las señales correspondientes a los anillos aromáticos. Así, se aprecia un triplete en  $\delta$  7,16 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H7-H6}} = 9$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H7-F}} = 9$  Hz) que integra para dos protones equivalentes correspondientes a  $\text{H}_{7\text{a,b}}$ . De  $\delta$  7,42 a 7,50 ppm se observa un multiplete que integra para cuatro protones. Las multiplicidades no pueden ser bien definidas, sin embargo, se sabe que el multiplete corresponde a los protones  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{6\text{a,b}}$ . En  $\delta$  7,77 ppm se observa un singulete que integra para el protón  $\text{H}_5$  y en  $\delta$  7,89 ppm ( $^3\text{J}_{\text{H4-H3}} = 9$ ) se observa un doblete que integra para el protón  $\text{H}_4$ .

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.9.4) se observan cuatro señales. La primera señal en -110,86 ppm correspondiente a  $\text{F}_1$  el único átomo de flúor en el anillo monofluorado en posición *para*. En  $\delta$  -131,99 ppm ( $^3\text{J}_{\text{F2a-F3a}} = 28,3$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{F2a-F2b}} = ^4\text{J}_{\text{F2a-F4}} = 5,7$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{F2a-F4}} = 2,8$  Hz) se encuentra un doble triple doblete correspondiente a los átomos de flúor en posición *orto*  $\text{F}_{2\text{a,b}}$  del segundo anillo aromático; en  $\delta$  -151,42 ppm ( $^3\text{J}_{\text{F4-F3a}} = ^3\text{J}_{\text{F4-F3b}} = 19,8$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{F4-F2a}} = ^4\text{J}_{\text{F4-F2b}} = 2,8$  Hz) se observa la señal de  $\text{F}_4$  correspondiente al flúor en posición *para* como un triplete tripleteado y en  $\delta$  -160,60 ppm ( $^3\text{J}_{\text{F3a-F2a}} = ^3\text{J}_{\text{F3a-F4}} = 27,4$  Hz,  $^4\text{J}_{\text{F3a-F3b}} = 11,3$  Hz) la señal de correspondiente a los átomos de flúor en posición *meta*  $\text{F}_{3\text{a,b}}$  en forma de triple doblete.

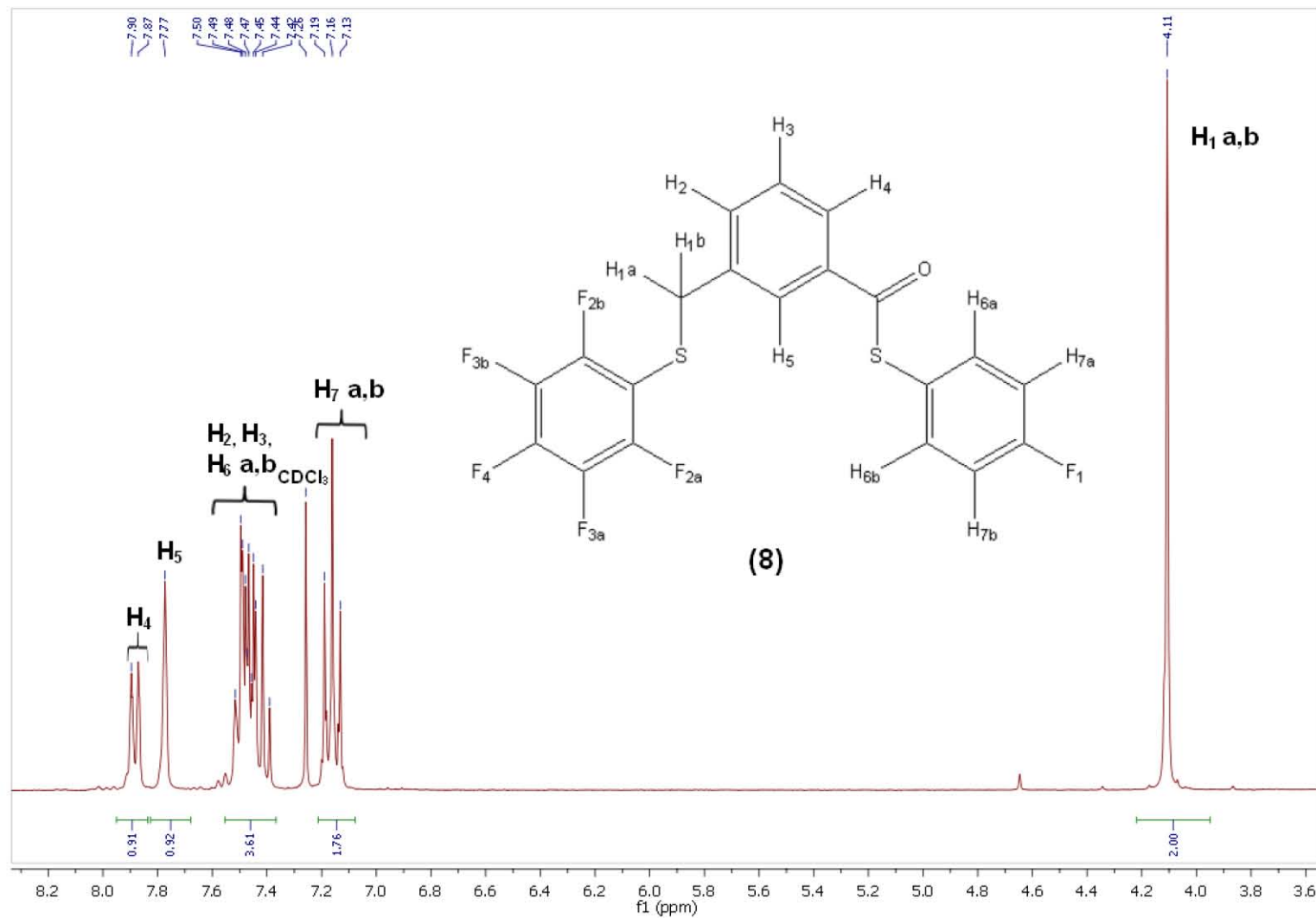


Figura 5.9.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 300 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-CH}_2\text{-(SC}_6\text{F}_5\text{)-3-(CO(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F))}]$  (8)

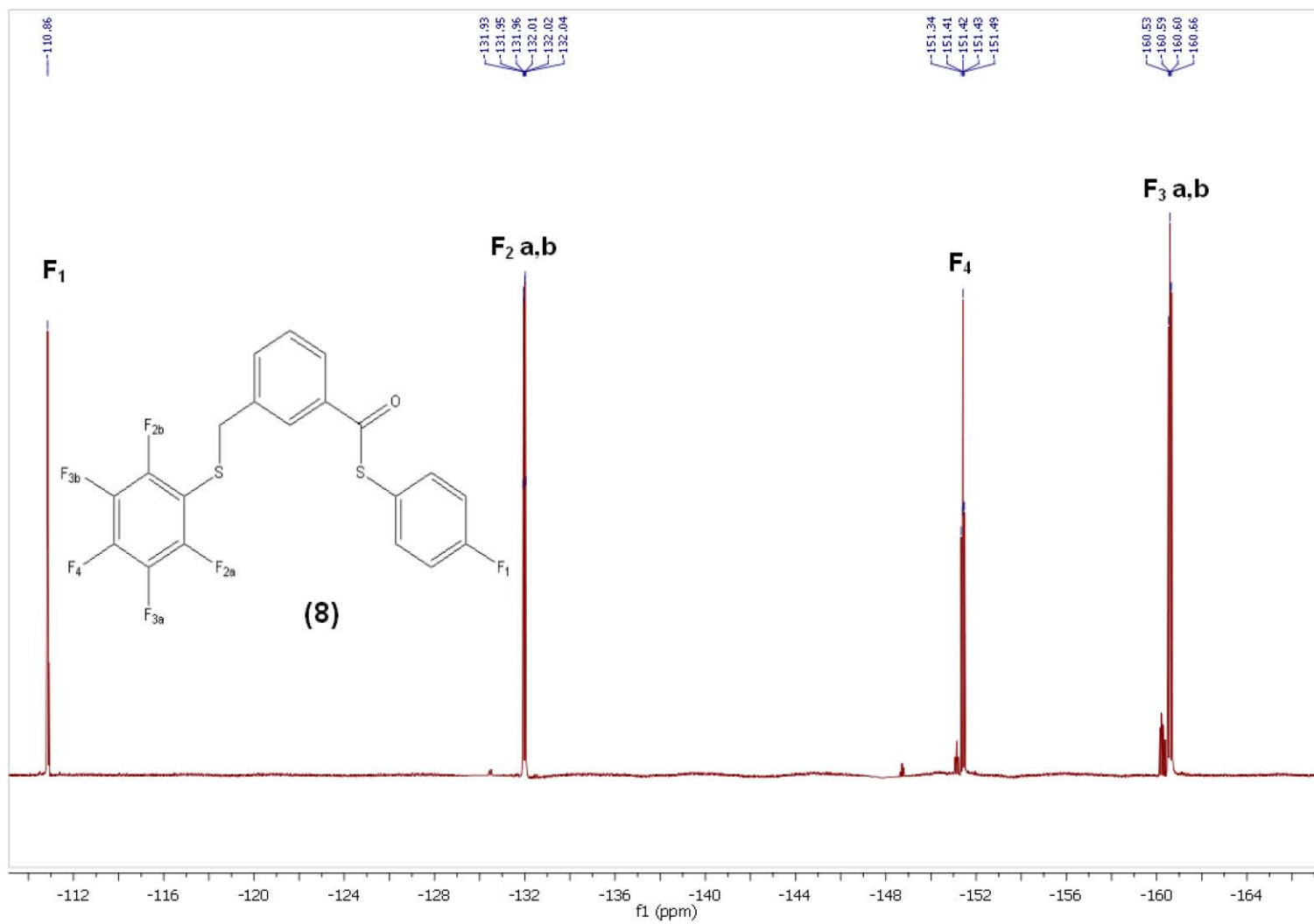


Figura 5.9.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-CH}_2\text{-(SC}_6\text{F}_5\text{)-3-{CO(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)}}]$  (8)

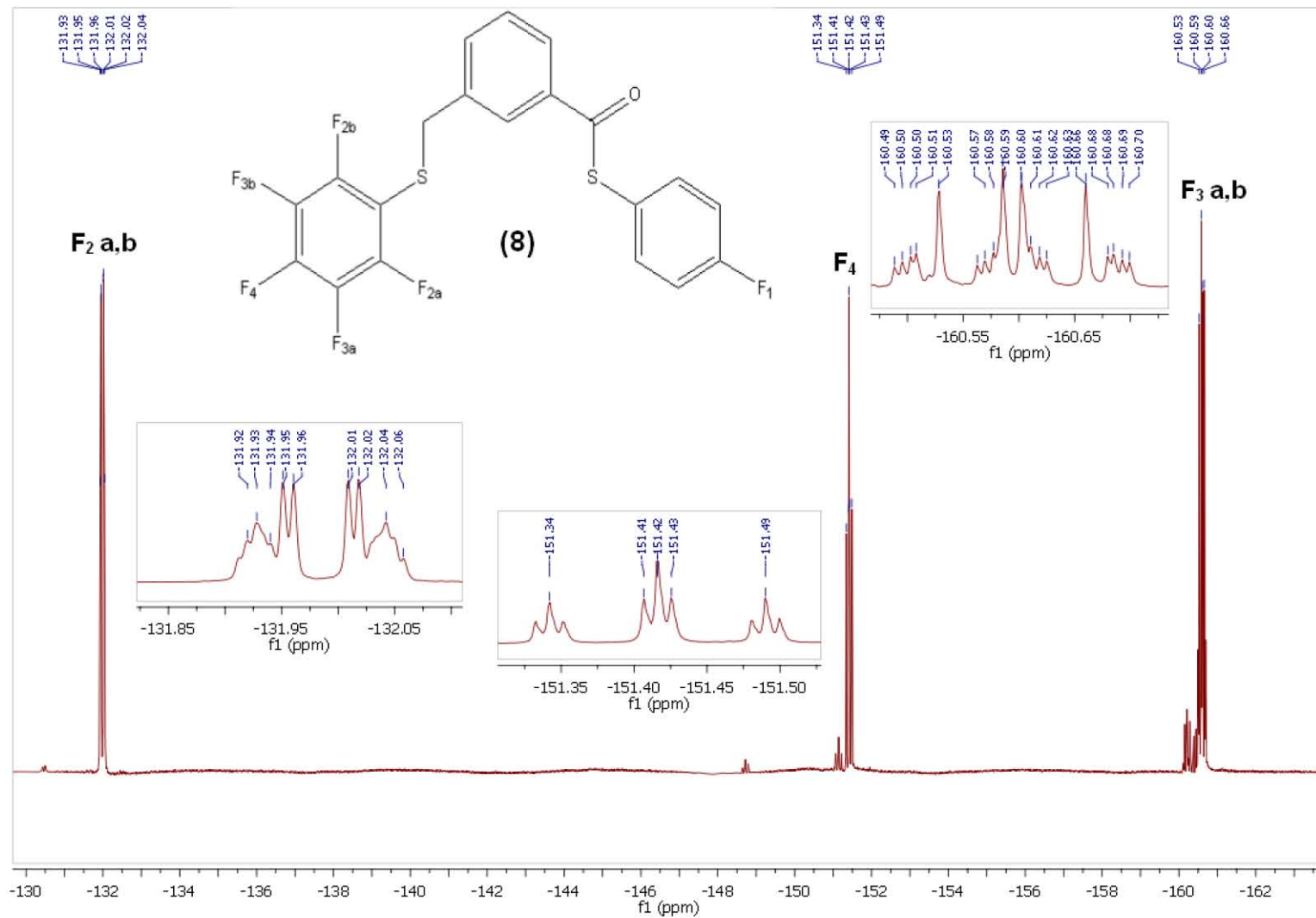


Figura 5.9.5 Ampliación espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-CH}_2\text{-(SC}_6\text{F}_5\text{)-3-{CO(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)}}]$  (8)

#### 5.9.4 Análisis Elemental

Para corroborar la obtención del producto deseado se realizó la prueba de Análisis Elemental.

Tabla 5.9.3 Análisis Elemental del compuesto (8)

Elemento	Teórico	Experimental	Error (%)
C	54.05	53.15	1.67
H	2.27	2.14	5.73
S	14.43	14.52	0.62
R	29.25	30.19	3.21
<b>Total</b>	100.00	100.00	

Estos resultados están de acuerdo con la formulación propuesta.

## 5.10 Caracterización del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)}] (9)

El compuesto no se pudo purificar de forma adecuada. Se conoce la obtención del ligante pinza no-simétrico gracias a los experimentos realizados en Espectrometría de Masas y RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F. Se obtiene como un polvo monocristalino de color blanco con un punto de fusión de 68-70 °C.

### 5.10.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En la espectroscopia de Infrarrojo se observan las siguientes bandas (Figura 5.10.1):

Tabla 5.10.1 Señales de IR del compuesto (9)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3057.40	C <sub>arom</sub> -H	Tensión
1675.99	Ar-CO-S-Ar	Estiramiento
1590.36 ; 1512.69	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento
1482.27	C <sub>arom</sub> -H	Estiramiento



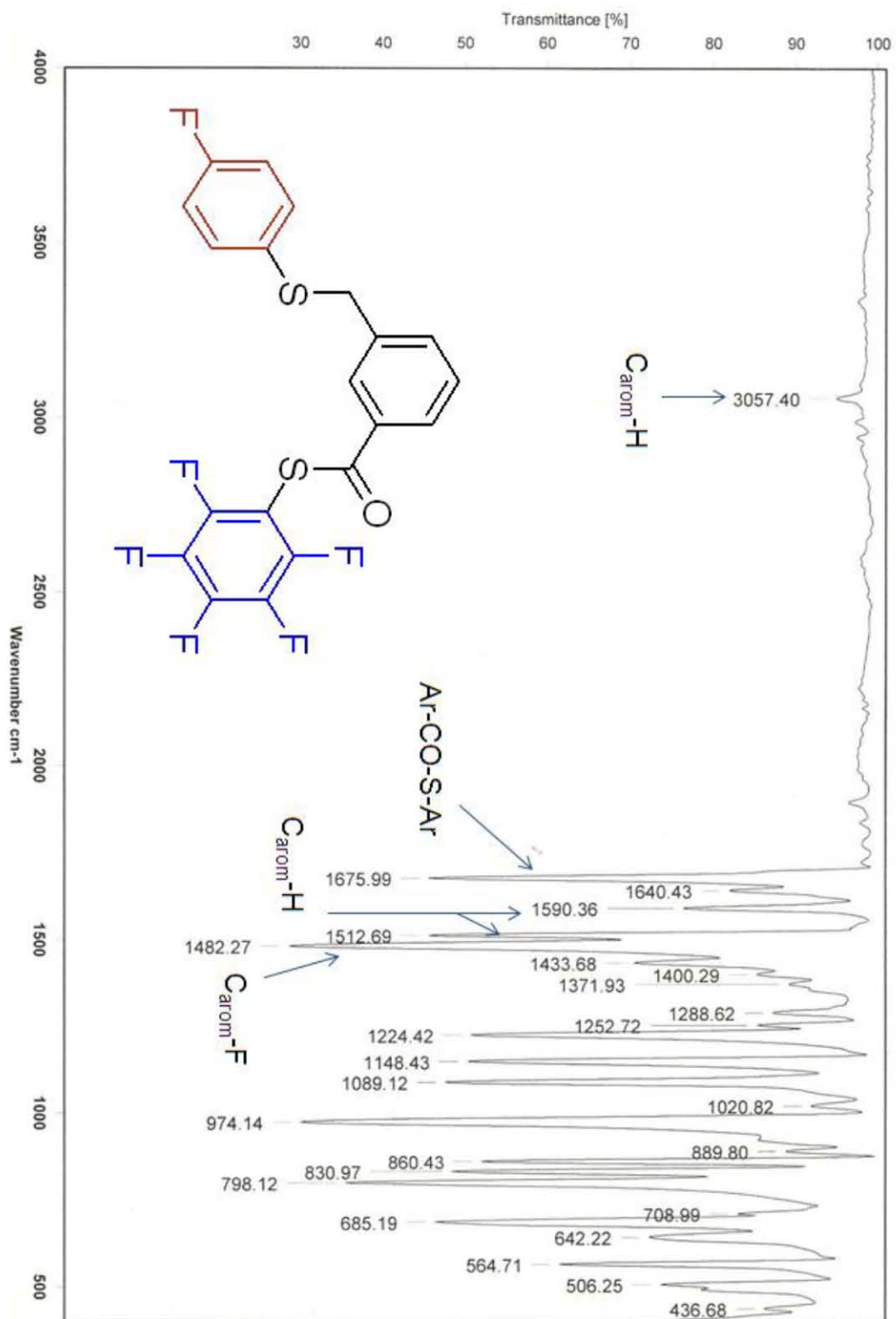


Figura 5.10.1 Espectro de IR en pastilla de KBr del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)-3-{CO(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)}]] (9)

### 5.10.2 Espectrometría de Masas (FAB<sup>+</sup>)

Se realizó el análisis mediante la técnica de FAB<sup>+</sup> (Figura 5.10.2). Se observa el ion M+H en 445 m/z (21%); por lo tanto M corresponde a la masa molecular del compuesto de acuerdo con la formulación propuesta. Posteriormente se observa el ion acilo producido de la ruptura homolítica del enlace del carbonilo con el azufre, produciendo el ion de 317 m/z (100%).

