



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS



**QUÍMICA
D.E.PG.**

**ALQUILACIÓN ALÍLICA ASIMÉTRICA CATALIZADA POR
COMPLEJOS DE PD CON DITIOÉTERES QUIRALES.
ESTUDIO DE LAS ESPECIES CATALÍTICAMENTE ACTIVAS**

Informe de Trabajo Experimental

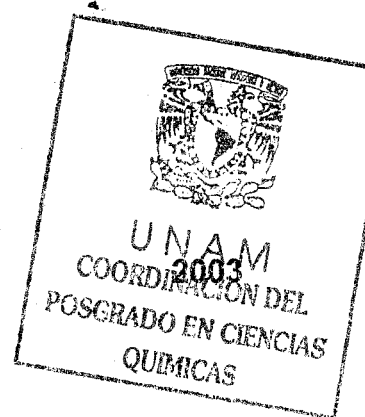
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. PAULA XIMENA GARCÍA REYNALDOS

MÉXICO, DF





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso


DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Trabajo desarrollado en:
Laboratorio 217, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM.

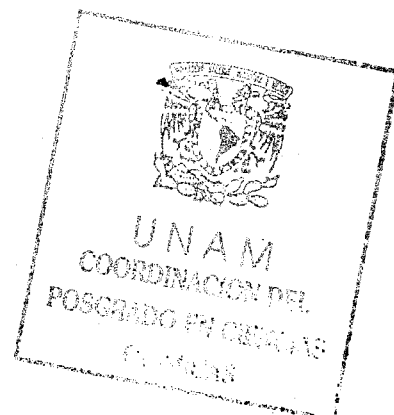
Proyecto financiado por DGAPA: IN-202902



Dra. Erika Martín Arrieta
Tutora



Q. Paula Ximena García Reynaldos
Sustentante



1. PLANTEAMIENTO

El proceso de sustitución alílica asimétrica, catalizado por complejos de paladio, es una poderosa herramienta sintética, pues permite la generación enantioselectiva de enlaces C-C y C-N, con lo que es factible obtener productos ópticamente puros de alto valor comercial. Por ejemplo, se emplea en la síntesis de la hidroxilactona¹, que se utiliza como bloque de construcción quiral para otros compuestos de interés comercial. También ha demostrado ser útil y eficiente en la síntesis de metallocenos asimétricos², y es posible emplear dicho proceso para obtener ácidos arilpropiónicos³, grupo del que forman parte los antiinflamatorios no esteroideos como naproxeno e ibuprofeno.

En cuanto al tipo de sistemas empleados en el proceso, durante los últimos años se ha explorado el potencial de catalizadores de metales de transición con ligantes que contienen azufre.⁴ En particular, los ligantes heterodonadores, como (P,S)-⁵ y (N,S)-⁶, han demostrado su utilidad en reacciones enantioselectivas.

Los catalizadores con ligantes azufrados homodonadores no han sido tan investigados, pues en muchos casos se atribuye la selectividad de los sistemas a la disimilaridad entre los átomos donadores. Sin embargo, también se han encontrado buenos resultados empleando ligantes ditióéter quirales. Recientemente, nuestro grupo de investigación, ha estudiado su potencial en alquilación alílica asimétrica catalizada por paladio alcanzando ee's de hasta 81%⁷.

Este proyecto se enfocó al estudio de catalizadores de Pd(II) con ligantes ditióéter quirales, para la formación enantioselectiva de enlaces C-C, empleando reacciones de alquilación alílica asimétrica (AAA). Los objetivos particulares fueron:

- ◆ Evaluar la actividad, regioselectividad y enantioselectividad de compuestos organometálicos de Pd(II) con ligantes azufrados formados *in-situ*, en las reacciones catalíticas, con diferentes sustratos.

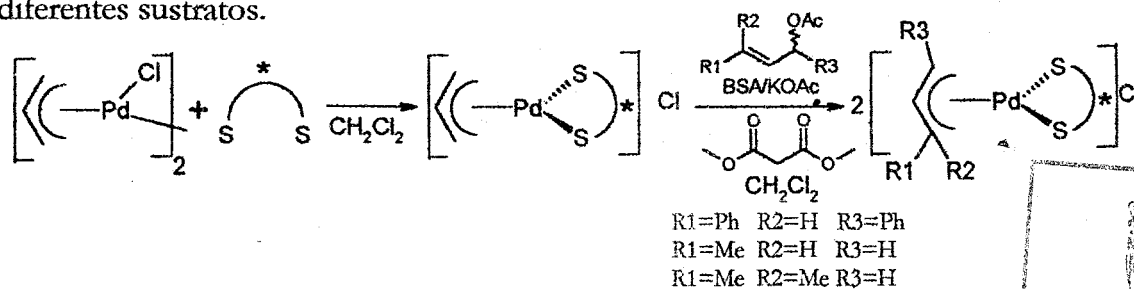
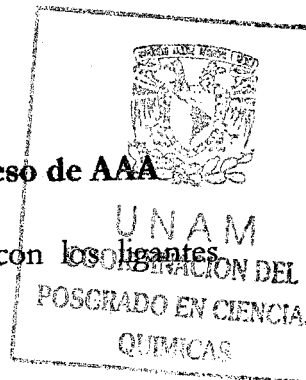


Figura 1. Formación de especies catalíticamente activas en el proceso de AAA.

- ◆ Sintetizar y caracterizar los compuestos organometálicos de Pd (II) con los ligantes ditióéter y los sustratos correspondientes.



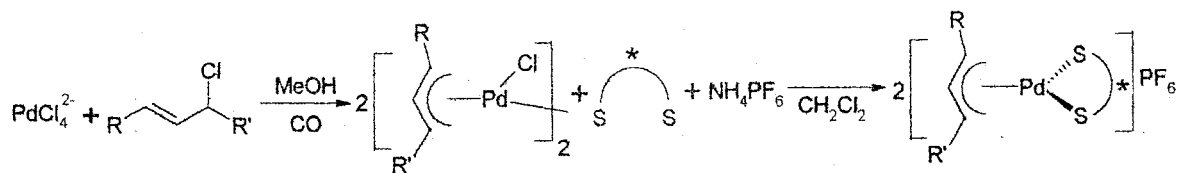


Figura 2. Ruta general para la síntesis de las especies catalíticamente activas

- ◆ Correlacionar la estructura de los complejos con la actividad y la selectividad de dichos sistemas en las reacciones catalíticas.

2. RESULTADOS

2.1. Generalidades

Se sintetizaron y los sustratos **MA** y **DMA** (Fig. 3)⁸ y los ligantes **2b** y **3c** (Fig. 4)⁹. Se realizaron las pruebas catalíticas, *in situ*, con los ligantes **1b**, **2a-b**, **3c**. Se sintetizaron también los precursores organometálicos para la síntesis de complejos alílicos de paladio (con los ligantes **2b**, **3a** y **3c**) y los respectivos complejos con los ligantes ditioéter a estudiar. Dentro de este esquema se estudió el comportamiento catalítico de tres ligantes difosfito **5a-c**, sintetizados también dentro del grupo de investigación¹⁰. Además de que se intentó la síntesis de un nuevo ligante DEGUS-cíclico **4**.

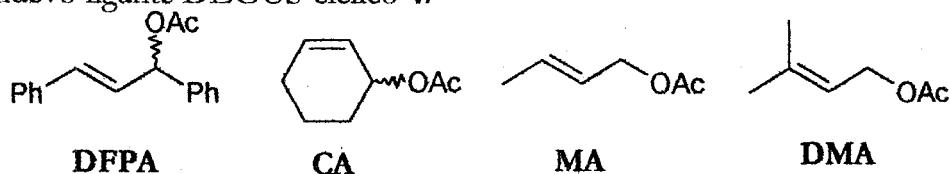


Figura 3. Sustratos empleados en este trabajo

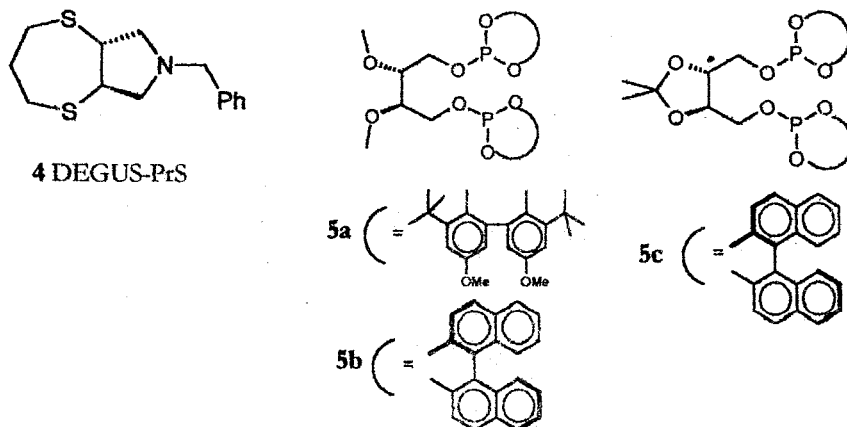
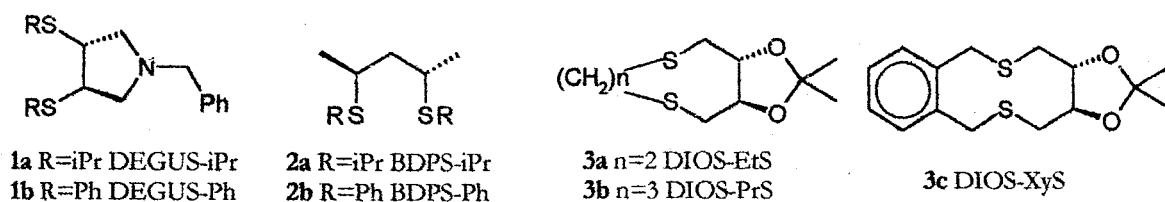


Figura 4. Ligantes estudiados por el grupo de investigación

Es posible agrupar a los ligantes estudiados en 4 familias:

- ◆ Familia ditioéteres con esqueleto DIOS-cíclico (DIOS-RS)
- ◆ Familia ditioéteres con esqueleto BDPS-R
- ◆ Familia ditioéteres con esqueleto DEGUS-R
- ◆ Familia difosfitos P-P

Si se comparan las tres primeras familias hay claras diferencias estructurales: una vez coordinados los ditioéteres al paladio se forman metalociclos de diferente rigidez, con formación de metalobiciclos para el caso de los ditioéteres cíclicos. En cuanto a la familia de los difosfitos, respecto a los ditioéteres, más que la diferencia estructural de la rigidez del metalociclo, se presenta la diferencia sustancial del cambio de átomo donador.

2.2. Síntesis

En la síntesis de los ligantes las transformaciones conservan los centros quirales iniciales. Para la familia DEGUS-R el bloque de construcción quiral es el ácido ácido-L-(+)-tartárico^{9a}, para el esqueleto BDPS-R la materia prima es el diol quiral correspondiente^{9b}, y para los esqueletos DIOS, se parte de L-(+)-dietiltartrato (**Fig. 5**). Asimismo se realizó la síntesis de los sustratos alílicos **MA** y **DMA**, a partir de los correspondientes alcoholes alílicos (**Fig. 6**).

Se sintetizó el compuesto organometálico intermedio $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\{\text{CH}_3\})_2]^{11}$, para la síntesis del respectivo complejo alílico con el ligante **2b**.

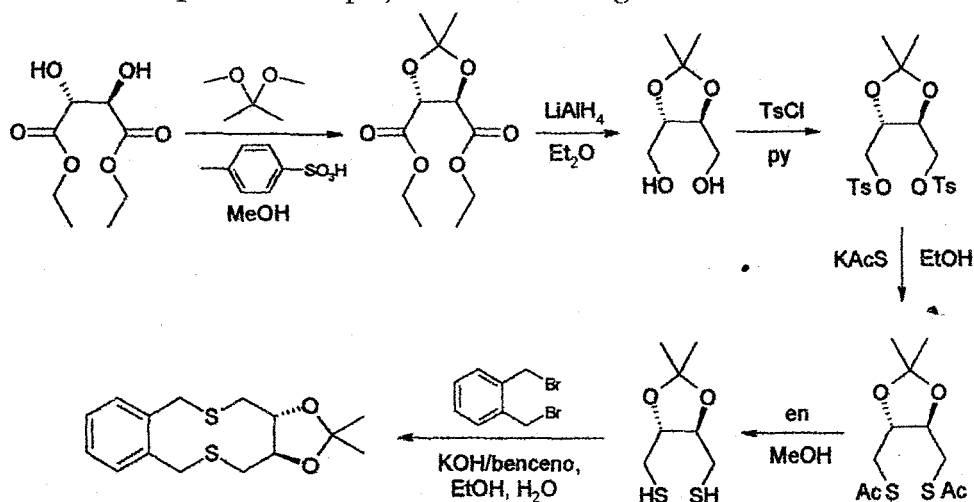


Figura 5. Ruta de síntesis para el ligante 3c, DIOS-XyS

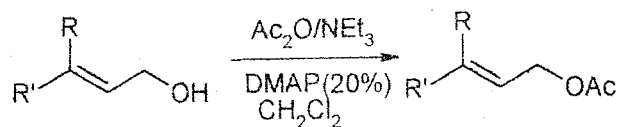


Figura 6. Síntesis general de los acetatos alílicos

2.3. Resultados Catalíticos

Para conocer el comportamiento catalítico de los ligantes a estudiar, se llevaron a cabo las reacciones de sustitución alílica asimétrica empleando condiciones análogas a las propuestas por Trost¹². Las cuales consisten en la formación del complejo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^*)]\text{Cl}$ *in situ* a partir del respectivo ligante y el complejo dinuclear de paladio $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$. Una vez formado este complejo, se adiciona dimetilmalonato, la base BSAⁱ (Fig. 7) con el “aditivo” KOAc en cantidades catalíticas para iniciar la desprotonación del nucleófilo. El malonato de dimetilo de potasio formado ataca a los alilos iniciales $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$, los cuales son sustituidos por el sustrato correspondiente. La coordinación del sustrato al complejo de ditioéter-paladio genera acetato de potasio como subproducto, el cual es necesario para continuar con la activación de la BSA.

