



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**LIGANTES DERIVADOS DE NAFTALENOTIOL Y SU APLICACIÓN EN LA
OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE Pd(II). EVALUACIÓN CATALÍTICA *IN SITU*
EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO C-C.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. I. GUADALUPE GABRIEL FLORES ROJAS



Dr. DAVID MORALES MORALES
Instituto de Química

2013



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.

Mantente ávido por saber y tal vez llegarás a ser sabio.

Isocrates.

Jurado evaluador

Presidente:

Dr. José Norberto Farfán García

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Juventino José García Alejandre

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Instituto de Química, UNAM

Vocal:

Dr. José Francisco Delgado Reyes

ENCB, IPN

Secretario:

Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Agradecimientos

Al Dr. David Morales Morales por haberme aceptado en su grupo de investigación ya que gracias a él, esta meta en mi vida se puede concluir.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada con No. de CVU: 407270 y No. de Becario: 269791.

Al personal académico del Instituto de Química por su ayuda para llevar a cabo este proyecto de investigación. En especial a M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso por su ayuda para operar el equipo de cromatografía de gases, al M. en C. Simón Hernández Ortega por su ayuda en la difracción de rayos X.

**LIGANTES DERIVADOS DE NAFTALENOTIOL Y SU APLICACIÓN EN LA
OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE Pd(II). EVALUACIÓN CATALÍTICA *IN SITU*
EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CRUZADO C-C.**

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. David Morales Morales.

Dedicatorias

A mí querida y especial madre **Guadalupe Rojas García** y hermano **German Flores Monterrosas** quienes han sido los pilares de mis éxitos.

A **Olivia Estrada Rojas** por ser una persona muy especial en mi vida y por su apoyo durante esta etapa, “mi triunfo también es tuyo”, gracias.

Contenido

1. Antecedentes	11
1.1. Características de los complejos tipo pinza.....	12
1.2. Ligantes derivados de organocalcógenos	16
1.3. Ligantes derivados de bases tipo de Schiff	20
1.4. Síntesis de complejos tipo pinza de Pd(II).....	22
1.5. Aplicación de complejos paladio en reacciones de Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck	33
2. Objetivo e Hipótesis	40
2.1. Objetivo general	41
2.2. Hipótesis.....	41
3. Caracterización	42
3.1. Caracterización de ligante 2,6- <i>bis</i> [(naftil-2-tio)metil]piridina (96)	45
3.2. Caracterización del ligante 2,6- <i>bis</i> (carbotioato)piridina-S,S-di(2-naftil) (97)... ..	49
3.3. Caracterización del ligante 1,2,4,5- <i>tetrakis</i> [(naftil-2-tio)metil]benceno (98)	53
3.4. Caracterización del compuesto [Pd ₂ (μ-Cl) ₂ {Ph-2-(CH ₂ SNaf)}] (99).....	57
3.5. Caracterización compuesto [PdCl ₂ {Py-2-(CH ₂ SNaf)}] (100).....	60
3.6. Caracterización del compuesto [PdCl{Ph-2,6-(CH ₂ SNaf)}] (101).....	64
3.7. Caracterización del compuesto [PdCl{Py-2,6-(CH ₂ SNaf)}]Cl (102).....	67
3.8. Caracterización del compuesto [PdCl{Py-2,6-(COSNaf)}]Cl (103).....	70
3.9. Caracterización del compuesto [PdCl{Ph-2,3,5,6-(CH ₂ SNaf)}] (104).....	73
3.10. Estructuras de rayos X.....	76
4. Evaluación catalítica.....	82
4.1. Determinación de las condiciones óptimas para la reacción de Suzuki-Miyaura	83

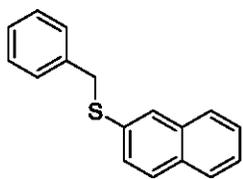
4.1.1. Pruebas de actividad catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura.....	84
4.1.2. Análisis de actividad catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura.....	89
4.2. Análisis de actividad catalítica en la reacción de Mizoroki-Heck.....	96
5. Conclusiones.....	100
6. Desarrollo experimental	102
6.1. Técnica general para cuantificación del producto de catálisis	103
6.2. Reactivos y disolventes.....	104
6.3. Síntesis de 2,6- <i>bis</i> [(naftil-2-tio)metil]piridina (96)	104
6.4. Síntesis de 2,6- <i>bis</i> (carbotioato)piridina- <i>S,S</i> -di(2-naftil) (97).....	105
6.5. Síntesis de 1,2,4,5- <i>tetrakis</i> [(naftil-2-tio)metil]benceno (98)	107
6.6. Síntesis de [Pd ₂ (μ-Cl) ₂ {Ph-2-(CH ₂ SNaf)}] (99)	108
6.7. Síntesis de [PdCl ₂ {Py-2-(CH ₂ SNaf)}] (100).....	109
6.8. Síntesis de [PdCl{Ph-2,6-(CH ₂ SNaf)}] (101).....	110
6.9. Síntesis de cloruro de [PdCl{Py-2,6-(CH ₂ SNaf)}]Cl (102)	111
6.10. Síntesis de cloruro de [PdCl{Py-2,6-(COSNaf)}]Cl (103)	112
6.11. Síntesis de [PdCl{Ph-2,3,5,6-(CH ₂ SNaf)}] (104).....	113
7. Anexos.....	115
Anexo 7.1. Tablas de evaluación catalítica de la reacción de Mizoroki-Heck.....	116

Abreviaturas

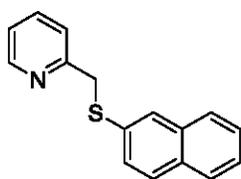
°C	Grado centígrado
Ar	Arilo
C _{Ph}	Carbono de fenilo
C _{sp} ² -H	Enlace carbono sp ² -hidrógeno
C _{sp} ³ -H	Enlace carbono sp ³ -hidrógeno
C _{Ph} -M	Enlace fenilo-metal
C-S	Enlace carbono-azufre
C-C	Enlace carbono-carbono
dba	Dibencilidenacetona
DBU	1,8-diazobicyclo[5,4,0]undec-7-eno
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
D _{Ph} -M	Enlace donador-metal
ESI ⁺	Ionización por electrospray
EtOH	Etanol
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos
h	hora
Hz	Hertz
IE	Impacto electrónico
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propil
IR	Infrarrojo
<i>m/z</i>	Relación masa carga

MALDI-TOF	Del Ingles Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight.
min	minuto
Naf	Naftilo
NaOAc	Acetato de sodio
NEt ₃	Trietilenamina
Ph	Fenil
pKa	Constante de disociación del ácido
ppm	Partes por millón
Py	Piridina
RMN de ¹³ C { ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno 1
S _N 2	Sustitución nucleofílica bimolecular
<i>syn</i>	Eliminación por el mismo lado
<i>t</i> -Bu	<i>ter</i> -butil
TFA	Trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletildiamina
Tol	Tolueno
UV-vis	Ultravioleta-visible

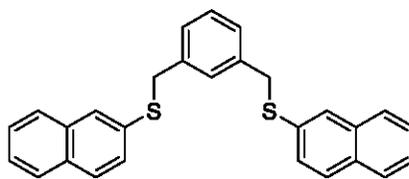
Índice de compuestos



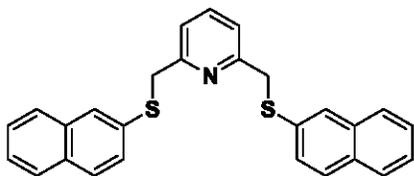
93



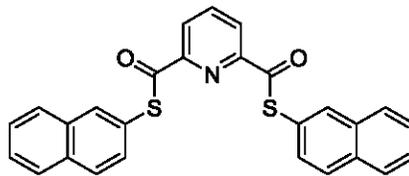
94



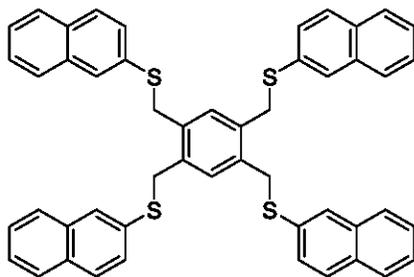
95



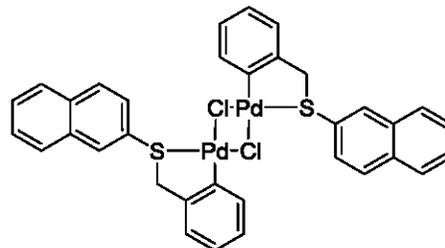
96



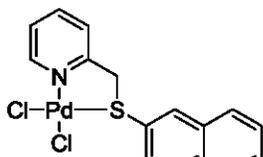
97



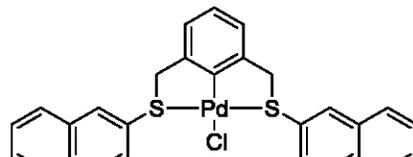
98



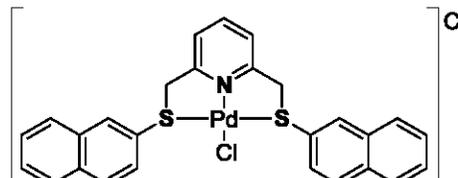
99



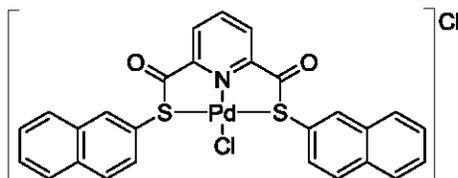
100



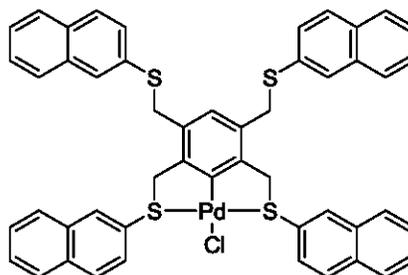
101



102



103



104

Introducción

En el presente trabajo se realizó la síntesis de compuestos con fragmentos de 2-mercaptonaftaleno, donde los átomos de azufre tendrán la función de ser átomos donadores neutros.

Estos compuestos fueron aplicados como ligantes en la síntesis de compuestos de Pd(II), donde los átomos de azufre ayudaron a promover la activación del enlace C-H,

Los compuestos fueron caracterizados por RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, espectrometría de masas, espectrofotometría y análisis elemental, así como difracción de rayos X, cuando era posible obtener cristales adecuados para su estudio.

Por otro lado se realizó la evaluación en la evaluación catalítica *in situ* los compuestos obtenidos, para promover reacciones de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck, así como una serie de experimentos que proporcionaran evidencia del tipo de catálisis que se llevaba a cabo en la reacción catalítica.

1. Antecedentes

1.1. Características de los complejos tipo pinza

El último medio siglo ha sido testigo de un enorme crecimiento en la química organometálica de los metales de transición, siendo el paladio uno de los más estudiados como una disciplina científica y con fines de aplicación industrial.

Sin embargo, los aspectos estructurales y síntesis de compuestos de paladio, así como sus aplicaciones como sensores, auxiliares quirales, agentes mesógenos, fotoluminiscentes y sus aplicaciones biológicas (propiedades anticancerígenas) han sido estudiadas marginalmente hasta el momento.

Es por ello que aún existe un enorme campo de estudio relacionado a este tipo de compuestos, que día con día sigue dando grandes avances debido a la química tan rica que tienen que además se suma a su disponibilidad, fácil preparación y manipulación comparada con otros metales de transición.

El fácil intercambio entre los estados oxido-reducción es uno de los principales responsables de la valiosa química de estos compuestos de paladio y sin duda, su compatibilidad con la mayoría de los grupos funcionales también le diferencia de muchos otros metales de transición.

Los compuestos denominados ciclopaladios o paladaciclos, son la clase más común de derivados de órgano-paladio. Estos compuestos se aislaron inicialmente en la década de los años 1960's¹ desde entonces numerosas publicaciones se han dedicado a su síntesis, aspectos estructurales así como aplicaciones en síntesis orgánica y generación de nuevos materiales.²

¹ A. C. Cope and R. W. Siekman. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272.

² a) G. W. Parshall. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139. b) J. Dehand; M. Pfeffer. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327. c) M. I. Bruce. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73. d) I. Omae. *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *28*, 97. e) I. Omae. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287. f) I. Omae. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 235. g) I. Omae. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1982**, *40*, 147. h) I. Omae. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 245.

1. Antecedentes

Recientemente ha aparecido, una clase particular de paladaciclos denominados complejos tipo pinza los cuales son una subclase de estas especies incorporando dos paladaciclos fusionados. Donde la nomenclatura de estos compuestos está dada por átomos unidos directamente al centro metálico, por ejemplo el complejo llamado NCN tiene dos átomos de nitrógeno como átomos donadores neutros, y un átomo de carbono como un átomo aniónico o el complejo PCN el cual tiene un átomo de fósforo y un átomo de nitrógeno como átomos donadores neutros y un átomo de carbono como un donador aniónico.

Estos paladaciclos pueden dividirse en dos tipos: donante de cuatro electrones o donante seis electrones (complejos tipo pinza), abreviado en adelante como DE y EDE respectivamente, donde el donador D puede ser un heteroátomo usualmente un átomo de nitrógeno sp^2 (piridina, imina) o carbono, el cual es comúnmente aromático o incluso un carbono vinílico sp^2 pero es menos común un carbono sp^3 (alifático o bencílico). Los átomos donadores E (llamados brazos) son usualmente neutros y pueden ser una combinación de azobencenos, aminas,³ iminas,⁴ piridinas,⁵ tiocetonas,⁶ amidas,⁷ amidinas,⁸ oxazolinas, fosfinas, arsinas con sustituyente,⁹ tioéteres,¹⁰ éteres etc. Sin embargo, los complejos más comunes se derivan de iminas y aminas terciarias y suelen ser anillos de cinco o seis miembros.

³ R. D. Osullivan and A. W. Parkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1165.

⁴ R. Vanhelder and G. Verberg. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1965**, *84*, 1263.

⁵ A. Kasahara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1272.

⁶ H. Alper. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C62.

⁷ H. Horino and N. Inoue. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4416.

⁸ N. D. Cameron and M. Kilner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 687.

⁹ J. Dehand; A. Mauro; H. Ossor; M. Pfeffer; R. H. D. Santos and J. R. Lechat. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 537.

¹⁰ J. Dupont; N. Beydoun; M. Pfeffer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1715.

1. Antecedentes

Los complejos DE generalmente existen como dímeros formados comúnmente a través de puentes de halógeno o acetato y con una isomería geométrica *cisoido-* o *transoido-*¹¹ (Figura 1).

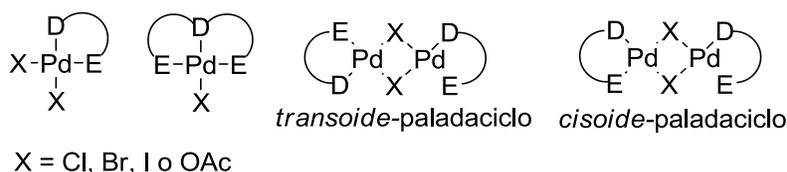


Figura 1. Tipos de paladacilos e isómeros geométricos.

Sin embargo, los complejos tipo DE y EDE pueden ser monómeros (a), dímeros (b), *bis*-ciclopaladacilos (c), catiónicos (d) ó aniónicos (e) según la naturaleza de los ligantes. Los complejos tipo EDE llegan a ser generalmente simétricos teniendo dos anillos equivalentes de cinco miembros y con menor frecuencia los de seis miembros, también los hay no simétricos (anillos mixtos de cinco y seis miembros ó con átomos donadores neutros diferentes) con una estructura neutra (f) o catiónica (g) (Figura 2).

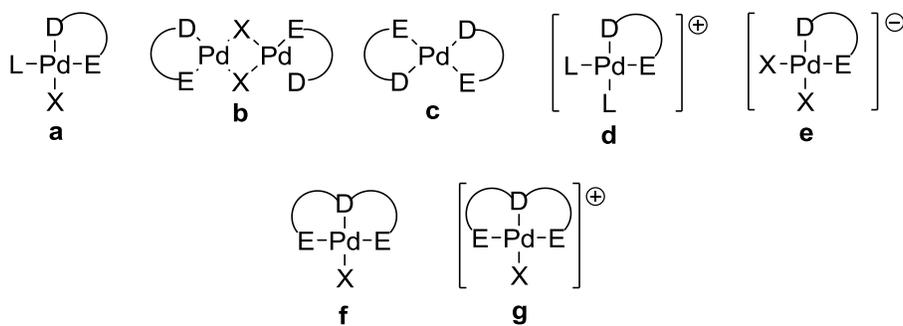


Figura 2. Variedad de paladacilos.

El ligante tiene la función primordial de modular las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico, ya que la presencia de sustituyentes en las

¹¹ A. C. Cope and E.C. Friedrich. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909.

1. Antecedentes

posiciones *-meta* o *-para* (Figura 3) del ligante influyen en la densidad electrónica del centro metálico. Esta modulación de densidad electrónica por medio de los sustituyentes puede ser medida por el parámetro σ de Hammett.¹²

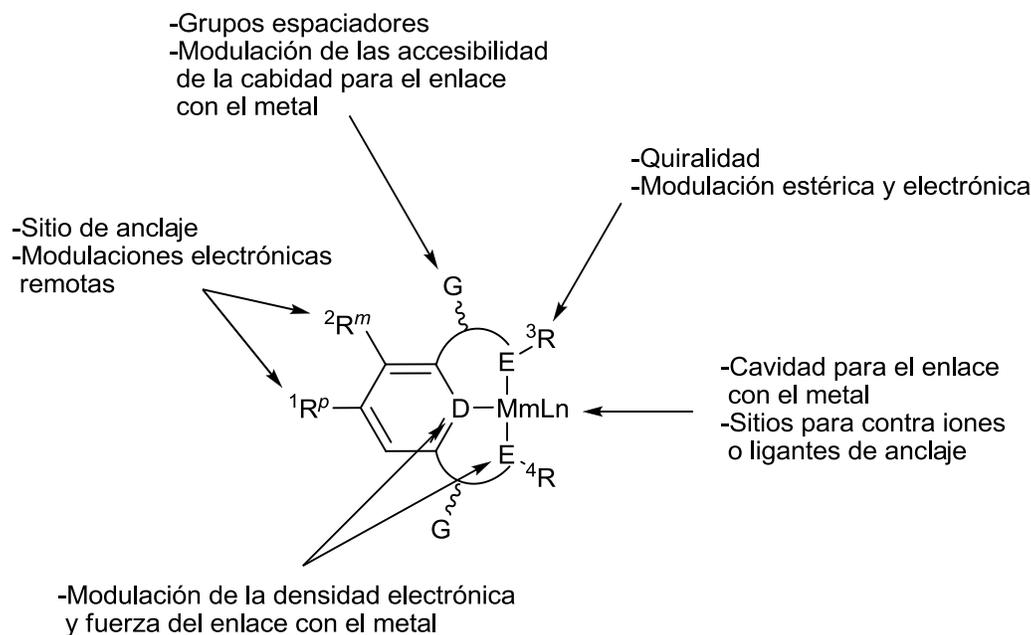


Figura 3. Sitios potenciales de modificación de los complejos tipo pinza.

Los enlaces formados con los brazos hacen una gran aportación en el comportamiento del complejo tipo pinza, debido a que estos impiden en gran medida que el metal se separe del ligante dándole al complejo un alto grado de estabilidad¹³ e impedimento estérico.

Como consecuencia el ligante puede controlar la accesibilidad del átomo metálico a diferentes sustratos, llegando incluso a modificar la energía de

¹² M. Q. Slagt; G. Rodríguez; M. M. P. Grutters; R. J. M. K. Gebbink; W. Klopper; L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1331.

¹³ J. M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, *363*, 1306.

1. Antecedentes

activación en la reacción con tan solo cambiar los sustituyentes en el ligante, dando como resultado una reactividad específica del complejo.

Este tipo de complejos tipo pinza fueron inicialmente sintetizados con átomos de fósforo dentro de su estructura, como átomos donadores neutros, pero lamentablemente este tipo de complejos del tipo PCP¹⁴ resultaron ser muy sensibles a las condiciones atmosféricas, al igual que los ligantes monodentados de fósforo.

Como consecuencia de la sensibilidad de estos complejos al medio ambiente (principalmente H₂O y O₂), provocó que muchos investigadores se vieran motivados para buscar nuevos donadores que fueran más robustos a las condiciones atmosféricas y de reacción, llevándolos a usar S, Se, Te (Calcógenos) y N como átomos donadores, ya que sus complejos han sido más estables al aire y a la humedad que los complejos con átomos donadores de fósforo.

Cabe mencionar que estos donadores calcógenos sólo tienen como rival al fósforo, pero en muchos casos los calcógenos llegan a superar a este en reacciones similares, por ejemplo en reacciones de acoplamiento cruzado C-C donde se ha utilizado el mismo halogenuro de arilo.

1.2. Ligantes derivados de organocalcógenos

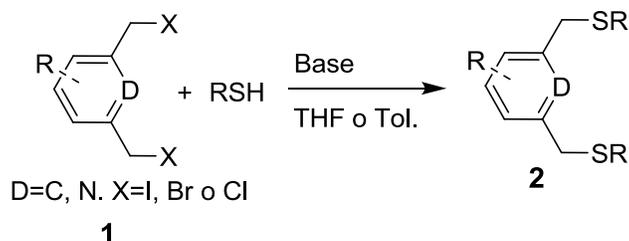
Durante las últimas décadas la química de los ligantes organosulfurados ha sido explorada considerablemente más, en comparación con sus análogos de organoselenio y organotelurio.

El método general para sintetizar estos ligantes es mediante una sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) de 1,3-*bis*(bromometil)benzoceno o compuestos

¹⁴ C. J. Moulton and B. L. Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1976**, 1020

1. Antecedentes

derivados de este, con ArSH o RSH en presencia de alguna base inorgánica. Siendo el tiofenol o sus derivados los compuestos más comunes como fuentes precursoras de azufre sin embargo, también se han podido sintetizar estos precursores usando S_8 como fuente de azufre.



Esquema 1. Método general de síntesis de ligantes tipo pinza con átomos donadores de azufre.

Los ligantes tipo pinza no simétricos (teniendo diferentes donadores en los brazos), requieren más pasos en sus rutas sintéticas por lo cual sus rendimientos llegan a ser menores comparados con los simétricos, como consecuencia de ello son mucha más difíciles de sintetizar. Algunos ejemplos de ligantes tipo pinza con átomos de azufre como donadores son mostrados en la Figura 4.

1. Antecedentes

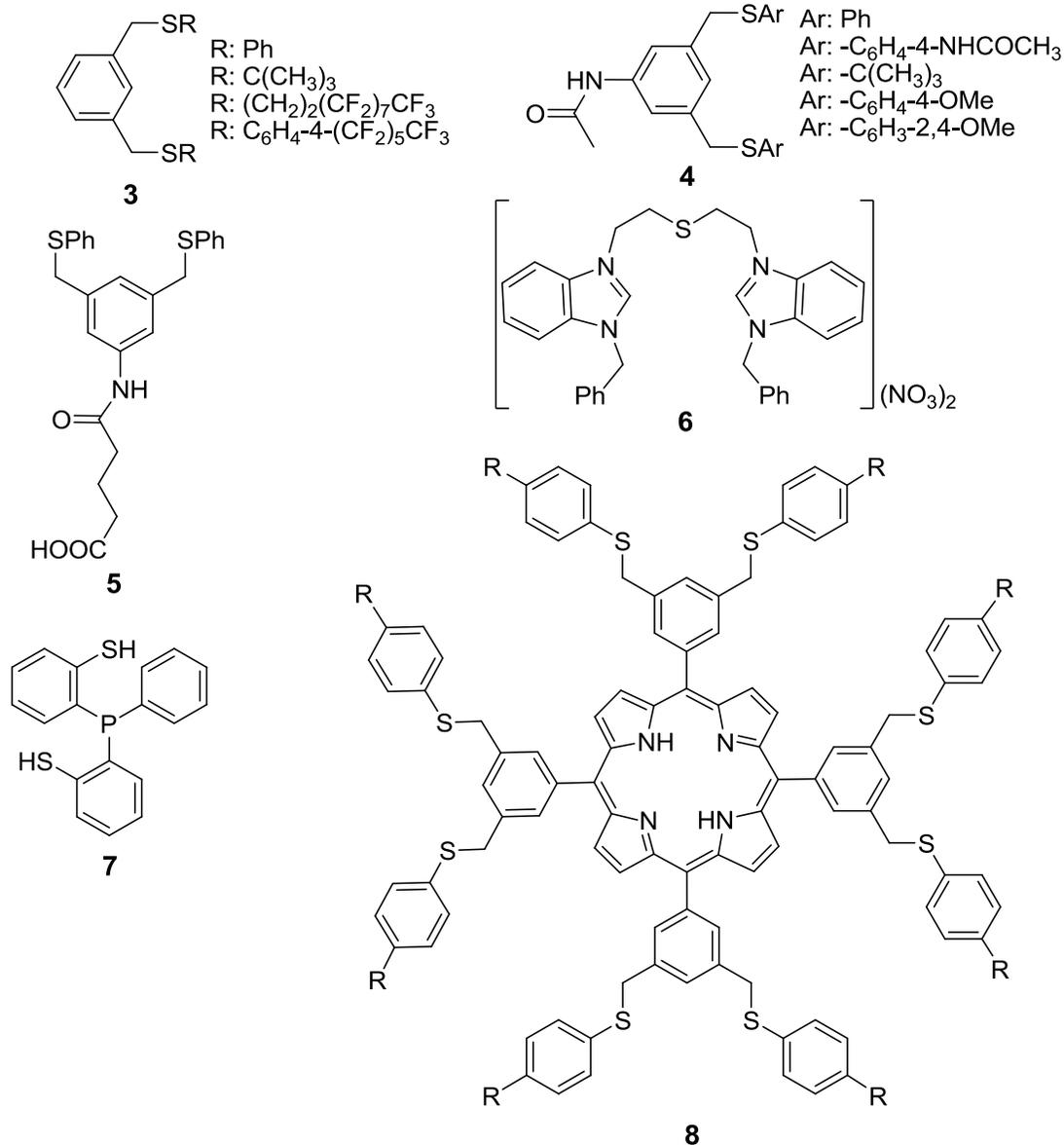


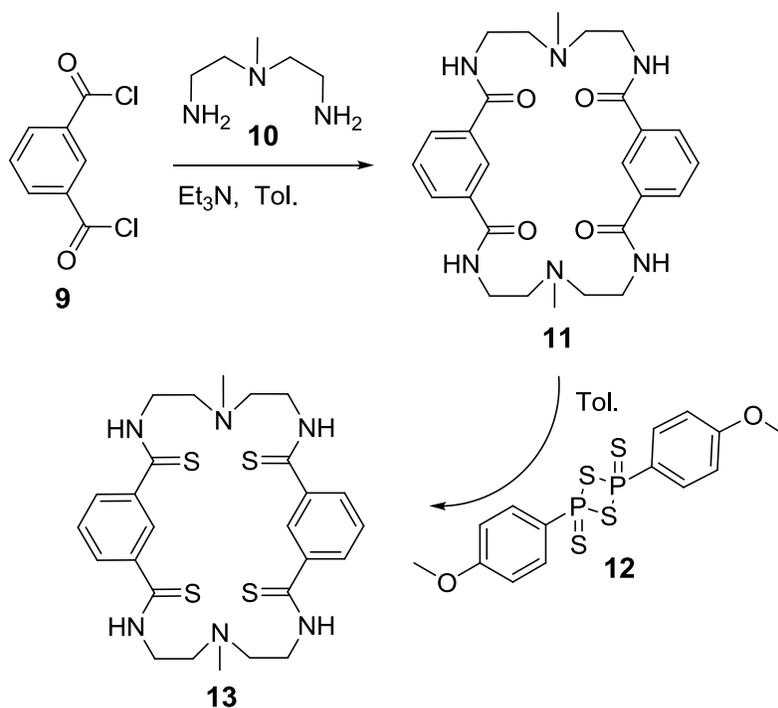
Figura 4. Ejemplos de ligantes tipo pinza que contienen átomos de azufre como donadores.¹⁵

La creatividad de los investigadores en la síntesis de ligantes tipo pinza, explora todas las posibilidades para el desarrollo de nuevos ligantes, un poco de esto es mostrado en el Esquema 2, donde se ha diseñado el macrociclo **13** con la

¹⁵ a) B. M. J. M. Suijkerbuijk; S. D. Herreras Martinez; G. van Koten and R. J. M. Klein Gebbink. *Organometallics*. **2008**, 27, 534. b) V. Gomez-Benítez; S. Hernández-Ortega; R. A. Toscano and D. Morales-Morales. *Inorg. Chem. Acta*. **2007**, 346, 256. c) H. V. Huynh; D. Yuand and Y. Han. *Dalton Trans.* **2009**, 7262. d) A. S. Gruber; D. Zim; G. Ebeling; A. L. Monteiro and J. Dupont. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1287.

1. Antecedentes

capacidad para ser enlazado a dos centros metálicos. Este tipo de ligantes son conocidos como ligantes tipo pinza ditópicos o ligantes ditópicos, dada la naturaleza y diseño de este ligante se muestra su síntesis.



Esquema 2. Ejemplo de un ligante tipo pinza ditópico con átomos de azufre en su estructura como donadores neutros.¹⁶

¹⁶ M. A. Hossain; S. Lucarini; D. Powell and K. Browman-James. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7275.

1.3. Ligantes derivados de bases tipo de Schiff

La base de Schiff es un grupo funcional que contiene un doble enlace C-N, con el átomo de nitrógeno conectado a un grupo arilo o alquilo. Debido a esta estructura el átomo de nitrógeno es un buen donador neutro, por lo que varios grupos de investigadores los han estudiado ampliamente como ligantes, ya que estos mejoran las propiedades catalíticas de los metales de transición,¹⁷ un ejemplo de estas propiedades fue mostrada por Bob De Clercq, quien utilizó una base de tipo Schiff como ligante para realizar reacciones de polimerización por transferencia de átomo.¹⁸

También ha habido interés por las bases de tipo Schiff con átomos de S, Se ó Te como donadores dentro de su estructura. Ya que estos átomos permiten una fácil modulación de la densidad electrónica, debido a que actúan como donadores blandos o duros según el átomo donador que contengan. Es muy importante mencionar que este nuevo tipo de ligantes derivados de las bases de tipo Schiff también llegan a presentar hemilabilidad, lo cual permite una fácil regeneración del catalizador.

El método utilizado inicialmente para preparar bases de tipo Schiff calcogenadas, es mediante la condensación de un compuesto carbonílico calcogenado y una amina, resultando este método muy complicado, ya que no es fácil obtener un compuesto carbonílico calcogenado por otro lado, si un derivado de amina calcogenada¹⁹ es tratada con un aldehído o cetona se puede generar un derivado de base de tipo Schiff, como consecuencia al cambiar el aldehído o

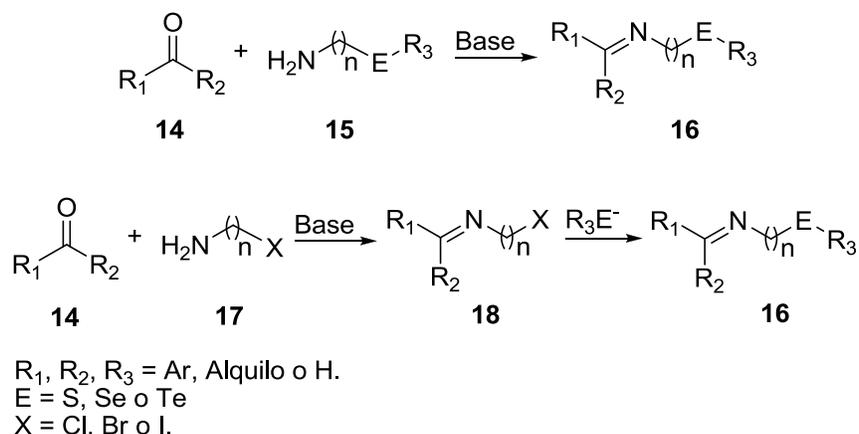
¹⁷ a) K. C. Gupta and A. K. Sutar. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1420. b) A. Martinez; C. Hemmert; C. Loup; G. Barré and B. Meunier. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1449. c) A. Arbaoui; C. Redshaw and D. L. Hughes. *Chem. Commun.* **2008**, 4717.

