



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Estudio de la reactividad de ligantes tioéter fluorados
del tipo $[C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)]$ frente a derivados de metales
del grupo del platino y su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. PATRICIA EUGENIA CONELLY ESPINOSA



TUTOR: DR. DAVID MORALES MORALES

2011

Jurado evaluador

Presidente:

Dra. Lena Ruíz Azuara
Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Armando Cabrera Ortíz
Instituto de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Juventino José García Alejandre
Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. José Francisco Delgado Reyes
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN

Secretario:

Dr. José Ivan Castillo Pérez
Instituto de Química, UNAM

Tutor de Tesis

Dr. David Morales Morales
Instituto de Química, UNAM

Sustentante

Q. Patricia Eugenia Conelly Espinosa
Instituto de Química, UNAM
chempaty@gmail.com

Agradecimientos

Al Dr. David Morales Morales por su asesoría y guía.

Al Dr. Juventino, a la Dra. Lena, al Dr. Cabrera, al Dr. Francisco Delgado y al Dr. Ivan, miembros del jurado de esta tesis por sus valiosos comentarios sobre esta tesis.

Al Posgrado en Ciencias Químicas y a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de tener una educación de excelencia y gran calidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento otorgado durante la realización de mis estudios de maestría.

Al personal académico y técnico del Instituto de Química por su ayuda para los análisis de los compuestos obtenidos en este proyecto de investigación, en especial al Dr. Rubén Gaviño, al Dr. Héctor Ríos por su ayuda en los espectros de resonancia magnética nuclear, al Dr. Roberto Sato Berrú, por su ayuda en los espectros de Raman, al Dr. Simón Hernández Ortega, así como al Dr. Rubén A. Toscano, por su ayuda en la difracción de rayos-X y al I.Q. Luis Velasco por su ayuda en la espectrometría de masas, también al M. en C. Alcives Avila Sorrosa por sus valiosas aportaciones al desarrollo de este trabajo y a la Dra. Reyna Reyes Martínez por su ayuda en la resonancia magnética nuclear y el análisis de los arreglos en estado sólido.

***A Maru y Porfis
A Francisco***

**Estudio de la reactividad de ligantes tioéter fluorados
del tipo [C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SR)] frente a derivados de metales
del grupo del platino y su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado.**

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. David Morales Morales.

Se presentaron resultados preliminares de este trabajo en el 45° congreso de la Sociedad Química de México celebrada en Riviera Maya, Quintana Roo, México, en la segunda edición del QUIMIUNAM celebrado en Ciudad Universitaria en Noviembre de 2010, así como en el simposio interno celebrado en el Instituto de Química, UNAM en Diciembre de 2010.

Contenido

RESUMEN.....	10
ABSTRACT.....	11
ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	12
ABREVIATURAS.....	15
INTRODUCCIÓN.....	16
ANTECEDENTES.....	18
Capítulo 1	
1.1 Ligantes con azufre.....	19
1.2 Catálisis.....	20
1.3 Reacciones de acoplamiento C-C mediadas por metales de transición.....	21
1.3.1 Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck.....	23
1.3.2 Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.....	25
1.4 Parámetro de Hammett.....	29
OBJETIVOS.....	32
HIPÓTESIS.....	34
RESULTADOS.....	35
Capítulo 2	
2.1 Elección y síntesis de ligantes tioéter.....	36
2.2 Caracterización de los ligantes. Aspectos generales.....	39
2.2.1 Espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas.....	39
2.2.2 RMN ¹ H.....	39
2.2.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	41
2.2.4 RMN ¹⁹ F.....	41
2.2.5 Análisis Elemental.....	42
2.3 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -2-F)].....	43
2.3.1 Espectrometría de masas.....	43
2.3.2 Espectroscopía de IR.....	45
2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -2-F)]...	47
2.3.4 RMN ¹ H.....	47
2.3.5 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	49
2.3.6 RMN ¹⁹ F.....	51
2.4. Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -3-F)].....	52
2.4.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -3-F)]...	52
2.4.2 RMN ¹ H.....	52
2.4.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	54
2.4.4 RMN ¹⁹ F.....	56
2.4.5 Espectrometría de masas.....	57
2.4.6. Espectroscopía de IR.....	57

2.5 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -4-F)].....	58
2.5.1 Espectrometría de masas.....	58
2.5.2 Espectroscopía de IR.....	
2.5.3 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -4-F)]...	58
2.5.4 RMN ¹ H.....	59
2.5.5 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	62
2.5.6 RMN ¹⁹ F.....	64
2.6 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₃ -2,4-F)].....	65
2.6.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₃ -2,4-F)]	65
2.6.2 RMN ¹ H.....	65
2.6.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	67
2.6.4 RMN ¹⁹ F.....	69
2.6.5 Espectrometría de masas.....	71
2.6.6 Espectroscopía de IR.....	71
2.7 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₃ -3,4-F)].....	72
2.7.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₃ -3,4-F)]	72
2.7.2 RMN ¹ H.....	72
2.7.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	75
2.7.4 RMN ¹⁹ F.....	77
2.7.5 Espectrometría de masas.....	78
2.7.6 Espectroscopía de IR.....	78
2.8 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ F ₄ -4-H)].....	79
2.8.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ F ₄ -4-H)]...	79
2.8.2 RMN ¹ H.....	79
2.8.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	79
2.8.4 RMN ¹⁹ F.....	83
2.8.5 Espectrometría de masas.....	84
2.8.6 Espectroscopía de IR.....	84
2.9 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ F ₅)].....	85
2.9.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ F ₅)].....	85
2.9.2 RMN ¹ H.....	85
2.9.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	87
2.9.4 RMN ¹⁹ F.....	89
2.9.5 Espectrometría de masas.....	91
2.9.6 Espectroscopía de IR.....	91
2.10 Caracterización del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₅ -2-CH ₃)].....	92
2.10.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₅ -2-CH ₃)].....	92
2.10.2 RMN ¹ H.....	92
2.10.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	94
2.10.4 Espectrometría de masas.....	96
2.10.4 Espectroscopía de IR.....	96
Capítulo 3	
3.1 Obtención de los compuestos de coordinación de paladio.....	98
3.2 Caracterización de los compuestos tipo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SR))}].....	100
Aspectos generales.....	

3.3. Espectrometría de Masas.....	100
3.4. Caracterización del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -2-F)}]	100
3.4.1. Espectrometría de masas.....	100
3.4.2. Resonancia Magnética Nuclear del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -2-F)}]	102
3.4.3 RMN ¹ H.....	102
3.4.4 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	104
3.4.5. RMN ¹⁹ F.....	106
3.4.6 Difracción de rayos X de monocristal.....	107
3.5 Caracterización del compuesto [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -3-F)}]	109
3.5.1 Espectrometría de masas.....	109
3.5.2 RMN ¹ H.....	109
3.5.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	113
3.5.4 RMN ¹⁹ F.....	115
3.6 Caracterización del ligante [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -4-F)}]	116
3.6.1 Espectrometría de masas.....	116
3.6.2 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -4-H)}]	116
3.6.3 RMN ¹ H.....	116
3.6.4 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	118
3.6.5 RMN ¹⁹ F.....	120
3.6.6 Difracción de rayos X de monocristal.....	121
3.7 Arreglos en estado sólido.....	123
3.8 Caracterización del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -2,4-F)}]	126
3.8.1 Espectrometría de masas.....	126
3.8.2 RMN ¹ H.....	126
3.8.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	129
3.8.4 RMN ¹⁹ F.....	131
3.9 Caracterización del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₄ -3,4-F)}]	132
3.9.1 Espectrometría de masas.....	132
3.9.2 RMN ¹ H.....	132
3.9.4 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	134
3.9.5 RMN ¹⁹ F.....	136
3.10 Caracterización del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ F ₄ -4-H)}]	137
3.10.1 Espectrometría de masas.....	137
3.10.2 RMN- ¹ H.....	137
3.10.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	139
3.10.4 RMN ¹⁹ F.....	141
3.11 Caracterización del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ F ₅ }]	142
3.11.1 Espectrometría de masas.....	142
3.11.2 RMN- ¹ H.....	142
3.11.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	144
3.11.4 RMN ¹⁹ F.....	146
3.12 Caracterización del complejo [PdCl ₂ {(C ₆ H ₄ -1-(CH=CH ₂)-4-(CH ₂ SC ₆ H ₅ -2-CH ₃ }]	146
3.12.1 Espectrometría de masas.....	147
3.12.2 RMN- ¹ H.....	147

3.12.3 RMN- ¹³ C{ ¹ H}.....	147
Capítulo 4	
4.1 Análisis Raman.....	148
4.2 Dispersión Raman.....	148
4.3 Sobre los BCRs.....	151
Capítulo 5	
5.1 Síntesis de estilbenos.....	158
5.2 Reacción de Heck.....	160
Capítulo 6	
6.1 Evaluación catalítica.....	165
6.2 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.....	165
6.3 Condiciones óptimas de síntesis.....	166
6.4 Condiciones óptimas de síntesis. Mejor Catalizador.....	166
6.5 Condiciones óptimas de síntesis. Mejor Sustrato.....	168
6.6 Condiciones óptimas de síntesis. Mejor Base.....	169
CONCLUSIONES.....	172
PERSPECTIVAS.....	173
EXPERIMENTAL.....	174
ANEXO.....	178

En el presente trabajo se sintetizaron de manera sencilla una serie de ligantes derivados de tioéteres vinílicos principalmente fluorados del tipo $[C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)]$ la variación en la posición y número de átomos de flúor permitió la modulación de las propiedades estéricas y electrónicas de estos ligantes, evaluando posteriormente su reactividad frente a diferentes derivados de paladio obteniendo complejos del tipo $[PdCl_2\{C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)\}_2]$, para después evaluar su actividad catalítica en la síntesis de bifenilos a través de la reacción de acoplamiento del tipo Suzuki-Miyaura encontrando las mejores condiciones de síntesis (tiempo, temperatura, base, catalizador).

Aunado a estos estudios se aplicó de manera exitosa la reacción de Mizoroki-Heck sobre los ligantes sintetizados obteniendo los estilbenos correspondientes con rendimientos de moderados a altos.

Adicionalmente se probaron los ligantes fluorados sintetizados como Resinas Códigos de Barras BCRs por sus siglas en inglés (Bar Coded Resins) utilizando la técnica de espectroscopía Raman.

A series of ligands derived from vinyl thioethers (mainly fluorinated) of the type [$C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)$] and their corresponding [$PdCl_2\{C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)\}_2$] compounds were successfully synthesized and fully characterized.

The compounds obtained were tested as catalysts in the Suzuki–Miyaura C-C bond forming reactions for the synthesis of biphenyls, these experiments leading to the finding of the best reaction conditions for these transformations (time, temperature, base, catalyst).

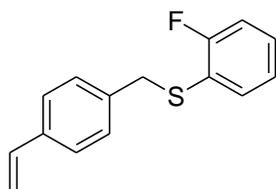
Moreover, the syntheses of stilbenes derived from the ligands obtained was achieved successfully through Mizoroki-Heck couplings with bromobenzene exhibiting moderated to high yields.

Additionally, fluorinated ligands were assessed as Bar Coded-Resins (BCRs) by Raman spectroscopy as main criterion.

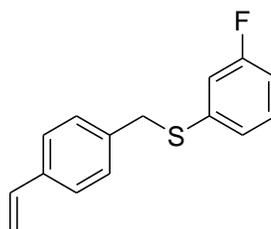
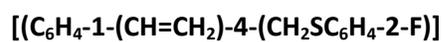
ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

Los compuestos sintetizados en el presente trabajo son los siguientes:

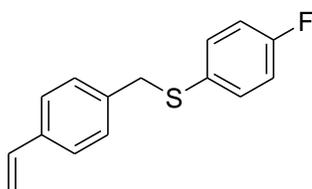
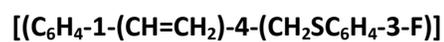
LIGANTES



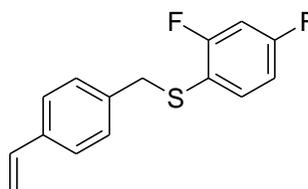
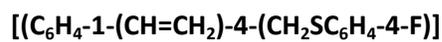
1



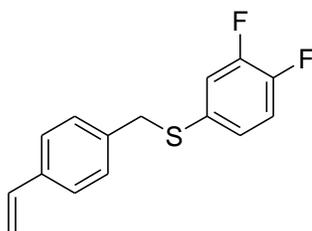
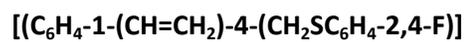
2



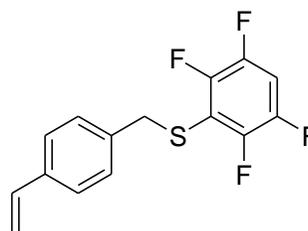
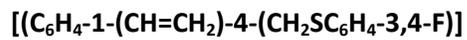
3



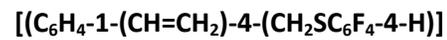
4

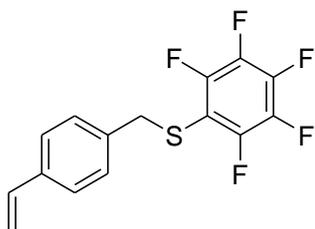


5

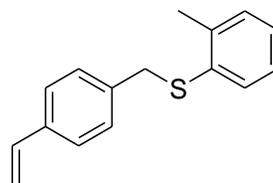


6

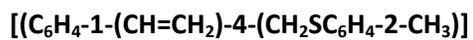




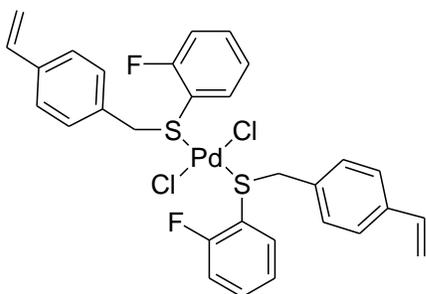
7



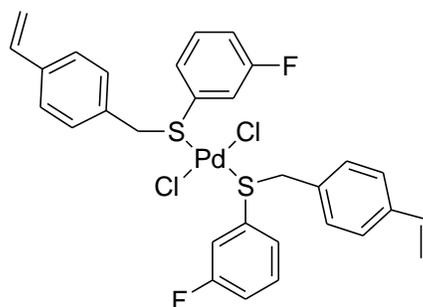
8



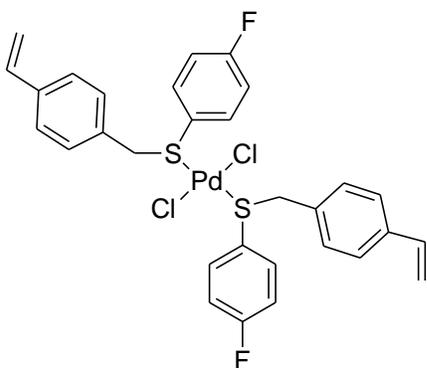
COMPLEJOS



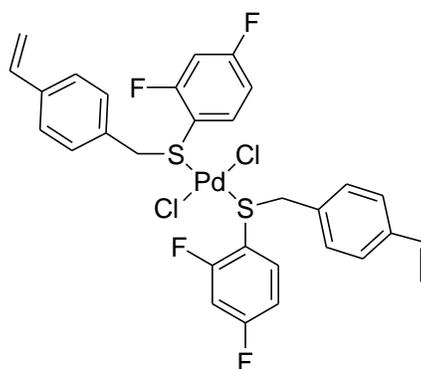
9



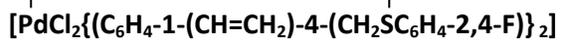
10

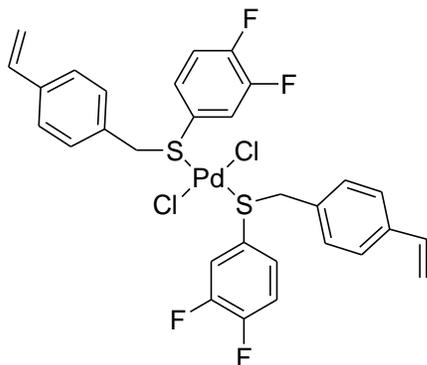


11

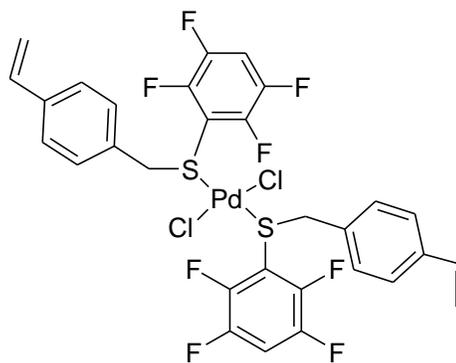
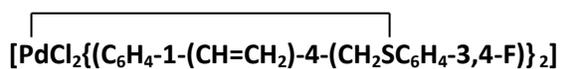


12

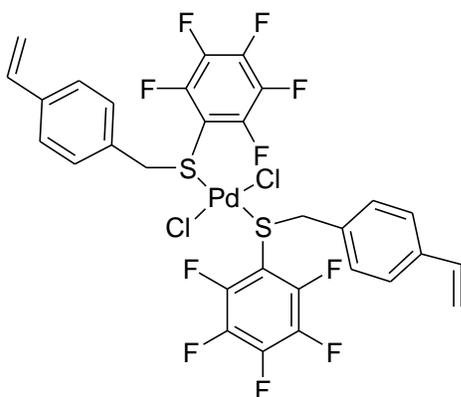
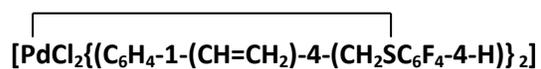




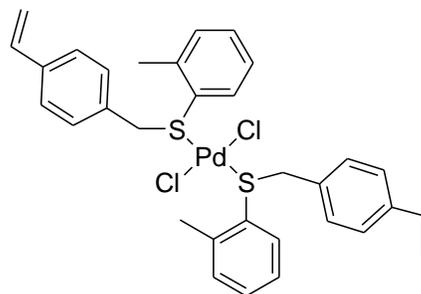
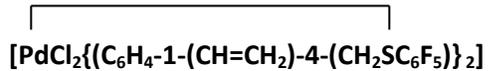
13



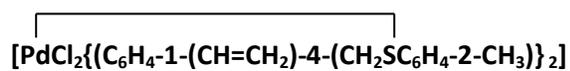
14



15



16



SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN- ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN- ¹⁹ F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor 19
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos (por sus siglas en inglés <i>Fast Atom Bombardment</i>)
δ	Desplazamiento Químico
ppm	Partes por millón
μL	Microlitros
mmoles	Milimoles
mL	Mililitros
g	Gramos
mg	Miligramos
pm	Picometros
m/z	Relación masa-carga
MHz	Megahertz
C-C	Enlace sencillo carbono-carbono
h	Horas
min	Minutos
DMSO-d ₆	Dimetil sulfóxido deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
THF	Tetrahidrofurano
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
M	Metal
DMF	N,N dimetilformamida
^x J _{Y-Z}	Constante de acoplamiento del átomo "Y" con el átomo "Z" a "X" enlaces de distancia
ORTEP	Por sus siglas en inglés <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
T.A.	Temperatura ambiente

Introducción

16

INTRODUCCIÓN

La catálisis homogénea mediada por compuestos con metales de transición es considerada hoy en día una piedra angular para la síntesis orgánica. Existe un gran número de reacciones en este ámbito pero son de particular importancia los procesos de formación de enlaces C-C y C-Heteroátomo un aspecto fundamental para lograr exitosamente la formación de estos acoplamientos es el catalizador. En la literatura existen numerosos reportes de síntesis de catalizadores probados en diferentes transformaciones, por ejemplo, del tipo Suzuki-Miyaura, Buchwald-Hartwig, Stille, Mizoroki-Heck, etc., en cada caso las condiciones de reacción así como el diseño del catalizador juegan un papel preponderante en la realización exitosa de las reacciones.

Así pues, el diseño racionalizado de compuestos de coordinación u organometálicos puede convertirlos en excelentes agentes catalíticos para una gran variedad de transformaciones orgánicas, y de manera específica, para su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado. Dentro de estas reacciones son de gran importancia la de Mizoroki-Heck y la de Suzuki-Miyaura, hecho que quedó de manifiesto en el presente año con la obtención del máximo galardón en el mundo científico para sus creadores.

Por otra parte, la habilidad de variar de manera sencilla e independiente el efecto estérico y electrónico de un ligante provee diversas oportunidades para influenciar las propiedades tanto físicas como químicas en un compuesto inorgánico. En este caso es bien conocido que los derivados de los sustituyentes bencen-tioéteres y en especial los fluoro-aromáticos permiten la modulación fina de efectos estéricos y electrónicos con tan solo variar la posición y número de átomos de flúor en el anillo aromático.

Por todo lo anterior en el presente trabajo se sintetizaron una serie de ligantes derivados de bencen-tioéteres para después evaluar su reactividad frente a diferentes derivados de paladio para formar complejos los cuales se emplearon como catalizadores en la síntesis de bifenilos a través de la reacción de Suzuki-Miyaura.

Adicionalmente, los ligantes sintetizados también generaron gran interés debido a que, por su estructura, la cual contiene un doble enlace, fue posible sintetizar derivados estilbénicos de éstos a través de la reacción de Mizoroki-Heck, además de que estudios preliminares por la técnica de espectroscopía Raman de los mismos ligantes permitieron observar comportamientos adecuados para su potencial aplicación como BCRs.

Antecedentes

1.1 Ligantes con azufre

Desde hace mucho tiempo se tiene conocimiento de los tiolatos metálicos, mismos que han tenido gran importancia en diferentes áreas, sin embargo, en un principio se suscitó gran interés debido al descubrimiento de que están presentes en muchas metaloenzimas; algunos ejemplos son: ferredoxinas, molibdo-oxidasas, metalotioneínas, nitrogenasas, y hemocianinas^[1,4,5], pero la química de estos tiolatos se expandió a otras áreas, por ejemplo, los tiolatos de oro se usan como fármacos para el tratamiento de la artritis^[2,3], se aplican en reacciones de desulfuración^[6], unidos a diferentes metales pueden formar monocapas autoensambladas^[7], entre otras aplicaciones.

Sin embargo hasta hace muy poco se comenzaron a aplicar estos compuestos a reacciones catalíticas debido a que es bastante conocido que los complejos que contienen azufre en su estructura presentan la tendencia a actuar como “veneno” del catalizador, esto, debido a que se forma un enlace muy fuerte entre M-S impidiendo que el ciclo catalítico se lleve a cabo en forma eficiente; no obstante hoy en día existen un gran número de informes^[8] en los cuales se pone de manifiesto que este tipo de complejos son eficaces para llevar a cabo diversas reacciones catalíticas como son la reacción de Heck, Suzuki, Hidroformilación, etc. Así los ligantes tiolatos estéricamente impedidos y en particular los ligantes bencentiolatos fluorados y sus derivados han ocupado un lugar notable por su habilidad para estabilizar geometrías inusuales, estados de oxidación e interacciones intra e inter moleculares, adicionalmente, al introducir grupos electroattractores en ellos se reduce la basicidad del átomo de azufre mediante la polarización de la densidad electrónica, la cual se dirige ahora hacia el anillo fluorado^[9] también por la relativa facilidad con la que se pueden modular las propiedades estéricas y electrónicas solamente cambiando el número de sustituyentes y la posición de los átomos de flúor en el anillo aromático^[10], además de ser estables al aire, tener gran estabilidad térmica, resistencia a la oxidación del centro metálico y resistencia en medios ácidos^[11] debido a dichas características, estos ligantes han sido empleados exitosamente para la modulación fina de propiedades electrónicas en catálisis, química supramolecular, ingeniería de cristales y óptica no lineal^{[12][13]}.

[1] A.G. Sykes, *Advances in inorganic and bioinorganic Mechanisms*, Ed. Academic, Londres, **1982**.

[2] S. Y. Ho, E.R.T. Tiekink, in *Metallotherapeutic Drugs and Metal-based Diagnostic Agents*, M. Gielen, E.R.T. Tiekink (eds), John Wiley & son, Chichester **2005**, 507.

[3] C.F. Shaw, *Chem. Rev.* **99**, **1999**, 2589.

[4] R.H. Holm, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **96**, **1996**, 2239.

[5] G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.* **104**, **2004**, 801.

[6] M.D. Curtis, S.H. Druker, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, **1997**, 1027.

[7] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo,, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105**, **2005**, 1103.

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

[9] J.H. Melman, C. Rohde, T.J. Emge, J.G. Brennan, *Inorg. Chem.*, **41**, **2002**, 28.

[10] (a) R. Redón, H. Torrens, Z. Wang, D. Morales-Morales *J. Organomet. Chem.* **654**, **2002**, 16, (b) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.*, **196**, **2000**, 331.

[11] U. Fekl, R. van Elric, *Organometallics*, **19**, **2000**, 3535.

[12] D. Swenson, N. C. Baenzinger, D. Coucouvanis. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, **1978**, 1993.

[13] M. A. Corona, S. Hernández-Ortega, J. Valdés, D. Morales-Morales, *Supramol. Chem.* **19**, **2007**, 579.

1.2 Catálisis

A lo largo de la historia del desarrollo de la química se han buscado rutas sintéticas para la formación de compuestos novedosos y que sean importantes para la industria y además baratos sin embargo este desarrollo descuidado ha provocado graves consecuencias medioambientales y no fue sino hasta hace algunos años que la comunidad científica comenzó a preocuparse no sólo por la obtención de compuestos con altos rendimientos sino también por el cuidado ambiental la reducción de tiempos de reacción minimizando energías de activación el uso de disolventes menos tóxicos obteniendo compuestos estéreo y regioselectivos y por supuesto con un bajo costo. Una alternativa para lograr esto es el uso de catalizadores en las reacciones, estos catalizadores son principalmente organometálicos y de coordinación debido a las propiedades que exhiben, de hecho, hoy en día es difícil concebir algún método de síntesis orgánica cuya secuencia no incluya el uso de catalizadores basados en algún metal de transición en al menos una etapa del proceso e incluso algunas síntesis no serían posibles sin el uso de catalizadores debido a la dificultad para activar moléculas o enlaces poco reactivos. En este sentido el Pd es sin lugar a duda el metal más utilizado por su versatilidad, alta actividad y costo relativamente bajo.

En específico las reacciones de acoplamiento C-C o C-Heteroátomo mediadas por catalizadores a base de Pd han tenido un avance exponencial en los últimos años y su aplicación se ha incrementado debido a la gran variedad de productos comerciales, principalmente farmacéuticos, sintetizados mediante reacciones catalizadas por compuestos organometálicos o de coordinación en fase homogénea; prueba de su importancia es que algunos de los más recientes ganadores del premio nobel han sido Knowles, Sharpless y Noyori^[14] (2001) por su trabajo conjunto sobre la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores enantioselectivos a base de Ru; Grubbs, Schrock y Chauvin^[15] (2005) quienes de manera independiente reportaron el desarrollo del método de metátesis de olefinas mediada por catalizadores organometálicos y el más reciente (2010) fue para Heck, Negishi y Suzuki^[16] por sus trabajos en la creación de las reacciones de acoplamiento C-C que llevan sus respectivos nombres.

Es fundamental el reconocimiento de la importancia de las reacciones arriba mencionadas, ya que su uso y optimización ha tenido gran repercusión en el desarrollo de la química moderna y más recientemente, de fundamental importancia en el desarrollo de la química sustentable, en específico, en la optimización de recursos y ahorro de energía para preservar el medio ambiente. Por todo lo anterior resulta vital continuar las

[14] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/index.html

[15] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/index.html

[16] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/index.html

investigaciones encaminadas al desarrollo y diseño de catalizadores cada vez más eficientes.

1.3 Reacciones de acoplamiento C-C mediadas por metales de transición

Como ya se mencionó las reacciones de acoplamiento se han convertido en los últimos años en herramientas fundamentales para la obtención de compuestos cuya síntesis implique la formación de enlaces C-C y C-heteroátomo ^[17, 18]. En estas reacciones es posible variar las condiciones de reacción tanto como sea necesario para optimizarlas en función de los diferentes sustratos, obteniendo así excelentes resultados y dando lugar a un gran número de compuestos interesantes tanto para la industria como para la investigación básica con un gran número de posibles aplicaciones. Algunos ejemplos de este tipo de acoplamientos son las reacciones de Mizoroki-Heck, Sonogashira, Stille, Kumada, Kharash, Suzuki-Miyaura, de tioeterificación, por mencionar algunas. En la **Figura 1.2.1** se esquematizan algunas de estas reacciones.

[17] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 1359.

[18] R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.* 104, **2004**, 2667.

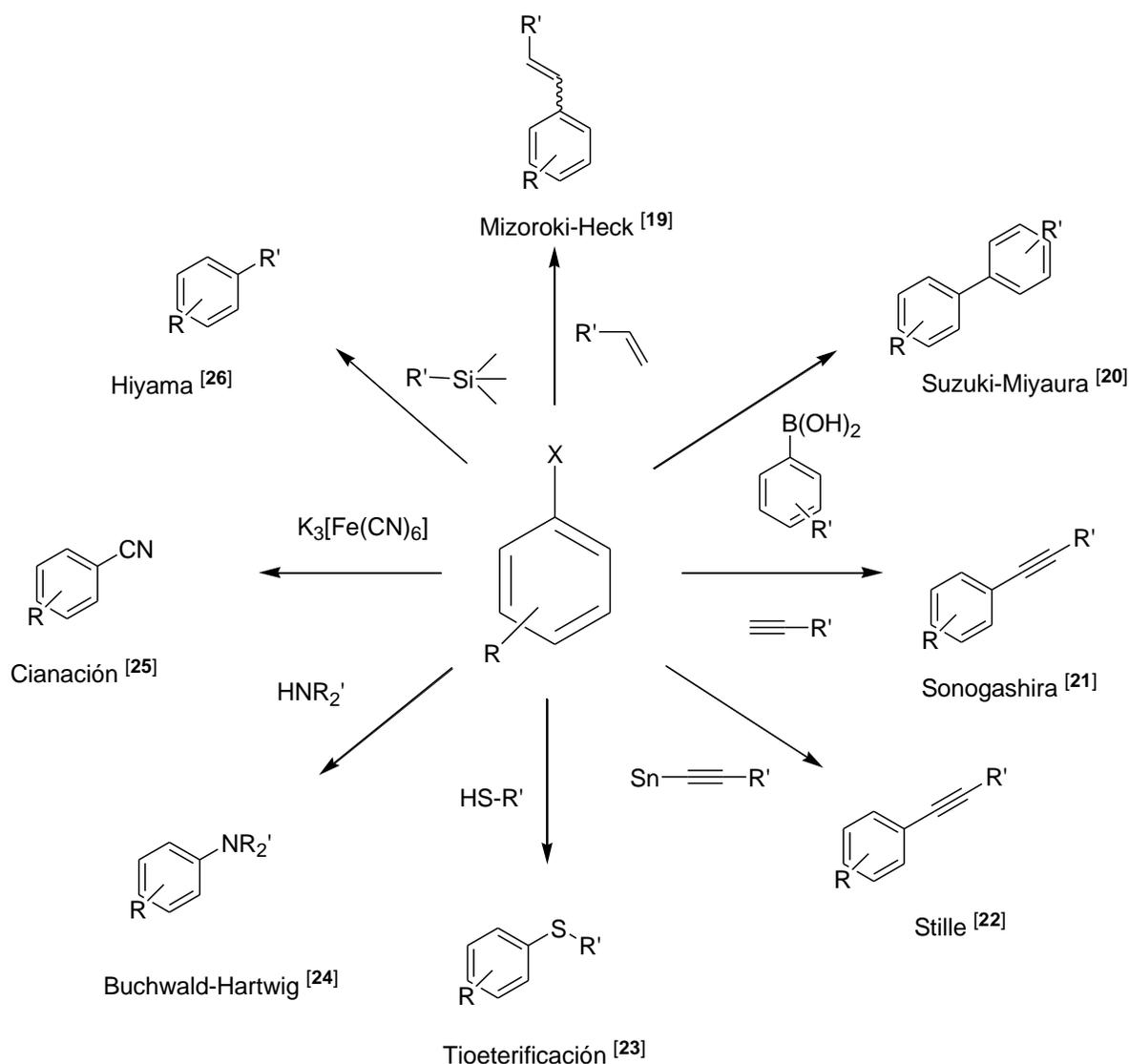


Figura 1.2.1 Algunas reacciones importantes de acoplamiento cruzado.

[19] (a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, **1971**, 581. (b) R.F. Heck, J.P. Nolley, *J. Org. Chem.* 37, **1972**, 2320.

[20] (a) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 20, **1979**, 3437. (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866. (c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Revs.*, 95, **1995**, 2457. (d) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, 576, **1999**, 147.

[21] (a) K. Sonogashira, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467. (b) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, 653, **2002**, 46.

[22] (a) D. Milstein, J. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, **1978**, 3636. (b) M. Kosugi, K. Sumitani, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653.

[23] T. Itoh, T. Mase, *Org. Lett.*, 6, **2004**, 4590

[24] (a) A.S. Guram, R. A. Rennels, S.L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, **1995**, 1348. (b) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.*, 36, **1995**, 21, 3609.

[25] C. Spino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, **2004**, 1764.

[26] (a) Y. Hatakana, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* 53, **1998**, 918. (b) Y. Hatakana, T. Hiyama, K. Goda, *J. Organomet. Chem.*, 53, **1998**, 918.

1.3.1 Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck

De las reacciones presentadas en el esquema anterior, por su importancia e impacto a nivel industrial y ciencia básica, se encuentran los acoplamientos C-C tipo Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura, los cuales, como ya ha sido señalado, han sido motivo del máximo galardón en química del año 2010 y que también son motivo de estudio del presente trabajo, para lo que se dará una descripción más detallada de estas dos importantes transformaciones.

La reacción de Heck es la reacción de acoplamiento C-C en la cual a partir de un halogenuro de arilo se obtiene el alqueno correspondiente; al igual que varias reacciones de acoplamiento C-C la reacción de Heck no está definida por reactivos, catalizadores ni condiciones de reacción específicas, lo que deja la puerta abierta para que su exploración sea expandida y mejorada constantemente, encontrando diferentes tipos de sustratos a los que esta puede ser aplicada, lo que recientemente ha incrementado más sus campos de aplicación.

Esta reacción fue desarrollada de manera independiente a principios de los años 70's por Mizoroki, Heck y sus respectivos colaboradores ^[19]. El éxito que alcanzó radica en su manera relativamente "sencilla" de sintetizar olefinas sustituidas, dicha reacción ha sido aplicada en química de polímeros, fármacos, preparación de hidrocarburos, síntesis enantioselectiva, síntesis de análogos a los productos naturales, etc. ^[27]

Un esquema general de la reacción de Mizoroki-Heck se observa en la **Figura 1.3.2**.