2.3.1. Sustrato DFPA

Los resultados catalíticos la reacción modelo de AAA se muestran en la **tabla 1**, y para fines de comparación se incluyen los resultados previamente informados por el grupo.

Tabla 1. Resultados catalíticos con sustrato DFPA

Ligante	Tiempo	Conversión (%)	%ee
1a*	2.5 días	100	30 (J)
1b*	7 días	100	81 (J)
2a	2.5 días	93	56 (J)
2b	2.5 días	100	26 (J)
3a*	1 días	100	13 (J)
3b*	1 días	100	42 (J)
3c	5 días	91.5	11 (J)
5a	5 minutos	100	53.5 (J)
5b	1.5horas	77	0
5c	1.5horas	93.5	28 (J)

*Resultados previamente informados⁷

ⁱ N,O-Bis(trimetilsilil)acetamida

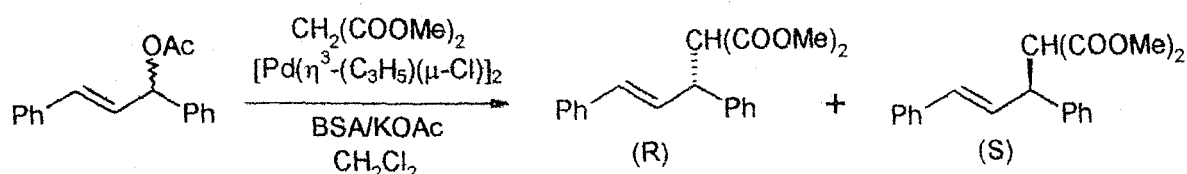


Figura 7. Reacción modelo, sustrato DFPA

2.3.2 Sustrato CA

Del mismo modo se llevaron a cabo las reacciones de AAA con el sustrato cíclico **CA**, se muestran también resultados previos en la **tabla 2**.

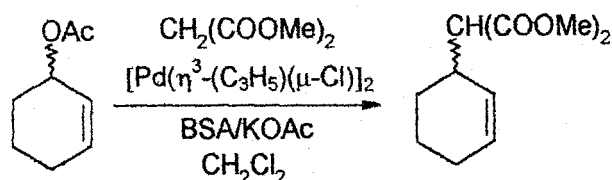


Figura 8. Reacción catalítica, sustrato CA

Tabla 2. Resultados catalíticos sustrato CA

Ligante	Tiempo	Conversión (%)	%ee
1b	3 días	2.5	ND
3a*	2.7 días	60.5	34 (<i>S</i>)
3b*	2.7 días	80	23 (<i>S</i>)
3c	3 días	23	11 (<i>S</i>)
2b	3 días	69	27 (<i>S</i>)

*Resultados previamente informados¹³

2.3.3. Sustrato MA

Para los sustratos **MA** y **DMA** ha sido posible determinar la conversión de las reacciones no así la selectividad (**tabla 3**). Con este sistema existe la posibilidad de dos regioisómeros, uno de los cuales tiene un centro quiral, de modo que se tiene también la pareja de enantiómeros, pero la estandarización de la técnica cromatográfica para la identificación de los isómeros formados, está en proceso.

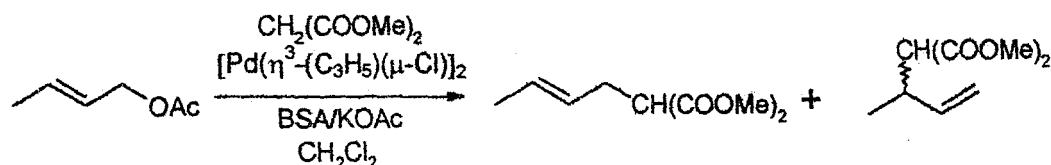


Figura 9. Reacción catalítica sustrato MA

Tabla 3. Resultados catalíticos, sustrato MA

Ligante	Tiempo	Conversión (%)
1b	2 días	13
2b	16 horas	71.5
3b	2 días	80
3c	1 día	24

2.3.4. Sustrato DMA

Tal como se menciona en la sección anterior, se informa aquí solamente la conversión obtenida (**tabla 4**), no la selectividad -en este caso regioselectividad: lineal vs. ramificado-.

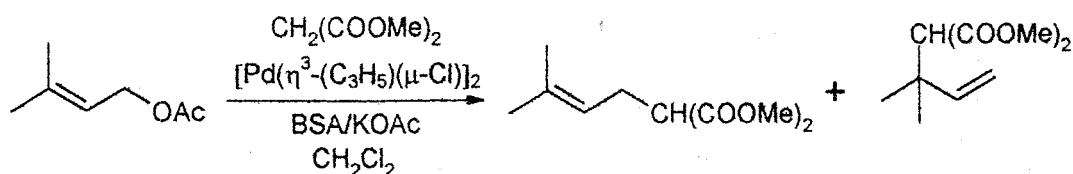


Figura 10. Reacción catalítica, sustrato DMA

Tabla 4. Resultados catalíticos, sustrato DMA

Ligante	Tiempo	Conversión (%)
1b	7 días	0
2b	7 días	7.5
3b	7 días	5
3c	7 días	16

2.3.5 Comentarios

2.3.5.1. Sustratos DFPA y CA, sistemas con ditioéteres

Los ligantes de la familia DEGUS-R que forman los metalociclos más restringidos (5 miembros) en general presentan actividad baja, aunque con mejor selectividad que la obtenida con las demás familias. En el caso de BDPS-R, con la formación de metalociclos menos rígidos (6 miembros), la tendencia es actividad moderada y selectividad de baja a moderada. En la familia DIOS-RS existe la formación de metalobiciclos (7-5, 7-6 y 7-7 miembros), con lo que se puede hablar de una flexibilidad intermedia respecto a los dos casos anteriores, hecho que corresponde también con los resultados obtenidos tanto en selectividad, como en actividad.

2.3.5.2. Sustrato DFPA, sistemas con difosfitos

En este caso además de aumentar la flexibilidad del metalociclo (9 miembros), al cambiar de átomo donador a fósforo, la modificación del comportamiento es drástica: la

actividad es muy alta comparando con los sistemas de ditioéteres, aunque la selectividad es comparable, pues va de nula a moderada.

2.3.5.3. Sustrato MA y DMA, sistemas con ditioéteres

Al no contar con los datos de selectividad con estos sustratos son poco concluyentes, sin embargo es posible observar tendencias similares a las ya discutidas, en cuanto a la actividad. Para el sustrato **MA**, la mayor actividad la presenta el sistema **3b** que forma un metalociclo de 6 miembros, siendo menos activo el sistema **1b**, que forma un metalociclo más rígido (5 miembros) y de nuevo se observan comportamientos intermedios para **3b** (7-5 miembros) y **3c** (7-7 miembros).

Respecto al sustrato **DMA**, en las condiciones de estudio, los sistemas propuestos presentaron baja actividad.

Tabla 5. Tendencias generales de comportamiento con los sustratos DFPA y CA

Familia	Metalociclos	Actividad	%ee
DEGUS-R	5 rígidos	Baja	Moderado a bueno
BDPS-R	6 menos rígidos	Moderada	Moderado
DIOS-RS	7-5, 7-6, 7-7 "intermedios"	Moderada a alta	Bajo a moderado
P-P (sustrato DFPA)	9 muy flexibles*	Muy alta	Bajo a moderado

*Cabe mencionar que en este caso además de tener un tamaño del metalociclo diferente, el átomo donador cambia.

2.4. Caracterización de las Especies Catalíticamente Activas

Con el fin de establecer posibles relaciones estructura-actividad de las especies catalíticas, se sintetizaron complejos de paladio con algunos de los ligantes estudiados y los sustratos empleados.

2.4.1. Sistemas con sustrato I y ligantes ditioéter

2.4.1.2. Complejo [Pd(DFPA)(3a)]PF₆

La RMN ¹H a temperatura ambiente (*anexo A1*), del complejo [Pd(DFPA)3a]PF₆ muestra señales anchas a temperatura ambiente, las cuales suelen relacionarse con la

interconversión de especiesⁱⁱ. Se realizaron los experimentos RMN ¹H a temperatura variable (*anexo A2*). Al bajar la temperatura las señales se vuelven menos anchas. A partir de 0°C, en la región de protones alílicos -alrededor de 5.5 ppm- aparecen las señales que sugieren la presencia de dos isómeros. De acuerdo a lo observado (ver *anexo A3*) la proporción de isómero mayoritario-isómero minoritario, a -30°C, resulta 3.5:1.

La disposición *anti* de los protones terminales respecto al protón central en el alilo, se confirma por la presencia de constantes de acoplamiento iguales y correspondientes a un acoplamiento “*trans*” (12 Hz), en el isómero mayoritario. Respecto al isómero minoritario, sus señales se superponen con las del mayoritario y a pesar de bajar la temperatura, presenta señales anchas con lo que no es posible distinguir las constantes de acoplamiento. De acuerdo a antecedentes¹³ (complejo de paladio y el ligante **3b**) se propondría la estructura del isómero alílico *syn-syn*, con la diferencia de ambos grupos de señales observadas, residente en la disposición *endo* o *exo* de dicho isómero *syn-syn*. El experimento NOESY, no se llevó a cabo, pues también se sabe que ligantes de este tipo¹³, al coordinarse al paladio, quedan alejados del alilo (>5Å) con lo que no existen interacciones NOE entre el ligante ditioéter quiral y el alilo, lo cual impide asignar cuál señal corresponde al isómero *exo* y cuál al *endo*.

En cuanto al espectro de RMN¹³C (*anexo A1*), para los carbonos alílicos intermedios, se observa una sola señal, lo que refleja que no hay diferencia de entorno químico alrededor de los mismos¹⁴, lo que comparado con resultados anteriores ([Pd(DFPA)(**3c**)]PF₆), puede explicar que no haya una buena enantiodiscriminación, al no haber una diferencia significativa en los carbonos alílicos terminales.

2.4.1.3 Complejo [Pd(DFPA)(**3c**)]PF₆

La RMN ¹H a temperatura ambiente (*anexo A4*), del complejo [Pd(DFPA)(**3c**)]PF₆ muestra señales definidas. Al realizarse RMN ¹H (*anexo A5*), bajando la temperatura, las señales se vuelven aún más finas, lo cual es claro, de nuevo, en la región de los protones alílicos. También en este caso es evidente la presencia de dos isómeros. De acuerdo a lo observado (*anexo A6*) la proporción de isómero mayoritario-isómero minoritario, a -30°C resulta 4.7:1.

Del mismo modo que para el complejo [Pd(DFPA)(**3a**)]PF₆, se propone que los isómeros en juego corresponden a la disposición *endo* o *exo* del isómero *syn-syn*ⁱⁱⁱ. En este caso

ⁱⁱ Para la asignación de los espectros de RMN (¹H y ¹³C) se tomaron en cuenta antecedentes informados¹³.

ⁱⁱⁱ Al tratarse de un ligante de la misma familia, se esperaba el mismo comportamiento en cuanto a interacciones NOE, de modo que no se realizó.

en el espectro de RMN¹³C (*anexo A4*), para los carbonos alílicos terminales si se observan dos señales, mostrando que en este caso si hay una transmisión “remota” del ambiente quiral desde el ligante.

2.4.2. Otros sistemas

2.4.2.1. Complejo [Pd(MA)(2b)]PF₆

La RMN¹H, adquirida a temperatura ambiente (*anexo 7*) muestra señales muy anchas, indicando interconversión de especies. En este caso se obtuvo un monocristal adecuado para su análisis por DRX y se cuenta con la estructura cristalina, si bien, dicha estructura presenta desorden y está aún en proceso de refinamiento (datos cristalográficos en *anexos 7-11*).