¹⁸ B. De Clercq and F. Verpoort. *J. Mol. Catal. A.* **2002**, 180, 67.

¹⁹ a) A. R. Katritzky; Y. J. Xu; H. Y. He and S. Mehta. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5590. b) A. Habtemariam; B. Watchman; B. S. Potter; R. Palmer; S. Parsons; A. Parkin and P. J. Sadler. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1306. c) A. Khanna; A. Bala and B. L. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 199.

1. Antecedentes

cetona se puede preparar una amplia variedad de este tipo de bases.²⁰ Otro método de síntesis un poco diferente al anterior es llevar a cabo la síntesis de la base tipo de Schiff con una amina alquilhalogenada para después ser tratada con una sal calcogenda.



Esquema 3. Síntesis general de bases de Schiff calcogenadas.²¹

Uno de los primeros complejos de Pd(II) sintetizados con una base de Schiff calcogenada es mostrado en la Figura 5, el cual presentó una excelente actividad catalítica en reacciones acoplamiento cruzado C-C del tipo Mizoroki-Heck.²²

²⁰ a) A. Kuma; M. Agarwal and A. K. Singh. *Polyhedron*, **2008**, 27, 485. b) A. Kuma, M. Agarwal and A. K. Singh. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3533. c) A. Kuma; M. Agarwal and A. K. Singh. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 3208.

²¹ A. Kumar; M. Agarwal and A. K. Singh. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3533.

²² D. K. Demertzi; P. N. Yadav; M. A. Demertzis; J. P. Jasiski; F. J. Andreadaki and I. D. Kostas. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2923.

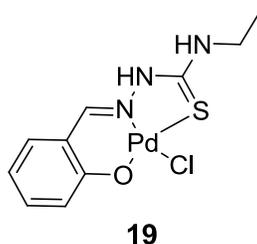


Figura 5. Primer complejo de Pd(II) con un ligante de tipo base de Schiff.

También se han sintetizado otros análogos de este tipo de ligantes utilizando estas rutas sintéticas (Esquema 3), algunos de estos ligantes son mostrados en la Figura 6.²³

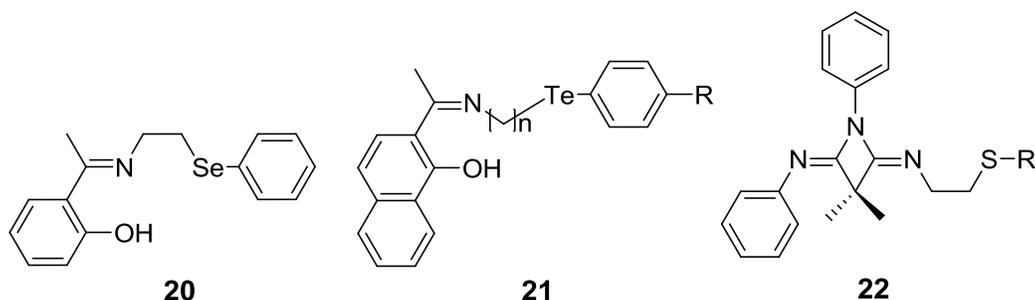


Figura 6. Ejemplos de bases tipo de Schiff.

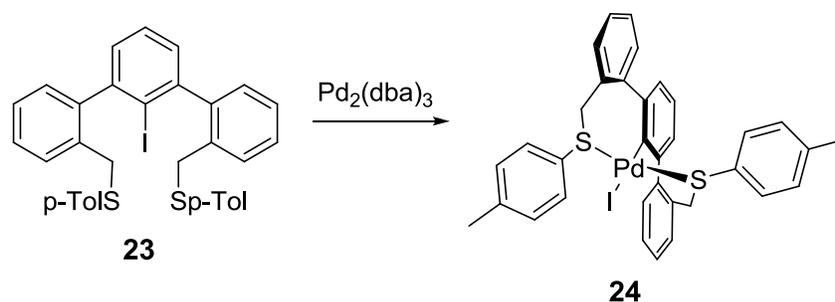
1.4. Síntesis de complejos tipo pinza de Pd(II)

El método más simple para realizar la síntesis de paladaciclos es la adición oxidativa, esta adición está basada en la activación del enlace C-X mediante el uso de especies de Pd(0) a menudo $[Pd_2(dba)_3]$. Sin embargo el éxito de este método depende del carácter electrónico y del impedimento estérico de los brazos

²³ a) M. T. Chen; C. A. Huang and C. T. Chen. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4642. b) A. Kumar; M. Agarwal and A. K. Singh. *Polyhedron.* **2008**, 27, 485. c) C. T. Chen; T. S. Chan; Y. R. Tzeng and M. T. Chen. *Dalton Trans.* **2004**, 2691.

1. Antecedentes

del ligante (átomos donadores E/E'), así como de las condiciones de reacción ya que este método es siempre sensible a las condiciones atmosféricas al igual que los ligantes que contienen fósforo en su estructura. Un ejemplo de este método es mostrado en el Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis de un compuesto organometálico a través de adición oxidativa.²⁴

Otro método poco utilizado para obtener complejos tipo pinza, es una reacción de "transciclometalación",²⁵ la cual genera el complejo tipo pinza deseado EDE.²⁶ Ejemplos de este método son mostrados en el Esquema 5 donde el compuesto **26** se ha utilizado como fuente de paladio para obtener los correspondientes complejos tipo pinza **27** y **30**. Es importante resaltar que el análogo del compuesto **26**, el cual tiene como sustituyentes en el nitrógeno grupos *t*-Bu, aumentan la rapidez de la reacción, probablemente al impedimento estérico de estos grupos los cuales ayudan a promover de una forma más eficiente la activación C-H.²⁷

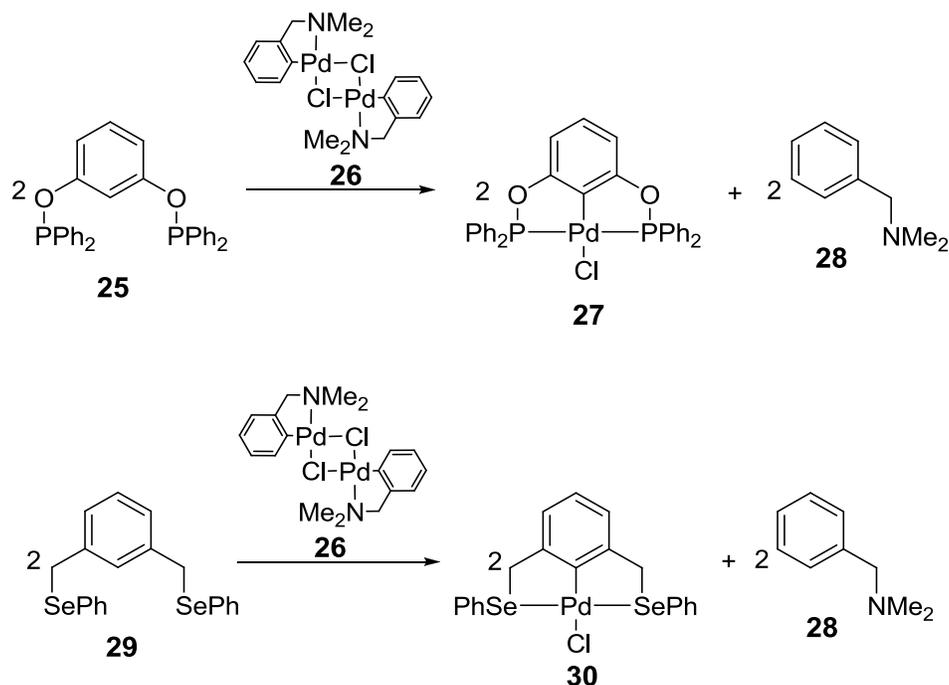
²⁴ P. M. Schroder; T. F. Spilker; W. Luu; J. B. Updegraff III; M. L.Kwan, P.I R. Challen and J. D. Protasiewicz. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 1171.

²⁵ M. Albrecht; P. Dani; M. Lutz; A. L. Spek and G. van Koten. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11822.

²⁶ a) M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11822. b) F. Maassarani, M. F. Davidson, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, D. M. Grove, M. A. van Koten, W. J. J. Smeets, A. L. Spek and G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 235, 327. c) R. B. Bedford; S. M. Draper; P. N. Scully and S. L. Welch. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745. d) J. Dupont, N. Beydoun and M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1715

²⁷ a) Q. Yao; E. P. Kinney and Zheng. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2997., b) R. A. Baber; R. B. Bedford; M. Betham; M. E Blake; S. J. Coles; M. F. Haddow; M. B. Hurthouse; A. G. Orpen; L. T. Pilarski; P. G. Pringle and R. L. Wingad. *Chem. Commun.* **2006**, 3880.

1. Antecedentes



Esquema 5. Ejemplos de reacciones de transciclometalación.

Finalmente el método quizá más utilizado, es la activación del enlace C-H para la síntesis de complejos organometálicos de Pd(II).²⁸ Este método como su nombre lo dice, implica la activación del enlace C-H mediante el uso de especies de Pd(II).

Las fuentes de Pd(II) por lo regular incluyen ligantes auxiliares (ligantes débiles) ayudando a promover la activación del enlace C-H, algunos ejemplos de estas fuentes de Pd(II) son [PdCl₂(PhCN)₂], Na₂[PdCl₄], [PdCl₂(MeCN)₂],²⁹ [Pd(BF₄)₂(MeCN)₂] y [PdCl₂(TMEDA)] y son usadas algunas veces en presencia

²⁸ a) R. A. Baber; R. B. Bedford; M. Betham; M. E. Blake; S. J. Coles; M. F. Haddow; M. B. Hurthouse; A. G. Orpen; L. T. Pilarski; P. G. Pringle and R. L. Wingad. *Chem. Commun.* **2006**, 3880. b) H. Rimml and L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, C6.

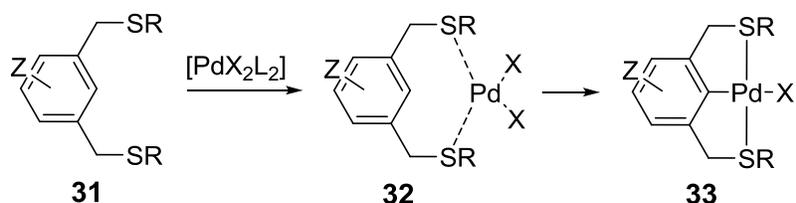
²⁹ a) R. B. Bedford; S. M. Draper; P. N. Scully and S. L. Welch. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745. b) J. Aydin and K. J. Szabo. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2881.

1. Antecedentes

de una base como NaOAc³⁰ ó NEt₃, o incluso se puede llegar a tener la base como contra ion como es el caso de [Pd(MeCN)₄][BF₄]₂.³¹

Muchas de estas especies de Pd(II) son comercialmente disponibles. Sin embargo, estas pueden ser generadas *in situ* fácilmente efectuando de manera eficiente el proceso de activación del enlace C-H, aunque las condiciones óptimas de la activación del enlace C-H dependen de la especie de Pd(II) empleada así como del tipo de ligante utilizado.

A pesar de esto, este método ofrece una gran ventaja sobre los otros métodos mencionados, ya que no requiere de condiciones inertes resultando esto en una ventaja sumamente importante porque permite la síntesis de una amplia variedad de complejos tipo pinza de Pd(II). Siendo esto particularmente útil cuando se emplean ligantes que incluyen dentro de su estructura átomos de S, Se ó Te como átomos donadores neutros.



Esquema 6. Posibles pasos en la metalación del ligante tipo pinza.³²

Algunas veces, los intentos para activar el enlace C-H llegan a fracasar, tal es el caso del ejemplo mostrado en el Esquema 7, donde no se logra una activación del enlace C-H utilizando [PdCl₂(PhCN)₂] en acetonitrilo a reflujo como medio de

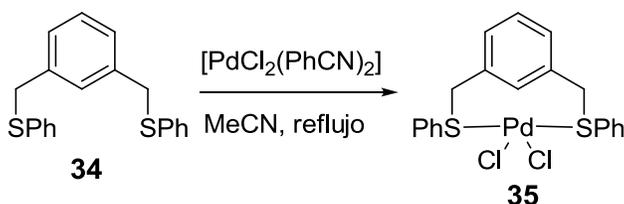
³⁰ a) A. S. Gruber; D. Zim; G. Ebeling; A. L. Monteiro; and J. Dupont. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1287. b) J. Errington; W. S. McDonald and B. L. Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2309. c) J. Errington; W. S. McDonald and B. L. Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312.

³¹ a) D. Das and P. Singh. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10876. b) E. M. Schuster; M. Botoshansky and M. Gandelman. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4555. c) W. J. Sommer; H. Yu; J. S. Sears; Y. Ji; X. Zheng; R. J. Davis; C. D. Sherrill; C. W. Jones and M. Weck. *J. Organometallics.* **2005**, 24, 4351.

³² D. E. Bergbreiter; P. L. Osburn and J. D. Frels. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 172.

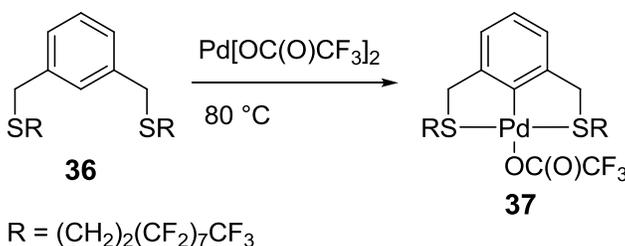
1. Antecedentes

reacción. Siendo el producto de esta reacción el complejo de coordinación **35**, que presenta al átomo de Pd(II) coordinado únicamente los átomos de azufre del ligante. Sin embargo, la activación del enlace C-H fue posible realizarla utilizando la misma especie de paladio en presencia de una sal de AgBF_4 , la cual genera una especie de paladio más electrofílica.³³



Esquema 7. Compuesto de coordinación de PdCl_2 .

A continuación se presentan algunos ejemplos de síntesis de complejos tipo pinza de Pd(II) con átomos de azufre como donadores, con el fin de dar una idea de la creatividad en el diseño de estos, así como la facilidad para realizar su síntesis.



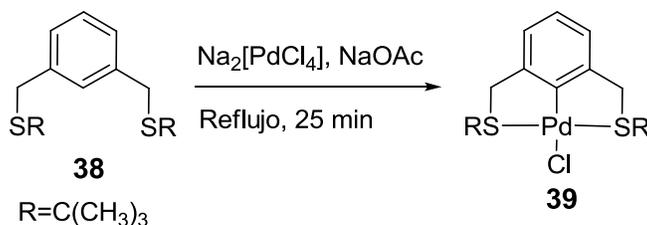
Esquema 8. Activación del enlace C-H utilizando un ligante tipo pinza SCS.

El compuesto **37** fue sintetizado utilizando el ligante correspondiente con $\text{Pd}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3]_2$ en una mezcla de disolventes formada por acetonitrilo y

³³ D. E. Bergbreiter; P. L. Osburn and Y. S. Lui. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531.

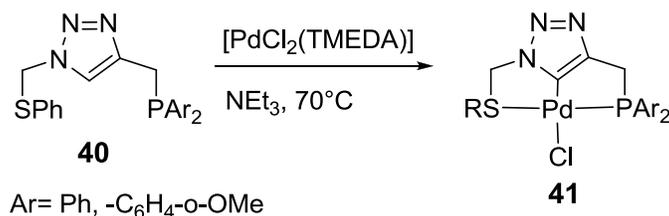
1. Antecedentes

trifluorobenceno (BTF) a 80 °C por 48 hrs.³⁴ Otro complejo análogo a este, se sintetizó utilizando como fuente de paladio $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ con su respectivo ligante y NaOAc como base, manteniendo la mezcla de reacción a reflujo en etanol por 25 min. dando como producto el compuesto **39**.^{15 c, 30 b, c}



Esquema 9. Síntesis del complejo tipo pinza **39**.

E. M. Schuster y colaboradores sintetizaron el complejo no simétrico **41** al hacer reaccionar el ligante **40** con $[\text{PdCl}_2(\text{TMEDA})]$ en presencia de NEt_3 como base y como medio de reacción DMF por de 12 hrs a 70 °C.³⁵



Esquema 10. Ejemplo de un compuesto de tipo pinza no simétrico de Pd(II).

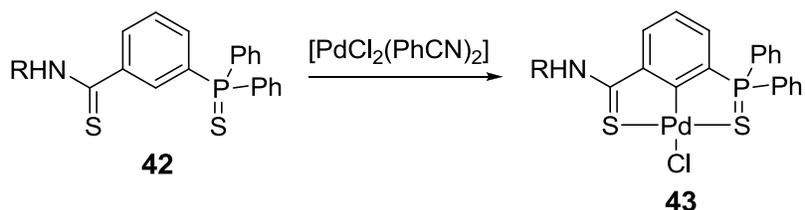
D. V. Aleksanyan y colaboradores sintetizaron un complejo híbrido que posee actividad catalítica en acoplamientos cruzados C-C del tipo Suzuki-Miyaura y además propiedades luminiscentes. Este compuesto órgano-metálico no simétrico contiene un grupo tiocarbamoil y uno tiofosforil enlazado directamente al benceno.

³⁴ R. C. da Costa; M. Jurisch and J. A. Gladysz. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361, 3205.

³⁵ E. M. Schuster; M. Botoshansky and M. Gandelman. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4555.

1. Antecedentes

Dicho compuesto se obtuvo mediante la reacción de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ y el ligante **42**, el rendimiento obtenido fue del 83 %, siendo este rendimiento muy similar al obtenidos con los ligantes simétricos tipo SCS.³⁶



Esquema 11. Formación del complejo tipo pinza **43** con propiedades luminiscentes.

Otro tipo de complejos tipo pinza que no son clásicos al igual que el anterior, fueron sintetizados por T. Kanbara^{36b} y otros investigadores (Figura 7) siendo estos derivados de compuestos como el pirrol, indeno, piridina y tolueno.

Cabe mencionar que la síntesis de estos complejos fue llevada a cabo utilizando como fuente de paladio $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$ con el ligante no simétrico correspondiente en condiciones de reflujo en metanol.^{36, 37}

^{36 a)} V. A. Kozlov; D. V. Aleksanyan; Y. V. Nelyubina; K. A. Lyssenko; E. I. Gutsul; L. N. Puntus; A. A. P. V. Petrovskii and I. L. Odinets. *J. Organometallics*. **2008**, *27*, 4062. ^{b)} T. Kanbara and T. Yamamoto. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 15. ^{c)} D. V. Aleksanyan; V. A. Kozlov; Y. V. Nelyubina; K. A. Lyssenko; L. N. Puntus; E. I. Gutsul; N. E. Shepel; A. A. Vasil'ev; P. V. Petrovskii and I. L. Odinets. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1535.

³⁷ D. V. Aleksanyan; V. A. Kozlov; Y. V. Nelyubina; K. A. Lyssenko; L. N. Puntus; E. I. Gutsul; N. E. Shepel; A. A. Vasil'ev; P. V. Petrovskii and I. L. Odinets. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1535.

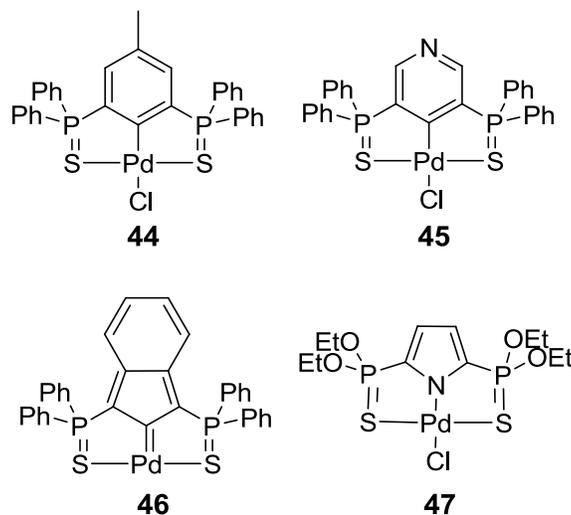


Figura 7. Complejos tipo pinza de Pd(II) no clásicos.

También M. A. Hossain y colaboradores sintetizaron un complejo aun más raro a partir del ligante **13** con dos equivalentes de $K_2[PdCl_4]$, en presencia de una base utilizando DMF a temperatura ambiente, obteniendo el complejo ditópico **48** el cual es un *bis*-paladaciclo. Es importante resaltar que la activación del enlace C-H fue llevada a cabo a temperatura ambiente lo cual demuestra que el diseño, así como las condiciones de reacción pueden disminuir la energía de activación del enlace C-H. Este complejo ditópico es mostrado en la Figura 8.¹⁶

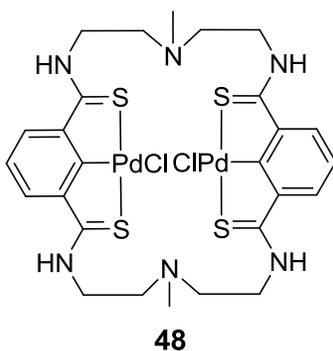
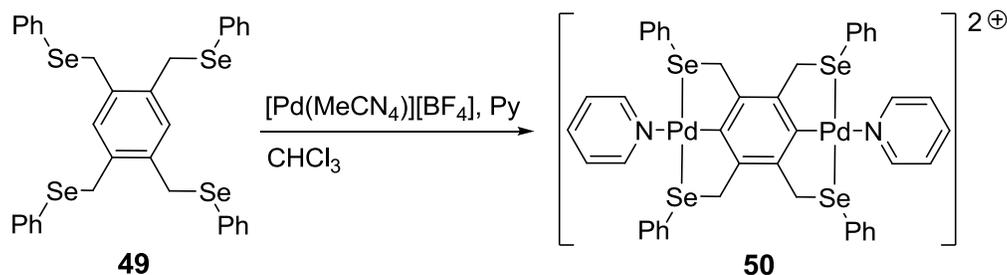


Figura 8. Complejo tipo ditópico de Pd(II).

Un complejo *bis*-paladaciclo mas sencillo en comparación con el complejo **48** es el complejo **50**, que fue sintetizado mediante una doble activación del enlace C-H

1. Antecedentes

utilizando como fuente de paladio $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ en presencia de piridina, la cual es requerida debido a que cumple una doble función, la de actuar como un ligante y ser una base más fuerte que el contra ion de la sal de paladio.³⁸



Esquema 12. Complejo bis-paladaciclo.

Como ya se había mencionado el pretratamiento o tratamiento *in situ* de PdCl_2 con acetonitrilo y AgBF_4 ³⁹ facilita la formación del enlace C-Pd y también permite que otro tipo de ligantes formen un enlace con el paladio, un ejemplo muy claro de esto es mostrado en el Esquema 13, donde se ha aprovechado esta ruta de síntesis, para obtener complejos iónicos.⁴⁰

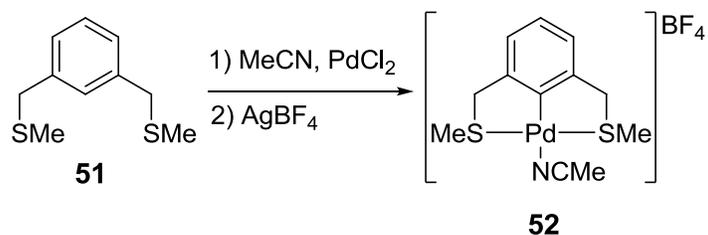
Este tipo de complejos presentan una enorme ventaja ya que permiten su uso en agua, como medio de reacción del sistema catalítico debido a su solubilidad clasificándolos como amigables con el medio ambiente.

³⁸ D. Das; P. Singh; M. Singh and A. K. Singh. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10876.

³⁹ N. Selander and K. J. Szabó. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5695.

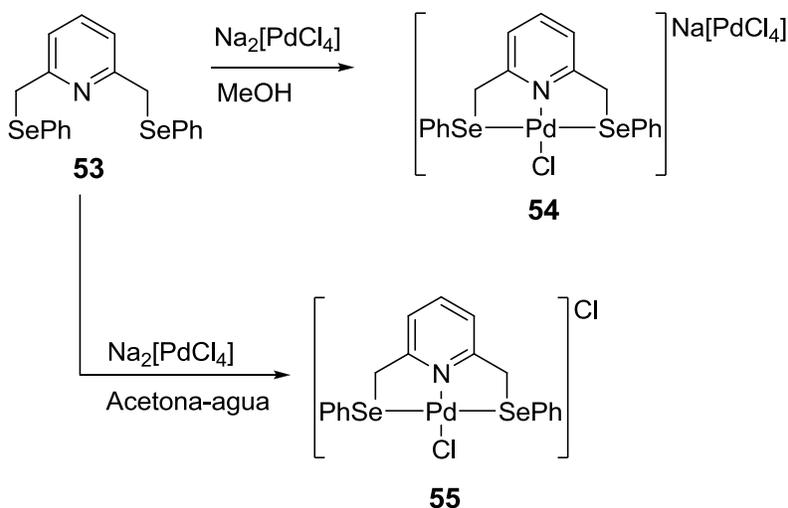
⁴⁰ D. E. Bergbreiter; P. L. Osburn and Y. S. Lui. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9531.

1. Antecedentes



Esquema 13. Obtención de un complejo iónico utilizando una sal de plata.

Los complejos iónicos también pueden ser obtenidos a partir de ligantes derivados de la piridina como se muestra en el Esquema 14, este esquema incluso muestra el efecto del disolvente en la síntesis del complejo de Pd(II), ya que al cambiar el disolvente se puede generar una nueva especie.⁴¹



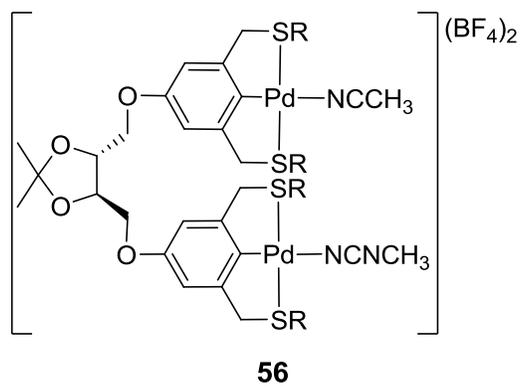
Esquema 14. Influencia del disolvente en la síntesis de complejos de Pd(II).

La creatividad de los investigadores para obtener mejores y más eficientes catalizadores, ha llevado a la síntesis de complejos de paladio inmovilizados, como el complejo **56** que ha sido inmovilizado en silica, lo que permite que pueda

⁴¹ D. Das; G. K. Rao and A. K. Singh. *J. Organometallics*. **2009**, *28*, 6054.

1. Antecedentes

ser fácilmente recuperado de los sistemas de catálisis, ya que simplemente necesita ser filtrado y lavado.⁴²



R=t-Bu o Ph

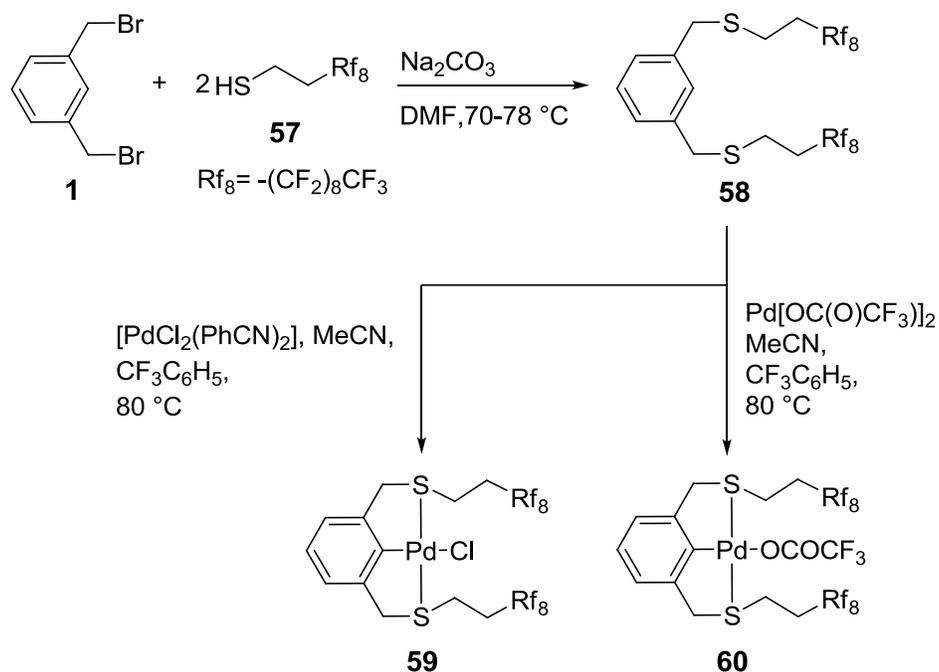
Figura 9. Diseño de un complejo tipo pinza de Pd(II) que puede ser inmovilizado en silica.

También se han introducido cadenas que contienen átomos de flúor, las cuales debido a su electronegatividad aumentan la solubilidad del complejo mediante las interacciones electrostáticas que se generan por estos átomos, algunos complejos de este tipo son mostrados en el Esquema 15.⁴³

⁴² R. Giménez and T. M. Swager. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2001**, 166, 265.

⁴³ R. C. da Costa; M. Jurisch and J. A. Gladysz. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361, 3205.

1. Antecedentes



Esquema 15. Palaciclos con cadenas fluoradas.

1.5. Aplicación de complejos paladio en reacciones de Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck

Una de las aplicaciones más conocidas de los complejos de coordinación, es su aplicación como catalizadores en una amplia variedad de reacciones, tales como condensación,⁴⁴ hidrogenación, alilación⁴⁵ ó en acoplamientos cruzados de carbono-carbono o carbono-heteroatomo.

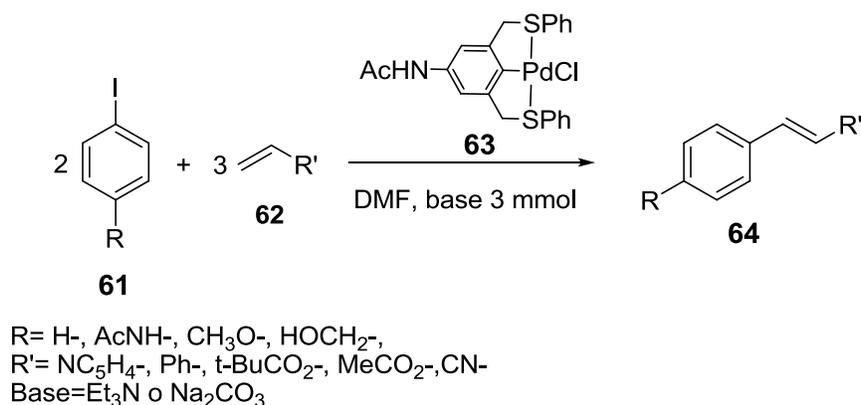
⁴⁴ a) J. Aydin; K. S. Kumar; L. Eriksson and K. J. Szabó. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2585. b) M. Gagliardo; N. Selender; N. C. Mehendale; G. van Koten; R. J. M. Klein Gebbink and K. J. Szabó. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4800. c) J. Aydin; A. Rydén and K. J. Szabó. *Tetraheadron: Asymm.* **2008**, 19, 1867.

⁴⁵ a) S. E. Denmark and J. Fu. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2763. b) O. A. Wallner; V. J. Olsson; L. Eriksson and K. J. Szabó. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, 359, 1767. c) J. Aydin; K. S. Kumar; M. J. Syah; O. A. Wallner and K. J. Szabó. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4689.

1. Antecedentes

Debido a los fines de esta tesis se presentaran algunos ejemplos de la aplicación de estos complejos en reacciones de acoplamiento cruzado del tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck.

El complejo tipo pinza **63** fue utilizado por K. Yu y colaboradores en la reacción de Mizoroki-Heck,⁴⁶ el cual fue utilizado sin una atmosfera inerte y sin purificación del disolvente con 0.1 % mol del complejo tipo pinza y usando como base trietilamina o carbonato de sodio a una temperatura entre 105 a 110 °C, dando como resultado una conversión del 100 % del R-Ar-I al compuesto **64**, basada en análisis de cromatografía de gases en un tiempo de 5 a 6 hrs.