Tabla 5.10.2 Fragmentos Espectrometría de Masas del compuesto (9)

Fragmento	m/z (Abundancia relativa %)
	445 (21%)
	317 (100%)

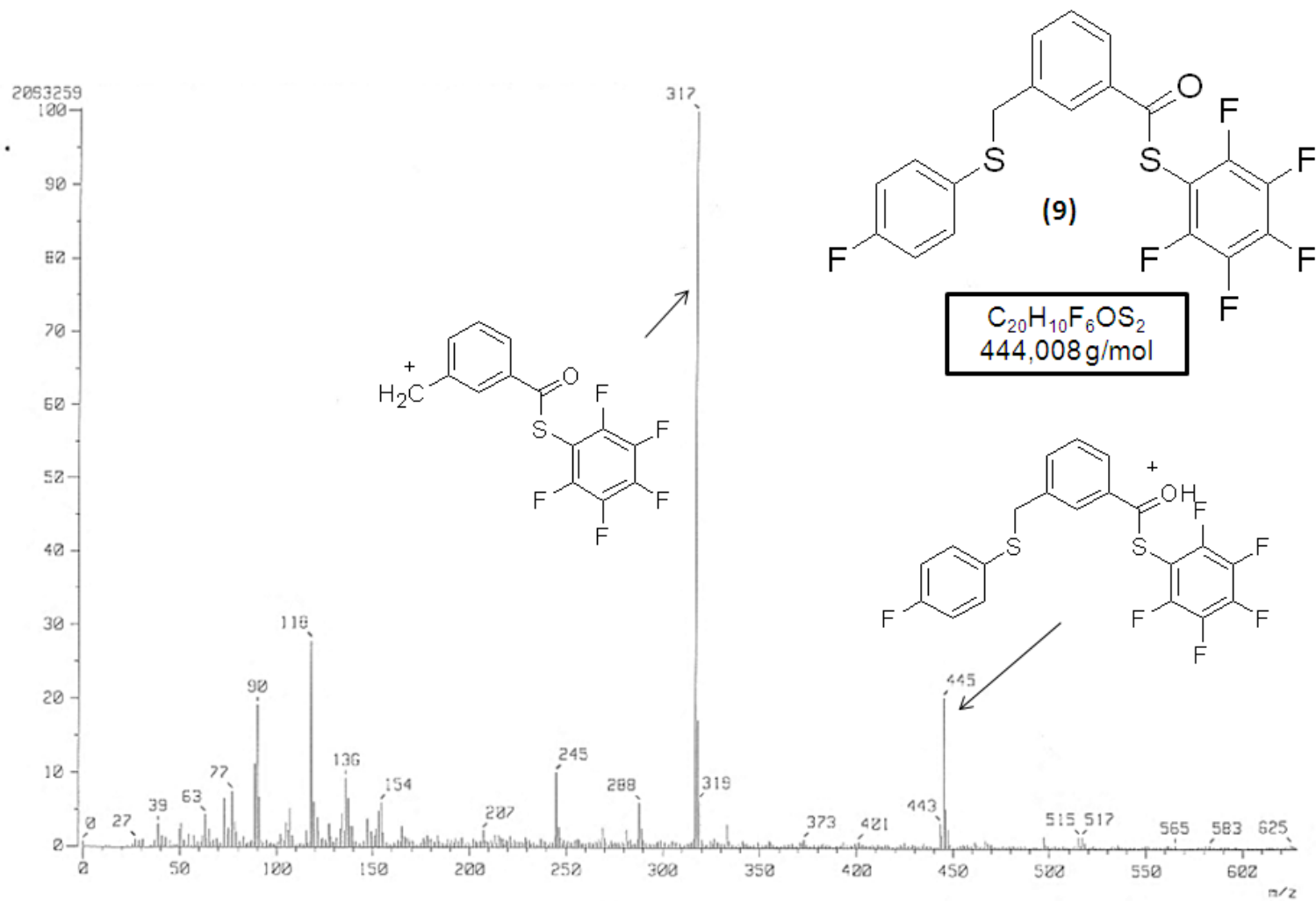


Figura 5.10.2 Espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto  $[C_6H_4-1-CH_2-(SC_6H_4-4-F)-3-(CO(SC_6F_5))]$  (9)

### 5.10.3 Espectroscopia RMN $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 5.10.3) se observa un singulete en  $\delta$  4,11 ppm que integra para dos protones equivalentes correspondientes al metileno  $\text{H}_{1\text{a,b}}$ . A campo bajo, se observan las señales correspondientes a los anillos aromáticos. Se aprecia un triplete a  $\delta$  7,16 ppm ( $^3J_{\text{H7-H6}} = 9$  Hz,  $^3J_{\text{H7-F}} = 9$  Hz) que integra para dos protones correspondientes a  $\text{H}_{7\text{a,b}}$ . De  $\delta$  7,42 a 7,50 ppm se observa un multiplete que integra para cuatro protones. Las multiplicidades no pueden ser bien definidas, sin embargo, se sabe que el multiplete corresponde a los protones  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_{6\text{a,b}}$ . Además, en  $\delta$  7,77 ppm se observa un singulete que integra para un protón correspondiente a  $\text{H}_5$ ; finalmente, en  $\delta$  7,89 ppm ( $^3J_{\text{H4-H3}} = 9$ ) se observa un doblete que integra para un protón correspondiente a  $\text{H}_4$ .

En el espectro de  $^{19}\text{F}$  (Figura 5.10.4) se observan cuatro señales. La primera señal en  $\delta$  -110,85 ppm correspondiente  $\text{F}_1$ , el átomo de flúor en el anillo monofluorado en posición *para*. En  $\delta$  -131,99 ppm ( $^3J_{\text{F2a-F3a}} = 27,4$  Hz,  $^4J_{\text{F2a-F2b}} = ^4J_{\text{F2a-F4}} = 7,1$  Hz,  $^3J_{\text{F2a-F4}} = 2,8$  Hz) se encuentra un doble triple doblete correspondiente a los átomos de flúor en *para* del segundo anillo aromático  $\text{F}_{2\text{a,b}}$ ; en  $\delta$  -151,41 ppm ( $^3J_{\text{F4-F3a}} = ^3J_{\text{F4-F3b}} = 22,6$  Hz,  $^4J_{\text{F4-F2a}} = ^4J_{\text{F4-F2b}} = 2,8$  Hz) se observa la señal de  $\text{F}_4$ , el átomo de fluor en *para*, como un triplete tripleteado y en  $\delta$  -160,590 ppm ( $^3J_{\text{F3a-F2a}} = ^3J_{\text{F3a-F4}} = 27$  Hz,  $^4J_{\text{F3a-F3b}} = 11,3$  Hz) la señal de correspondiente a los átomos de flúor en *meta*  $\text{F}_{2\text{a,b}}$  en forma de triple doblete.

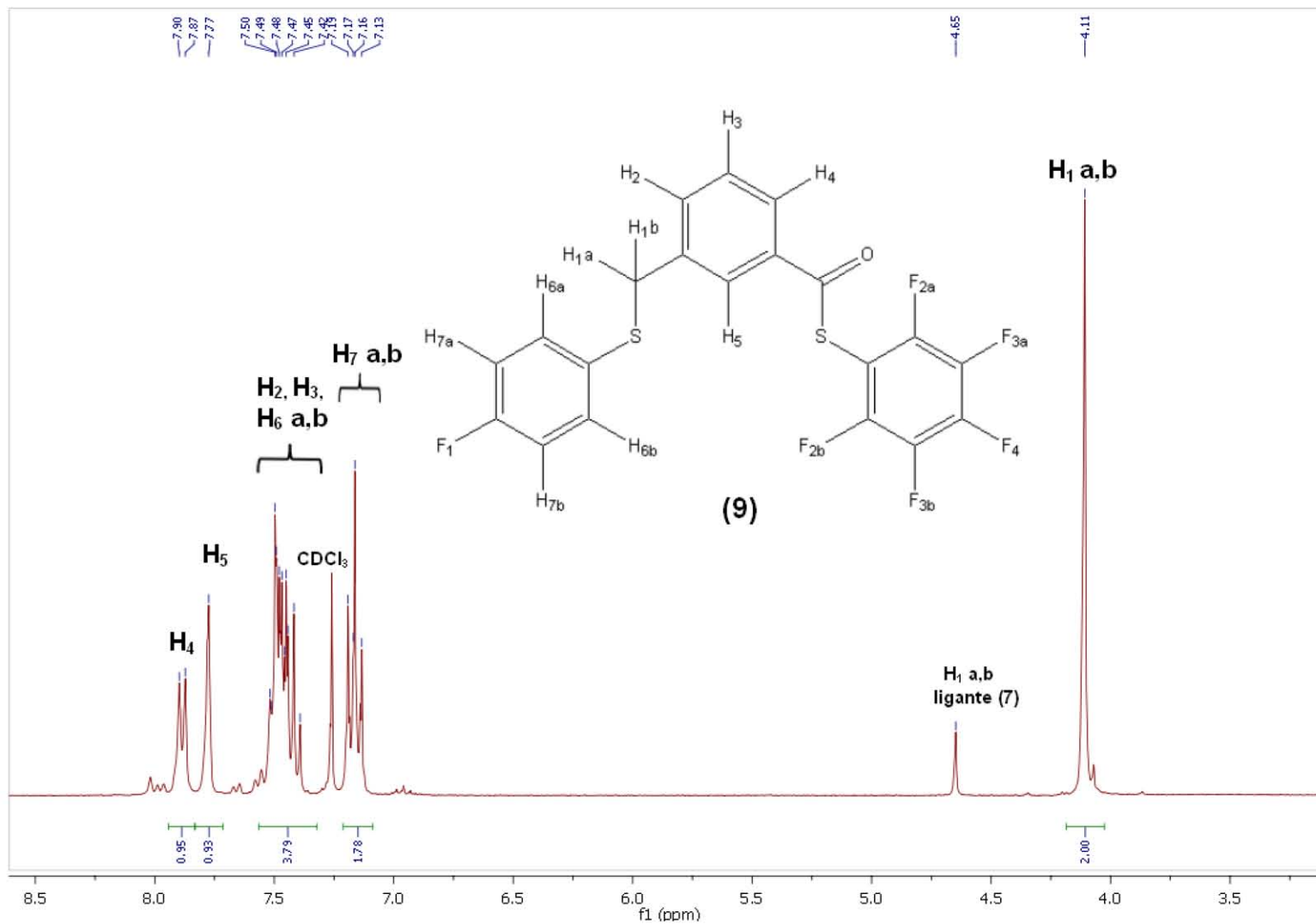


Figura 5.10.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 300 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-CH}_2\text{-(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)-3-{CO(SC}_6\text{F}_5\text{)}}]$  (9)

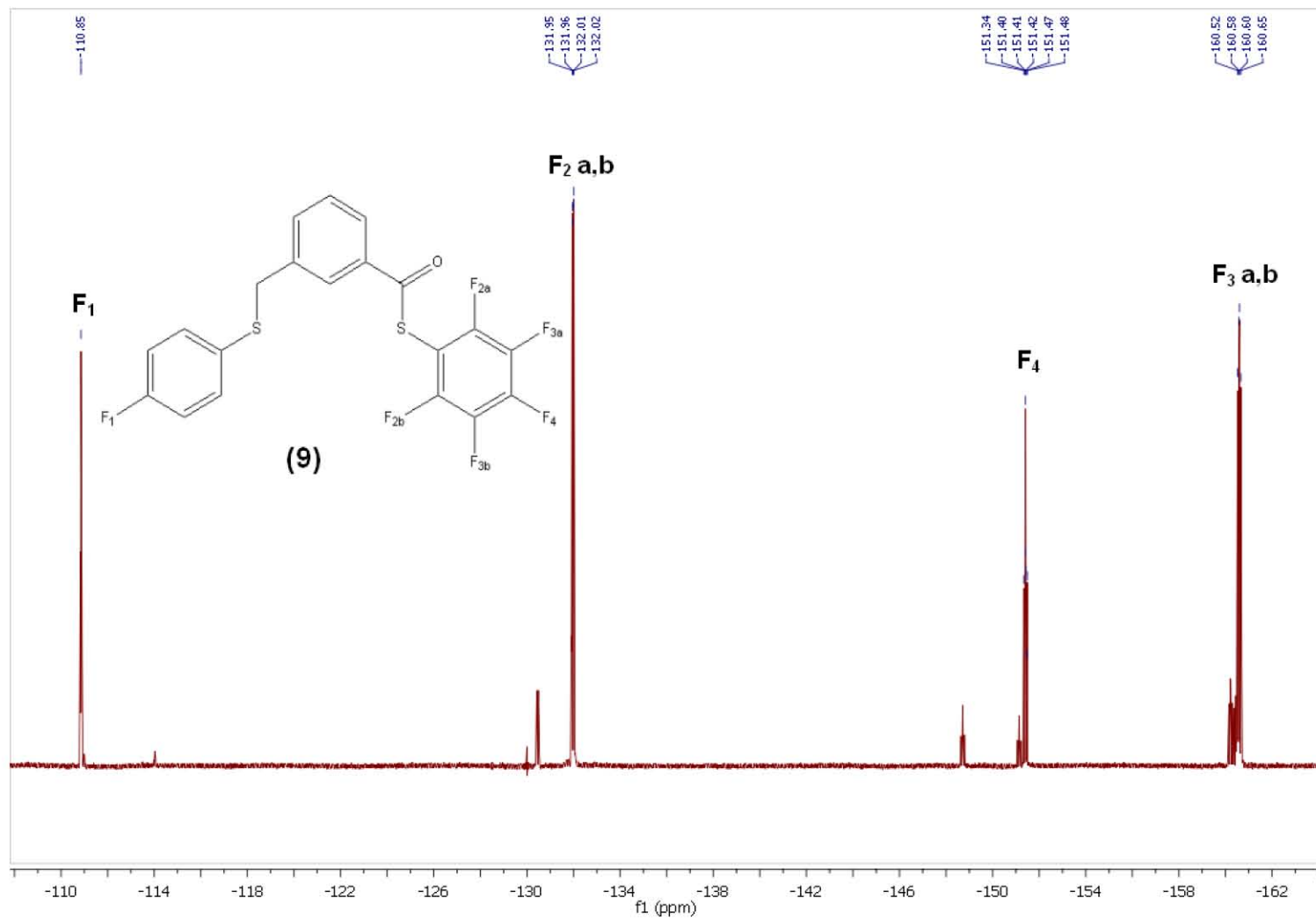


Figura 5.10.4 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-CH}_2\text{-(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)-3-(CO(SC}_6\text{F}_5))]$  (9)

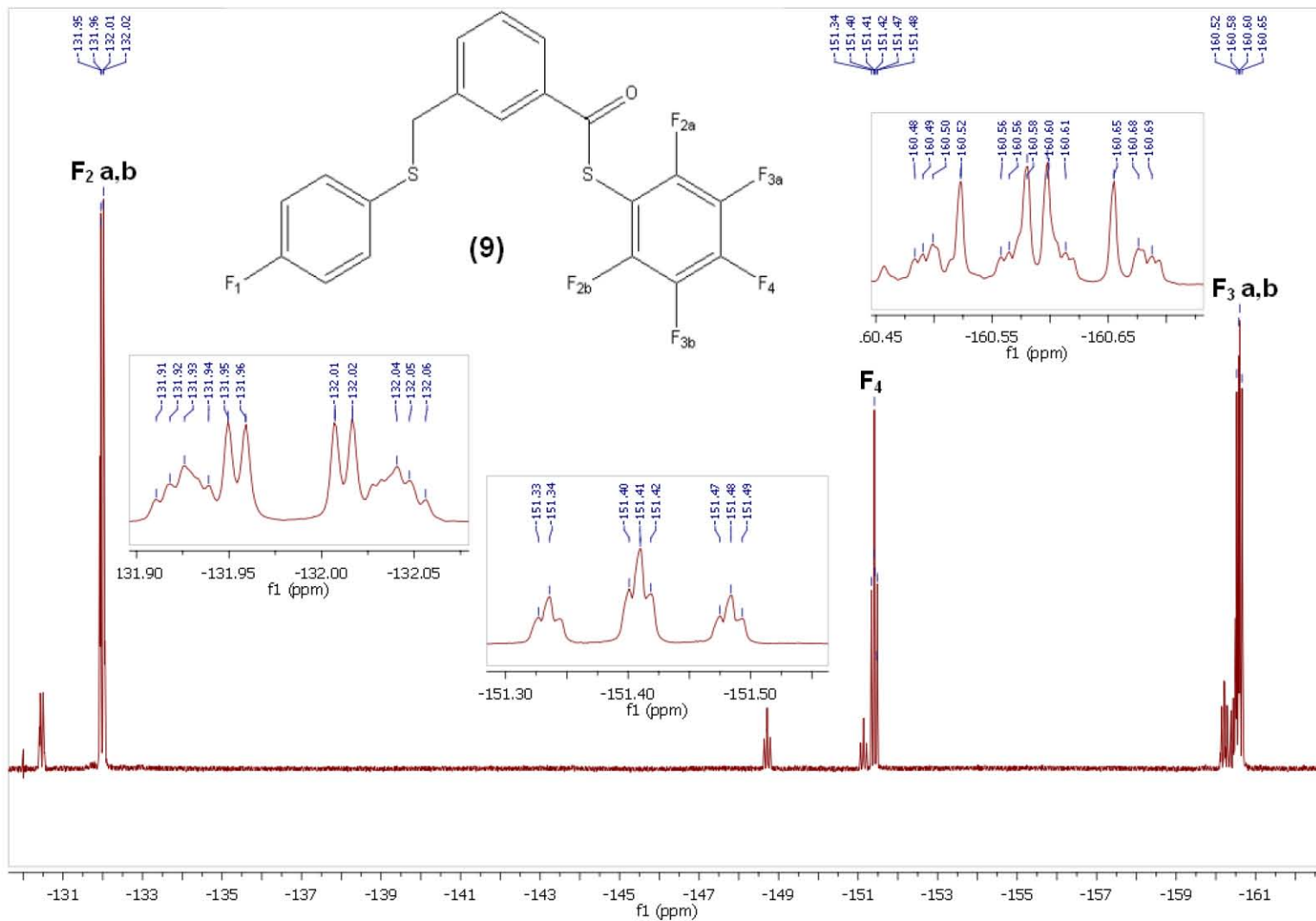


Figura 5.10.5 Ampliación espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$ , a 282.74 MHz y t.a. del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-CH}_2\text{-(SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)-3-{CO(SC}_6\text{F}_5\text{)}}]$  (9)

**CAPÍTULO 6**  
**RESULTADOS:**  
**REACTIVIDAD DE LOS**  
**LIGANTES FRENTE A**  
**DERIVADOS DE Pd(II)**



## 6.1 Reactividad de los ligantes frente a derivados de Pd(II)

A partir de los ligantes sintetizados y caracterizados se intentó la síntesis de derivados de Pd(II) con diferentes precursores de este metal.