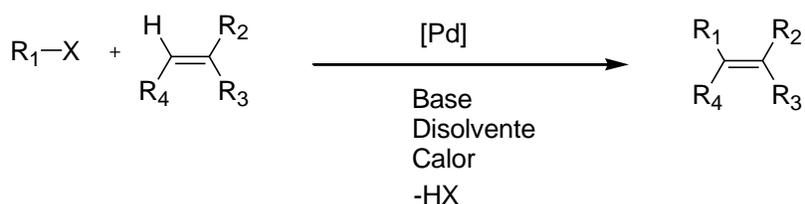
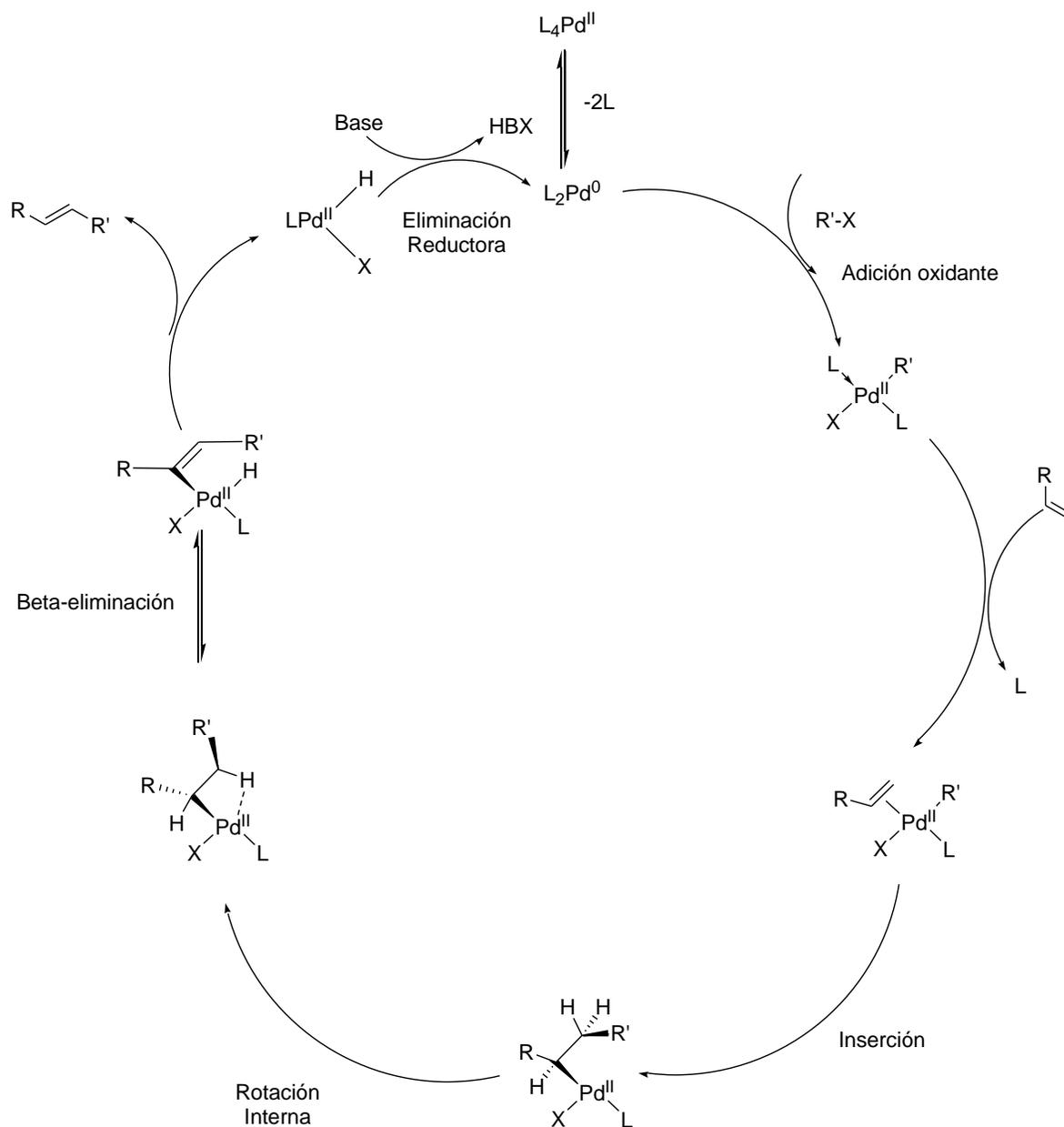


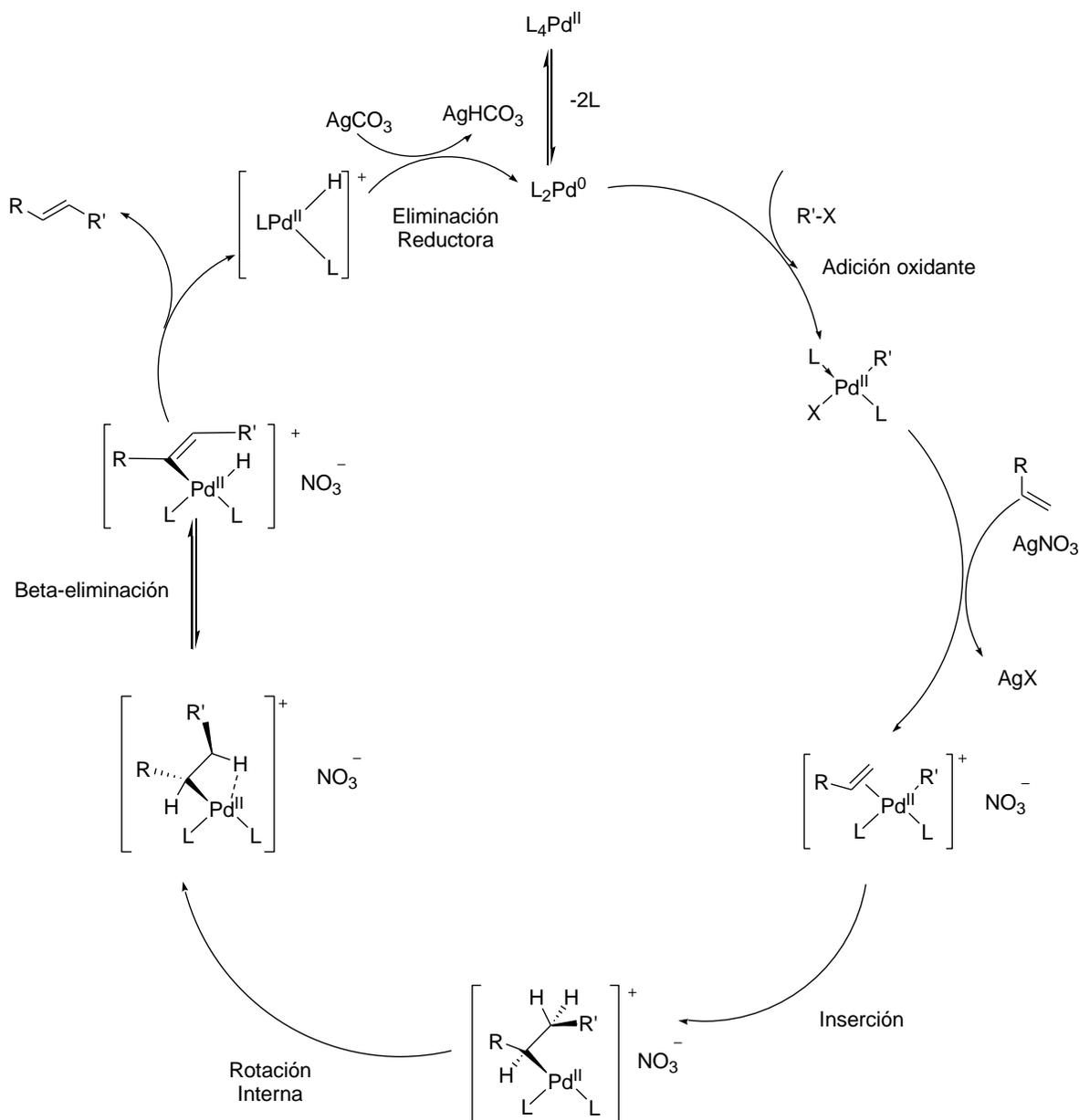
Figura 1.3.2. Reacción general de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck.

El mecanismo propuesto para la reacción de Mizoroki-Heck consta de 6 pasos fundamentales: la reducción de la especie de Pd(II) a Pd(0), la adición oxidante de uno de los sustratos al catalizador, la eliminación reductora con la salida de HX lo que se promueve por la presencia de una base en el medio de reacción, la adición oxidante del

siguiente sustrato, donde consecutivamente ocurre el acoplamiento C-C junto con la eliminación reductora, la salida del producto y la regeneración del catalizador. Este mecanismo puede ocurrir de forma neutra^[27] (Esquema 1) o catiónica^[27] (Esquema 2).



Esquema 1. Ciclo catalítico neutro para la reacción de Mizoroki-Heck.



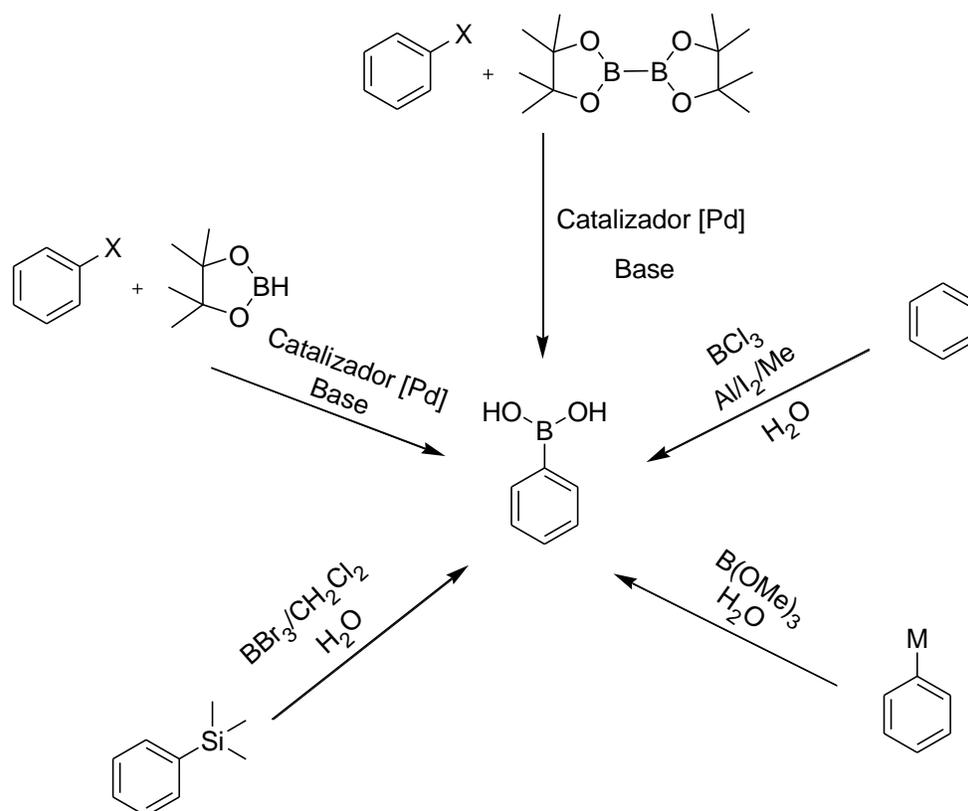
Esquema 2. Ciclo catalítico catiónico para la reacción de Mizoroki-Heck.

3.1.2 Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki es el acoplamiento de un ácido aril o vinil borónico, ésteres de ácidos borónicos o alquilboranos con un haluro de vinilo o arilo o triflato utilizando comúnmente un catalizador de paladio; este método permite la síntesis de olefinas conjugadas, estirenos y bifenilos^[28]; se tiene conocimiento de esta reacción desde 1979 y supuso una mejora importante en la química de los acoplamientos catalizados por paladio

[28] A. Suzuki, en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Diederich, F., and Stang, P. J., Eds.; Wiley-VCH: New York, 1998, pp. 49-97.

para la formación de enlaces arilo-arilo, por otro lado los reactivos borónicos toleran una amplia gama de grupos funcionales, halogenuros orgánicos, carbonilos, etc. lo que representa una gran ventaja con respecto a otros reactivos organometálicos como organolitios u organomagnesianos, además de su estabilidad, fácil almacenaje, manipulación sencilla y baja toxicidad tanto de los reactivos borónicos como de sus derivados. Aunado a esto existe una gran variedad de formas de sintetizar ácidos fenil borónicos^[29, 30] como se aprecia en el Esquema 3.



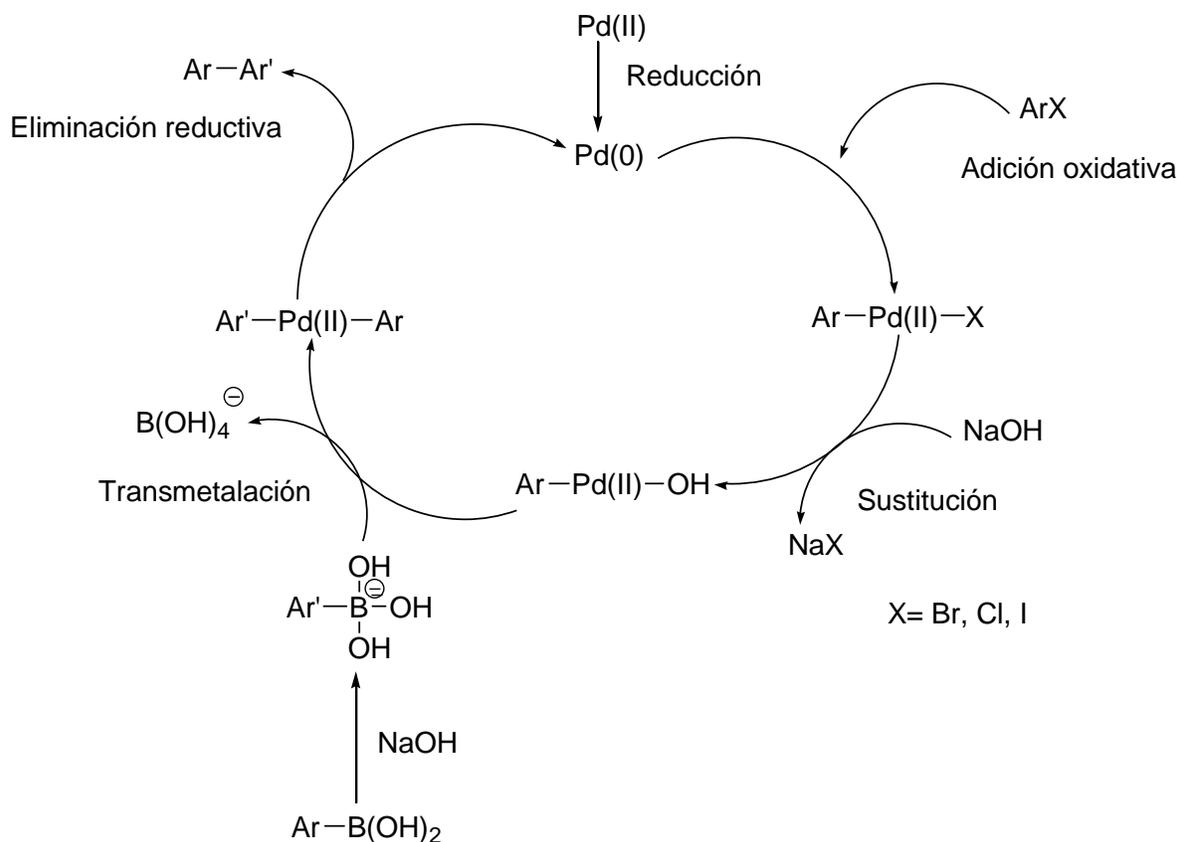
Esquema 3. Algunos métodos para sintetizar ácidos borónicos^[29, 30].

Como en el caso de la reacción de Heck, el ciclo catalítico general de la reacción de Suzuki-Miyaura inicia con la reducción de una especie de Pd(II) a Pd(0) para llevarse a cabo la adición oxidante del halobenceno sobre el Pd(0). Posteriormente tiene lugar el intercambio del halogenuro de arilo por la base sobre el paladio, aunque cabe mencionar que este paso no está completamente elucidado, posteriormente procede un proceso de transmetalación en donde el arilo unido al boro migra hacia el paladio sustituyendo al

[29] T.Ishiyama, M.Murata, N. Miyaura *J.Org.Chem.*, 60, **1995**, 7508; T.Ishiyama, N. Miyaura, *J.Organomet.Chem.*, 611, **2000**, 392.

[30] (a) T.B.Marder, N.C.Norman, *Top. Catal*, 5, **1998**, 63., (b) H.C. Brown; *Organic Syntheses via Boranes*; Wiley: New York, 1975

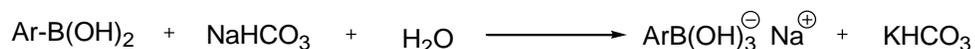
halogenuro o la base. Para finalizar, se lleva a cabo el acoplamiento C-C entre los anillos aromáticos quedando reducido el paladio a Pd(0) para volver a empezar el ciclo catalítico (Esquema 4). Como sucede en otras reacciones de acoplamiento similares uno de los factores limitantes del proceso es la adición oxidante de los halogenuros de arilo sobre el paladio. La reactividad relativa de los halogenuros está altamente influenciada por la proximidad de grupos electroattractores o electrodonadores.



Esquema 4. Mecanismo Suzuki-Miyaura^[31b].

El rol de la base es fundamental en el ciclo catalítico debido a que el enlace C-B es prácticamente covalente razón por la cual, para que se lleve a cabo la transferencia del grupo orgánico, debe proceder a través de la reacción de transmetalación sin la coordinación sobre el átomo de boro de una base de carga negativa que puede provenir de una base fuerte como NaOH o una base débil como Na₂CO₃, lo cual limita la aplicación de la reacción de Suzuki-Miyaura a aquellos sustratos que no sean sensibles a medios básicos^[31a]. En la siguiente ecuación se ilustra la reacción antes descrita:

[31] (a)N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 972. (b)Jutand, A., Mosleh, A., *Organomet.* 14, **1995**, 1810



En los distintos reportes existentes se han ensayado diferentes bases para esta reacción como son carbonato de sodio y potasio, fosfatos, hidróxidos, alcóxidos, etc. Estas bases se han usado en disolución acuosa, o como suspensión en dioxano o DMF, y su elección está condicionada por las particularidades de cada sustrato.

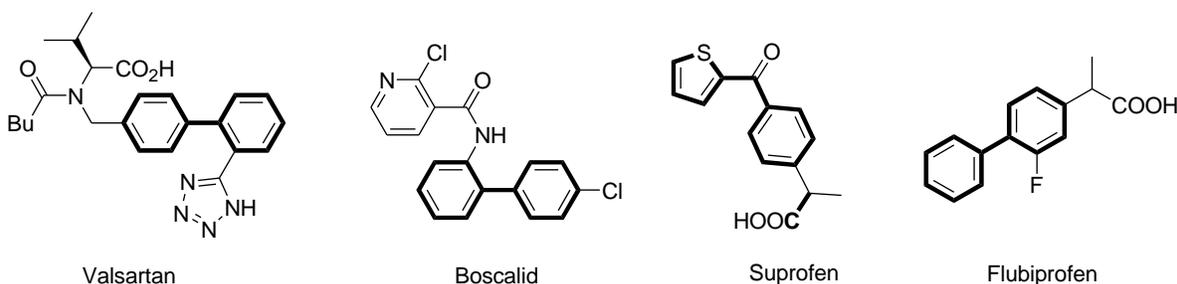
Por otro lado, los reactivos electrófilos más frecuentes en reacciones de acoplamiento cruzado son los halogenuros o triflatos de arilo. En el caso de los halogenuros el orden de reactividad decrece como sigue: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$; en el caso del flúor la energía de activación C-F es tan grande que no son considerados para llevar a cabo este tipo de reacciones

Los cloruros de arilo son interesantes debido a su bajo costo y alta disponibilidad, sin embargo poseen baja reactividad aunque en los últimos años se han encontrado catalizadores que mejoran los rendimientos de estos sustratos^[32]; los ioduros de arilo por otro lado son muy fáciles de activar pero a menudo exhiben multiacoplamientos, lo cual no es deseable si se quieren obtener productos únicos; en este sentido los bromuros de arilo siguen siendo la mejor opción debido a su costo, disponibilidad y eficiencia en la síntesis de bifenilos.

La reacción de Suzuki-Miyaura tiene diversas variables por lo que su exploración es muy atractiva con distintas bases, gran variedad de disolventes (dioxano, DMF, metanol, dimetoxietano, tolueno o THF) y catalizadores, a temperatura ambiente o con calentamiento moderado (60-120°C); incluso el tiempo de reacción es muy variable obteniendo buenos resultados desde unos minutos de reacción hasta días enteros, todo esto siendo fuertemente dependiente del sustrato.

Esta reacción es una poderosa herramienta utilizada en industrias tan importantes como la farmacéutica para la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, empleándose por ejemplo en la producción de Valsartan®, un inhibidor de la angiotensina II producido por Novartis® para el tratamiento de la hipertensión y la insuficiencia cardíaca congestiva; de Boscalid®, un fungicida producido por BASF® para la protección de cultivos; Suprofen que es un fármaco con acción antiinflamatoria o flubiprofen el cual es analgésico y antiinflamatorio (Esquema 5).

[32] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2002, 4176.



Esquema 5. Ejemplos de compuestos de importancia farmacéutica obtenidos a través de acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura.

1.4 Parámetro de Hammet

Uno de los factores que repercuten en la eficiencia del catalizador para la formación de los productos son los grupos sustituyentes en los anillos aromáticos de los compuestos halobencenos, observándose un aumento en el rendimiento si el sustituyente es de naturaleza electroattractora (-NO₂, -COR, -COH) y de manera contraria se observa una disminución del mismo si el sustituyente es de naturaleza electrodonadora (-OH, -OR, -CH₃), desde este punto de vista de estudio de factores electrónicos del sustituyente en posición *para* es posible evaluarlo vía el parámetro de Hammet (σ)^[30]. Este efecto (σ), se puede determinar a través del efecto del grupo R en la reactividad del grupo A como se muestra en la **Figura 1.3.4.**, el efecto (σ) lo determinó experimentalmente Hammet tomando como referencia la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico de la siguiente manera:

$$\sigma = \log K_x - \log K_H$$

donde:

K_H- Constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25°C.

K_x- Constante correspondiente para el ácido benzoico sustituido en las posiciones *meta* o *para*.

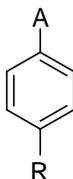


Figura 1.3.4. Efecto electrónico ejercido por el grupo R en la reactividad del grupo A.

[30] C. Hansch., A. Leo., R. W. Taft., *Chem. Rev.* 91, **1991**, 165.

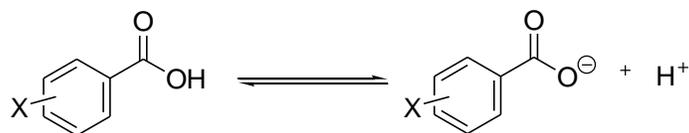


Figura 1.4.2. Equilibrio ácido/base del ácido benzoico sustituido.

$$\sigma_x = \log K_x - \log K_H$$

Se calcularon los valores para diferentes sustituyentes y en la Tabla 1 se muestran los valores de parámetro de Hammet para sustituyentes en posición *para*. Al hacer la evaluación catalítica y graficar % de conversión vs parámetro de Hammet se observará la tendencia de la “facilidad” con la que se realiza el ciclo catalítico en función del carácter electrónico del sustituyente del sustrato.

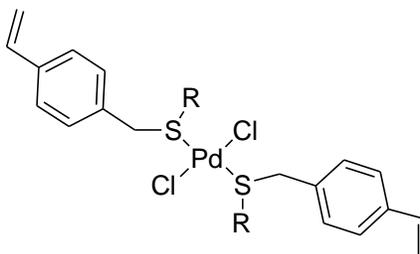
Tabla 1. Parámetros de Hammet.

Sustituyente	Parámetro de Hammet (σ)
-NH ₂	-0.66
-OCH ₃	-0.27
-CH ₃	0.17
-H	0.0
-F	0.06
-I	0.18
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH ₃	0.5
-CN	0.66
-NO ₂	0.78

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivos**Objetivo General:**

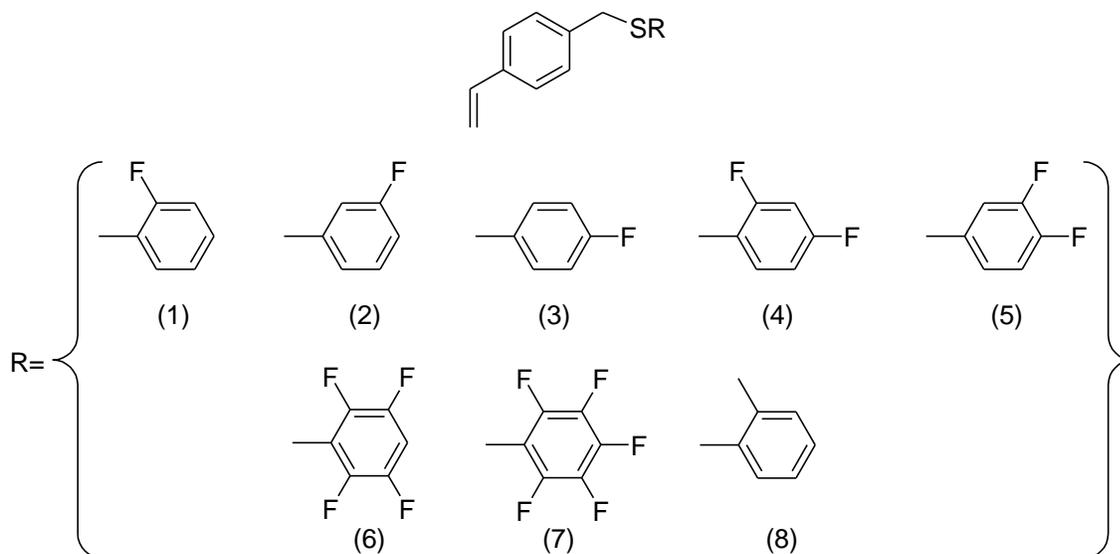
Sintetizar una serie de compuestos de Pd(II) con la estructura general:



Y realizar su evaluación catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura

Objetivos particulares:

- Sintetizar y caracterizar una serie de ligantes tioéteres del tipo:



- Explorar la reactividad de estos ligantes frente a derivados de Pd(II).
- Encontrar las mejores condiciones de reacción y explorar la actividad catalítica de los complejos de Pd(II) formados en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura para lograr la síntesis de bifenilos *p*-sustituídos.

- Sintetizar estilbenos derivados de los ligantes tioéter obtenidos a través de la reacción de Mizoroki-Heck.
- Utilizando como herramienta la espectroscopía Raman realizar un análisis preliminar de las señales más intensas para la potencial aplicación de los ligantes 1-7 como BCRs.

Hipótesis

Dadas las características de reactividad de los tioles podrán ser sintetizados ligantes tioéter a partir de los cuales se podrán sintetizar complejos de paladio derivados de tioéteres, que se aplicarán eficientemente como catalizadores en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Al hacer la reacción de Mizoroki-Heck sobre los ligantes con bromobenceno se podrán obtener estilbenos derivados de los ligantes tioéter sintetizados; estudios vía espectroscopía Raman de los ligantes tioéter obtenidos permitirá evaluar su viabilidad para su empleo como BCRs.

Resultados

2.1 Elección y síntesis de los ligantes tioéter.

Los ligantes sintetizados presentan en su estructura un vinilo que eventualmente, de manera similar al estireno, pudiera servir para su posterior funcionalización vía reacciones de acoplamiento C-C tipo Heck o bien, explorar la posibilidad de servir como sintón para su polimerización y de esta manera estar en la posibilidad de generar un sistema polimérico cuya posterior reacción con metales de transición, como derivados de Pd(II), pudieran dar lugar a catalizadores heterogéneos. Por otro lado la segunda funcionalidad importante en estos ligantes es el grupo tioéter que como ya ha sido demostrado por el grupo de trabajo y se ha mencionado también en la introducción de este trabajo, la cuidadosa elección de los sustituyentes sobre el azufre permite la modulación fina y efectiva de efectos estéricos y electrónicos, siendo esto particularmente cierto en el caso de los derivados de tioles fluorados.

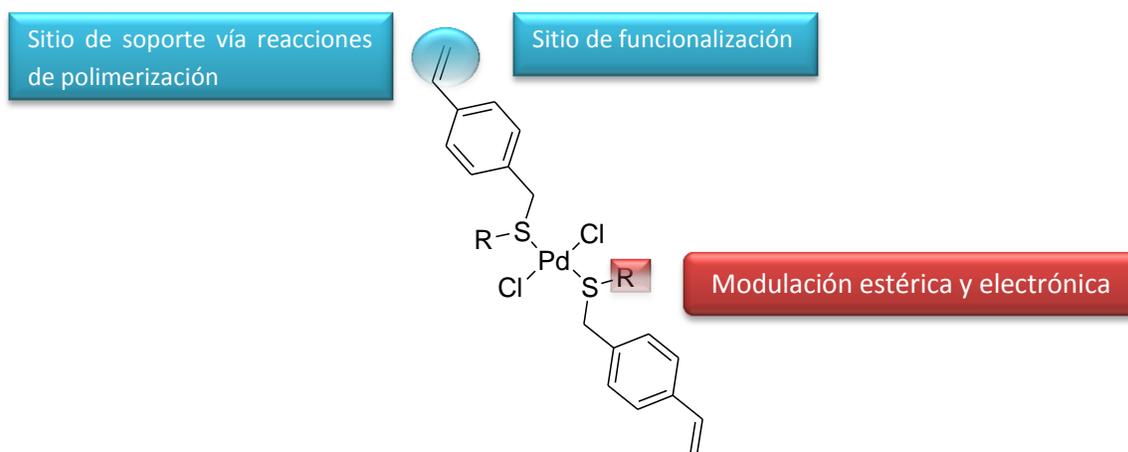


Figura 2.1.1 Estructura general y versatilidad de los complejos sintetizados.

A primera vista estos ligantes pueden reaccionar con derivados de Pd(II) en tres formas diferentes: por su reacción con la olefina coordinándose de forma η^2 (**Figura 2.1.2 a**); dando lugar a la formación de derivados tipo tioéter por su reacción vía el átomo de azufre (**Figura 2.1.2 b**) y finalmente vía activación C-H con el anillo aromático y el azufre del grupo tioéter para dar lugar a la formación de paladadiclos (**Figura 2.1.2 c**).

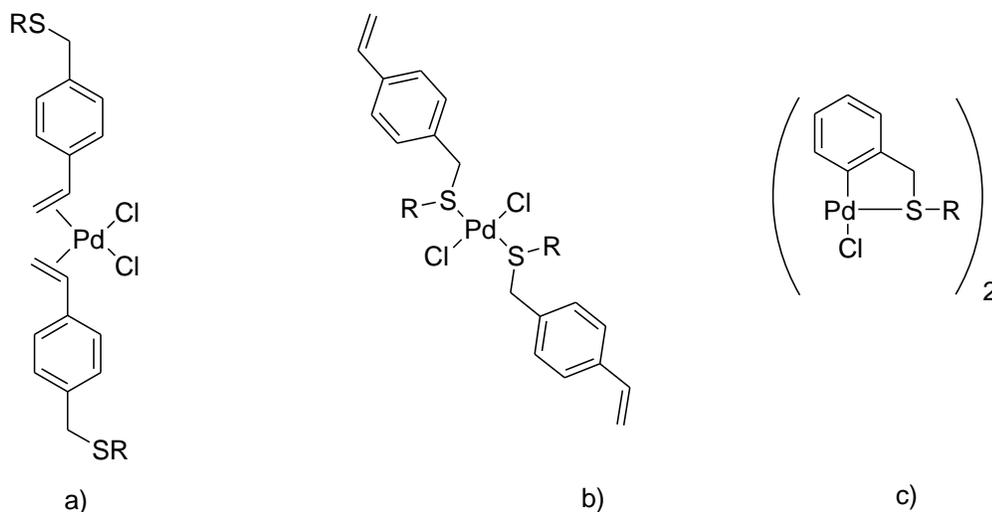


Figura 2.1.2. Diferentes formas de coordinación de los ligantes tioéter sintetizados.

En la literatura existen reportes^[34,35] de síntesis de ligantes similares a los obtenidos en este trabajo, pero los procedimientos experimentales consisten en sintetizar varios derivados, además del uso de catalizadores y muchos pasos de reacción. Por lo que con el fin de explorar la reactividad de estos ligantes, primeramente se realizó su síntesis de acuerdo al siguiente esquema de reacción:

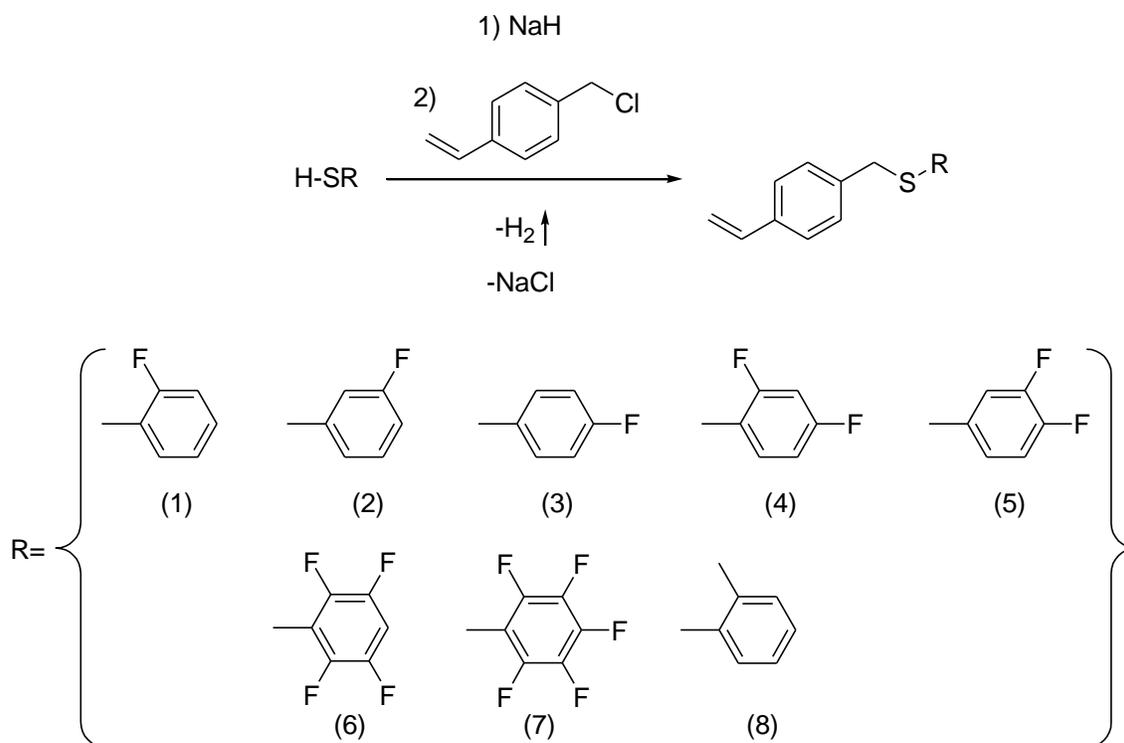


Figura 2.1.2. Esquema de síntesis general de los ligantes $[C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)]$

[34] V.R. Lando, R. Monteiro; *Org. Lett.*, 5, **2003**, 2891.

[35] H. Fenniri, J.A. Baker, Wigginton, R. Alvarez-Puebla, S. Dai, R. Perez-Pineiro, *Tetrahedron Lett.*, 50, **2009**, 5467

En este sentido la síntesis propuesta permite obtener los ligantes propuestos en la **Figura 2.1.2** en altos rendimientos a través de una metodología sencilla, hecho que se ve reflejado en la reducción de subproductos indeseables así como en un menor consumo de disolventes, energía, etc.

La metodología general empleada para sintetizar los ligantes $[C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)]$ (**1-8**) es la siguiente*:

Se hizo reaccionar a temperatura ambiente 1 equivalente del tiol HSR en THF anhidro con un exceso de NaH durante 15 minutos. La reacción es muy rápida y durante ésta se observa el desprendimiento de gas hidrógeno de manera casi instantánea. Al cabo de este tiempo se agregó un equivalente de 4-cloro vinilbencilo desplazando al ion cloruro y formando los ligantes de fórmula general $[C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)]$ y NaCl como subproducto (**Figura 2.1.2**)

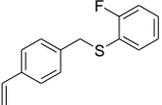
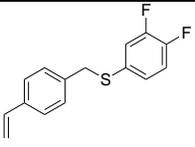
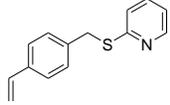
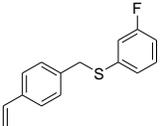
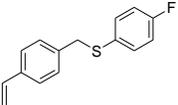
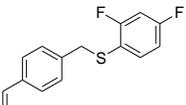
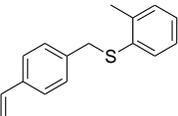
Después de 5 horas manteniendo la agitación, se vierte la mezcla de reacción en un embudo de separación y se extrae la fase orgánica; ésta se hace pasar por una columna de Celita®/ Na_2SO_4 anhidro, eliminando así cualquier resto sólido y de agua; al finalizar la disolución resultante se concentra en un rotavapor.

La pureza de los compuestos fue determinada por cromatografía en capa fina y fueron caracterizados por Espectrometría de masas por impacto electrónico, Infrarrojo, Raman, Análisis elemental y Resonancia Magnética de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y ^{19}F .

*El procedimiento sintético detallado se encuentra en la sección experimental de esta tesis.

Los rendimientos en base a 4-clorovinilbencilo se muestran a continuación:

Tabla 2.1. Rendimientos totales de cada uno de los ligantes sintetizados.

Ligante	Rendimiento (%)	Ligante	Rendimiento (%)	Ligante	Rendimiento (%)
	97		97		90
	96		98		
	98		98		
	97		85		

2.2 Caracterización de los ligantes. Aspectos generales

Debido a la similitud estructural de los ligantes sintetizados, se hará una discusión general del análisis espectroscópico para después profundizar en cada uno de los ligantes en particular.

2.2.1 Espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas

Como antes se mencionó los ligantes son muy similares estructuralmente, por lo que sólo se muestran como ejemplos representativos los espectros de masas e IR del ligante **1**. En cuanto a los demás ligantes, únicamente se mostrará la asignación de señales.

2.2.2 RMN ¹H

De manera general, en los espectros de RMN ¹H; para todos ligantes sintetizados se distinguen varios patrones de acoplamiento espín-espín homonucleares para los protones en los anillos aromáticos sustituidos, pero también para los protones *cis*, *trans* y *gem* del vinilo. En la región alifática únicamente se observa un singulete correspondiente al grupo -CH₂- en un intervalo de δ 4.04-4.46 ppm excepto para el ligante [(C₆H₄-1-

(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₅-2-CH₃)] (**8**) que muestra la señal correspondiente al metilo en δ 3.40 ppm.

Los dos tipos de protones que tiene el anillo de estireno pertenecen a un sistema de acoplamiento spin-spin de tipo AA'BB', donde se observan dos dobletes que permiten identificar al anillo. No en todos los casos fue posible calcular las constantes de acoplamiento, pero todas éstas se encuentran entre 7.8-9.6 Hz que es congruente con lo reportado en la literatura ^[36]; los protones α al vinilo están más desprotegidos por lo que en general aparece su señal a campo más bajo mientras que los protones β aparecen a menores partes por millón.

Los protones *cis*, *trans* y *gem* presentan un sistema de acoplamiento spin-spin del tipo ABX, en el cual de acuerdo a la literatura consultada se deben observar tres frecuencias de resonancia (desplazamientos químicos) y tres constantes de acoplamiento J_{AB} , J_{AX} y J_{BX} las cuales se encontraron prácticamente invariables en todos los espectros con valores de J_{cis} = 11.0 Hz, J_{trans} = 17.4 Hz, J_{gem} = 0.9 Hz con desplazamientos químicos en promedio δ_{cis} 5.2, δ_{trans} 5.7 y δ_{gem} 6.7 ppm. En la Figura 2.2.1. se muestran los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para cada protón de los mencionados anteriormente.

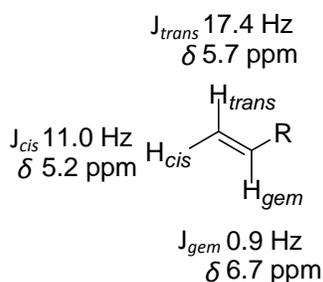


Figura 2.2.1. Desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento (J) para los protones vinílicos.

2.2.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En los espectros de RMN de ^{13}C , en la zona alifática se muestra el $-\text{CH}_2-$, presente en todos los ligantes como una señal de mediana intensidad que está entre δ 34.2 – δ 40.3ppm, excepto en el ligante **9** en el que adicionalmente se observa la señal debida al metilo en δ 20.34 ppm.

A campo más bajo la señal del carbono vinílico C_2 se muestra en un intervalo de δ 113.92 a δ 119.71 ppm pero debido a efectos magnéticos en la nube π de electrones en el doble enlace el también carbono vinílico C_3 está más desprotegido, encontrando su señal en un intervalo de δ 132.63 a δ 137.21 ppm.

En la zona aromática se encuentran las señales debidas a los dos anillos aromáticos; pero en general en el anillo de estireno, se muestran 4 señales diferentes debidas a los 4 diferentes tipos de carbonos en dicho anillo; los que están a más alto campo son C_5 y C_6 cuyos desplazamientos están prácticamente invariables en δ 125.5 y δ 129.3 ppm; para C_4 unido al vinilo y C_7 unido al metileno se observa en todos los casos que C_4 está desplazado a alto campo con respecto a C_7 el cual se vislumbra a campo más alto; dichos carbonos están entre δ 130.24-136.61 ppm y δ 139.92-139.01 ppm; los valores precisos de los desplazamientos de cada carbono se encuentran en tablas precediendo al espectro de cada ligante en particular.