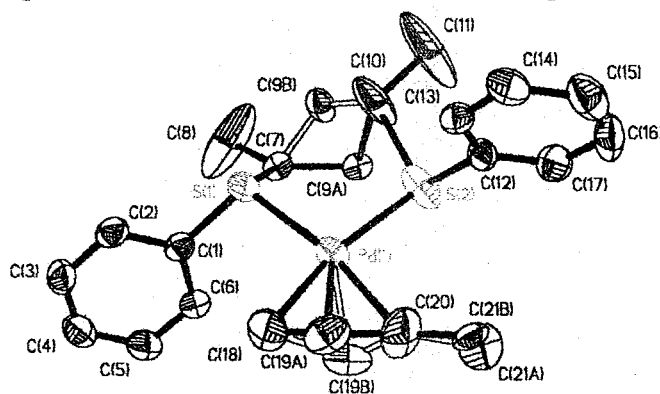


Figura 11. Estructura cristalina del complejo [Pd(MA)(2b)]PF₆

2.4.3. Comentarios finales

En la **tabla 6** se recapitulan los resultados catalíticos de los complejos sintetizados y incluyendo al complejo de la misma familia [Pd(DFPA)(3a)]PF₆ previamente informado.

Tabla 6. Comparación entre sistemas de la familia DIOS-RS

Ligante	Tiempo	Conv (%)	Actividad	%ee	Selectividad
3a*	1 días	100	✓	13	↓
3b*	1 días	100	✓	42	±
3c	5 días	91.5	✓	11	↓

*Resultados previamente informados^{7,13}

Como se observa, los tres sistemas son activos, con la diferencia que **3a** y **3b** son al menos 5 veces más rápidos que **3c**, siendo **3b** el más selectivo.

De lo observado en los estudios en disolución, sabemos que los tres complejos presentan procesos interconversión a temperatura ambiente (que es la temperatura a la que se llevan a cabo los estudios catalíticos). Lo cual fue evidente en los espectros RMN¹H de los



complejos de **3a** y **3b** que presentan señales anchas a temperatura ambiente, y aunque el complejo de **3c** tiene señales definidas a esta temperatura, al bajar la temperatura dichas señales también se afinan. De esta diferencia se deduce que en el caso de **3a** y **3b** la interconversión *exo-endo* es más rápida que para **3c**, lo que se puede relacionar con la menor actividad de éste último. Asimismo el hecho de que para los tres sistemas existan los isómeros *exo* y *endo*, indica que este es uno de los factores que limitan la enantioselectividad, siendo ligeramente más favorecida en el caso de **3b**. De modo que es factible pensar que los ligantes más rígidos favorecen el acceso $\eta^3 \rightarrow \eta^1$, con lo que la actividad aumenta, sin que esto sea una garantía para lograr una buena enantioselectividad, para lo cual se requiere que una vez alcanzado el estado de transición los ligantes favorezcan el ataque a sólo uno de los carbonos terminales del alilo.

Asimismo, aunque se trate de un resultado aparentemente aislado, lo observado para el sistema de **2b** con el ligante **MA**, da indicios de que una interconversión rápida entre isómeros posibles, lleva a una actividad alta.

3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

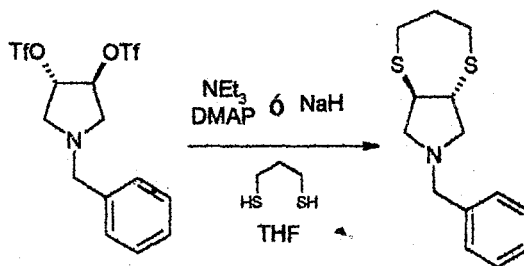
3.1. Ligantes

3.1.1. Ligante DEGUS-PrS

Para la síntesis de los ligantes con esqueleto DEGUS, se partió de la materia prima ácido-L-(+)-tartárico y se realizaron las transformaciones informadas en la literatura^{9a,15}. Se intentó la síntesis del nuevo ligante cíclico **4**, a través de dos procedimientos diferentes, que no arrojaron resultados exitosos.

❖ Procedimiento 1

Utilizando hidruro de sodio para formar el tiolato, trabajando a concentraciones bajas ($\sim 10^{-2}$) con el propósito de evitar la formación de macrociclos.



Empleando en un caso reflujo en la adición lenta del triflato al tiolato y en el otro caso sólo adición lenta a temperatura ambiente. En el caso de adición con reflujo, se decidió probar dicho procedimiento, análogo al utilizado en la síntesis de los ligantes **3a** y **3b**^{9c}, aunque en este caso el hecho de que el correspondiente triflato es termolábil indicaba que no

era el procedimiento adecuado. De modo que se intentó realizarlo a temperatura ambiente, sin resultado favorable.

❖ Procedimiento 2,

Utilizando trietilamina y DMAP^{iv} para formar el tiolato, también a concentraciones bajas ($\sim 10^{-2}$) y a temperatura ambiente. Tampoco con buenos resultados.

3.1.2. Ligante BDPS-Ph

Para la obtención del ligante **2b** se procedió de acuerdo a lo informado en la literatura^{9b,16}.

3.1.3. Ligante DIOS-XyS

Para la obtención del ligante **3c** se llevaron a cabo los procedimientos informados^{9d,13,17}.

3.2. Complejos

3.2.1. Compuestos organometálicos dinucleares de paladio

Los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$, $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)\{\text{CH}_3\}]_2$, $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\{\text{C}_6\text{H}_5\}_2)]_2$, se sintetizaron empleando técnicas descritas en la literatura¹⁸.

3.2.2 Complejo $[\text{Pd}(\text{DFPA})(\mathbf{3a})]\text{PF}_6$

En un matraz Schlenk se colocan 0.019 g del ligante **3a** (0.043 mmol) con 0.0226 g (0.043 mmol) del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)\{\text{C}_6\text{H}_5\}_2]_2$. El sistema se coloca bajo nitrógeno y se adicionan 10 mL de diclorometano. La mezcla se agita y se adicionan 0.0105 g (0.064 mmol) de NH_4PF_6 . La mezcla se deja en agitación por 72 h y se filtra. El disolvente se elimina aplicando presión reducida y se adicionan 20 mL de diclorometano para disolver el crudo. La fase orgánica se lava varias veces con agua hasta obtener un pH neutro y se seca empleando Na_2SO_4 anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El producto recristaliza de una disolución concentrada de diclorometano, adicionando dietiléter para precipitar al producto que se separa por filtración.

$[\text{Pd}(\text{DFPA})(\mathbf{3a})]\text{PF}_6$: sólido amarillo, 0.0427 g, 75 %R

Masas FAB+: 519 (m/z)($\text{M}^+\text{-PF}_6^-$)/**Alta resolución**: 519.0638 (m/z), $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{S}_2\text{Pd}$
(Err[ppm/mmu]-1.0/-0.5)

^{iv} 4-(dimetilamino)piridina

IR: 3000 (ν_{CHar}), 1059 ($\nu_{\text{C-O}}$), 836 ($\nu_{\text{P-F}}$), 557 ($\delta_{\text{F-P-F}}$)

3.2.3. Complejo [Pd(DFPA)(3c)]PF₆

En un matraz Schlenk se colocan 0.050 g del ligante **3c** (0.168 mmol) con 0.0442 g (0.084 mmol) del complejo [Pd(μ -Cl)(η^3 -C₃H₃){C₆H₅}₂)]₂. El sistema se coloca bajo nitrógeno y se adicionan 20 mL de diclorometano. La mezcla se agita y se adicionan 0.0411 g (0.252 mmol) de NH₄PF₆. La mezcla se deja en agitación por 72 h y se filtra. El disolvente se elimina aplicando presión reducida y se adicionan 30 mL de diclorometano para disolver el crudo. La fase orgánica se lava varias veces con agua hasta obtener un pH neutro y se seca empleando Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El producto se recristaliza de una disolución concentrada de diclorometano, adicionando dietiléter para precipitar al producto que se separa por filtración.

[Pd(DFPA)(3c)]PF₆: sólido amarillo, 0.0748 g, 60 %R

Masas FAB⁺: 595 (m/z)(M⁺-PF₆)/Alta resolución: 595.0983 (m/z), C₃₀H₃₃O₂S₂Pd (Err[ppm/mmu]-+4.5/+2.7)

IR: 3000 (ν_{CHar}), 1051 ($\nu_{\text{C-O}}$), 838 ($\nu_{\text{P-F}}$), 557 ($\delta_{\text{F-P-F}}$)

3.2.4. Complejo [Pd(MA)(2b)]PF₆

En un matraz Schlenk se colocan 0.050 g del ligante **2b** (0.174 mmol) con 0.034 g (0.087 mmol) del complejo [Pd(μ -Cl)(η^3 -C₃H₃){CH₃}]₂. El sistema se coloca bajo nitrógeno y se adicionan 10 mL de diclorometano. La mezcla se agita y se adicionan 0.021 g (0.1305 mmol) de NH₄PF₆. La mezcla se deja en agitación por 72 h y se filtra. El disolvente se elimina aplicando presión reducida y se adicionan 10 mL de diclorometano para disolver el crudo. La fase orgánica se lava varias veces con agua hasta obtener un pH neutro y se seca empleando Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El producto se recristaliza de una disolución concentrada de diclorometano, adicionando dietiléter para precipitar al producto que se separa por filtración. Los monocristales fueron obtenidos por difusión lenta de hexano sobre una disolución de cloroformo del complejo.

[Pd(MA)(2b)]PF₆: sólido amarillo, 0.053 g, 52%R

Análisis elemental Fórmula mínima C₂₁H₂₇O₂S₂Pd, exp. (calc.): C=44.25 (42.4), H=5.14 (4.5), S=9.8(10.8)

Masas FAB⁺: 449 (m/z)(M⁺-PF₆)

IR: 3000 (ν_{CHar}), 840 ($\nu_{\text{P-F}}$), 560 ($\delta_{\text{F-P-F}}$)

3.3. Catálisis

3.3.1. Síntesis de los sustratos MA y DMA

Se sintetizaron de acuerdo a la técnica que aquí se describe para el sustrato **MA**: en un matraz Schlenk de 250 mL se colocan 2.8 mL (33 mmol) de 2-buten-1-ol y 100 mL de CH₂Cl₂ anhidro. A la disolución se le añaden 6.9 mL (49.5 mmol) de trietilamina -destilada de KOH- y 0.804 g (6.6 mmol) de DMAP. La mezcla se deja agitando por 15 min y entonces se le añade una disolución de 4.7 mL (49.5 mmol) de anhídrido acético en 20 mL de CH₂Cl₂ anhidro. La mezcla de reacción se deja agitando 20 h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se concentra al vacío. El crudo de reacción se disuelve en 75 mL de Et₂O y se lava con H₂O (3x30 mL). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro, se elimina el disolvente al vacío y se purifica por cromatografía en columna "flash" de sílica gel (Hexano/AcOEt 4:1), obteniéndose un líquido amarillo transparente.

Sustrato **MA**: 2.5g, 66%R

Sustrato **DMA**: 2g, 80%R

3.3.2. Procedimiento de las reacciones catalíticas

En un matraz Schlenk se coloca: 1 mol % de [Pd(μ-Cl)(η³-C₃H₃)]₂, 2.5 mol % del ligante, y 2 mL de diclorometano recién destilado. La mezcla se agita por 30 min. En atmósfera de nitrógeno y se adicionan 31 mmol del sustrato en 2 mL de diclorometano, 3 mmol de dimetilmalonato (0.396 g), 3 mmol de BSA (0.61 g) y una cantidad catalítica de KOAc bajo nitrógeno. La reacción se sigue mediante cromatografía en placa fina (Hexano:Acetato de etilo 4:1)^v hasta lograr una conversión del 100% o un tiempo determinado de reacción. Se adicionan 10 mL de dietiléter seguido de una filtración por celita para retener al catalizador. El filtrado se extrae con una disolución al 10% de cloruro de amonio seguido por una extracción con agua. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio, se filtra y se confirma la formación del producto deseado mediante RMN ¹H o CG. Las condiciones de determinación de conversión y selectividad para cada uno de los sustratos se detallan en la **tabla 8**.

^v Después de eluir la placa, se revela por inmersión en una mezcla de anisaldehído: 9.2mL de 4-metoxibenzaldehído, 3.8mL de ácido acético glacial, 338mL de etanol (95%), 12.5mL de H₂SO₄. Se seca por calentamiento mediante pistola de aire. Los productos encontrados en la mezcla de reacción son cotejados con el rf determinado para el sustrato, hasta observar una desaparición del mismo.

Tabla 8. Técnicas para determinar la conversión

Sustrato	Conversión		Selectividad	
	Técnica	Condiciones	Técnica	Condiciones
DFPA	RMN ¹ H	---	HPLC-quiral	Hexano99/1 ⁱ PrOH- 0.3cm ³ /min
CA	RMN ¹ H	---	CG-quiral	Isoterma 90°C
MA	CG	Isoterma 80°C	---	---
DMA	CG	Isoterma 80°C	---	---

¹ a) Lubineau, A.; Auge, J.; Lubin, N., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 7529. b) Kudis, S.; Helmchen, G., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 10449. b) Burlina, F.; Clivio, P.; Fourrey, J. L.; Riche, C.; Thomas, M., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 8151.