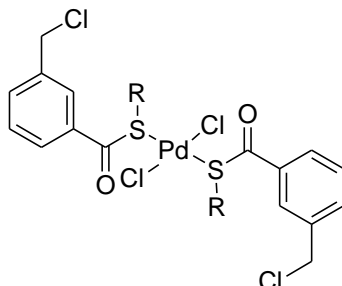


Figura 6.1.1 Propuesta de estructura de compuestos con Pd (II)

Se llevo a cabo la síntesis con varias fuentes de paladio, sin embargo, no se logró la formación de los compuestos deseados. A continuación se presenta el esquema (Figura 6.1.2) de las distintas reacciones realizadas con PdCl<sub>2</sub>:

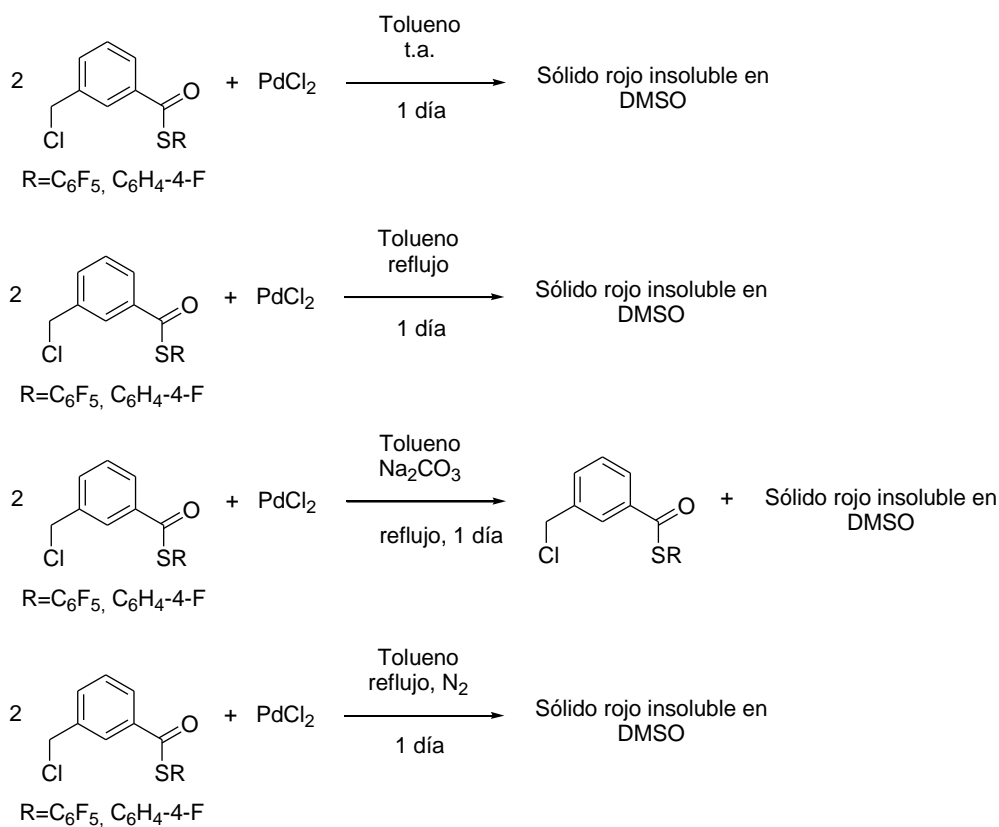
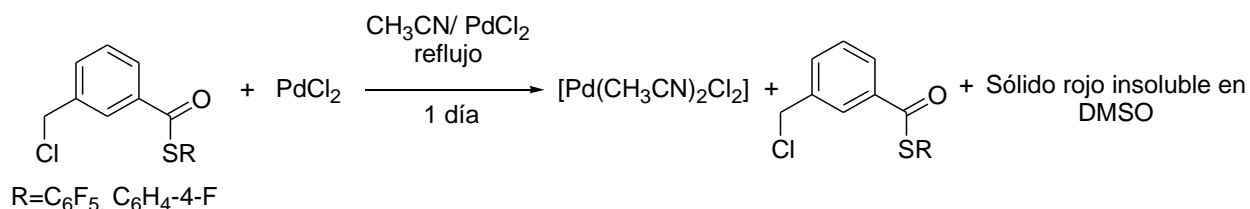


Figura 6.1.2 Reacción de ligantes tioéster con PdCl<sub>2</sub>

En todos los casos, incluyendo la reacción en atmósfera inerte, se obtuvieron sólidos rojos parcialmente solubles en DMSO, sin embargo después de un tiempo se observa la precipitación de más compuesto en DMSO, lo que dificulta su caracterización.

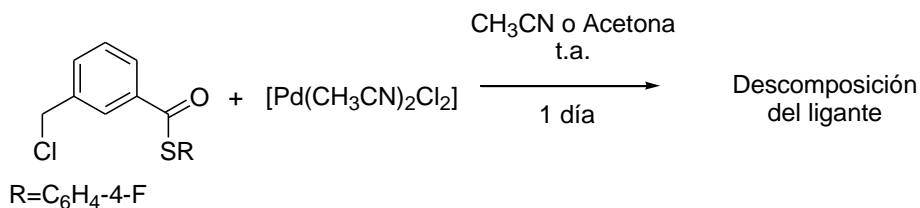
Se probaron otras condiciones de reacción, empleando acetonitrilo como disolvente formando *in situ* el complejo  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ . (Figura 6.1.3)



**Figura 6.1.3 Reacción de PdCl<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>CN**

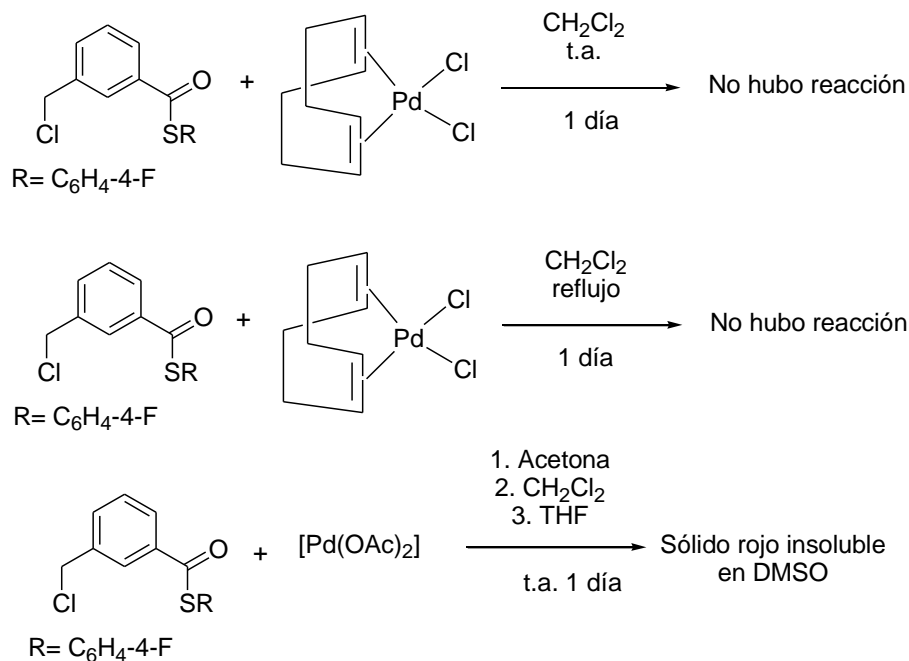
Se obtuvo un sólido rojo que mostró las mismas características que los compuesto anteriores.

Se observó que aun utilizando el complejo  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$  previamente sintetizado la reacción no procede. (Figura 6.1.4)



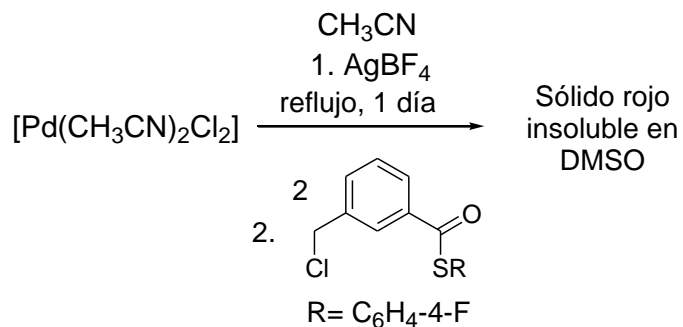
**Figura 6.1.4 Reacción con Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Se evaluaron otras fuentes de Pd(II) como  $[Pd(cod)Cl_2]$  y  $[Pd(OAc)_2]$ . Con el primer compuesto no hubo reacción y con el  $[Pd(OAc)_2]$  se obtuvo un sólido insoluble (Figura 6.1.5).



**Figura 6.1.5 Reacciones con  $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  y con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$**

Por último se decidió emplear una técnica encontrada en la literatura<sup>36</sup> que se efectuaba a ligantes pinza tipo SCS simétricos (Figura 6.1.6).

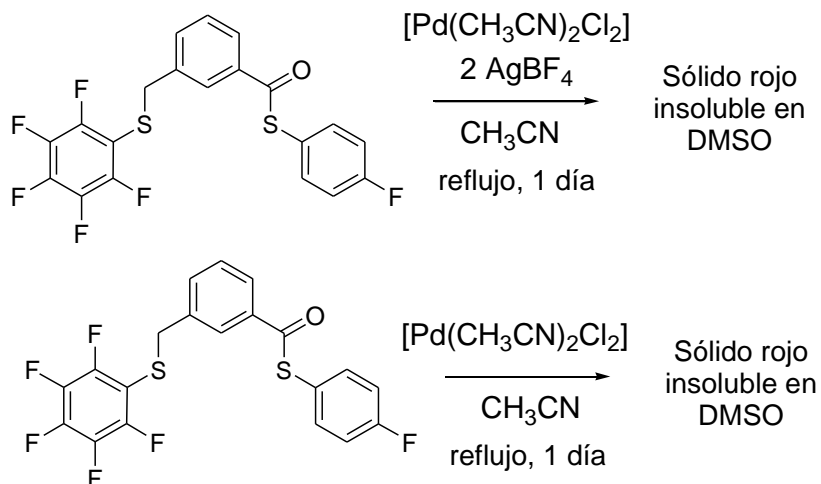


**Figura 6.1.6 Reacción con  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$  y  $\text{AgBF}_4$**

Se probaron las mismas condiciones de reacción pero no se logró la obtención del complejo.

<sup>36</sup> Cervantes, R., Castillejos, S., Loeb, S. J., Ortiz-Frade, L., Tiburcio, J., Torrens, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1076

Adicionalmente, se llevó a cabo la complejación de los ligantes pinza tioéster no-simétricos SCS<sup>1</sup> empleando el procedimiento anterior encontrado en la literatura, pero no fue posible la generación de los compuestos deseados. (Figura 6.1.1.7)



**Figura 6.1.7 Reacciones con el ligante no-simétrico**

Debido a la dificultad de metalar tanto los ligantes tioéster como los tipo pinza, se decidió probar su reactividad en la catálisis asistida en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura usando  $PdCl_2$  como fuente de paladio. Estos resultados se muestran a continuación.

**CAPÍTULO 7**  
**RESULTADOS:**  
**CATÁLISIS EN LA**  
**REACCIÓN DE**  
**ACOPLAMIENTO C-C**  
**SUZUKI-MIYAURA**

## 7.1 Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura

Se realizaron pruebas de catálisis asistida en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura empleando el sistema catalítico PdCl<sub>2</sub> con cada uno de los ligantes obtenidos. La reacción general se muestra en el esquema siguiente (Figura 7.1.1):

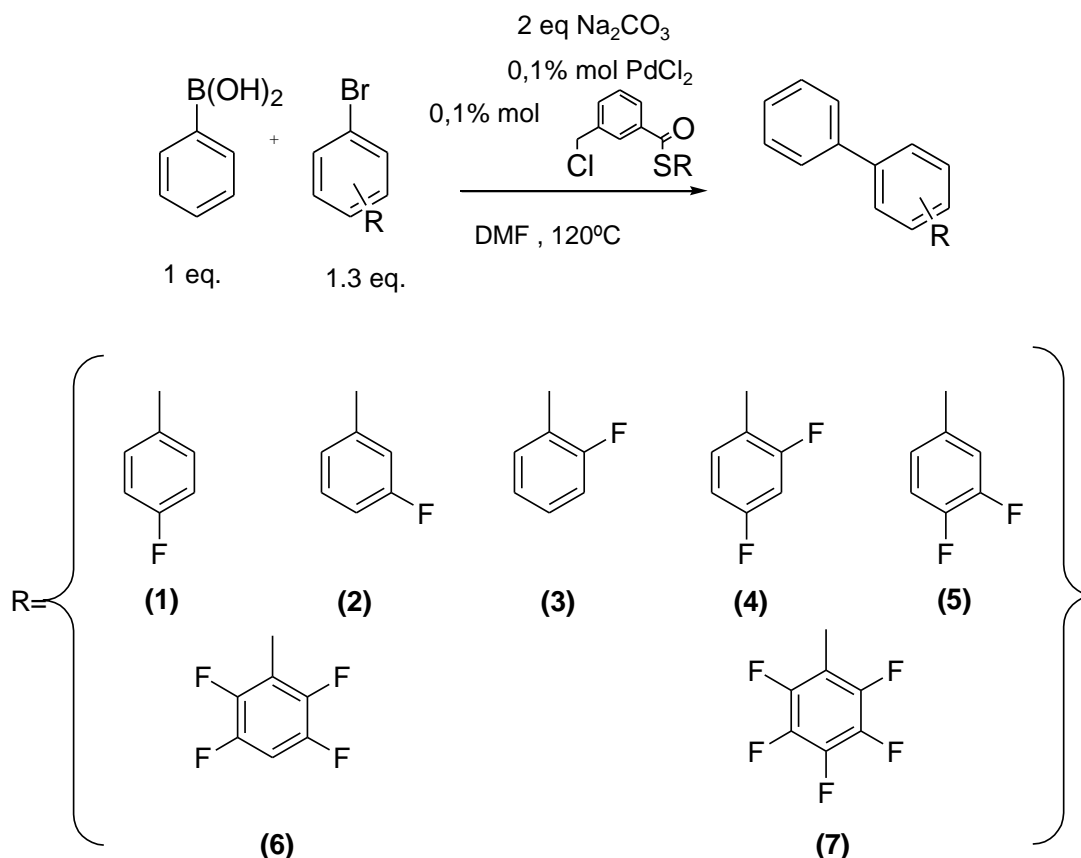
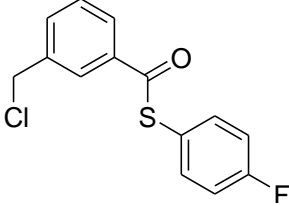
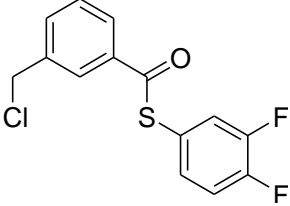
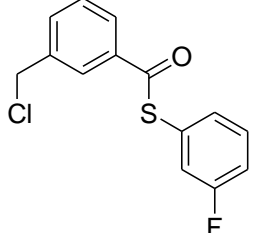
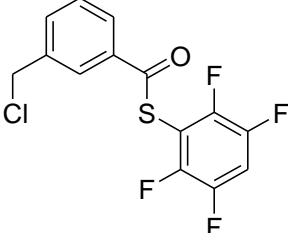
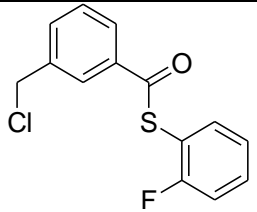
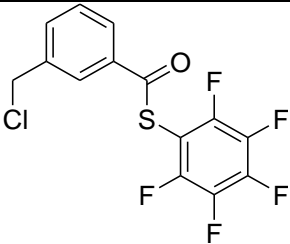
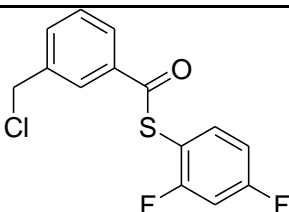
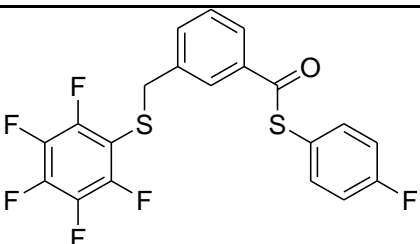


Figura 7.1.1 Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizada por PdCl<sub>2</sub> y los ligantes sintetizados

Se probó la reactividad de cada ligante tioéster en esta reacción por 8 horas, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 7.1.1, donde se observa que todos los ligantes producen porcentajes de conversión mayores a 70%.

El empleo de estos ligantes favorece la formación del producto de acoplamiento ya que los porcentajes de conversión de bifenilo son mayores comparados al obtenido en la reacción donde no se utilizó ligante.

Tabla 7.1.1 Catálisis asistida por ligante tioéster en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura

Ligante	Conversión %*	Ligante	Conversión %*
(1) 	89.1%	(5) 	71.8%
(2) 	84.2%	(6) 	80.4%
(3) 	83.1%	(7) 	<b>93.2%</b>
(4) 	72.8%	(8) 	87.5%

\*Porcentaje de conversión de bromobenceno en producto.

A partir de los resultados obtenidos se elige al compuesto **(7)** pentafluorado para evaluar su actividad con distintas bases, para lo cual se obtuvieron los resultados siguientes:

**Tabla 7.1.2 Efecto de la base empleada en la reacción Suzuki-Miyaura**

Base	% Conversión*
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	66.4%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	<b>93.3%</b>
$\text{K}_2\text{CO}_3$	76.8%
$\text{CaCO}_3$	63.2%
DIPEA	25.3%
$\text{Et}_3\text{N}$	0%

\*Porcentaje de conversión de bromobenceno en producto.

Se observa que las bases inorgánicas catalizan mejor la reacción que las bases orgánicas, posiblemente debido a que las bases orgánicas se coordinan con el Pd impidiendo la coordinación posterior del sustrato al centro metálico.

Finalmente se realizó el estudio de la influencia del sustituyente en posición *para* en el bromobenceno, efectuando la misma reacción con una duración de 4 horas. Los resultados se muestran en la tabla 7.1.3.

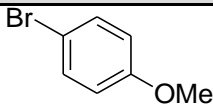
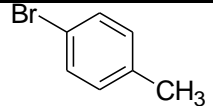
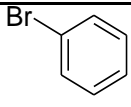
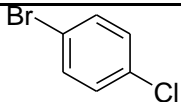
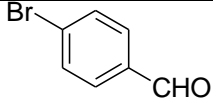
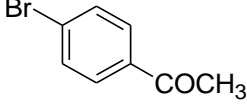
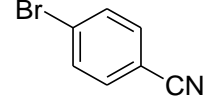
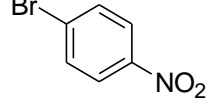
Al hacer la comparación de la evaluación catalítica contra el parámetro de Hammett <sup>37</sup>(efecto eléctrico del sustituyente) se observa la tendencia con la que se forma el producto de acoplamiento cruzado C-C realiza el ciclo catalítico en función del carácter electrónico del sustituyente (Figura 7.1.2.).

<sup>37</sup> C.Hansch, A.Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165



Entre más electroattractor sea el sustituyente *para* en el bromobenceno, el enlace C-Br es más débil por lo que su ruptura se facilita favoreciendo la formación del bifenilo correspondiente.

Tabla 7.1.3 Efecto del sustituyente *para* en bromobenceno

Sustituyente en <i>para</i>	Parámetro de Hammett	% Conversión*
	-0.27	31.4
	-0.17	27.7
	0.00	79.3
	0.23	82.0
	0.42	83.1
	0.50	85.0
	0.66	93.7
	0.78	<b>96.2</b>

\*Porcentaje de conversión del bromobenceno *para* sustituido a producto.

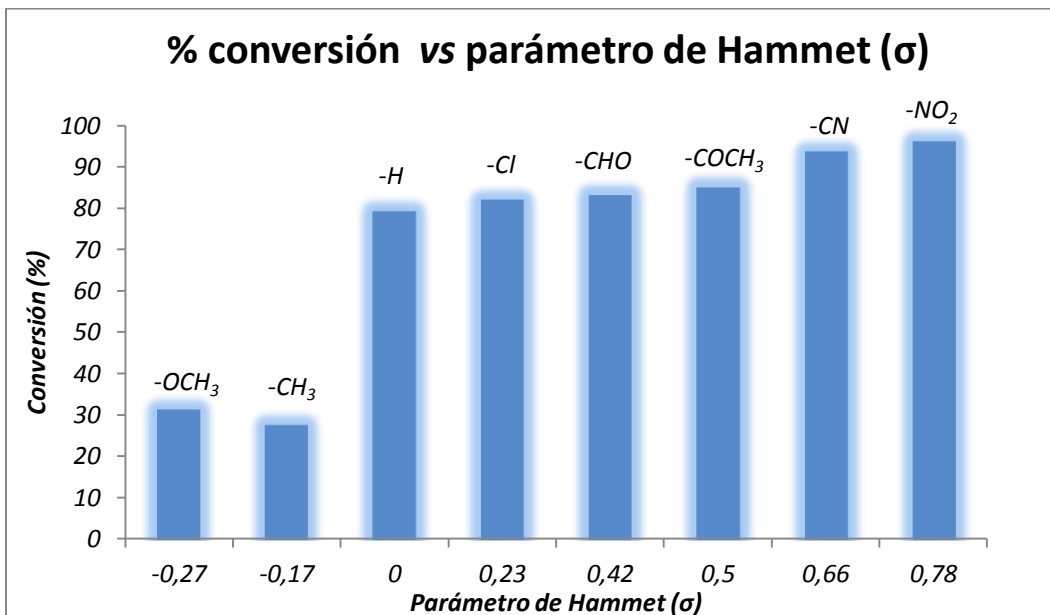


Figura 7.1.2 Porcentaje de conversión vs parámetro de Hammett

# **CAPÍTULO 8**

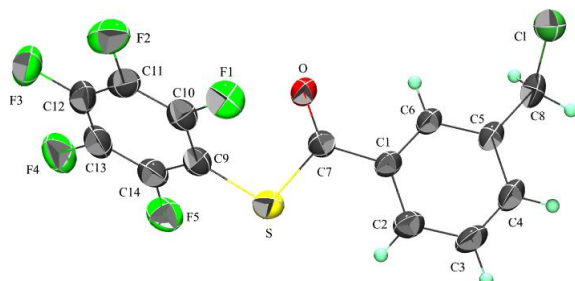
## **ANÁLISIS**

### **CRISTALOGRÁFICOS**

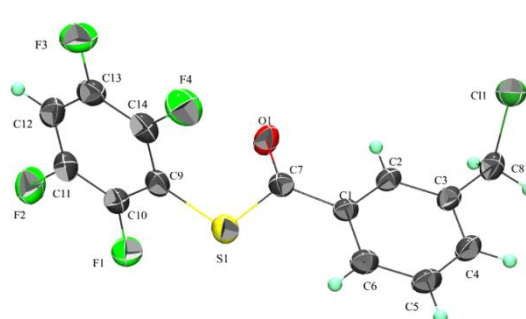
## 8.1 Estudio de arreglo cristalino

De los compuestos (7), (6), (4), (3), (2) y (1) fue posible obtener cristales adecuados para realizar el análisis por difracción de rayos-x de monocristal. La estructura molecular con las etiquetas de los átomos se muestra en la Figura 8.1.1.