2.2.4 RMN ^{19}F

Cuando fue el caso se analizaron los compuestos por RMN ^{19}F técnica por la cual se corrobora y enriquece la información obtenida por otras espectroscopias; sin embargo, la literatura no es tan vasta ^[37] como para el estudio de resonancia magnética nuclear de protón (^1H) o de carbono (^{13}C), no obstante en este trabajo se lograron calcular valores de constante de acoplamiento $J_{\text{F-H}}$ $J_{\text{F-F}}$ y $J_{\text{F-C}}$ cuando fue posible.

[37] E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 3ra Edición Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, 2000.

2.2.5 Análisis Elemental

Se realizó el análisis elemental de los ligantes como una forma de caracterización y para determinar su pureza; en la siguiente tabla se enlistan los resultados para cada ligante del tipo:

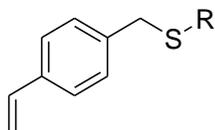
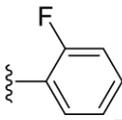
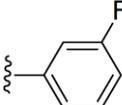
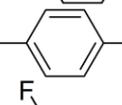
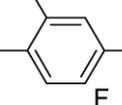
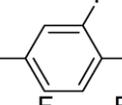
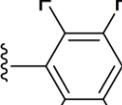
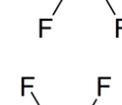
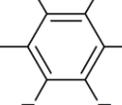
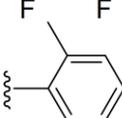


Tabla 2.2. Análisis elemental de los ligantes.

R	Elemento	% Experimental	% Teórico	% Error
	C	72.96	73.74	1.1
	H	5.22	5.36	2.7
	S	13.09	13.12	0.3
	C	73.30	73.74	0.6
	H	5.28	5.36	1.5
	S	12.99	13.12	1
	C	72.55	73.74	1.7
	H	5.34	5.36	0.4
	S	12.96	13.12	1.3
	C	67.95	68.68	1.1
	H	4.32	4.61	6.3
	S	12.03	12.22	1.6
	C	68.55	68.68	0.2
	H	4.53	4.61	1.7
	S	11.98	12.22	1.9
	C	60.21	60.40	0.4
	H	3.30	3.38	2.4
	S	10.66	10.75	0.9
	C	56.30	56.96	1.2
	H	2.80	2.87	2.5
	S	10.01	10.14	1.3
	C	79.01	79.95	1.2
	H	6.60	6.71	2.3
	S	13.25	13.34	0.7
				

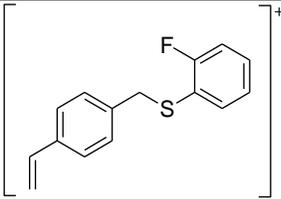
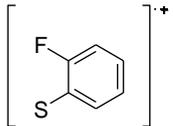
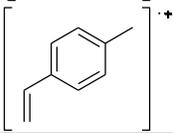
2.3 Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F)] (1)

El compuesto es un polvo blanco microcristalino con p.f = 50°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.3.1 Espectrometría de masas.

En la espectrometría de masas se observa el ión molecular en 244 ^{m/z} (14.2%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto (1), como pico base se observa el fragmento correspondiente a la fórmula mínima C₉H₉⁺ (117 ^{m/z}, 100%) que corresponde al anillo de estireno, además se observa el fragmento correspondiente a C₆H₄FS⁺ (127 ^{m/z}, 7.1%) debido a la pérdida del anillo bencílico; en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.3.1.1. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas en la técnica de I.E.

Fragmento	^{m/z} (abundancia relativa %)
	244 (14.2)
	127 (7.1)
	117 (100)

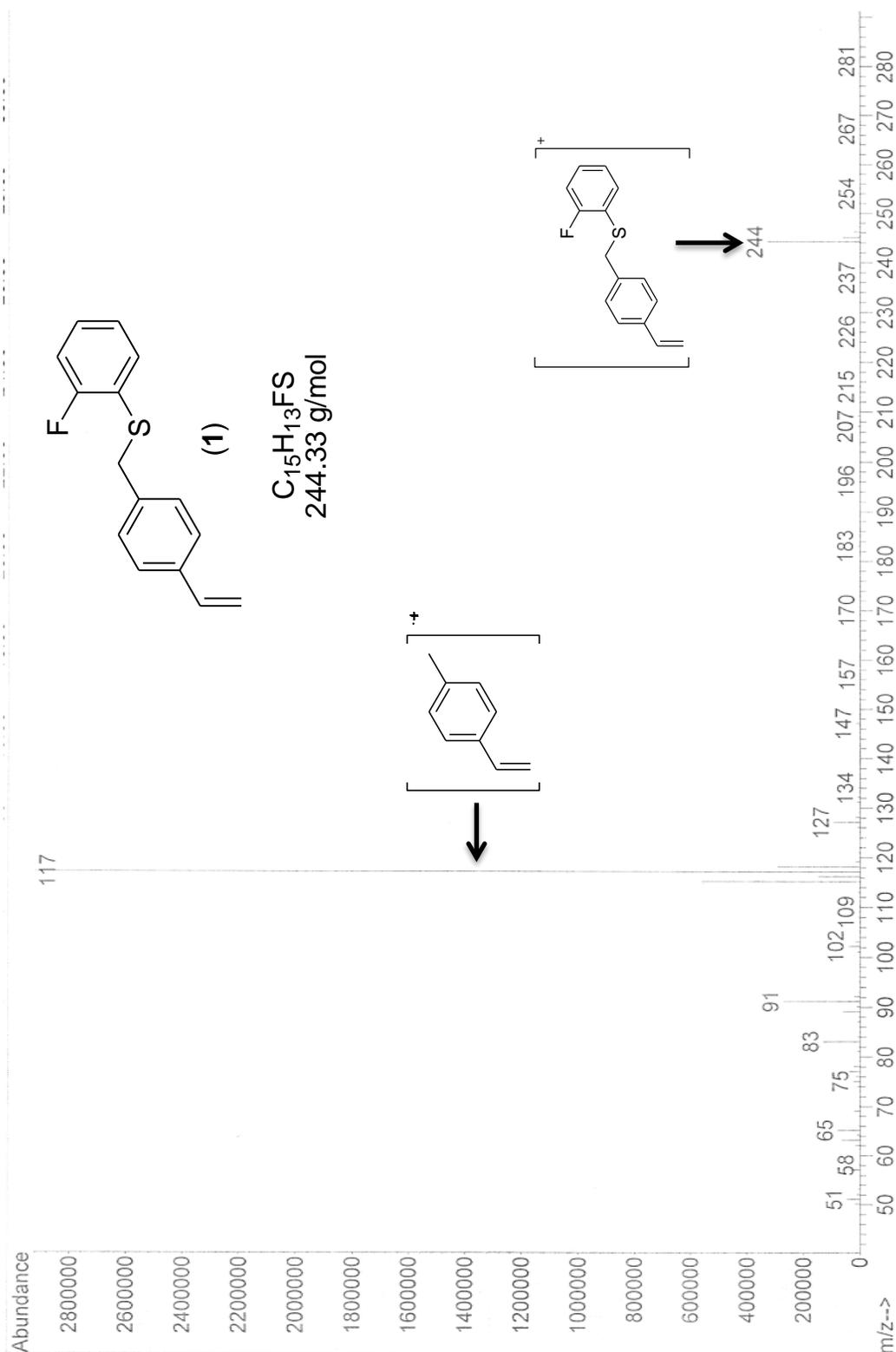


Figura 2.3.1.1. Espectro de masas de $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_4-2-F)]$ (1) en la modalidad de impacto electrónico.

2.3.2 Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la Tabla 2.3.2.1. Así mismo en la **Figura 2.3.2.1.** se muestra el espectro de IR obtenido.

Tabla 2.3.2.1. Bandas características de IR para el ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F)] (**1**) en estado sólido.

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3088	Estiramiento 	C-H aromático
3002	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
904-847	Flexión 	C=C vinílico
1567	Torsión 	C-C aromático
819-986	Torsión 	C-H aromático
1469	Estiramiento 	C-F aromático
677	Estiramiento 	C-S alifático

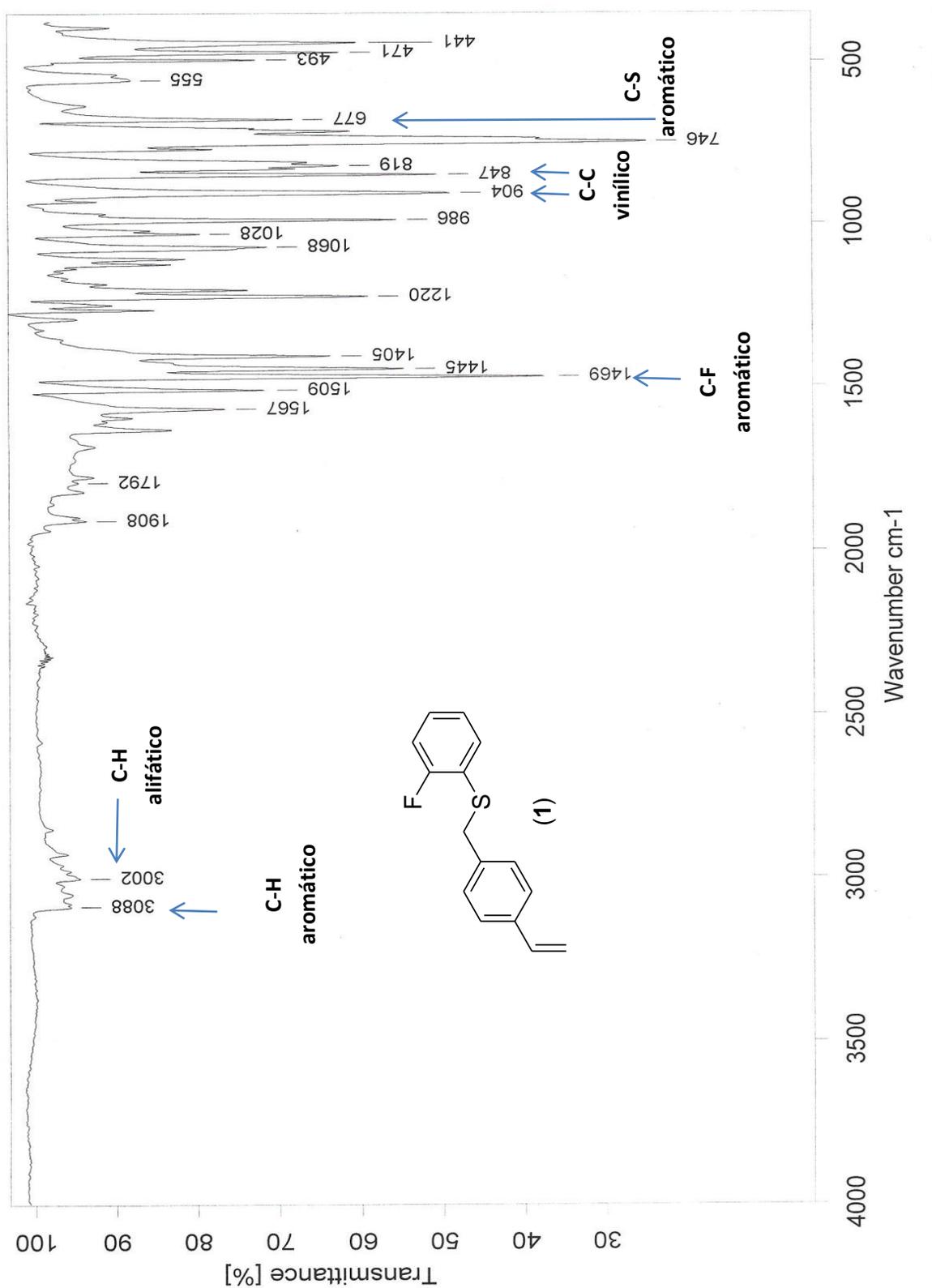


Figura 2.3.2.1. Espectro de IR para el ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F)] (1) en estado sólido.

2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F)] (1)

2.3.4 RMN ¹H

En el espectro de RMN ¹H de la **Figura 2.1.6.**, se observa un singlete en desplazamiento químico de δ 4.46 ppm debido a los dos protones H_e del grupo metileno que son equivalentes, dicha señal integra para dos protones. Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c; el protón H_b *cis* (δ 5.24 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 11.7 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.70 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.1 Hz, 0.9 Hz); centrado en aproximadamente δ 6.63 ppm se encuentra una señal cuádruple debida al H_d *gem* (δ 6.63 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.9 Hz, 6.6 Hz).

A campo bajo se aprecian señales correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático de δ 7.06 ppm a δ 7.87 ppm en esta zona están los hidrógenos correspondientes al anillo de estireno y al anillo fluorado; por simplicidad y debido a que en las generalidades se discutieron las señales del anillo de estireno faltan las del anillo fluorado que debido a la influencia del flúor H_{Ar4}, se observa a más bajo campo que los otros protones en δ 7.07 ppm éste es un doblete pero se encima con otra señal (δ 7.07 ppm, 1H, d, ³J_{H_{Ar4}-H_{Ar3}} =7.8 Hz); la siguiente señal corresponde a un triplete de H_{Ar6} acoplándose con H_{Ar3} y H_{Ar5} la cual no es posible calcular la constante de acoplamiento pero se estima que está centrado en δ 7.15 ppm; en δ 7.42 ppm se encuentra un doblete debido al acoplamiento de H_{Ar5} con H_{Ar6} (δ 7.42 ppm, 1H, d, ³J_{H_{Ar5}-H_{Ar6}} =6.0 Hz) y por último el más desplazado hacia campo bajo es una señal triple que es debida al acoplamiento de H_{Ar3} con H_{Ar6} y H_{Ar4} (δ 7.89 ppm, 1H, d, ³J_{H_{Ar3}-H_{Ar6}} = ³J_{H_{Ar3}-H_{Ar4}}=7.2 Hz). En la Tabla 2.3.4.1. se indican los desplazamientos químicos de cada protón así como sus constantes de acoplamiento.

Tabla 2.3.4.1. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del espectro de RMN ¹H del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F)] (1).

Hidrógeno	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Constante(s) de acoplamiento J (Hz)
H _{Ar}	7.09	d	-
H _{Ar2}	7.23	d	7.7
H _{Ar3}	7.89	t	7.2
H _{Ar4}	~7.07	m	~7.8
H _{Ar5}	7.42	m	6.0
H _{Ar6}	~7.15	m	-
H _b	5.24	dd	11.7, 0.9
H _c	5.70	dd	17.1, 0.9
H _d	6.63	c	10.9, 6.6
H _e	4.46	s	-

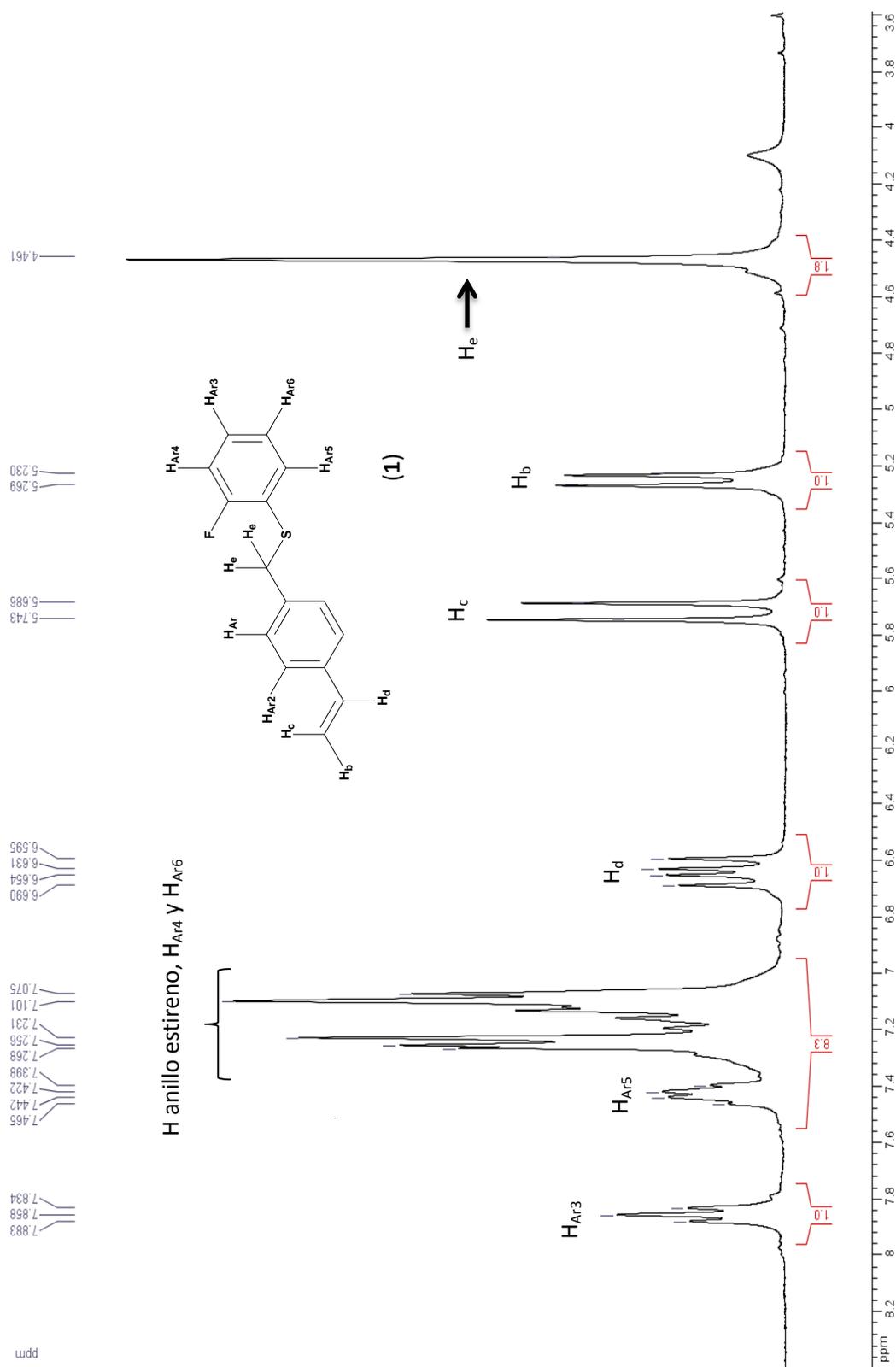


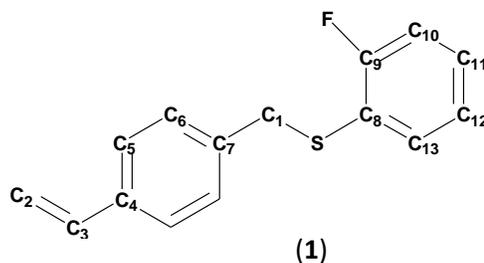
Figura 2.1.6. Espectro de RMN ^1H (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl_3 , temperatura 25 °C) para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{F}))]$ (**1**).

2.3.5 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro correspondiente de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, es mostrado en la **Figura 2.1.7.**; en δ 38.75 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno, posteriormente aparecen un triplete centrado en δ 72.13 ppm que corresponde al disolvente CDCl_3 , a más bajo campo encontramos una señal en δ 109.69 ppm que es debida al carbono vinílico C_2 , que a su vez sufre la influencia del átomo de azufre directamente enlazado a él desplazándolo a alto campo; debido a la influencia del flúor en δ 111.73 ppm se muestra una señal propia del C_{10} , avanzando más hacia la izquierda se nota una señal asignada al C_8 en δ 119.84 ppm debido a la influencia del átomo de azufre enlazado directamente; en δ 121.54 ppm hay una señal debida C_{12} mientras que en δ 124.13 ppm se encuentra la señal debida a C_{11} . El carbono C_{13} da lugar a una señal en δ 128.20 ppm, mientras que la señal que está desplazada a más bajo campo corresponde a la del carbono que está unido directamente al flúor C_9 en δ 155.01 y 158.35 ppm con un acoplamiento C-F $J_{\text{C-F}}=250.5$ Hz. Los demás tipos de carbonos fueron discutidos previamente en la parte de generalidades y sus desplazamientos se muestran en la **Tabla 2.6.**

Tabla 2.6. Desplazamientos químicos (δ) de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{F}))]$ (**1**).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	38.75
C_2	109.69
C_3	128.09
C_4	127.71
C_5	121.56
C_6	125.09
C_7	131.27
C_8	119.84
C_9	155.01-158.35
C_{10}	111.73
C_{11}	124.13
C_{12}	121.54
C_{13}	128.20



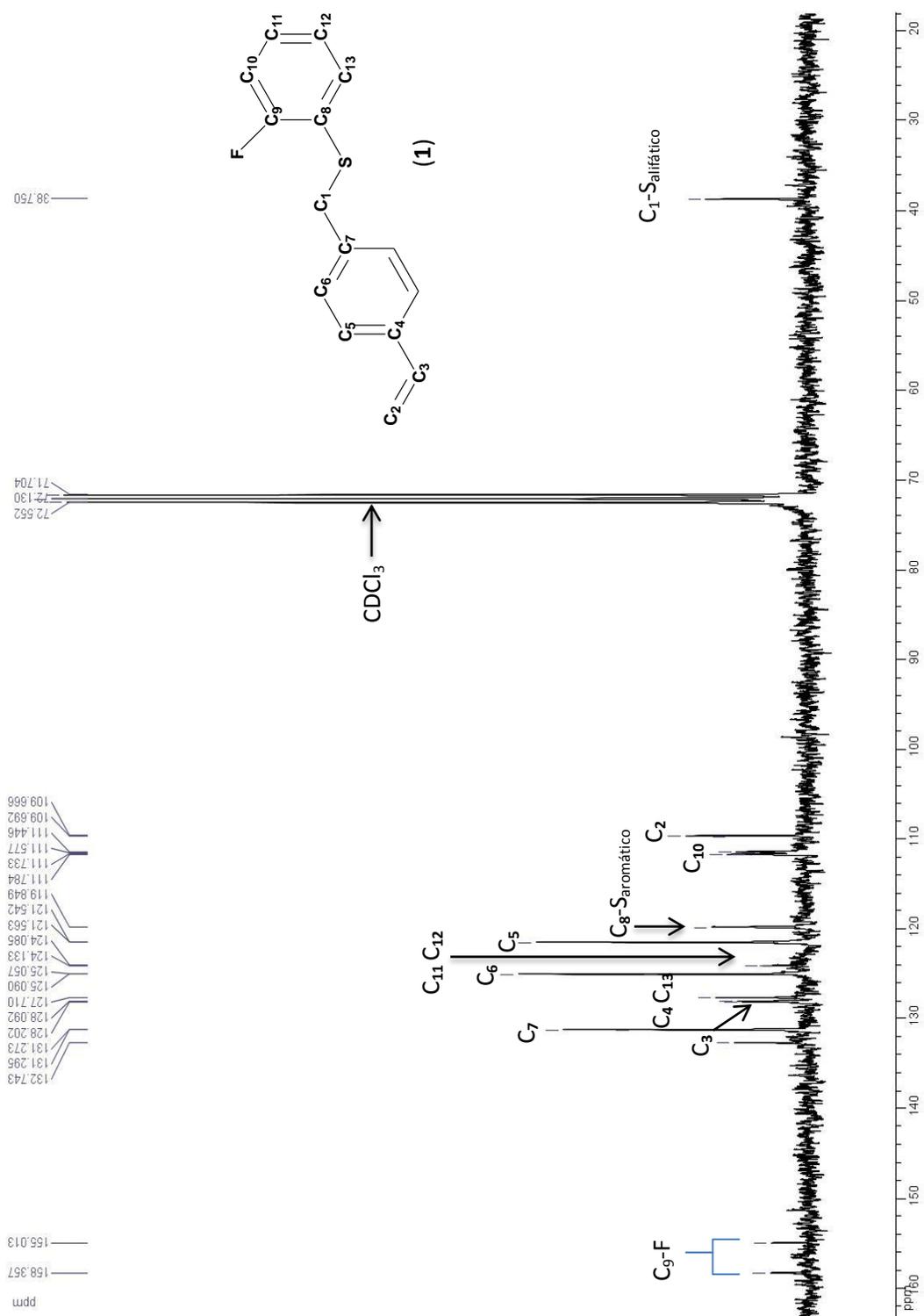


Figura 2.1.7. Espectro de RMN de ¹³C para el ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2- F)] (1). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

2.3.6 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F como era de esperarse se observa una única señal doble de dobles centrada en δ -108.82 ppm la cual corresponde al único flúor existente en la molécula y que además exhibe acoplamiento con los hidrógenos vecinos (δ -108.82 ppm, 1F, dd, $^3J_{\text{Fo-Ha}} = 9.03 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Fo-Hb}} = 8.46 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{Fo-Hc}} = 6.2 \text{ Hz}$).

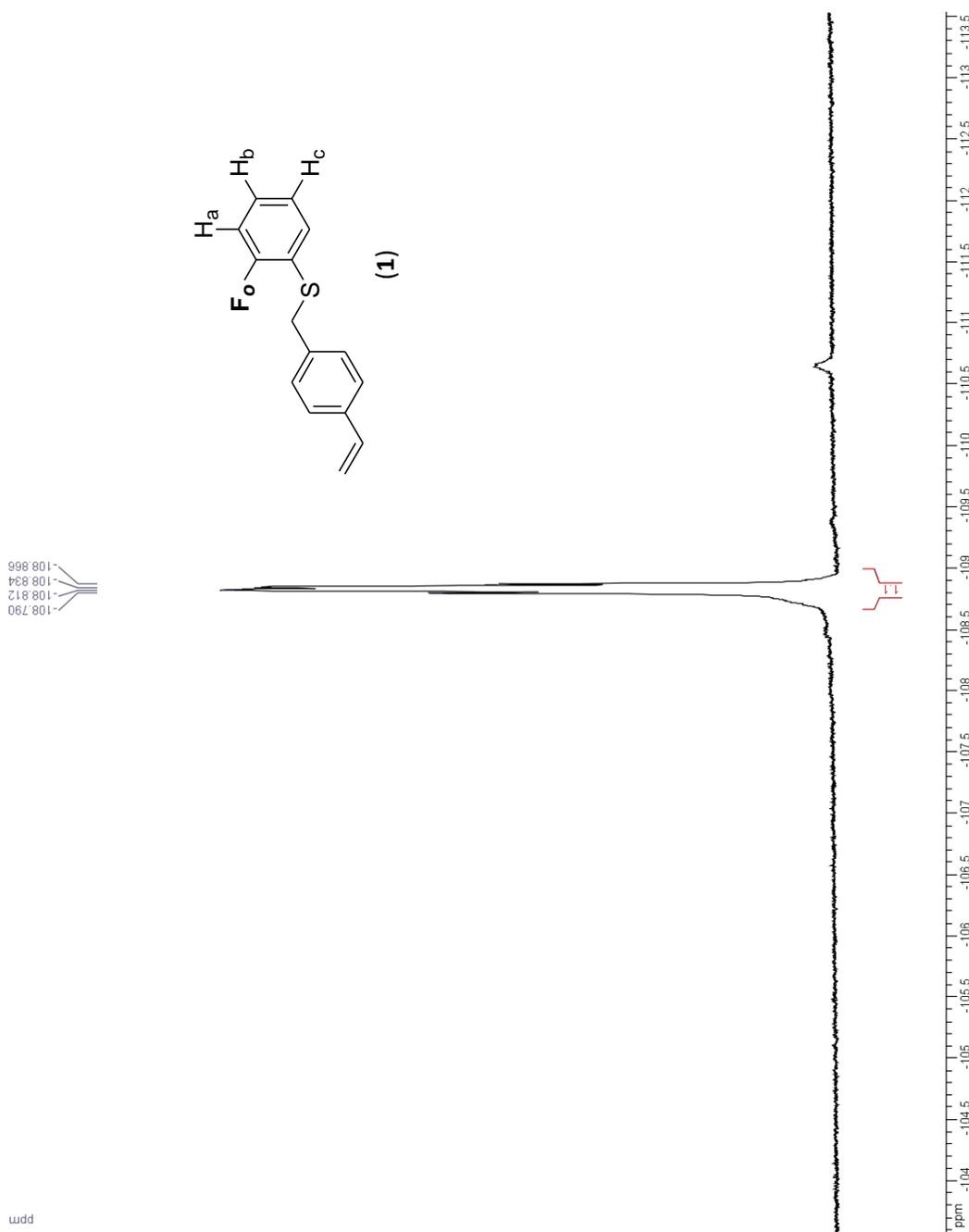


Figura 2.1.8. Espectro de RMN- ^{19}F del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)- 4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F)}]$ (1). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C.

2.4. Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F)] (2)

El compuesto es un polvo amarillo microcristalino con p.f= 48°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.4.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F)] (2)

2.4.2 RMN ¹H

Como se observa en el espectro de RMN ¹H en la **Figura 2.1.9** hay un singulete en un desplazamiento químico de δ 4.14 ppm debido a los dos protones H_e del grupo metileno que son equivalentes, dicha señal integra para dos protones. Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c; el protón H_b *cis* (δ 5.24 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 11.1 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.75 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.4 Hz, 0.9 Hz); además, centrado en aproximadamente δ 6.71 ppm, se encuentra una señal cuádruple debida al protón H_d *gem* (δ 6.71 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.9 Hz, 6.6 Hz). Por otro lado a campo bajo se aprecian señales correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático de δ 6.85 ppm a δ 7.37 ppm; entre δ 6.85 ppm y δ 6.91 ppm se observan 3 señales traslapadas correspondientes al singulete correspondiente al protón H_{Ar4} y a los dobletes de H_{Ar3} y H_{Ar5}; en δ 7.23 ppm se encuentra un triplete debido al protón H_{Ar6} acoplándose con H_{Ar3} y con H_{Ar5} (δ 7.23 ppm, 1H, d, ³J_{HAr6-HAr3}=6.3 Hz, ³J_{HAr6-HAr5}=6.0). En la Tabla 2.7 se indican los desplazamientos químicos de cada protón así como sus constantes de acoplamiento.

Tabla 2.7. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del espectro de RMN ¹H del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F)] (2).

Hidrógeno	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Constante(s) de acoplamiento J (Hz)
H _{Ar}	7.03	d	9.6
H _{Ar2}	9.09	d	7.8
H _{Ar3}	~6.85	m	-
H _{Ar4}	6.88	s	-
H _{Ar5}	~6.91	m	-
H _{Ar6}	7.23	t	6.3, 6.0
H _b	5.24	dd	11.1, 0.9
H _c	5.75	dd	17.4, 0.9
H _d	6.71	c	10.9, 6.6
H _e	4.14	s	-

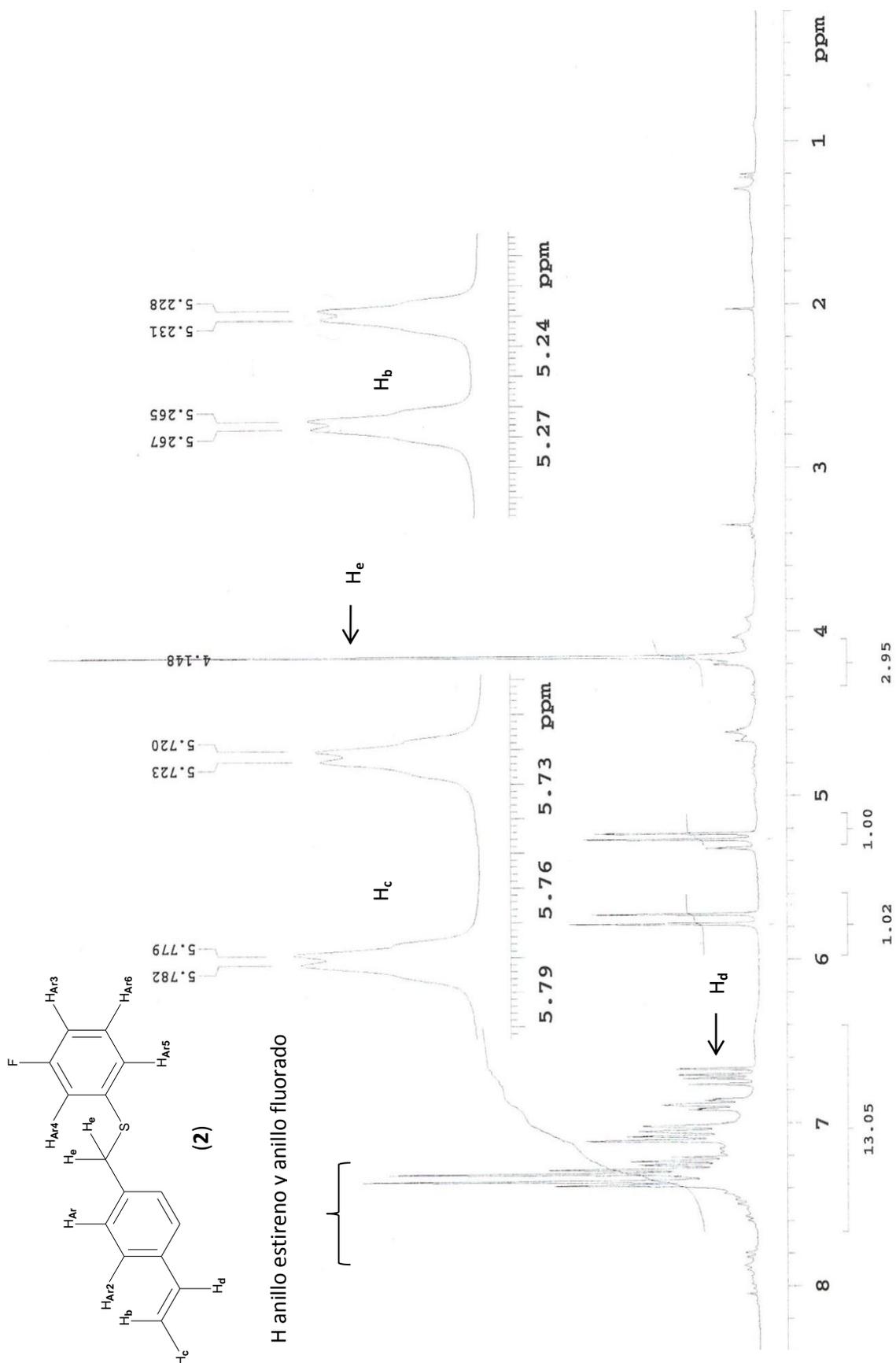


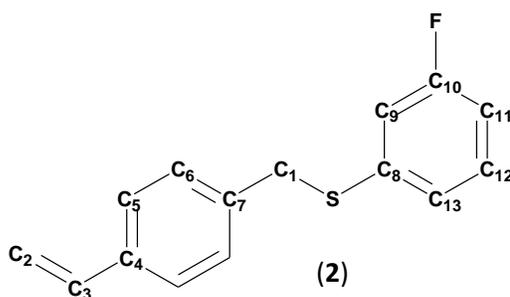
Figura 2.1.9. Espectro de 1H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, Disolvente $CDCl_3$, Temperatura 25 °C) para el ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_4-3-F)]$ (2).

2.4.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el espectro correspondiente se observa en la **Figura 2.1.10**; en δ 38.08 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; posteriormente aparecen 3 señales en δ 76.47, 76.89 y 77.30 ppm las cuales corresponden al disolvente CDCl_3 ; a más bajo campo encontramos una señal en δ 112.78 ppm que pertenece al C_{11} aromático, la siguiente señal en δ 113.06 ppm es debida al carbono vinílico C_2 ; en δ 115.52-115.83 ppm se muestra una señal doble propia del C_9 que se acopla con F ($^2J_{\text{C}_9-\text{F}} = 22.9$ Hz), la señal debida al carbono C_{11} también exhibe una señal doble centrada en δ 112.7 ppm por su acoplamiento con F ($^2J_{\text{C}_{11}-\text{F}} = 21.0$ Hz), C_{10} cuya señal aparece a δ 160.92 y 164.21 ppm debido al acoplamiento C-F $J_{\text{C}-\text{F}} = 246.75$ Hz es la que está a más bajo campo que todas las demás debido a su unión directa con flúor; en δ 124.51 ppm hay una señal debida al carbono C_{13} . En δ 129.96 ppm se encuentra la señal debida a C_{12} . El carbono vinílico C_3 da lugar a una señal en δ 136.22 ppm, mientras que la señal del C_8 resulta en un desplazamiento químico de δ 136.62 ppm debido a su unión directa con azufre.

Tabla 2.8. Desplazamientos de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F}))]$ (**2**).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	38.08
C_2	113.06
C_3	136.22
C_4	129.85
C_5	126.29
C_6	127.07
C_7	139.01
C_8	136.62
C_9	115.80
C_{10}	160.92-164.21
C_{11}	112.78
C_{12}	129.96
C_{13}	124.51



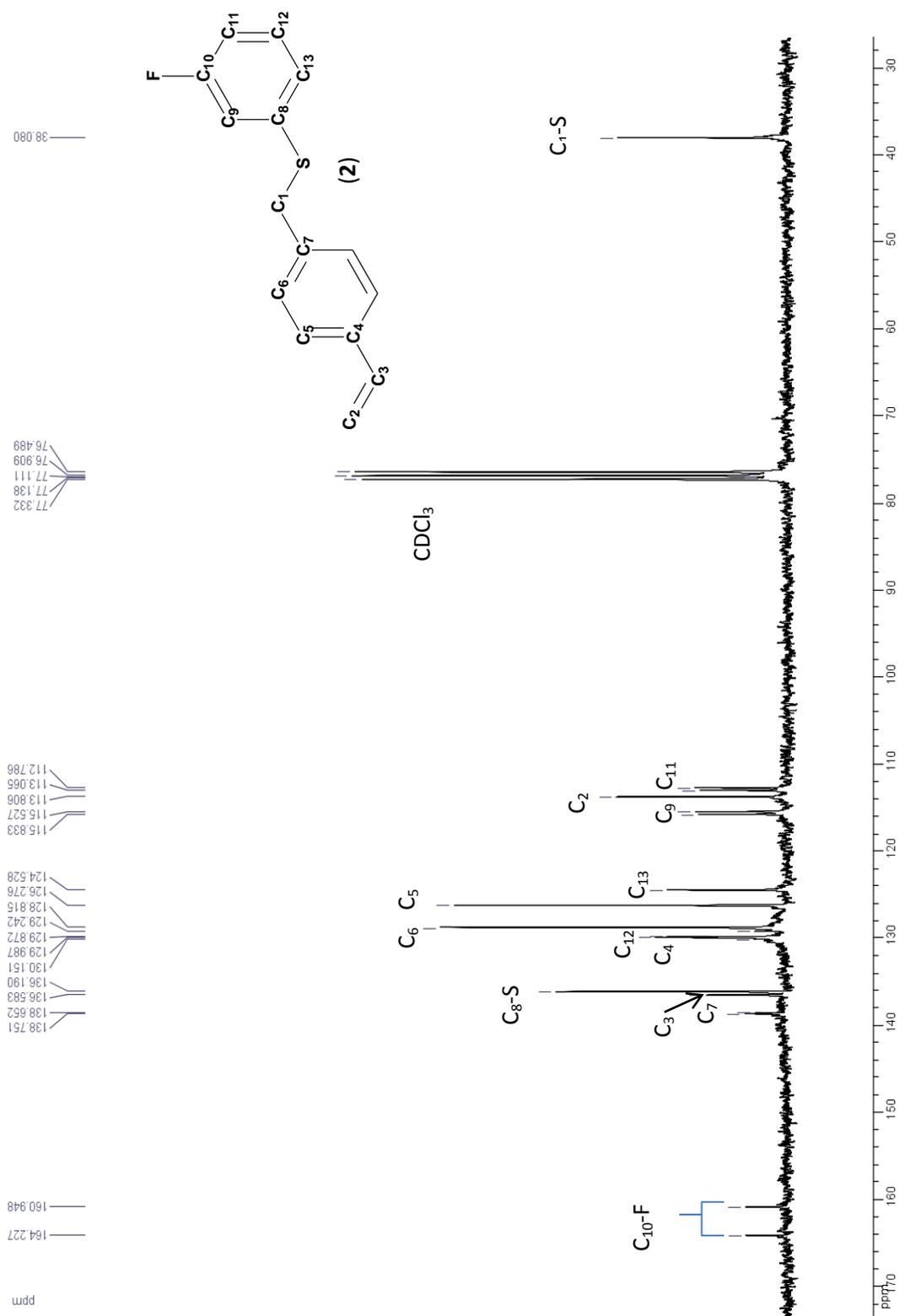


Figura 2.1.10. Espectro de RMN de ^{13}C , para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F)}]$ (2). Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25 °C.