² Suzuka, T.; et al, *Tetrahedron, Asymmetry*, **2003**, 14, 511.

³ Acemoglu, L.; Williams, J. M. J.; *J. Mol. Catal. A.*, **2003**, 196, 3.

⁴ a) Masdeu-Bultó, A. M.; Diéguez, M.; Martín, E.; Gómez, M., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, en prensa. b) Bayón, J. C.; Claver, C.; Masdeu-Bultó, A. M., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 73, 193.

⁵ a) Adams, H.; Anderson, J. C.; Cubbon, R.; James, D. S.; Mathias, J. P., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 8256. b) Boog-Wick, K.; Pregosin, P. S.; Trabesinger, G.; *Organometallics*, **1998**, 17, 3254. c) Chelucci, G.; Cabras, M. A., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7, 965. d) Frost, C. G.; Williams, J. M. J., *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, 4, 1785.

⁶ a) Pámies, O.; van Strijdonck, G. P. F.; Diéguez, M.; Deerenberg, S.; Net, G.; Ruiz, A.; Claver, C.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 8867. b) Evans, D. A.; Campos, K. R.; Tedrow, J. R.; Michael, F. E.; Gagné, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7905. c) Selakumar, K.; Valentini, M.; Pregosin, P. S., *Organometallics*, **1999**, 18, 4591. d) Albinati, A.; Eckert, J.; Pregosin, P. S.; Rüeger, H.; Salzmann, R.; Stössel, C., *Organometallics*, **1997**, 16, 579.

⁷ Jansat, S.; Gómez, M.; Muller, G.; Diéguez, M.; Aghmiz, A.; Claver, C.; Masdeu-Bultó, A. M.; Flores-Santos, L.; Martín, E.; Maestro, M. A.; Mahía, J., *Tetrahedron, Asymmetry*, **2001**, 12, 1469.

⁸ a) Trost, B. M.; Dietsche, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 8200. b) Jia, C.; Müller, P.; Minoun, H., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **1995**, 101, 127. c) Åkermark, B.; Magnus-Larsson, E.; Oslob, J. D., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5729.

⁹ a) Diéguez, M.; Ruiz, A.; Claver, C.; Pereira, M. M.; Rocha-Gonsalves, M. d'A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3517. b) Aghmiz, A.; *Tesis doctoral*, Universitat Rovira i Virgili, **2002**. c) Flores-Santos, L.; Martín, E.; Masdeu-Bultó, A. M.; Claver, C., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, 12, 3029. d) Shimizu, H.; Watanabe, H.; Mizuno, M.; Kataoka, T.; Hori, M., *Heterocycles*, **2001**, 54, 139.

¹⁰ Vargas Malvaez, E., *Tesis de Maestría*, UNAM, en proceso.

¹¹ Tatsuno, Y.; Yoshida, T.; Otsuka, S., *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 342.

¹² Trost, B. M.; Murphy, D. J., *Organometallics*, **1985**, 4, 1143.

¹³ Flores Santos, L., *Tesis doctoral*, UNAM, **2002**.

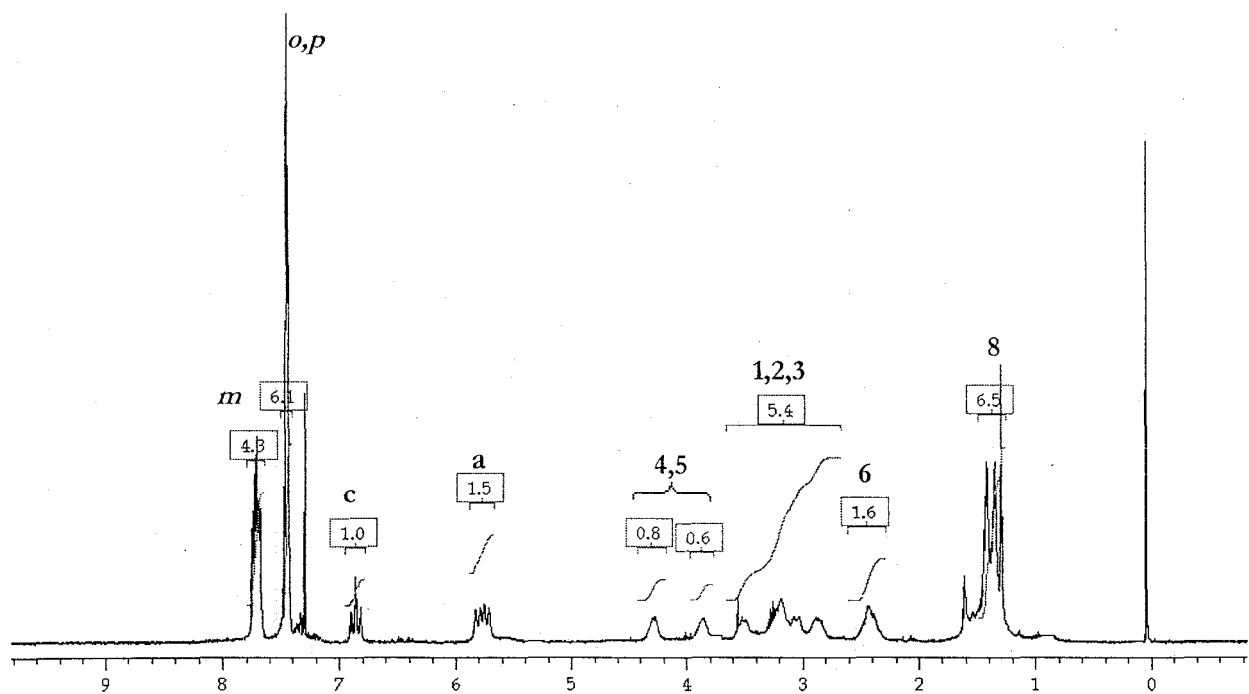
¹⁴ Åkermark, B.; Krakenberger, B.; Hansson, S.; Vitagliano, A., *Organometallics*, **1987**, 6, 620.

¹⁵ a) Nagel, U.; Kinzel, E.; Andrade, J.; Prescher, G., *Chem. Ber.*, **1986**, 119, 3326. b) Diéguez, M.; *Tesis doctoral*, Universitat Rovira i Virgili, **1997**.

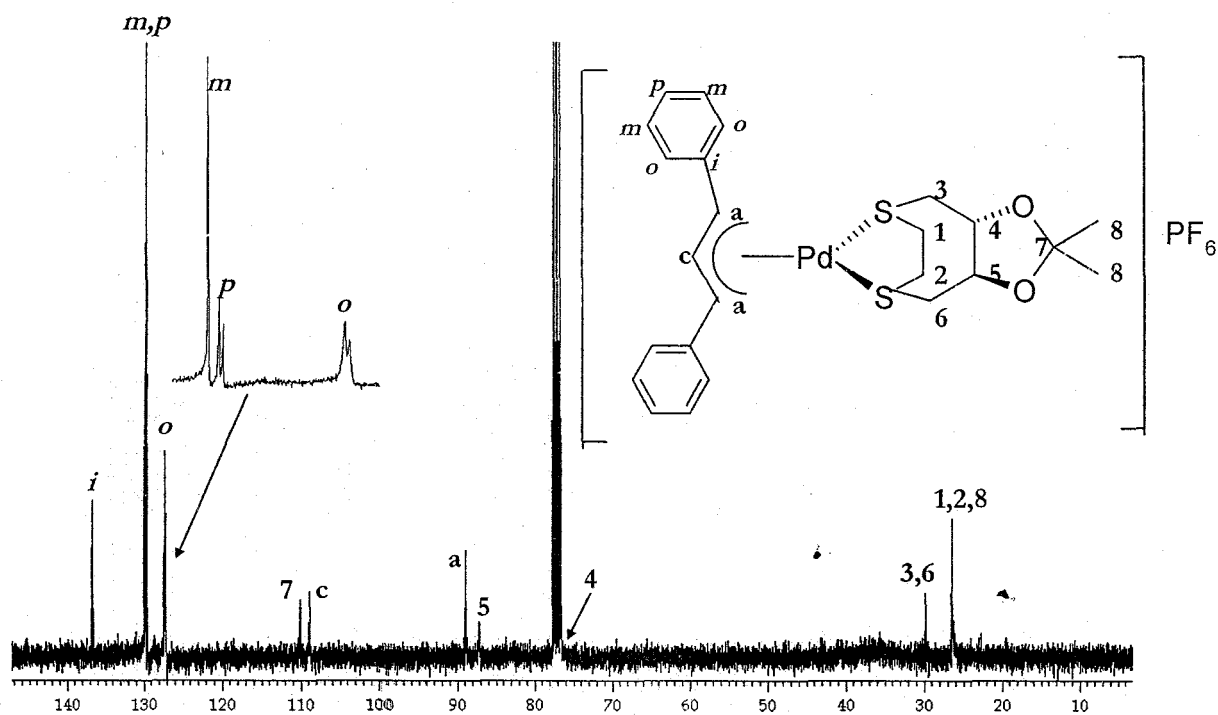
¹⁶ a) Bakos, J.; Tóth, I.; Heil, L., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 279, 23.

¹⁷ a) Rubin, I. J.; Lardy, H. A.; Fischer, H. O. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 425.