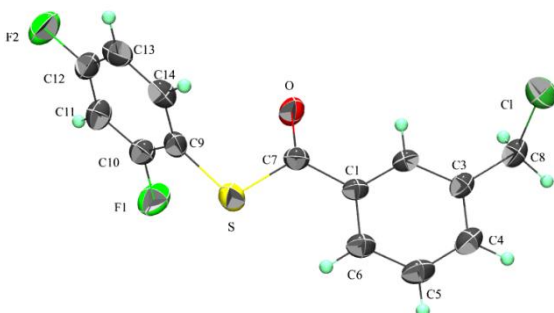
**Compuesto (7)**



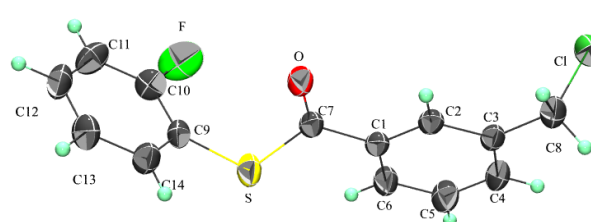
**Compuesto (6)**



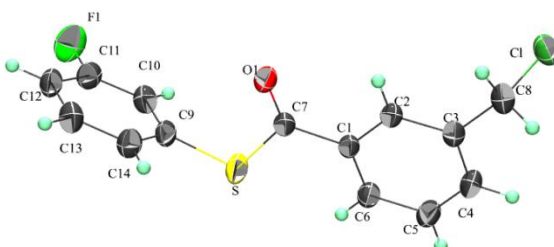
**Compuesto(4)**



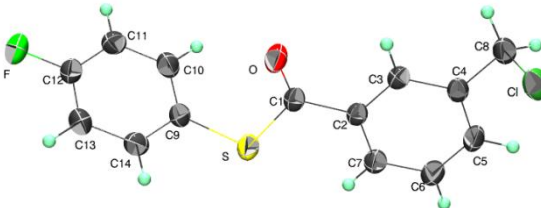
**Compuesto (3)**



**Compuesto (2)**



**Compuesto (1)**



**Figura 8.1.1. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad de los compuestos (7), (6), (4), (3), (2) y (1)**

Los compuestos **(7)**, **(6)**, **(4)** y **(3)**, cristalizaron en el sistema monoclinico mientras que el compuesto **(2)** y **(1)** cristalizaron en un sistema triclinico. Los datos cristalográficos más destacados se presentan en la tabla 8.1.1.

**Tabla 8.1.1 Datos cristalográficos de los compuestos cristalizados.**

Compuesto	(7)	(6)	(4)	(3)	(2)	(1)
Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> ClF <sub>5</sub> O S	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> ClF <sub>4</sub> OS	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>2</sub> OS	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClFOS	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClFOS	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClFOS
Peso Molecular	352.70	334.71	298.72	280.73	280.73	280.73
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P21/c	P21/c	P21/c	P21/n	P-1	P-1
<b>Parámetros de celda</b>						
a (Å)	6.514(4)	14.7388(13)	14.512(4)	7.3890(9)	7.1325(11)	7.1834(12)
b (Å)	8.470(5)	6.4446(6)	6.3743(18)	23.609(3)	7.8768(13)	8.0165(14)
c (Å)	25.532(14)	14.8372(13)	15.098(4)	7.7841(9)	12.0651(19)	11.971(2)
α (°)	90	90	90	90	87.189(2)	88.289(2)
β (°)	95.135(9)	104.765(4)	108.556(5)	108.238(2)	87.379(2)	87.170(2)
γ (°)	90	90	90	90	72.769(2)	70.803(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1403.0(14)	1362.8(2)	1324.0(6)	1289.7(3)	646.29(18)	650.16(19)
Z	4	4	4	4	2	2
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	1.670	1.631	1.499	1.446	1.443	1.434
R (%)	4.22	4.7	4.4	3.8	4.5	4.21

El compuesto **(7)** presenta un sistema aromático pentafluorado como sustituyente del tiol, los planos del anillo pentafluorado y del anillo bencilclorado presentan un ángulo de 74°. Las moléculas del compuesto **(7)** se asocian en dímeros a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  con una distancia entre centroides de (Cg-Cg) de 3.82 Å de los sistemas aromáticos bencilclorados (C1-C6), como se muestra en la Figura 8.1.2.

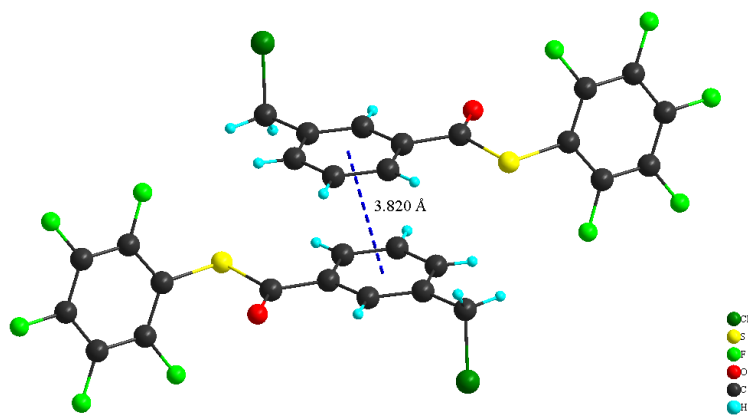


Figura 8.1.2. Dímero formado por interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Estos dímeros se ordenan a través del eje *a* (Figura 8.1.3) por una interacción de enlace de hidrógeno bifurcado aceptor (C-H $\cdots$ O) entre un átomo de hidrógeno de un metino y un átomo de hidrógeno de un grupo metileno con el átomo de oxígeno del carbonilo cuyas distancias son 2.65 y 2.30 Å (Figura 8.1.4), estas distancias dentro de los valores reportados<sup>38</sup>.

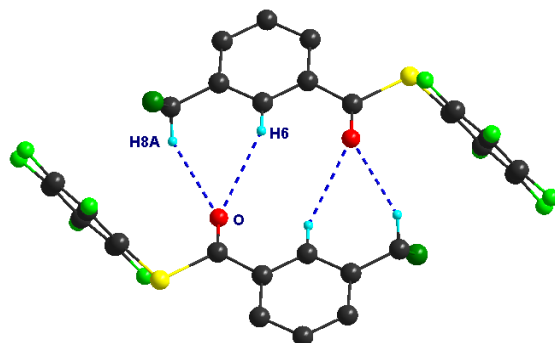
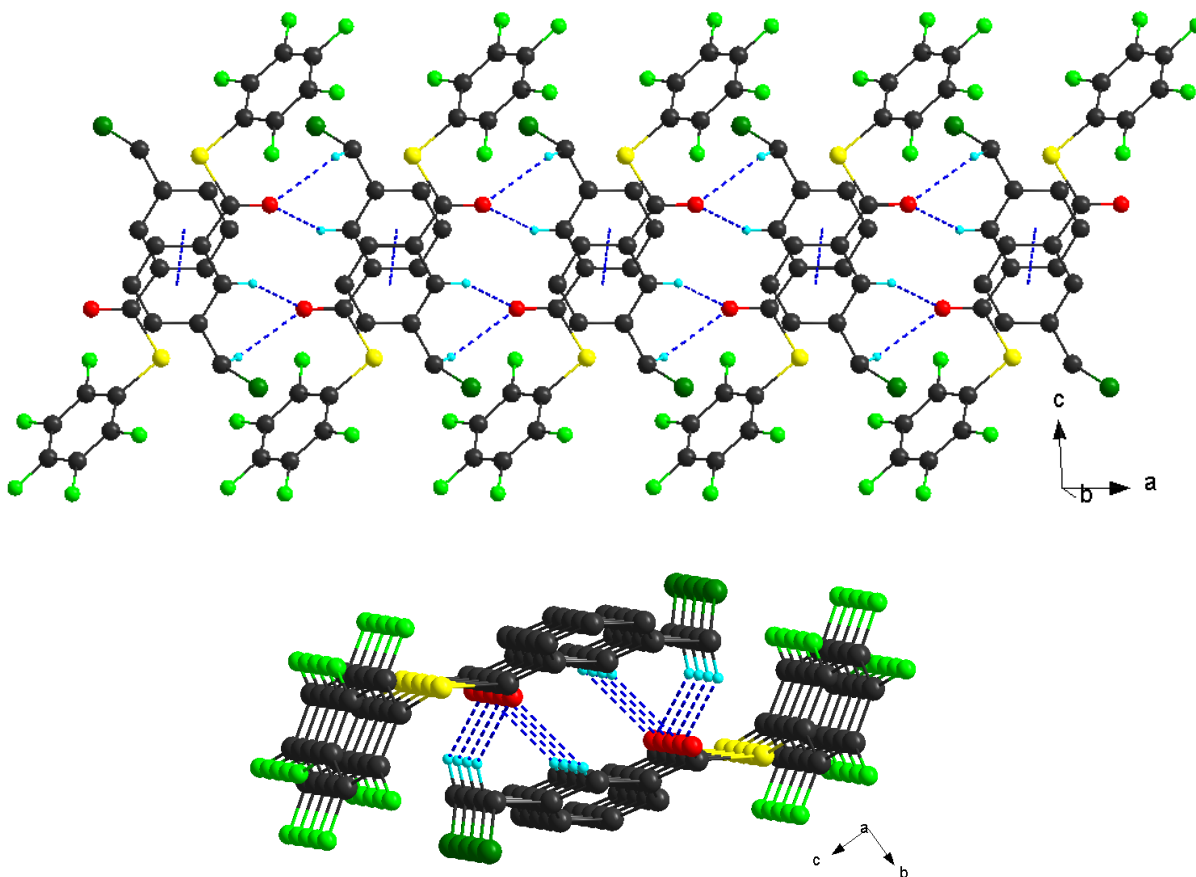


Figura 8.1.3. Representación de las interacciones C-H $\cdots$ O, se presentan solo los átomos de hidrógeno que participan en el enlace de hidrógeno.

<sup>38</sup> a) Veljkovi, D. Z., Janjica, G. V., Zari, S. D., *CrystEngComm*, **2011**,13, 5005. b) Desiraju, G. R. *Chem. Commun.*, **2005**, 2995.



**Figura 8.1.4. Arreglo a través del eje a por la combinación de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y C-H $\cdots$ O.**

También es posible encontrar interacciones de las denominadas de pares libres –  $\pi$  entre el átomo de flúor F4 y el anillo aromático del sistema pentafluorado (C13-F4 $\cdots\pi$ ), con distancia entre átomo de flúor y centroide (C9-C14) de 3.29 Å. Estas interacciones se extienden a lo largo del eje *b*, formando así un arreglo en cadena como se observa en la Figura 8.1.5. Tomando en cuenta tanto el valor de la distancia F $\cdots\pi$ , como las distancias entre el átomo de flúor y los átomos de carbono del sistema aromático (3.3 – 3.7 Å) se considera la interacción C-F $\cdots\pi$  como una interacción débil<sup>39</sup>.

La combinación de las interacciones ya mencionadas con las interacciones C-H $\cdots$ F débiles estabilizan el arreglo supramolecular del compuesto **(7)**.

<sup>39</sup> Mooibroek, T. J., Gamez, P., Reedijk, J., *CrystEngComm*, **2008**, 10, 1501.

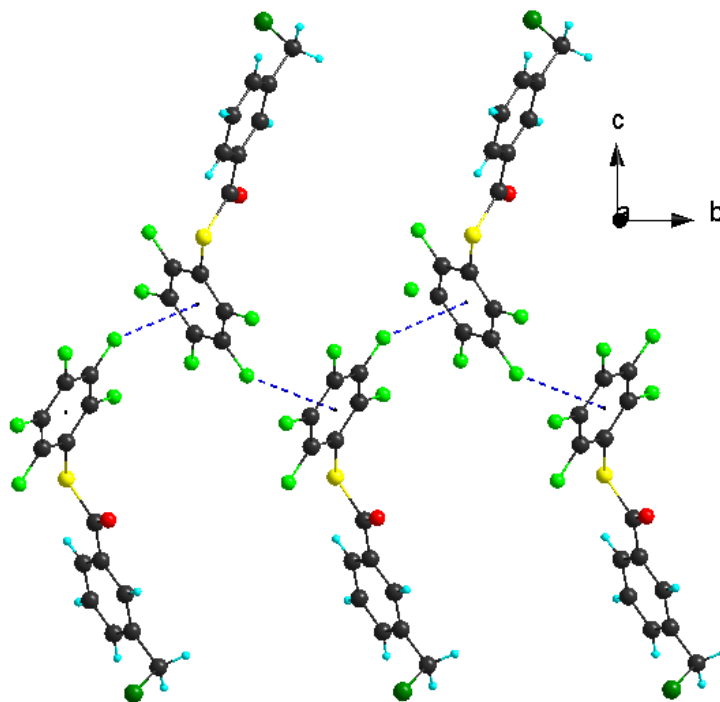


Figura 8.1.5. Interacciones C13-F4... $\pi$  a lo largo del eje *b*.

El compuesto **(6)** presenta al tior con un sistema aromático tetrafluorado, con el átomo de hidrógeno en posición *para* del anillo aromático. El plano del anillo tetrafluorado y el plano formado por el anillo del grupo bencilclorado forman un ángulo de 81.7°.

En este compuesto las moléculas se asocian en un arreglo lineal (Figura 6) a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los sistemas bencilclorados y los anillos tetrafluorados con distancias centroide-centroide de 3.81 y 3.89 Å, respectivamente.



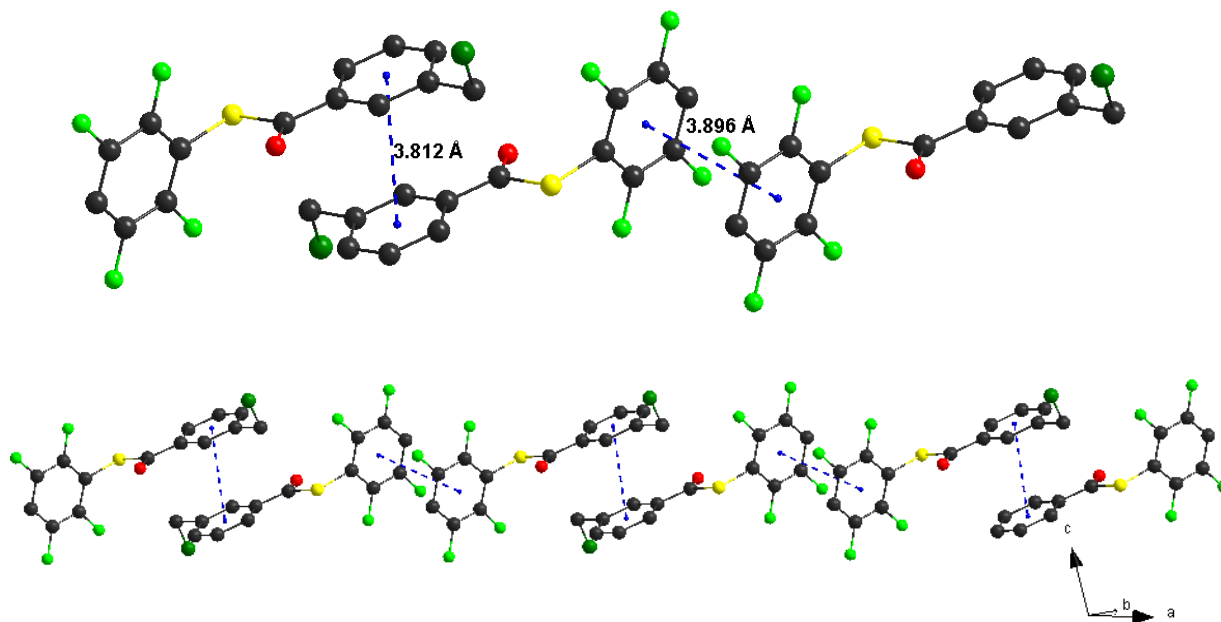


Figura 8.1.6. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  y  $\pi_F$ - $\pi_F$ , los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

El átomo de oxígeno del grupo carbonilo participa en interacciones de enlace de hidrógeno bifurcado aceptor (C-H $\cdots$ O) con distancias de 2.53 y 2.76 Å (Figura 8.1.7), esta interacción es igual a la encontrada para el compuesto **(7)** como se puede ver en la Figura 8.1.7.

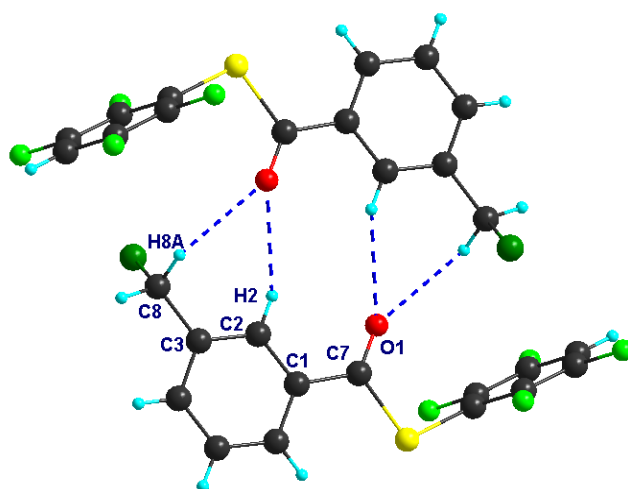


Figura 8.1.7. Interacción de enlace de hidrógeno C-H $\cdots$ O.

Otras interacciones de enlace de hidrógeno que presenta el compuesto **(6)** son dos interacciones C-H...F con los átomos de flúor F1 y F2 (C8-H8B...F1 2.55 Å, C12-H12...F2 2.66 Å). Estas interacciones combinadas con las interacciones C-H...O forman un arreglo en el plano *ab* (Figura 8.1.8).