2.4.4 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observa una única señal centrada en δ -111.11 ppm la cual corresponde al único flúor existente en la molécula y que además, exhibe acoplamientos con sus dos hidrógenos vecinos (δ -111.11 ppm, 1F, s, $^3J_{\text{Fm-Ha}} = 8.74 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Fm-Hb}} = 8.46 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{Fo-Hc}} = 6.4 \text{ Hz}$).

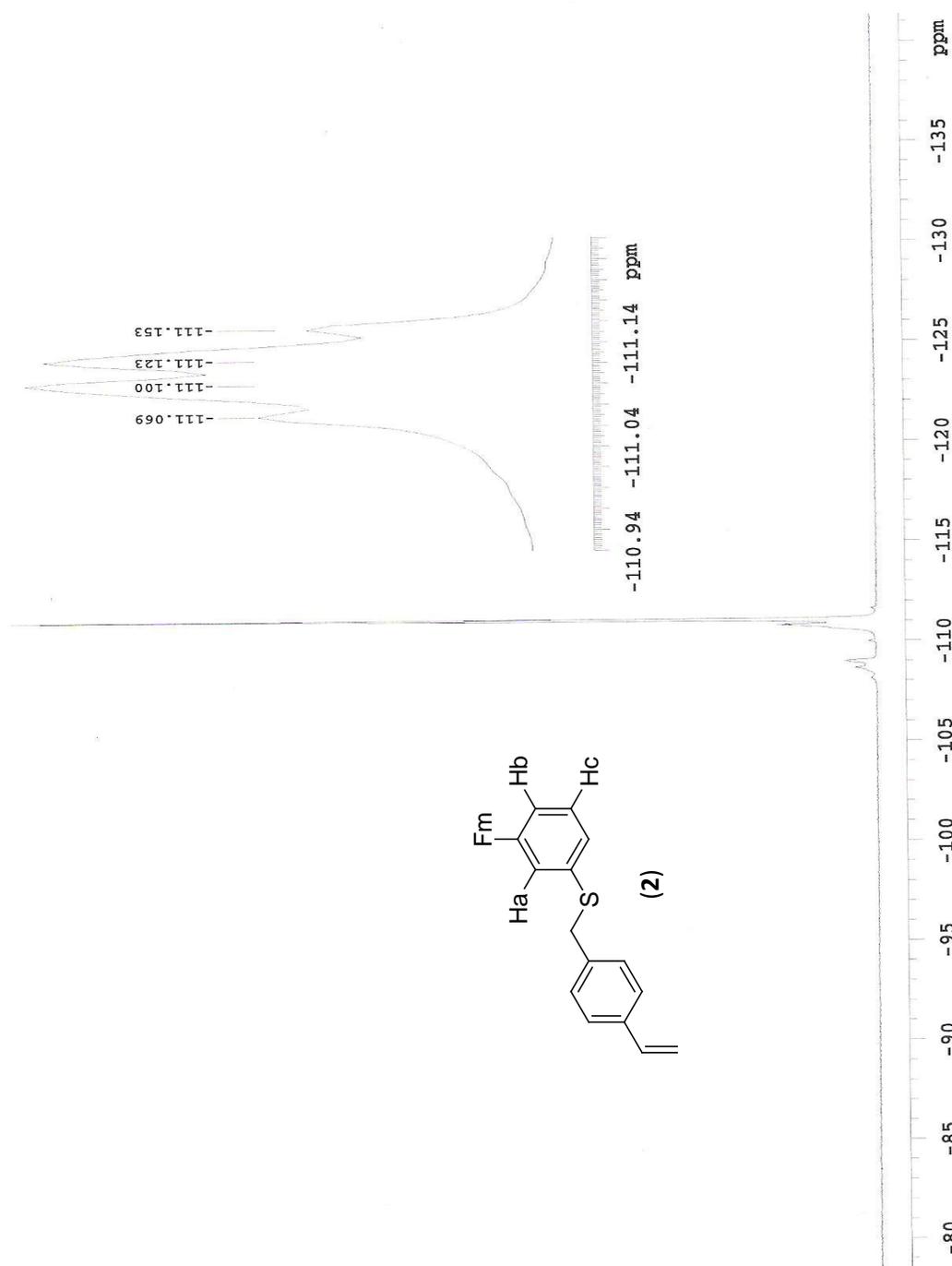
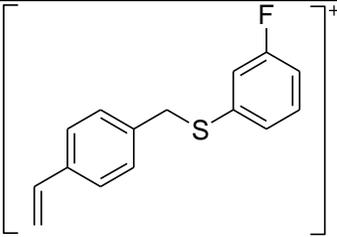
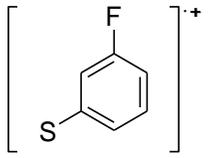
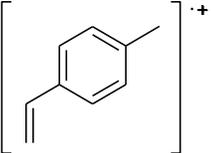


Figura 2.1.11. Espectro de RMN- ^{19}F del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F)]}$ (2). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C.

2.4.5 Espectrometría de masas.

En la espectrometría de masas se observa el ión molecular en $244 \text{ } m/z$ (18.7%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto; como pico base se observa el fragmento correspondiente a la fórmula mínima C_9H_9^+ ($117 \text{ } m/z$, 100%), además se observa el fragmento correspondiente a $\text{C}_6\text{H}_4\text{FS}^+$ ($127 \text{ } m/z$, 6.2%), en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.9 Fragmentos detectados en la espectrometría de masas en la técnica de I.E.

Fragmento	m/z (abundancia relativa %)
	244 (18.7)
	127 (6.2)
	117 (100)

2.4.6. Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9 Bandas características de IR para ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F}))]$ (2).

Señal (cm^{-1})	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3056	Estiramiento 	C-H aromático
2924	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
919-827	Flexión 	C=C vinílico
1575	Torsión 	C-C aromático

851	Torsión 	C-H aromático
1472	Estiramiento 	C-F aromático
675	Estiramiento 	C-S alifático

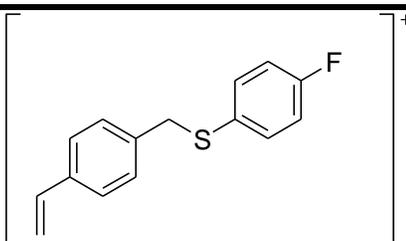
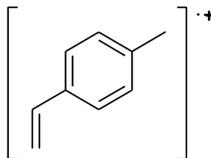
2.5 Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F)] (3)

El compuesto es un sólido blanco con un punto de fusión de 49°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.5.1 Espectrometría de masas.

En la espectrometría de masas se observa el ión molecular en 244 ^{m/z} el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se observa el fragmento correspondiente a la fórmula mínima C₉H₉⁺ (117 ^{m/z}) que es debido a la pérdida del anillo fluorado; en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.11. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas en la técnica de I.E.

Fragmento	^{m/z} (abundancia relativa %)
	244 (25)
	117 (100)

2.5.2 Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Bandas características de IR para ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F)] (3).

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3025	Estiramiento 	C-H aromático
2894	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
921-848	Flexión 	C=C vinílico
1509	Torsión 	C-C aromático
972	Torsión 	C-H aromático
1479	Estiramiento 	C-F aromático
703	Estiramiento 	C-S alifático

2.5.3 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F)] (3)

2.5.4 RMN ¹H

En el espectro de RMN ¹H (**Figura 2.1.12**) se observa un singulete en δ 4.04 ppm debido a los dos protones H_e del grupo metileno que son equivalentes, dicha señal integra para dos protones. Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c; el protón H_b *cis* (δ 5.23 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 10.9 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.73 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.4 Hz, 0.9 Hz). Centrado en aproximadamente δ 6.69 ppm se encuentra una señal cuádruple debida al H_d *gem* (³J_{gem}= 10.8 Hz, 6.9 Hz). A campo bajo se observan señales correspondientes a los protones del anillo aromático, de δ 6.94 ppm a δ 7.34 ppm de los cuales debido al poder de resolución del equipo no se pueden asignar cabalmente; sin embargo, entre δ 6.94 ppm y δ 7.00 ppm se observan lo que parecería un triplete, pero en realidad hay dos dobletes traslapados que son los correspondientes al acoplamiento entre H_{Ar4} y H_{Ar3} así como el acoplamiento que hay entre H_{Ar} y H_{Ar2} (δ 6.95 ppm, 1H, d, ³J_{HH}= 9 Hz) (δ 6.98 ppm, 1H, d, ³J_{HH}= 8.7 Hz); a campo más bajo se observa en δ 7.20 la señal del cloroformo deuterado; por último se observa un multiplete el cual es debido al doblete que se forma debido al acoplamiento de H_{Ar3} con H_{Ar4} así como H_{Ar2} con H_{Ar} (δ 7.30 ppm, 2H, m, ³J_{Har3-Har4}=5.1 Hz, ³J_{Har2-Har}=5.7 Hz).

Tabla 2.13. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del espectro de RMN ^1H del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-4-\text{F}))]$ (**3**).

Hidrógeno	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Constante(s) de acoplamiento J (Hz)
Har	6.95	d	9.0
Har ₂	~7.30	m	5.7
Har ₃	~7.30	m	5.1
Har ₄	6.98	d	8.7
Hb	5.23	dd	10.9, 0.9
Hc	5.73	dd	17.4, 0.9
Hd	6.69	c	10.8, 6.9
He	4.04	s	-

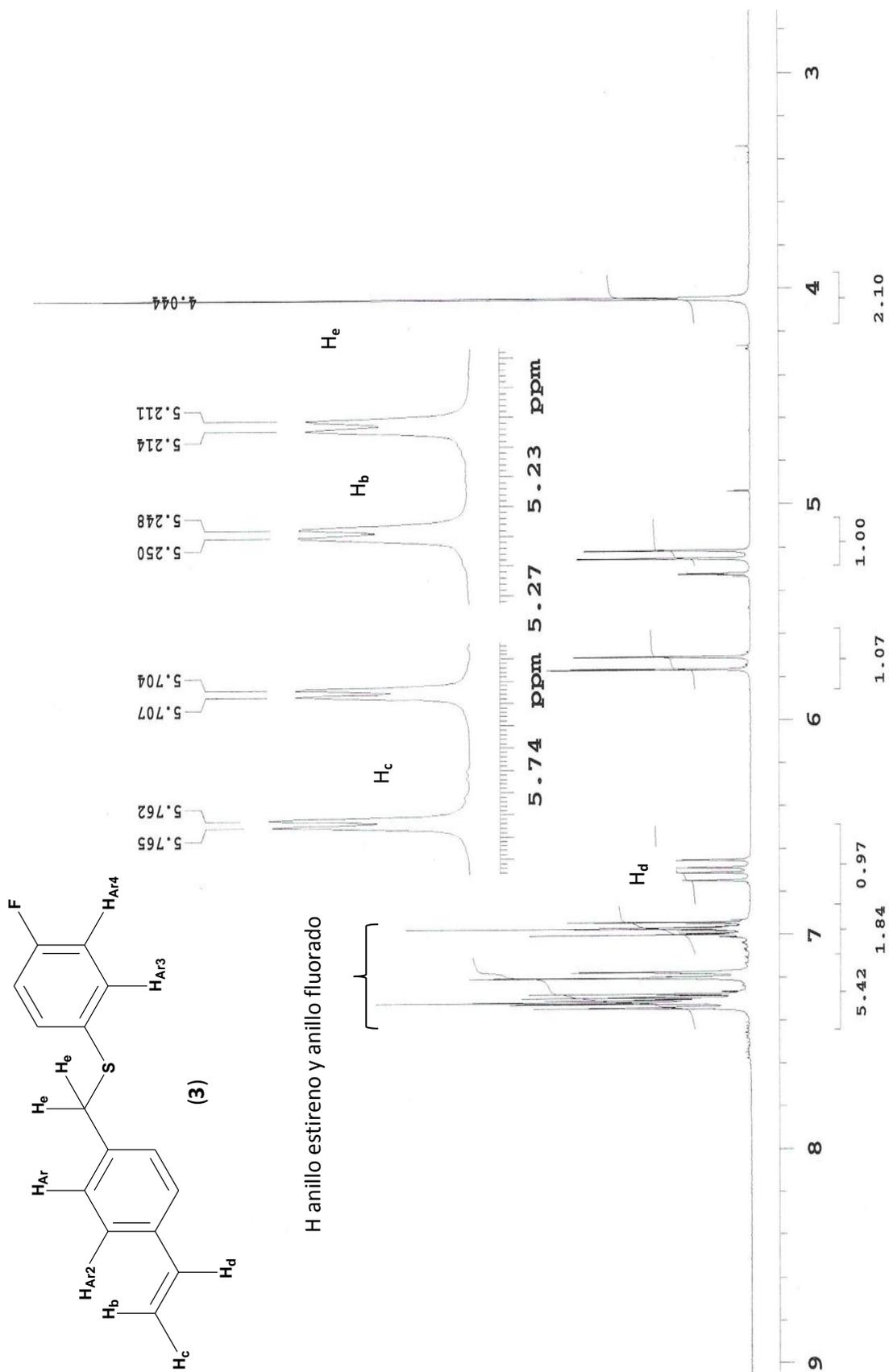


Figura 2.1.12. Espectro de de RMN ^1H (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl_3 , temperatura 25 °C) para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-4-\text{F}))]$ (3).

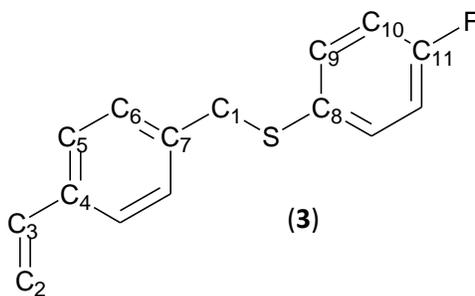
2.5.5 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 2.1.13**) se aprecia una señal que corresponde al C_1 del metileno en δ 40.33 ppm y otra señal en δ 114.16 ppm debida al carbono vinílico C_2 , a campo más alto en δ 116.44 ppm se muestra una señal intensa debida al C_{10} , mientras que los dos carbonos equivalentes C_9 dan lugar a una señal en δ 129.80 ppm; por otro lado, en δ 130.27 ppm se encuentra la señal debida a C_8 que muestra ese desplazamiento debido a la influencia que tiene el azufre sobre él, mientras que en δ 133.61 ppm observamos la señal correspondiente a C_4 . El carbono vinílico C_3 da lugar a una señal en δ 134.42 ppm y el C_{11} genera un par de señales en δ 160.77-164.00 ppm ($J_{\text{C}_{11}\text{-F}} = 241.94$ Hz) esta última está más desplazada hacia campo bajo debido a la influencia directa del flúor, no se observa acoplamiento con flúor. Cabe mencionar que para este caso en particular debido a que el tiempo de exposición y el número de escaneos fue muy corto, no se obtuvieron señales bien definidas.

En la siguiente tabla se observan los desplazamientos de los 11 tipos de carbonos presentes en la molécula.

Tabla 2.14. Desplazamientos de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)}]$ (**3**).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	40.33
C_2	114.16
C_3	134.42
C_4	133.61
C_5	126.64
C_6	129.35
C_7	135.65
C_8	130.27
C_9	129.80
C_{10}	116.44
C_{11}	160.77-164.0



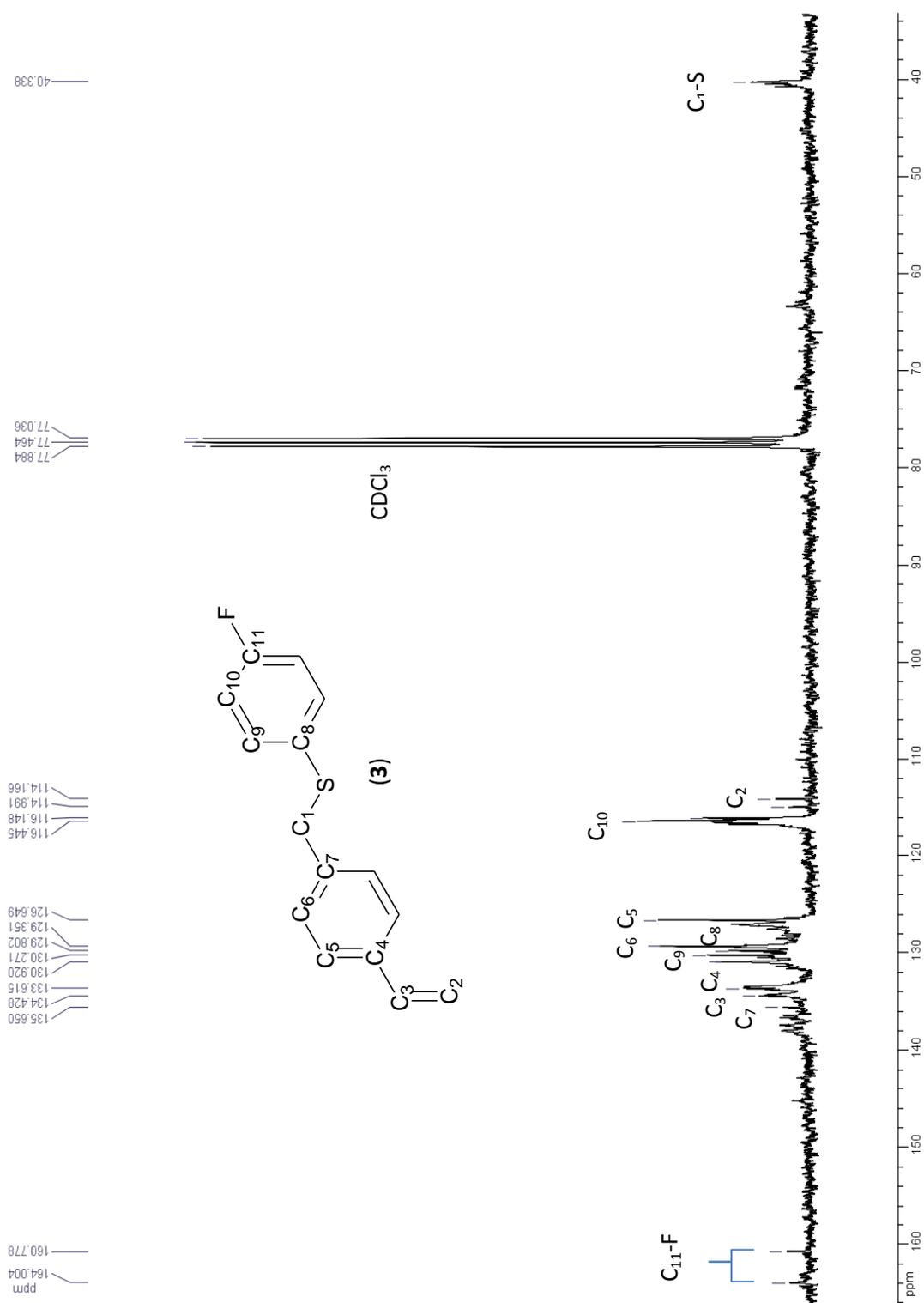


Figura 2.1.13. Espectro de RMN de ¹³C, para el ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F)] (3). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

2.5.6 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observa una única señal centrada en -114.30 ppm la cual se atribuye al único flúor que existe en la molécula el cual exhibe acoplamiento con sus hidrógenos vecinos (δ -114.30 ppm, 1F, st, $^3J_{\text{Fp-Ha}} = 5.36$ Hz, $^4J_{\text{Fp-Hb}} = 3.38$ Hz).

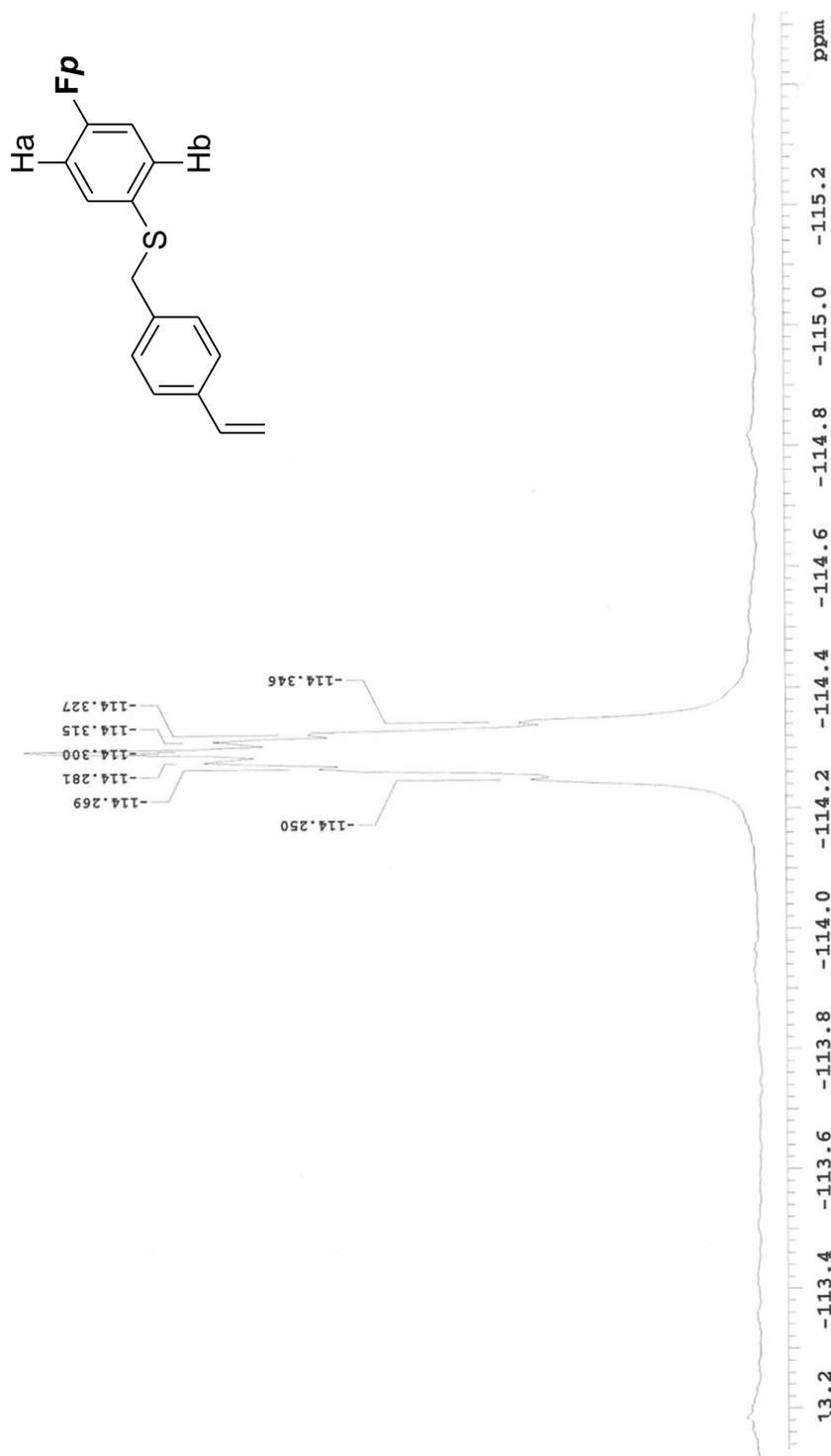


Figura 2.1.14. Espectro de RMN- ^{19}F [(C_6H_4 -1-($\text{CH}=\text{CH}_2$)-4-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4$ -4-F)] (**3**). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C .

2.6 Caracterización del ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_3-2,4-F)]$ (4)

El compuesto es un sólido amarillo con un punto de fusión de 51°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.6.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_3-2,4-F)]$ (4)

2.6.2 RMN 1H

En este caso el espectro de RMN 1H es bastante complicado debido a que en general en la zona aromática se observan señales anchas, probablemente debido a que los desplazamientos químicos de las señales esperadas son muy cercanos entre sí; sin embargo, es posible observar algunas señales características del ligante que se discutirán a continuación.

En un desplazamiento químico de δ 4.02 ppm se observa un singulete debido a los dos protones H_e del grupo metileno que son equivalentes. Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c , el protón H_b *cis* (δ 5.23 ppm, 1H, dd, $^2J_{cis} = 10.9$ Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.73 ppm, 1H, dd, $^2J_{trans} = 17.6$ Hz, 0.9 Hz); desplazado a bajo campo se observa un doblete debido al H_{Ar5} acoplándose con H_{Ar4} a 3 enlaces de distancia (δ 7.30 ppm, 1H, d, $^3J_{H_{Ar5}-H_{Ar4}} = 8.1$ Hz). Se cree que las señales anchas son debidas a la presencia de una mezcla monómero/polímero ya que este ligante en particular se polimeriza rápidamente lo cual es congruente también con los resultados de análisis elemental los cuales se mostraron muy altos y con la observación de que en pruebas en el laboratorio se observaba viscoso. En este único caso no fue posible asignar más señales así que no se mostrará la tabla de desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento no obstante se confirmó la estructura con ayuda de otras técnicas espectroscópicas que se discuten y presentan más adelante.

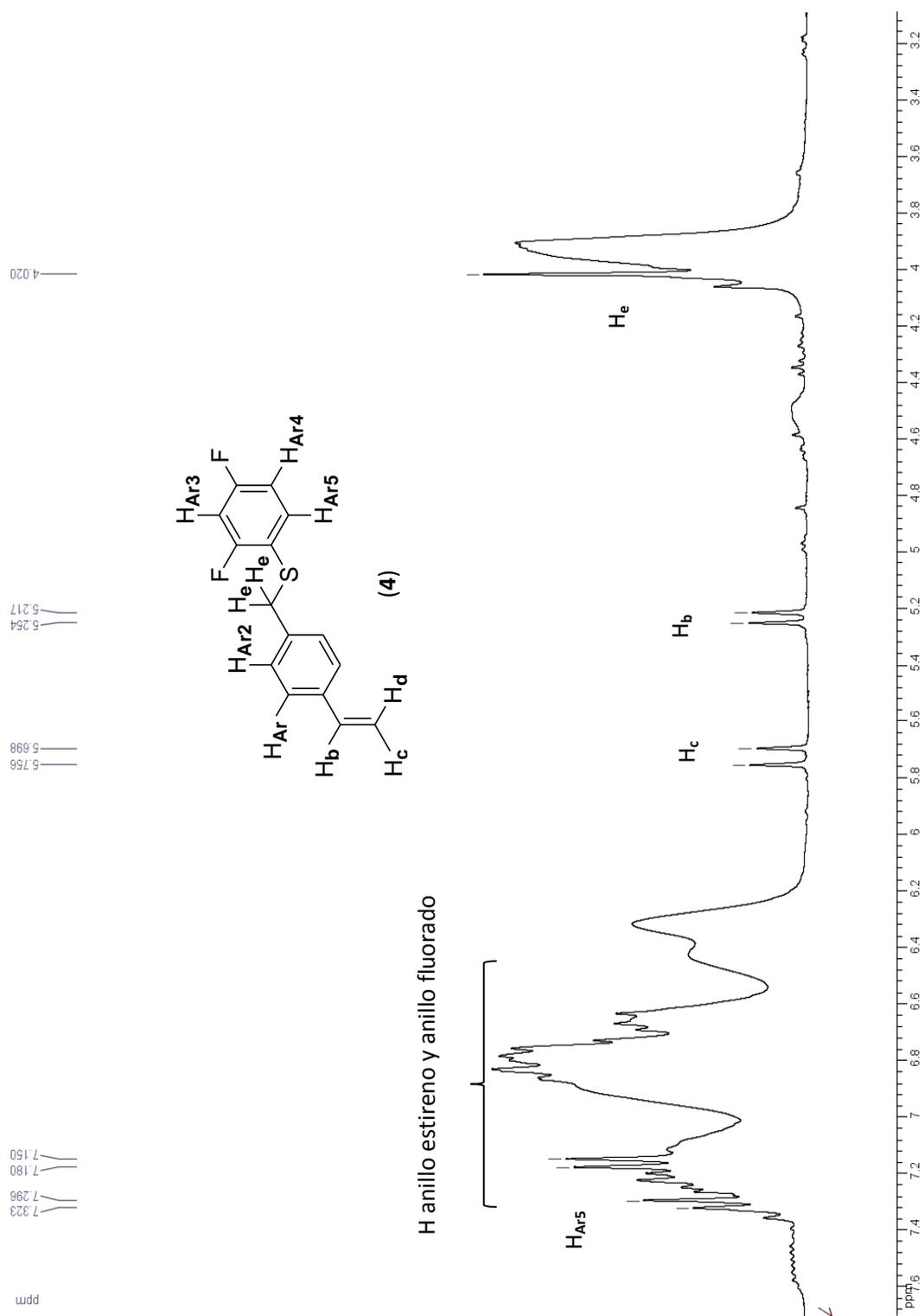


Figura 2.1.15. Espectro de ^1H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, Disolvente CDCl_3 , Temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$) para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2,4-H)}]$ (**4**).

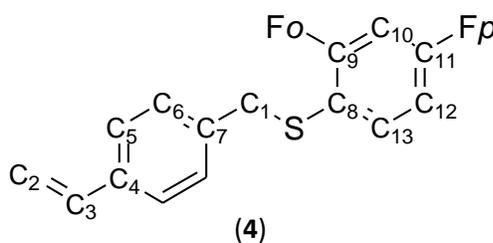
2.6.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la Figura 2.1.16, en δ 38.96 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; posteriormente aparecen 3 señales en δ 76.59, 77.01 y 77.43 ppm las cuales corresponden al disolvente $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$; centrado en δ 104.21 hay una señal triple correspondiente al C_{10} que se acopla con el Fo y con el Fp $^2\text{J}_{\text{C}_{10}\text{-Fo}} = ^2\text{J}_{\text{C}_{10}\text{-Fp}} = 26.1$ Hz, la siguiente señal es doble y está centrada en δ 111.42 ppm es debida a C_{12} acoplándose con Fp $^2\text{J}_{\text{C}_{12}\text{-Fp}}=20.7$ Hz; en δ 113.76 ppm está la señal del carbono vinílico C_2 , centrada en δ 118.01 ppm hay una señal ancha debida al C_8 el cual está enlazado directamente con el átomo de azufre pero también se acopla con Fo , dicho acoplamiento no se pudo determinar debido a que la señal no está definida. A campo más bajo en δ 127.48 ppm encontramos una señal debida a C_{13} el cual exhibe acoplamiento con Fp a 3 enlaces de distancia $^3\text{J}_{\text{C}_{13}\text{-Fp}}= 7.35$ Hz; por último centradas en δ 160.8 ppm y δ 164.1 ppm están las señales de C_{11} y C_9 respectivamente, estas muestran un acoplamiento C-F a larga distancia $^3\text{J}_{\text{C}_9\text{-Fp}} = ^3\text{J}_{\text{C}_{11}\text{-Fo}} = 247.5$ Hz pero también muestran acoplamiento C-F $\text{J}_{\text{C}_9\text{-Fo}} = \text{J}_{\text{C}_{11}\text{-Fp}}= 11.3$ Hz. El espectro no es limpio debido a como se mencionó antes existe mezcla monómero/polímero.

En la siguiente tabla se observan los desplazamientos de los 13 tipos de carbonos presentes en la molécula.

Tabla 2.15. Desplazamientos de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2,4-F)})]$ (4).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	38.96
C_2	113.76
C_3	134.26
C_4	128.51
C_5	126.22
C_6	128.93
C_7	136.31
C_8	118.01
C_9	164.1
C_{10}	104.21
C_{11}	160.8
C_{12}	111.42
C_{13}	127.48



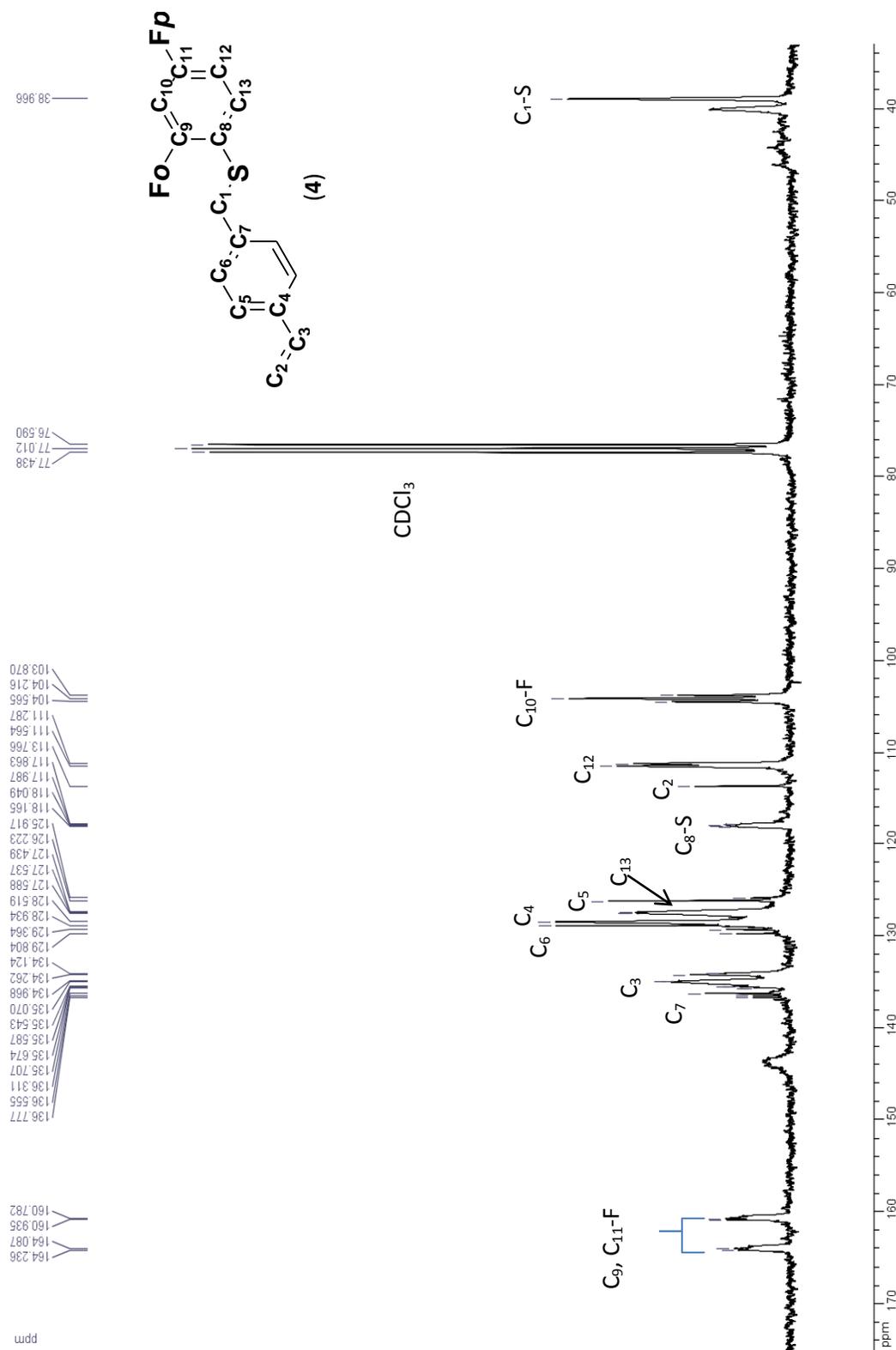


Figura 2.1.16. Espectro de RMN de ^{13}C , para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2,4-\text{F}))]$ (4). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25 °C.

2.6.4 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observan dos señales de izquierda a derecha la primera centrada en δ -103.32 ppm correspondiente al átomo de flúor en la posición *orto* al azufre en el anillo aromático (F_{orto}); la siguiente señal con un desplazamiento químico de δ -109.54 ppm es debida al F_{para} con respecto a la posición del azufre del anillo aromático. Para este ligante observamos acoplamiento F-F y F-H, observando que los acoplamiento spin-spin homonucleares son de mayor intensidad que los heteronucleares.