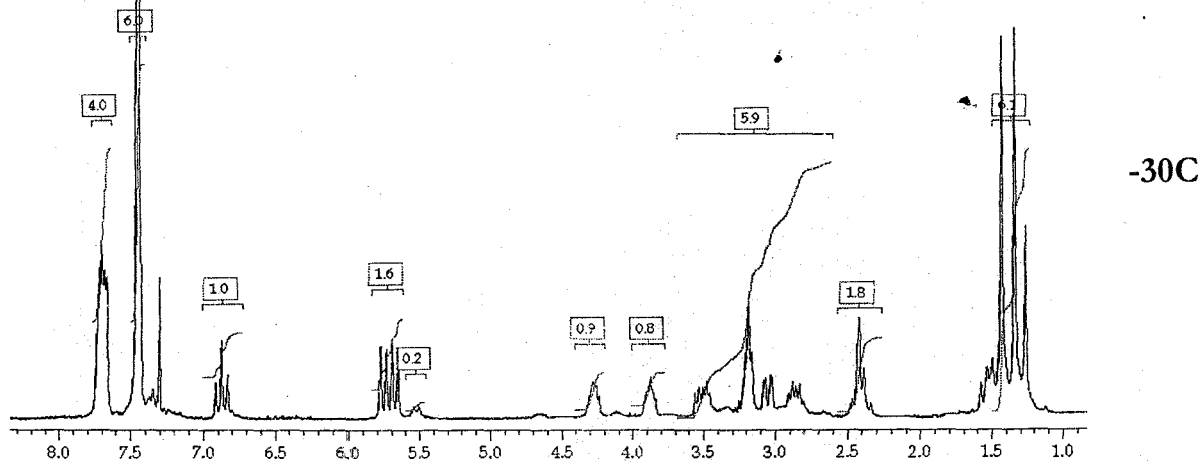
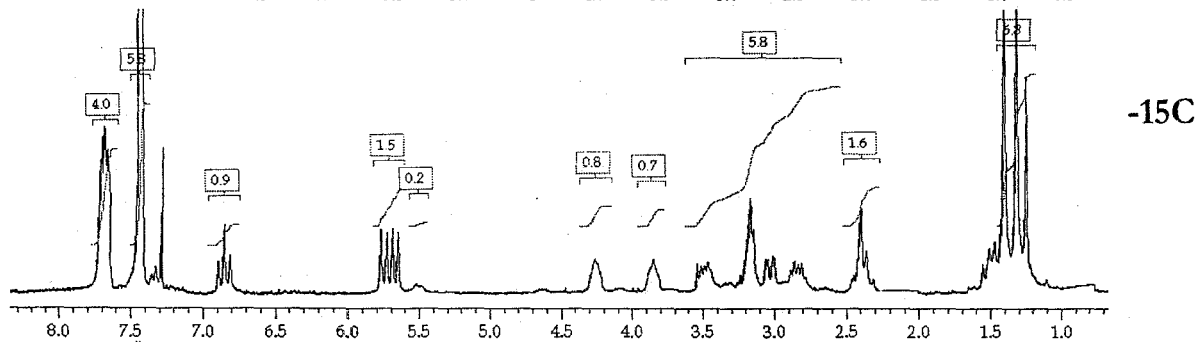
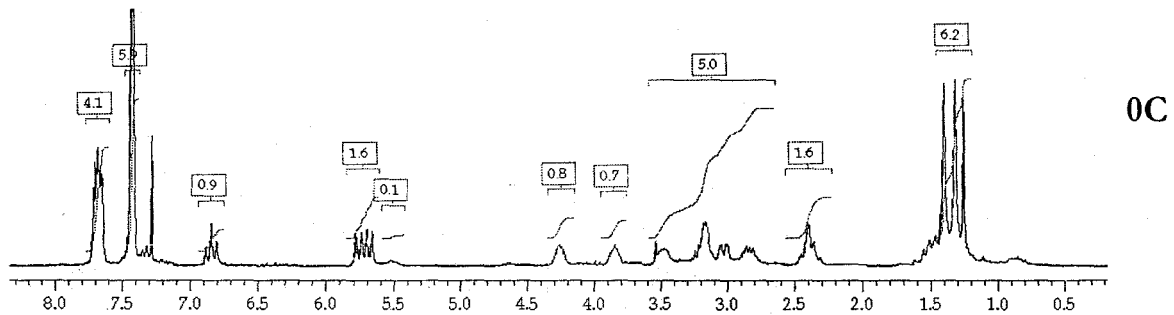
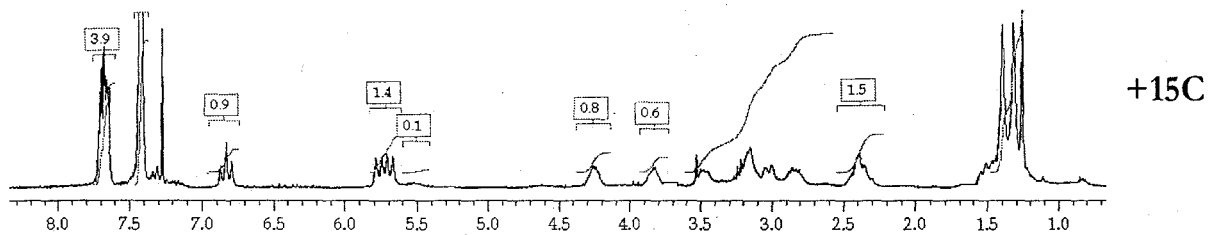
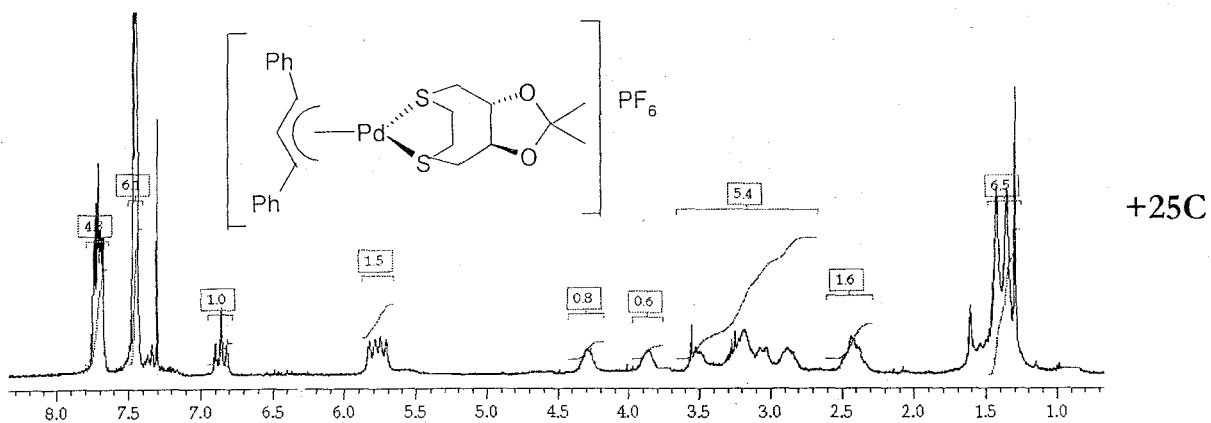
¹⁸ a) Tatsuno, Y.; Yoshida, T.; Otsuka, S., *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 342. b) von Matt, P.; Lloyd-Jones, G. C.; Minidis, A. B. E.; Pfaltz, A.; Macko, L.; Neuburger, M.; Zehnder, M.; Rüegger, H.; Pregosin, P. S., *Helv. Chim. Acta*, **1995**, 78, 265.



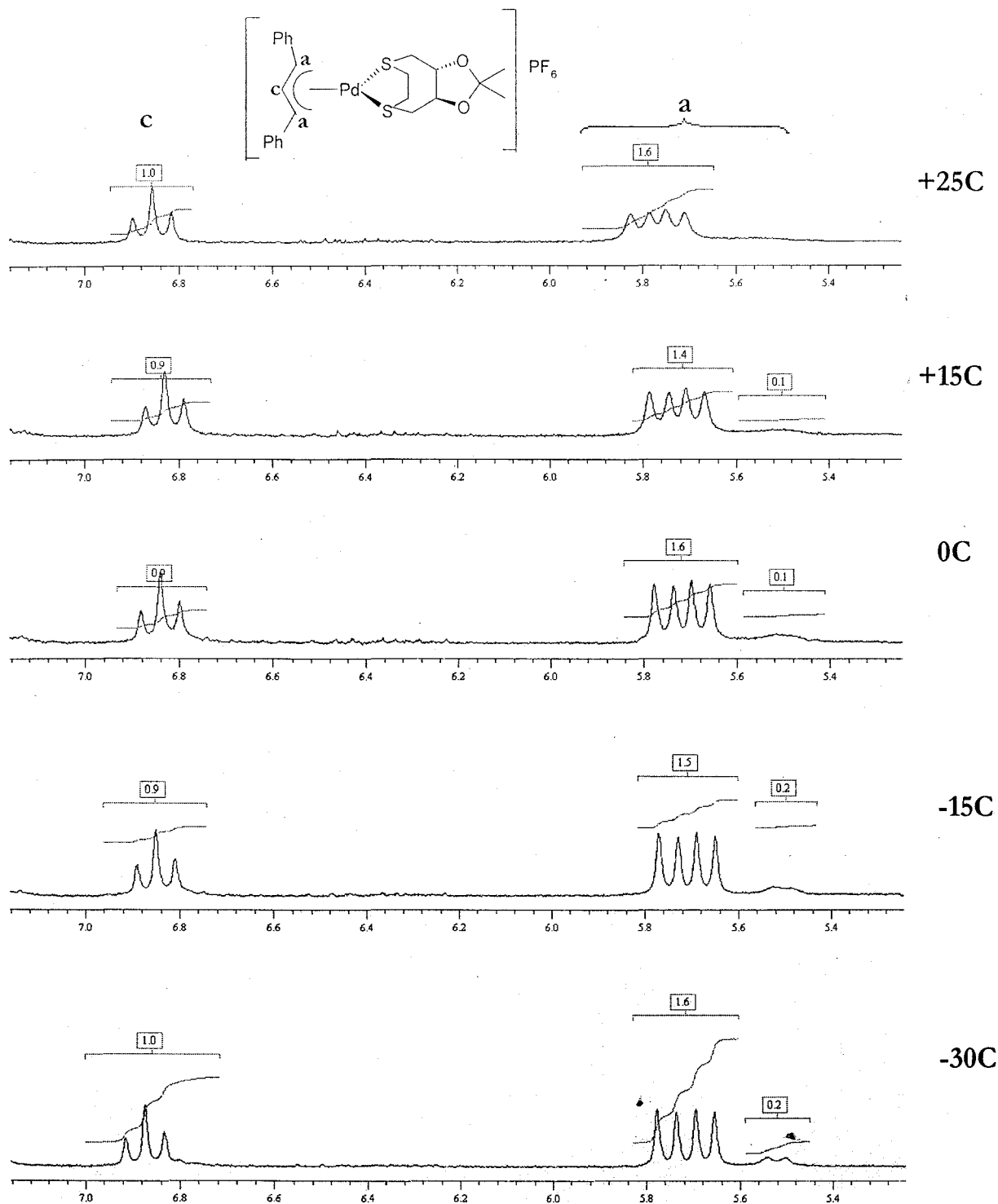
RMN¹H del complejo [Pd(DFPA)(3a)]PF₆



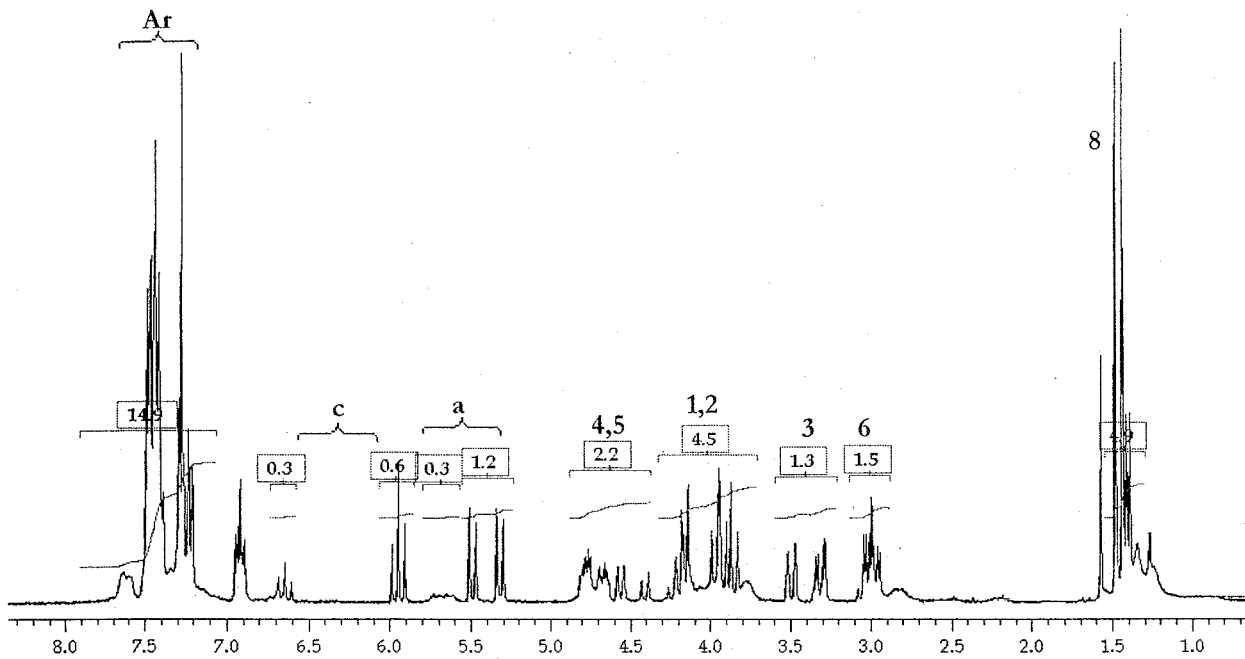
RMN¹³C del complejo [Pd(DFPA)(3a)]PF₆



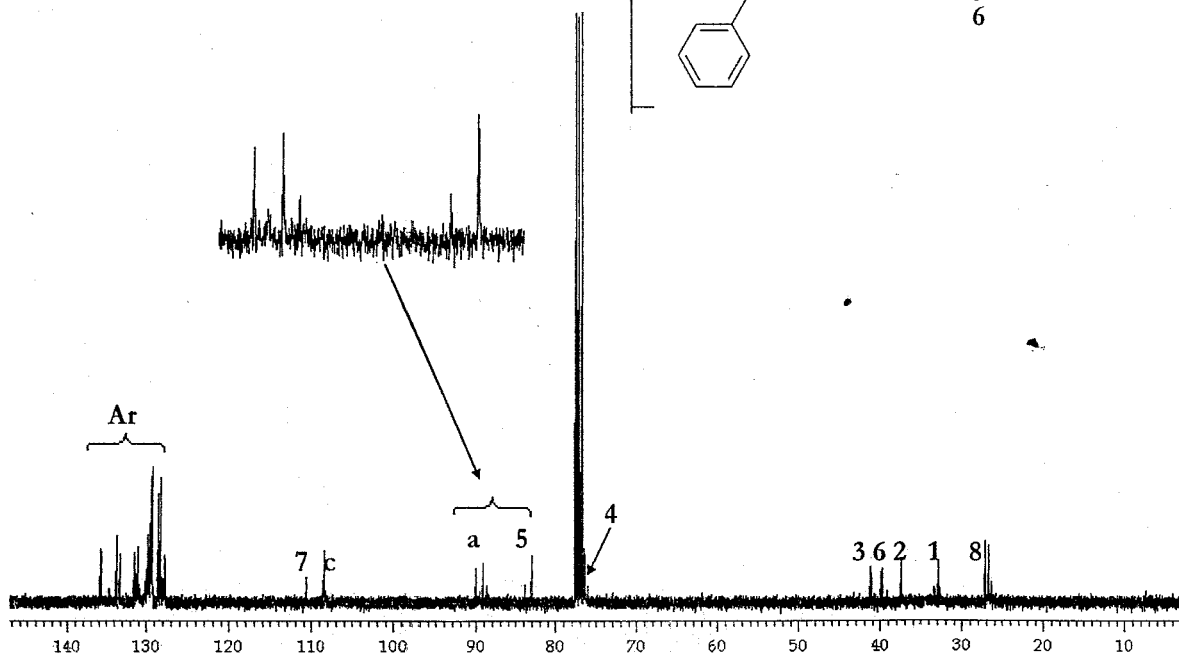
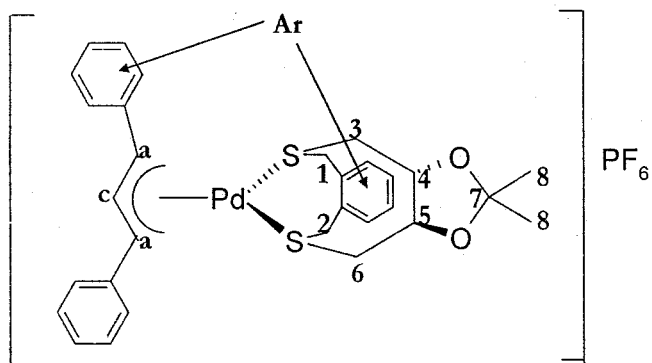
RMN¹H T.V. del complejo [Pd(DFPA)(3a)]PF₆