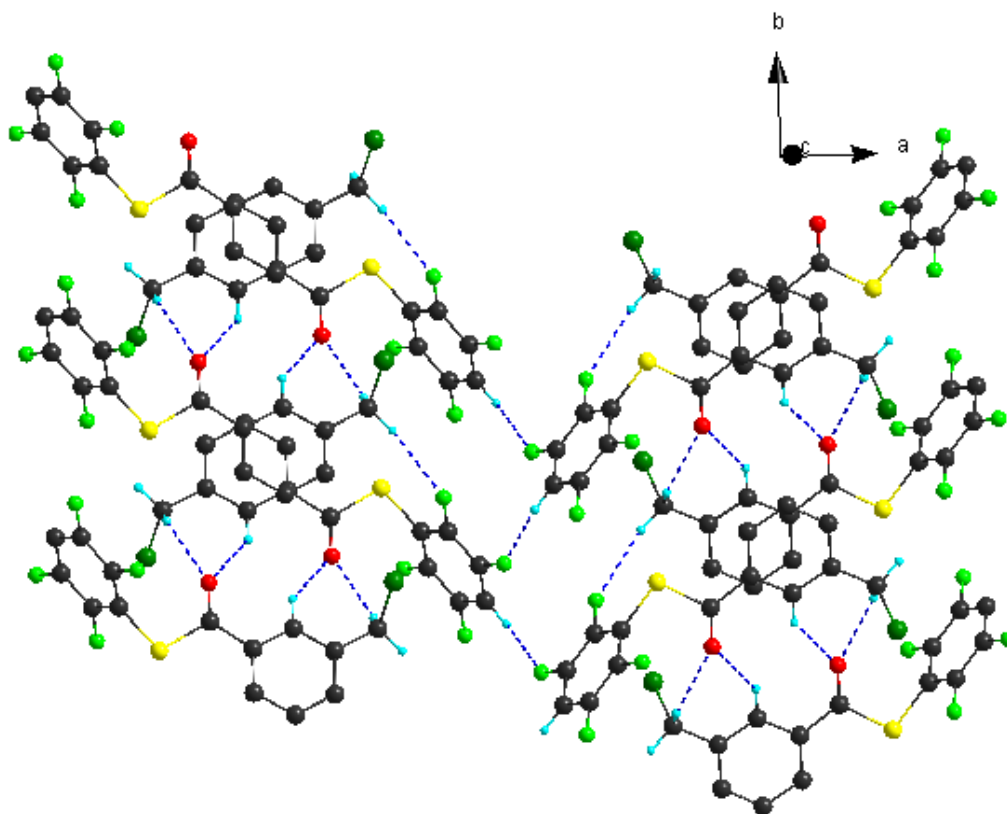


Figura 8.1.8. Arreglo en el plano *ab* generado por las interacciones C-H...F y C-H...O. Para mejor claridad sólo se representan los átomos de hidrógeno que participan en los enlaces de hidrógeno.

El compuesto **(4)** presenta un ángulo de torsión C-S-C-C de 177° y un ángulo entre planos de los anillos aromáticos de 79°. Al igual que el compuesto **(6)**, se observan interacciones entre los sistemas aromáticos con distancias de 3.85 y 3.76 Å centroide-centroide (Figura 8.1.9). En el caso de la interacción entre los anillos aromático del bencilcloruro (C9-C14), la interacción es complementada por un enlace de hidrógeno C8-H8B...F1. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los sistemas aromáticos forman un arreglo en cadena (Figura 8.1.10).

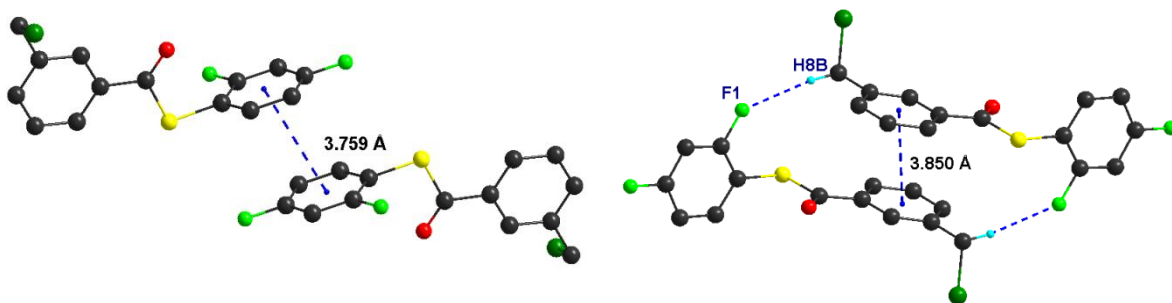


Figura 8.1.9. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los sistemas aromáticos presentes en el compuesto (4).

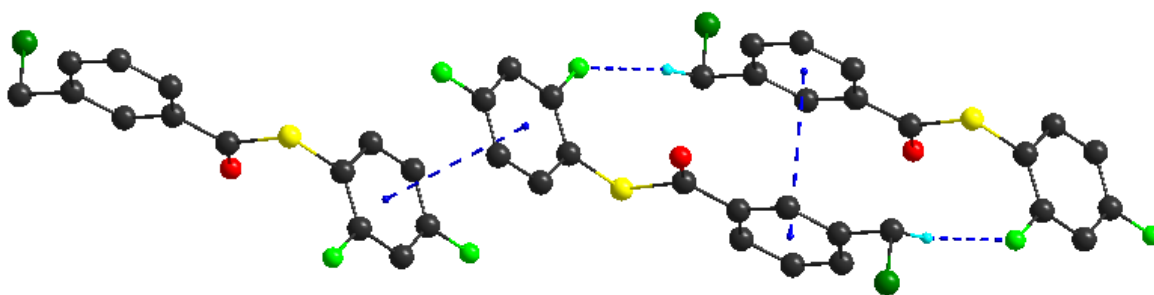


Figura 8.1.10. Arreglo en cadena por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los sistemas aromáticos presentes en el compuesto (4).

Al igual que en los compuestos ya presentados, se observa la presencia de enlaces de hidrógeno bifurcados provenientes del átomo de oxígeno carboxílico con distancias  $\text{H}\cdots\text{O}$  de 2.51 y 2.62 Å (Figura 8.1.11), lo cual genera dímeros que asocian entre sí por enlaces de hidrógeno entre el átomo de flúor F2 y un C-H aromático ( $\text{C13-H13}\cdots\text{F2}$ ) con distancia de la interacción de 2.76 Å.

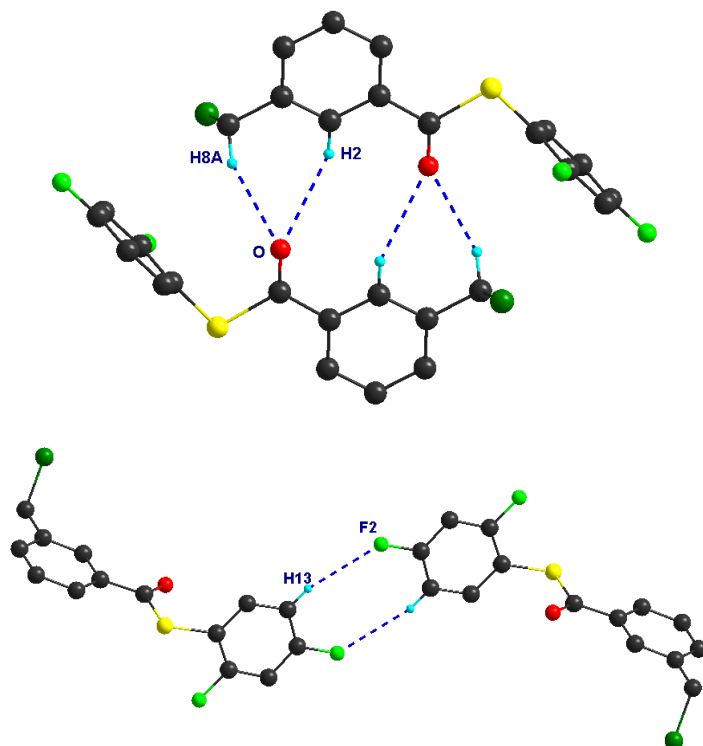


Figura 8.1.11. Interacciones C-H...O y C-H...F. Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.

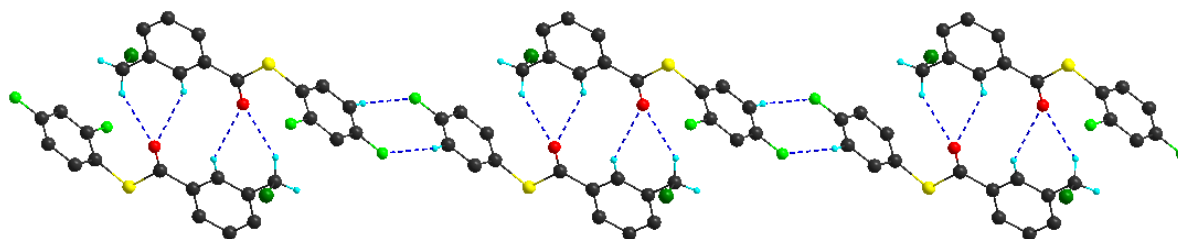


Figura 8.1.12. Combinación de las interacciones C-H...O y C-H...F para dar un arreglo lineal.

En el compuesto **(2)** los planos entre los dos sistemas aromáticos forman un ángulo de  $73.9^\circ$ . En este compuesto los anillos aromáticos con el átomo de flúor en posición *meta* presentan una interacción  $\pi_F - \pi_F$  con distancia de  $3.89 \text{ \AA}$  entre centroides (C9-C14), formando así dímeros. Los dímeros se conectan por interacciones C8-H8A... $\pi$  formando un arreglo en cadena como se muestra en la Figura 8.1.14, dichas interacciones presentan una distancia de  $2.94 \text{ \AA}$ .

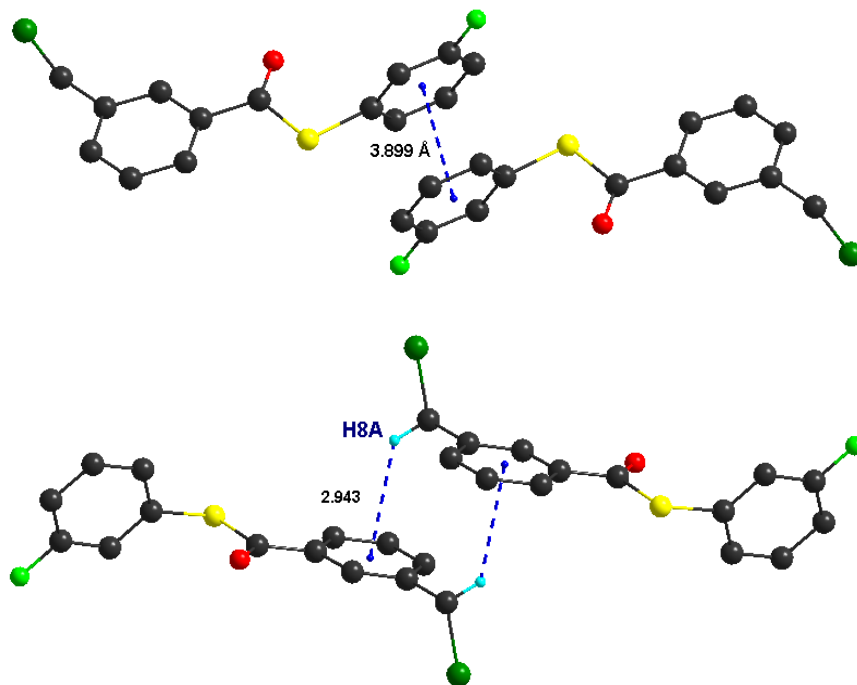


Figura 8.1. 13. Interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$  y C-H $\cdots$  $\pi$  en el compuesto (2). Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.

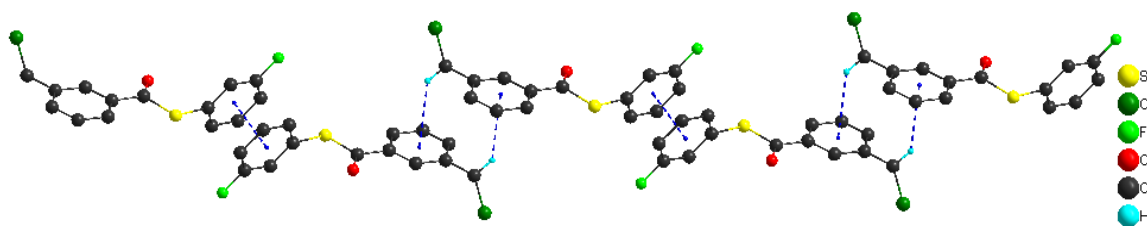
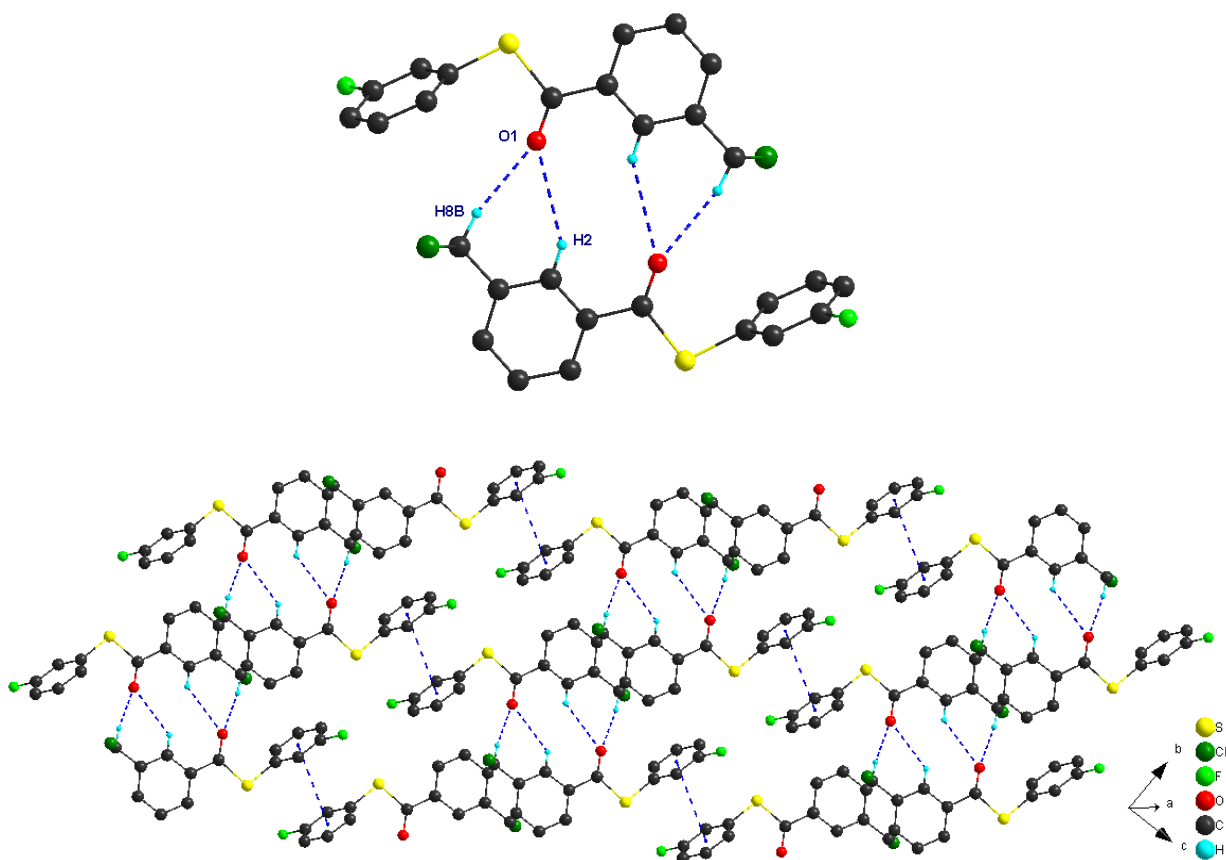


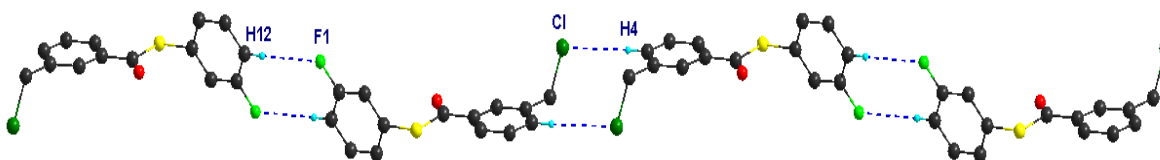
Figura 8.1.14. Arreglo formado por las interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$  y C-H $\cdots$  $\pi$ , los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.

En este compuesto también se encuentra una interacción de enlace de hidrógeno bifurcada con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo (Figura 8.1.15), con distancias de 2.57 y 3.02 Å. Esta interacción junto con las interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$  y C-H $\cdots$  $\pi$  forman un arreglo laminar que se muestra en la Figura 8.1.15.



**Figura 8.1.15. Representación del enlace de hidrógeno bifurcado y el arreglo laminar por combinación de las interacciones C-H $\cdots$ O,  $\pi_F$ - $\pi_F$  y C-H $\cdots$  $\pi$  encontradas en el compuesto (2)**

Como enlaces de hidrógeno también se encuentran las interacciones C-H $\cdots$ F y C-H $\cdots$ Cl, las cuales forman anillos de ocho y diez miembros, respectivamente. Estas interacciones juntas forman arreglos lineales (Figura 8.1.16). Las distancias de las interacciones son de 2.68 Å para C12-H12 $\cdots$ F1 y de 2.98 Å para C4-H4 $\cdots$ Cl.



**Figura 8.1.16. Arreglo lineal formado por combinación de las interacciones C12-H12 $\cdots$ F1 y C4-H4 $\cdots$ Cl. Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.**

En el compuesto **(3)** los planos de los anillos aromáticos presentan un ángulo de  $76^\circ$ . A diferencia de los compuestos ya descritos, estos no presentan interacciones aromáticas del tipo  $\pi$ - $\pi$ . La red cristalina es estabilizada por interacciones de enlace hidrógeno del tipo C-H $\cdots$  $\pi$ , C-H $\cdots$ F y C-H $\cdots$ O.

Las interacciones C-H $\cdots$ O forman el mismo arreglo de dímero ya mostrado anteriormente (Figura 8.1.17) con distancias 2.61 y 2.85 Å, que junto con la interacción C-H $\cdots$ F (8. Å) forman un arreglo laminar que se muestra en la Figura 8.1.18.