En la literatura consultada se indica para el F_{o} una multiplicidad de doble de dobles de dobles debido a los acoplamiento $^3J_{F_{\text{o}}-H_a}$, $^4J_{F_{\text{o}}-F_p}$ y $^4J_{F_{\text{o}}-H_c}$, pero en lugar de las ocho señales esperadas solamente se registran siete, esto se ha reportado ^[38] que ocurre debido a que la constante de acoplamiento $^3J_{F_{\text{o}}-H_a}$ es significativamente menor que la segunda constante $^4J_{F_{\text{o}}-F_p}$ hecho que altera la simetría y distribución del pico al ensancharse en el centro del mismo. No obstante fue posible calcular dichos acoplamiento cuyos valores son: $^3J_{F_{\text{o}}-H_a}$ = 8.7 Hz, $^4J_{F_{\text{o}}-F_p}$ = 32.4 Hz y $^4J_{F_{\text{o}}-H_c}$ =7.0 Hz

Para el caso del F_{para} ocurre algo similar, se esperaría un acoplamiento con los hidrógenos H_a , H_b , H_c y F_{orto} a 3 y 4 enlaces de distancia respectivamente, con una multiplicidad de doble de dobles de dobles debido pero la señal se muestra ancha probablemente al igual que en el caso anterior debido a que el acoplamiento $^4J_{F_p-F_o}$ es mucho más grande que cualquiera de los otros acoplamiento, alterando la simetría y distribución de los picos, haciendo difícil el cálculo de alguna de las constantes de acoplamiento.

También en este espectro se observan señales pequeñas muy probablemente debidas a que existe una mezcla monómero/polímero en la muestra como se explicó en la resonancia de protón.

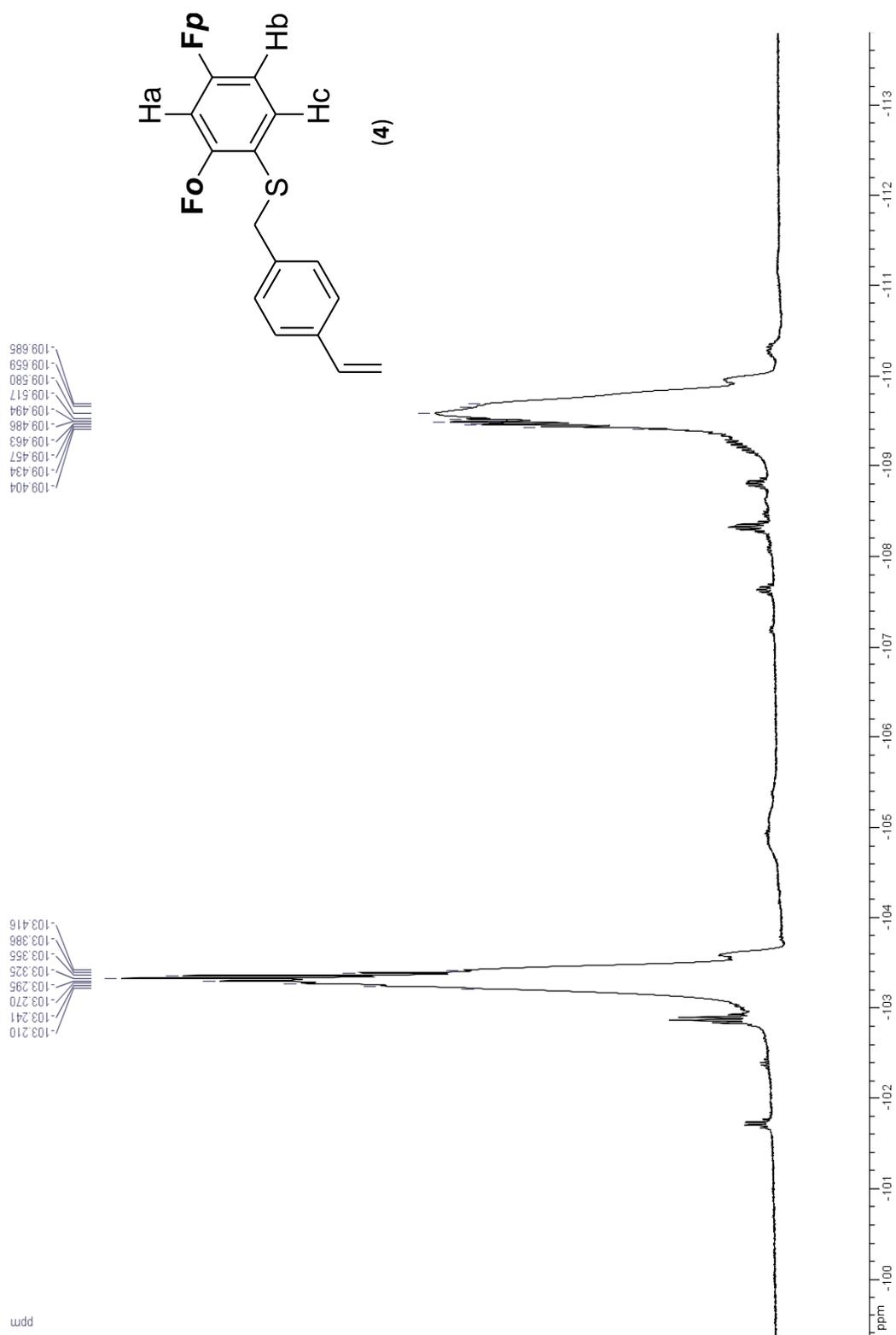


Figura 2.1.17. Espectro de RMN- ^{19}F del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2,4-F)}]$ (4). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C.

2.6.5 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas de este ligante se observa el ión molecular de 262 m/z (12.5%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se observa el fragmento correspondiente a la fórmula mínima C_9H_9 (117 m/z , 100%) además se observa el fragmento correspondiente a $C_6H_4F_2S$ (145 m/z , 13.7%) debido a la pérdida del anillo de estireno; en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.16. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas en la técnica de I.E. para el ligante (4).

Fragmento	m/z (abundancia relativa %)
	262 (12.5)
	145 (13.7)
	117 (100)

2.6.6 Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la Tabla 2.17.

Tabla 2.17. Bandas características de IR para ligante [(C_6H_4 -1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2,4-F)] (4).

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
2969	Estiramiento 	C-H aromático
2921	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
961-846	Flexión 	C=C vinílico

1595	 Torsión	C-C aromático
1481	 Estiramiento	C-F aromático
611	 Estiramiento	C-S alifático

2.7 Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₃-3,4-F)] (5)

El compuesto es un sólido amarillo claro con punto de fusión de 51°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.7.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₃-3,4-F)] (5)

2.7.2 RMN ¹H

En el espectro de RMN ¹H mostrado en la **Figura 2.1.18**, se observa un singlete en δ 4.07 ppm debido a los dos protones H_e del grupo metileno que son equivalentes, dicha señal integra para dos protones. Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c, el protón H_b *cis* (δ 5.24 ppm, 1H, dd, ²J_{cis} = 10.9 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.74 ppm, 1H, dd, ²J_{trans} = 17.5 Hz, 0.9 Hz); mientras que centrado en aproximadamente δ 6.70 ppm se encuentra una señal cuadruple debido al H_d *gem* (³J_{gem} = 10.8 Hz, 6.9 Hz). A campo bajo entre δ 7.03 ppm y δ 7.36 ppm se observan señales de los hidrógenos del anillo aromático, de las cuales centrado en δ 7.05 ppm se muestra como un doblete debido al H_{Ar4} acoplándose con H_{Ar3}, pero también con Fp (³J_{HAr5-HAr3} = 6.6 Hz) este doblete muestra señales múltiples por lo que se piensa que existe un acoplamiento H_{Ar4}-Fp, H_{Ar4}-Fm pero también un acoplamiento a larga distancia de H_{Ar5}-H_{Ar3}; dichos acoplamientos no fueron posibles de asignar ni de calcular. En δ 7.15 ppm se distingue una señal doble de dobles de dobles la cual es debida a H_{Ar5} producto del acoplamiento con Fm ³J_{HAr5-Fm} = 5.4 Hz además debido al acoplamiento con Fp ⁴J_{HAr5-Fp} = 1.2 Hz pero también a larga distancia con H_{Ar3} ⁴J_{HAr5-HAr3} = 0.9 Hz, y con H_{Ar4} ⁵J_{HAr5-HAr4} = 0.6 Hz, por último la señal asignada a H_{Ar3} es un doblete centrado en δ 7.17 ppm, ésta multiplicidad es debida al acoplamiento de H_{Ar3} con H_{Ar4} ³J_{HAr3-HAr4} = 7.9 Hz.

Tabla 2.18. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento del espectro de RMN ^1H del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3,4-F)}]$ (**5**).

Hidrógeno	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Constante(s) de acoplamiento J (Hz)
H _{Ar}	7.22	d	8.1
H _{Ar2}	7.34	d	8.4
H _{Ar3}	7.17	d	7.9
H _{Ar4}	7.05	d	6.6
H _{Ar5}	7.15	ddd	5.4, 1.2, 0.9, 0.6
H _b	5.24	dd	10.9, 0.9
H _c	5.74	dd	17.5, 0.9
H _d	6.70	c	10.8, 6.9
H _e	4.07	s	-

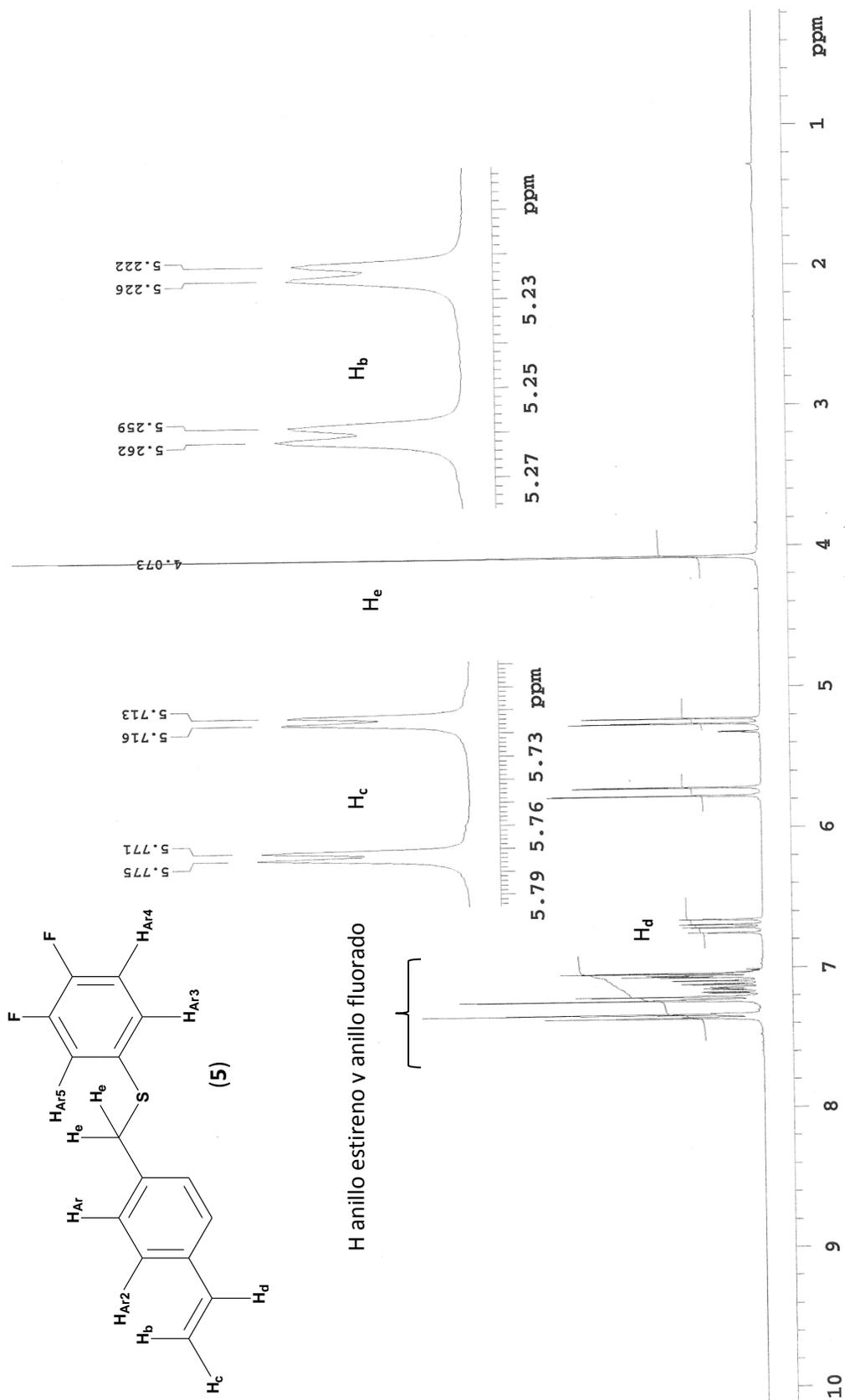


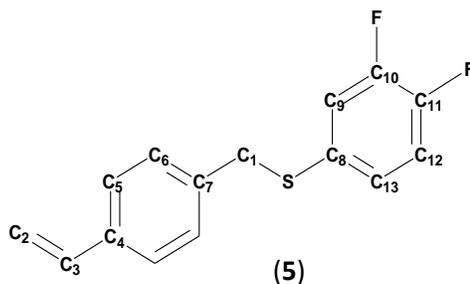
Figura 2.1.18. Espectro de ¹H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl₃, temperatura 25 °C) para el ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3,4-F)] (5).

2.7.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 2.1.19**, en δ 39.55 ppm, aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; la señal correspondiente al disolvente CDCl_3 está centrada en δ 77.41 ppm, a más bajo campo encontramos una señal en δ 114.07 ppm que pertenece al carbono vinílico C_2 , la siguiente señal en δ 117.57-117.80 ppm es asignable al C_9 aromático, ésta presenta 2 señales debido al acoplamiento con Fm $^2\text{J}_{\text{C}_9-\text{Fm}} = 17.47$ Hz en δ 119.41-119.65 ppm se muestra una señal correspondiente al C_{12} , que, al igual que el anterior, muestra un acoplamiento con Fp $^2\text{J}_{\text{C}_{12}-\text{Fp}} = 17.7$ Hz a C_{13} se le puede asignar la señal en δ 126.85 ppm; en δ 136.50 ppm observamos la señal correspondiente al C_8 mientras que en δ 136.61 ppm hallamos la señal correspondiente al C_4 , la señal debida al carbono vinílico C_3 se localiza en δ 132.63 ppm mientras que el carbono cuaternario C_7 se localiza δ 136.92 ppm, por otro lado los dos carbonos que están unidos a un flúor se identifican perfectamente debido a que muestran un mayor desplazamiento hacia campo bajo y un acoplamiento con flúor, así la señal correspondiente al C_{11} se observa en δ 147.88-148.61 ppm $\text{J}_{\text{C}_{11}-\text{Fp}} = 54.75$ Hz y la de C_{10} en δ 151.16-151.93 ppm $\text{J}_{\text{C}_{10}-\text{Fm}} = 57.75$ Hz; pero a su vez estas señales están dobleteadas debido al acoplamiento $^2\text{J}_{\text{C}_{11}-\text{Fm}} = ^2\text{J}_{\text{C}_{10}-\text{Fp}} = 12.3$ Hz, 12.9 Hz. En la siguiente tabla se resumen todos los desplazamientos.

Tabla 2.19. Desplazamientos de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3,4-\text{F}))]$ (5).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	39.55
C_2	114.07
C_3	132.63
C_4	136.61
C_5	126.57
C_6	129.17
C_7	136.92
C_8	136.50
C_9	117.57-117.80
C_{10}	151.16-151.93
C_{11}	147.88-148.61
C_{12}	119.41-119.65
C_{13}	126.85



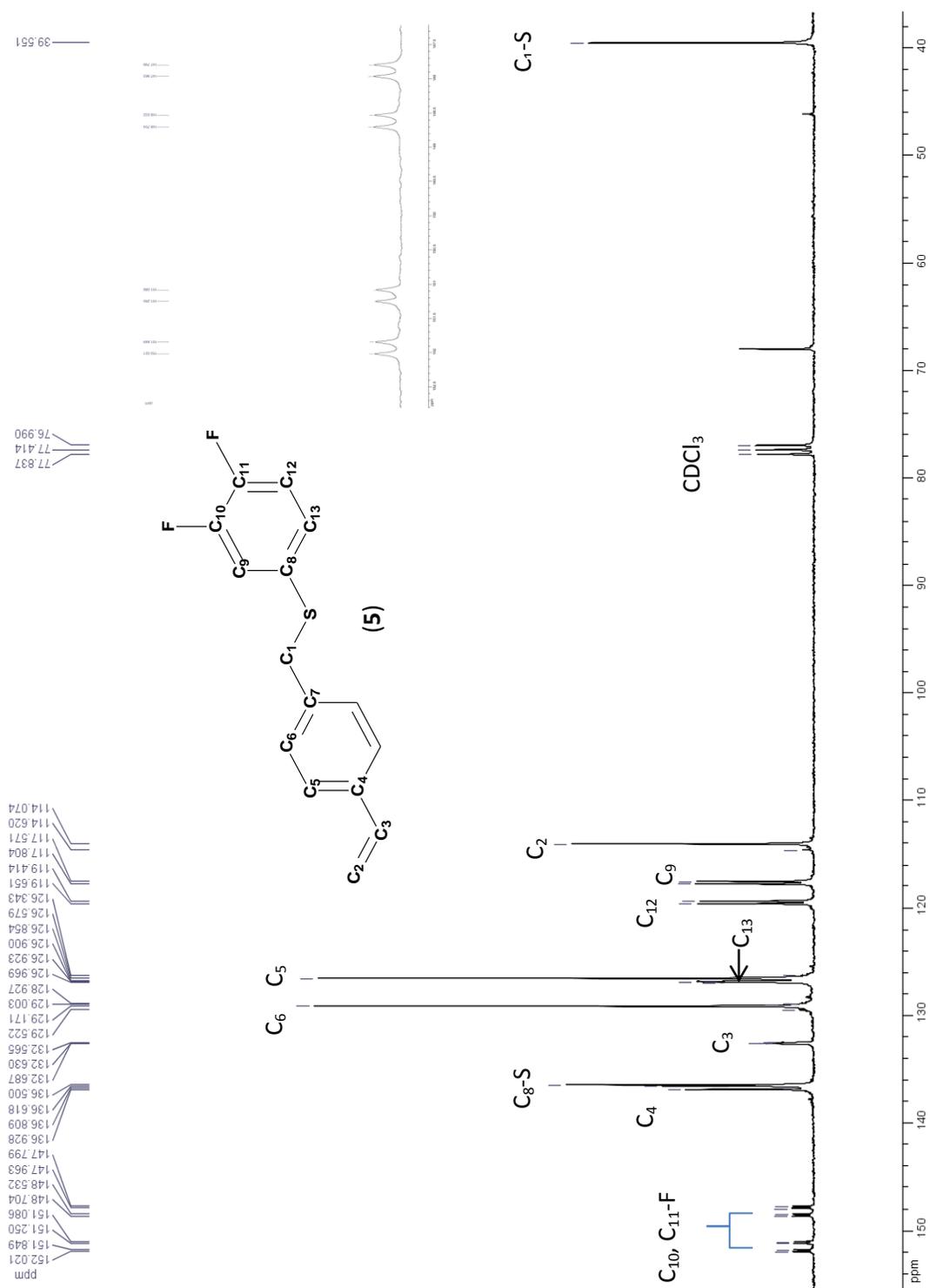


Figura 2.1.19. Espectro de RMN de ^{13}C , para el ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_4-3,4-F)]$ (5). Frecuencia 75 MHz, disolvente: $CDCl_3$, temperatura: 25 °C.

2.7.4 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observan dos señales correspondientes a los dos tipos de flúor existentes en la molécula; la señal centrada en δ -138.75 ppm corresponde al F_m el cual exhibe acoplamiento con el átomo de hidrógeno vecino H_a pero también con el flúor vecino, mientras que F_p cuya señal está centrada en un desplazamiento químico de δ -135.64 ppm que también muestra acoplamiento con el hidrogeno vecino que tiene y también con F_m

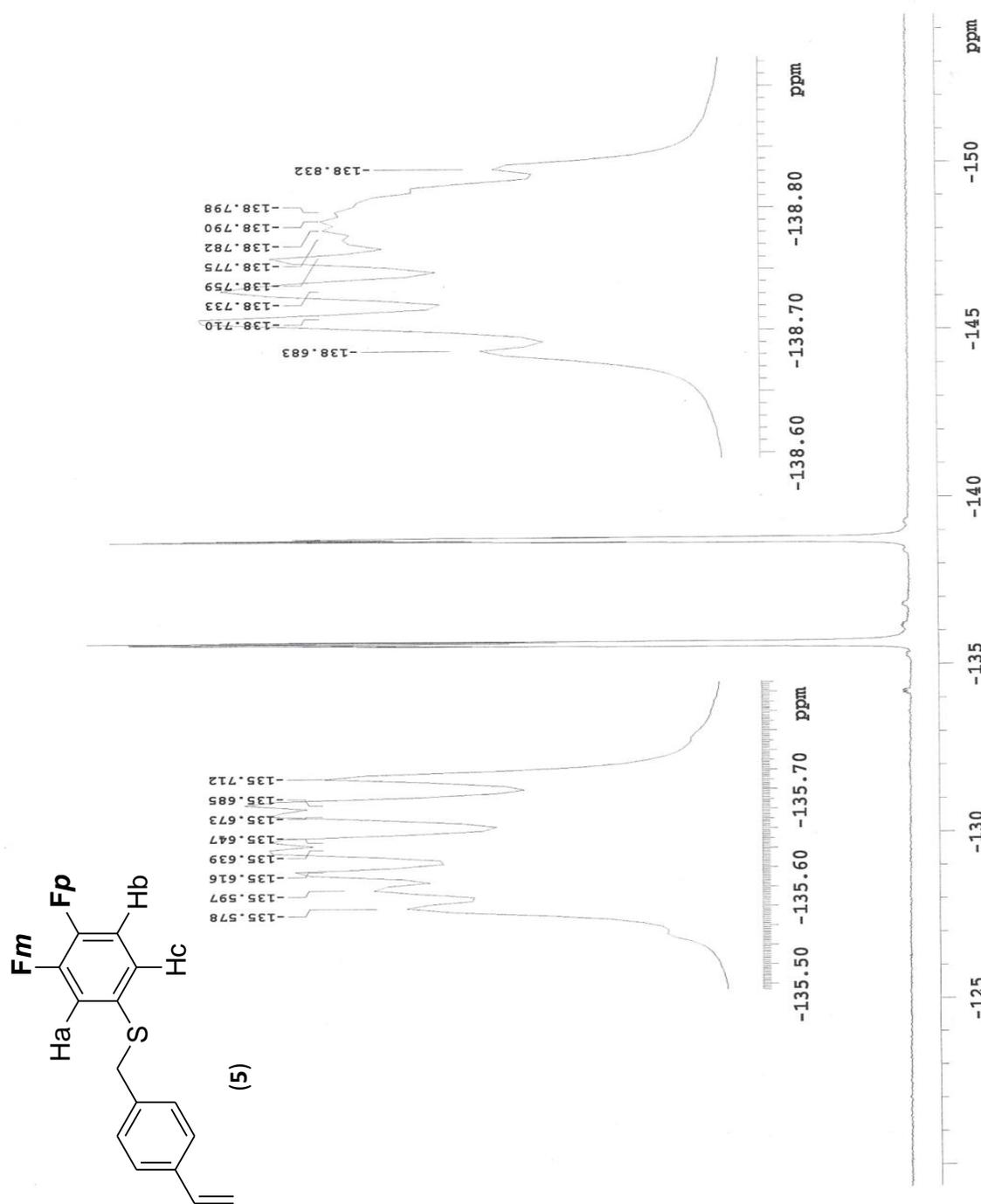
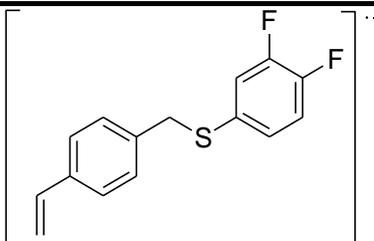
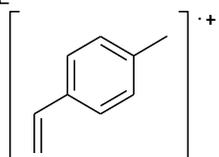


Figura 2.1.20. Espectro de RMN- ^{19}F del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3,4-\text{F}))]$ (5). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C.

2.7.5 Espectrometría de masas

En el espectro de masas de este compuesto se observa el ión molecular en 262 m/z (12.6%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como en los casos anteriores el pico base corresponde al fragmento $C_9H_9^+$ (117 m/z , 100%) que es debido a la pérdida del anillo fluorado, además se observa el fragmento correspondiente a $C_6H_4F_2S^+$ (145 m/z , 3.3%) en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.20. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas por la técnica de I.E.

Fragmento	m/z (abundancia relativa %)
	262 (12.6)
	145 (3.3)
	117 (100)

2.7.6 Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la tabla 2.21.

Tabla 2.21. Bandas características de IR para ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3,4-F)] (5).

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3058	Estiramiento 	C-H aromático
2979	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
903-850	Flexión 	C=C vinílico
1597	Torsión 	C-C aromático

926	 Torsión	C-H aromático
1499	 Estiramiento	C-F aromático
648	 Estiramiento	C-S alifático

2.8 Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₄-4-H)] (6)

El compuesto es un polvo blanco microcristalino con punto de fusión de 44°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.8.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₄-4-H)] (6)

2.8.2 RMN ¹H

El espectro de RMN ¹H de este ligante (**Figura 2.1.21**) muestra un singlete en δ 4.12 ppm debido a los protones H_e del grupo metileno que son equivalentes, dicha señal integra para dos protones. Dos señales más, visibles como dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c, el protón H_b *cis* (δ 5.24 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 10.9 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.72 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.6 Hz, 0.9 Hz). Por otro lado un multiplete centrado en aproximadamente δ 6.64 ppm se observa como una señal cuádruple debida al H_d *gem* (δ 6.64 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.8 Hz, 6.6 Hz). En este caso en el anillo fluorado hay un único protón el cual muestra un multiplete centrado en δ 6.98 ppm, este protón interactúa con átomos adyacentes de flúor, tratándose de un sistema de acoplamiento spin-spin heteronuclear H-F. En la **Figura 2.1.22** se muestra una ampliación de dicha señal y sus constantes de acoplamiento.

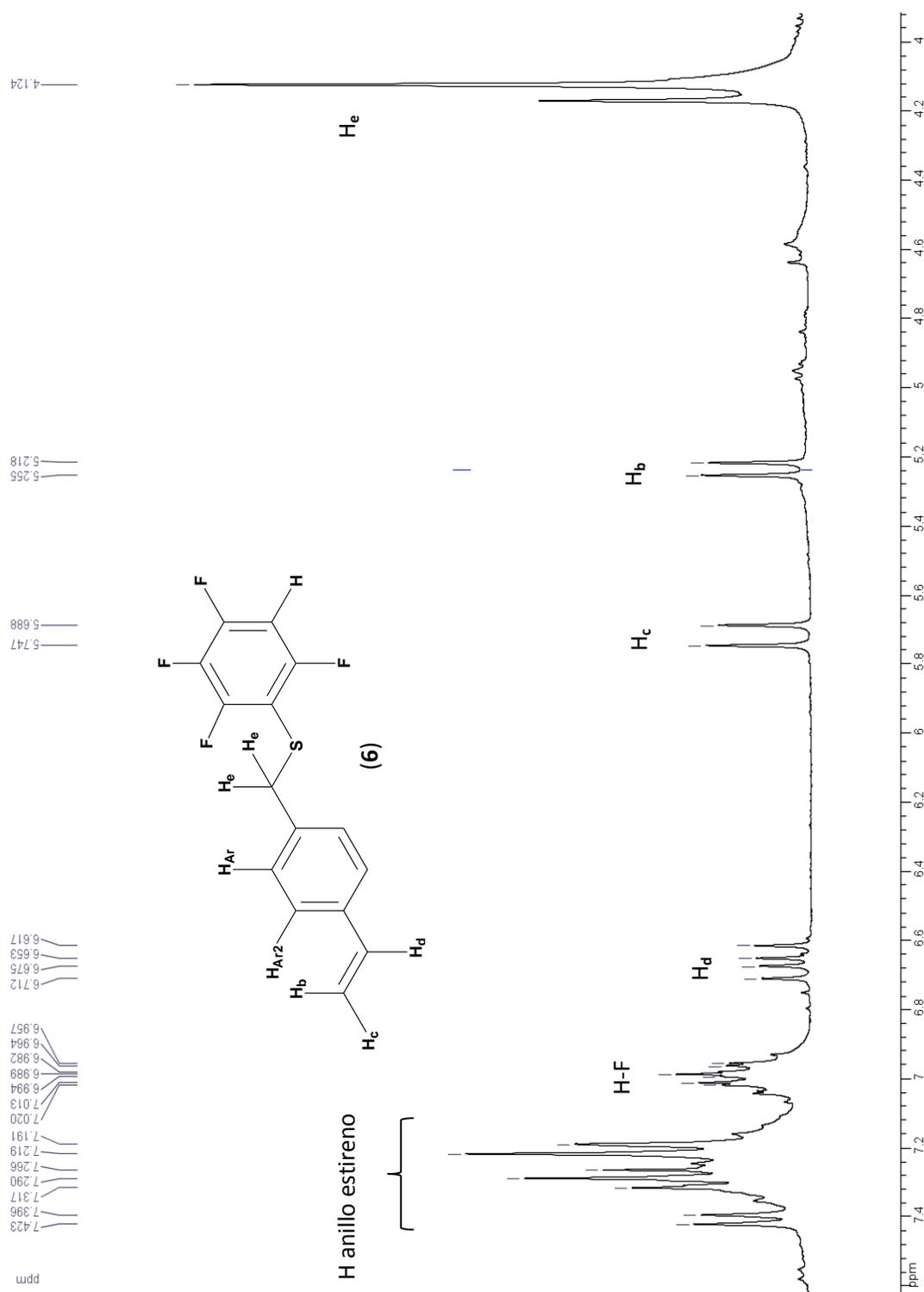


Figura 2.1.21. Espectro de 1H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente $CDCl_3$, temperatura 25 °C) para el ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6F_4-4-H)]$ (6).

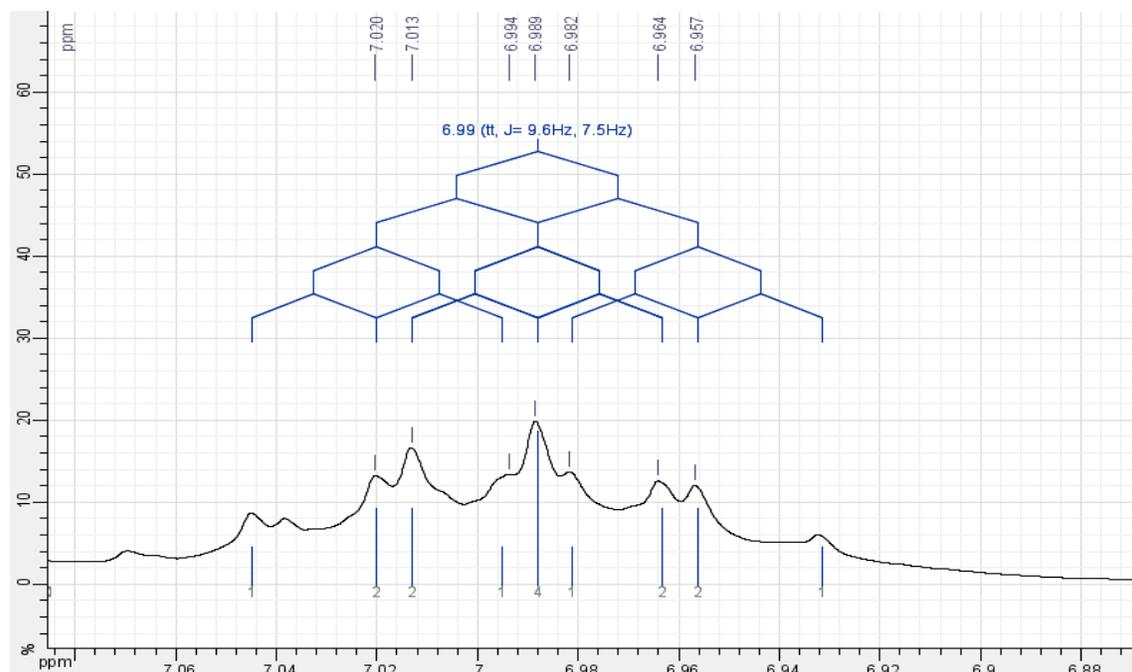


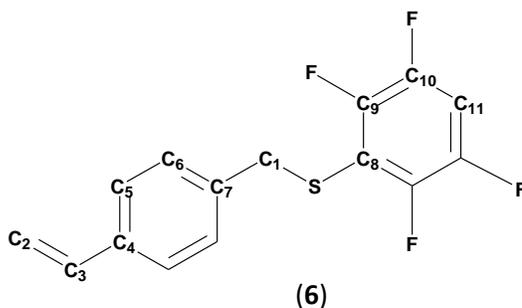
Figura 2.1.22. Ampliación de la señal debida al único protón del anillo fluorado en el ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6F_4-4-H)]$ (6).

2.8.3 RMN- $^{13}C\{^1H\}$

En el espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (**Figura 2.1.23**) aparece una señal en δ 38.52 ppm que corresponde al C_1 del metileno; mientras que a más bajo campo encontramos una señal triple debida al C_{11} centrada en δ 106.06 ppm ($^2J_{C_{11}-F} = 22.6$ Hz), la señal observada en δ 125.76 ppm pertenece al C_8 aromático, carbono que está unido al azufre directamente; los carbonos enlazados a flúor muestran señales en desplazamientos químicos menores a sus homólogos discutidos anteriormente (aproximadamente en δ 160, δ 164 ppm), esto es consecuencia directa del efecto que ejerce el aumento de la cantidad de átomos de flúor en el anillo, es decir, la densidad electrónica en el anillo se distribuye equitativamente y como resultado cada carbono sufre un efecto reducido de la electronegatividad del correspondiente átomo de flúor unido a él, de esta forma para el C_{10-Fo} hay una señal doble centrada en δ 145.25 ppm y para C_{9-Fm} se observa un doblete centrado en δ 148.50 ppm. En la siguiente tabla se resumen todos los desplazamientos.

Tabla 2.22. Desplazamientos de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6F_4-4-H)]$ (6).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	38.52
C_2	114.13
C_3	136.25
C_4	135.91
C_5	126.40
C_6	128.96
C_7	137.05
C_8	125.76
C_9	148.41-148.59
C_{10}	145.16-145.34
C_{11}	106.6



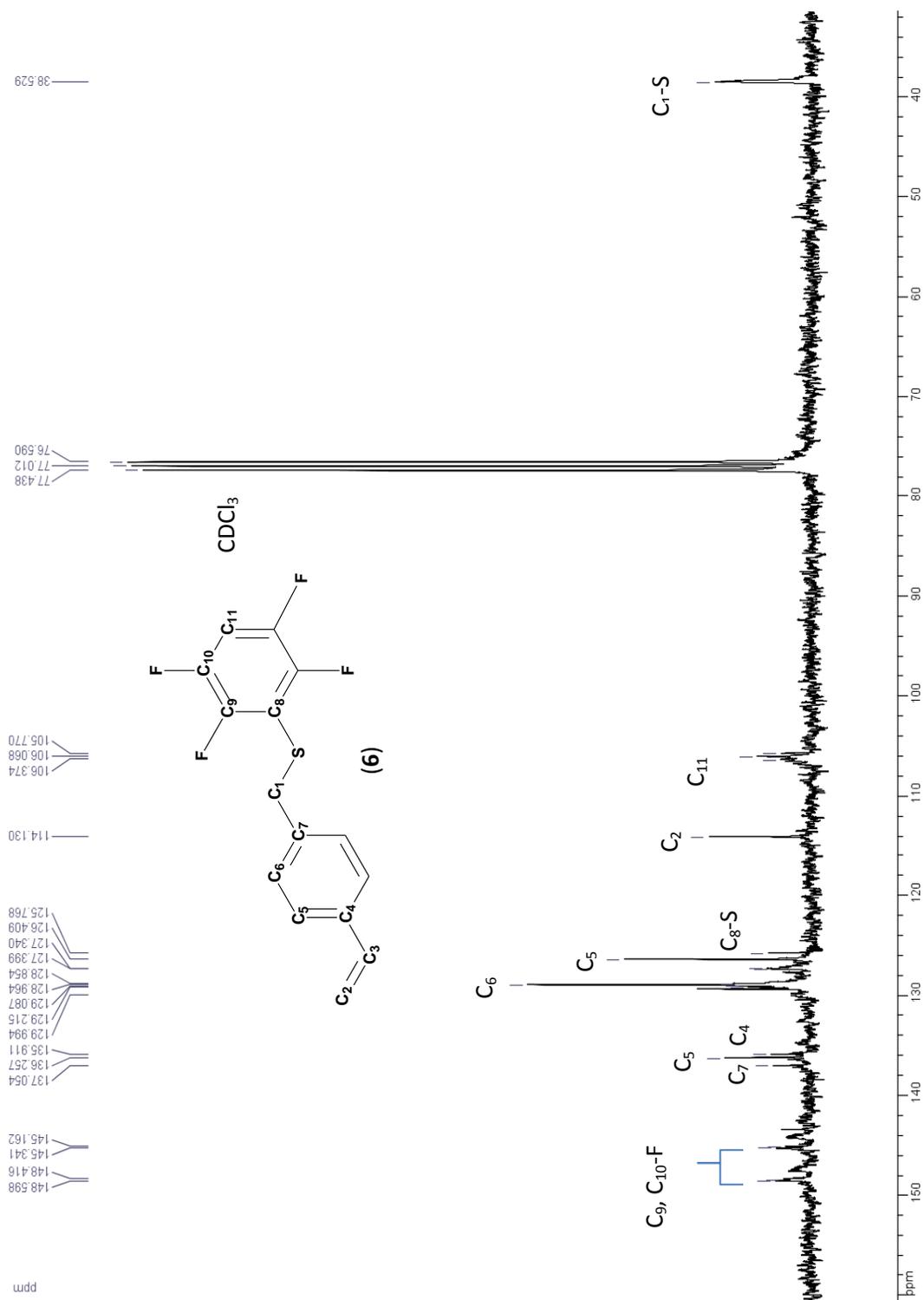


Figura 2.1.23. Espectro de RMN de ^{13}C , para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H)}]$ (6). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25 °C.

2.8.4 RMN ^{19}F

Como era de esperarse en el espectro de RMN ^{19}F se observan dos señales correspondientes a los dos tipos de flúor presentes en la molécula, para cada uno de ellos se esperaría una señal con multiplicidad doble de doble de dobles debido a los diferentes acoplamientos Fo-Fm, pero las señales observadas para los dos tipos de flúor son multipletes muy complejos para los cuales no fue posible el cálculo de las correspondientes constantes de acoplamiento.