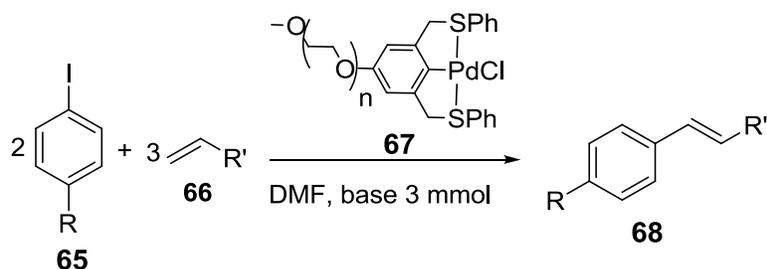


Esquema 16. Aplicación del complejo tipo pinza **63** en la reacción de Mizoroki-Heck.

El complejo **67** utilizado por D. E. Bergbreiter y colaboradores, fue funcionalizado en la posición *-para* con una cadena de polietilenglicol para darle una mayor solubilidad en DMF. Los resultados obtenidos de su actividad catalítica son muy semejantes a las del paladaciclo **63** ya que se obtuvo una conversión total del R-Ar-I al compuesto **68** en un tiempo de 5 a 6 h.⁴⁶

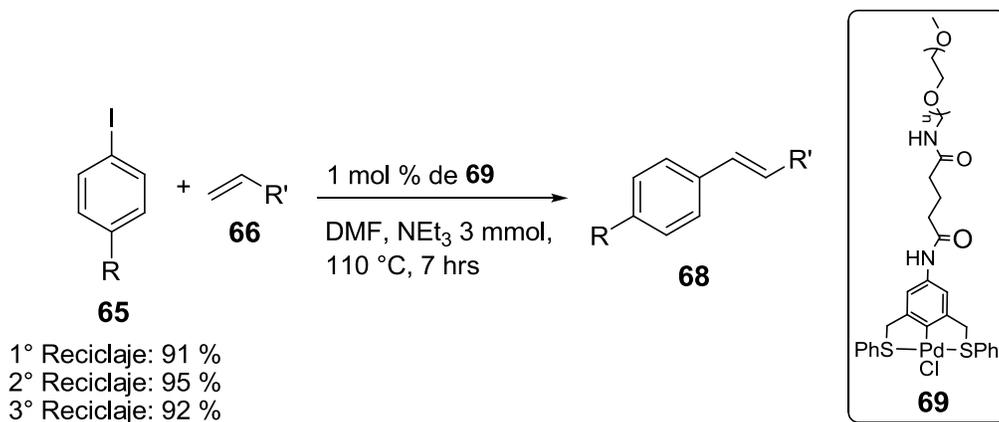
⁴⁶ a) D. E. Bergbreiter; P. L. Osburn and Y-S Liu. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531. b) K. Yu; W. Sommer; J. M. Richardson; M. Weck and C. W. Jonesa. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 161.

1. Antecedentes



Esquema 17. Aplicación del complejo **67** en la reacción de Mizoroki-Heck.

Una variante de los de complejos **63** y **67** es el complejo **69** que también fue funcionalizado en la posición *-para* con una cadena de polietilenglicol que además contiene grupos amida, esta cadena le permite al paladaciclo ser reciclado del sistema catalítico mediante una precipitación con dietiléter. Es importante mencionar que en cada uno de los reciclajes no se observo un cambio apreciable en la actividad del catalizador por lo que se puede decir que el catalizador no es afectado dentro de sistema de catálisis.⁴⁶

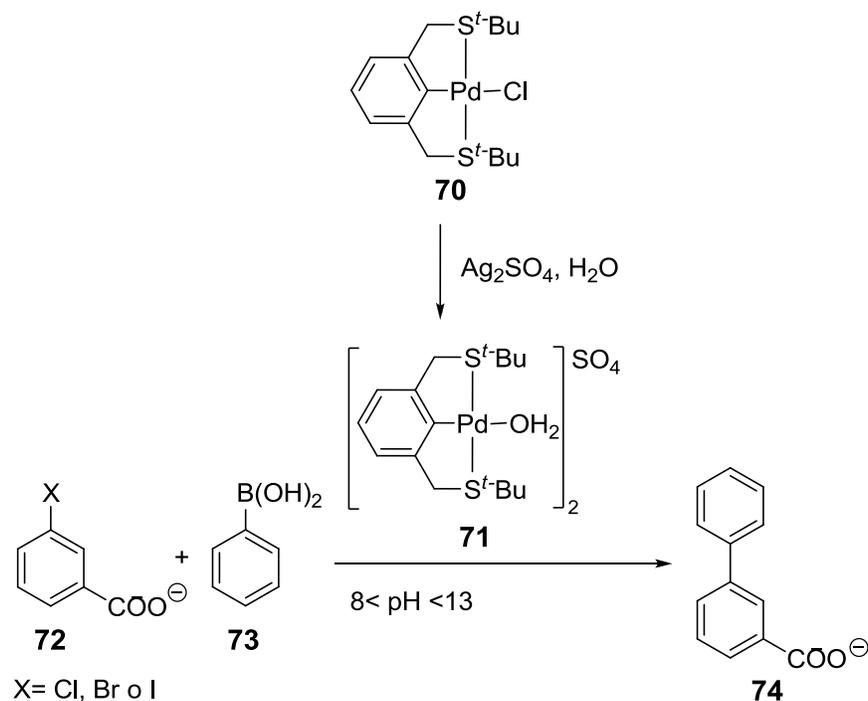


Esquema 18. Aplicación del complejo **69** en la reacción de Mizoroki-Heck.

La aplicación de complejos tipo pinza solubles en agua da una enorme ventaja ya que permite controlar el pH del sistema catalítico, como es el caso del complejo **70** el cual fue tratado con una sal de plata en medio acuoso, generándole una carga positiva y permitiéndole introducir una molécula de agua como ligante. Este

1. Antecedentes

nuevo complejo tipo pinza fue utilizado en acoplamientos de C-C del tipo Suzuki-Miyaura⁴⁷ (Esquema 19).



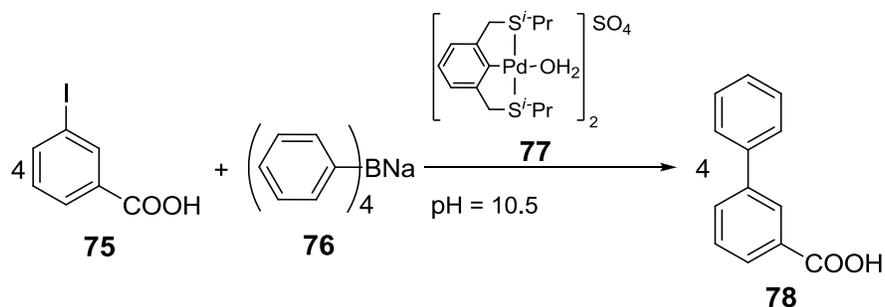
Esquema 19. Síntesis del complejo pinza **71** y su aplicación en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Un análogo del complejo **71** es el complejo **77** el cual presenta *i*-Pr como sustituyente en los brazos, esta modificación incremento la actividad catalítica del complejo posiblemente al menor impedimento estérico del los *i*-Pr comparado con los *t*-Bu o por pH utilizado en el sistema.⁴⁸

⁴⁷ H. Nakai; S. Ogo and Y. Watanabe. *J. Organometallics*. **2002**, *21*, 1674.

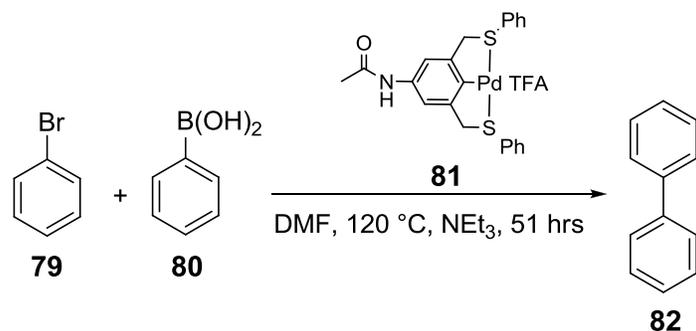
⁴⁸ S. Ogo; Y. Takebe, K. Uehara; T. Yamazaki; H. Nakai; Y. Watanabe and S. Fukuzumi. *J. Organometallics*. **2006**, *25*, 331.

1. Antecedentes



Esquema 20. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por el complejo **77**.

D. E. Bergbreiter y colaboradores lograron sintetizar complejos tipo pinza con trifluoroacetilos enlazados directamente al paladio, esperando que esta modificación aumentara su actividad catalítica, pero lamentablemente no fue así, ya que estos necesitaban tiempos de reacción demasiado largos para lograr una conversión total del Ar-Br al bifenilo, en comparación con otro tipo de complejos como el **63** o **67**.



Esquema 21. Aplicación del complejo **81** en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Los demás complejos tipo pinza sintetizados por este grupo, fueron únicamente modificados en los sustituyente de los brazos del ligante. Estos complejos son mostrados en la Figura 10 y sus resultados catalíticos son mostrados en la Tabla 1.³³

1. Antecedentes

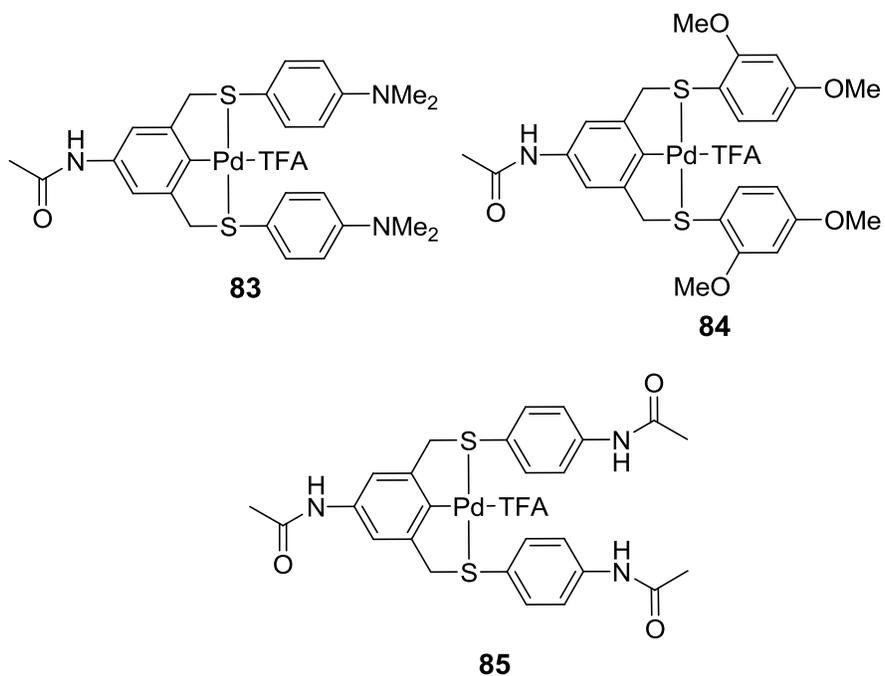


Figura 10. Complejos tipo pinza con TFA enlazados al paladio.

1. Antecedentes

Tabla 1. Resultados de evaluación catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura de los compuesto **83**, **84** y **85**.

Aril-Br	Complejo	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
4-(NO ₂)-C ₆ H ₄ -Br	91	5.5	92
	92	4	96
	93	4	90
4-(CN)-C ₆ H ₄ -Br	91	4	89
	92	5	86
	93	14	81
4-(CH ₃ CO)-C ₆ H ₄ -Br	91	26	70
	92	28	72
	93	36	63
C ₆ H ₅ Br	91	52	100
	93	25	100

Estas reacciones fueron llevadas a cabo usando 0.1 % mol de el complejo SCS-Pd, a 120.8 °C en DMF, 1 eq. de ácido fenilborónico y usando NEt₃ como base. Estos rendimientos son basados en la conversión del bromuro de arilo.

Con base a en los antecedentes, se propuso en este trabajo de investigación realizar la síntesis de ligantes tipo pinza y quelato del tipo SDS y DS así, como probar su reactividad en la obtención de compuestos de Pd(II) y además probar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck.

2. Objetivo e Hipótesis

2.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una serie de ligantes tipo pinza SDS y DS derivados de 2-mercaptonaftaleno y explorar su reactividad con $[PdCl_2(MeCN)_2]$.

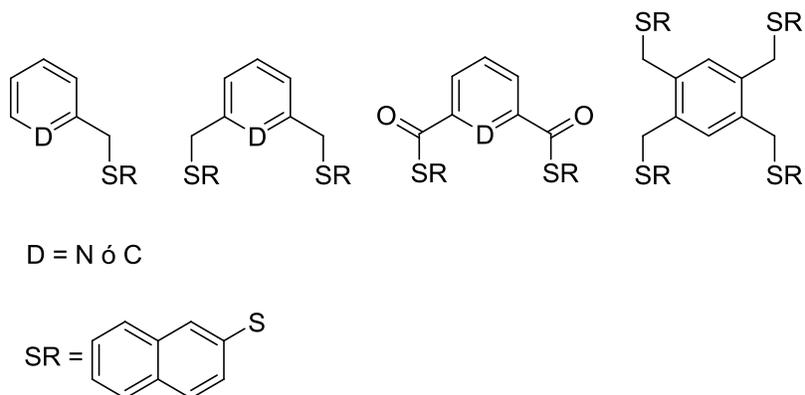


Figura 11. Representación general de ligantes a obtener.

Así como evaluar el efecto de estas especies en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck catalizados por Pd(II).

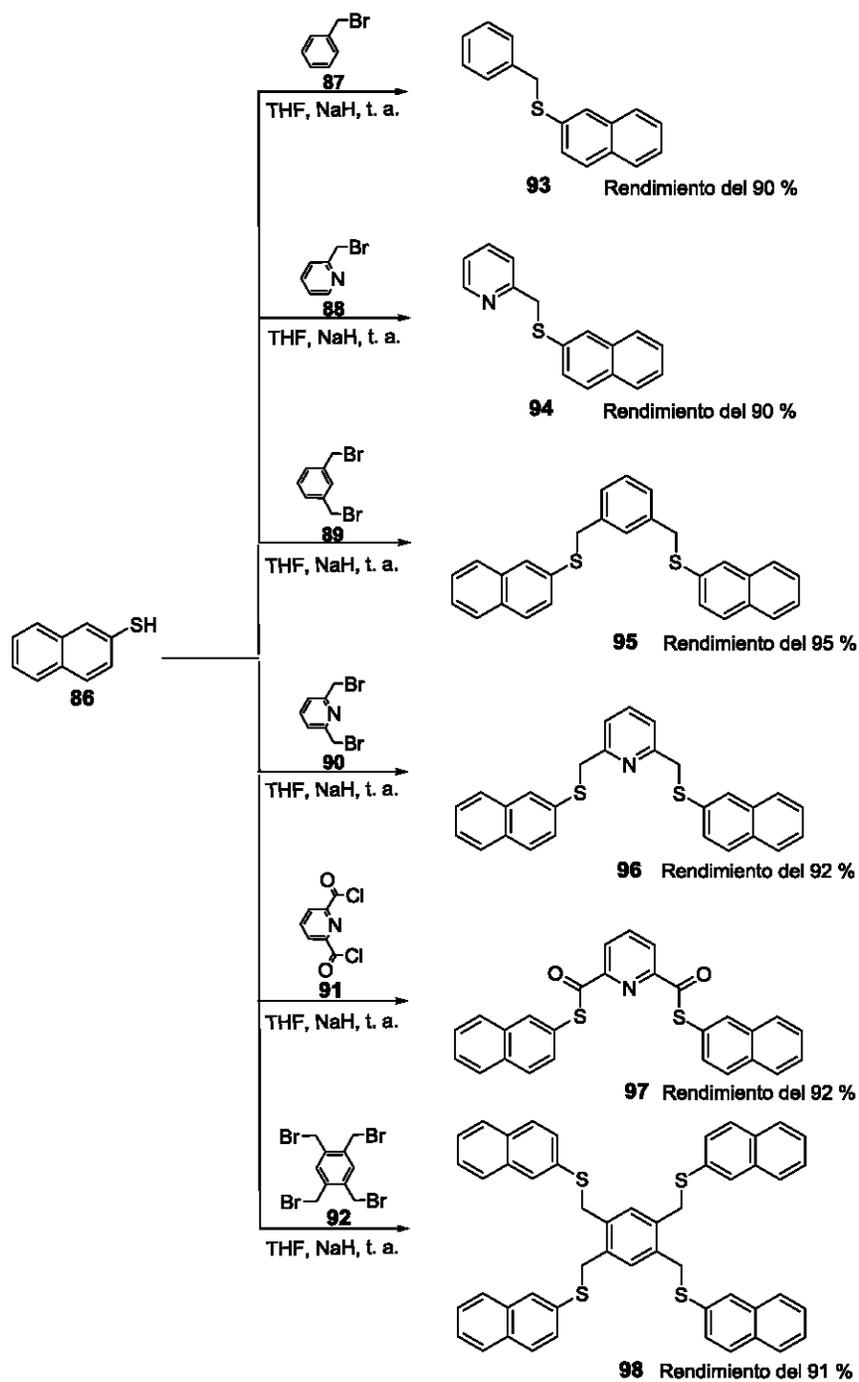
2.2. Hipótesis

De acuerdo con los antecedentes, será posible la síntesis de ligantes bidentados y tridentados mediante reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2), conteniendo el fragmento 2-naftalenotiol, que promoverá de manera positiva reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizada por Pd(II) así, como la obtención de sus correspondientes compuestos de Pd(II).

3. Caracterización

3. Caracterización

Para poder llevar a cabo los objetivos planteados, primero se realizó la síntesis de los ligantes mostrados en el Esquema 22 mediante una reacción de sustitución nucleófila bimolecular (S_N2).



Esquema 22. Procedimiento general de síntesis los ligantes SDS y DS.

3. Caracterización

Todos los ligantes fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de IR, UV-vis, RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, así como por espectrometría de masas y análisis elemental. Con el fin de presentar de manera práctica estos resultados solo se hará la discusión de los espectros de RMN de ^1H , IR y masas, la demás información podrá ser consultada en la sección experimental.

Los compuestos **93**,⁴⁹ **94**,⁵⁰ **95**,⁵¹ fueron caracterizados con el punto de fusión y solo del compuesto **95** fue posible obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X, la caracterización completa puede ser consultada en la correspondiente bibliografía.

⁴⁹ a) A. Saxena; A. Kumar and S. Mozumdar. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 317, 210. b) K. P. Bryliakov and E. P. Talsi. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4693. c) B. Movassagh and M. Soleiman-Beigi. *Monatsh. Chem.* **2009**, 140, 409. d) K. Bahrami; M. M. Khodaei and N. Khodadoustana. *Synlett.* **2011**, 15, 2206.

⁵⁰ K. U. Baldenius and H. B. Kagan. *Tetrahedron: Asymm.* **1990**, 1, 597.

⁵¹ E. Padilla-Mata; J. M. German-Acacio; M. A. García-Eleno; R. Reyes-Martínez and D. Morales-Morales. *Acta Cryst.* **2012**, E68.

3.1. Caracterización de ligante 2,6-bis[(naftil-2-tio)metil]piridina (96)

El compuesto se obtuvo como un sólido blanco, con un punto de fusión de 84-86 °C, su caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En su espectro de RMN de ^1H del compuesto **96** (Figura 12) se puede observar inicialmente una señal simple en δ 4.33 ppm que integra para cuatro hidrógenos (H_3) correspondientes a los metilenos, y en el área que corresponde a los hidrógenos aromáticos se encuentra primero una señal doble en δ 7.11 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}_2\text{H}_1} = 7.8 \text{ Hz}$ que integra para dos hidrógenos (H_2) que corresponde al piridilo, después de δ 7.30 ppm a δ 7.36 ppm una señal múltiple que integra para seis hidrógenos ($\text{H}_6, \text{H}_7, \text{H}_{10}$) los cuales corresponden al naftilo, estos hidrógenos se encuentran adecuadamente en señalados en el espectro. En δ 7.41 una señal triple con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 7.8 \text{ Hz}$ que integra para un hidrógeno (H_1) correspondiente al piridilo, y por ultimo una señal múltiple que se encuentra de δ 7.56 ppm a δ 7.68 ppm que integra para 8 hidrógenos ($\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8, \text{H}_9$) que pertenecen al naftilo.

En el espectro de IR este compuesto se observa de ν 573 cm^{-1} a 631 cm^{-1} las bandas correspondientes al enlace C-S, de ν 1587 cm^{-1} a 1622 cm^{-1} las bandas correspondientes al doble enlace C-C y las bandas de sobre tonos aromáticos se encuentran de ν 1711 a 1954 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a los enlaces de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ se encuentran en ν 2927 cm^{-1} y en ν 3009 a ν 3051 cm^{-1} dos bandas las cuales corresponden a los enlaces de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$.

Finalmente en el espectro de masas se puede observar el ion molecular $[\text{M}]^+$ 423 m/z (90 %) el cual corresponde al compuesto **96**, así como los iones $[\text{M-C}_{10}\text{H}_7\text{S}]^+$ 264 m/z (100 %) que corresponde al ion molecular con la pérdida de un tionaftilo, el ion $[\text{M-C}_{16}\text{H}_{14}\text{NS}]^+$ 159 m/z (17 %) correspondiente al tionaftilo, y finalmente los iones $[\text{M-C}_{18}\text{H}_{14}\text{NS}_2]^+$ 115 m/z (52 %), $[\text{M-C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_2]^+$ 104 m/z (10

3. Caracterización _____

%) que pertenecen a la fragmentación de los anillos del naftilo, estos iones son señalados en la Figura 13.

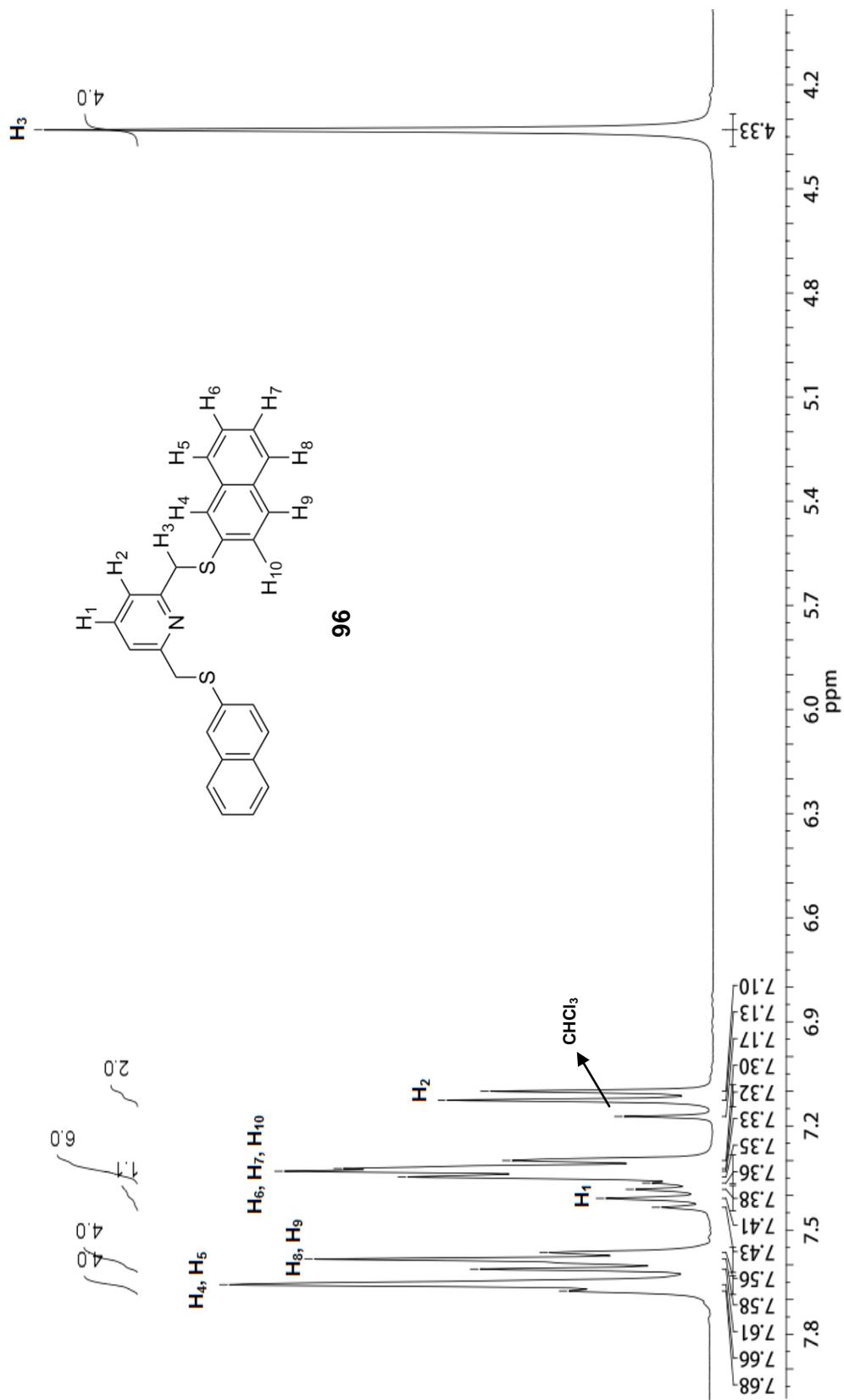


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **96** (300 MHz, CDCl_3 , 25°C).

3. Caracterización

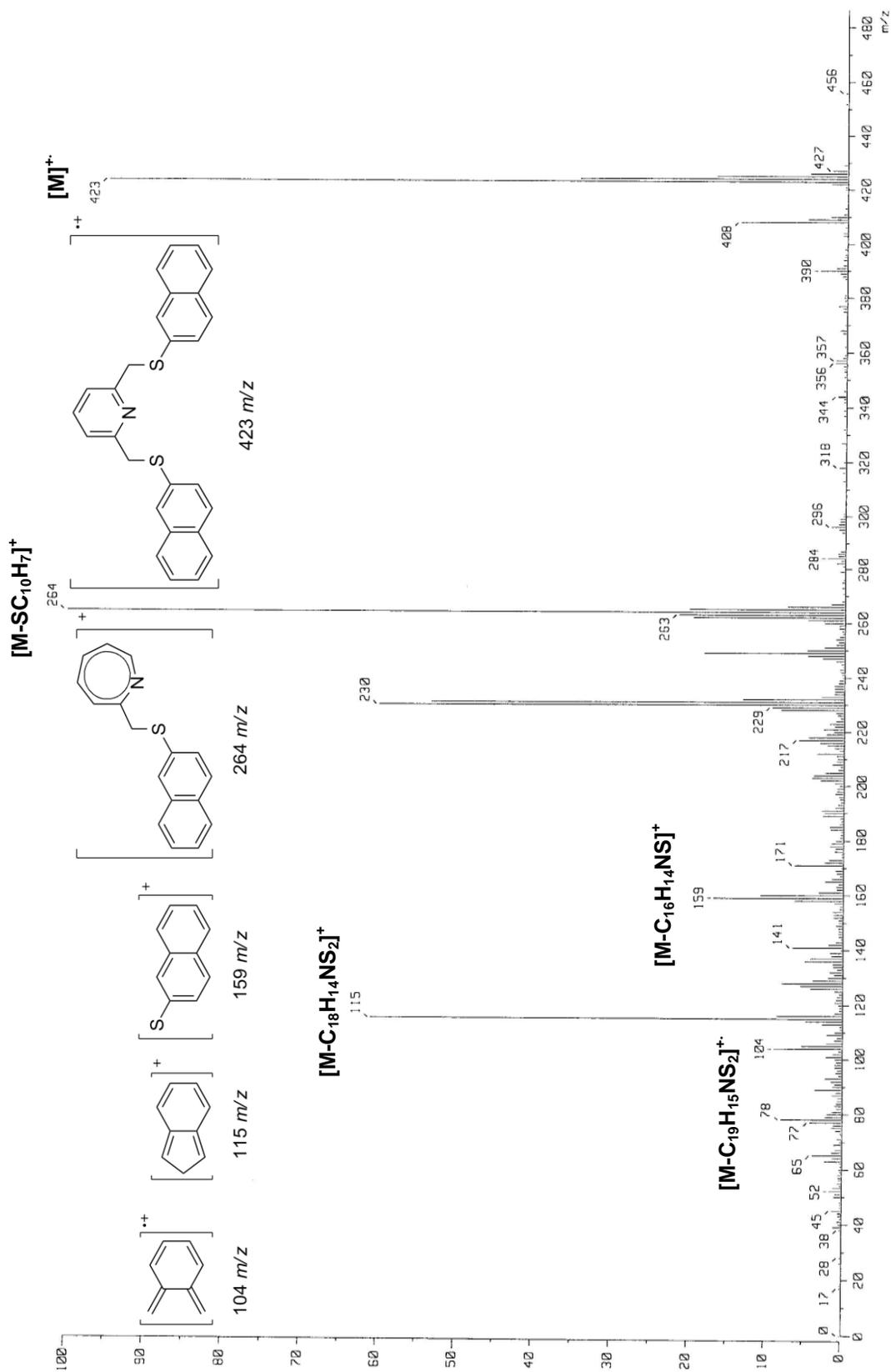


Figura 13. Espectro de masas del compuesto **96** (IE^+).

3. Caracterización

3.2. Caracterización del ligante 2,6-bis(carbotioato)piridina-S,S-di(2-naftil) (97)

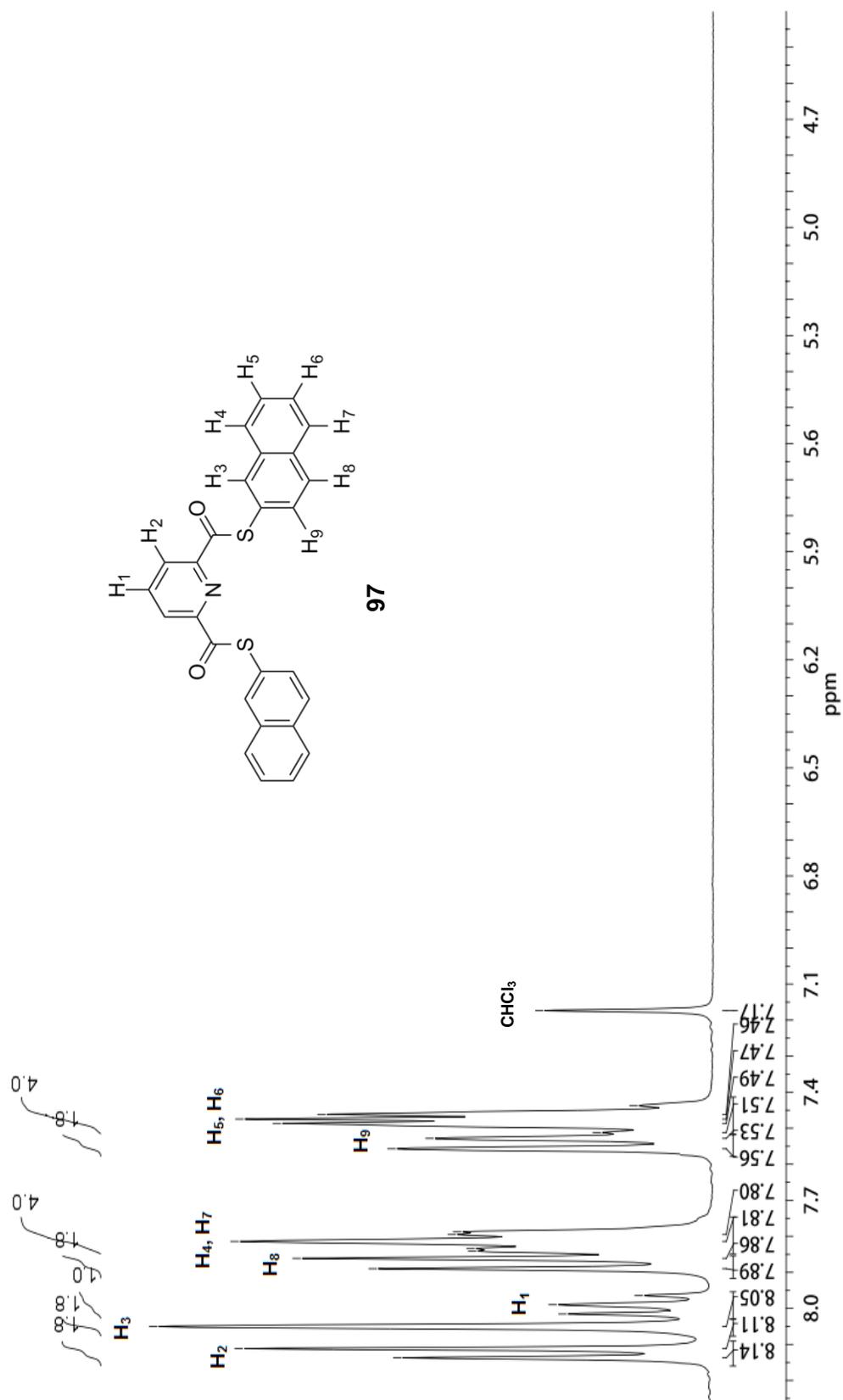
Este compuesto es un sólido blanco con un punto de fusión de 168-170 °C, y su caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 14) de este compuesto solo se observan señales en el área de los hidrógenos aromáticos, donde inicialmente hay una señal múltiple de δ 7.44 a δ 7.51 ppm que integra para cuatro hidrógenos (H_5 , H_6) correspondientes al naftilo, después en δ 7.65 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8} = 8.7 \text{ Hz}$ que integra para dos hidrógenos (H_9) que corresponden al naftilo, nuevamente de δ 7.79 a δ 7.84 ppm otra señal múltiple que integra para cuatro hidrógenos (H_4 , H_7) correspondientes al naftilo, en δ 7.87 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H}_8\text{H}_9} = 8.7 \text{ Hz}$ que integra para dos hidrógenos (H_8) correspondiente al naftilo, en δ 7.99 ppm una señal triple con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 7.8 \text{ Hz}$ correspondiente a un hidrógeno (H_1) del piridilo, después en δ 8.05 ppm una señal simple que integra para dos hidrógenos (H_3) que corresponden al naftilo y finalmente una señal doble en δ 8.12 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 7.5 \text{ Hz}$ que integra para dos hidrógenos (H_2) correspondientes al piridilo.