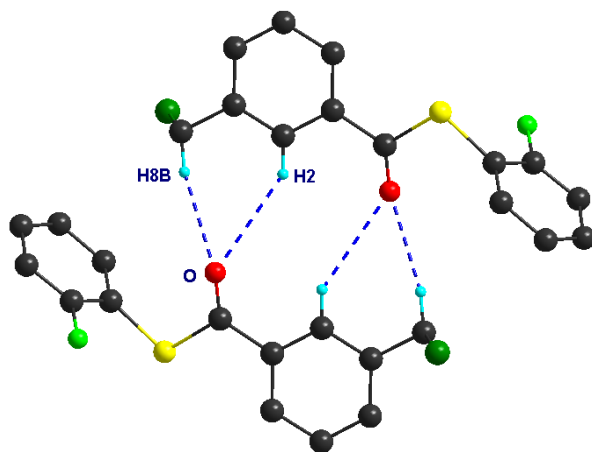
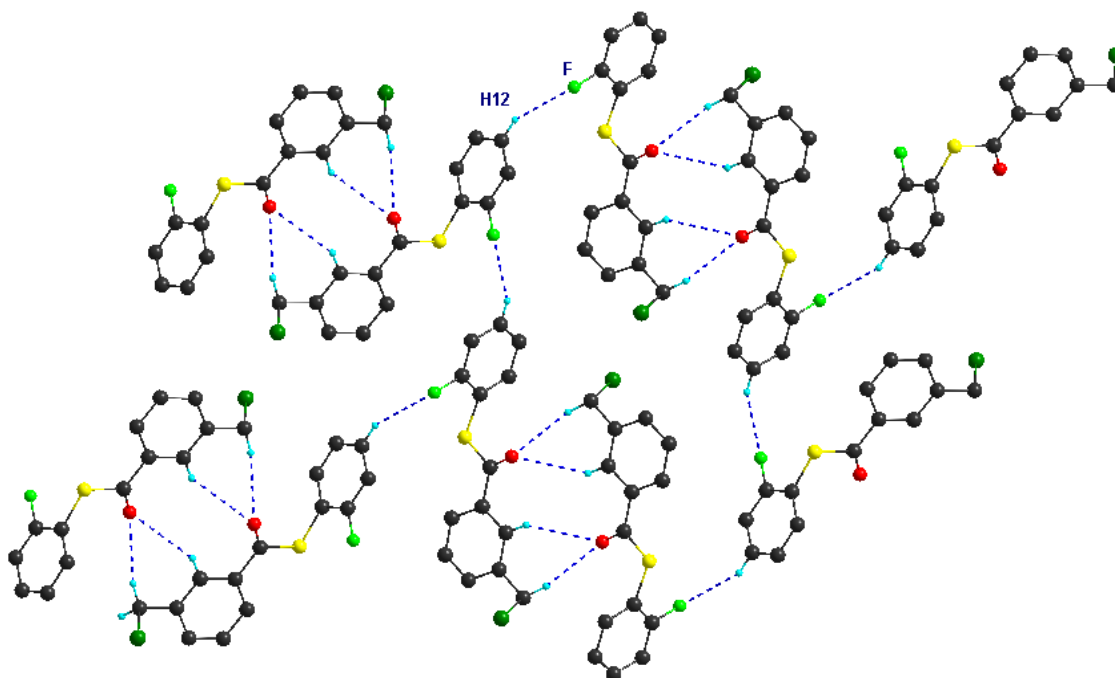
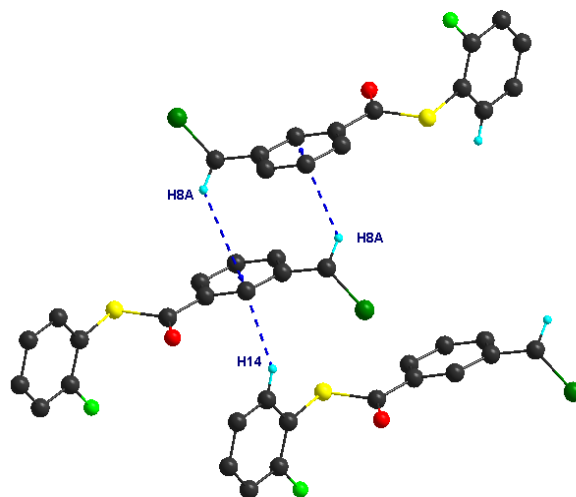


Figura 8.1.17. Representación del enlace de hidrógeno bifurcado presenten en el compuesto **(3)**



**Figura 8.1.18. Arreglo laminar formado por las interacciones C-H...O y C-H...F.**

El anillo aromático formado por los carbonos C1-C6 presenta dos interacciones C-H... $\pi$  (Figura 8.1.19) con un átomo de hidrógeno del metileno (H8A) y otro átomo de hidrógeno del anillo aromático monofluorado (H14), las interacciones presentan distancias de 2.95 Å para C8-H8A... $\pi$  y 2.86 Å para C14-H14... $\pi$ . Estas interacciones forman un arreglo en cadena mostrado en la Figura (8.1.20).



**Figura 8.1.19. Representación de las interacciones C-H... $\pi$ .**



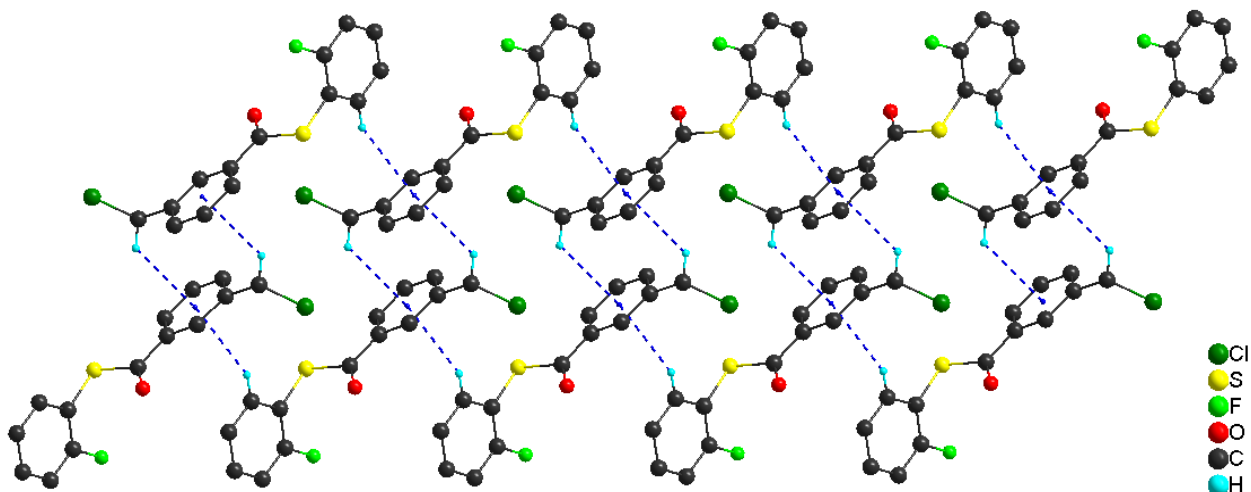
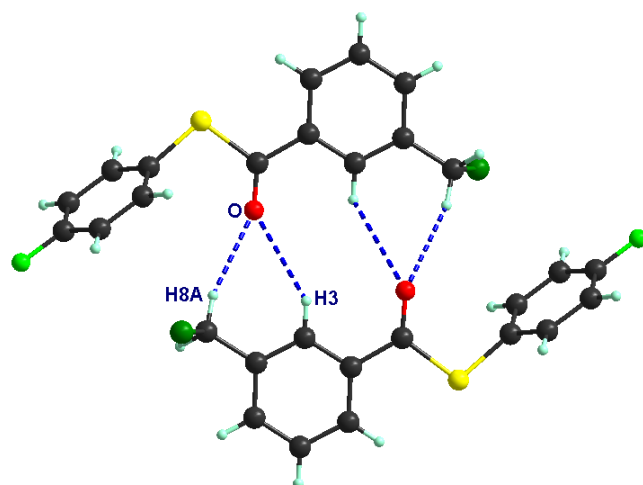


Figura 8.1.20. Arreglo generado por las interacciones C-H... $\pi$ . Los átomos de hidrógeno que no participan en la interacción se omiten para mejor claridad.

En el compuesto **(1)**, al igual que en todos los compuestos ya presentados, se encuentran interacciones de enlace de hidrógeno bifurcado C-H...O (Figura 8.1.21) con distancias 2.70 y 3.01 Å. Estas interacciones juntas con interacciones  $\pi$ F- $\pi$ F, entre los sistemas aromáticos monofluorados, forman un arreglo en cadena mostrado en la figura 8.1.21, las distancias entre centroides son 3.89 Å.



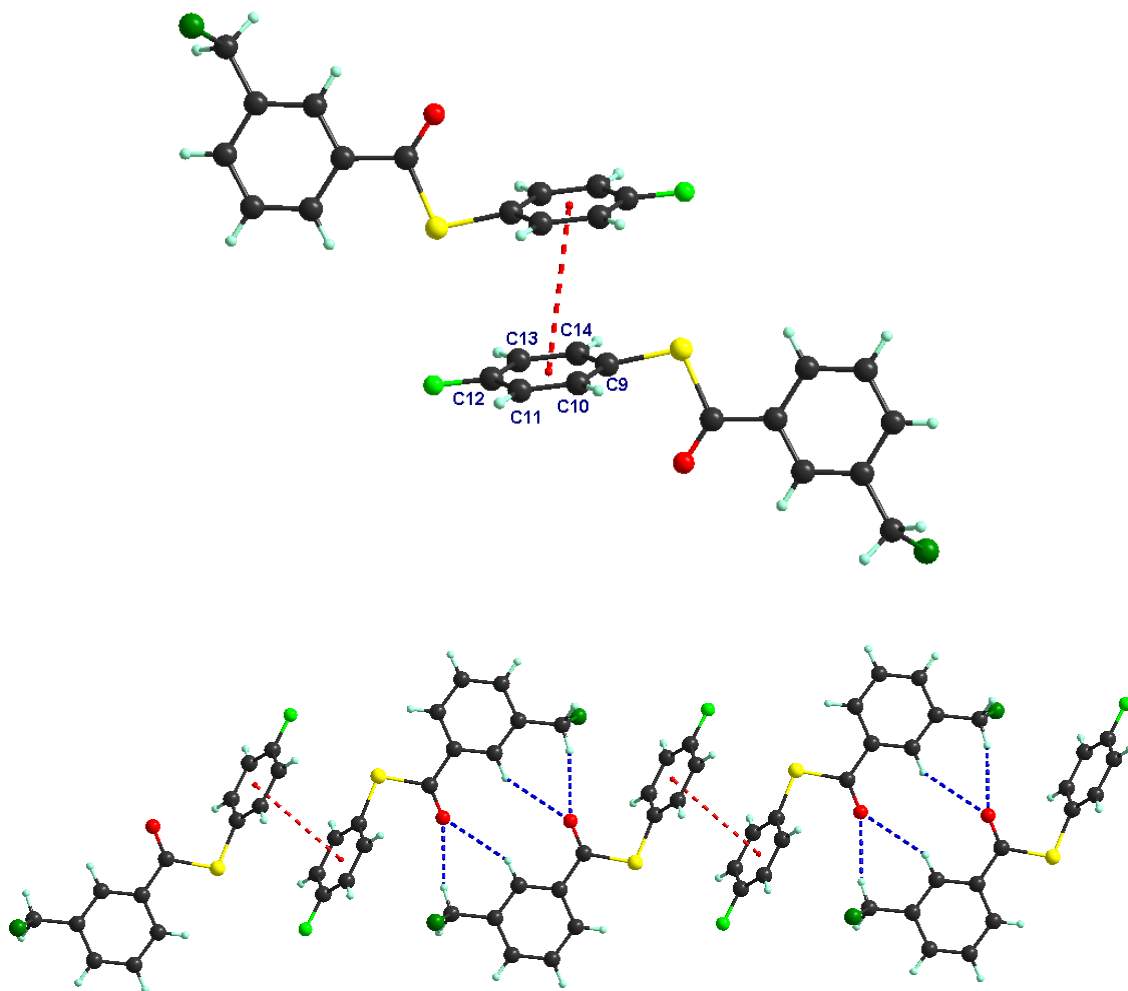


Figura 8.1.21. Representación del arreglo en cadena formado por las interacciones de enlace de hidrógeno bifurcado y  $\pi F$ - $\pi F$  presente en el compuesto (1).

El compuesto (1), presenta arreglos en dímeros por interacciones  $C-H \cdots \pi$  (Figura 8.1.22) entre un átomo de hidrógeno del grupo metileno (H8B) con el sistema aromático (C2-C7) del grupo bencilclorado con una distancia entre  $H \cdots C_g$  de 2.87 Å.

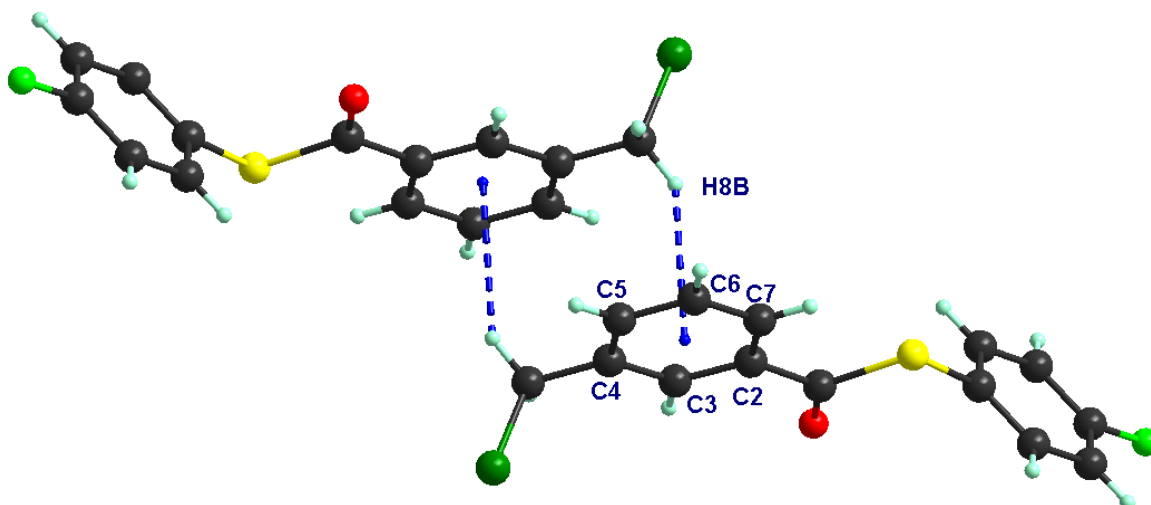


Figura 8.1.22. Representación de los arreglos dimericos por interacciones C-H $\cdots$  $\pi$ .

También se encuentran interacciones de tipo C13-H13 $\cdots$ F con distancias de 2.60 Å, que al igual que las interacciones C-H $\cdots$  $\pi$ , forman dímeros. Estas interacciones dan origen a la formación de ciclos de ocho miembros (Figura 8.2.23), el mismo arreglo se observa en los compuestos **(2)** y **(4)**.

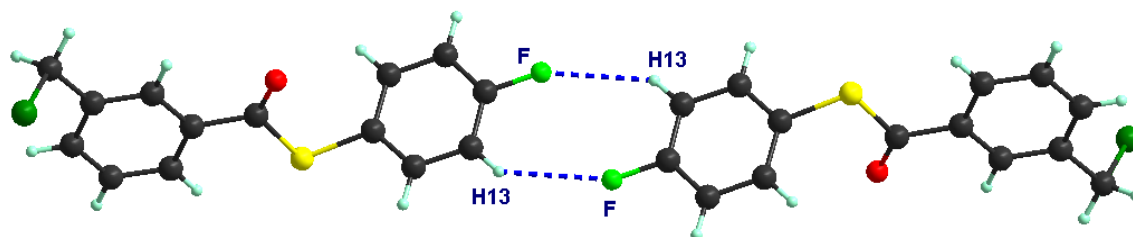
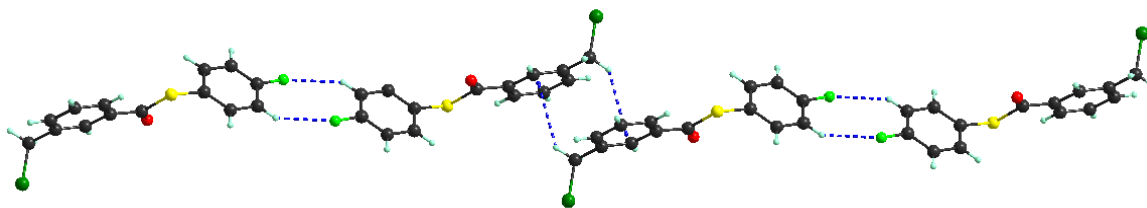


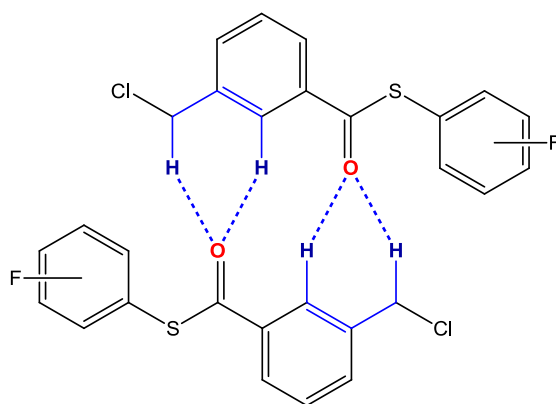
Figura 8.1.23. Interacciones C1-H1 $\cdots$ F presentes en el compuesto **(1)**.

Las interacciones C13-H13 $\cdots$ F junto con las interacciones C8-H8B $\cdots$  $\pi$  forman arreglos en cadenas como se observa en la Figura 8.1.24. Estas interacciones junto con interacciones las  $\pi$ F- $\pi$ F y las de enlace de hidrógeno bifurcado C-H $\cdots$ O estabilizan el arreglo en las tres direcciones del espacio.



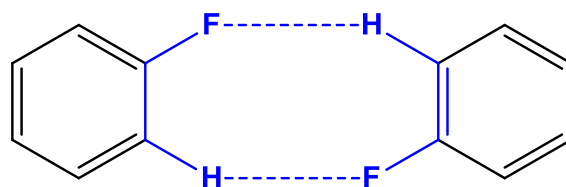
**Figura 8.1.24. Arreglo lineal formado por interacciones las interacciones C13-H13...F y C8-H8B... $\pi$ .**

Como se puede apreciar el arreglo que se conserva en todos los compuestos discutidos es el dímero por interacciones de enlace de hidrogeno bifurcado C-H...O, formando anillos de seis miembros como se muestra en el esquema 1.



**Figura 8.1.25 Arreglo de dímeros por interacciones C-H...O.**

En los compuestos **(1)**, **(2)** y **(4)** es posible encontrar el arreglo de anillos de 8 miembros por interacciones C-H...F con distancias en 3.60 y 3.78 Å, que se representa en el siguiente esquema.



**Figura 8.1.26. Arreglo de dímeros por interacciones C-H...F.**

Otros arreglos que se encuentran en común son el dímero por interacciones C-H... $\pi$  que se muestran en la las figuras 8.1.22, 8.1.19 y 8.1.13.

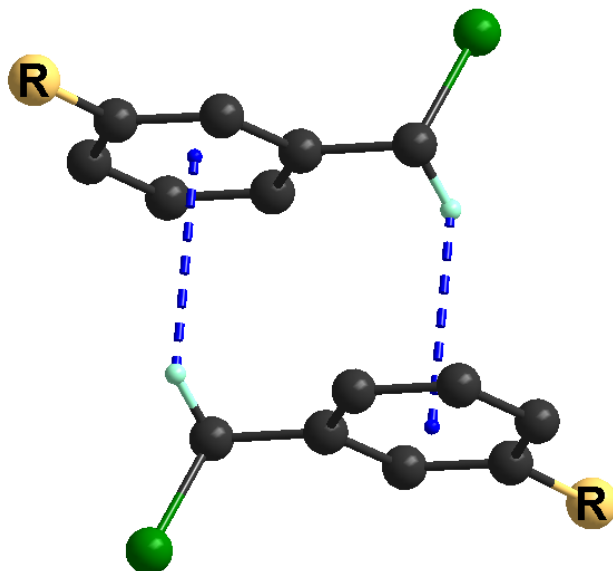


Figura 8.1.27. Representación del dímero formado por interacciones C-H... $\pi$

Para el análisis de las interacciones encontradas fueron utilizados los programas *Mercury*<sup>40</sup> y *Platon*<sup>41</sup>, mientras que para la elaboración de las figuras de los arreglos se utilizó el programa *Diamon 3.1c*<sup>42</sup>. Los valores de las interacciones para enlace de hidrógeno y las de sistemas aromáticos fueron considerados los valores reportados en la literatura<sup>43</sup>.

<sup>40</sup> Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3  
[\(http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/\)](http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/)].

<sup>41</sup> PLATON is designed as a Multipurpose Crystallographic Tool. (C) 1980-2011 Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands. A.L.Spek, *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148.

<sup>42</sup> *DIAMOND*, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMP ACT, Bonn, Germany **2006**

<sup>43</sup> a) Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Petri M. Pihko. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. b) The Weak Hydrogen Bond. Gautama Desiraju, Thomas Steiner, Oxford University Press, 2003-2010. c) Janiak, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885. d) Salonen, L. M.; Ellerman, M.; Diederich, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2-37.

# **CAPÍTULO 9**

# **CONCLUSIONES**

## 9.1 Conclusiones

- Se realizó de manera exitosa la síntesis y caracterización de ligantes tipo tioéster con una metodología sencilla y con buenos rendimientos.
- Se encontraron las condiciones adecuadas de síntesis de dos compuestos tioéster tipo pinza SCS<sup>1</sup> no-simétricos [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>-F<sub>5</sub>)-3-{CO(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)}] y [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1-CH<sub>2</sub>-(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)-3-{CO(SC<sub>6</sub>-F<sub>5</sub>)}] . Sin embargo, no fue posible la purificación del segundo.
- Al evaluar la reactividad de los ligantes frente a distintas fuentes de paladio no se tienen resultados favorables y no fue posible la obtención de los compuestos metalados deseados, debido posiblemente a la formación de productos de descomposición hacia la formación de sulfuros o polímeros insolubles con puentes tiolatos.
- Se evaluó la catálisis asistida por los ligantes tioéster con PdCl<sub>2</sub> en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, encontrándose que todos los ligantes presentan reactividad y promueven altos porcentajes de conversión, lo que indica que este tipo de compuestos pueden ser usados en otras reacciones de acoplamiento cruzado C-C.
- Se probó el efecto de la base y el sustituyente en la posición *para* de diferentes bromobencenos en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, obteniéndose las condiciones óptimas de reacción que son empleando del ligante **(7)** pentafluorado, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base y diferentes bromobencenos con sustituyentes electroattractores.