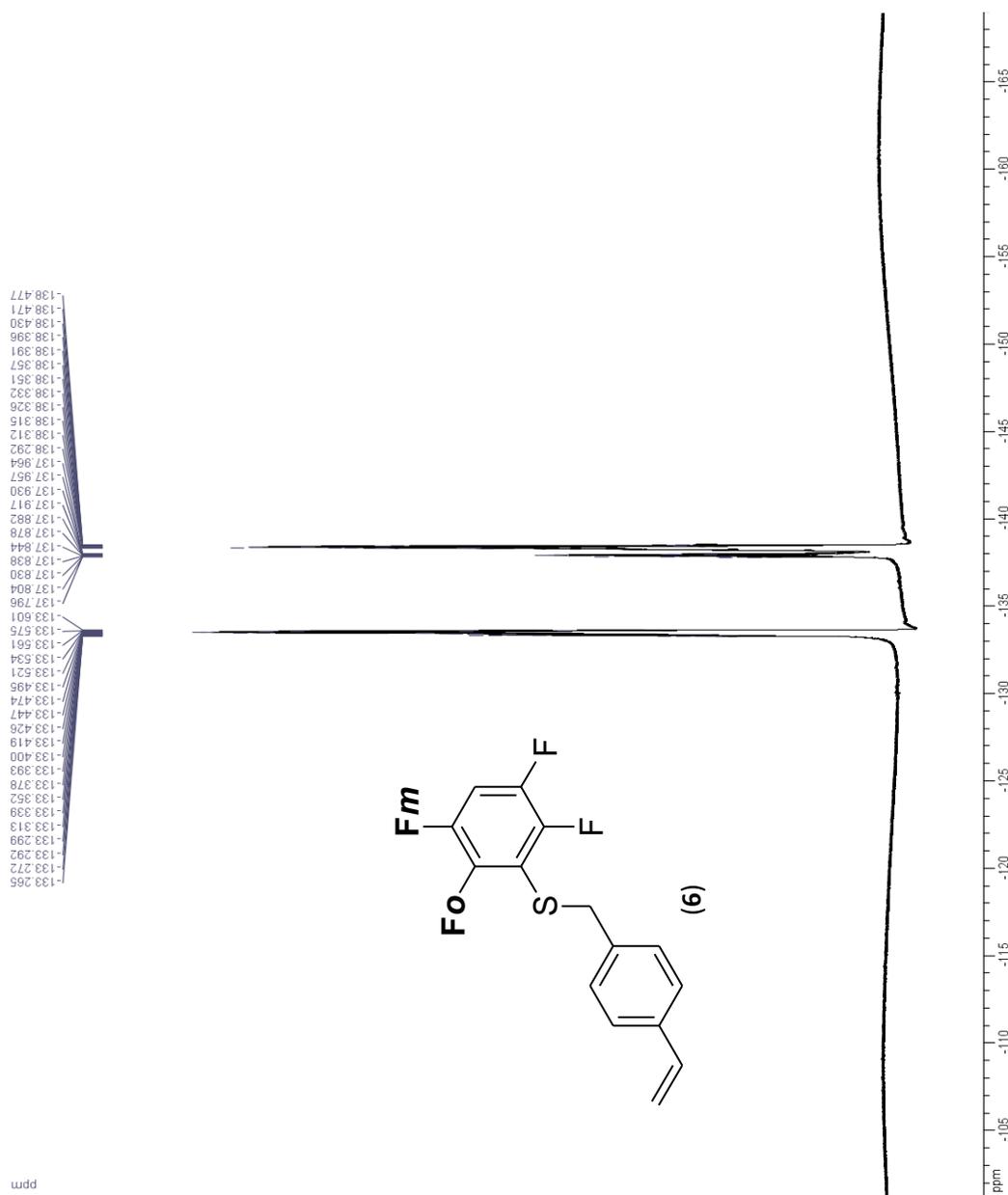
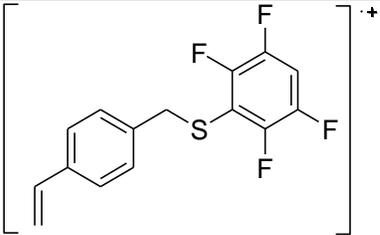
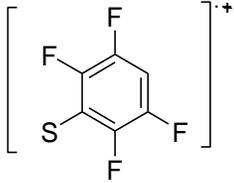
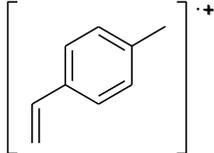


Figura 2.1.24. Espectro de RMN- ^{19}F del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4-4-\text{H}))]$ (6) Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C.

2.8.5 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas de este compuesto se observa el ión molecular en 298 m/z (10%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como en los casos anteriores el pico base corresponde al fragmento $C_9H_9^+$ (117 m/z , 100%) que es debido a la pérdida del anillo fluorado, además se observa el fragmento correspondiente a la pérdida del anillo de estireno ($C_6HF_4S^+$, 145 m/z , 82.1%) en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.23. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas por la técnica de I.E.

Fragmento	m/z (abundancia relativa %)
	298 (10)
	181 (82.1)
	117 (100)

2.8.6 Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la Tabla 2.24.

Tabla 2.24. Bandas características de IR para ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₄-4-H)] (6).

Señal (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3086	Estiramiento 	C-H aromático
3002	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
909-845	Flexión 	C=C vinílico
989	Torsión 	C-H aromático

1483	 Estiramiento	C-F aromático
694	 Estiramiento	C-S alifático

2.9 Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₅)] (7)

El compuesto es un polvo amarillo microcristalino, el cual tiene un punto de fusión de 43°C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.9.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₅)] (7)

2.9.2 RMN ¹H

El espectro de RMN ¹H (**Figura 2.1.25**) de este ligante muestra un singulete en δ 4.06 ppm debido a los protones H_e del grupo metileno que son equivalentes. Adicionalmente se observan dos señales como dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c, el protón H_b *cis* (δ 5.24 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 10.9 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.73 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.5 Hz, 0.9 Hz); como ha sido el caso para ejemplos anteriormente discutidos en aproximadamente δ 6.70 ppm se encuentra una señal cuádruple debida al protón H_d *gem* (δ 6.68 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.8 Hz, 6.6 Hz). Por otro lado a campo bajo se observan señales debidas a los protones del anillo aromático en forma de dos dobletes por el acoplamiento de H_{Ar} con H_{Ar2} que integran cada uno para 2 protones (δ 7.17 ppm, 1H, d, ³J_{HH}= 8.1 Hz) y a mayores partes por millón se distingue otro doblete centrado en δ 7.32 ppm, asociado al acoplamiento entre H_{Ar2} y H_{Ar} (1H, d, ³J_{HH}= 8.4 Hz), el otro anillo aromático está pentafluorado lo que hace que la zona de los aromáticos luzca mejor definida o menos complicada que en casos anteriormente discutidos. En la tabla 2.25 se registran los tipos de hidrógenos así como su desplazamiento, multiplicidad y constantes de acoplamiento.

Tabla 2.25 Desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento encontrados en el ligante 7.

Hidrógeno	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Constante(s) de acoplamiento J (Hz)
H _{Ar}	7.17	d	8.1
H _{Ar2}	7.32	d	8.4
H _b	5.24	dd	10.9, 0.9
H _c	5.73	dd	17.5, 0.9
H _d	6.68	c	10.8, 6.6
H _e	4.06	s	-

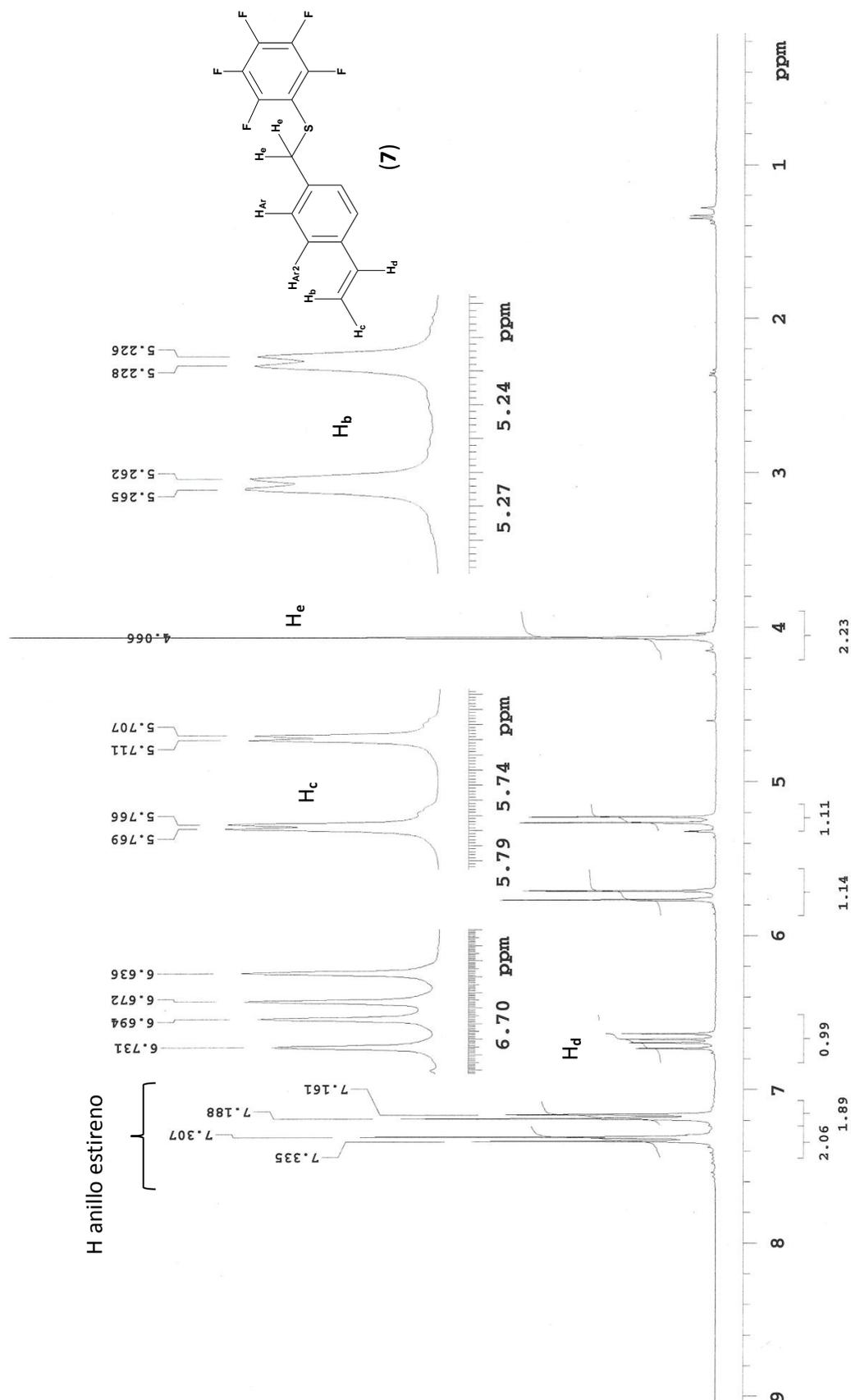


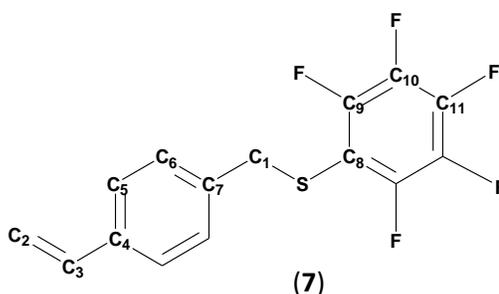
Figura 2.1.25. Espectro de 1H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente: $CDCl_3$, temperatura: 25 °C) para el ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6F_5)]$ (7).

2.9.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En este caso el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 2.1.26**) tiene un escenario similar a los discutidos para los ejemplos anteriores con un singulete en δ 38.89 ppm correspondiente al C_1 del metileno, además de una serie de señales importantes en δ 108.22, δ 108.49, δ 108.77, δ 135.83, δ 136.26 y δ 136.27 ppm que pueden ser asignadas a C_8 señal que está desplazada a alto campo con respecto a la de sus homólogos debido a la influencia de los átomos de flúor vecinos, la misma influencia hace que sea una señal triple ya que se acopla con F_o además de al carbono C_{10} el cual está unido a flúor, al carbono C_4 y al C_{10} ; mientras que para C_9 δ 146.01 ppm y C_{11} δ 149.26 ppm se observan dos señales con multiplicidad de doble de dobles donde las constantes de acoplamiento son: $^3\text{J}_{\text{C}_9\text{-F}_m} = ^3\text{J}_{\text{C}_{11}\text{-F}_m} = 6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{C}_9\text{-F}_p} = ^4\text{J}_{\text{C}_{11}\text{-F}_o} = 4.3$ Hz respectivamente.

Tabla 2.26. Desplazamientos de los diferentes tipos de carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ (**7**).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
C_1	38.89
C_2	114.30
C_3	137.20
C_4	135.83
C_5	126.51
C_6	129.01
C_7	136.26
C_8	108.52
C_9	146.01
C_{10}	139.31
C_{11}	149.26



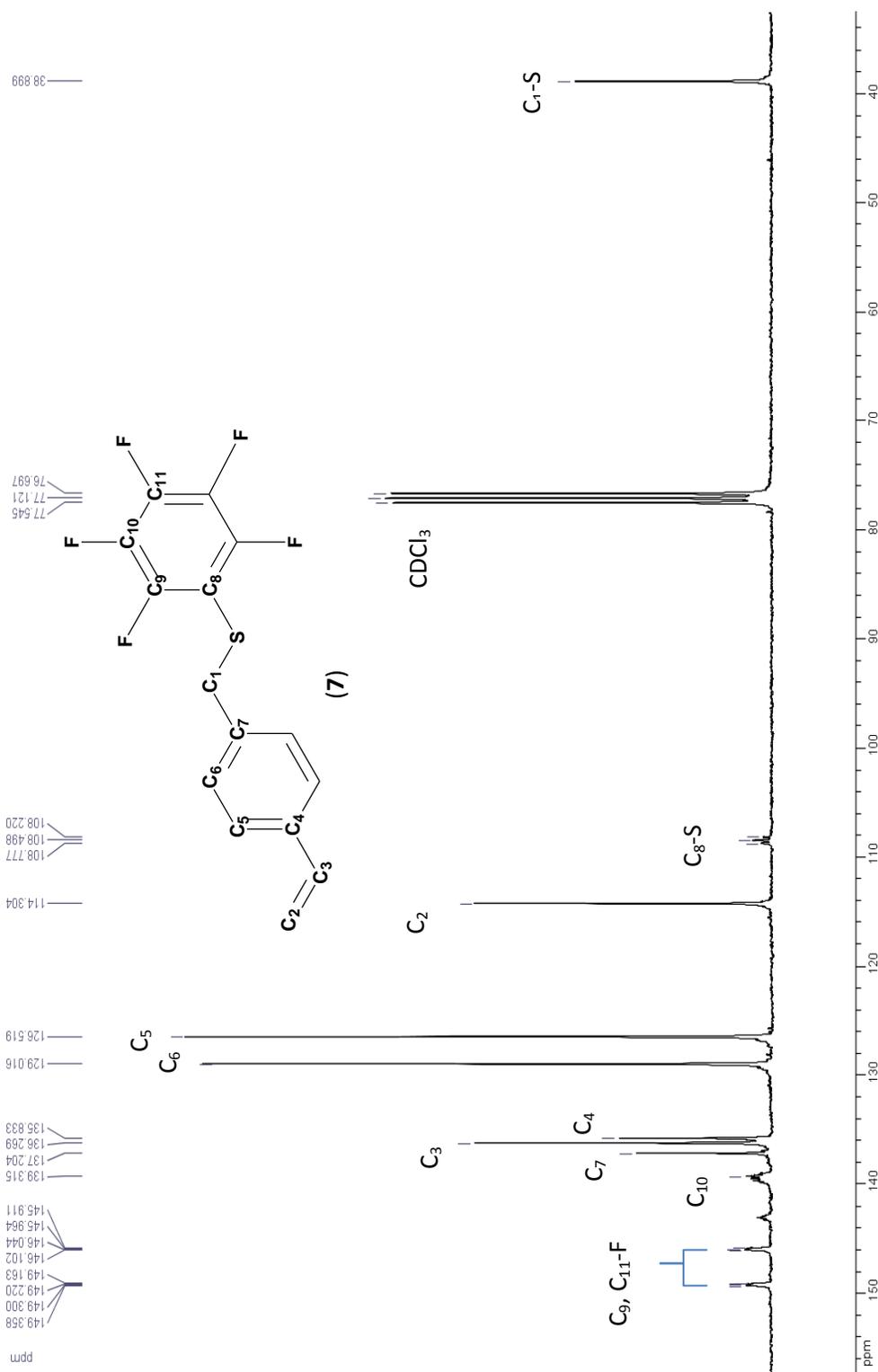


Figura 2.1.26. Espectro de RMN de ^{13}C , para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ (7). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25 °C.

2.9.4 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observan tres señales correspondientes a los tres tipos de F existentes en la molécula; los cuales se registran en el espectro de la siguiente forma (de izq. a der.) F_{orto} , F_{para} , F_{meta} , debido a que, de forma equiparable al espectro de RMN ^1H los efectos electrónicos se transmiten de una manera más eficiente a los átomos cuyas posiciones sean *orto* y *para*.

La presencia de los F_o se revela como una señal en forma de doble de dobles centrada en δ -131.52 ppm siendo esta multiplicidad debida al acoplamiento del F_o con el F_m (δ -131.52 ppm, 2F, dd, $^3J_{F_o-F_m} = 23.7$ Hz) y al acoplamiento F_o con F_p (δ -131.52 ppm, 2F, dd, $^4J_{F_o-F_p} = 6.5$ Hz).

Para F_m se observa un multiplete (triple de dobles) centrado en δ -160.62 ppm la multiplicidad nuevamente es debida a los acoplamientos F_m con F_o y F_m con F_p (δ -160.62 ppm, 2F, td, $^3J_{F_m-F_o} = ^3J_{F_m-F_p} = 22.8$ Hz) y al acoplamiento F_m con F_m (δ -160.62 ppm, 2F, td, $^4J_{F_o-F_p} = 6.5$ Hz).

Finalmente el átomo de F_p da lugar a un triplete centrado en δ -151.82 ppm debido al acoplamiento F_p con F_m (δ -151.82 ppm, 1F, t, $^3J_{F_p-F_m} = 20.3$ Hz).

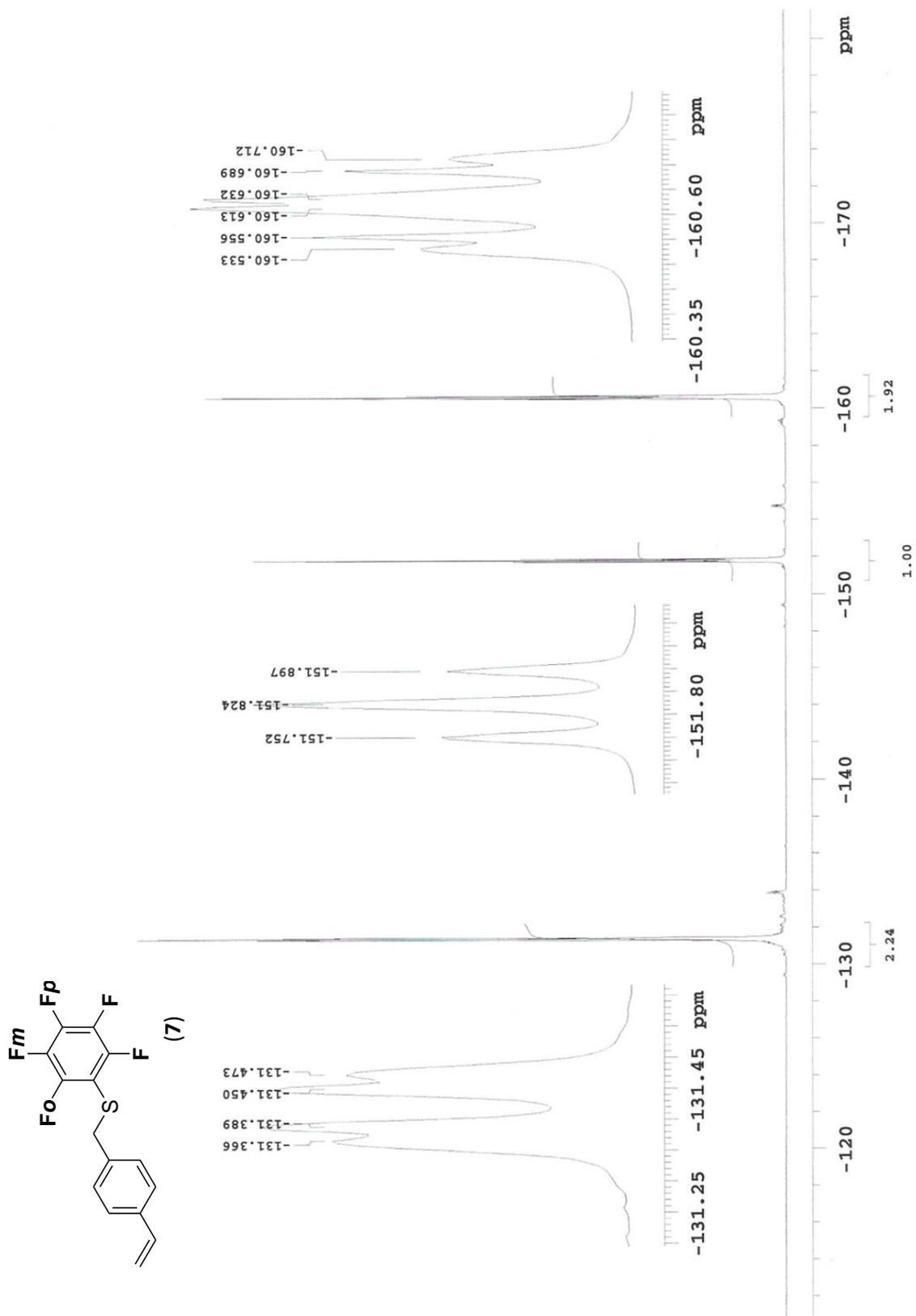
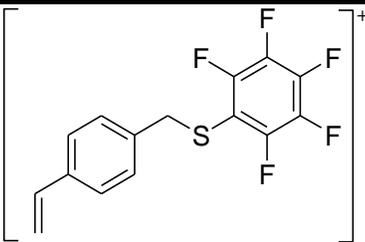
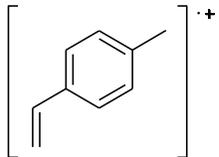


Figura 2.1.27. Espectro de RMN- ^{19}F del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)]$ (7). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C.

2.9.5 Espectrometría de masas

En el espectro de masas se observa el ión molecular en 316 m/z (12.5%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se observa el fragmento $C_9H_9^+$ (117 m/z , 100%) correspondiente a la pérdida del anillo fluorado en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.27. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas por la técnica de I.E.

Fragmento	m/z (abundancia relativa %)
	316 (12.5)
	117 (100)

2.9.6 Espectroscopía de IR

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, C-F y C-S; dichas señales se resumen en la Tabla 2.21.

Tabla 2.28. Bandas características de IR para ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6F_5)]$ (7).

Señal (cm^{-1})	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3090-2983	Estiramiento 	C-H aromático
921-859 974-1087	flexión torsión	C=C vinílico C-H aromático
1480	Estiramiento 	C-F aromático
712	Estiramiento 	C-S alifático

2.10 Caracterización del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₅-2-CH₃)] (8)

El compuesto es un sólido blanco y punto de fusión de 52 °C. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

2.10.1 Resonancia Magnética Nuclear del ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₅-2-CH₃)] (8)

2.10.2 RMN ¹H

El espectro de RMN ¹H del ligante 8 (**Figura 2.1.28**) muestra un singulete característico en δ 3.40 ppm que integra para 3 protones, esta señal es debida al metilo de la estructura; la siguiente señal en δ 4.17 ppm corresponde a los dos protones H_e del grupo metileno, dicha señal integra para dos protones. Las siguientes dos señales se observan como dos dobles de dobles asignables al protón H_b *cis* (δ 5.22 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 10.8 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.79 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.4 Hz, 0.9 Hz); centrado en aproximadamente δ 6.68 ppm se encuentra una señal cuádruple debida al protón H_d *gem* (δ 6.68 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.8 Hz, 6.9 Hz). Entre δ 7.05 ppm a δ 7.16 ppm se encuentra un multiplete asociado al triplete que forma H_{Ar4} al acoplarse con H_{Ar3} y H_{Ar5} y a los dos dobletes debidos al acoplamiento H_{Ar3}-H_{Ar4} y H_{Ar5}-H_{Ar6}. A campo bajo se observan señales correspondientes a los protones del anillo aromático en forma de dos dobletes que integran cada uno para 2 protones la multiplicidad siendo debida al acoplamiento de H_{Ar} con H_{Ar2} (δ 7.17 ppm, 1H, d, ³J_{HH}= 7.8 Hz) y a mayores partes por millón se distingue otro doblete por el acoplamiento entre H_{Ar2} y H_{Ar} (δ 7.32 ppm, 1H, d, ³J_{HH}= 7.8 Hz). Centrado en δ 7.32 ppm. En la siguiente tabla se registran los diferentes tipos de protones así como su desplazamiento, multiplicidad y constantes de acoplamiento.

Tabla 2.25 Desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento calculadas en el ligante 8.

Protón	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Constante(s) de acoplamiento J (Hz)
CH ₃	3.40	s	-
H _{Ar}	7.17	d	7.8
H _{Ar2}	7.32	d	7.8
H _{Ar3}	-	m	-
H _{Ar4}	-	m	-
H _{Ar5}	-	m	-
H _{Ar6}	-	m	-
H _b	5.22	dd	10.8, 0.9
H _c	5.79	dd	17.4, 0.9
H _d	6.68	c	10.8, 6.9
H _e	4.17	s	-

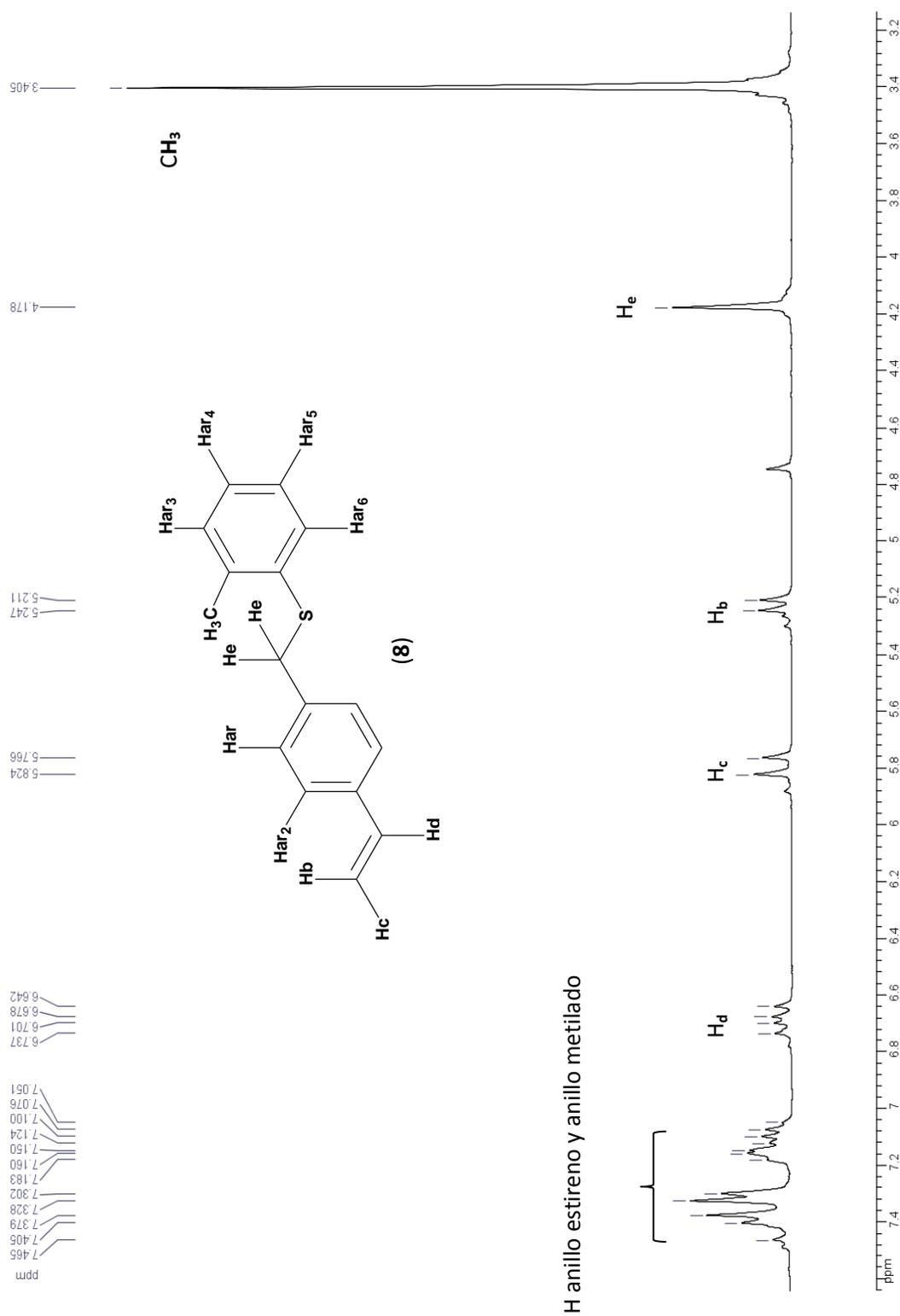


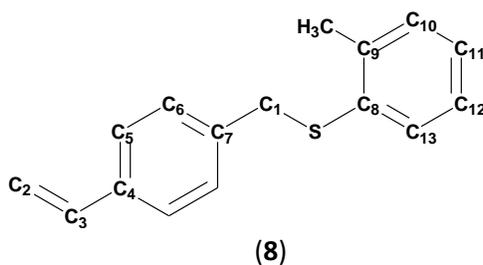
Figura 2.1.29. Espectro de ^1H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl_3 , temperatura 25 °C) para el ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6-2-\text{CH}_3)]$ (**8**).

2.10.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Como en casos anteriores en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 2.1.30**) resulta también muy informativo así en δ 20.46 ppm se observa una señal correspondiente al metilo (C_{14}) a mayores partes por millón en δ 36.56 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; posteriormente de δ 39.20 a δ 40.88 ppm se observa un septuplete debido al disolvente DMSO- d_6 mientras que a más bajo campo encontramos una señal en δ 114.72 ppm correspondiente al carbono vinílico C_2 , en δ 126.19 ppm se muestra una señal que corresponde al C_{11} aromático; en un desplazamiento químico de δ 127.07 ppm hay una señal debida al C_{12} , la siguiente señal en δ 128.21 ppm es correspondiente al C_{13} . En δ 130.48 ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono C_{10} y en δ 136.50 ppm aquella debida al C_9 ambos carbonos están desplazados hacia bajo campo debido a la influencia que ejerce el grupo metilo en el anillo aromático.

Tabla 2.26. Desplazamientos de cada uno de los carbonos del ligante $[(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{CH}_3)]$ (**8**).

Carbono	Desplazamiento δ (ppm)
CH_3	20.46
C_1	36.56
C_2	114.72
C_3	135.92
C_4	136.81
C_5	126.71
C_6	129.68
C_7	137.60
C_8	138.35
C_9	136.51
C_{10}	130.48
C_{11}	126.19
C_{12}	127.07
C_{13}	128.21



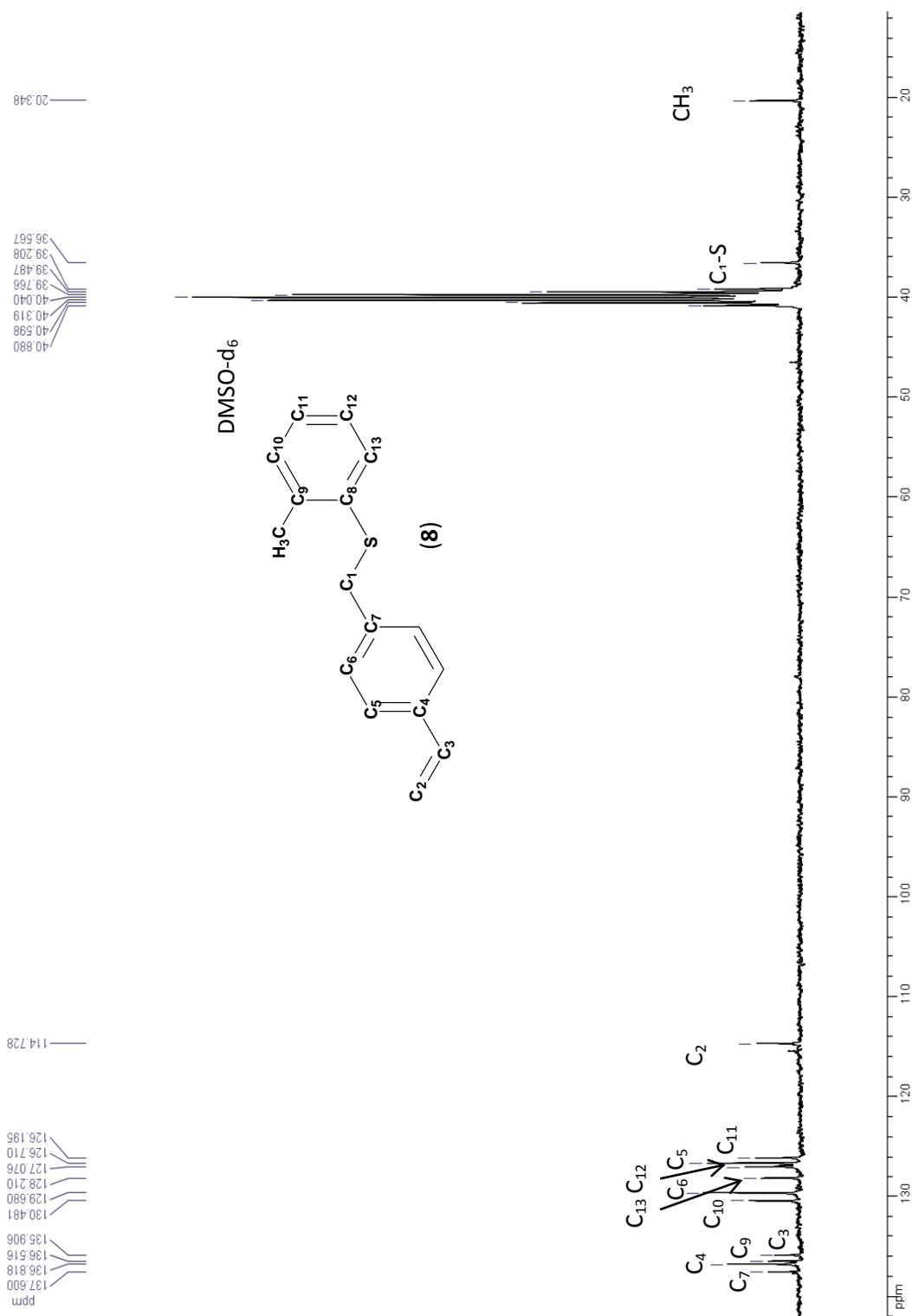


Figura 2.1.30. Espectro de RMN de ¹³C, para el ligante [(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆-2-CH₃)] (8). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

2.10.4 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas de este compuesto se observa el ión molecular en $240\ m/z$ (18%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como en los casos anteriores el pico base corresponde al fragmento $C_9H_9^+$ ($117\ m/z$, 100%) que es debido a la pérdida del anillo metilado además, se observa el fragmento correspondiente a la pérdida del anillo de estireno ($C_7H_7S^+$, $123\ m/z$, 66%) en la siguiente tabla se muestra con mayor claridad los fragmentos encontrados y su relación masa-carga.

Tabla 2.27. Fragmentos detectados en la espectrometría de masas por la técnica de I.E.

Fragmento	m/z (abundancia relativa %)
	240 (18)
	181 (66)
	117 (100)

2.10.4 Espectroscopía de IR

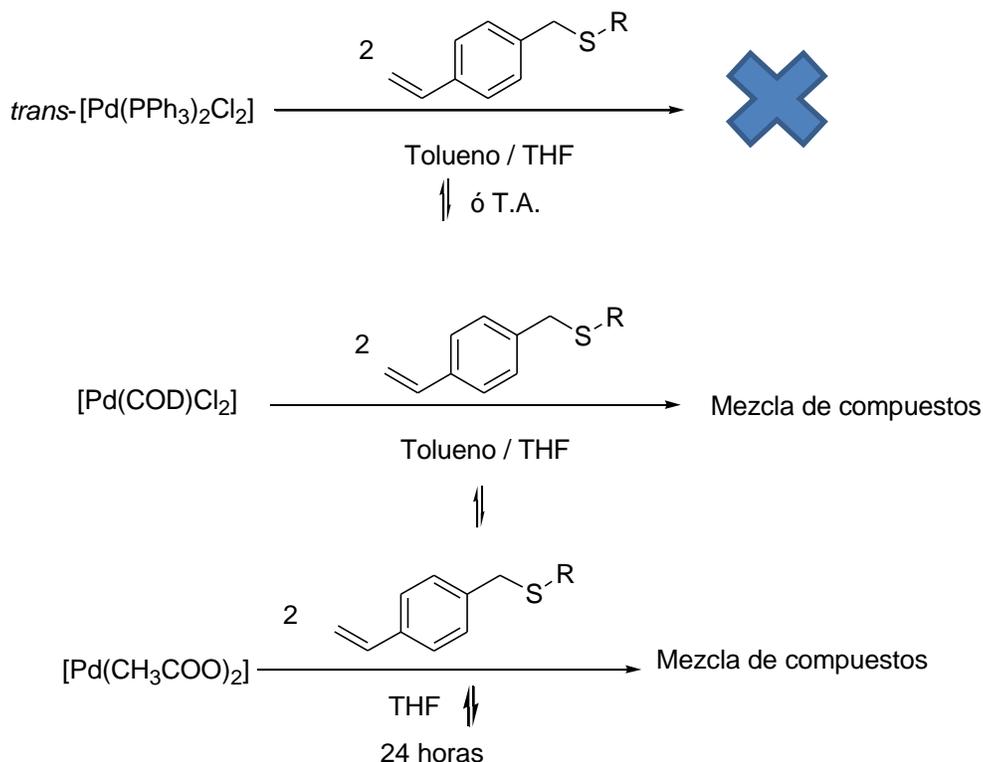
En el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los diferentes modos vibracionales de los enlaces: C-H, C=C, C-C, y C-S; dichas señales se resumen en la **Tabla 2.28**.