En el espectro de IR se observa de ν 1584 a ν 1623 cm^{-1} dos bandas las cuales son correspondientes a los dobles enlaces C-C, en ν 1680 cm^{-1} una banda de mediana intensidad la cual corresponde al grupo C=O, después aproximadamente de ν 1700 a 1900 cm^{-1} una serie de bandas correspondientes a los sobre tonos de aromático, en ν 2926 cm^{-1} una banda la cual corresponde al enlace $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ y finalmente en ν 3052 cm^{-1} dos bandas las cuales corresponden a los enlaces de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$.

3. Caracterización

Por otro lado, en el espectro de masas se puede observar el ion molecular $[M]^+$ 451 m/z (55 %), y también se observan los iones $[M-C_{10}H_7S]^+$ 292 m/z (95 %) correspondiente a la pérdida de un tionaftilo, el $[M-C_{11}H_7OS]^+$ 264 m/z (8 %) que corresponde a la pérdida completa de un brazo del compuesto **97** y por último el ion $[M-C_{18}H_{10}NO_2S_2]^+$ 115 m/z (60 %) correspondiente al ion de un fragmento de los anillos del naftilo. Estos iones son mostrados en la Figura 15.



3. Caracterización

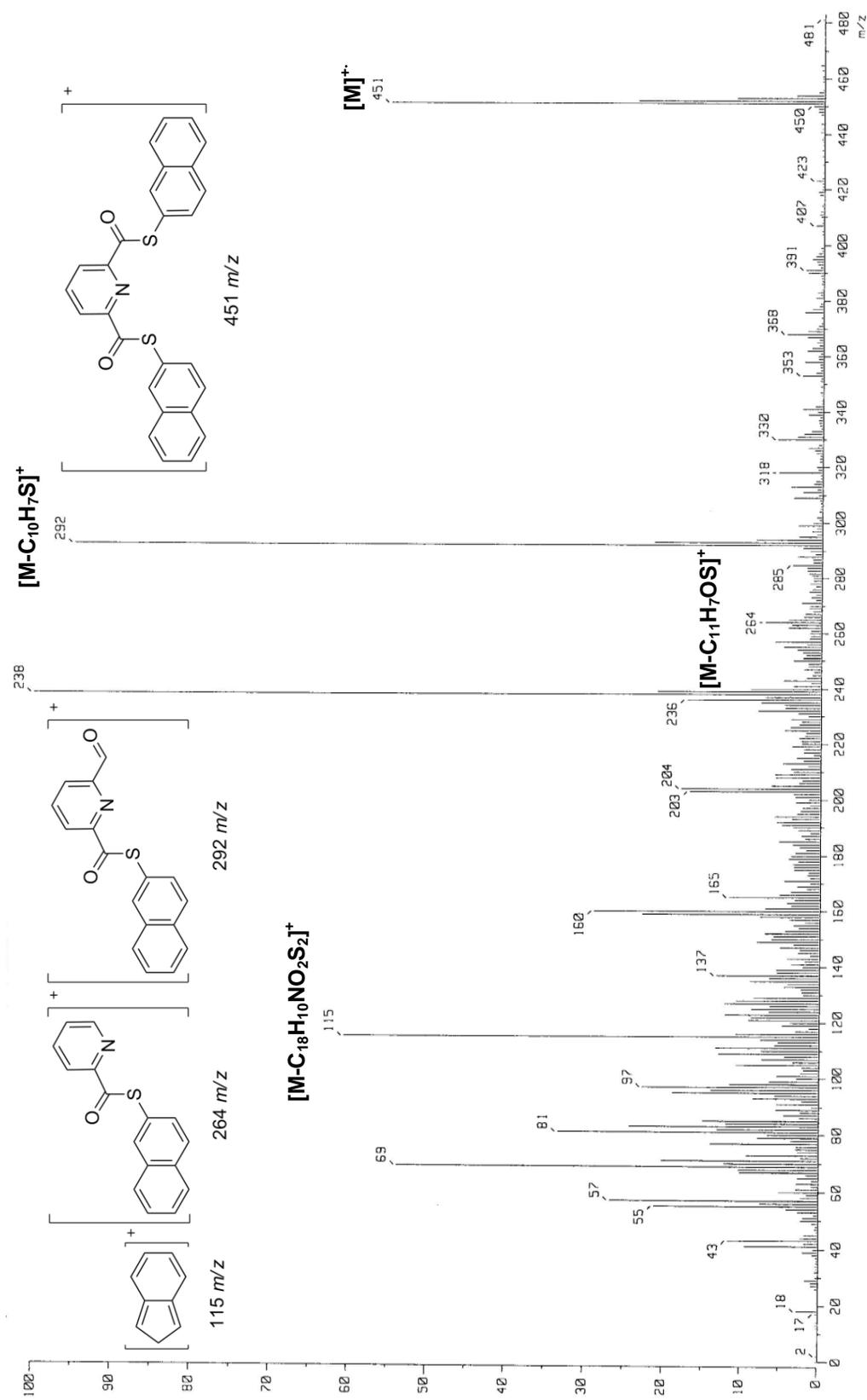


Figura 15. Espectro de masas del compuesto 97 (IE^+).

3.3. Caracterización del ligante 1,2,4,5-tetrakis[(naftil-2-tio)metil]benceno (98)

El compuesto fue obtenido como un sólido blanco con un punto de fusión de 178-180 °C, la caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En la Figura 16 se encuentra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **98** donde se puede observar una señal simple en δ 4.10 ppm en cual integra para ocho hidrógenos (H_2) correspondientes a los cuatro metilenos, en δ 7.01 ppm una señal simple que integra para dos hidrógenos (H_1) que corresponden al anillo del fenilo, en δ 7.21 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H}_9\text{H}_8} = 8.7 \text{ Hz}$ que integra para cuatro hidrógenos (H_9) del naftilo, después una señal múltiple de δ 7.34 ppm a δ 7.38 ppm que integra para ocho hidrógenos (H_5 , H_6) que corresponden al naftilo, de δ 7.55 ppm a 7.60 ppm nuevamente una señal múltiple que integra para doce hidrógenos (H_3 , H_8 , H_9) que corresponden al naftilo y por ultimo de δ 7.67 ppm a δ 7.70 ppm otra señal múltiple que integra para cuatro hidrógenos (H_4) que corresponden al naftilo.

En su espectro de IR se observa de ν 516 cm^{-1} a 634 cm^{-1} las bandas pertenecientes al enlace C-S, de ν 1581 cm^{-1} a 1733 cm^{-1} las bandas que corresponden al doble enlace C-C, y de ν 2848 cm^{-1} a 2916 cm^{-1} dos bandas que corresponden a los enlaces a los enlaces $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ y por ultimo aproximadamente en ν 3050 cm^{-1} una banda la cual corresponde a los enlaces de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$. Las bandas correspondientes a los sobre tonos de aromáticos no se pudieron observar.

Por último en el espectro de masas (Figura 17) es posible observar solo ion molecular $[\text{M}]^+$ 766 m/z (6 %) del compuesto **98**.

3. Caracterización

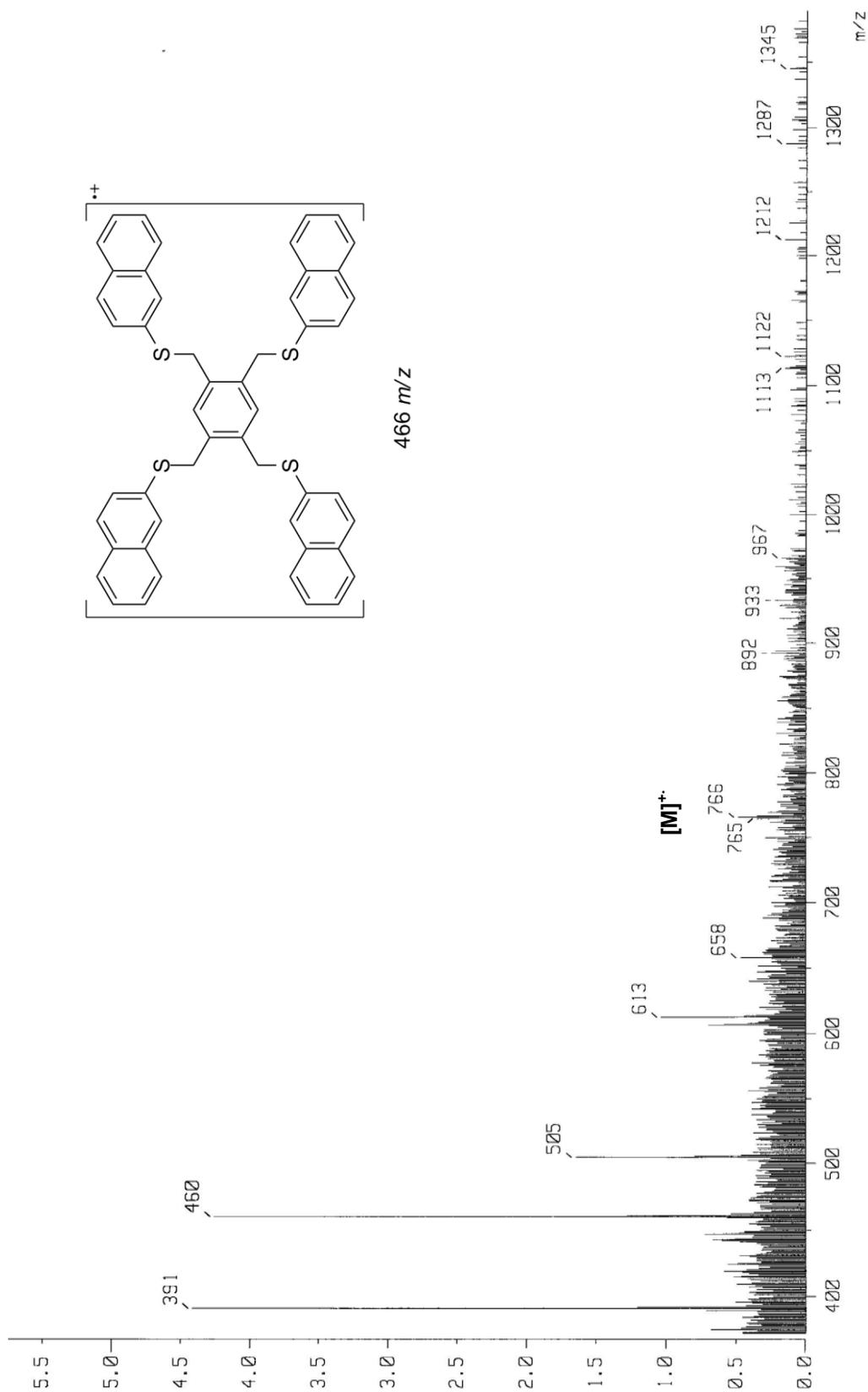
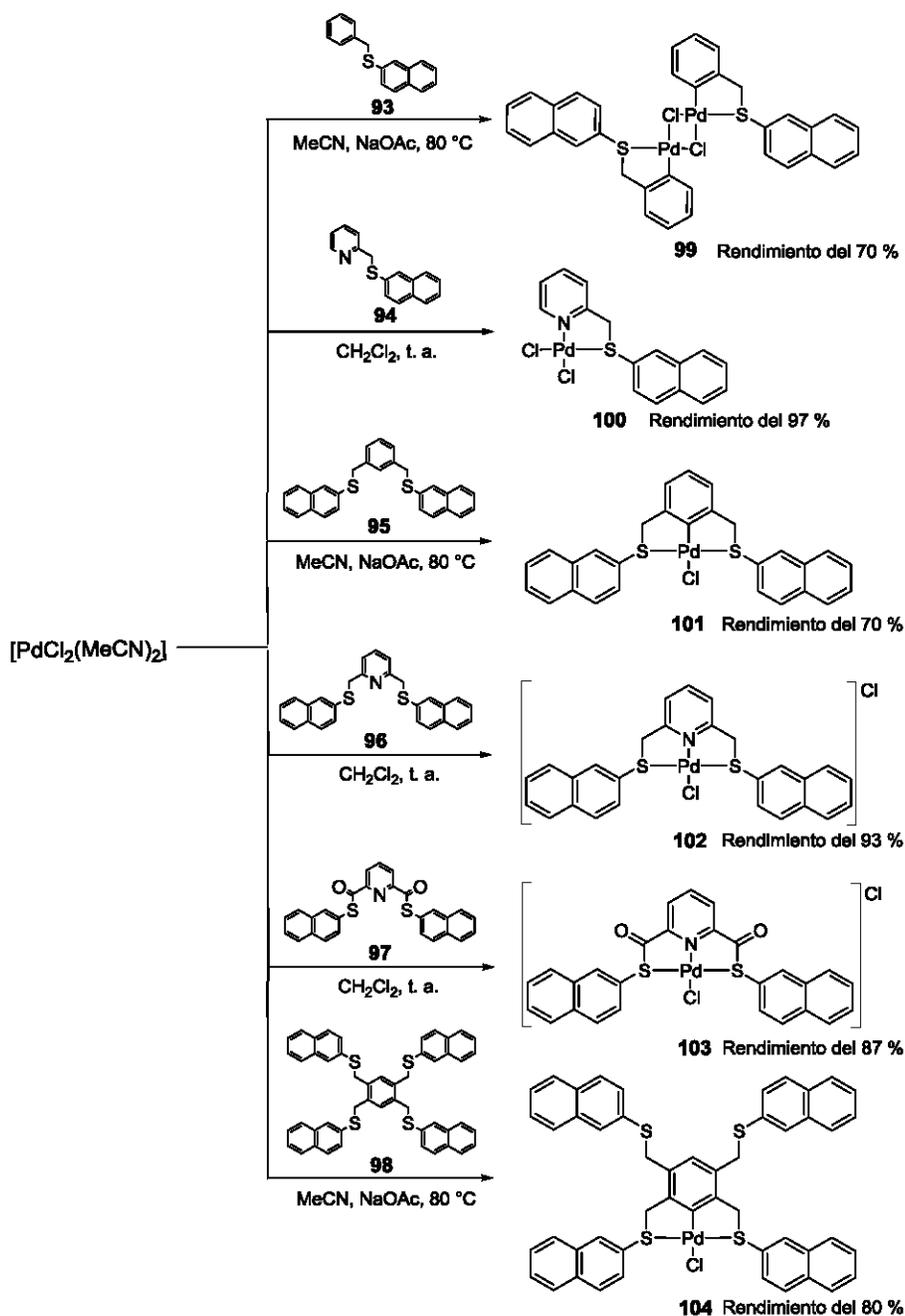


Figura 17. Espectro de masas del compuesto 98 (FAB⁺).

3. Caracterización

Después de haber obtenido y caracterizado los ligantes se procedió a explorar su reactividad en la obtención de compuestos de Pd(II), utilizando $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ como fuente de paladio y NaOAc como base en las reacciones de activación C-H, así como CH_2Cl_2 y MeCN como medios de reacción.



Esquema 23. Síntesis general de los compuesto de Pd(II).

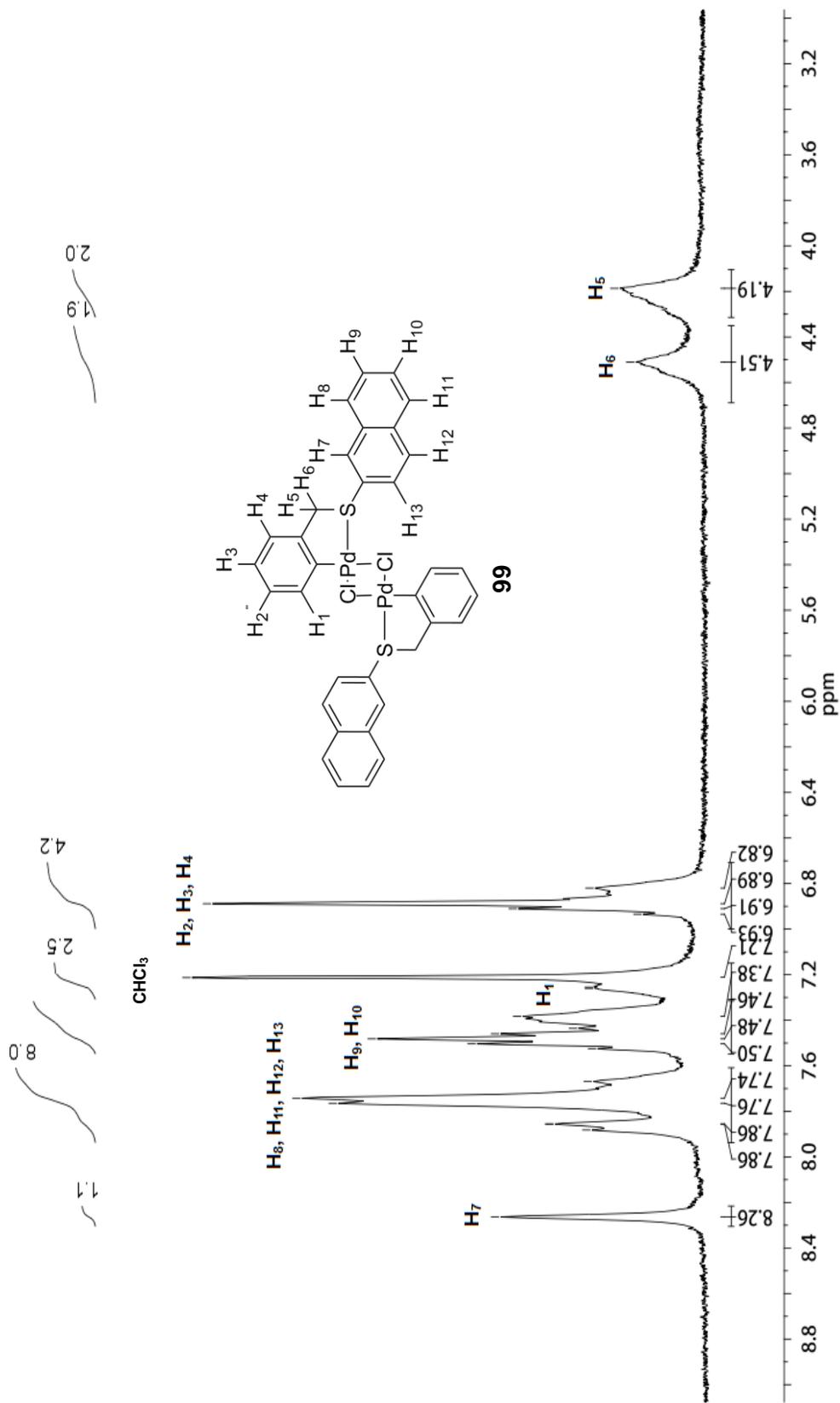
3.4. Caracterización del compuesto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Ph-2-(CH}_2\text{SNaf)}\}]$ (**99**)

El compuesto se obtuvo como un sólido rojo con un punto de fusión de 140-141 °C, la caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 18) de este compuesto se observa en δ 4.19 ppm y δ 4.51 ppm dos señales anchas que integra cada una de ellas para dos hidrógenos (H_5 , H_6) correspondientes a los metilenos, de δ 6.82 ppm a δ 6.91 ppm una señal múltiple que integra para seis hidrógenos (H_2 , H_3 , H_4), en δ 7.22 ppm una señal simple que integra para dos correspondientes a los hidrógenos (H_1), de δ 7.38 ppm a δ 7.52 y de δ 7.67 ppm a δ 7.88 ppm dos señales múltiples que integra para cuatro (H_9 , H_{10}) y ocho hidrógenos (H_8 , H_{11} , H_{12} , H_{13}) correspondientes al naftilo y por último en δ 8.26 ppm una señal simple que integra para dos hidrógenos (H_7) que también corresponden al naftilo.

El espectro de IR muestra inicialmente de ν 574 cm^{-1} a 674 cm^{-1} las bandas correspondientes al enlace C-S, nuevamente de ν 1571 cm^{-1} a 1718 cm^{-1} las bandas pertenecientes a los dobles enlaces C-C, y de ν 1800 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} una serie de bandas las cuales corresponden a los sobre tonos de aromático, de ν 2850 a ν 2918 cm^{-1} las bandas correspondientes al enlace $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ y por último ν 3044 cm^{-1} una banda la cual corresponde a los enlaces de carbono $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$.

En su espectro de masas (Figura 19) solo se observa el ion $[\text{M}+\text{H}]^+$ 784 m/z (100 %) que corresponde al ion molecular del compuesto **99** protonado, además de este ion también se puede observar el ion $[\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{PdS}+\text{H}]^+$ 356 m/z (2 %) que corresponde a un fragmento de la molécula el cual se encuentra mostrado en el espectro de masas.

Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **99** (300 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$).

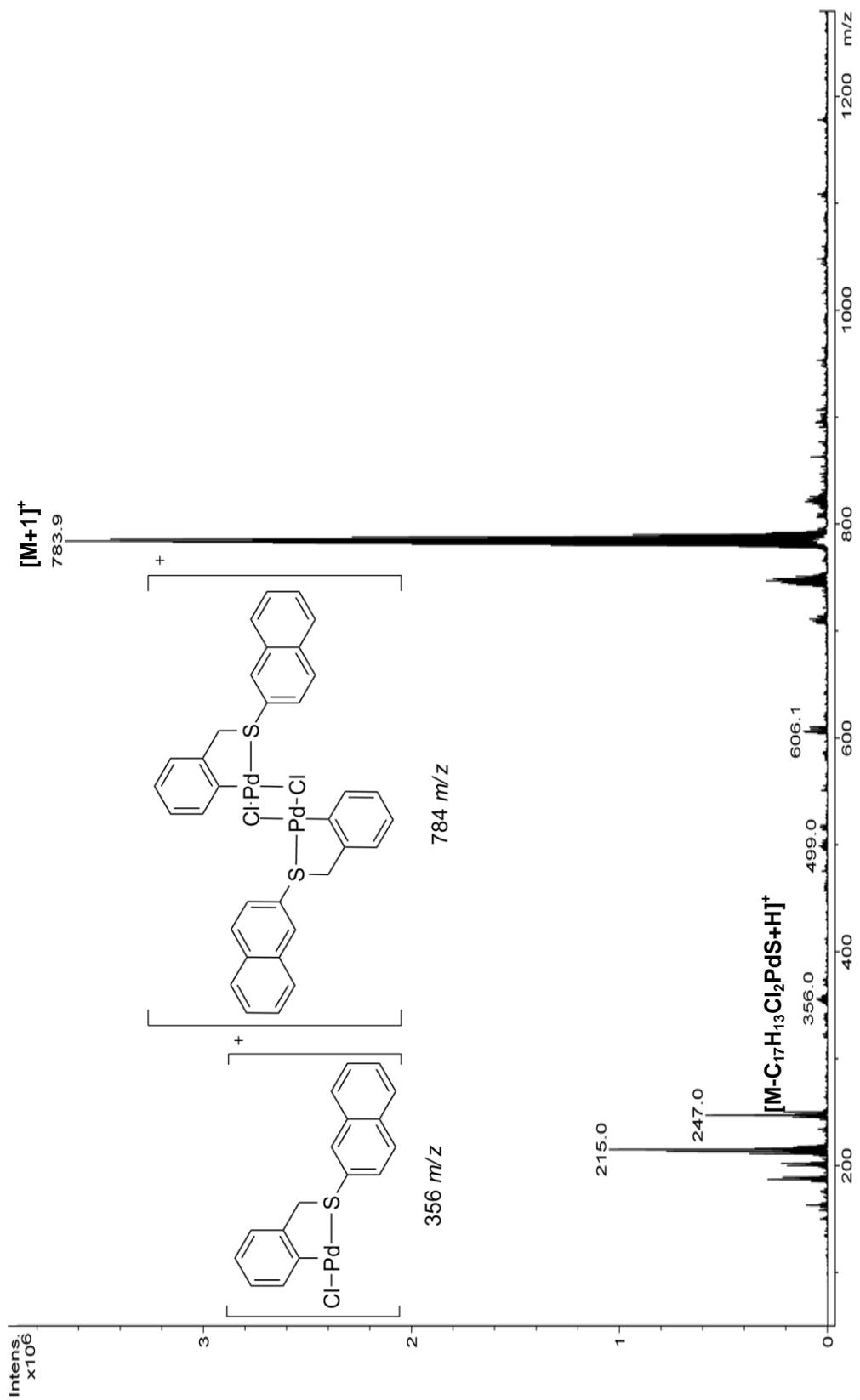


Figura 19. Espectros de masas de los compuestos 99 (ESI⁺).

3.5. Caracterización compuesto [PdCl₂{Py-2-(CH₂SNa)}] (100)

Este compuesto se obtuvo como un sólido amarillo con un punto de descomposición de 220 °C, su caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En la Figura 20 se muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto **100** donde se observan dos señales dobles en δ 4.73 ppm y δ 5.12 ppm las cuales tienen una constante de acoplamiento de ²J_{H₅H₆} = 15 Hz y ³J_{H₆H₅} = 18 Hz y cada uno de estas señales dobles integra para un hidrógeno (H₅, H₆) correspondiente al metileno. También se observa de δ 7.39 ppm a δ 7.43 ppm una señal múltiple que integra para un hidrógeno (H₂) del piridilo, de δ 7.47 ppm a δ 7.56 ppm una señal múltiple que integra para dos hidrógenos (H₉, H₁₀) que corresponden al naftilo, en δ 7.64 una señal doble con una constante de acoplamiento de ³J_{H₄H₃} = 7.8 Hz y que integra para un hidrógeno (H₄) del piridilo, de δ 7.75 ppm a δ 7.85 ppm una señal múltiple que integra para cuatro hidrógenos (H₈, H₁₁, H₁₂, H₁₃) pertenecientes al naftilo, de δ 7.88 ppm a δ 7.94 ppm una señal múltiple que integra para un hidrógeno (H₃) del anillo piridilo, en δ 8.32 una señal simple que integra para un hidrógeno del naftilo (H₇) finalmente en δ 9.24 ppm una señal doble con una constante de acoplamiento de ³J_{H₁H₂} = 6 Hz que integra para un hidrógeno (H₁) del anillo piridilo.

De acuerdo con el espectro de IR se puede observar de ν 605 cm⁻¹ a 703 cm⁻¹ las bandas pertenecientes al enlace C-S, nuevamente de ν 1585 cm⁻¹ a 1605 cm⁻¹ las bandas correspondientes al doble enlace C=C, y aproximadamente de ν 1700 cm⁻¹ a 2050 cm⁻¹ una serie de bandas las cuales corresponden a los sobre tonos de aromático, de ν 2902 cm⁻¹ a ν 2972 cm⁻¹ las bandas correspondientes al enlace C_{sp}³-H y de ν 3052 cm⁻¹ a ν 3090 cm⁻¹ dos bandas las cuales corresponden a los enlaces de carbono C_{sp}²-H.

3. Caracterización

Por otro lado en el espectro de masas (Figura 21) se observa el ion $[M+K]^+$ 428 m/z (55 %) el cual corresponde al aducto formado entre el ion molecular del compuesto **100** y un átomo de potasio, también se observa el ion $[M-Cl]^+$ 392 m/z (5 %) y el ion $[M-HPdCl_2]^+$ 250 m/z (100 %) que corresponden al ion del complejo con la pérdida de un átomo de cloro así como al ligante del complejo con la pérdida de un hidrógeno.

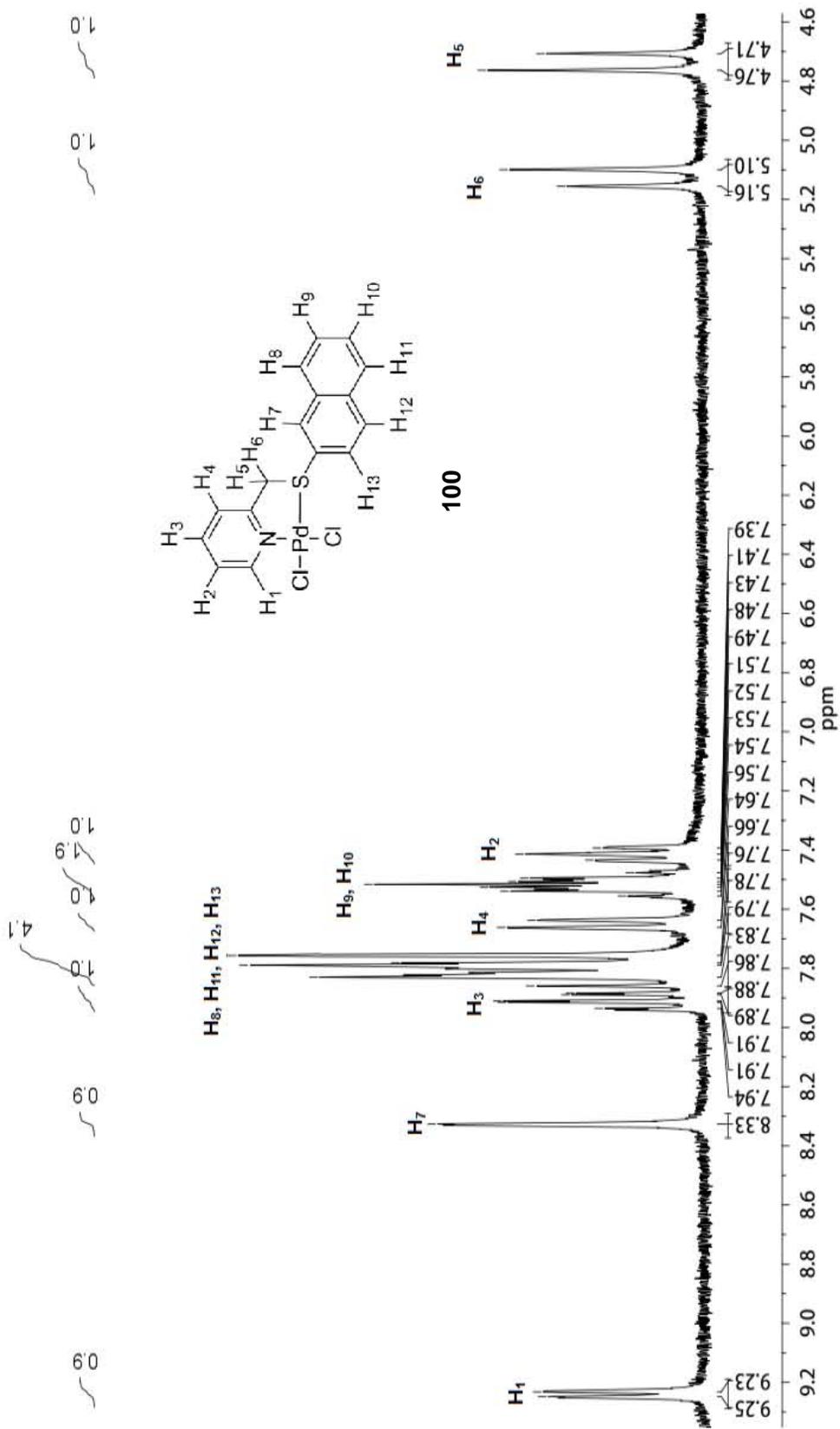


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H de lo compuesto **100** (300 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$).