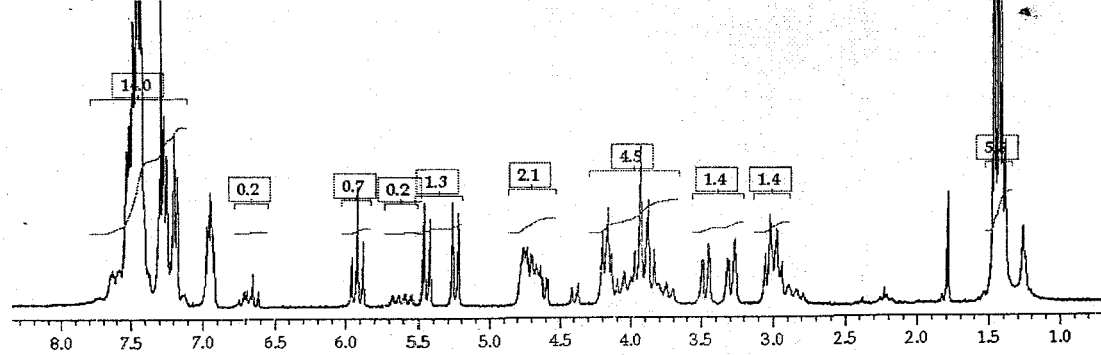
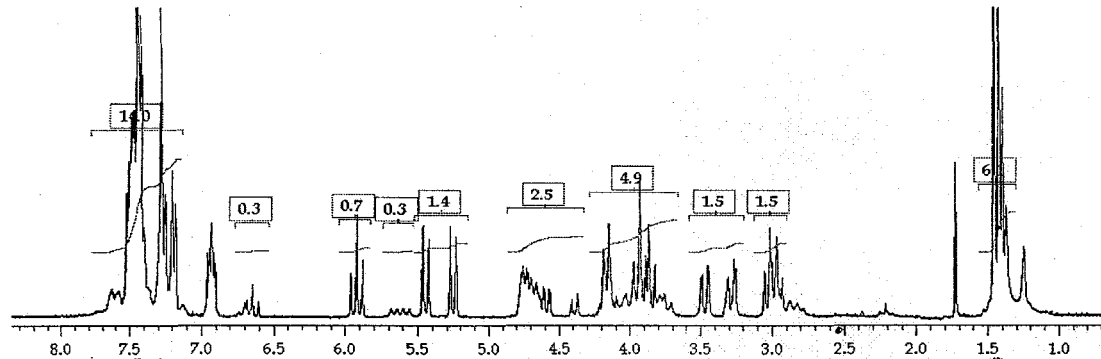
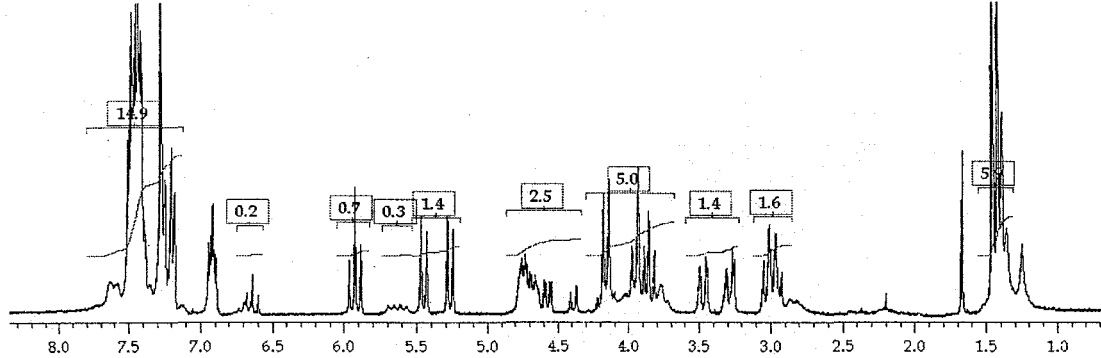
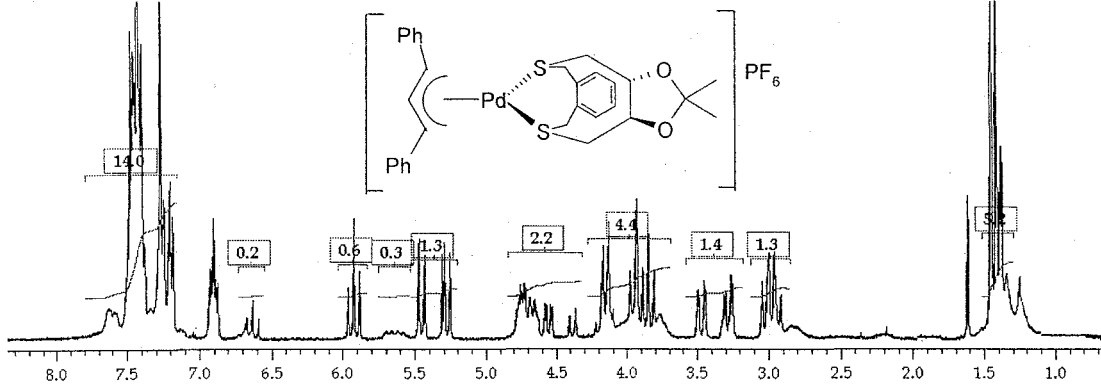
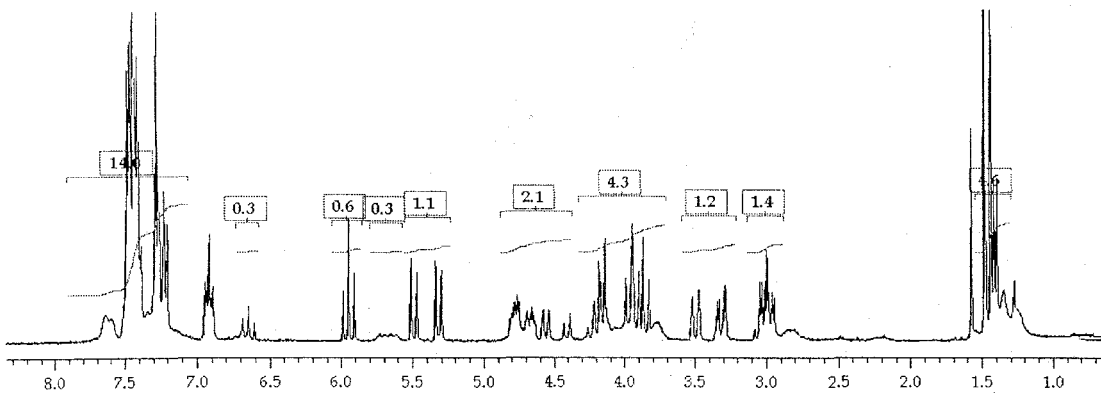
Región de protones alílicos, [Pd(DFPA)(3a)]PF₆



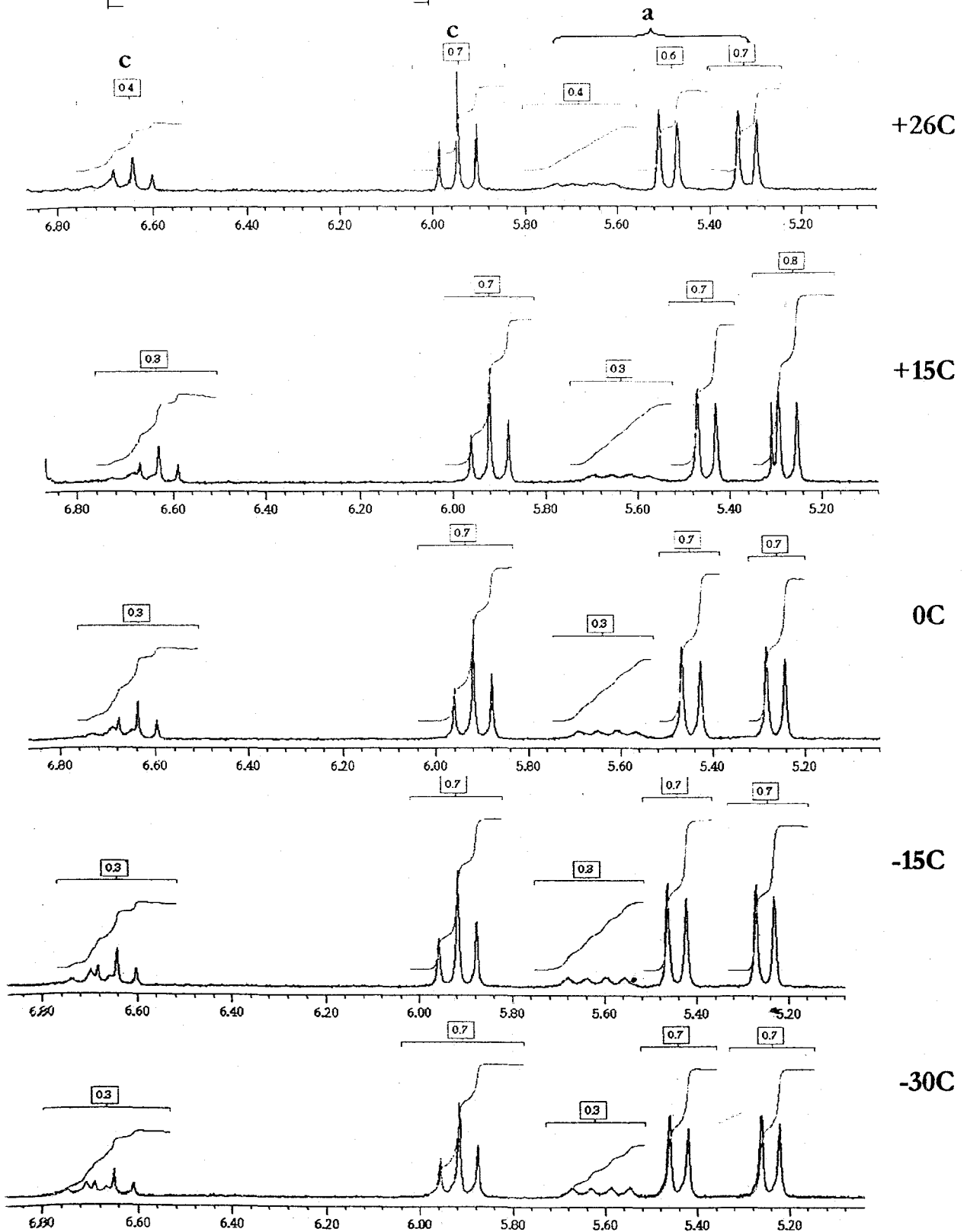
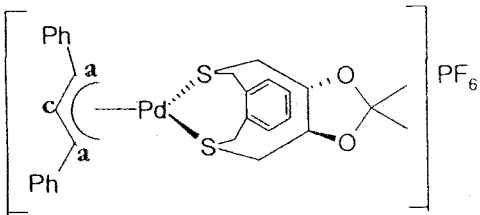
RMN¹H del complejo [Pd(DFPA)(3c)]PF₆