Tabla 2.28. Bandas características de IR para ligante $[(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6-2-CH_3)]$ (**8**).

Señal (cm^{-1})	Tipo de vibración	Enlace correspondiente
3044	Estiramiento 	C-H aromático
2997	Estiramiento asimétrico 	C-H alifático
908-855	Flexión 	C=C vinílico
684	Estiramiento 	C-S alifático

3.1 Obtención de los compuestos de coordinación de paladio.

Ya obtenidos y caracterizados los ligandos, se procedió a la exploración de su reactividad frente a diferentes derivados de paladio. En la **Figura 3.1.1.** se muestra un esquema de algunas de estas reacciones.



Esquema 3.1.1. Diferentes métodos de síntesis para la formación de complejos del tipo $[PdCl_2\{(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR))_2\}]$.

Se ensayaron diferentes métodos de síntesis, los cuales, en ocasiones se observaba que la reacción era muy poco cuantitativa, en otras se obtenía una mezcla de compuestos difícil de separar y en otras ocasiones no se observaba reacción.

Con estos resultados se procedió a llevar a cabo la reacción solo con PdCl₂ obteniéndose resultados positivos; la reacción se hizo de la siguiente manera:

A una suspensión de PdCl₂ en tolueno bajo agitación magnética se agregaron gota a gota 2 equivalentes de [C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SR)] en tolueno, la mezcla de reacción se mantuvo bajo relujo por 5 horas.

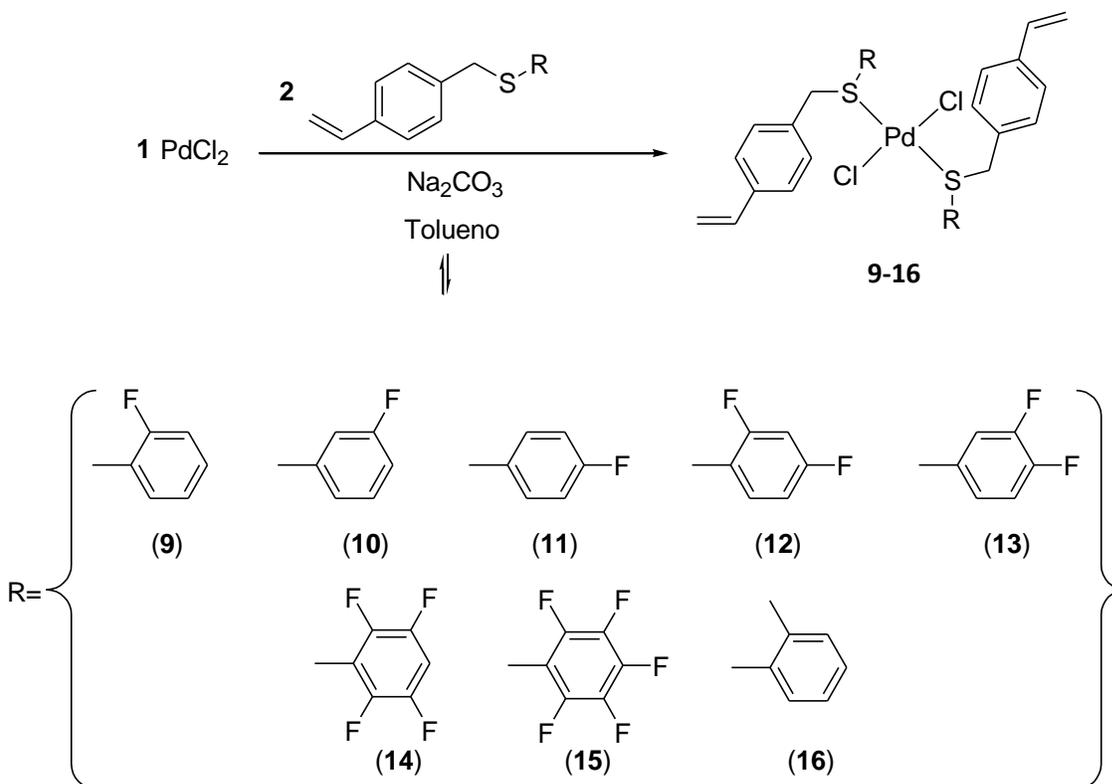


Figura 3.1.2. Esquema general de síntesis para la serie de compuestos de paladio del tipo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SR)}₂]

En el transcurso de la reacción se observa la desaparición de la suspensión de PdCl₂ para formar una solución amarillo-naranja, al cabo del tiempo estipulado de reacción el reflujo es detenido, la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a través de Celita®, el filtrado es concentrado a vacío con rotavapor y disuelto en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ para después precipitarlo con hexano, la mezcla se filtra bajo vacío para recuperar el sólido.

Los compuestos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹F cuando fue el caso, Espectrometría de Masas en su modalidad FAB⁺ y, en el caso de **9** y **11** por Difracción de Rayos-X de monocristal.

3.2 Caracterización de los compuestos tipo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SR)}\}_2]$.

Aspectos generales.

Debido a la forma de coordinarse del complejo, la resonancia magnética nuclear de protón muestra un patrón muy similar al observado para el ligante libre, pero se observan importantes desplazamientos hacia campo bajo debido a que el metal atrae hacia sí densidad electrónica, provocando así la desprotección de los protones para el caso de RMN ^1H ; por simplicidad y debido a que en la sección anterior se discutió ampliamente, en esta sección solo se hará un breve análisis de la resonancia de cada uno de los complejos ampliando la información en aspectos particulares e importantes.

3.3. Espectrometría de Masas

Los espectros de masas se obtuvieron en la modalidad de bombardeo rápido de átomos en forma positiva o FAB⁺ por sus siglas en inglés (Fast Atom Bombardment).

Como la estructura de los complejos es muy similar estructuralmente solo se muestra el espectro de masas del complejo **9** como ejemplo representativo, en cuanto a los demás complejos, únicamente se mostrará la asignación de señales.

3.4. Caracterización del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F)}\}_2]$ (**9**)

El compuesto es un sólido amarillo. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.4.1. Espectrometría de masas.

En el espectro de masas se observa el ión molecular en $666 \text{ }^m/z$ (4%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, el pico base corresponde a la pérdida del anillo de estireno en $127 \text{ }^m/z$ (100%), otro fragmento importante por su abundancia es el correspondiente al pico observado $244 \text{ }^m/z$ (25%) debido a la pérdida del anillo fluorado.

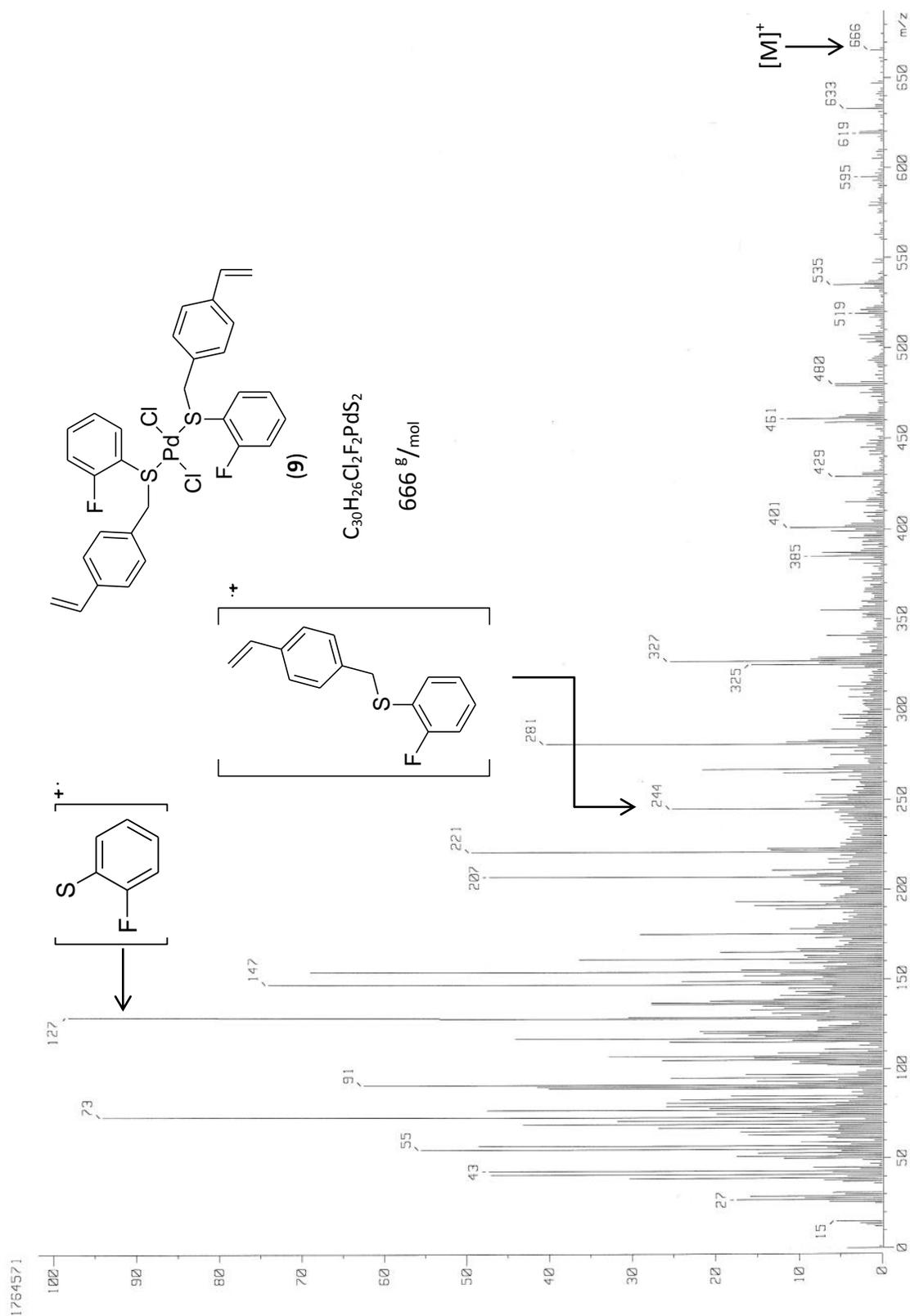


Figura 3.1.3. Espectro de masas del complejo $[PdCl_2\{(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_4-2-F))\}_2]$ (9) en la modalidad de FAB⁺.

3.4.2. Resonancia Magnética Nuclear del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F)}\}_2]$ (9)

3.4.3 RMN ^1H

En el espectro de RMN ^1H mostrado en la **Figura 3.1.4**, se observa un singlete en δ 4.37 ppm debido a los dos protones H_e del grupo metileno.

Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes al protón H_b *cis* en δ 5.15 ppm, ($^2J_{cis} = 11.7$ Hz, 0.9 Hz) y al protón H_c *trans* en δ 5.62 ppm, ($^2J_{trans} = 17.1$ Hz, 0.9 Hz); centrado en aproximadamente δ 6.54 ppm se encuentra un cuarteto debido al protón H_d *gem* ($^3J_{gem} = 10.9$ Hz, 6.6 Hz).

A campo bajo se aprecian señales correspondientes a los protones aromáticos, desde δ 7.00 ppm hasta δ 7.78 ppm; debido a la influencia del flúor la señal correspondiente al protón H_{Ar4} se observa a más bajo campo (δ 7.00 ppm, d) que aquellos correspondientes al resto de los protones aromáticos sin embargo la señal se encuentra traslapada con otra señal por lo que la constante de acoplamiento estimada es de 7.8 Hz, la siguiente señal se observa como un triplete correspondiente al protón H_{Ar6} que se encuentra acoplado con H_{Ar3} y H_{Ar5} desafortunadamente el cálculo de la constante de acoplamiento resulta difícil debido al traslape con otras señales. Sin embargo, se estima que la señal está aproximadamente en δ 7.03 ppm, además en δ 7.42 ppm se encuentra un doblete debido al acoplamiento de H_{Ar5} con H_{Ar6} ($^3J_{\text{H}_{Ar5}\text{-H}_{Ar6}} = 6.0$ Hz) y por último el más desplazado hacia campo bajo en δ 7.76 ppm es una señal triple debida al protón H_{Ar3} la multiplicidad observada es consecuencia del acoplamiento de este núcleo con los protones H_{Ar6} y H_{Ar4} ($^3J_{\text{H}_{Ar3}\text{-H}_{Ar6}} = ^3J_{\text{H}_{Ar3}\text{-H}_{Ar4}} = 7.2$ Hz).

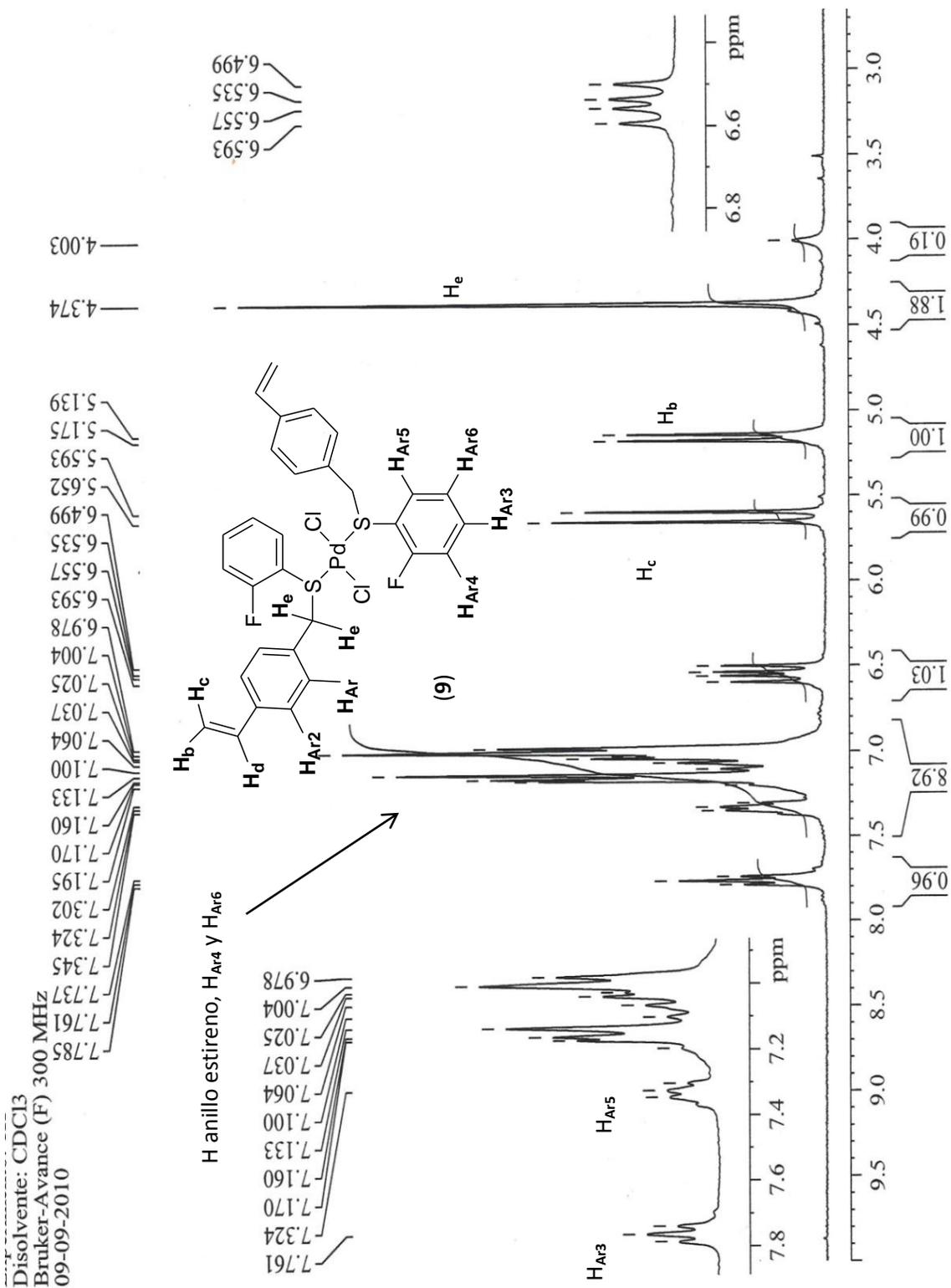


Figura 3.1.4. Espectro de ¹H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl₃, temperatura 25 °C) para el complejo [PdCl₂]{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F))₂} (9).

3.4.4 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

La interpretación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, procede de manera similar a la descrita por los ligantes en la sección anterior (**Figura 3.1.5**). Así, en δ 43.61 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; a más bajo campo encontramos una señal en δ 114.54 ppm que es debida al carbono vinílico C_2 , en δ 116.32 ppm se muestra una señal propia del C_{10} , avanzando hacia la izquierda debido a la influencia del átomo de azufre enlazado directamente, se nota una señal ligada a C_8 en δ 124.73 ppm; en δ 129.01 ppm hay una señal debida C_{12} mientras que en δ 132.58 ppm se encuentra la señal correspondiente al C_{11} . El carbono C_{13} se revela como un singulete en δ 136.15 ppm, mientras que la señal que está desplazada a más bajo campo es la del carbono que está unido directamente al flúor C_9 en δ 159.89 y 163.24 ppm lo cual sugiere un acoplamiento C-F $J_{\text{C-F}}=250.5$ Hz.

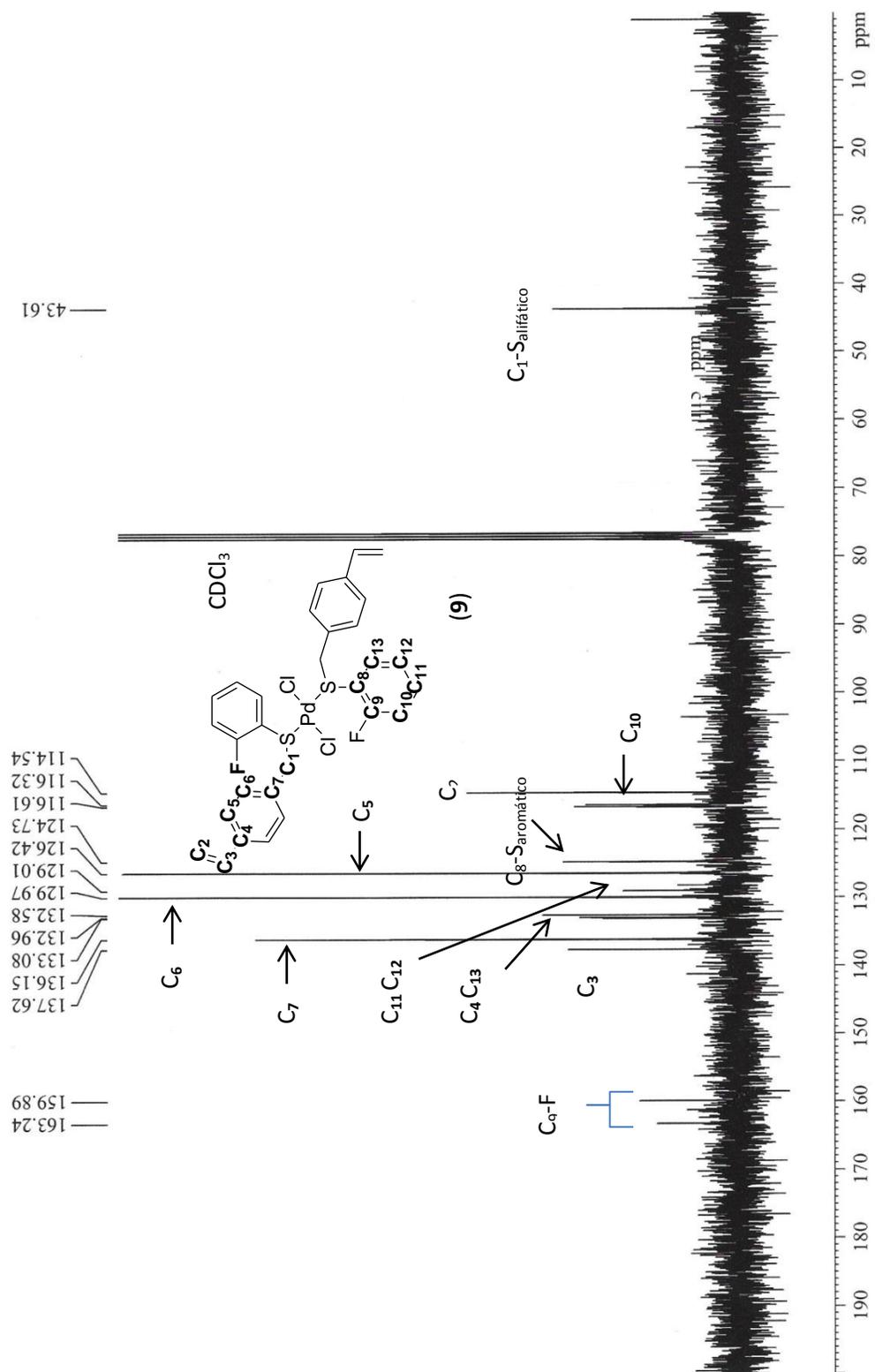


Figura 3.1.5 Espectro de RMN de ¹³C, para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2-F)}₂] (9). Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

3.4.5. RMN ¹⁹F

En el espectro de RMN ¹⁹F se observa una única señal multiplete centrada en δ -103.83 ppm la cual corresponde al único flúor existente en la molécula y que además, exhibe acoplamiento con sus dos hidrógenos vecinos (1F, dd, ³J_{Fo-Ha}= 9.03 Hz ³J_{Fo-Hb}= 8.46 Hz, ⁴J_{Fo-Hc}= 6.2 Hz).

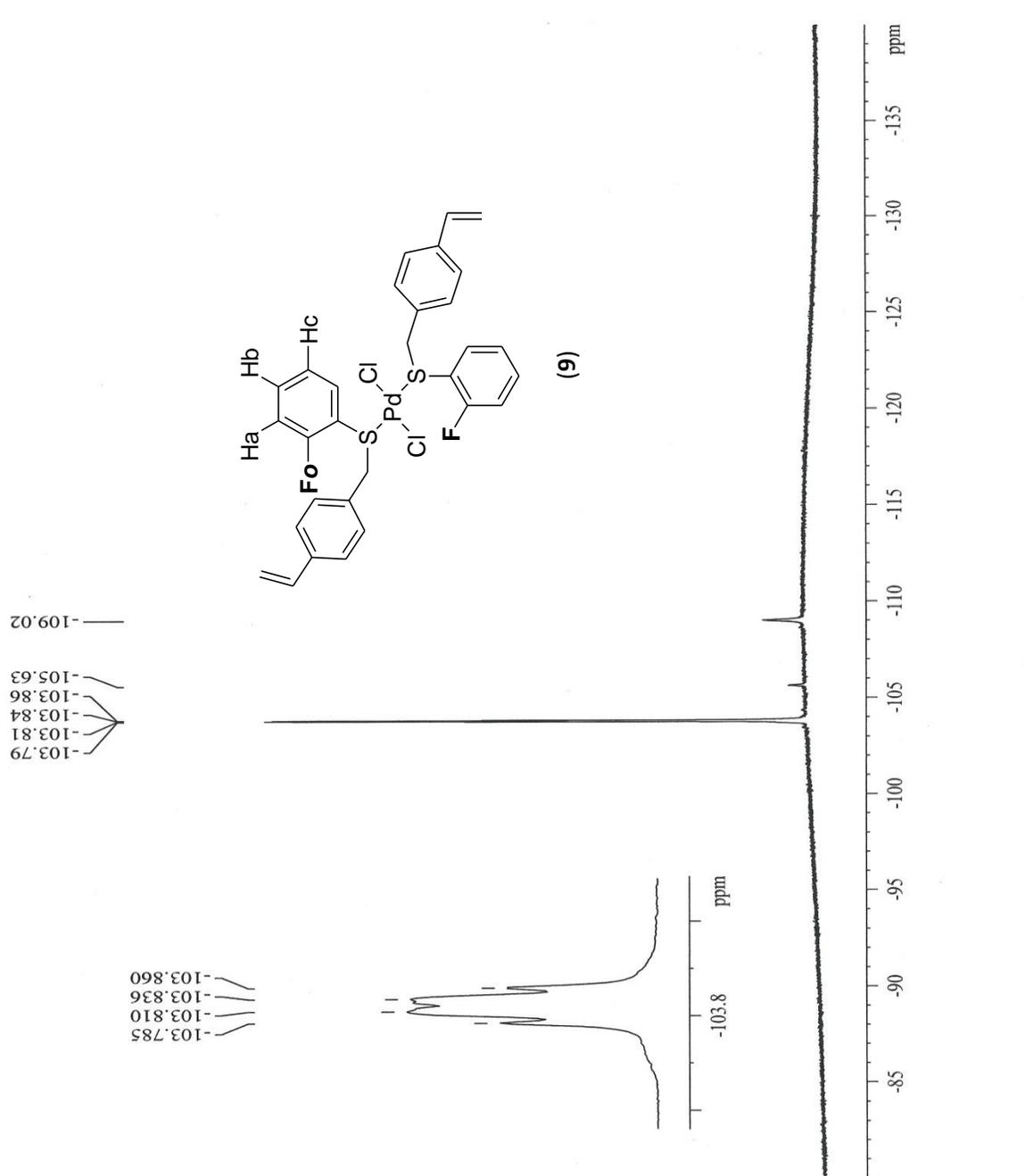


Figura 3.1.6. Espectro de ^{19}F RMN para el complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{F})\}_2]$ (**9**) Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura 25°C

3.4.6 Difracción de rayos X de monocristal

La recristalización del compuesto **9** de CH_2Cl_2 / isopropanol dio lugar a monocristales adecuados para realizar su estudio por difracción de rayos X. La **Figura 3.1.7.** Muestra una representación de elipsoides térmicos (ORTEP) al 50% de probabilidad del compuesto, observándose una geometría cuadrada alrededor del centro metálico.

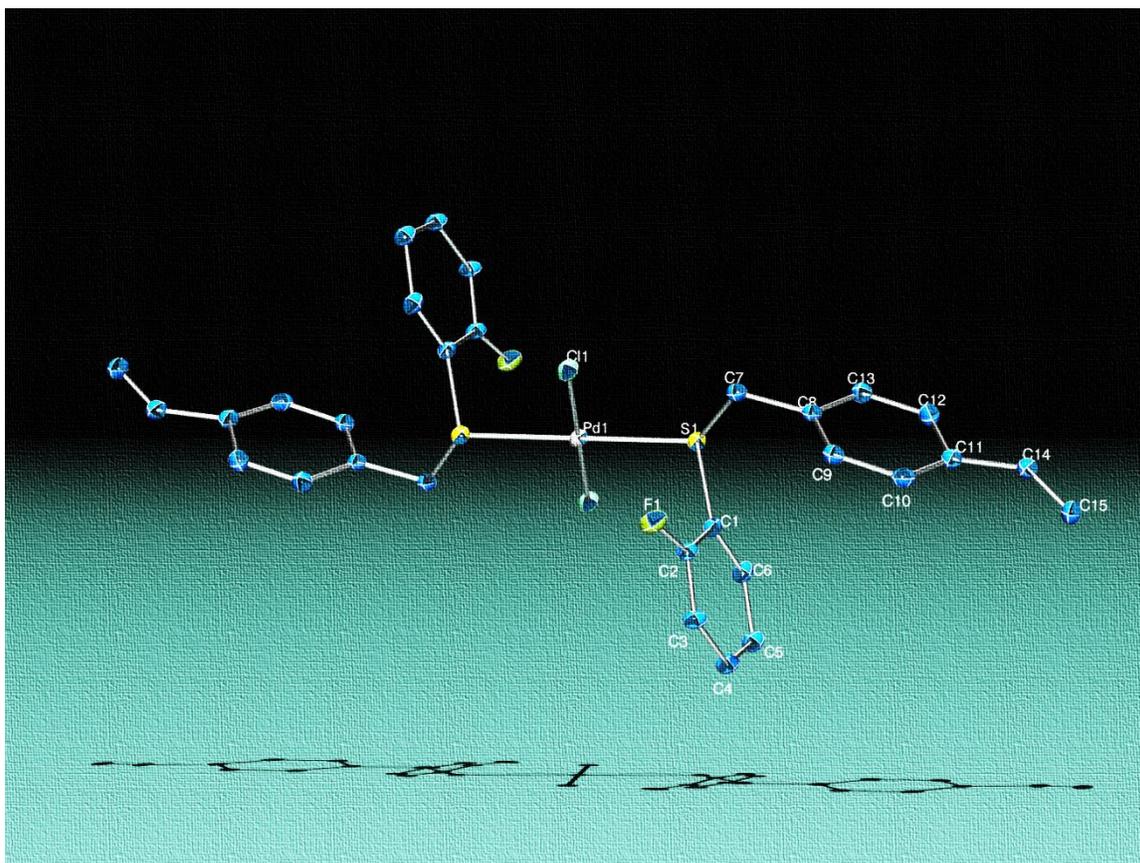


Figura 3.1.7. Diagrama ORTEP por difracción de rayos X del compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{F})\}_2]$ (**9**).

La **Tabla 3.2.4.1.** Muestra las distancias y ángulos de enlace más relevantes de la molécula.

Tabla 3.2.4.1. Algunas distancias y ángulos de enlace de $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{F})\}_2]$ (**9**).

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo ($^\circ$)
Pd(1)-S(1)	2.3122(7)	S(1)-Pd(1)-S(1)#1	180
Pd(1)-Cl(1)	2.2944(7)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	180.00(2)

S(1)-C(7)	1.832(3)	C(1)-S(1)-C(7)	101.85(13)
S(1)-C(1)	1.773(3)	F(1)-C(2)-C(1)	127.4(10)
C(2)-F(1)	1.119(11)	F(1)-C(2)-C(3)	111.7(10)
C(14)-C(15)	1.180(19)		

#1 corresponde a la operación de simetría: $-x+2,-y,-z$

Se encuentran los datos estructuralmente reelevantes en la **Tabla 3.2.4.1**. Los ángulos de enlace S(1)-Pd(1)-S(1)#1 y Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1 son de 180°C lo que muestra claramente una geometría cuadrada alrededor del centro metálico. El azufre del ligante está en una geometría angular con ángulos ligeramente desviados (C(1)-S(1)-C(7), 101.85°) de la geometría tetraédrica esperada (109.5°), esto probablemente debido a efectos estéricos.

El análisis por difracción de rayos-X también reveló varios datos cristalográficos del compuesto, mismas que se pueden encontrar en la **Tabla 3.2.4.2**.

Tabla 3.2.4.2. Algunos datos cristalográficos de $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-2-\text{F})\}_2]$ (9).

Formula Empírica	$\text{C}_{30} \text{H}_{26} \text{Cl}_2 \text{F}_2 \text{Pd S}_2$
Peso molecular	665.93
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 10.4847(9) \text{ Å}$ $b = 8.1240(7) \text{ Å}$ $c = 17.2433(16) \text{ Å}$ $\alpha=\gamma= 90^\circ, \beta=98.6230(10)^\circ$
Volúmen	$1452.1(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.523 Mg/m^3
Coeficiente de absorción	0.998 mm^{-1}
F(000)	672
Tamaño del cristal	0.26 x 0.26 x 0.13 mm
Intervalo de θ	1.96 a 25.34°
Índice de intervalos	$-12 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 9, -20 \leq l \leq 20$
Reflexiones colectadas	11526
Reflexiones independientes	2652 [R(int) = 0.0324]
Transmisión máxima y mínima	0.9216 y 0.7378

Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Pico y orificio más largo	0.553 y -0.207 e.Å ⁻³
R (todos los datos)	R1 = 0.1339, wR2 = 0.0725

3.5 Caracterización del compuesto [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F)}₂] (10)

El compuesto es un sólido amarillo. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.5.1 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas se observa el ión molecular de 666 ^{m/z} (10%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se asigna el fragmento correspondiente a la fórmula mínima C₆H₄FS' 127 ^{m/z} (100%) que es debido a la pérdida del anillo de estireno, además se distingue el fragmento correspondiente a C₁₅H₁₃FS' 244 ^{m/z} (40%) que corresponde a la pérdida de un ligante.

3.5.2 RMN ¹H

En este caso en el espectro de RMN ¹H las señales debidas a los protones *cis* y *trans* aunque están en el desplazamiento químico característico de todos los demás complejos tienen una forma diferente; para el protón *trans* centrado en δ 5.76 ppm hay un multiplete que es debido a los protones *cis* y *trans* del vinilo; en la **Figura 3.1.9** se observan las constantes de acoplamiento para el protón H_b *cis* (δ 5.76 ppm, 1H, ddd, ²J_{cis}= 10.2 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.76 ppm, 1H, ddd, ²J_{trans}= 17.6 Hz, 0.9 Hz) que son las esperadas para dichos protones; también se observa centrado en δ 5.28 ppm otro multiplete (**Figura 3.1.10**) asignado de igual manera al protón H_b *cis* (δ 5.28 ppm, 1H, ddd, ²J_{cis}= 10.9 Hz, 5.8 Hz, 0.9 Hz) debido al que corresponde al desplazamiento típico de este protón y a su constante de acoplamiento; el hecho de que se encuentren estas particularidades para este complejo en específico. H_d *gem* (δ 6.72 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.9 Hz, 6.6 Hz).

A campo bajo se muestran los protones del anillo aromático, desde δ 6.87 ppm hasta δ 7.43 ppm en esta zona están los hidrógenos correspondientes al anillo de estireno y al anillo fluorado; por simplicidad nos enfocaremos al anillo fluorado; debido a la influencia del flúor H_{Ar4} se observa a más bajo campo que los otros protones este es un doblete debido al acoplamiento H_{Ar4}-Fm (δ 7.11 ppm, 1H, d, ³J_{H_{Ar4}-Fm}=7.0 Hz), entre δ 7.26 ppm y δ 7.29 ppm se observa 1 señal ancha correspondiente al singulete correspondiente al protón H_{Ar4} y a los dobletes de H_{Ar3} y H_{Ar5}; debido a lo ancho de las señales, este efecto

probablemente debido a que al calentar la mezcla de reacción una parte del ligante pudiese haberse polimerizado, lo cual explicaría también que las señales de H_a y H_b estén traslapadas, no se pueden identificar cabalmente los demás hidrógenos.

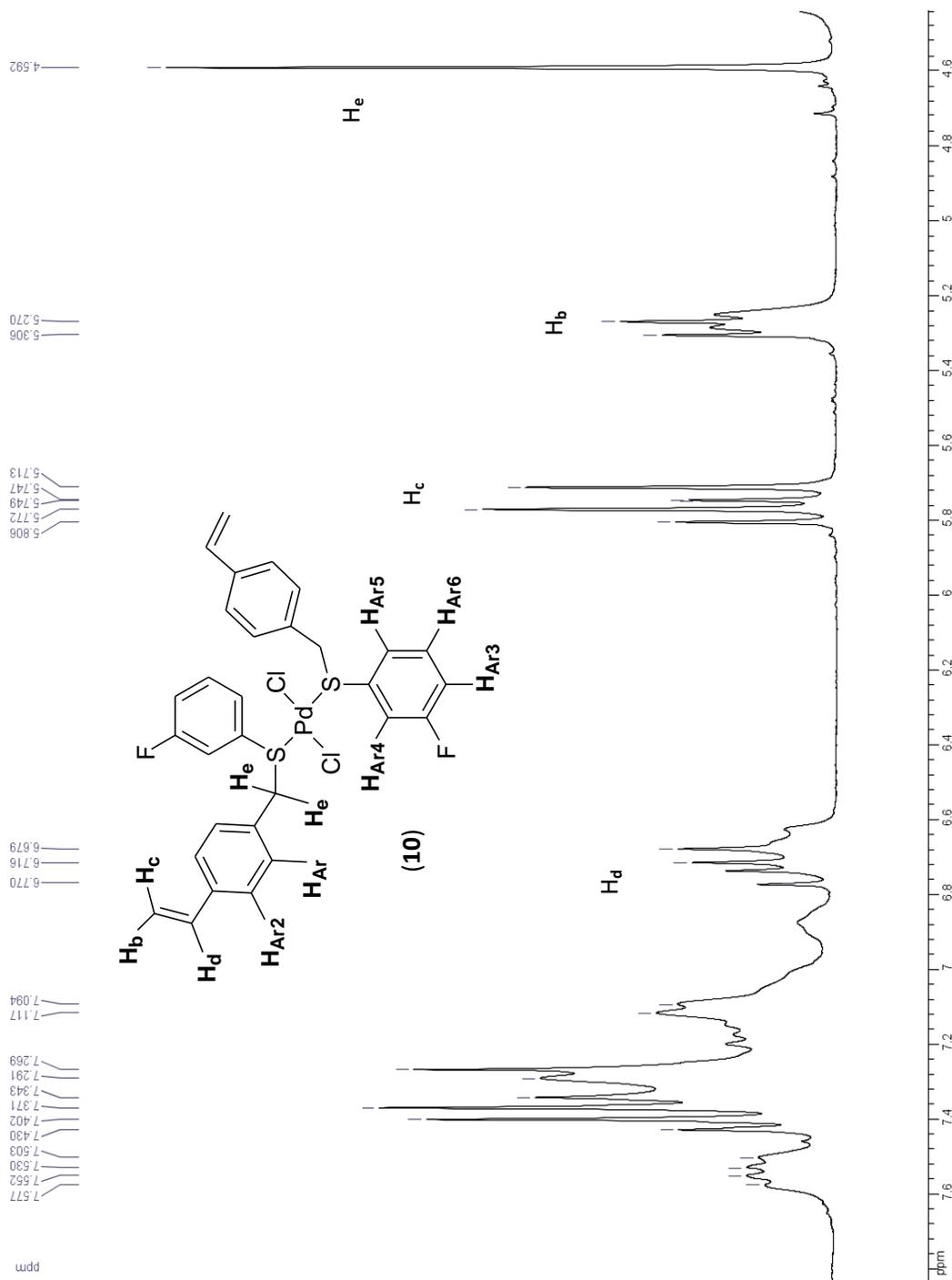


Figura 3.1.8. Espectro de ¹H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, Disolvente CDCl₃, Temperatura 25 °C) para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F))₂}₂] (10).