# **ANEXOS**



## 10.1 Datos cristalográficos

Tabla 10.1.1 Datos cristalográficos del compuesto (1)

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl F O S
Peso molecular (g/mol)	380,73
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Monociclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
Dimensiones de celda unitaria	a=7,1325 (11)Å α=87,189° (2) b=7,8768(13)Å β=87,379 (2)° c=12,0651-(19) Å γ=72,769(2) °
Volumen (Å <sup>3</sup> )	646,29(18)
Z	2
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1,443
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,452
F(000)	288
Medidas del cristal (mm)	0,38 x 0,34 x 0,14
Intervalo de θ	2,71 a 25,36 °
Indice de intervalos	-8<=h<=8,-9<=k<=9, - 14<=l<=14
Reflexiones colectadas	14632
Reflexiones independientes	5357
Transmisión máxima y mínima	0,312 y -0,502
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F <sub>2</sub>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	2365 / 0 / 163
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	1,113
Indice de R finales	R1=0,0454, wR2=0,1115
Indice de R ( todos los datos)	R1=0,0520, wR2=0,1157

**Tabla 10.1.2 Datos cristalográficos del compuesto (2)**

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl F O S
Peso molecular (g/mol)	380,73
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Monociclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de celda unitaria	a=7,1325 (11)Å $\alpha$ =87,189° (2) b=7,8768(13)Å $\beta$ =87,379 (2)° c=12,0651-(19) Å $\gamma$ =72,769(2) °
Volumen (Å <sup>3</sup> )	646,29(18)
Z	2
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1,443
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,452
F(000)	288
Medidas del cristal (mm)	0,38 x 0,34 x 0,14
Intervalo de $\theta$	2,71 a 25,36 °
Indice de intervalos	-8<=h<=8, -9<=k<=9, - 14<=l<=14
Reflexiones colectadas	14632
Reflexiones independientes	5357
Transmisión máxima y mínima	0,312 y -0,502
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F <sub>2</sub>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	2365 / 0 / 163
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	1,113
Indice de R finales	R1=0,0454, wR2=0,1115
Indice de R ( todos los datos)	R1=0,0520, wR2=0,1157

**Tabla 10.1.3 Datos cristalográficos del compuesto (3)**

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl F O S
Peso molecular (g/mol)	280,73
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P 21/n
Dimensiones de celda unitaria	a=7,3890 (9)Å    α=90° b=23,609 (3)Å    β=108,238 (2)° c=7,7841 (9) Å    γ=90°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1289,1 (3)
Z	4
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1,446
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,452
F(000)	576
Medidas del cristal (mm)	0,32 x 0,20 x 0,06
Intervalo de θ	1,73 a 25,40 °
Indice de intervalos	-8<=h<=8, -28<=k<=28, - 9<=l<=9
Reflexiones colectadas	10534
Reflexiones independientes	2367
Transmisión máxima y mínima	0,309 y -0,221
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F <sub>2</sub>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	2367 / 0 / 163
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	0.876
Indice de R finales	R1=0,0380, wR2=0,0806
Indice de R ( todos los datos)	R1=0,0624, wR2=0,0870

**Tabla 10.1.4 Datos cristalográficos del compuesto (4)**

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl F <sub>2</sub> O S
Peso molecular (g/mol)	298,72
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de celda unitaria	a=14,512 (4)Å α=90° b=6,3743 (18)Å β=108,556 (5)° c=15,098 (4) Å γ=90°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1324,1 (6)
Z	4
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1,499
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,457
F(000)	608
Medidas del cristal (mm)	0,34 x 0,08 x 0,05
Intervalo de θ	2,76 a 25,35 °
Indice de intervalos	-17<=h<=17, -7<=k<=, - 18<=l<=18
Reflexiones colectadas	10407
Reflexiones independientes	2414
Transmisión máxima y mínima	0,349 y -0,193
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F <sub>2</sub>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	2414 / 0 / 172
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	0.814
Indice de R finales	R1=0,0442, wR2=0,0857
Indice de R ( todos los datos)	R1=0,0993, wR2=0,0976

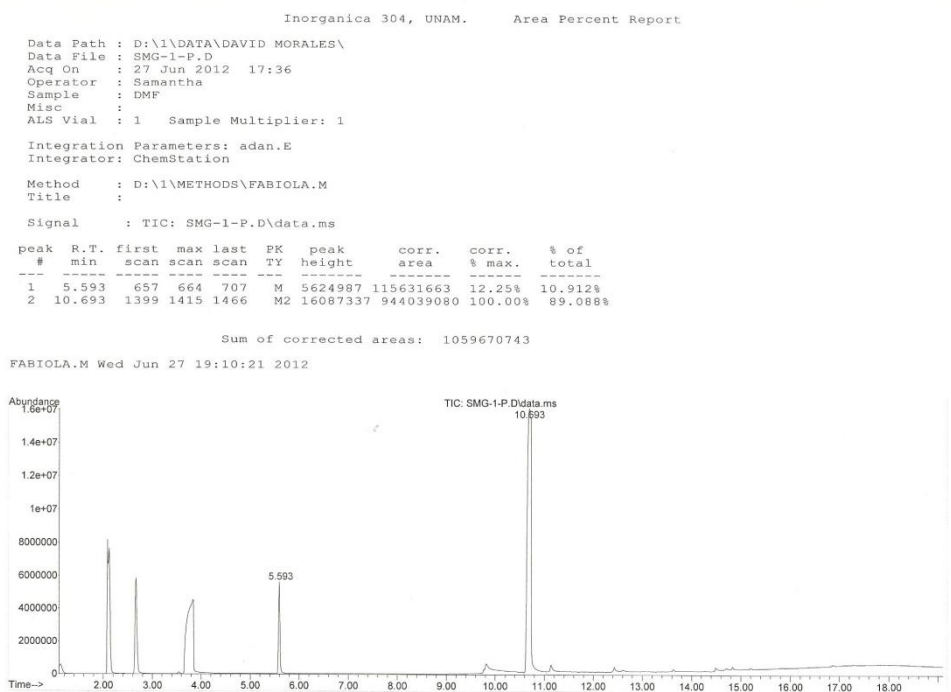
**Tabla 10.1.5 Datos cristalográficos del compuesto (6)**

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> Cl F <sub>4</sub> O S
Peso molecular (g/mol)	334,71
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Monociclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de celda unitaria	a=14,7388 (23)Å α=90° b=6,4446 (6)Å β=104,765 (4)° c=14,8372 (13) Å γ=90°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1362,8 (2)
Z	4
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1,631
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,474
F(000)	672
Medidas del cristal (mm)	0,268 x 0,176 x 0,058
Intervalo de θ	2,83 a 25,37 °
Índice de intervalos	-17<=h<=17, -7<=k<=, - 17<=l<=17
Reflexiones colectadas	10772
Reflexiones independientes	2499
Transmisión máxima y mínima	0,268 y -0,236
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F <sub>2</sub>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	2499 / 0 / 190
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	1,019
Índice de R finales	R1=0,0472, wR2=0,1024
Índice de R ( todos los datos)	R1=0,0741, wR2=0,1157

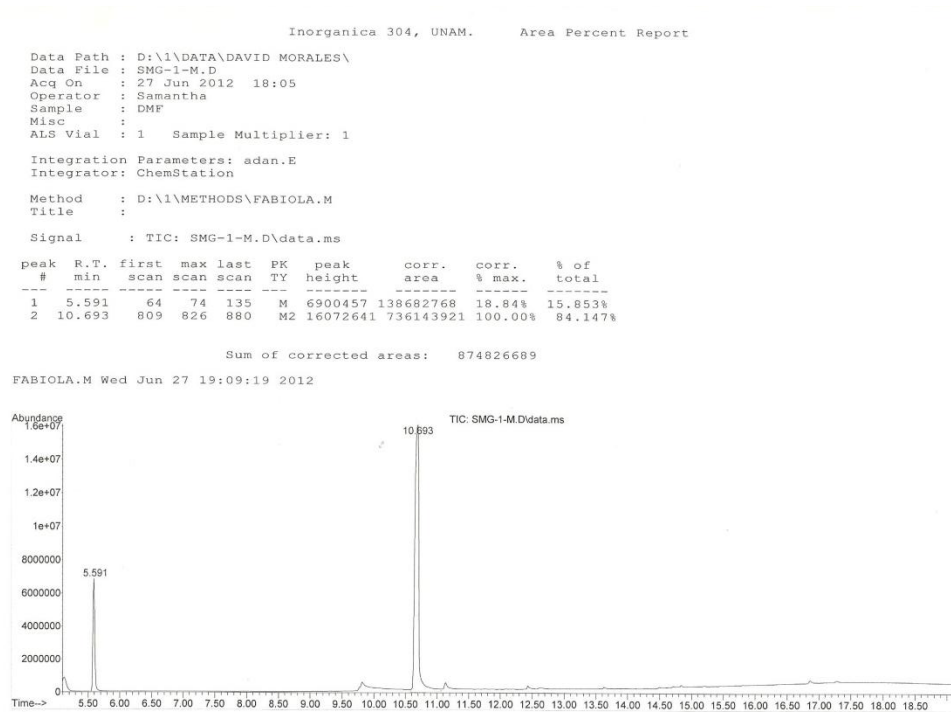
**Tabla 10.1.6 Datos cristalográficos del compuesto (7)**

Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Cl F <sub>5</sub> O S
Peso molecular (g/mol)	352,70
Temperatura (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de celda unitaria	a=6,514 (4)Å α=90° b=8,470 (5)Å β=95,135 (9)° c=25,532 (14) Å γ=90°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1403,0 (13)
Z	4
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1,670
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0,475
F(000)	704
Medidas del cristal (mm)	0,40 x 0,12 x 0,10
Intervalo de θ	1,73 a 25,40 °
Índice de intervalos	-7<=h<=7, -10<=k<=10, - 30<=l<=30
Reflexiones colectadas	14632
Reflexiones independientes	2528
Transmisión máxima y mínima	0,319 y -0,169
Método de refinamiento	Matriz completa con mínimos cuadrados en F <sub>2</sub>
Datos/ Restricciones/ Parámetros	2528 / 0 / 199
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	0.871
Índice de R finales	R1=0,0422, wR2=0,1011
Índice de R ( todos los datos)	R1=0,0716, wR2=0,1120

## 10.2 Cromatogramas



**Figura 10.2.1 Catálisis asistida por el compuesto (1) en la reacción Suzuki-Miyaura**



**Figura 10.2.2 Catálisis asistida por el compuesto (2) en la reacción Suzuki-Miyaura**

Inorganica 304, UNAM. Area Percent Report

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-1-O.D  
 Acq On : 27 Jun 2012 17:10  
 Operator : Samantha  
 Sample : DMF  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-1-O.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.576	654	661	680	M	8133891	168276284	20.37%	16.920%
2	10.694	1402	1415	1456	M2	16120756	826272035	100.00%	83.080%

Sum of corrected areas: 994548319

FABIOLA.M Wed Jun 27 17:42:30 2012

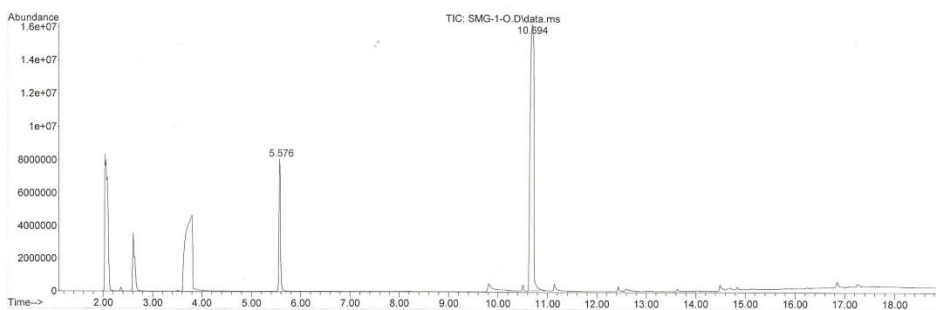


Figura 10.2.3 Catálisis asistida por el compuesto (3) en la reacción Suzuki-Miyaura

Inorganica 304, UNAM. Area Percent Report

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-2-2-4.D  
 Acq On : 27 Jun 2012 18:31  
 Operator : Samantha  
 Sample : DMF  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-2-2-4.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.604	69	76	87	M	11690731	276721709	37.40%	27.218%
2	10.694	812	826	880	M	15948434	739950678	100.00%	72.782%

Sum of corrected areas: 1016672387

FABIOLA.M Wed Jun 27 19:11:21 2012

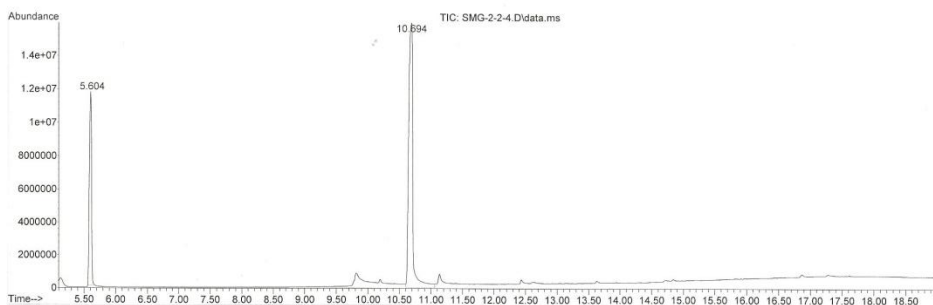


Figura 10.2.4 Catálisis asistida por el compuesto (4) en la reacción Suzuki-Miyaura

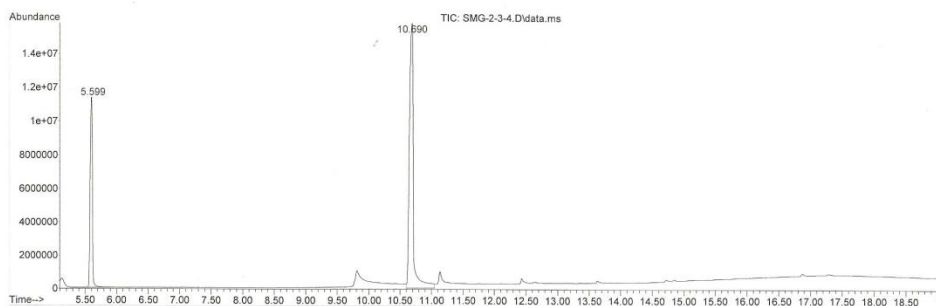


Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-2-3-4.D  
 Acq On : 27 Jun 2012 18:57  
 Operator : Samantha  
 Sample : DMF  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
 Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation  
 Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :  
 Signal : TIC: SMG-2-3-4.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.599	67	76	143	M	11497631	277136725	39.42%	28.276%
2	10.690	812	825	878	M	15778207	702965448	100.00%	71.724%

Sum of corrected areas: 980102173

FABIOLA.M Wed Jun 27 19:15:13 2012



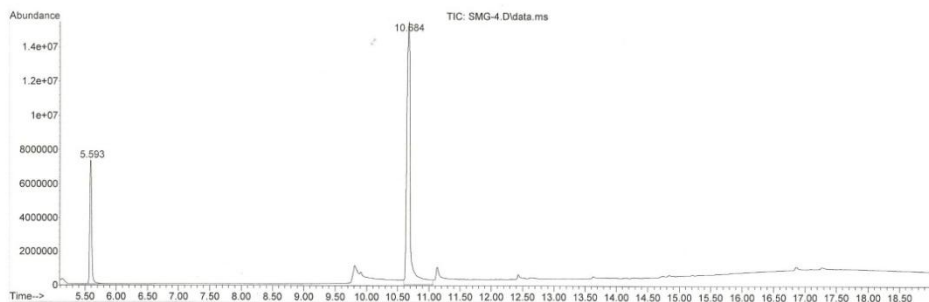
**Figura 10.2.5 Catálisis asistida por el compuesto (5) en la reacción Suzuki-Miyaura**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-4.D  
 Acq On : 27 Jun 2012 19:23  
 Operator : Samantha  
 Sample : DMF  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
 Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation  
 Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :  
 Signal : TIC: SMG-4.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.593	65	74	165	M	7483563	155765574	24.31%	19.556%
2	10.684	812	824	881	M	15491559	640745946	100.00%	80.444%

Sum of corrected areas: 796511520

FABIOLA.M Wed Jun 27 19:48:30 2012



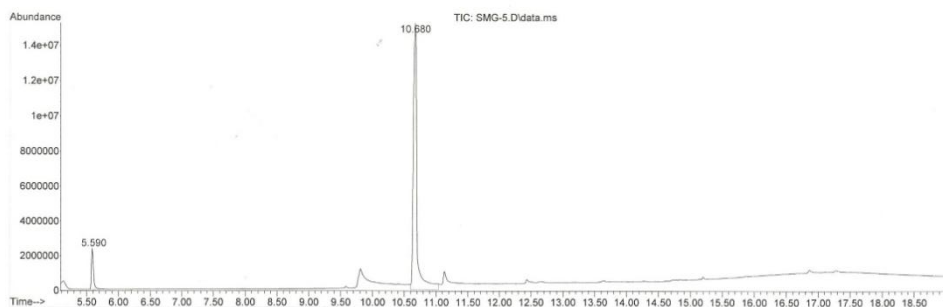
**Figura 10.2.6 Catálisis asistida por el compuesto (6) en la reacción Suzuki-Miyaura**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-5.D  
 Acq On : 27 Jun 2012 19:49  
 Operator : Samantha  
 Sample : DMF  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
 Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation  
 Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :  
 Signal : TIC: SMG-5.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.590	68	74	124	M	2354687	51561194	8.43%	7.778%
2	10.680	812	824	877	M	15218946	611384676	100.00%	92.222%

Sum of corrected areas: 662945870

FABIOLA.M Wed Jun 27 20:06:43 2012



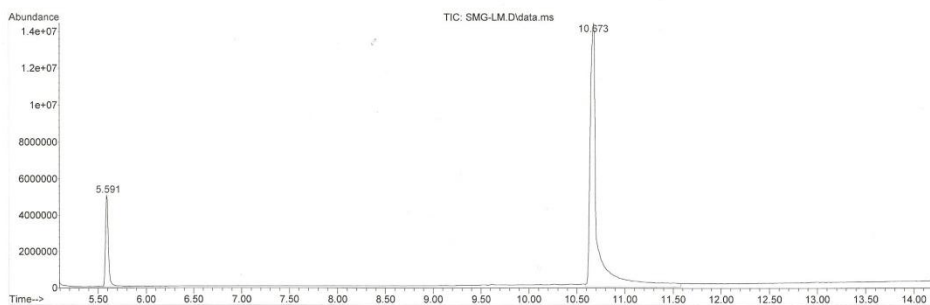
**Figura 10.2.7 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción Suzuki-Miyaura**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\Snapshot\  
 Data File : SMG-LM.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 13:41  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
 Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation  
 Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :  
 Signal : TIC: SMG-LM.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.591	68	74	110	M	5108772	104876374	14.28%	12.497%
2	10.673	811	823	956	M	14417245	734335237	100.00%	87.503%

Sum of corrected areas: 839211610

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 14:16:35 2012



**Figura 10.2.8 Catálisis asistida por el compuesto (8) en la reacción Suzuki-Miyaura**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-LI2CO3.D  
 Acq On : 29 Jun 2012 13:30  
 Operator : Samantha  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