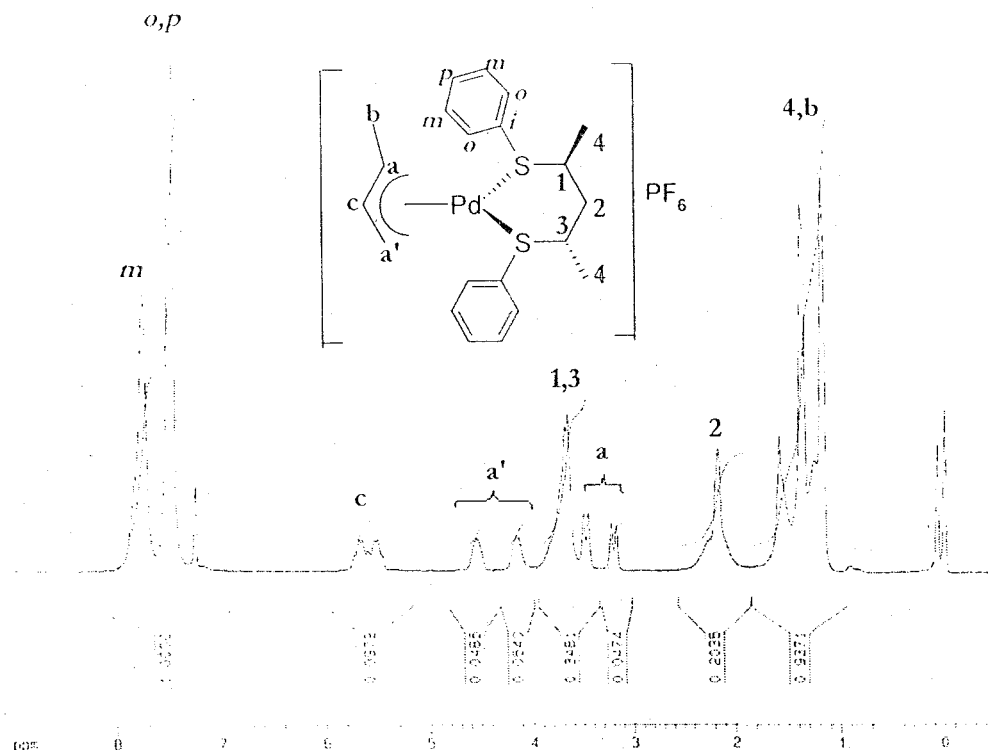
RMN¹³C del complejo [Pd(DFPA)(3c)]PF₆



RMN¹H T.V. del complejo [Pd(DFPA)(3c)]PF₆



Región de protones alílicos, $[Pd(DFPA)(3c)]PF_6$



Datos cristalográficos del complejo [Pd(MA)(2b)]PF₆

Fórmula	C ₂₁ H ₂₄ F ₆ P Pd S ₂	
Peso molecular	591.89	
Dimensiones de cristal (mm)	0.44 x 0.41 x 0.25	
Temperatura (K)	173(2)	
Longitud de onda (Å)	0.71073	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P2(1)2(1)2(1)	
Dimensiones de celda unitaria	a = 11.1119(5) Å	α = 90°.
	b = 14.2590(7) Å	β = 90°.
	c = 15.4267(7) Å	γ = 90°.
Volumen (Å ³)	2444.3(2)	
Z	4	
Densidad (calculada) (mg/m ³)	1.608	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.047	
F(000)	1188	
Rango de θ	1.94-26.38°.	
Reflexiones medidas	14209	
Datos/restricciones/parámetros	4979 / 0 / 318	
Reflexiones independientes	4979 [R(int) = 0.0180]	
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1245	
Índices R (datos totales)	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1293	
GOF a F ²	1.038	
Máximo y mínimo de difracción	0.7797 y 0.6558	

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ está definido como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	4490(1)	2578(1)	7549(1)	57(1)
S(1)	3862(1)	1493(1)	6493(1)	62(1)
S(2)	3081(2)	2101(2)	8589(1)	89(1)
C(1)	3928(6)	2046(4)	5456(4)	55(1)
C(2)	4568(6)	1615(4)	4808(5)	66(2)
C(3)	4602(7)	2026(5)	3987(5)	75(2)
C(4)	3974(8)	2833(6)	3817(5)	81(2)
C(5)	3374(8)	3285(5)	4458(5)	79(2)
C(6)	3356(7)	2893(4)	5298(5)	67(2)
C(7)	2210(5)	1390(4)	6629(4)	54(1)
C(8)	1693(10)	874(13)	5906(14)	265(13)
C(9A)	1581(12)	1687(10)	7571(12)	51(4)
C(9B)	1995(9)	734(8)	7370(7)	68(3)
C(10)	2701(11)	864(9)	8210(6)	137(5)
C(11)	1959(16)	393(16)	8938(8)	276(16)
C(12)	3930(6)	1847(4)	9552(4)	55(1)
C(13)	4952(5)	1303(4)	9501(4)	56(1)
C(14)	5560(7)	1085(5)	10234(5)	76(2)
C(15)	5144(10)	1452(8)	11030(6)	98(3)
C(16)	4154(9)	2018(7)	11082(5)	93(3)
C(17)	3531(7)	2200(5)	10334(5)	78(2)
C(18)	5919(8)	3198(7)	6853(8)	100(3)
C(19A)	6100(20)	3395(16)	7590(13)	90(7)
C(19B)	5530(30)	3820(20)	7630(20)	75(10)
C(20)	5410(11)	3647(10)	8308(8)	120(4)
C(21A)	5420(40)	3873(18)	9100(20)	66(13)
C(21B)	4960(100)	4070(50)	9120(30)	169(17)
P(1)	2811(2)	4886(1)	1973(1)	59(1)
F(1)	2372(7)	4850(4)	2946(3)	119(2)
F(2)	2990(4)	5987(3)	2084(3)	88(1)
F(3)	3205(7)	4950(5)	982(3)	123(2)
F(4)	2572(6)	3804(3)	1847(4)	116(2)
F(5)	1481(4)	5134(3)	1653(4)	104(2)
F(6)	4102(4)	4689(5)	2280(4)	126(2)

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos	(°)
Pd(1)-C(19B)	2.114(19)	C(19B)-Pd(1)-C(18)	43.0(11)
Pd(1)-C(18)	2.110(8)	C(19B)-Pd(1)-C(19A)	23.8(6)
Pd(1)-C(19A)	2.138(13)	C(18)-Pd(1)-C(19A)	32.5(5)
Pd(1)-C(20)	2.177(9)	C(19B)-Pd(1)-C(20)	29.2(8)
Pd(1)-S(2)	2.3436(18)	C(18)-Pd(1)-C(20)	68.1(4)
Pd(1)-S(1)	2.3536(18)	C(19A)-Pd(1)-C(20)	37.7(6)
S(1)-C(1)	1.785(7)	C(19B)-Pd(1)-S(2)	124.6(11)
S(1)-C(7)	1.854(6)	C(18)-Pd(1)-S(2)	166.6(3)
S(2)-C(12)	1.797(7)	C(19A)-Pd(1)-S(2)	134.3(5)
S(2)-C(10)	1.906(12)	C(20)-Pd(1)-S(2)	98.6(3)
C(1)-C(2)	1.372(9)	C(19B)-Pd(1)-S(1)	138.7(10)
C(1)-C(6)	1.386(9)	C(18)-Pd(1)-S(1)	98.4(3)
C(2)-C(3)	1.396(10)	C(19A)-Pd(1)-S(1)	128.9(5)
C(3)-C(4)	1.371(11)	C(20)-Pd(1)-S(1)	166.5(3)
C(4)-C(5)	1.355(11)	S(2)-Pd(1)-S(1)	94.86(8)
C(5)-C(6)	1.410(10)	C(1)-S(1)-C(7)	100.2(3)
C(7)-C(8)	1.456(14)	C(1)-S(1)-Pd(1)	108.5(2)
C(7)-C(9B)	1.497(12)	C(7)-S(1)-Pd(1)	105.5(2)
C(7)-C(9A)	1.667(18)	C(12)-S(2)-C(10)	100.6(4)
C(9A)-C(10)	1.975(19)	C(12)-S(2)-Pd(1)	105.9(2)
C(9B)-C(10)	1.525(13)	C(10)-S(2)-Pd(1)	101.9(3)
C(10)-C(11)	1.548(12)	C(2)-C(1)-C(6)	120.0(7)
C(12)-C(13)	1.377(8)	C(2)-C(1)-S(1)	118.4(5)
C(12)-C(17)	1.381(9)	C(6)-C(1)-S(1)	121.6(5)
C(13)-C(14)	1.352(9)	C(1)-C(2)-C(3)	119.1(6)
C(14)-C(15)	1.414(13)	C(4)-C(3)-C(2)	120.8(7)
C(15)-C(16)	1.367(14)	C(5)-C(4)-C(3)	120.7(7)
C(16)-C(17)	1.371(12)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(7)
C(18)-C(19A)	1.188(19)	C(1)-C(6)-C(5)	120.0(7)
C(18)-C(19B)	1.55(4)	C(8)-C(7)-C(9B)	101.9(11)
C(19A)-C(20)	1.40(2)	C(8)-C(7)-C(9A)	129.2(8)
C(19B)-C(20)	1.08(3)	C(9B)-C(7)-C(9A)	55.0(7)
C(20)-C(21A)	1.26(4)	C(8)-C(7)-S(1)	110.1(6)
C(20)-C(21B)	1.48(6)	C(9B)-C(7)-S(1)	107.1(5)
P(1)-F(6)	1.536(5)	C(9A)-C(7)-S(1)	119.6(6)
P(1)-F(1)	1.579(6)	C(7)-C(9A)-C(10)	91.1(7)
P(1)-F(4)	1.578(5)	C(7)-C(9B)-C(10)	119.4(7)
P(1)-F(3)	1.593(6)	C(9B)-C(10)-C(11)	106.8(8)
P(1)-F(2)	1.592(4)	C(9B)-C(10)-S(2)	119.1(9)
P(1)-F(5)	1.598(5)	C(11)-C(10)-S(2)	107.2(11)
		C(9B)-C(10)-C(9A)	47.5(7)
		C(11)-C(10)-C(9A)	106.5(12)
		S(2)-C(10)-C(9A)	75.1(7)
		C(13)-C(12)-C(17)	121.3(6)
		C(13)-C(12)-S(2)	120.0(5)
		C(17)-C(12)-S(2)	118.7(5)

Ángulos	(°)
C(14)-C(13)-C(12)	119.6(7)
C(13)-C(14)-C(15)	118.6(8)
C(16)-C(15)-C(14)	122.2(8)
C(17)-C(16)-C(15)	117.9(8)
C(16)-C(17)-C(12)	120.3(7)
C(19A)-C(18)-C(19B)	34.3(11)
C(19A)-C(18)-Pd(1)	75.1(8)
C(19B)-C(18)-Pd(1)	68.6(8)
C(18)-C(19A)-C(20)	136(2)
C(18)-C(19A)-Pd(1)	72.5(7)
C(20)-C(19A)-Pd(1)	72.7(7)
C(20)-C(19B)-C(18)	131(3)
C(20)-C(19B)-Pd(1)	78.6(12)
C(18)-C(19B)-Pd(1)	68.4(10)
C(19B)-C(20)-C(21A)	151(2)
C(19B)-C(20)-C(19A)	39.0(14)
C(21A)-C(20)-C(19A)	146(2)
C(19B)-C(20)-C(21B)	140(4)
C(21A)-C(20)-C(21B)	23(4)
C(19A)-C(20)-C(21B)	164(3)
C(19B)-C(20)-Pd(1)	72.1(12)
C(21A)-C(20)-Pd(1)	134.7(17)
C(19A)-C(20)-Pd(1)	69.6(6)
C(21B)-C(20)-Pd(1)	126(3)
F(6)-P(1)-F(1)	89.4(4)
F(6)-P(1)-F(4)	90.9(4)
F(1)-P(1)-F(4)	91.9(4)
F(6)-P(1)-F(3)	92.8(4)
F(1)-P(1)-F(3)	177.5(4)
F(4)-P(1)-F(3)	89.1(3)
F(6)-P(1)-F(2)	91.8(3)
F(1)-P(1)-F(2)	88.2(3)
F(4)-P(1)-F(2)	177.3(3)
F(3)-P(1)-F(2)	90.7(3)
F(6)-P(1)-F(5)	177.8(3)
F(1)-P(1)-F(5)	90.9(4)
F(4)-P(1)-F(5)	91.3(3)
F(3)-P(1)-F(5)	86.8(3)
F(2)-P(1)-F(5)	86.0(3)