3. Caracterización

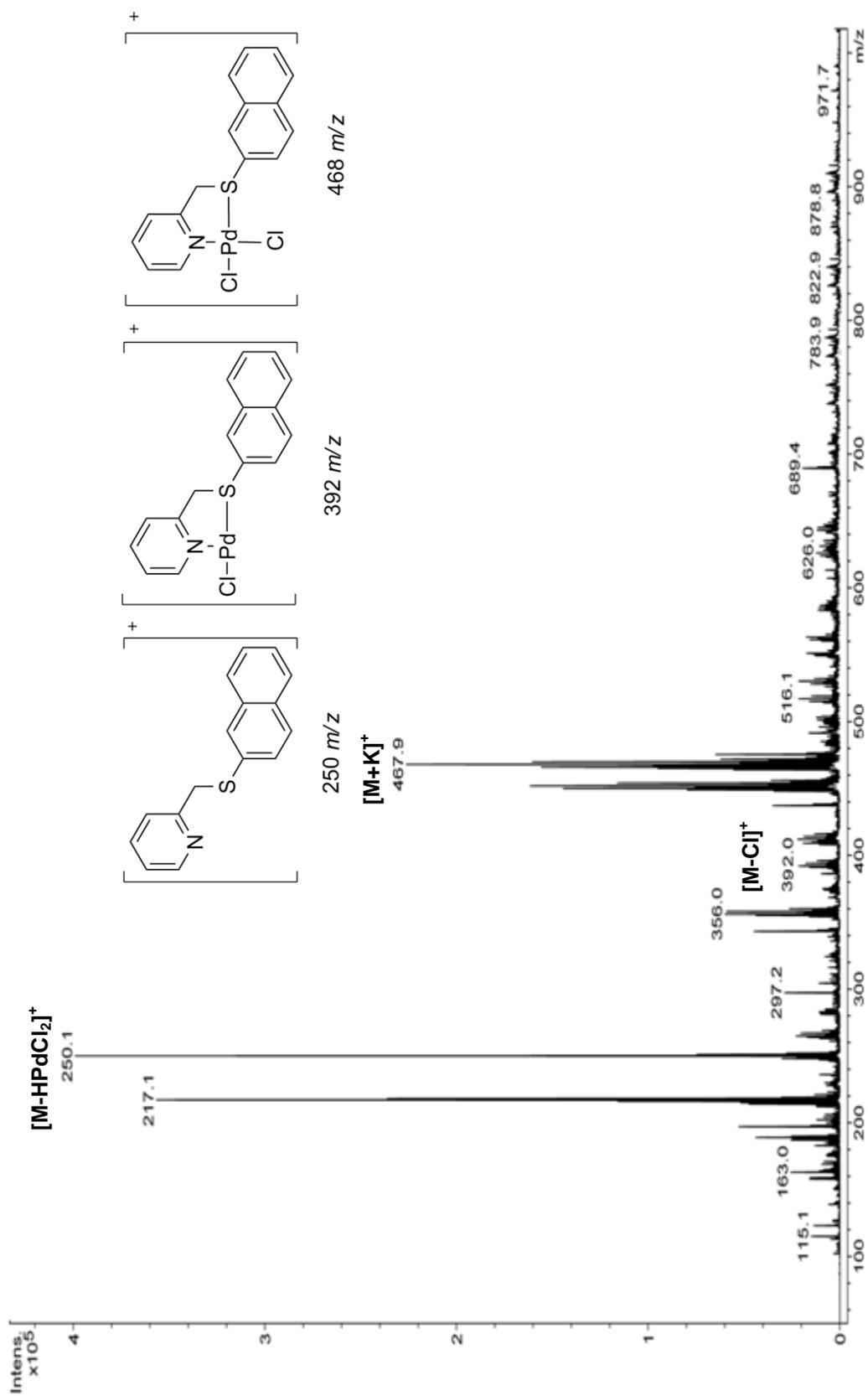


Figura 21. Espectros de masas del compuesto 100 (ESI⁺).

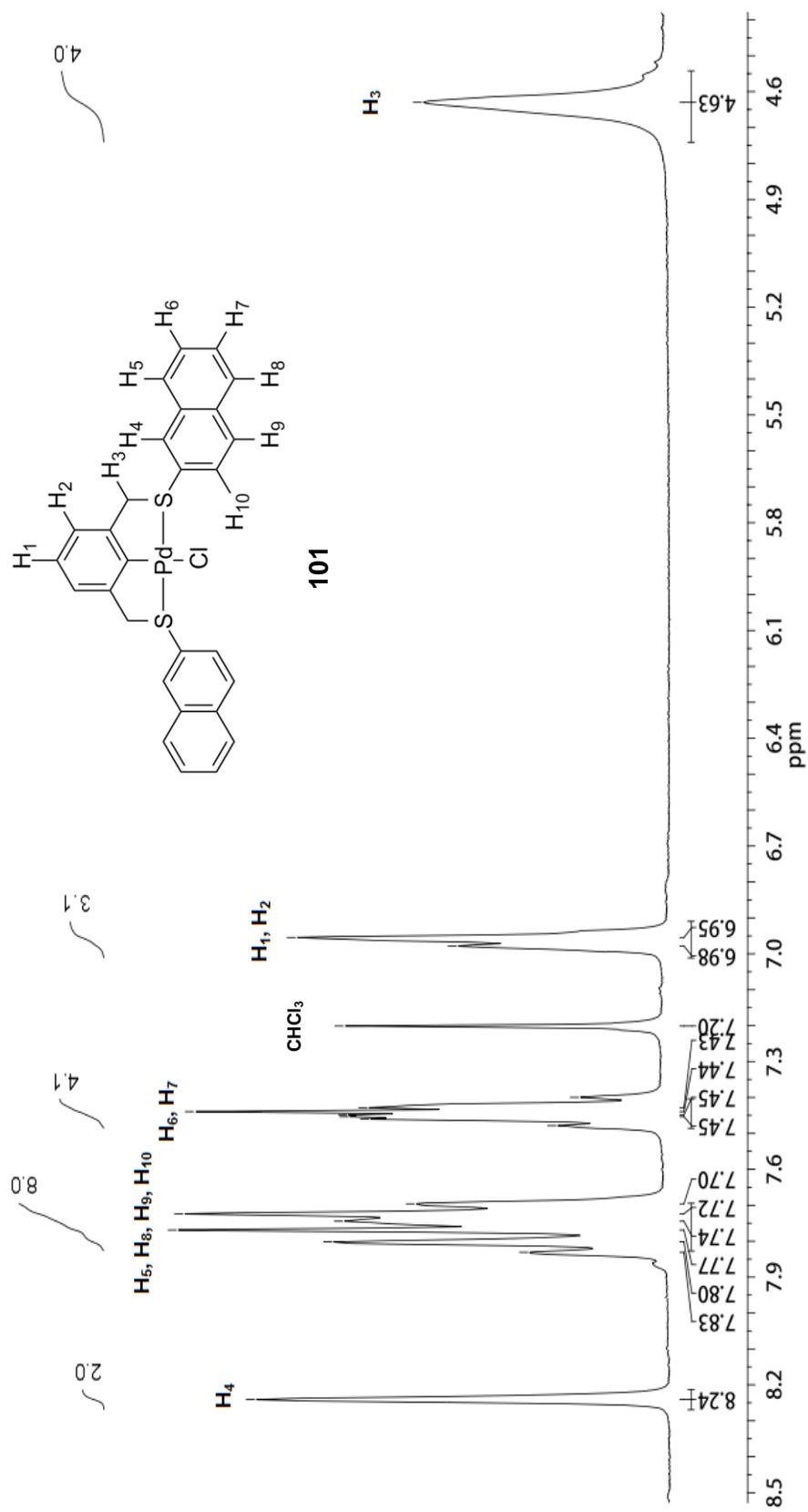
3.6. Caracterización del compuesto [PdCl{Ph-2,6-(CH₂SNaf)}] (101)

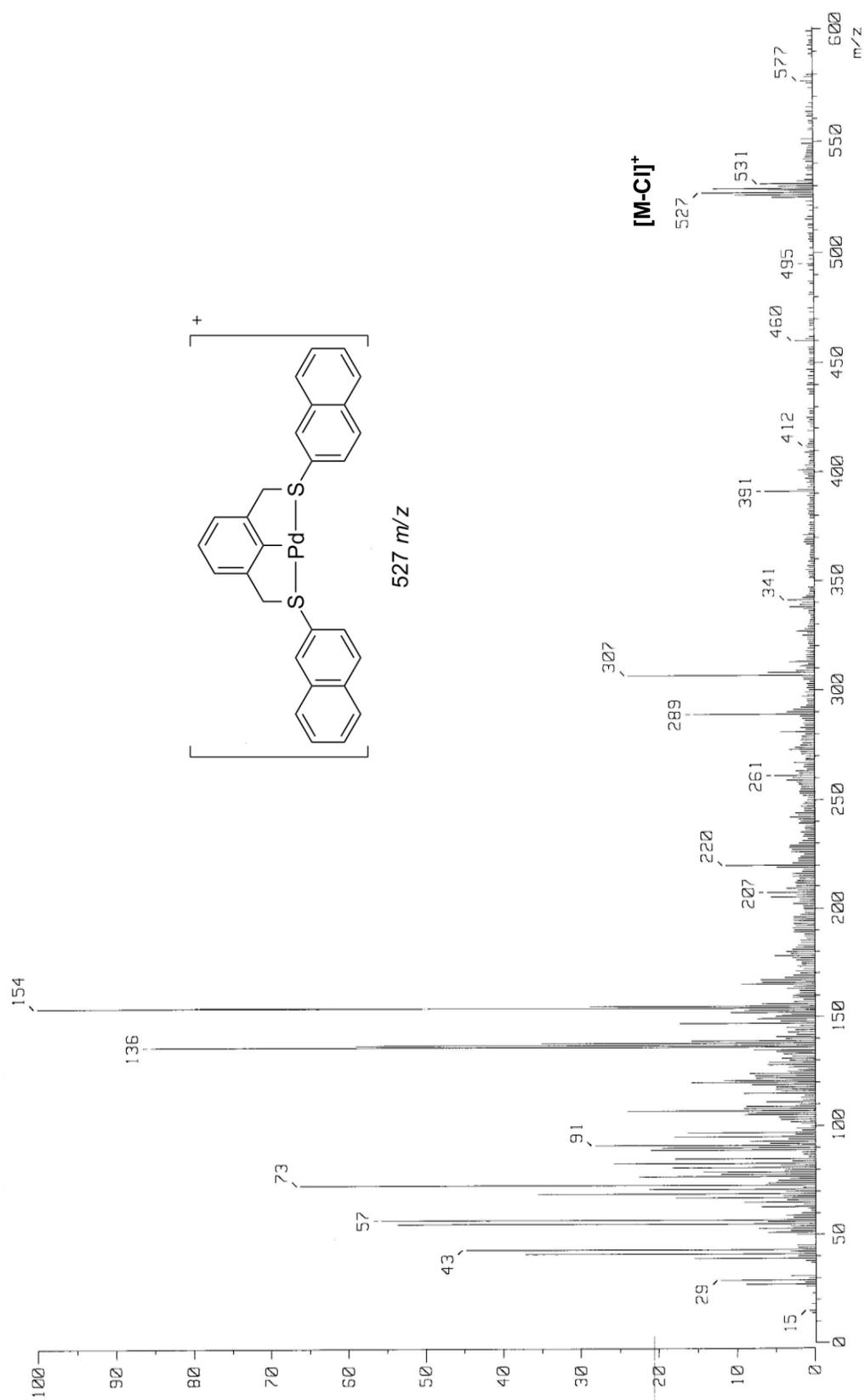
El compuesto fue obtenido como un sólido amarillo con un punto de fusión de 186-190 °C, la caracterización espectroscópica de este compuesto es mostrada a continuación.

En el espectro de RMN de ¹H (Figura 22) del compuestos **101**, se observa inicialmente una señal simple ancha en δ 4.63 ppm que integra para cuatro hidrógenos (H₃) correspondientes a los metilenos, en δ 6.95 ppm y δ 6.97 ppm dos señales simples que integran para dos hidrógenos (H₂) y un hidrógeno (H₁) correspondientes al fenilo, de δ 7.43 ppm a δ 7.47 ppm y de δ 7.70 ppm a δ 7.83 ppm dos señales múltiples que integran para cuatro (H₆, H₇) y ocho hidrógenos (H₅, H₈, H₉, H₁₀) correspondientes al naftilo y en δ 8.24 ppm una señal simple que integra para dos hidrógenos (H₄) que de igual manera corresponden al naftilo.

En el espectro de IR de este compuesto se observa de ν 592 cm⁻¹ a 692 cm⁻¹ las bandas pertenecientes al enlace C-S, de ν 1584 cm⁻¹ a ν 1621 cm⁻¹ las bandas correspondientes al doble enlace C-C, y de ν 1700 cm⁻¹ a 2050 cm⁻¹ una serie de bandas las cuales corresponden a los sobre tonos de aromático. Las bandas correspondientes a los enlaces C_{sp}³-H y C_{sp}²-H se encuentran de ν 2860 cm⁻¹ a 2951 cm⁻¹ y de ν 3024 cm⁻¹ a 3053 cm⁻¹ respectivamente.

Por último en el espectro de masas no se pudo observar el ion molecular y solo se observa el ion [M-Cl]⁺ 563 *m/z* (15 %) el cual corresponde a un fragmento del compuesto **101**. Tampoco se observo otros iones correspondientes a este fragmento por lo tanto solo se indica este ion en la Figura 23.

Figura 22. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **101** (300 MHz, CDCl₃, 25 °C).

Figura 23. Espectro de masas del compuesto 101 (FAB⁺).

3.7. Caracterización del compuesto [PdCl{Py-2,6-(CH₂SNaf)}]Cl (**102**)

El compuesto es un sólido naranja con un punto de descomposición de 200 °C, la caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **102** (Figura 24) se observa inicialmente en δ 5.44 ppm una señal simple ancha que integra para cuatro hidrógenos (H₃) correspondientes a los metilenos, en la parte correspondiente a los hidrógenos aromáticos se observa de δ 7.52 ppm a δ 7.61 ppm una señal múltiple que integra para cuatro hidrógenos (H₆, H₇) correspondientes a la naftilo, de δ 7.77 ppm a δ 7.93 ppm una señal múltiple que integra para diez hidrógenos (H₂, H₅, H₈, H₉, H₁₀) correspondientes al naftilo y de δ 8.08 ppm una señal triple con una constante de acoplamiento de ${}^3J_{H_1H_2} = 7.8$ Hz que integra para un hidrógeno (H₁) que corresponde al piridilo y finalmente en δ 8.40 ppm nuevamente otra señal simple que integra para dos hidrógenos (H₄) correspondiente al naftilo.

En el espectro de IR se puede observar de ν 603 cm⁻¹ a 737 cm⁻¹ las bandas pertenecientes al enlace C-S, en ν 1592 cm⁻¹ una banda correspondiente al doble enlace C-C, de ν 1850 cm⁻¹ a 2050 cm⁻¹ una serie de bandas las cuales corresponden a los sobre tonos de aromático, finalmente de ν 2882 cm⁻¹ a 2980 cm⁻¹ las bandas correspondientes al enlace C_{sp³}-H y de ν 3051 cm⁻¹ a 3075 cm⁻¹ dos bandas correspondientes los enlaces de C_{sp²}-H.

Por último en el espectro de masas (Figura 25) solo se puede observar el ion [M-Cl]⁺ 565 *m/z* (100 %) el cual pertenece al catión del compuesto **102**.

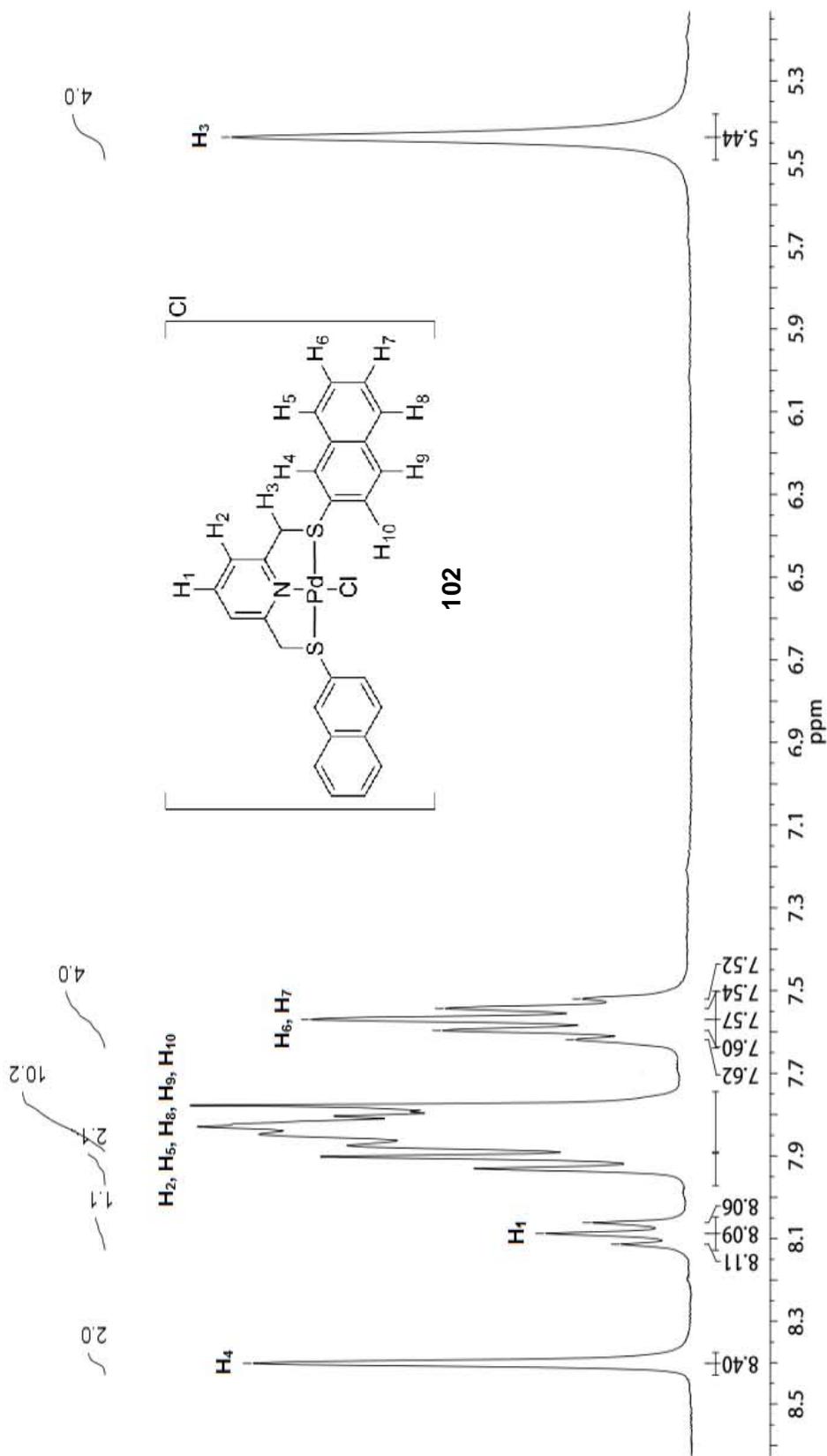


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **102** (300 MHz, CDCl_3 , DMSO-d_6 , 25 °C).

3. Caracterización

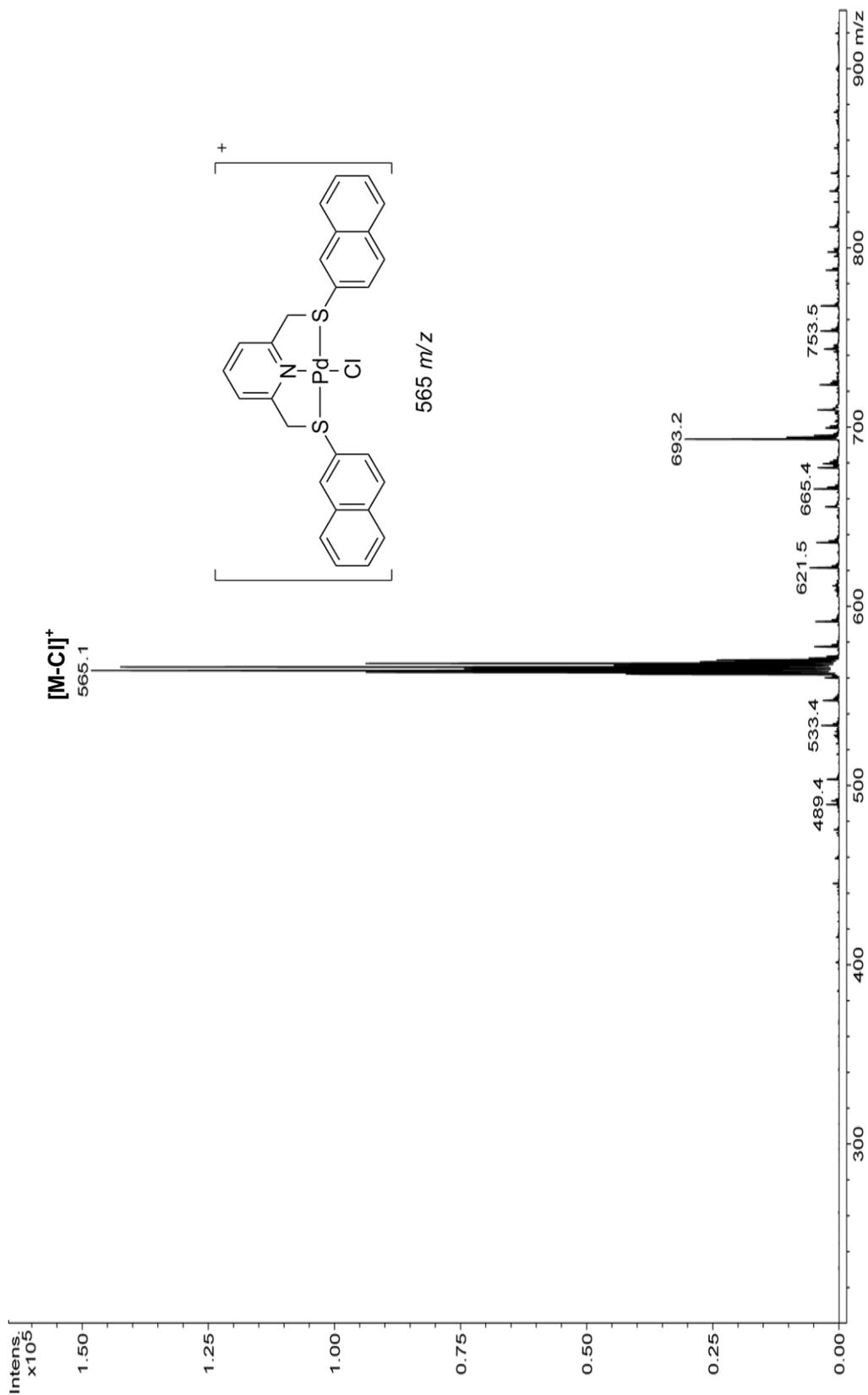


Figura 25. Espectro de masas del compuesto 102 (ESI⁺).

3.8. Caracterización del compuesto [PdCl{Py-2,6-(COSnaf)}]Cl (**103**)

El compuesto se obtuvo como un sólido rojo con un punto de descomposición de 200 °C, su caracterización espectroscópica es mostrada a continuación.

En su espectro de RMN de ^1H (Figura 26) de este compuesto, se observa de δ 8.34 ppm a δ 8.37 ppm una señal múltiple que integra cuatro hidrógenos (H_5 , H_6) que pertenecen al naftilo, en δ 8.39 una señal simple ancha que integra para dos hidrógenos (H_7) del naftilo, en 8.44 nuevamente otra señal simple ancha que integra para siete hidrógenos (H_1 , H_4 , H_8 , H_9) que pertenecen al piridilo y naftilo, finalmente dos señales simples anchas que se encuentran en δ 8.46 ppm y δ 8.47 integrando cada una de ellas para dos hidrógenos correspondientes al naftilo (H_3) y piridilo (H_2) respectivamente.

En el espectro de IR se puede observar de 1580 cm^{-1} una banda correspondiente al doble enlace C-C y de 3048 cm^{-1} una banda las cual corresponden a los enlaces de $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, lamentablemente no se puede observar ninguna otra banda con claridad.

Por otro lado en el espectro de masas (Figura 27) se observan claramente los iones $[\text{M-Cl}]^+$ 594 m/z y $[\text{M-PdCl}_2+\text{H}]^+$ 452 m/z que corresponden al catión del compuesto **103** y al ligante de este complejo.

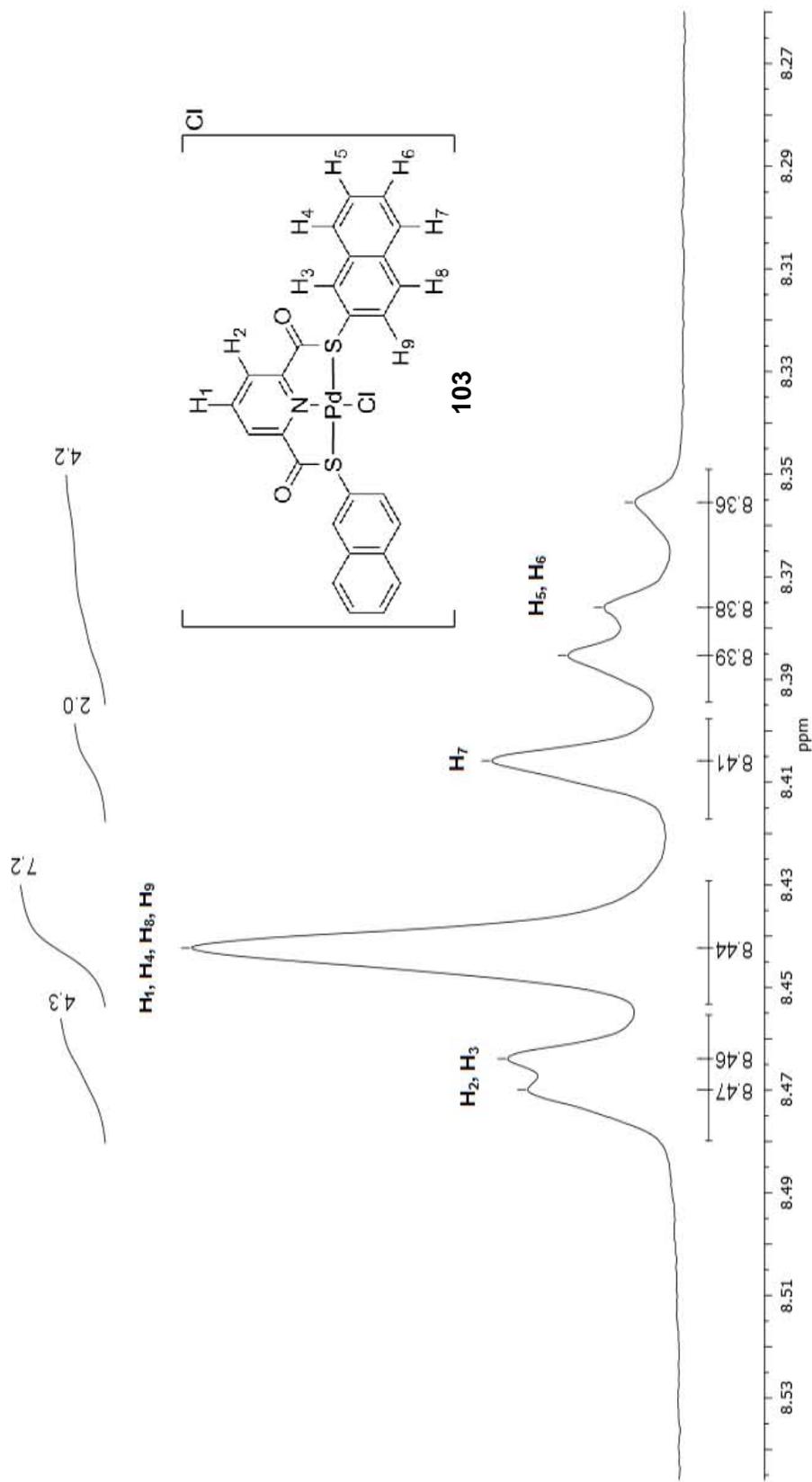


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **103** (300 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C).

3. Caracterización

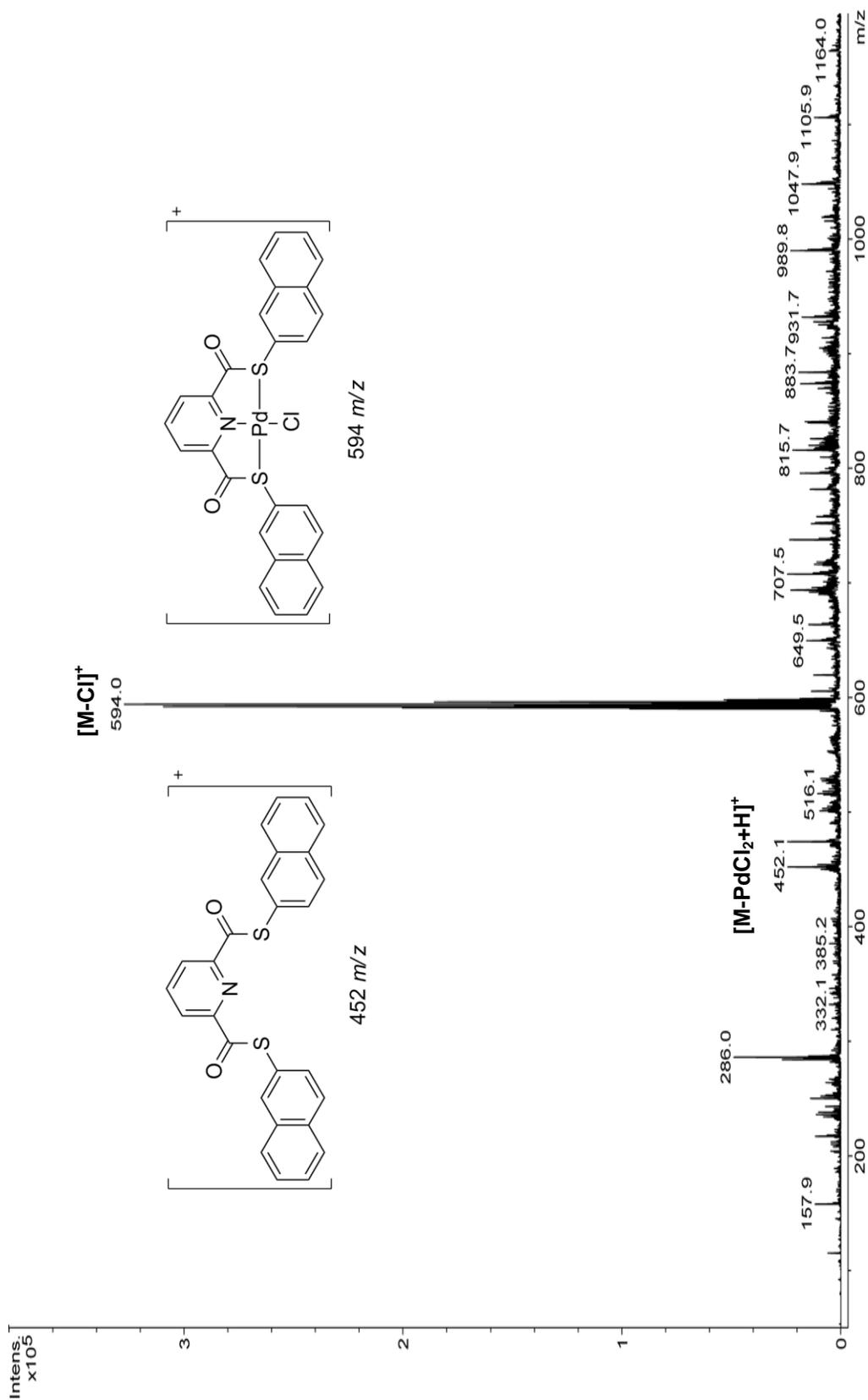


Figura 27. Espectros de masas del compuesto 103 (ESI⁺).