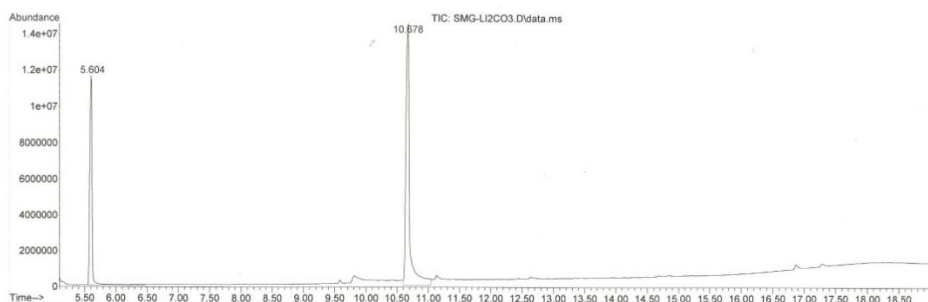
Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-LI2CO3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.604	66	76	203	M	11648368	304957721	50.62%	33.609%
2	10.678	812	824	877	M	14735680	602403363	100.00%	66.391%

Sum of corrected areas: 907361085

FABIOLA.M Fri Jun 29 13:55:33 2012



**Figura 10.2.9 Efecto de la base  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto (7)**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-NA2CO3.D  
 Acq On : 29 Jun 2012 12:14  
 Operator : Samantha  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

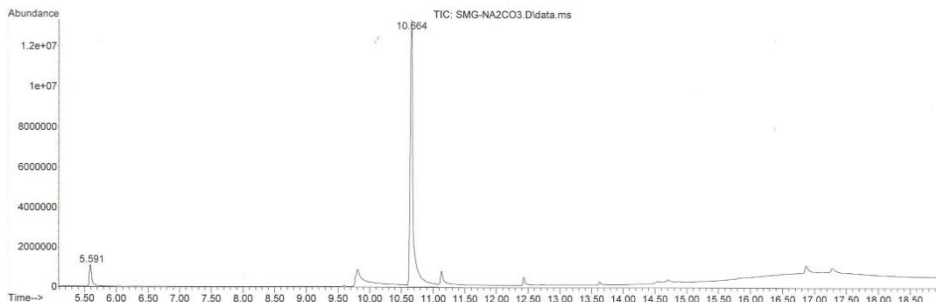
Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-NA2CO3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.591	69	74	187	M	1105640	33473158	7.23%	6.744%
2	10.664	811	822	882	M	13585718	462901695	100.00%	93.256%

Sum of corrected areas: 496374853

FABIOLA.M Fri Jun 29 12:42:04 2012



**Figura 10.2.10 Efecto de la base  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto (7)**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-K2CO3.D  
 Acq On : 29 Jun 2012 12:39  
 Operator : Samantha  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

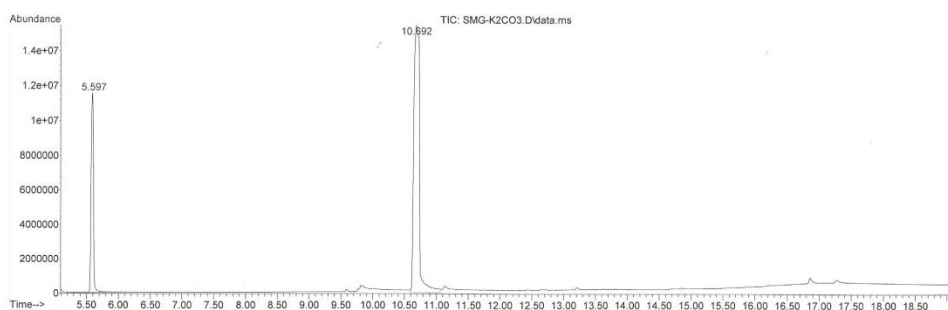
Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-K2CO3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.597	67	75	143	M	11543304	292791921	30.26%	23.233%
2	10.692	810	826	882	M2	15434552	967466034	100.00%	76.767%

Sum of corrected areas: 1260257955

FABIOLA.M Fri Jun 29 13:05:11 2012



**Figura 10.2.11 Efecto de la base  $K_2CO_3$  en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto (7)**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-CACO3.D  
 Acq On : 29 Jun 2012 13:04  
 Operator : Samantha  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

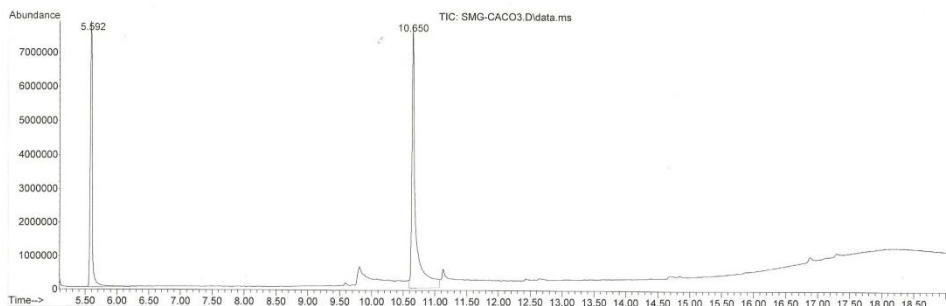
Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-CACO3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.592	65	74	217	M	7996664	184452938	58.24%	36.805%
2	10.650	811	819	881	M	7879155	316713544	100.00%	63.195%

Sum of corrected areas: 501166482

FABIOLA.M Fri Jun 29 13:57:33 2012



**Figura 10.2.72 Efecto de la base  $CaCO_3$  en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto (7) $CaCO_3$**

Inorganica 304, UNAM. Area Percent Report

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-DIPEA.D  
 Acq On : 29 Jun 2012 13:56  
 Operator : Samantha  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

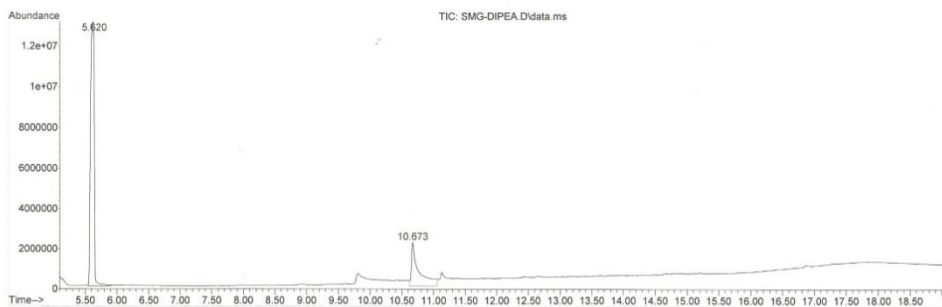
Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-DIPEA.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.620	67	79	120	M2	13097691	530717230	100.00%	74.715%
2	10.673	815	823	880	M	2205241	179608533	33.84%	25.285%

Sum of corrected areas: 710325763

FABIOLA.M Fri Jun 29 14:22:43 2012



**Figura 10.2.83 Efecto de la base DIPEA en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto (7)**

Inorganica 304, UNAM. Area Percent Report

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-ET3N.D  
 Acq On : 29 Jun 2012 14:21  
 Operator : Samantha  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: adan.E  
 Integrator: ChemStation

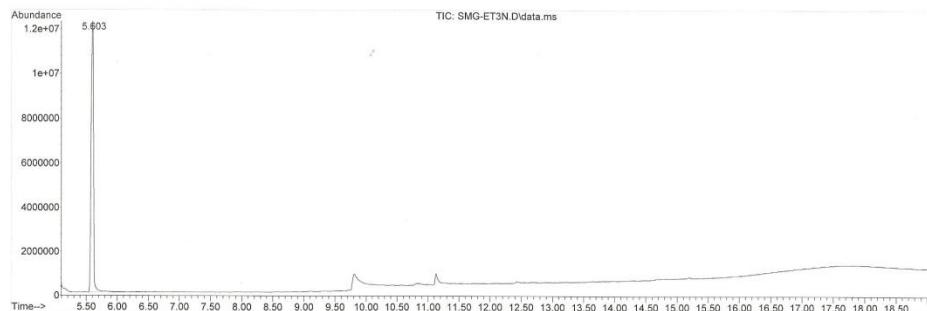
Method : D:\1\METHODS\FABIOLA.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-ET3N.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.603	65	76	203	M	12229273	342892586	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 342892586

FABIOLA.M Fri Jun 29 14:40:41 2012



**Figura 10.2.14 Efecto de la base Et<sub>3</sub>N en la reacción Suzuki-Miyaura asistida con el compuesto (7)**

Inorganica 304, UNAM. Area Percent Report

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-OME.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 11:06  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation

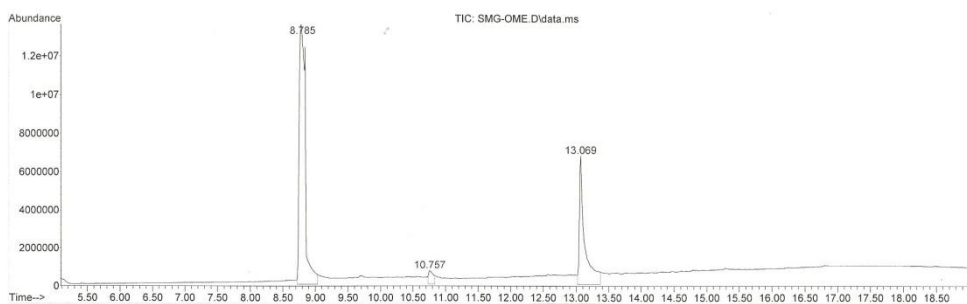
Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-OME.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	8.785	535	545	582	M3	13573694	894497556	100.00%	68.605%
2	10.757	832	835	847	M	706976	34758654	3.89%	2.666%
3	13.069	1168	1176	1220	M	6780098	374590142	41.88%	28.730%

Sum of corrected areas: 1303846352

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 12:02:21 2012



**Figura 10.2.15 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromoanisol**

Inorganica 304, UNAM. Area Percent Report

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-CH3.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 9:49  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation

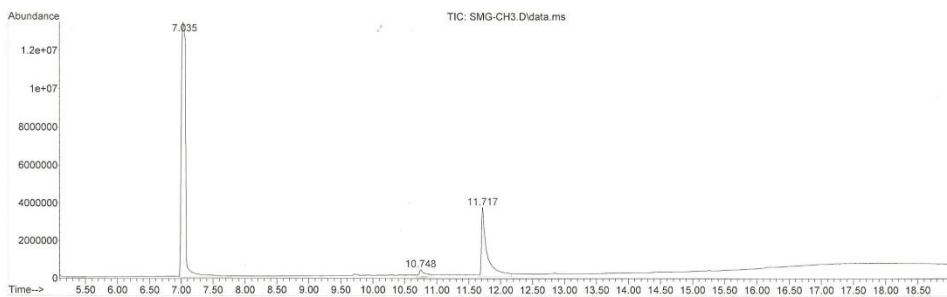
Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-CH3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	7.035	278	287	398	M	13420447	656638548	100.00%	72.295%
2	10.748	825	834	859	M	390524	25657065	3.91%	2.825%
3	11.717	970	977	1043	M	3714741	225977899	34.41%	24.880%

Sum of corrected areas: 908273511

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 10:57:30 2012



**Figura 10.2.16 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromotolueno**

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-CL.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 9:24  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
 Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation  
 Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :  
 Signal : TIC: SMG-CL.D\data.ms

peak #	R.T.	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	7.706	378	386	500	M	11686957	349466426	22.72%	18.031%
2	10.692	820	826	858	M	1140640	50752225	3.30%	2.619%
3	12.462	1075	1086	1146	M2	15842191	1537884723	100.00%	79.350%

Sum of corrected areas: 1938103375

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 10:58:23 2012

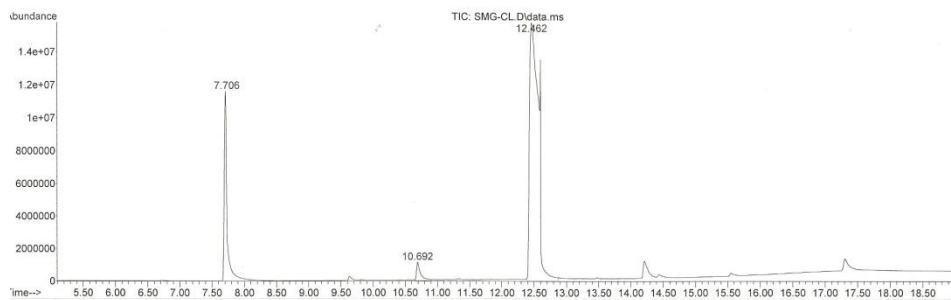


Figura 10.2.17 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromoclorobenceno

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-CHO.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 12:23  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1  
 Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation  
 Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :  
 Signal : TIC: SMG-CHO.D\data.ms

peak #	R.T.	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.316	616	623	655	M4	288449	32481013	1.77%	1.470%
2	10.711	823	828	844	M	776839	40041337	2.18%	1.812%
3	13.587	1236	1252	1304	M3	14333522	1835516577	100.00%	83.053%
4	14.069	1316	1323	1328	M	11885808	302005309	16.45%	13.665%

Sum of corrected areas: 2210044236

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 13:27:27 2012

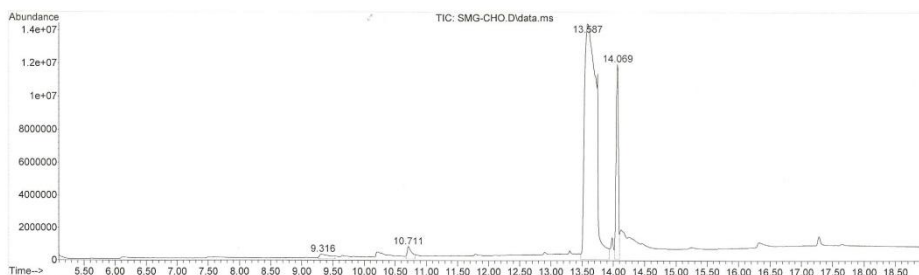


Figura 10.2.18 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromobenzaldehído

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-COCH3.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 12:48  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation

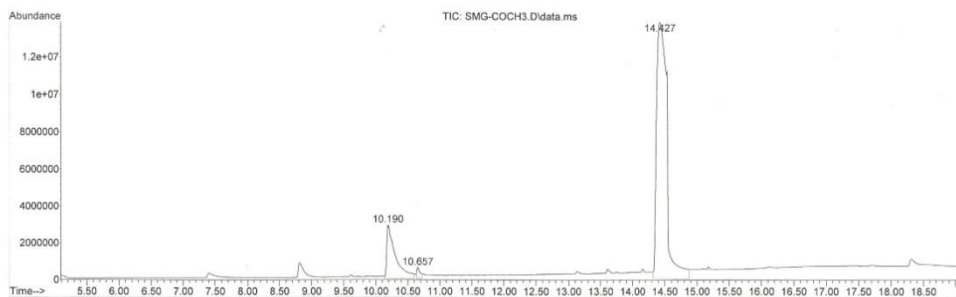
Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-COCH3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	10.190	743	752	812	M	2920695	273197122	17.93%	15.040%
2	10.657	817	820	830	M	612319	19555442	1.28%	1.077%
3	14.427	1360	1376	1441	M3	13820589	1523678284	100.00%	83.883%

Sum of corrected areas: 1816430847

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 13:30:30 2012



**Figura 10.2.199** Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con acetato de 4-bromofenilo

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-CN.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 11:57  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation

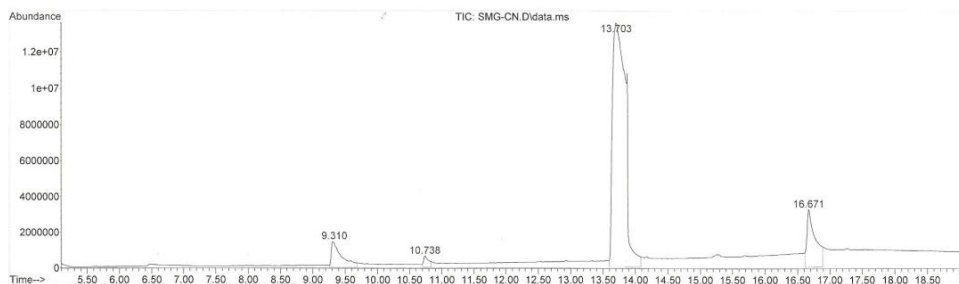
Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-CN.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.310	615	622	677	M	1421359	149842643	7.85%	6.273%
2	10.738	825	832	846	M	617537	34323812	1.80%	1.437%
3	13.703	1253	1269	1325	M	13559955	1907937891	100.00%	79.877%
4	16.671	1698	1706	1738	M	3246541	296501001	15.54%	12.413%

Sum of corrected areas: 2388605347

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 13:22:32 2012



**Figura 10.2.20** Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromobenzonitrilo



Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-NO2.D  
 Acq On : 27 Jul 2012 11:31  
 Operator : SAMANTHA  
 Sample : CH2CL2  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation

Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-NO2.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	10.369	771	778	816	M2	676172	74606951	4.04%	3.759%
2	10.713	823	829	860	M	845907	62750496	3.40%	3.162%
3	14.684	1396	1414	1448	M3	13736837	1847185488	100.00%	93.079%

Sum of corrected areas: 1984542934

Gris-Jon1.M Fri Jul 27 11:59:48 2012

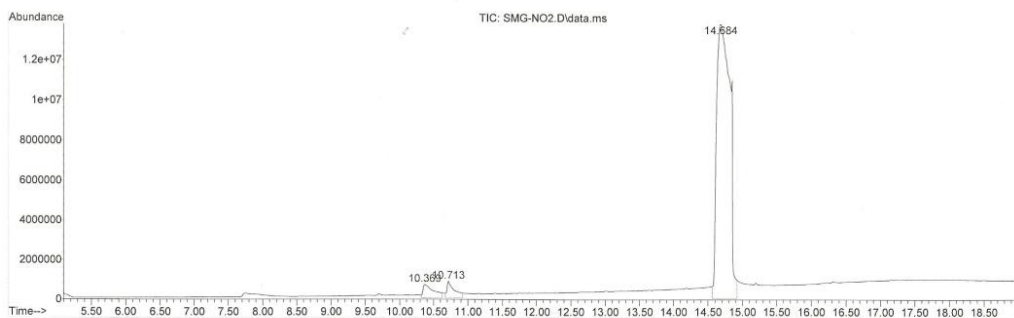


Figura 10.2.21 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con 4-bromonitrobenzono

Data Path : D:\1\DATA\DAVID MORALES\  
 Data File : SMG-BR-PH.D  
 Acq On : 31 Jul 2012 16:15  
 Operator : OSCAR  
 Sample : SMG-BR-PH.D  
 Misc : SMG-BR-PH.D  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e  
 Integrator: ChemStation

Method : D:\1\METHODS\Gris-Jon1.M  
 Title :

Signal : TIC: SMG-BR-PH.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.579	65	73	80	M	13010435	344777423	39.20%	20.738%
2	10.670	811	822	896	M2	14719185	879572350	100.00%	52.905%
3	15.864	1578	1588	1594	M	13808795	438193363	49.82%	26.357%

Sum of corrected areas: 1662543135

Gris-Jon1.M Mon Aug 13 10:42:56 2012

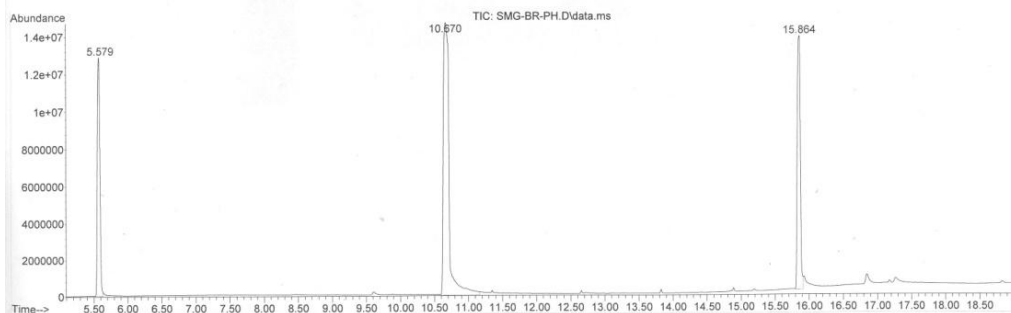


Figura 10.2.22 Catálisis asistida por el compuesto (7) en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con bromobenceno