Ángulos de torsión	(°)
C(19B)-Pd(1)-S(1)-C(1)	-22.3(14)
C(18)-Pd(1)-S(1)-C(1)	-40.0(4)
C(19A)-Pd(1)-S(1)-C(1)	-52.6(10)
C(20)-Pd(1)-S(1)-C(1)	-45(2)
S(2)-Pd(1)-S(1)-C(1)	141.8(2)
C(19B)-Pd(1)-S(1)-C(7)	-128.9(14)
C(18)-Pd(1)-S(1)-C(7)	-146.7(4)
C(19A)-Pd(1)-S(1)-C(7)	-159.3(10)
C(20)-Pd(1)-S(1)-C(7)	-152.1(19)
S(2)-Pd(1)-S(1)-C(7)	35.1(2)
C(19B)-Pd(1)-S(2)-C(12)	-66.0(10)
C(18)-Pd(1)-S(2)-C(12)	-45.6(15)
C(19A)-Pd(1)-S(2)-C(12)	-37.6(12)
C(20)-Pd(1)-S(2)-C(12)	-51.6(5)
S(1)-Pd(1)-S(2)-C(12)	126.7(2)
C(19B)-Pd(1)-S(2)-C(10)	-170.8(10)
C(18)-Pd(1)-S(2)-C(10)	-150.3(15)
C(19A)-Pd(1)-S(2)-C(10)	-142.4(12)
C(20)-Pd(1)-S(2)-C(10)	-156.4(6)
S(1)-Pd(1)-S(2)-C(10)	21.9(4)
C(7)-S(1)-C(1)-C(2)	-123.4(5)
Pd(1)-S(1)-C(1)-C(2)	126.4(5)
C(7)-S(1)-C(1)-C(6)	56.8(6)
Pd(1)-S(1)-C(1)-C(6)	-53.5(6)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.9(10)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.3(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.2(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	4.6(12)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.9(12)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	3.5(10)
S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-176.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.1(12)
C(1)-S(1)-C(7)-C(8)	56.7(11)
Pd(1)-S(1)-C(7)-C(8)	169.3(11)
C(1)-S(1)-C(7)-C(9B)	166.7(5)
Pd(1)-S(1)-C(7)-C(9B)	-80.7(5)
C(1)-S(1)-C(7)-C(9A)	-134.4(7)
Pd(1)-S(1)-C(7)-C(9A)	-21.8(7)
C(8)-C(7)-C(9A)-C(10)	114.2(14)
C(9B)-C(7)-C(9A)-C(10)	38.4(6)
S(1)-C(7)-C(9A)-C(10)	-52.4(7)
C(8)-C(7)-C(9B)-C(10)	162.7(11)
C(9A)-C(7)-C(9B)-C(10)	-67.4(11)
S(1)-C(7)-C(9B)-C(10)	47.2(12)

Ángulos de torsión	(°)
C(7)-C(9B)-C(10)-C(11)	157.2(13)
C(7)-C(9B)-C(10)-S(2)	35.6(14)
C(7)-C(9B)-C(10)-C(9A)	60.0(10)
C(12)-S(2)-C(10)-C(9B)	-178.1(8)
Pd(1)-S(2)-C(10)-C(9B)	-69.3(9)
C(12)-S(2)-C(10)-C(11)	60.5(10)
Pd(1)-S(2)-C(10)-C(11)	169.4(9)
C(12)-S(2)-C(10)-C(9A)	163.5(6)
Pd(1)-S(2)-C(10)-C(9A)	-87.6(6)
C(7)-C(9A)-C(10)-C(9B)	-42.7(7)
C(7)-C(9A)-C(10)-C(11)	-140.6(10)
C(7)-C(9A)-C(10)-S(2)	115.4(6)
C(10)-S(2)-C(12)-C(13)	58.2(7)
Pd(1)-S(2)-C(12)-C(13)	-47.5(6)
C(10)-S(2)-C(12)-C(17)	-121.2(7)
Pd(1)-S(2)-C(12)-C(17)	133.1(6)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	1.9(10)
S(2)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.5(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-2.0(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.1(13)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.4(14)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-2.5(13)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0.4(12)
S(2)-C(12)-C(17)-C(16)	179.8(7)
C(19B)-Pd(1)-C(18)-C(19A)	35.6(12)
C(20)-Pd(1)-C(18)-C(19A)	17.1(16)
S(2)-Pd(1)-C(18)-C(19A)	11(2)
S(1)-Pd(1)-C(18)-C(19A)	-161.6(16)
C(19A)-Pd(1)-C(18)-C(19B)	-35.6(12)
C(20)-Pd(1)-C(18)-C(19B)	-18.5(12)
S(2)-Pd(1)-C(18)-C(19B)	-25(2)
S(1)-Pd(1)-C(18)-C(19B)	162.8(11)
C(19B)-C(18)-C(19A)-C(20)	36(2)
Pd(1)-C(18)-C(19A)-C(20)	-38(2)
C(19B)-C(18)-C(19A)-Pd(1)	73.9(17)
C(19B)-Pd(1)-C(19A)-C(18)	-101(4)
C(20)-Pd(1)-C(19A)-C(18)	-154(2)
S(2)-Pd(1)-C(19A)-C(18)	-176.6(8)
S(1)-Pd(1)-C(19A)-C(18)	24(2)
C(19B)-Pd(1)-C(19A)-C(20)	53(2)
C(18)-Pd(1)-C(19A)-C(20)	154(2)
S(2)-Pd(1)-C(19A)-C(20)	-23.0(19)
S(1)-Pd(1)-C(19A)-C(20)	177.3(8)

Ángulos de torsión	(°)
C(19A)-C(18)-C(19B)-C(20)	-43(2)
Pd(1)-C(18)-C(19B)-C(20)	51(2)
C(19A)-C(18)-C(19B)-Pd(1)	-94.7(18)
C(18)-Pd(1)-C(19B)-C(20)	-143(3)
C(19A)-Pd(1)-C(19B)-C(20)	-92(3)
S(2)-Pd(1)-C(19B)-C(20)	30(2)
S(1)-Pd(1)-C(19B)-C(20)	-169.1(12)
C(19A)-Pd(1)-C(19B)-C(18)	51(3)
C(20)-Pd(1)-C(19B)-C(18)	143(3)
S(2)-Pd(1)-C(19B)-C(18)	173.2(6)
S(1)-Pd(1)-C(19B)-C(18)	-26.2(18)
C(18)-C(19B)-C(20)-C(21A)	150(5)
Pd(1)-C(19B)-C(20)-C(21A)	-162(6)
C(18)-C(19B)-C(20)-C(19A)	32(2)
Pd(1)-C(19B)-C(20)-C(19A)	79.4(17)
C(18)-C(19B)-C(20)-C(21B)	-173(5)
Pd(1)-C(19B)-C(20)-C(21B)	-125(5)
C(18)-C(19B)-C(20)-Pd(1)	-48(2)
C(18)-C(19A)-C(20)-C(19B)	-48(3)
Pd(1)-C(19A)-C(20)-C(19B)	-87(2)
C(18)-C(19A)-C(20)-C(21A)	-180(3)
Pd(1)-C(19A)-C(20)-C(21A)	142(3)
C(18)-C(19A)-C(20)-C(21B)	-145(15)
Pd(1)-C(19A)-C(20)-C(21B)	177(16)
C(18)-C(19A)-C(20)-Pd(1)	38(2)
C(18)-Pd(1)-C(20)-C(19B)	26(2)
C(19A)-Pd(1)-C(20)-C(19B)	41.3(14)
S(2)-Pd(1)-C(20)-C(19B)	-155(2)
S(1)-Pd(1)-C(20)-C(19B)	32(3)
C(19B)-Pd(1)-C(20)-C(21A)	168(4)
C(18)-Pd(1)-C(20)-C(21A)	-166(3)
C(19A)-Pd(1)-C(20)-C(21A)	-151(3)
S(2)-Pd(1)-C(20)-C(21A)	13(3)
S(1)-Pd(1)-C(20)-C(21A)	-160(2)
C(19B)-Pd(1)-C(20)-C(19A)	-41.3(14)
C(18)-Pd(1)-C(20)-C(19A)	-14.9(14)
S(2)-Pd(1)-C(20)-C(19A)	163.6(14)
S(1)-Pd(1)-C(20)-C(19A)	-9(3)
C(19B)-Pd(1)-C(20)-C(21B)	140(6)
C(18)-Pd(1)-C(20)-C(21B)	166(5)
C(19A)-Pd(1)-C(20)-C(21B)	-179(5)
S(2)-Pd(1)-C(20)-C(21B)	-15(5)
S(1)-Pd(1)-C(20)-C(21B)	172(5)



U I M
D.E.

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Presente

Me es grato informarle que la alumna **PAULA XIMENA GARCÍA REYNALDOS**, con número de cuenta 97571234, presentará el Examen General de Conocimientos, para optar por el grado de Maestro en Ciencias, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Martha Elena Sosa Torres	Facultad de Química, UNAM
Primer Vocal	Dr. Cecilio Álvarez Toledano	Instituto de Química, UNAM
Segundo Vocal	Dr. David Díaz	Facultad de Química, UNAM
Tercero Vocal	Dr. Eduardo Peña Cabrera	Univ. de Guanajuato
Secretario	Dr. Armando Ariza Castolo	CINVESTAV
Primer suplente	Dr. Ronan Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Segundo suplente	Dr. Mario Ordóñez Palacios	CIQ-UAE Morelos

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cd. Universitaria, D.F. a 03 de octubre de 2003.

Atentamente.



DR. MIGUEL COSTAS BASÍN
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química.

Estimados miembros del Jurado del Examen General de Conocimientos para optar por el grado de Maestro en Ciencias.

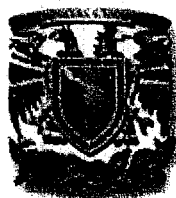
Considero pertinente hacer de su conocimiento algunas aclaraciones y precisiones acerca del examen general de conocimientos para optar por el grado de Maestro en Ciencias.

- (1) Nuestro Programa establece que este examen "consistirá en la elaboración de un informe de investigación, su defensa oral ante un jurado designado para tal efecto y la presentación de un tema relacionado con el plan de estudios, asignado por el jurado con diez días de anticipación".
- (2) El informe de investigación debe reportar de manera clara, precisa y organizada el trabajo de investigación realizado por el estudiante durante sus estudios de Maestría. Este informe no puede ser modificado por el estudiante una vez que ha sido entregado a los miembros del jurado. En otras palabras, a diferencia de las tesis de investigación, el informe no debe sujetarse al proceso de revisión por parte de los jurados, discusión con el estudiante y la consecuente adecuación-corrección por parte del alumno; por ello, en esta opción de graduación **no se requieren votos aprobatorios**. El estudiante deberá hacer una presentación oral breve de su informe durante el examen y los miembros del jurado podrán hacer las preguntas y comentarios que consideren pertinentes.
- (3) El tema que el estudiante debe presentar de manera oral ante el jurado debe ser elegido dentro del área de la química en la que el estudiante realizó la investigación a la que se refiere su informe, o bien ser elegido de entre aquellos que se cubren en las asignaturas que cursó en sus estudios (se anexa copia de la Historia Académica). Se recomienda que el tema asignado esté bien acotado, de tal manera que el estudiante pueda preparar esta presentación en diez días y hacerla de forma concisa durante el examen. La asignación del tema debe hacerse de forma colegiada entre los miembros del jurado (se anexan los correos electrónicos). **El Presidente del Jurado debe comunicar esta decisión por escrito (correo electrónico, fax o en persona) sólo a esta Coordinación, quien la hará saber al estudiante.** Al término de la presentación oral de este tema, los miembros de jurado podrán hacer las preguntas y comentarios que consideren pertinentes.

Atentamente.



DR. MIGUEL COSTAS BASÍN
Coordinador del Programa



Universidad Nacional Autónoma de México
 Secretaría General
 Dirección General de Administración Escolar
 Unidad de Administración del Posgrado

21-A70

H i s t o r i a A c a d é m i c a

ALUMNO(A): GARCIA REYNALDOS PAULA XIMENA Nº Cta.: 97571234
PROGRAMA: 5-4005 : MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS

Año	Semes- tre	Enti- dad	Asig- natura	Grupo	Califi- cación	Crédi- tos	Folio	Nombre de la Asignatura	Nombre del Tema
2002	1	5	60060	0001	9	3	10174104	PRINCIPIOS DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA	
2002	1	5	60065	0001	10	3	10174107	TERMODINAMICA QUIMICA I	
2002	1	5	60066	0001	8	3	1032974	TERMODINAMICA QUIMICA II	
2002	1	5	60135	0001	9	3	10174136	ENLACE QUIMICO	
2002	1	5	60143	0001	9	6	10174144	SIMETRIA MOLECULAR	
2002	1	5	60162	0001	10	6	10174157	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (FUNDAMENTOS DE INTERPRETACION)	
2002	2	5	60140	0001	9	6	10182803	QUIMICA DE COORDINACION	
2002	2	5	60142	0001	9	6	10182804	QUIMICA ORGANOMETALICA	
2002	2	5	60163	TX27	10	3	10182814	TEMAS SELECTOS	ACIDOS Y BASES II
2002	2	5	60163	T024	9	3	10182813	TEMAS SELECTOS	ACIDOS Y BASES I
2002	2	5	60165	0019	10	6	10182850	TRABAJO DE INVESTIGACION	
2003	1	5	60166	0001	10	24	10194579	TRABAJO DE INVESTIGACION	
2003	2	5	60167	0016	7	12	10198492	TRABAJO DE INVESTIGACION	

Francisco Javier Incera Ugalde

Biól. Francisco Javier Incera Ugalde
 Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
 Ciudad Universitaria D.F. a 7 de Octubre del

2003

Miguel Ángel...

 UNAM
 Dr. Miguel Ángel...
 Coordinador del Programa de Posgrado de
 POSGRADO EN CIENCIAS
 QUIMICAS