3.9. Caracterización del compuesto [PdCl{Ph-2,3,5,6-(CH₂SNaf)}] (104)

El compuesto es un sólido amarillo pálido con un punto de descomposición de 200 °C su caracterización espectroscópico es mostrado a continuación.

En el espectro de RMN de ¹H (Figura 28) del compuestos **104**, se observa una señal simple en δ 3.45 ppm que integra para cuatro hidrógenos (H₂) correspondientes a los metilenos, los cuatro hidrógenos (H₁₀) correspondientes a los metilenos de los paladaciclos se encuentran en δ 4.65 ppm como una señal ancha, en δ 6.84 ppm una señal simple que integra para un hidrógeno (H₁) que corresponde al fenilo, de δ 7.02 ppm a δ 8.18 ppm una señal múltiple correspondiente a veinte hidrógenos (de H₃ a H₉ y de H₁₂ a H₁₇) de los naftilos y por ultimo en 8.32 una señal simple que corresponde a dos hidrógenos (H₁₁) de los naftilos del paladaciclo.

En el espectro de IR se observa aproximadamente de ν 600 cm⁻¹ a 631 cm⁻¹ una serie de bandas que pertenecen al enlace C-S, en ν 1588 cm⁻¹ una banda la correspondiente a los dobles enlaces C-C y aproximadamente de ν 1900 cm⁻¹ a 2200 cm⁻¹ una serie de bandas las cuales corresponden a los sobre tonos de aromático, de ν 2880 cm⁻¹ a ν 2970 cm⁻¹ dos bandas las cuales corresponden al enlace C_{sp}³-H y por ultimo en ν 3052 cm⁻¹ una banda la cual corresponde a los enlaces de C_{sp}²-H.

Finalmente en el espectro de masas, se observar el ion [M-Cl]⁺ 871 *m/z* (100 %) que corresponde al ion molecular con la pérdida un átomo de cloro, así como los iones el [M-C₁₀H₇ClS+H]⁺ 713 *m/z* (36 %) y [M-C₁₀H₇PdClS+H]⁺ 607 *m/z* (42 %) correspondientes a la fragmentación de la molécula. Estos iones son mostrados en el espectro de masas (Figura 29).

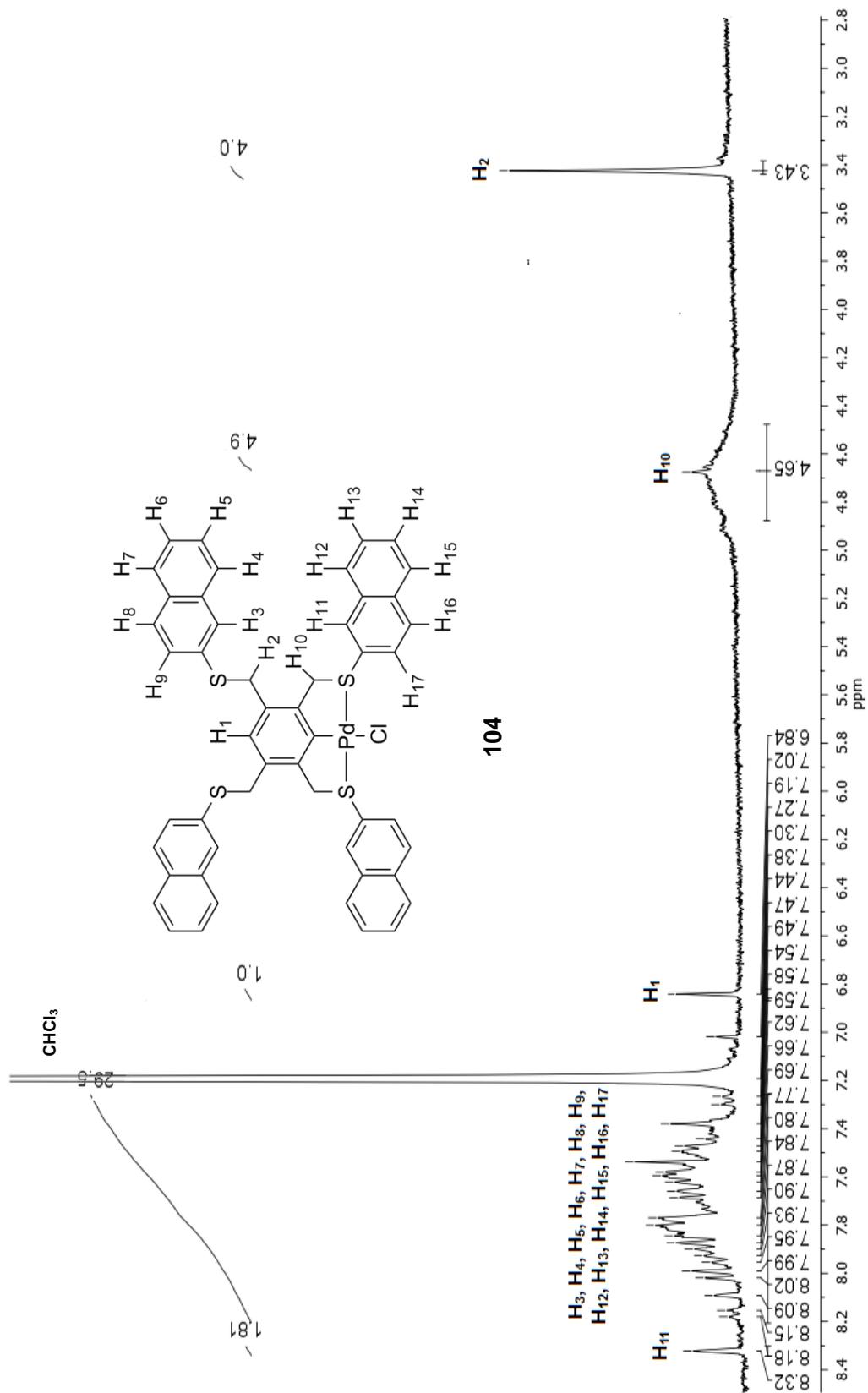


Figura 28. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **104** (300 MHz, CDCl₃, DMSO-d₆, 25 °C.)

3. Caracterización

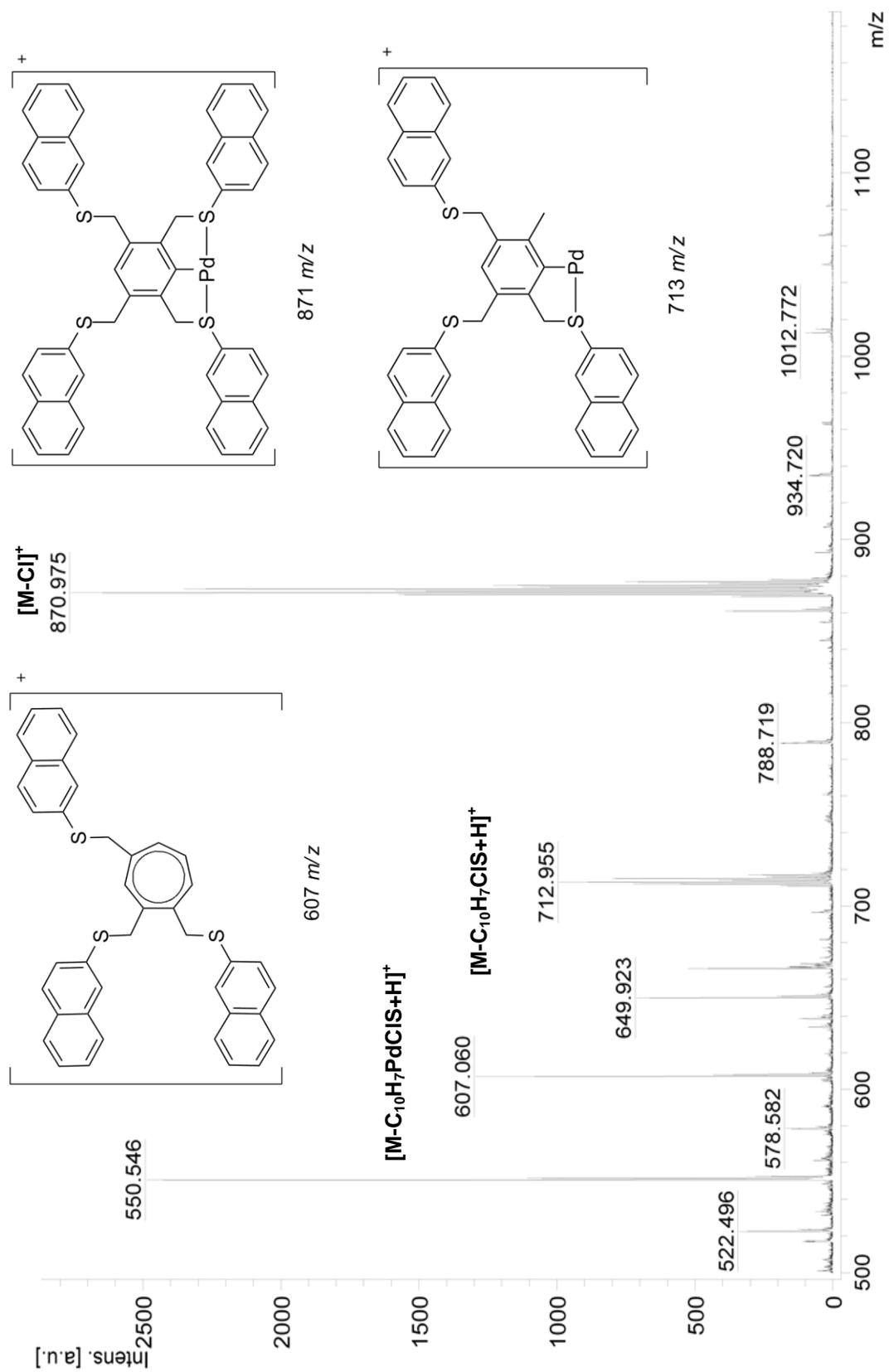


Figura 29. Espectros de masas del compuesto **104** (MALDI-TOF).

3.10. Estructuras de rayos X

De los compuestos **97**, **98**, **99** y **100** se pudieron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

De tal manera que el compuesto **97** cristalizó como un sistema ortorrómbico, donde observamos a un anillo de piridina con dos grupos tioester en posiciones 2 y 6, el grupo tioester presenta una distancia de enlace C=O de 1.202 \AA ⁵² la cual es congruente con los valores comunes para estos enlaces. El anillo de piridilo y los grupos tioester se encuentran en el mismo plano. También fue posible encontrar que el ángulo entre el plano de grupo piridilo y el naftaleno es de 69.92° acercándose así a la perpendicularidad.

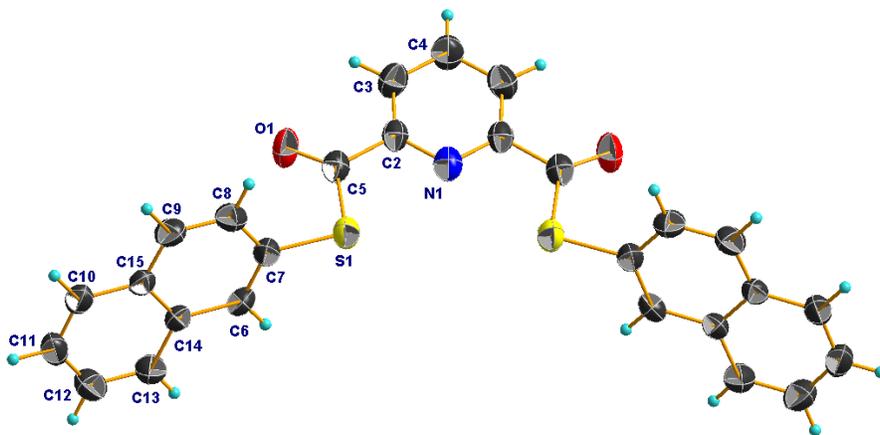


Figura 30. Representación de elipsoides al 40% de la estructura molecular compuesto **97**.

Por otro lado, el compuesto **98** cristalizó como un sistema triclinico, donde el anillo de fenilo presenta los grupos tioéter en las posiciones 1, 2, 4 y 5, con valores

⁵² a E.J. Corey; J. O. Link; S. Sarshar and Y. Shao. *Tetrahedron Letters*. **1992**, 33, 7103. b J. Martínez-Lillo; D. Armentano; G. De Munno; F. Lloret; M. Julve and J. Faus. *Inorg. Chim. Acta*. **2006**, 359, 3291.

3. Caracterización

de 83.19° entre los planos del sistema de fenilo y del grupo naftaleno. Los valores de las distancias C-S son mostrados en la Tabla 2.

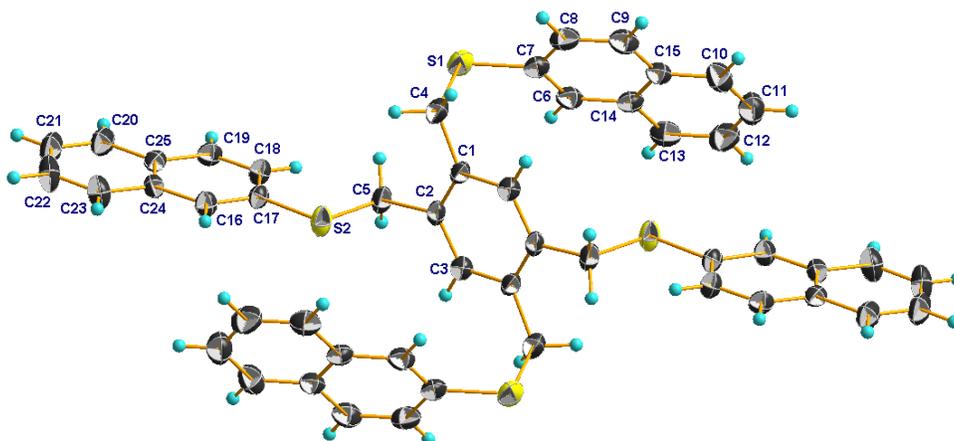


Figura 31. Representación de elipsoides al 40% de la estructura molecular compuesto **98**.

Tabla 2. Valores de algunas distancias de los compuestos **97** y **98**.

Compuesto 97	d [Å]	Compuesto 98	d [Å]
S(1)-C(7)	1.780(2)	S(1)-C(7)	1.762(3)
S(1)-C(5)	1.778(2)	S(1)-C(4)	1.823(3)
O(1)-C(5)	1.202(2)	S(2)-C(17)	1.761(2)
		S(2)-C(5)	1.804(2)

Sin embargo, solo de los complejos **99** y **100** fue posible obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

Donde el compuesto **99** cristalizó en un sistema monoclinico con una molécula de disolvente. Este compuesto es una estructura dinuclear de Pd(II) con una

3. Caracterización

geometría cuadrado plana distorsionada donde los átomos de cloro sirven de puente entre los dos núcleos de paladio, su esfera de coordinación además presenta un átomo de azufre y un átomo carbono del ligante, los cuales forman con el centro metálico un paladaciclo de cinco miembros.

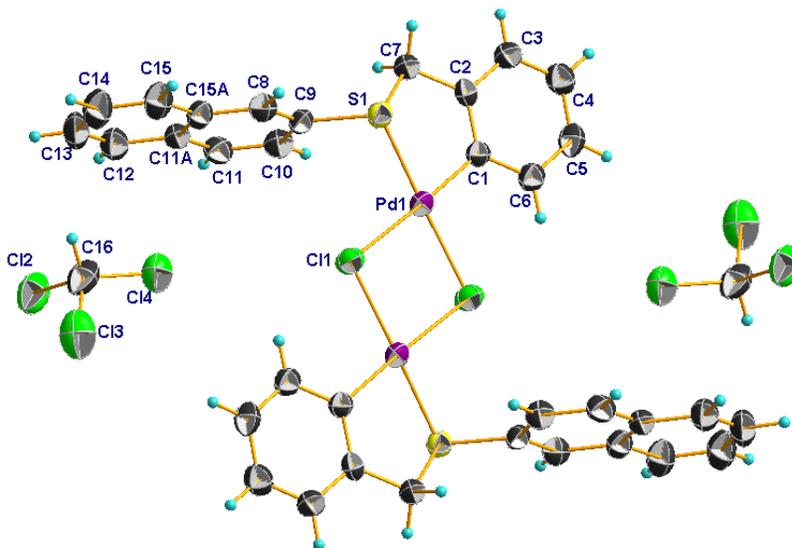


Figura 32. Estructura molecular del compuesto **99**. Representación de elipsoides al 40%.

El compuesto **100**, es un compuesto de coordinación que cristalizó en un sistema monoclinico. Este compuesto tiene un átomo de paladio como átomo central que de igual manera presenta una geometría cuadrado plana. La esfera de coordinación está compuesta por un átomo de nitrógeno del anillo piridilo, un átomo de azufre del grupo tioéter y dos átomos de cloro, la estructura de este compuesto se encuentra en siguiente figura.

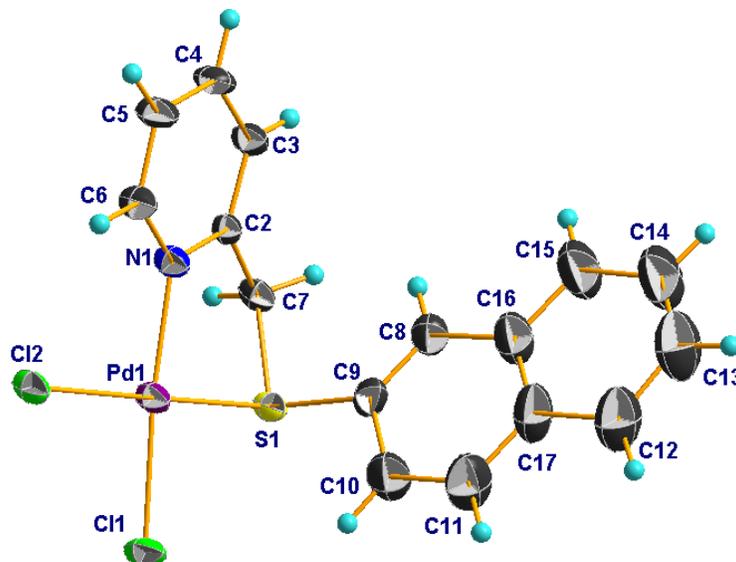


Figura 33. Representación de elipsoides al 40% del compuesto **100**.

Tabla 3. Valores de algunas distancias de los compuestos **99** y **100**.

Compuesto 99	d [Å]	Compuesto 100	d [Å]
C(1)-Pd(1)	1.985(5)	N(1)-Pd(1)	2.045(2)
S(1)-Pd(1)	2.2404(13)	S(1)-Pd(1)	2.2621(7)
Cl(1)-Pd(1)	2.3625(13)	Cl(1)-Pd(1)	2.2913(7)
Cl(1)#1-Pd(1)	2.4615(13)	Cl(2)-Pd(1)	2.3134(7)

Las figuras de las estructuras cristalinas fueron realizadas con la paquetería de *Diamon 3.1c*⁵³

Por otro lado, el método de síntesis utilizado para la obtención de los ligantes es muy versátil ya que los rendimientos obtenidos son superiores al 90 %, lo cual

⁵³ *DIAMOND*, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany 2006. Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

3. Caracterización

facilitó su purificación por cromatografía en columna. Cabe mencionar que el compuesto **98** es poco soluble debido al número de anillos aromáticos que se encuentran dentro de su estructura.

La síntesis de los compuestos quelato y pinza iónicos de Pd(II) (**100**, **102** y **103**), se llevo en condiciones de temperatura ambiente usando como disolvente diclorometano, ya que en este disolvente ambas materias primas son solubles lo cual facilito la reacción además de tener una gran ventaja, ya que el producto de estas reacciones no es soluble en el medio de reacción, como consecuencia la purificación el producto solo requiere una filtración y ser lavado con una mezcla de disolventes formada por hexano/diclorometano, el tiempo de reacción de estas reacciones es de 2 hrs, lo cual indica que los átomos de nitrógeno y azufre son muy buenos donadores neutros.

La formación de los compuestos **99**, **101** y **104**, se llevó a cabo a reflujo en acetonitrilo, para evitar la formación de paladio negro dentro del sistema de reacción ya que el uso de metanol, tolueno y diclorometano promovía la formación de este. El tiempo y temperatura de reacción fueron mayores comparados con los complejos anteriores, ya que para la formación de estos complejos de Pd(II) es necesario realizar la activación del enlace C-H. Su purificación fue más compleja debido a que es necesario utilizar cromatografía de columna, con excepción del compuesto **104** el cual era prácticamente insoluble por lo que, solo fue filtrado y lavado con una mezcla de disolventes formada por hexano/acetato de etilo.

Los compuestos **103** y **104** son casi insolubles debido a esto no se pudo obtener con una mayor claridad un espectro de RMN de ^1H y mucho menos se pudo obtener un espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$.

Otros aspectos muy importantes a mencionar, son las claras diferencias mostradas en los espectros de RMN de ^1H de los complejos de Pd(II), ya que los complejos de coordinación (**100**, **102** y **103**) presentaron de manera general un desplazamiento hacia campos más bajos en las señales de hidrógeno comparadas con sus respectivos ligantes, debido a que el átomo paladio actúa como un ácido de Lewis retirando densidad electrónica del ligante.

3. Caracterización

Sin embargo, en los espectros de RMN de ^1H de los complejos organometálicos (**99**, **101** y **104**) el desplazamiento de las señales de hidrógeno de los ligantes hacia campos más bajos no se observó de manera general, ya que las señales de los hidrógenos del fenilo tuvieron un desplazamiento químico hacia campos más altos en comparación con sus respectivos ligantes, este comportamiento es provocado por que el átomo de paladio que está cediendo densidad electrónica al fenilo, caso contrario con el naftilo, ya que el átomo paladio está retirando densidad electrónica del átomo de azufre debido al enlace formado entre estos, por lo tanto el azufre termina retirando densidad electrónica de los hidrógenos del naftilo que se encuentran más cercanos a este.

Otra diferencia muy importante observada en los espectros de RMN de ^1H es el desdoblamiento de las señales de los hidrógenos del metilo en los compuestos **99** y **100** debido a que los estos hidrógenos vuelven diasterotópicos por la formación del ciclo con el átomo de paladio, este comportamiento no se observó en ninguno de los demás compuestos muy probablemente a que estos hidrógenos no pasaban a ser diasterotópicos y solamente mostrando un anchamiento de esta señal.

4. Evaluación catalítica

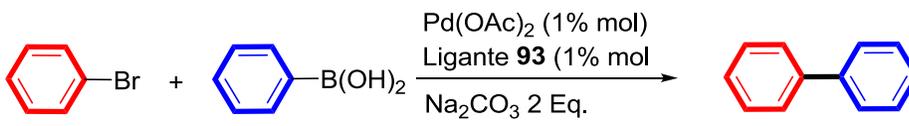
4. Evaluación catalítica

Con los compuestos en mano se procedió a llevar a cabo experimentos de *catálisis asistida por microondas* empleando los ligantes obtenidos en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck, utilizando como fuentes de paladio Pd(OAc)₂, PdCl₂ y Na₂[PdCl₄].

4.1. Determinación de las condiciones óptimas para la reacción de Suzuki-Miyaura

Para determinar las condiciones óptimas en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura se realizaron experimentos utilizando el ligante **93** y como fuente alternativa de energía microondas, en diferentes disolventes, tiempo y potencia, los resultados son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Determinación de las condiciones óptimas en la reacción de Suzuki-Miyaura.

					
Medio de reacción		75 W, 10 min, 100 °C	75 W, 15 min, 100 °C	100 W, 10min, 100 °C	100 W, 15 min, 100 °C
1	Agua	68.9 ^a %	86.7 ^a %	57.9 ^a %	66.6 ^a %
2	DMF	14.5 ^b %	17.2 ^b %	19.8 ^b %	21.3 ^b %
3	Agua/DMF (1/1)	10.9 ^a %	16.7 ^a %	20.6 ^a %	25.5 ^a %
4	Agua/DMF (1/4)	17.9 ^b %	20.9 ^b %	33.8 ^b %	35.6 ^b %

Todas las reacciones fueron realizadas con 0.636 mmol de ácido fenilborónico, 0.636 mmol de bromobenceno, 6.36x10⁻³ mmol (1% mol) de acetato de paladio, 6.36x10⁻³ mmol (1% mol) del ligante **93** y 1.27 mmol de carbonato de sodio como base. ^a Hubo formación de negro de paladio. ^b No hubo formación de negro de paladio. Todos los % están basados en CG-MS y fueron realizadas por triplicado.

4. Evaluación catalítica

4.1.1. Pruebas de actividad catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura

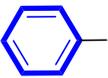
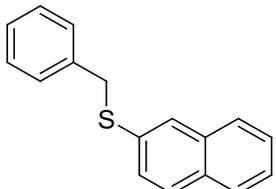
De los resultados mostrados en la Tabla 4 se eligieron las condiciones de la fila 4 como condiciones óptimas, ya que estas condiciones no descomponen el catalizador formando paladio negro además de que el tiempo de reacción es corto lo cual es adecuado para el propósito de este trabajo.

Por lo tanto las condiciones a utilizar para la evaluación catalítica utilizando diferentes fuentes de paladio y los ligantes sintetizados son las siguientes:

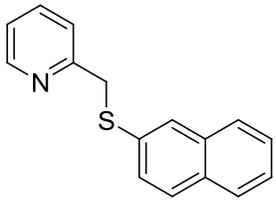
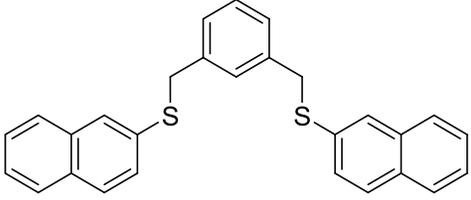
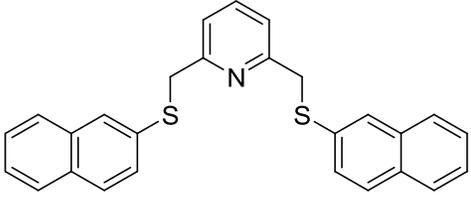
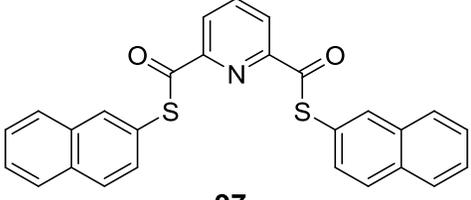
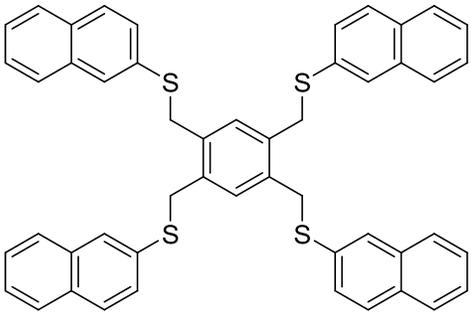
En microondas a 100 °C, 100 W, por un tiempo de 10 min, utilizando 6.36×10^{-3} mmol de ligante, 1 mL de agua y 4 mL de DMF, 0.064 ml (0.636 mmol) de bromobenceno, 77.1 mg (0.636 mmol) ácido fenilborónico, 134.8 mg (1.27 mmol) de carbonato de sodio como base y utilizando 6.36×10^{-3} mmol de la fuente paladio.

Se llevaron a cabo experimentos para determinar tanto el mejor ligante de los seis así como la mejor fuente de Pd(II) para las reacciones de acoplamiento del tipo Suzuki-Miyaura. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados del uso de diferentes ligantes y fuentes de Pd(II) en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

		Pd (II) (1 % mol) Ligante (1 % mol) DMF/H ₂ O (4/1) Na ₂ CO ₃ 2 Eq. 100 W, 10 min			
					
		Ligante	Pd(OAc) ₂	PdCl ₂	Na ₂ [PdCl ₄]
1	 93		39.2 %	18.2 %	16.5 %

4. Evaluación catalítica

2	 94	8.6 %	---	7.6 %
3	 95	22.8 %	17.3 %	13.5 %
4	 96	6.4 %	---	5.5 %
5	 97	---	---	---
6	 98	26.2 %	18.9 %	24.1 %

Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante análisis de CG-MS.

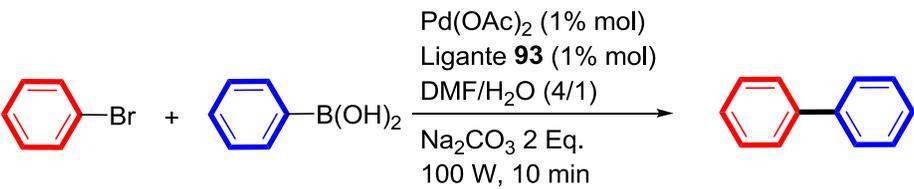
De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, se puede asumir que el experimento 1 utilizando el ligante **93** y acetato de paladio como fuente de

4. Evaluación catalítica

Pd(II) es el sistema más eficiente para esta reacción utilizando las condiciones elegidas.

Con base en estos resultados, el siguiente paso fue determinar el efecto de diferentes bases. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de la evaluación catalítica utilizando diferentes bases en la reacción de Suzuki-Miyaura.

			
	Base		% Conversión
1	K ₂ CO ₃		16.1 %
2	Na ₂ CO ₃		38.4 %
3	Na ₃ PO ₄		10.3 %
4	Li ₂ CO ₃		9.7 %
5	Cs ₂ CO ₃		28.2 %
6	SrCO ₃		---
7	CaCO ₃		---
8	RbCO ₃		21.8 %
9	NaOH		28.2 %
10	NEt ₃		---
11	DMAP		---

Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante análisis de CG-MS.

De estos resultados se puede observar que las bases orgánicas no producen conversión alguna, probablemente a su coordinación con el centro metálico y

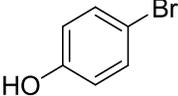
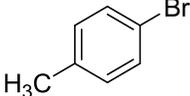
4. Evaluación catalítica

probablemente no permitiendo la formación del catalizador, otras bases como el SrCO_3 y CaCO_3 no actuaron de una manera eficiente debido a problemas de solubilidad.

De los resultados las mejores bases fueron Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 y Rb_2CO_3 de estas tres bases se escogió aquella que dio lugar a las mejores conversiones a bifenilo que fue el Na_2CO_3 .

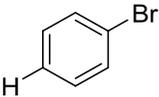
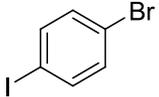
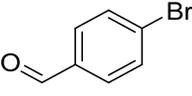
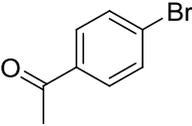
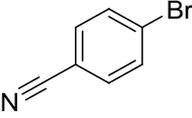
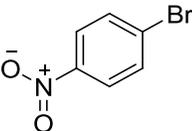
Determinada la base más eficiente para el proceso catalítico bajo estudio. Se decidió completar este estudio empleando diferentes bromobencenos sustituidos en la posición *-para* con fines de estudiar y observar el efecto de los diferentes sustituyentes en la reacción catalítica.

Tabla 7. Resultados del % de conversión basados en los halogenuros de arilo sustituidos en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Halogenuro de arilo	% Conversión	TON	TOF
	0	0	0
	0	0	0
	15.9	15.9	95.4

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 % mol)
Ligante **93** (1 % mol)
DMF/ H_2O (4/1)
 Na_2CO_3 2 Eq.
100 W, 10 min

4. Evaluación catalítica

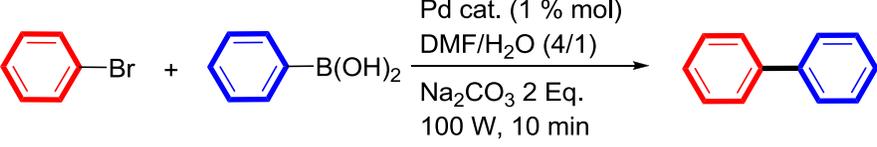
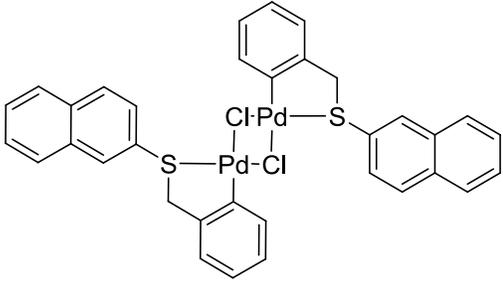
4		37.9	37.9	197.4
5		46.6 trifenilo	93.2	559.4
6		> 99	100	600.2
7		> 99	100	600.2
8		> 99	100	600.2
9		> 99	100	600.2

Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante análisis de CG-MS. TON definido como el número de moles de producto entre el número de moles de catalizador. TOF definido como el TON entre el tiempo en h.

Además de estos resultados también se realizó la comparación de la actividad catalítica del ligante **93** con diferentes fuentes de Pd(II) y el paladaciclo **99**, usando bromobenceno y ácido fenilbórico bajo las mismas condiciones de reacción (100 °C, 100 W, 10 min en microondas). Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 8.

4. Evaluación catalítica

Tabla 8. Resultados de la comparación catalítica del Pd(OAc)₂, PdCl₂ y Na₂[Pd(Cl)₄] con el ligante **93** y el paladaciclo **99**.

			
Catalizador	% Conversión	TON	TOF
1  99	37.2 %	37.2	223.2
Ligante 93 /Pd(OAc) ₂	38.8 % ^a	38.8	232.8
2 Ligante 93 /PdCl ₂	18.5 % ^a	18.5	111.2
Ligante 93 /Na ₂ [PdCl ₄]	17.2 % ^a	17.2	103.2

^a Se colocaron 1 equivalente del ligante **93** con respecto a la fuente de paladio(II), no hubo formación de paladio negro. Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante análisis de CG-MS. TON definido como el número de moles de producto entre el número de moles de catalizador. TOF definido como el TON entre el tiempo en h.

4.1.2. Análisis de actividad catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura

Los porcentajes de conversión mostrados en la Tabla 8 varían de acuerdo al tipo de catalizador empleado, ya que las catálisis llevadas a cabo utilizando las diferentes fuentes de Pd(II), en ausencia del ligante **93**, generan % de conversión mayores comparadas con las reacciones de catálisis llevadas a cabo con el ligante **93** y la fuente de Pd(II) así como con el paladaciclo **99**.

4. Evaluación catalítica

Esto es posiblemente debido a que la catálisis se lleva a cabo por un mecanismo diferente, ya que la presencia de paladio negro dentro de los sistemas de catálisis llevados a cabo sin el ligante **93**, indica la probabilidad de formación de nanopartículas.

Sin embargo, al comparar los % de conversión de las reacciones llevadas a cabo mediante catálisis *asistida por microondas*, solo el acetato de paladio(II) y el ligante **93** generan un % de conversión similar a la del paladaciclo **99**, muy probablemente debido a que el tiempo necesario para formar el catalizar es mayor comparado con el acetato de paladio(II), reflejándose en los % de conversión.

Finalmente con los resultados mostrados en la Tabla 7 se realizó un grafica, relacionando el parámetro σ de Hammett⁵⁴ del sustituyente vs el porcentaje de conversión.

En la grafica se observa claramente el efecto del sustituyente en el bromobenceno, ya que los porcentajes de conversión siguen una tendencia, debido a que sustituyentes electro-atractores hacen más débil el enlace C-Br generando un halogenuro de arilo mas reactivo y al contrario, cuando los sustituyentes son electro-donadores hacen menos reactivo a este enlace.

⁵⁴ H. H. Jaffé. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191.

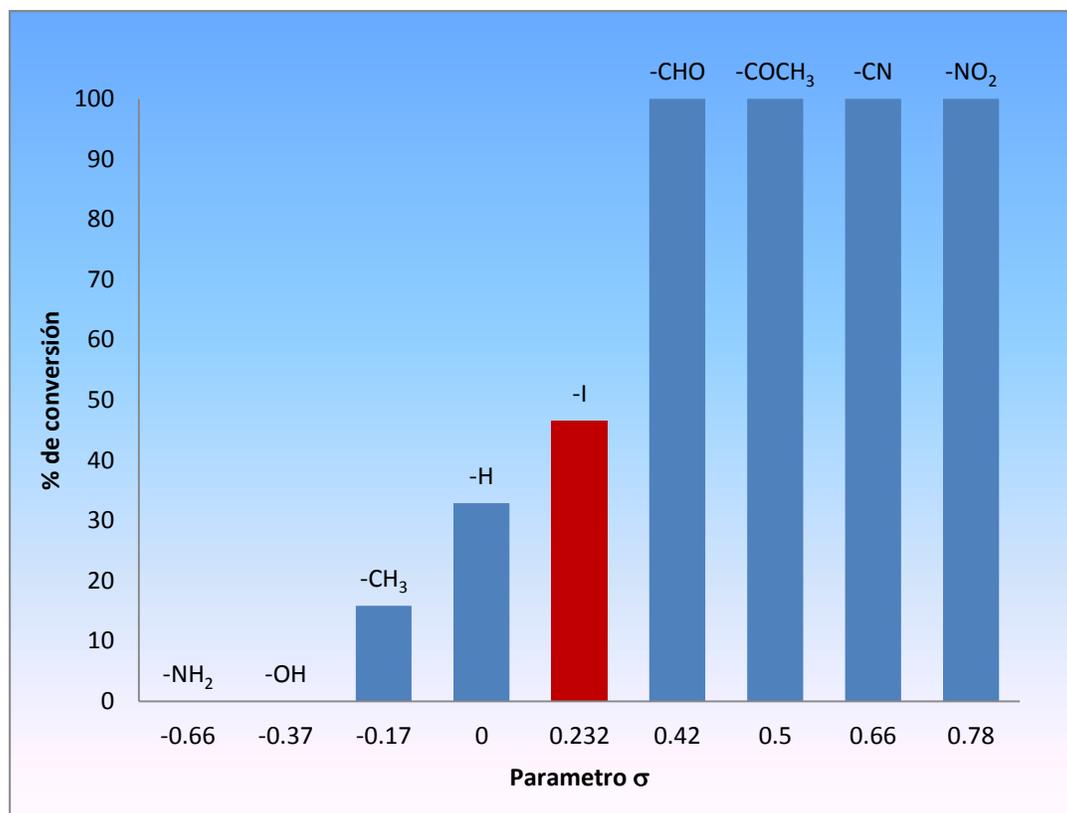


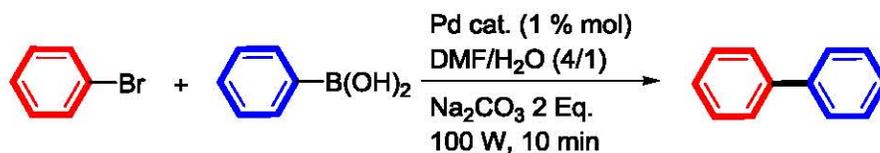
Figura 34. Porcentaje de conversión vs el parámetro σ de Hammett en la reacción Suzuki-Miyaura.

Por otra parte para poder proponer un posible mecanismo de la reacción de Suzuki-Miyaura, primero se realizaron los siguientes experimentos tres métodos convencionales los cuales fueron: gota de Hg, el método de filtración con zeolita y finalmente un estudio cinético, esperando que estos métodos discriminaran entre una catálisis heterogénea y homogénea así como dar información a cerca del verdadero catalizador dentro del sistema de reacción.⁵⁵

⁵⁵ J. A. Widegren; R. G. Finke. *J. Mol. Catal A: Chem.* **2003**, 198, 317.

4. Evaluación catalítica

Tabla 9. Resultados de % de conversión utilizando Hg como amalgamador de nanopartículas de Pd.



	Catalizador	% Conversión
1	<p style="text-align: center;">99</p>	38.7 ^a
		34.5 ^b
		37.9 ^a
2	Ligante 93 /Pd(OAc) ₂	32.4 ^b

^a Catálisis llevado a cabo sin Hg. ^b Catálisis llevado a cabo con 800 Eq. De Hg. Todas las reacciones fueron realizadas con 0.636 mmol de ácido fenilbóronico, 0.636 mmol de bromobenceno, 1% mol de catalizador y 1.27 mmol de carbonato de sodio como base.

Los resultados obtenidos de estos estudios (Tabla 9) no muestran una gran diferencia entre los % de conversión, por lo que se puede considerar que el tipo de catálisis que se lleva a cabo es homogénea, siendo aun, un poco anticipada esta conclusión, pero que será confirmada por los siguientes estudios.

El estudio realizado al filtrar el crudo de reacción en zeolita y separarlas en la fase sólida y fase líquida, nos da la ventaja de poder eliminar nanopartículas dentro del de la fase líquida. Y nos permite realizar estudios de la reactividad de la fase sólida y fase líquida, en este estudio con ambas fases se realizó un nuevo ciclo catalítico, donde el sistema de reacción hecho con la fase sólida mostro un %

4. Evaluación catalítica _____

de conversión completamente despreciable, por otro lado la fase líquida presentaba un % de conversión a bifenilo de 37.8 %.

Este método incluso permitió conocer la actividad del catalizador con cada ciclo, mostrando que el catalizador no se ve afectado significativamente por el sistema de catalítico, los % de conversión son mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 10. Porcentaje de conversión de acuerdo a número de ciclos.

Numero de ciclos	% Conversión
1	37.8 ^a
	39.7 ^b
2	36.7 ^a
	35.6 ^b
3	35.2 ^a
	34.5 ^b

^a Porcentaje de conversión fue obtenido por CG-MS de la reacción catalítica como catalizador el paladaciclo **99**. ^b Porcentaje de conversión fue obtenido por CG-MS de la reacción catalítica donde se utilizo el ligante **93** y acetato de paladio(II) como catalizador.

Finalmente el estudio cinético no mostro ningún tiempo de inducción aun en la reacción catalítica donde el catalizador es formado *in situ*, aunque en esta si se observa una menor conversión comparada con la reacción donde se uso el paladaciclo **99**, siendo este comportamiento esperado ya que no hay suficientes

4. Evaluación catalítica

especies de paladio activas, dentro del sistema de reacción debido a que estas tienen que formarse dentro de este.

Sin embargo, en la reacción catalítica promovida por el paladaciclo **99**, presenta una conversión muy alta desde el primer minuto lo cual nos indica que muy probablemente el catalizador sea el mismo paladaciclo.

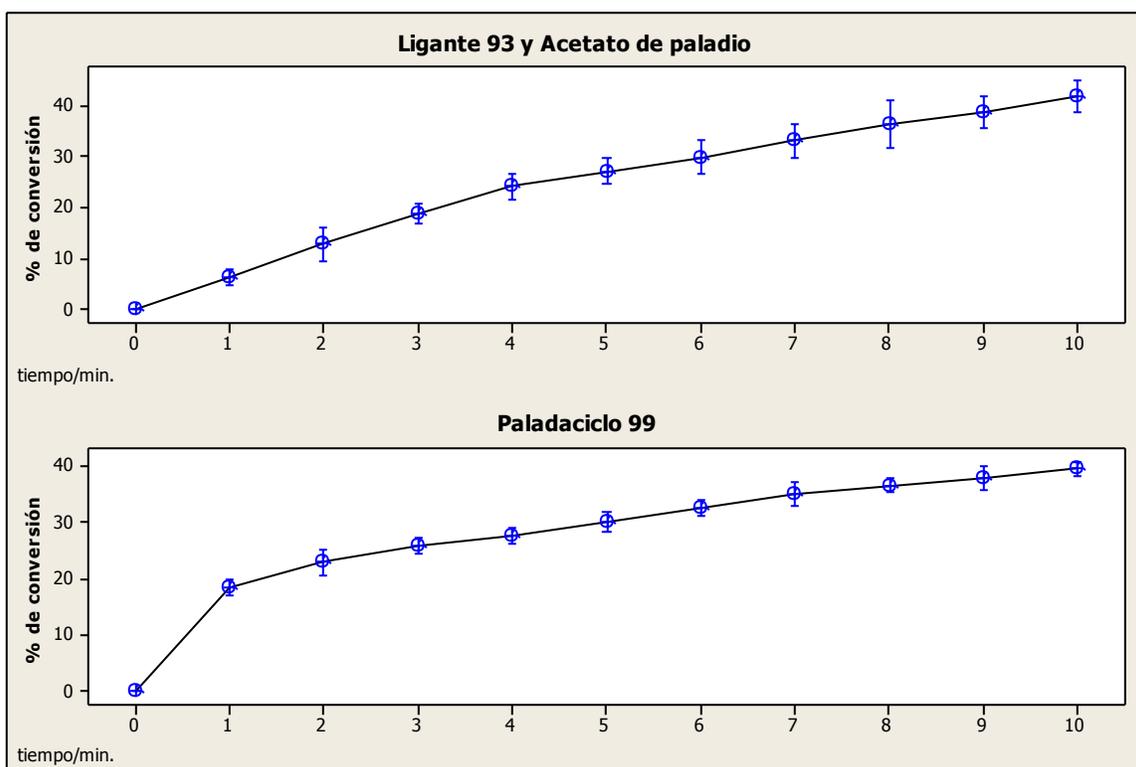
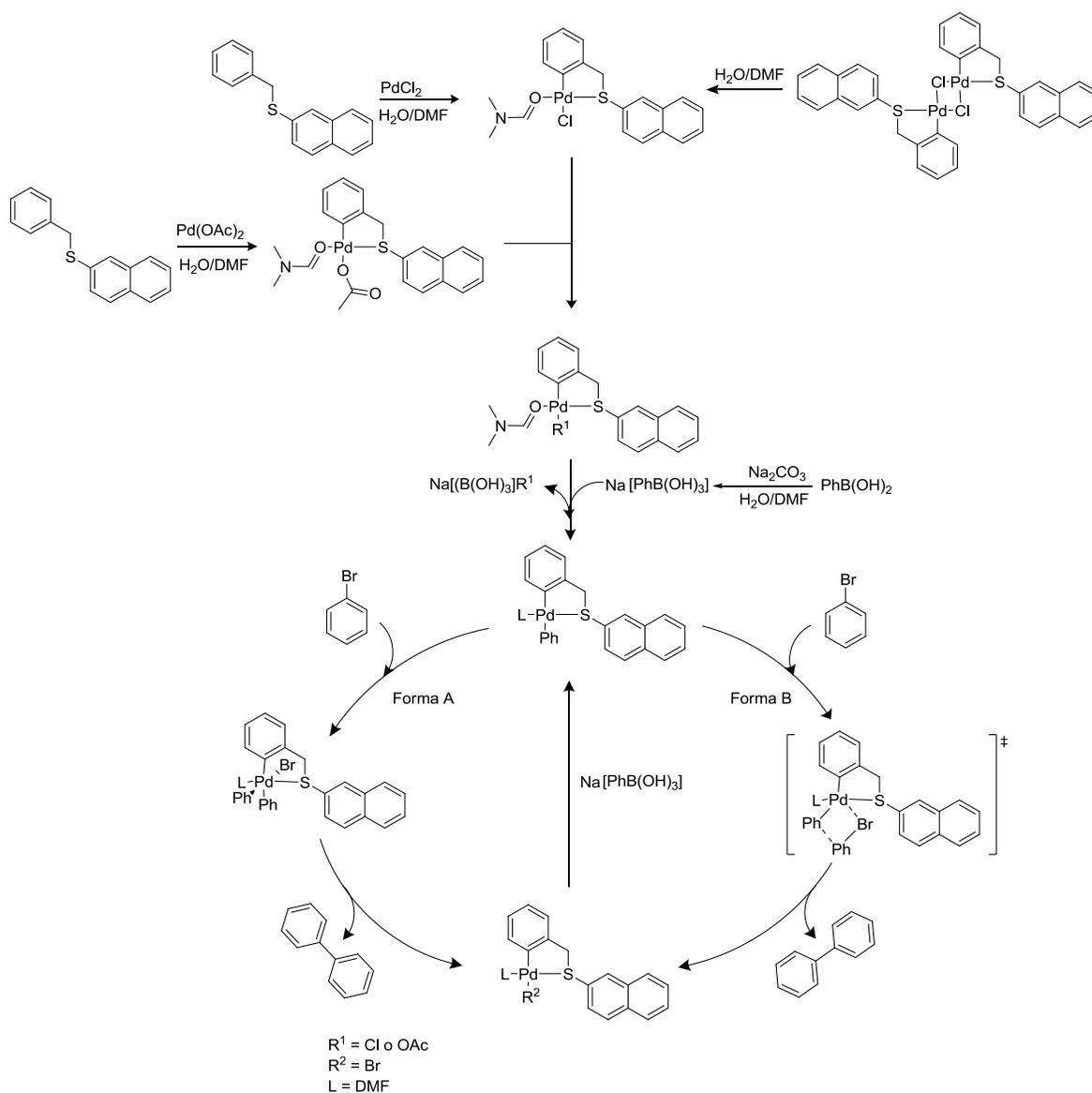


Figura 35. Graficas de Conversión vs tiempo, de la reacción de Suzuki-Miyaura donde la primera grafica es utilizando como catalizador el ligante **93** y acetato de paladio(II) como fuente paladio, la segunda grafica es utilizado el paladaciclo **99**.

De acuerdo con los experimentos antes realizados y conforme a la literatura, se puede hacer una propuesta del mecanismo del ciclo catalítico, el cual es mostrado en el Esquema 24, el cual también muestra las posibles reacciones llevadas a cabo dentro del sistema de reacción. La reacción de izquierda muestra la formación del paladaciclo con acetato de paladio(II) y cloruro de paladio(II) (*in situ*)

4. Evaluación catalítica

y a la derecha se muestra la disociación del paladaciclo **99**, los complejos antes de entrar al ciclo catalítico obtienen una molécula de DMF como ligante.



Esquema 24. Propuesta del mecanismo para la reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por el ligante **93**/ PdCl_2 , **93**/ Pd(OAc)_2 y el paladaciclo **99**.⁵⁶

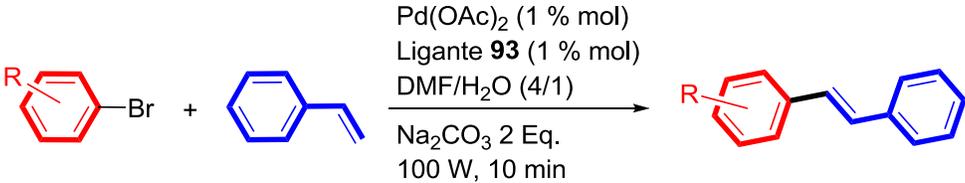
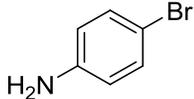
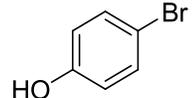
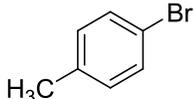
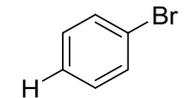
⁵⁶ R. Gerber, O. Blacque and C. M. Frech. *Chem. Cat. Chem.* **2009**, *1*, 393.

4. Evaluación catalítica

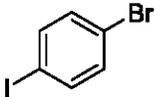
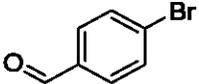
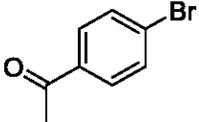
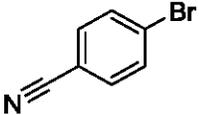
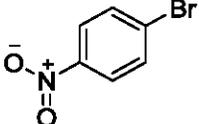
4.2. Análisis de actividad catalítica en la reacción de Mizoroki-Heck

En la reacción de Mizoroki-Heck se utilizó la misma metodología utilizada en la reacción de Suzuki-Miyaura, donde el primer paso fue la determinación de las condiciones óptimas, seguida por el estudio variando el ligante y posteriormente el tipo de base. Finalmente se realizó el estudio del efecto de sustituyentes en el bromobenceno en la posición *-para*. Los resultados obtenidos de este estudio son mostrados en la Tabla 11 y la Figura 36.

Tabla 11. Resultados del % de conversión basados en los halogenuros de arilo sustituidos en la reacción de Mizoroki-Heck.

Halogenuro de arilo	% Conversión (- <i>trans</i>)	TON	TOF
			
1 	0	0	0
2 	0	0	0
3 	3.3	3.3	19.8
4 	25.9	25.9	155.4

4. Evaluación catalítica

5		38.7	38.7	232.2
6		62.5	62.5	375.1
7		55.1	55.1	330.7
8		61.8	61.8	370.9
9		63.8	63.8	382.9

Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante análisis de CG-MS. TON definido como el número de moles de producto entre el número de moles de catalizador. TOF definido como el TON entre el tiempo en h.

Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica variando sustituyentes en la posición *-para* (Figura 36) del bromuro muestran al igual que la Figura 34 un efecto en el % de conversión debido al efecto electro-donador y electro-atractor del sustituyente. Estos resultados muestran además la relación que hay con el parámetro σ de Hammett.

Por otro lado al realizar la comparación del % de conversión del ligante **93** y la diferentes fuentes de Pd(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 y $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$) con el paladaciclo **99**, solo el ligante **93** con acetato de paladio(II) produce un % de conversión similar al paladaciclo.

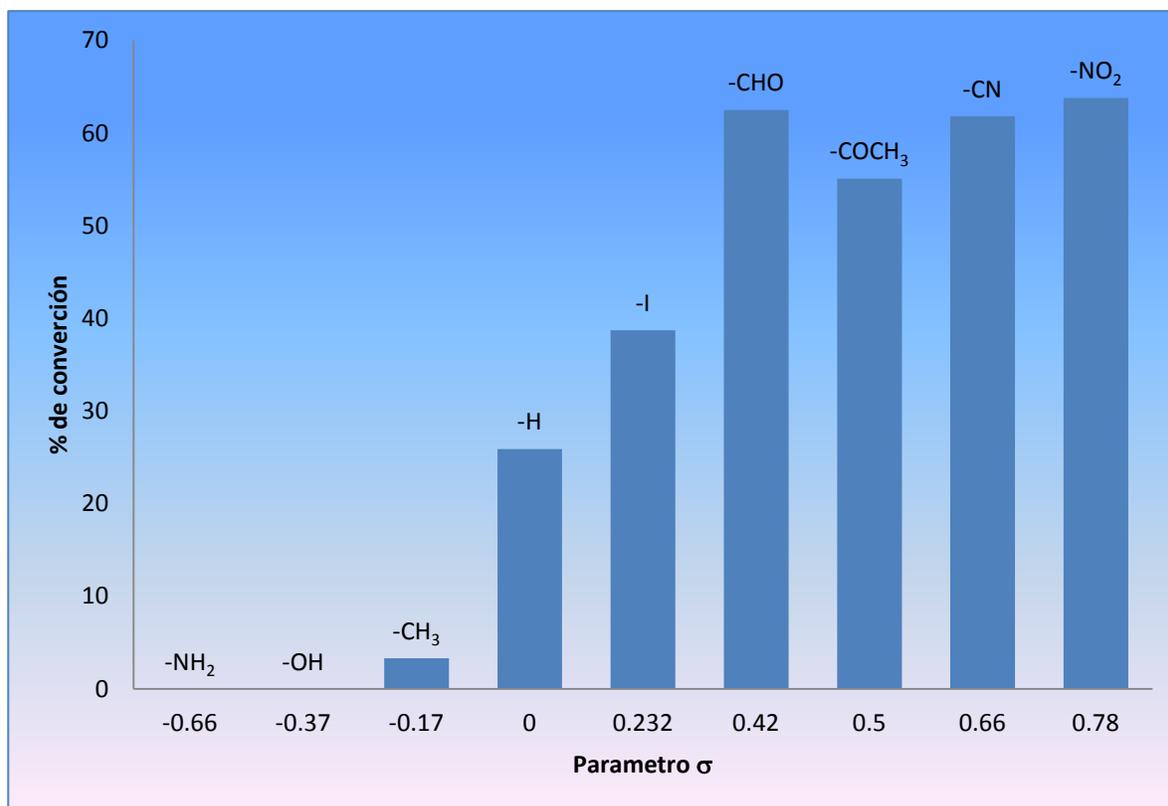


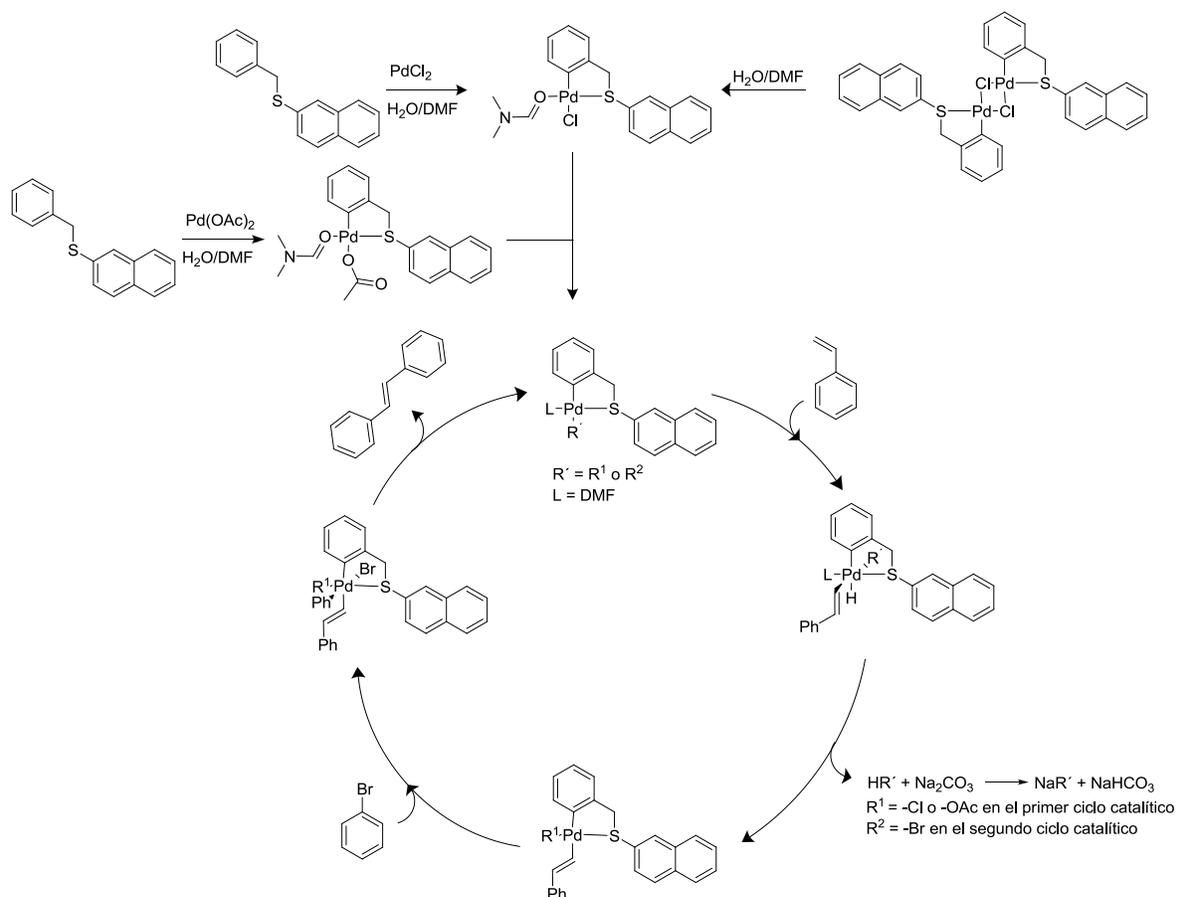
Figura 36. Porcentaje de la conversión vs al parámetro σ de Hammett en reacción Mizoroki-Heck

Los demás resultados obtenidos de la evaluación catalítica en la reacción de Mizoroki-Heck pueden ser consultados en la sección de anexos.

Para poder proponer un posible mecanismo de reacción fue necesario llevar a cabo una serie de experimentos al igual que en la reacción de Suzuki-Miyaura, obteniéndose resultados muy similares. Ya que, la reacción no se vio afectada significativamente por la presencia de Hg, y la actividad catalítica solo se presentaba en la fase líquida des pues de la filtración. Finalmente el estudio cinético realizado no mostro ningún tiempo de inducción.

El Esquema 25 se hace una propuesta del posible mecanismo y de las reacciones que se llevan a cabo dentro del sistema de reacción así como del ciclo catalítico.

4. Evaluación catalítica



Esquema 25. Propuesta del mecanismo para la reacción de Mizoroki-Heck catalizada por el ligante **93**/ PdCl_2 , ligante **93**/ Pd(OAc)_2 y el paladaciclo **99**.⁵⁷

⁵⁷ M. E. van der Boom and D. Milstein. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759.

5. Conclusiones

6. Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó una serie de ligantes basados en 2-mercaptonaftaleno y la aplicación de estos en la obtención de complejos de Pd(II) fue exitosa bajo las condiciones de reacción empleadas.

Los complejos **102**, **103** y **104** fueron muy poco solubles dificultando su caracterización.

En la evaluación catalítica se concluye que el tipo de catálisis llevada a cabo, es del tipo homogénea y la reacción no presenta tiempos de inducción, por lo que muy probablemente el catalizador se al complejo de paladio empleado o su formación de este de manera *in situ*.

Finalmente el mejor ligante para la promover acoplamiento cruzados de C-C del tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck, es el ligante **93**, bajo las condiciones de reacción empleadas, debido probablemente al menor impedimento estérico de este, así como la mayor solubilidad en el medio de reacción.

6. Desarrollo experimental

6. Desarrollo experimental

Las características de los equipos utilizados para realizar la caracterización de los compuestos sintetizados son las siguientes: los puntos de fusión se determinaron en un aparato MEL-TEMP en un tubo capilar abierto. Los análisis cristalográficos de Rayos X se hicieron en un difractómetro Bruker P4. Los espectros de masas FAB⁺ se registraron en un espectrómetro JEOL JMS AX505HA. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C se llevaron en un Equipo Jeol 300 MHz. En CDCl₃ utilizando TMS como referencia interna, los desplazamientos químicos (δ) se expresaron en partes por millón (ppm). Para indicar la multiplicidad de las señales de un espectro de RMN de ¹H, se utilizaron las abreviaturas: (s) simple, (d) doble, (t) triple, (m) múltiple, (a) señal ancha, los espectros de IR fueron adquiridos mediante un Espectrofotómetro FT.IR Magna 700 en pastilla y los espectros de UV-vis fueron adquiridos mediante el Espectrofotómetro de Shimadzu UV 160 U.

Las reacciones de catálisis fueron realizadas en un reactor CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer.

6.1. Técnica general para cuantificación del producto de catálisis

La cuantificación del % de conversión de producto fue llevada a cabo de manera indirecta al cuantificar la cantidad de bromuro de arilo residual al tiempo de reacción utilizado.

El primer paso para llevar a cabo esta cuantificación fue, realizar la mezcla de catálisis y tomar 0.2 mL de la mezcla y aforar a 1 mL con acetona y leer en el cromatografo de gases-masas, el segundo paso fue realizar la catálisis y después tomar 0.2 mL del crudo y aforar nuevamente a 1 mL con acetona y leer.

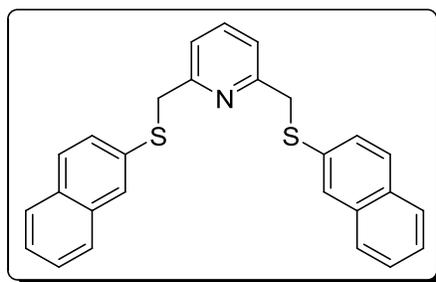
Con las áreas de los picos de ambas lecturas, simplemente se realizo una relación para obtener la cantidad residual del bromuro de arilo.

6.2. Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes empleados fueron los siguientes: 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benceno, 1,3-bis(bromometil)benceno, bromuro de bencilo, 2-(bromometil)piridina, 2,6-bis(bromometil)piridina, 2,6-bis(clorocarbonil)piridina, 2-mercaptonaftaleno, cloruro de paladio(II), acetato de paladio(II), tetracloropaladato(II) de sodio, hidruro de sodio, acetonitrilo, dimetilformamida. Todos estos reactivos y disolventes fueron obtenidos de Sigma Aldrich y usados como se recibieron.

Acetona, diclometano, etanol, hexano, metanol, tetrahidrofurano, fueron obtenidos grado industrial y fueron purificados, secados y destilados de acuerdo a las técnicas descritas en la bibliografía⁵⁸.

6.3. Síntesis de 2,6-bis[(naftalen-2-tio)metil]piridina (96)



96

Se colocaron 605 mg (3.77 mmol) de 2-mercaptonaftaleno en 50 mL de THF y posteriormente se agrego 90.5 mg (3.77 mmol) de hidruro de sodio y se mantuvo en agitación por 20 min, finalmente se agrego 500 mg (1.885 mmol) de 2,6-bis(bromometil)piridina y la mezcla de reacción se dejo reaccionar por 2 hrs en

⁵⁸ Perrin, D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press: 3^a Ed.; 1998.

6. Desarrollo experimental

constante agitación. El avance de reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. El compuesto fue purificado por cromatografía en columna (silica 230-700) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 90/10, obteniéndose el ligante **96** como un polvo blanco con un rendimiento del 92%.

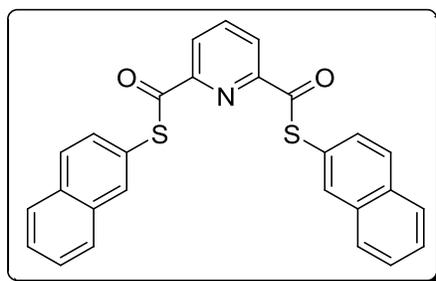
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 4.33 (s, 4H, CH_2), 7.11 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz, Py.), 7.30-7.36 (m, 6H, Naf.), 7.41 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz Py.), 7.56-7.61 (m, 4H, Naf.), 7.66-7.68 (m, 4H, Naf.).

RMN de ^{13}C (^1H) (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C, ppm) δ_{C} : 39.1 (CH_2), 121.9 (Py.), 125.9 (Naf.), 126.7 (Naf), 127.3 (Naf.), 127.5 (Naf.), 127.6 (Naf.), 127.9 (Naf.), 128.5 (Naf.), 131.9 (Naf_{ipso}.), 132.6 (Naf_{ipso}.), 133.6 (Py.), 138.5 (Naf_{ipso}.), 156.7 (Py_{ipso}.).

IR (KBr, Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 410, 476, 513, 553, 573, 601, 616, 631, 706, 736, 752, 767, 813, 850, 864, 896, 941, 960, 994, 960, 995, 1011, 1071, 1130, 1170, 1195, 1208 1270, 1338, 1379, 1427, 1455, 1496, 1587, 1622, 1711, 1908, 1954, 2927, 3009, 3051.

UV/vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm): 218, 250. **IE $^+$ (m/z):** $[\text{M}]^+$ 423, $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S}]^+$ 264, $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NS}]^+$ 159, $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_2]^+$ 115, $[\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}_2]^+$ 104. **Punto de fusión (°C):** 84-86. **Análisis elemental:** Experimental N (3.50 %), C (75.70 %), H (5.08 %). Teórico N (3.31 %), C (76.56 %), H (5.00 %).

6.4. Síntesis de 2,6-bis(carbotioato)piridina-S,S-di(2-naftil) (97)



97

6. Desarrollo experimental

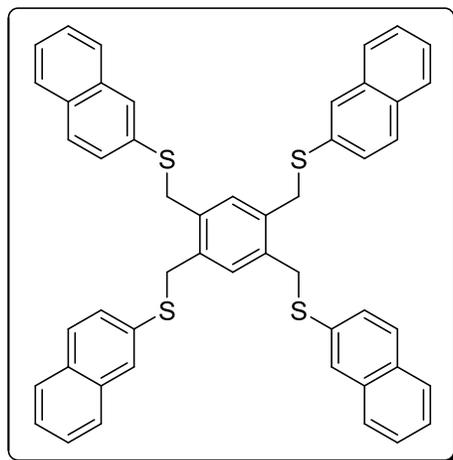
Primero fueron colocados 605 mg (3.77 mmol) de 2-mercaptonaftaleno en 50 mL de THF y después se agregaron 90.5 mg (3.77 mmol) de hidruro de sodio y mantuvo en agitación por 20 min después posteriormente de colocaron 769 mg (1.885 mmol) de 2,6-di(clorocarbonil)piridina y se dejó la mezcla de reacción reaccionar por 2 hrs en agitación. La mezcla de reacción fue monitoreada la mezcla de reacción por cromatografía en capa fina. El compuesto fue purificado por cromatografía en columna (silica 230-700) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 90/10, obteniéndose el ligante **97** como un polvo blanco con un rendimiento del 92 %.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 7.44-7.51 (m, 4H, Naf.), 7.65 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, Naf.), 7.79-7.84 (m, 4H, Naf.), 7.87 (d, 2H, $J = 7.87$ Hz, Naf.), 7.99 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, Py.), 8.05 (s, 2H, Naf.), 8.12 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz, Py.).

RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C, ppm) δ_{C} : 124.5 (Py), 125.2 (Naf), 126.6 (Naf), 127.2 (Naf_{*ipso*}), 127.9 (Naf), 128.0 (Naf), 128.9 (Naf), 131.2 (Naf), 133.5 (Naf_{*ipso*}), 133.7 (Naf_{*ipso*}), 134.9 (Naf), 139.2 (Py), 150.9 (Py_{*ipso*}), 191.4 (C=O).

IR (KBr, Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 418, 475, 511, 571, 602, 619, 641, 738, 753, 813, 860, 894, 941, 963, 996, 1013, 1077, 1132, 1201, 1240, 1268, 1347, 1430, 1453, 1497, 1584, 1623, 1680, 2926, 3052.

UV/vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm): 232, 278. **IE $^+$ (m/z):** $[\text{M}]^+$ 451, $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S}]^+$ 292, $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_7\text{OS}]^+$ 264, $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$ 115. **Punto de fusión (°C):** 168-170. **Análisis elemental:** Experimental N (3.15 %), C (72.01 %), H (3.74 %). Teórico N (3.10 %), C (71.82 %), H (3.79 %).

6.5. Síntesis de 1,2,4,5-tetrakis[(naftil-2-tio)metil]benceno (98)**98**

Se colocaron 1.21 g de 2-mercaptonaftaleno (7.54 mmol) en 50 mL de THF, posteriormente se agregaron 181 mg (7.54 mmol) de hidruro de sodio y se mantuvo esta mezcla en agitación por 40 min después se agrego 848 mg (1.88 mmol) de 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benceno y finalmente se dejo la mezcla de reacción reaccionar por 2 hrs en agitación constante. El avance de la reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina. El compuesto fue purificado en columna (silica 230-700) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 95/5, obteniéndose el ligante **98** como un polvo blanco con un rendimiento del 91 %.

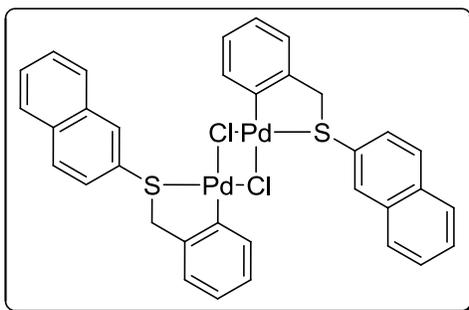
RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 4.10 (s, 8H, CH_2), 7.01 (s, 2H, Ar), 7.21 (d, 4H, $J = 8.7$ Hz, Naf.), 7.34-7.38 (m, 8H, Naf.), 7.55-760 (m, 12H, Naf.), 7.67-7.70 (m, 4H, Naf.).

RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C, ppm) δ_{C} : 36.9 (CH_2), 126.6 (Naf.), 127.2 (Naf.), 128.0 (Naf.), 128.4 (Naf.), 128.8 (Naf.), 129.1 (Naf.), 129.2 (Naf.), 132.7 (Naf._{ipso}), 133.6 (Ar._{ipso}), 134.2 (Naf._{ipso}), 134.4 (Naf._{ipso}), 135.72 (Ar),

IR (KBr, Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 436, 471, 516, 596, 634, 695, 723, 802, 851, 896, 958, 1016, 1073, 1109, 1172, 1262, 1375, 1466, 1496, 1581, 1620, 1733, 2848, 2916.

UV/vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm): 224. **FAB⁺ (m/z):** $[\text{M}]^+$ 766. **Punto de fusión (°C):** 178-180. **Análisis elemental:** Experimental C (77.90 %), H (5.03 %). Teórico C (78.29 %), H (4.99 %).

6.6. Síntesis de $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Ph-2-(CH}_2\text{SNaf)}\}]$ (**99**)



99

Se disolvió 103.6 mg (0.4 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en 100 mL de acetonitrilo y posteriormente fue agregado 100 mg (0.4 mmol) del compuesto **93** con 39.3 mg (0.48 mmol) de acetato de sodio la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 80°C por 3 días, siendo monitoreado el avance de la reacción por cromatografía de capa fina. El compuesto fue purificado por cromatografía en columna (silica 230-400) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7/3, el compuesto **99** fue obtenido como un sólido rojo con un rendimiento del 70%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 4.19 (s, 2H, CH_2), 4.51 (s, 2H, CH_2), 6.81-6.93 (m, 6H, Ar.), 7.23 (s, 2H, Ar.), 7.38-7.52 (m, 4H, Naf.), 7.66-7.88 (m, 8H, Naf.), 8.26 (s, 2H, Naf.).

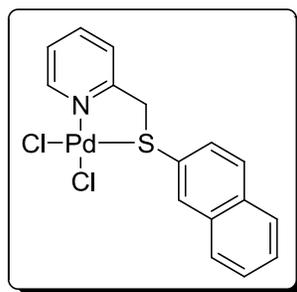
RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C, ppm), δ_{H} : 50.9 (CH_2), 123.2 (Naf.), 125.3 (Naf.), 126.2 (Naf.), 127.2 (Naf.), 127.8 (Naf.), 128.3 (Ar.), 128.4 (Ar.), 128.6 (Naf.), 129.7 (Naf.), 132.2 (Naf.), 133.0 (Naf_{ipso}), 133.6 (Naf_{ipso}), 135.8 (Naf.), 147.1 (Naf_{ipso}), 148.5 (Ar_{ipso}). 171.2 (Ar_{ipso}).

6. Desarrollo experimental

IR (KBr, Pastilla, ν_{\max} , cm^{-1}): 428, 475, 511, 574, 634, 739, 811, 861, 893, 941, 963, 1019, 1042, 1072, 1104, 1129, 1154, 1193, 1225, 1266, 1344, 1380, 1432, 1446, 1499, 1571, 1718, 2850, 2918, 3043.

UV/vis (CHCl_3 , λ_{\max} , nm): 236, 332, 358. **ESI⁺ (m/z):** $[\text{M}+\text{H}]^+$ 784, $[\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{PdCl}_2\text{S}+\text{H}]^+$ 356. **Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$):** 140-141. **Análisis elemental:** Experimental C (53.10 %), H (3.9 %). Teórico C (52.19 %), H (3.35 %).

6.7. Síntesis de $[\text{PdCl}_2\{\text{Py}-2-(\text{CH}_2\text{SNaf})\}]$ (**100**)



100

Se disolvieron 103.1 mg (0.398 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en 100 mL de diclorometano y después se colocaron 100 mg (0.398 mmol) del compuesto **94** finalmente se dejó reaccionar la mezcla de reacción en agitación constante a temperatura ambiente por 2 hrs, la reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina. El compuesto fue filtrado y lavado con 7/3 de hexano/diclorometano, el compuesto **100** se obtuvo como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 97%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz, 25 $^{\circ}\text{C}$, ppm) δ_{H} : 4.73 (d, 1H, $J = 15$ Hz, CH_2 .), 5.13 (d, 1H, $J = 18$ Hz, CH_2 .), 7.39-7.43 (m, 1H, Py.), 7.47-7.56 (m, 2H, Naf.), 7.64 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, Py), 7.75-7.85 (m, 4H, Naf.), 7.88-7.94 (m, 1H, Py), 8.33 (s, 1H, Naf.), 9.24 (d, 1H, $J = 6$ Hz, Py.).

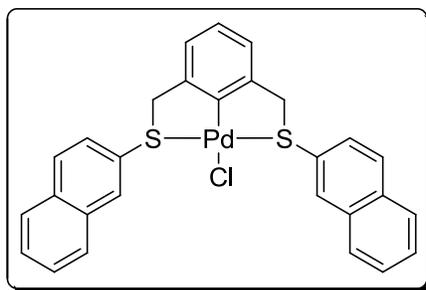
6. Desarrollo experimental

RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , DMSO , 75 MHz, 25 °C, ppm) δ_c : 45.6 (CH_2), 123.5 (Naf.), 124 (Naf.), 125.6 (Naf_{ipso}), 125.9 (Py.), 127.2 (Naf.), 127.4 (Naf.), 127.5 (Naf.), 127.7 (Naf.), 129.5 (Py.), 130.4 (Py.), 132.4 (Naf_{ipso}), 132.9 (Naf_{ipso}), 139.7 (Naf.), 151.6 (Py.), 162.0 (Py_{ipso}).

IR (KBr, Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 429, 471, 507, 605, 630, 656, 703, 742, 778, 809, 853, 892, 919, 941, 981, 1030, 1061, 1112, 1132, 1161, 1200, 1238, 1276, 1314, 1349, 1400, 1437, 1476, 1497, 1585, 1605, 2902, 2972, 3052, 3090.

UV/vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm): 234. **ESI $^+$ (m/z):** $[\text{M}+\text{K}]^+$ 468, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 392, $[\text{M}-\text{HPdCl}_2]^+$ 250. **Punto de descomposición (°C):** 220. **Análisis elemental:** Experimental N (4.17 %), C (43.93 %), H (3.96 %). Teórico N (3.27 %), C (44.83 %), H (3.06 %)

6.8. Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{Ph}-2,6-(\text{CH}_2\text{SNaf})\}]$ (**101**)



101

Se disolvió 61.3 mg (0.236 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en 100 mL de acetonitrilo, posteriormente se colocaron 100 mg (0.236 mmol) del compuesto **95** con 23.2 mg (0.283 mmol) de acetato de sodio, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 80°C por 3 días, el avance de la reacción fue monitoreado por cromatografía de capa fina. El compuesto fue purificado por cromatografía en columna (silica 230-400) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7/3, el compuesto **101** se obtuvo como un sólido amarillo con un rendimiento del 70%.

6. Desarrollo experimental

capa fina. El compuesto fue filtrado y lavado con 7/3 hexano/diclorometano obteniéndose el compuesto **102** como un sólido naranja un rendimiento del 93%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , DMSO-d_6 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 5.44 (s, 4H, CH_2), 7.52-7.62 (m, 4H, Naf.), 7.78-7.93 (m, 10H y Py, Naf.), 8.09 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, Py.), 8.40 (s, 2H, Naf.).

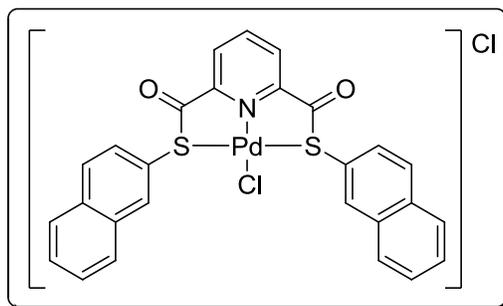
RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , DMSO-d_6 , 75 MHz, 25 °C, ppm) δ_{C} : 54.5 (CH_2), 128.4 (Py.), 130.8 (Naf.), 131.3 (Naf.), 132.7 (Naf.), 132.8 (Naf.), 133.1 (Naf.), 133.4 (Naf._{ipso}), 135.2 (Naf._{ipso}), 135.6 (Naf._{ipso}), 137.9 (Naf.), 138.3 (Naf.), 145.9 (Py.), 167.6 (Py._{ipso}).

IR (KBr, Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 448, 472, 603, 631, 682, 737, 810, 851, 887, 942, 1132, 1169, 1194, 1374, 1397, 1465, 1499, 1592, 2882, 2950, 3051, 3075.

UV/vis (nm): 232. **ESI $^+$ (m/z):** $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 565. **Punto de descomposición (°C):** 200.

Análisis elemental: Experimental N (2.37 %), C (56.35 %), H (3.65 %). Teórico N (2.17 %), C (55.86 %), H (4.53%).

6.10. Síntesis de cloruro de $[\text{PdCl}\{\text{Py-2,6}-(\text{COSNaf})\}]\text{Cl}$ (**103**)



103

Fueron primero disueltos 57.4 mg (0.221mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en 100 mL de diclorometano posteriormente se agrego 100 mg (0.221 mmol) del compuesto **97** y por último se mantuvo la mezcla de reacción en agitación constante a

6. Desarrollo experimental

temperatura ambiente por 2 hrs, el avance de la reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina. El compuesto fue filtrado y lavado con diclorometano obteniéndose el compuesto **103** como un sólido de color rojo con un rendimiento del 87%.

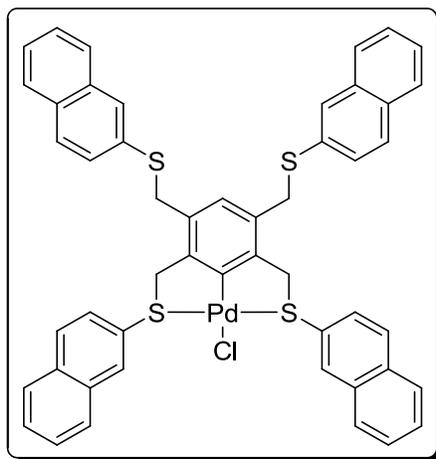
RMN de ^1H (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 8.34 (m, 4H, Naf.), 8.39 (s, 1H, Naf.), 8.44 (s, 1H, Py. y 7H Naf.), 8.46 (s, 2H, Naf.), 8.47 (s, 2H, Py.).

IR (Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 432, 465, 502, 622, 732, 801, 851, 889, 940, 1016, 1068, 1127, 1150, 1227, 1264, 1338, 1426, 1495, 1580, 3048.

UV/vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm): 232, 273. **ESI $^+$ (m/z):** $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 709, $[\text{M}-\text{PdCl}_2+\text{H}]^+$ 451.

Punto de descomposición (°C): 200. **Análisis elemental:** Experimental N (2.29 %), C (53.89 %), H (2.79). Teórico N (2.08 %), C (53.54b%), H (3.74 %).

6.11. Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{Ph}-2,3,5,6-(\text{CH}_2\text{SNaf})\}]$ (**104**)



104

Se colocaron 67.5 mg (0.269 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en 100 mL de acetonitrilo posteriormente se agrego 200 mg (0.260 mmol) del compuesto **98** con 25.6 mg (0.312 mmol) de acetato de sodio, la mezcla de reacción se dejo en agitación a 80°C por 5 días, la reacción fue monitoreada por cromatografía de

6. Desarrollo experimental

capa fina. El compuesto fue purificado por cromatografía en columna (silica 230-400) usando como eluyente hexano/acetato de etilo 7/3, el compuesto **104** fue obtenido como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 80%.

RMN de ^1H (CDCl_3 , DMSO-d_6 , 300 MHz, 25 °C, ppm) δ_{H} : 3.43 (s, 4H, CH_2), 4.65 (señal ancha, 4H, CH_2), 6.84 (s, 1H, Ar), 7.02-8.32 (m, 28H, Naf.).

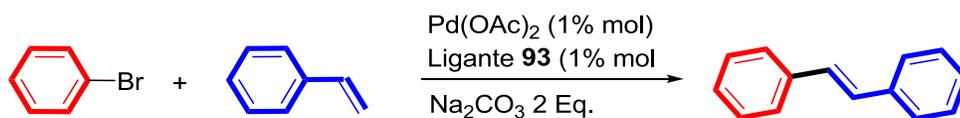
IR (KBr, Pastilla, ν_{max} , cm^{-1}): 473., 631, 742, 811, 850, 887, 942, 1132, 1165, 1195, 1373, 1398, 1427, 1464, 1500, 1588, 2880, 2946, 2970, 3052.

UV/vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm): 231, 446, 457, 468. **MALDI-TOF (m/z):** $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 871, $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClIS}+\text{H}]^+$ 713, $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{PdClIS}+\text{H}]^+$ 607. **Punto de descomposición (°C):** 200. **Análisis elemental:** Experimental C (66.97 %), H (4.02 %). Teórico C (66.14 %), H (4.11 %)

7. Anexos

Anexo 7.1. Tablas de evaluación catalítica de la reacción de Mizoroki-Heck

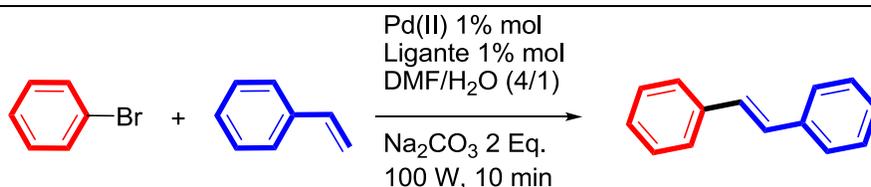
Pruebas realizadas para la obtención de condiciones óptimas en la reacción de Mizoroki-Heck.



Medio de reacción	75 W, 10 min, 100 °C	75 W, 15 min, 100 °C	100 W, 10 min, 100 °C	100 W, 15 min, 100 °C
1 Agua	58.9 ^a	76.8 ^a	47.8 ^a	58.7 ^a
2 DMF	13.5 ^b	14.2 ^b	18.7 ^b	22.3 ^b
3 Agua/DMF (1/1)	9.9 ^a	15.5 ^a	19.6 ^a	23.4 ^a
4 Agua/DMF (1/4)	16.7 ^b	19.8 ^b	29.1 ^b	31.6 ^b

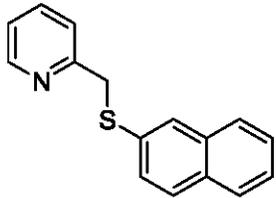
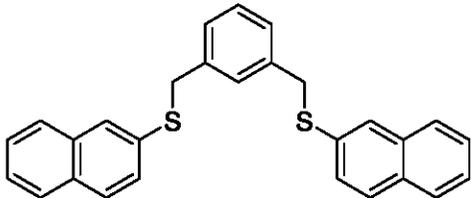
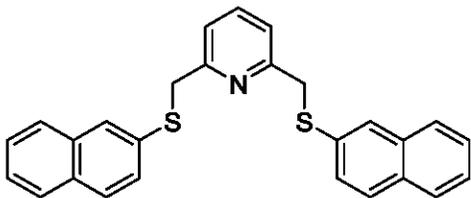
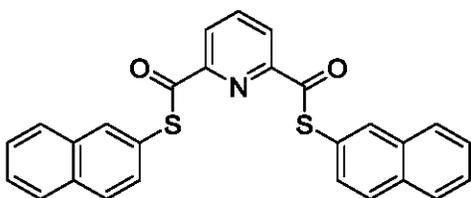
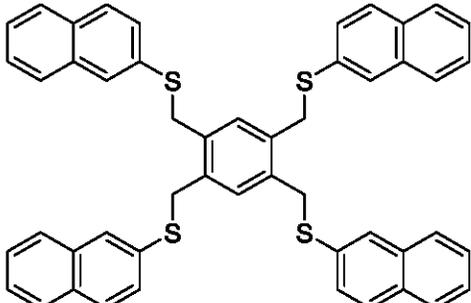
Todas las reacciones fueron realizadas con 0.636 mmol de estireno 0.636 mmol de bromobenceno, 1% mol de acetato de paladio, 6.36×10^{-3} mmol del ligante **93** y 1.27 mmol de carbonato de sodio como base. ^a Hubo formación de negro de paladio. ^b No hubo formación de negro de paladio. Todos los porcentajes están basados en cromatografía de gases acoplado a masas y todas las reacciones fueron realizadas por triplicado. Todos los % están basados en CG-MS y fueron realizadas por triplicado.

Actividad catalítica de los ligantes con diferentes fuentes de paladio.



Ligante	Pd(OAc) ₂	PdCl ₂	Na ₂ PdCl ₄
<p>1</p> <p>93</p>	28.5% -trans	13.4% -trans	6.8% -trans

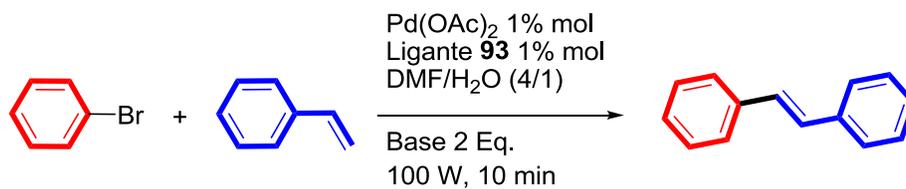
7. Anexos

2	 <p>94</p>	24.2% <i>-trans</i>	---	---
3	 <p>95</p>	0.65% <i>-cis</i> 0.45% <i>-trans</i>	12.8% <i>-trans</i>	1.8% <i>-trans</i>
4	 <p>96</p>	---	---	---
5	 <p>97</p>	---	---	---
6	 <p>98</p>	---	5.9% <i>-trans</i>	---

Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante el análisis en CG-MS

7. Anexos

Resultados de la evaluación catalítica utilizando diferentes bases en la reacción Mizoroki-Heck.

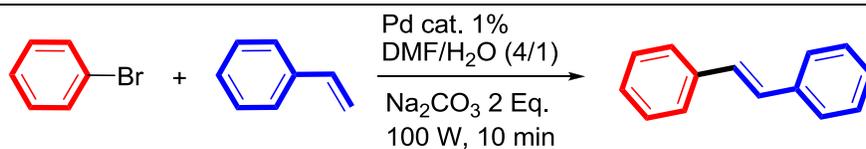


	Base	% Conversión
1	K ₂ CO ₃	7.8%
2	Na ₂ CO ₃	28.5%
3	Na ₃ PO ₄	9.7%
4	Li ₂ CO ₃	2.6%
5	Cs ₂ CO ₃	7.2%
6	SrCO ₃	6.4%
7	CaCO ₃	---
8	RbCO ₃	20.6%
9	NaOH	---
10	NEt ₃	---
11	DMAP	---

Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante el análisis en CG-MS.

7. Anexos

Resultados de actividad catalítica del ligante **93** y el paladaciclo **99**.

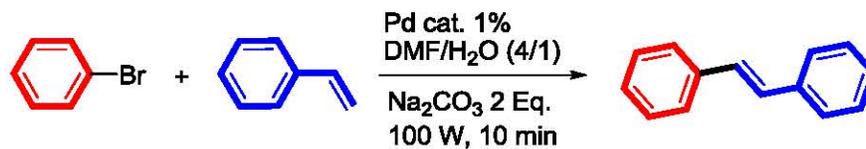


	Ligante ó Catalizador	% Conversión	TON	TOF
1	 99	24.2 %	24.2	145.2
	Ligante 93 /Pd(OAc) ₂	26.8 % ^a	26.8	160.8
2	Ligante 93 /PdCl ₂	14.2 % ^a	14.2	85.5
	Ligante 93 /Na ₂ [PdCl ₄]	7.3 % ^a	7.3	43.8

^a Se colocaron 1 equivalente del ligante **93** con respecto a la fuente de paladio(II), no hubo formación de negro de paladio. Todos los % de conversión fueron obtenidos mediante análisis de CG-MS. TON definido como el número de moles de producto entre el número de moles de catalizador. TOF definido como el TON entre el tiempo en h.

7. Anexos

Resultados de % de conversión utilizando Hg como amalgamador de nanopartículas de Pd.

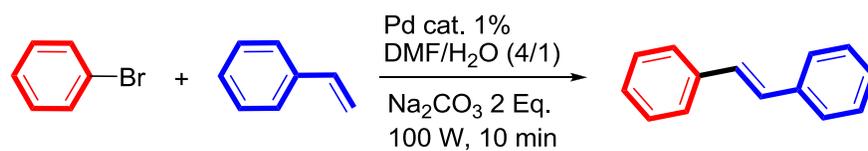


	Catalizador	% Conversión
1	<p style="text-align: center;">99</p>	<p>28.7^a</p> <p>24.5^b</p>
2	Ligante 93 /Pd(OAc) ₂	<p>27.9^a</p> <p>22.4^b</p>

^a Catálisis llevado a cabo sin Hg. ^b Catálisis llevado a cabo con 800 Eq. De Hg. Todas las reacciones fueron realizadas con 0.636 mmol de ácido fenilbórico, 0.636 mmol de bromobenceno, 1% mol de catalizador y 1.27 mmol de carbonato de sodio como base.

7. Anexos

Porcentaje de conversión de acuerdo a número de ciclos.

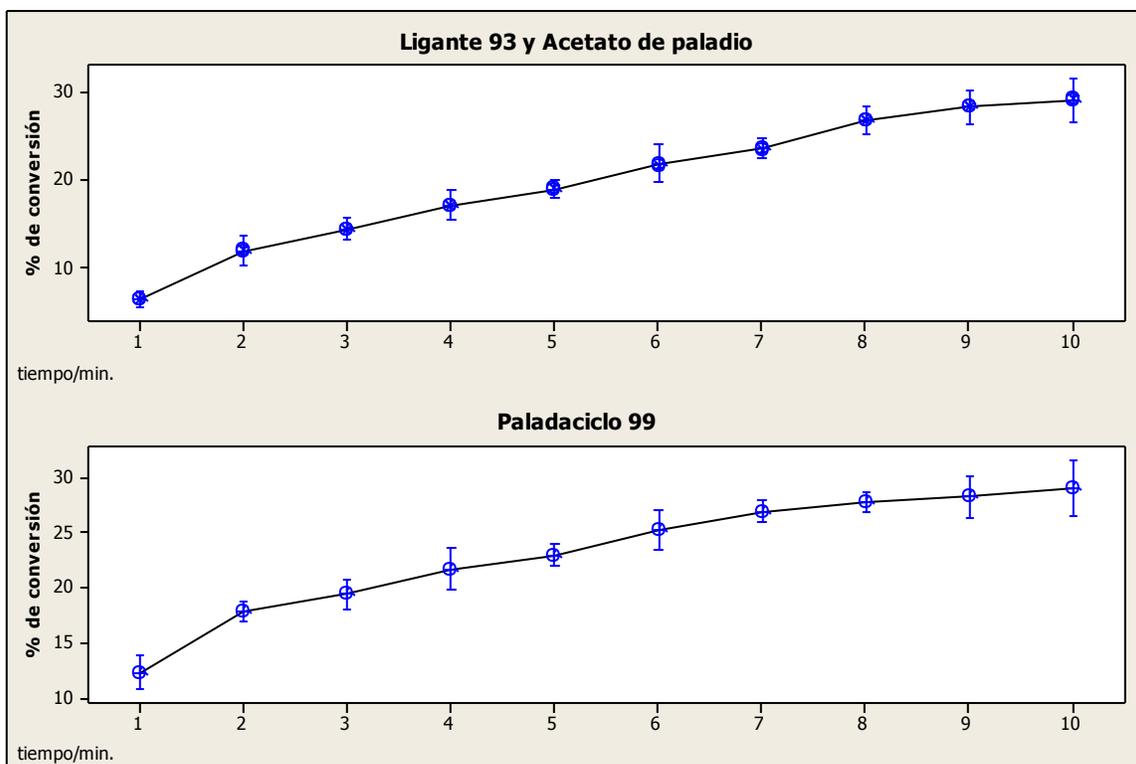


Numero de ciclos	% Conversión
1	27.8 ^a
	29.7 ^b
2	26.7 ^a
	25.6 ^b
3	25.2 ^a
	24.5 ^b

^a % de conversión obtenido utilizando la fase líquida de la reacción catalítica utilizando como catalizador el paladaciclo **99**.

^b % de conversión obtenido utilizando la fase líquida de la reacción de catalítica donde se utilizó el ligante **93** y acetato de paladio(II) como catalizador.

7. Anexos



Graficas de Conversión vs tiempo, de la reacción de Mizoroki-Heck donde la primera grafica es utilizando como catalizador el ligante **93** y acetato de paladio(II) como fuente paladio, la segunda grafica es utilizado el paladaciclo **99**.