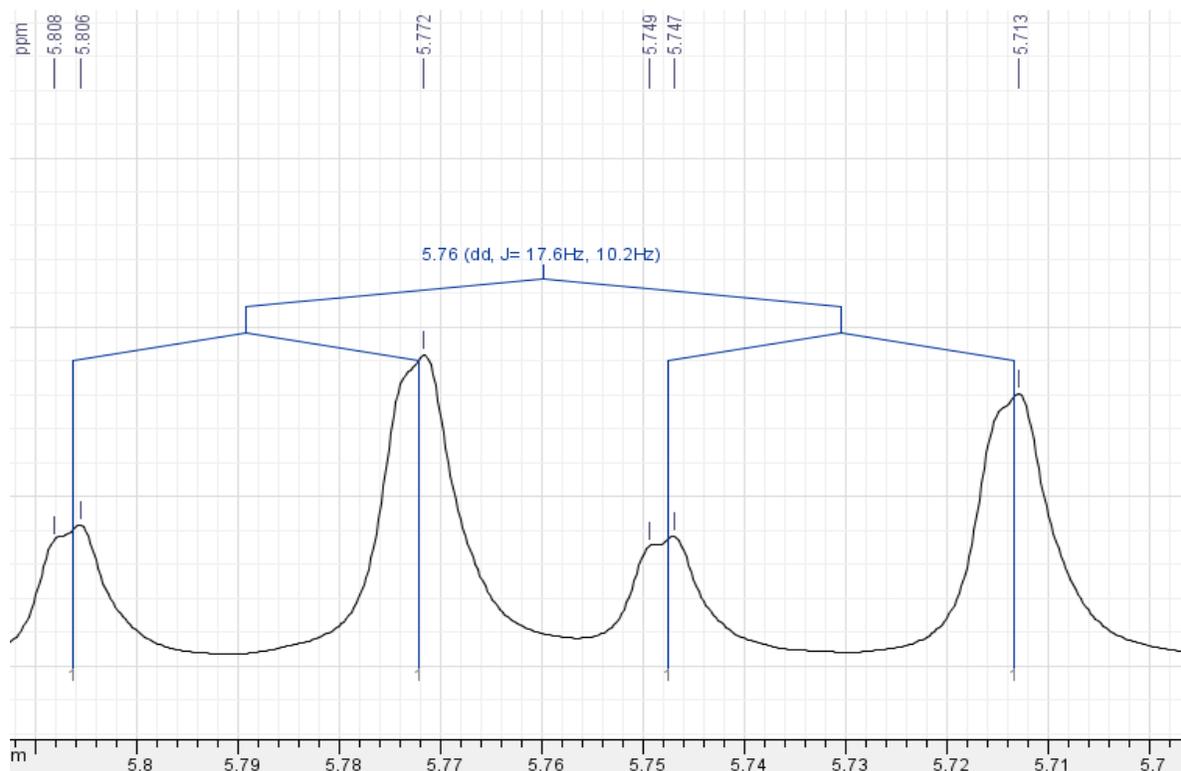


Figura 3.1.9 Ampliación de la señal asignada a protones *cis* y *trans* junto con sus constantes de acoplamiento para el complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F)}\}_2]$ (**10**).

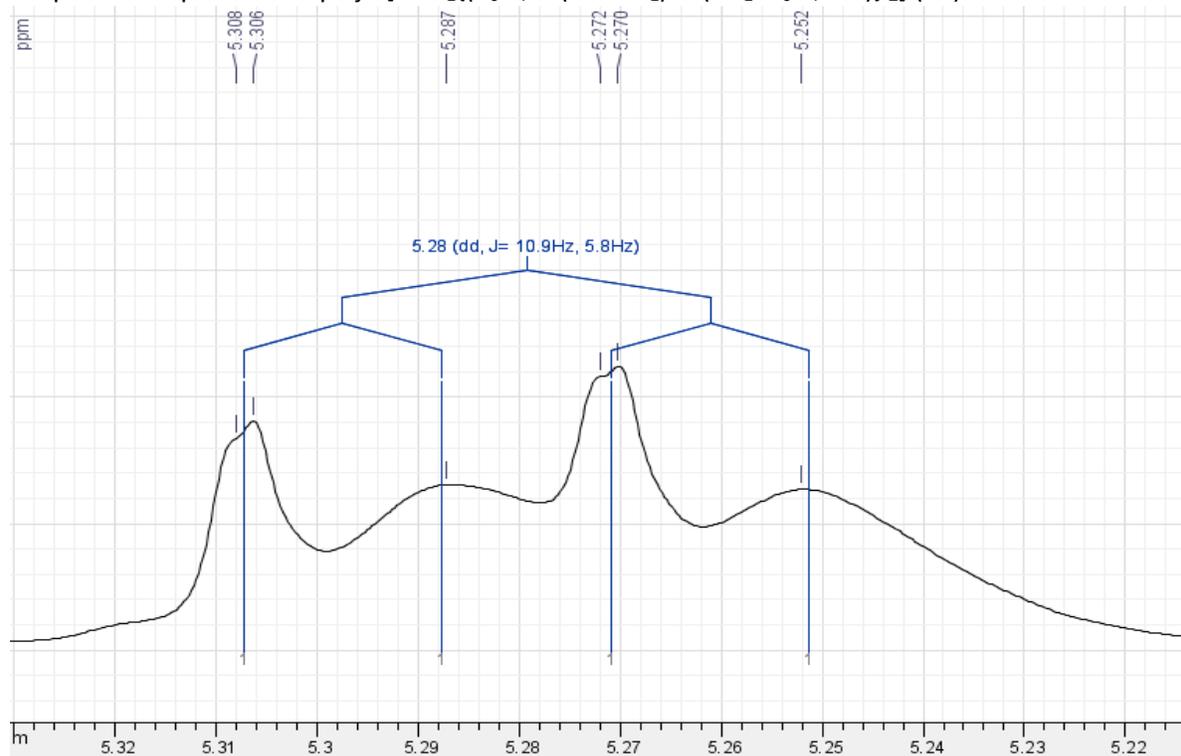


Figura 3.1.10. Ampliación de la señal asignada a los protones *cis* y sus constantes de acoplamiento para el complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F)}\}_2]$ (**10**).

3.5.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 3.1.11**, distinguimos que en δ 44.60 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; posteriormente aparecen 3 señales en δ 76.59, 77.01 y 77.44 ppm las cuales pertenecen al disolvente $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, a más bajo campo encontramos una señal en δ 113.9 ppm que muestra la presencia del C_{11} aromático, la siguiente señal en δ 114.5 ppm es debida al carbono vinílico C_2 , en δ 117.8-118.1 ppm se muestra una señal propia del C_9 el cual tiene acoplamiento a 2 enlaces de distancia con flúor $^2J_{\text{C}_9\text{-F}} = 22.5$ Hz corresponde al igual que el C_{11} (δ 124.75 ppm) a carbonos que están unidos directamente a C_{10} cuya señal no aparece, sin embargo el análisis de la misma muestra en ^{19}F RMN confirma la presencia de flúor en la molécula; en δ 126.51 ppm hay una señal debida C_{13} . En δ 130.63 ppm se encuentra la señal debida a C_{12} . El carbono vinílico C_3 revela una señal en δ 136.18 ppm, mientras que la señal del C_8 resulta en un desplazamiento químico de δ 136.32 ppm debido a su unión directa con azufre. Todas las señales están desplazadas a bajo campo con respecto al ligante libre por la influencia del metal.

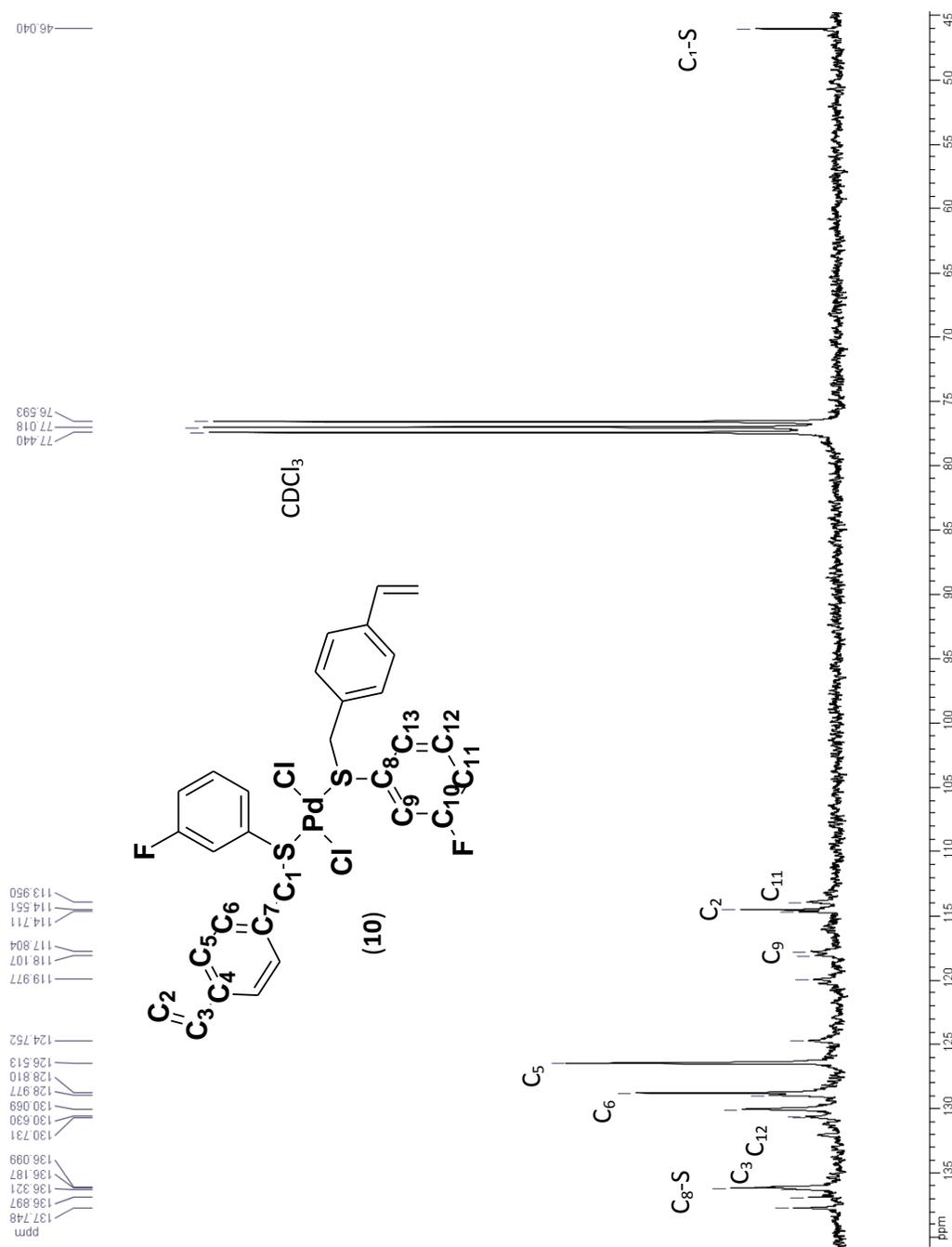


Figura 3.1.11. Espectro de RMN de ^{13}C , para el complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F})\}_2](\mathbf{10})$. Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25 °C.

3.5.4 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observa una única señal centrada en δ -109.62 ppm la cual corresponde al único flúor existente.

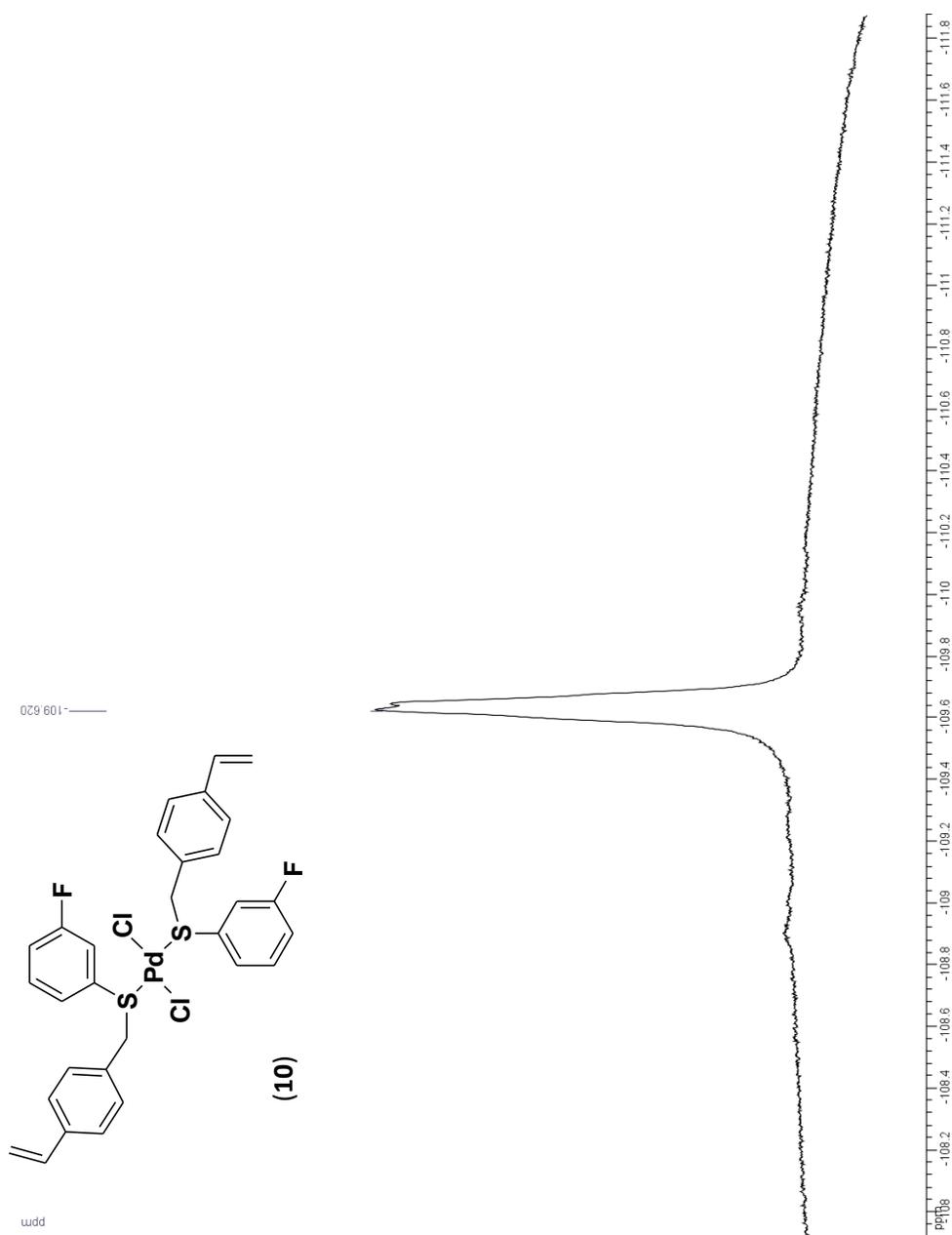


Figura 3.1.12. Espectro de ^{19}F del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F)}\}_2]$ (**10**) disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25°C , frecuencia 282.2 MHz.

3.6 Caracterización del ligante $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)}\}_2]$ (**11**)

El compuesto es un sólido amarillo. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.6.1 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas se observa el ión molecular de 666 m/z (6%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se asigna el fragmento correspondiente a la fórmula mínima $\text{C}_6\text{H}_4\text{FS}^+$ (127 m/z) (100%), además se distingue el fragmento correspondiente a $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FS}^+$ (244 m/z) (30%).

3.6.2 Resonancia Magnética Nuclear del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F)}\}_2]$ (**11**)

3.6.3 RMN ^1H

El espectro de RMN ^1H (**figura 3.1.13**), muestra un singlete en desplazamiento químico de δ 4.36 ppm debida a los dos protones H_e . Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c ; el protón H_b *cis* (δ 5.28 ppm, 1H, d, $^2J_{cis} = 11.0 \text{ Hz}$, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.74 ppm, 1H, dd, $^2J_{trans} = 17.6 \text{ Hz}$, 0.9 Hz) no se observan acoplamiento con H_d *gem*; también se encuentra una señal cuádruple debida al H_d *gem* (δ 6.66 ppm, 1H, c, $^3J_{gem} = 10.6 \text{ Hz}$, 7.17 Hz). En este caso en la zona de los aromáticos hay menos señales debido a que la simetría en el anillo fluorado aumenta encontrándose solamente dos señales debidas al anillo de estireno y otras dos debidas al anillo aromático, así en δ 6.97 ppm se encuentra el doblete debido al acoplamiento de H_{Ar4} con H_{Ar3} , (1H, d, $^3J_{\text{H}_{Ar4}\text{-H}_{Ar3}} = 8.3 \text{ Hz}$) señal que está desplazada hacia bajo campo debido a la influencia del flúor vecino; la siguiente señal también es un doblete debido al acoplamiento H_{Ar} y H_{Ar2} (δ 7.04 ppm, 1H, d, $^3J_{\text{H}_{Ar}\text{-H}_{Ar2}} = 7.2 \text{ Hz}$), a campo más bajo centrada en δ 7.17 ppm hay una señal debida al H_{Ar3} que se acopla con H_{Ar4} (δ 7.17 ppm, 1H, d, $^3J_{\text{H}_{Ar3}\text{-H}_{Ar4}} = 7.2 \text{ Hz}$) por último se observa lo que parecería un triplete pero en realidad es un doblete debido al acoplamiento de H_{Ar2} con H_{Ar} y la señal del cloroformo deuterado no fue posible asignar la constante de acoplamiento.

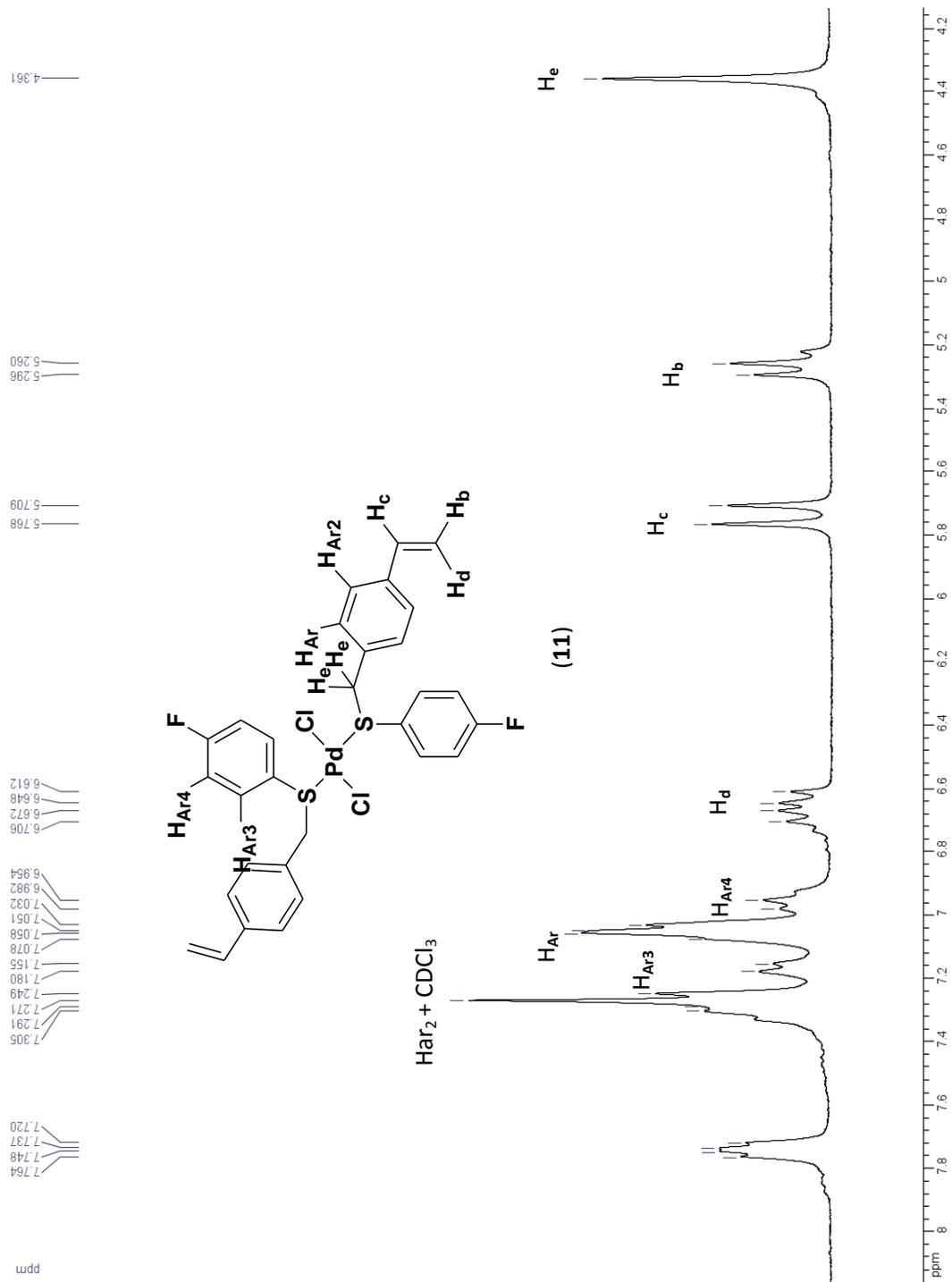


Figura 3.1.13. Espectro de ¹H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl₃, temperatura 25 °C) para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F))₂}] (**11**).

3.6.4 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la **Figura 3.1.14** se observan las señales de los diferentes tipos de carbonos que, al igual que en el caso del protón disminuyen en número con respecto a sus análogos debido a que la simetría del anillo fluorado aumenta, así, en δ 44.60 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; centrada en δ 76.99 está la señal triple del disolvente $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, la siguiente señal en δ 114.72 ppm es propio del carbono vinílico C_2 , en δ 116.58, δ 116.80 ppm se muestra una señal doble debida al C_{10} la cual muestra un acoplamiento a 2 enlaces de distancia con flúor $^2J_{\text{C}_{10}\text{-F}_p} = 16.72$ Hz; la señal del C_9 surgen a δ 135.40 ppm; En δ 132.35 ppm se encuentra la señal debida a C_8 que muestra ese desplazamiento debido a la influencia que tiene el azufre sobre él, mientras que en δ 136.05 ppm observamos la señal que exhibe el C_4 ; El carbono vinílico C_3 revela una señal en δ 136.36 ppm, por último el C_{11} muestra una señal doble en δ 162.76 y δ 165.27 ppm debido al acoplamiento con flúor $J_{\text{C}_{11}\text{-F}_p} = 188.25$ Hz es la que está más desplazada hacia bajo campo debido a la influencia directa del flúor. En general las señales están desplazadas a bajo campo con respecto al ligante libre.

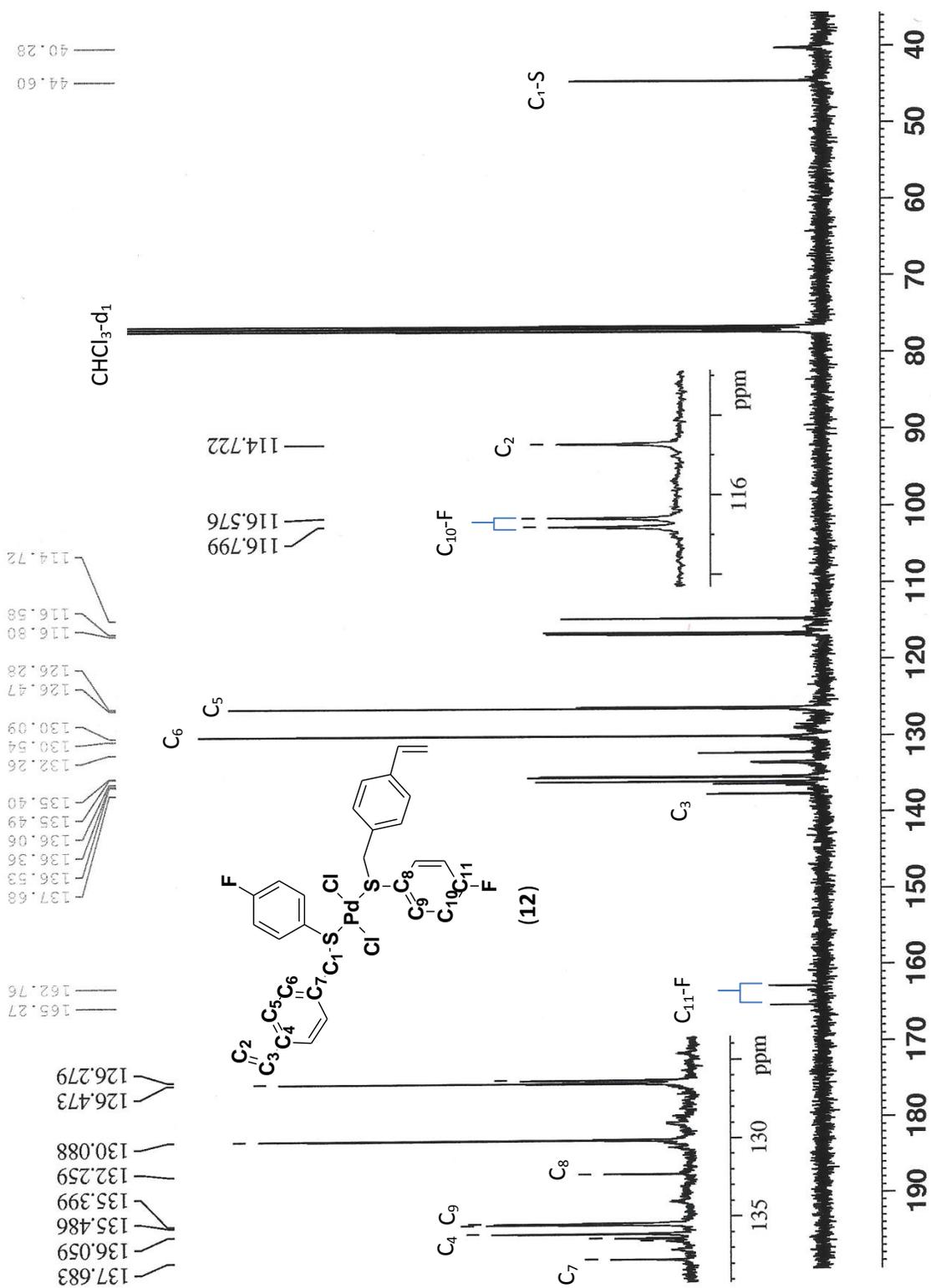


Figura 3.1.14. Espectro de RMN de ¹³C, para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F))₂}] (**11**). Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

3.6.5 RMN ¹⁹F

En el espectro de RMN ¹⁹F se observa una única señal centrada en δ -108.24 ppm desplazada a campo alto con respecto a la señal de flúor del ligante libre, en esta señal se encuentran acoplamientos de flúor con sus hidrógenos vecinos (δ -108.24 ppm, 1F, st, $^3J_{Fp-Ha}$ = 5.1 Hz, $^4J_{Fp-Hb}$ = 3.0 Hz).



Figura 3.1.15. Espectro de ¹⁹F del complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F))₂}] (**11**) disolvente: CDCl₃, temperatura: 25°C, frecuencia 282.2 MHz.

3.6.6 Difracción de rayos X de monocristal

La recristalización del compuesto **11** de CH₂Cl₂/isopropanol dio lugar a monocristales adecuados para realizar su estudio por difracción de rayos X. La **Figura 3.1.16**. Muestra una representación de elipsoides térmicos (ORTEP) al 50% de probabilidad del compuesto, observándose una geometría cuadrada alrededor del centro metálico.

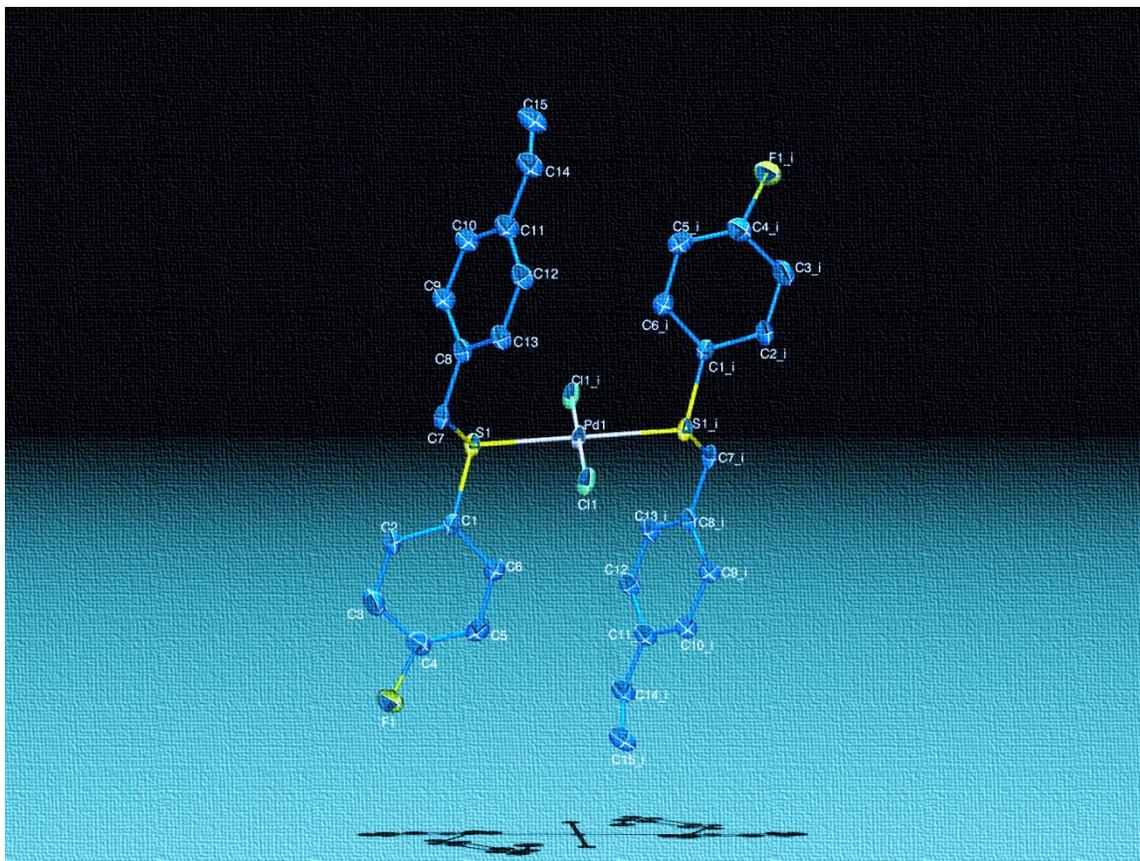


Figura 3.1.16. Diagrama ORTEP por difracción de rayos X del compuesto [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F))₂}] (**11**).

La **Tabla 3.3**. Muestra las distancias y ángulos de enlace más relevantes de la molécula.

Tabla 3.3. Algunas distancias y ángulos de enlace de [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F))₂}] (**11**).

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Pd(1)-S(1)	2.3092(14)	S(1)-Pd(1)-S(1)#1	180
Pd(1)-Cl(1)	2.2810(14)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	180
S(1)-C(7)	1.817(5)	C(1)-S(1)-C(7)	103.6(3)
S(1)-C(1)	1.779(7)	F(1)-C(4)-C(1)	23.1(19)
C(4)-F(1)	1.386(12)	F(1)-C(2)-C(3)	106(3)

C(14)-C(15)

1.353(11)

#1 corresponde a la operación de simetría: $-x+2, -y, -z$

Del diagrama ORTEP obtuvimos los datos cristalográficos; si observamos en la **Tabla 3.4** los ángulos de enlace S(1)-Pd(1)-S(1)#1 y Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1 son de 180° lo que muestra claramente una geometría cuadrada alrededor del centro metálico. El azufre del ligante está en una geometría angular con ángulos ligeramente desviados (C(1)-S(1)-C(7), 103.6°) de la geometría tetraédrica esperada (109.5°), esto probablemente debido a efectos estéricos.

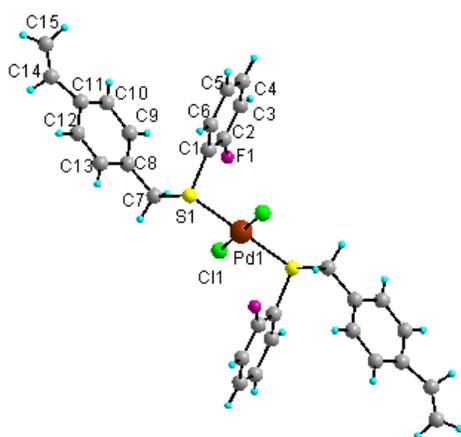
Tabla 3.4. Algunos datos cristalográficos de $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-4-\text{F}))_2\}]$ (**11**).

Formula Empírica	$\text{C}_{30} \text{H}_{26} \text{Cl}_2 \text{F}_2 \text{Pd S}_2$
Peso molecular	665.93
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 13.277(3) \text{ Å}$ $b = 13.904(3) \text{ Å}$ $c = 7.9048(17) \text{ Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 92.614(4)^\circ$
Volúmen	$1452.1(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.517 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	0.994 mm^{-1}
F(000)	672
Tamaño del cristal	0.30 x 0.10 x 0.02 mm
Intervalo de θ	2.12 a 25.43°
Índice de intervalos	$-15 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -9 \leq l \leq 9$
Reflexiones colectadas	11816
Reflexiones independientes	2687 [R(int) = 0.1014]
Transmisión máxima y mínima	0.9802 y 0.8273
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2
Pico y orificio más largo	0.947 y -0.385 e. Å^{-3}
R (todos los datos)	$R_1 = 0.0400, wR_2 = 0.0836$

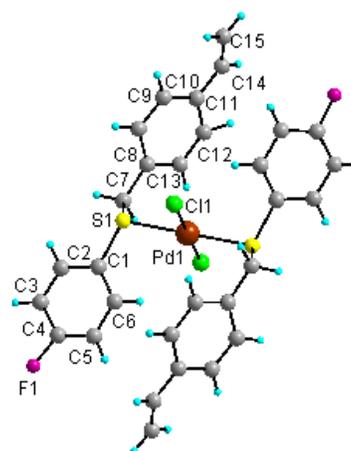
3.7 Interacciones en estado sólido

Los compuestos **9** y **11** fueron también caracterizados por difracción de rayos-X de monocristal, los cristales fueron obtenidos de una mezcla CH_2Cl_2 /isopropanol. Para realizar el análisis de los arreglos en estado sólido y elaboración de las imágenes fueron utilizados los programas *Mercury*^[39] y *Diamond*^[40]. Los datos obtenidos de distancias y ángulos de las interacciones encontradas fueron comparados con datos reportados en la literatura^[41] y se consideraron los radios de Van der Waals de los átomos involucrados en las interacciones^[42].

En la estructura se observa al átomo de paladio con una geometría de cuadrado plano, cuyos datos representativos de distancias y ángulos se presentan en la **Tabla 3.5**. Los compuestos son centrosimétricos, con el centro de inversión localizado en el átomo central. Ambos compuestos presentan desorden en el fragmento aromático que posee el grupo vinilo y en los átomos de F.



Compuesto 9



Compuesto 11

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

[40]DIAMOND, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany 2006.

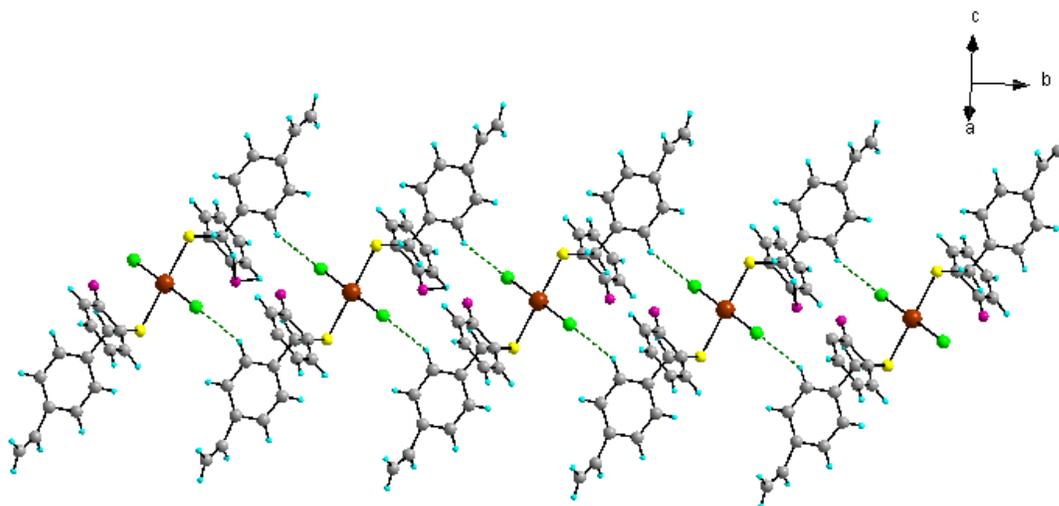
[41]a) A. Kovács, Z. Varga, *Coord. Chem. Rev.*, 250, 2006, 710. b) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, 2005, 2995. c) K. Reichenbächer, H. I. Süß, J. Hulleger, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 2005, 22.

[42]A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, 441.

Figura 3.1.17. Representación molecular de los compuestos **9** y **11**.**Tabla 3.5.** Datos de distancias y ángulos alrededor del átomo central

	Compuesto 9	Compuesto 11
Pd-Cl1 (Å)	2.2944(8)	2.2810(15)
Pd-S1 (Å)	2.3122(7)	2.3093(19)
∠Cl1PdS1 (°)	95.34(3)	93.52(5)
∠S1PdCl1 (°)	84.66(3)	86.48(5)

El compuesto **9** estabiliza su red cristalina principalmente por interacciones puente de hidrógeno débil ^[43] C-H...Cl. Las interacciones formadas entre los átomos Cl1 y H9 generan macrociclos de 14 miembros que crecen a lo largo del eje *b* formando cadenas (Figura 3.1.18), estas cadenas se unen por interacciones C-H...Cl entre los hidrógenos H14 y H5 y el átomo de cloro Cl1 dando así el arreglo tridimensional.

**Figura 3.1.18.** Cadena formada a través del eje *b* por interacciones débiles C-H...Cl.

[43] G. R. Desiraju, *Crystal Design: Structure and Function*. Vol. 7, John Wiley & Sons, 2003.

El compuesto **11** presentó interacciones de puente de hidrógeno débil C-H...F formando cadenas que crecen a lo largo del eje *c* (**Figura 3.1.19**).

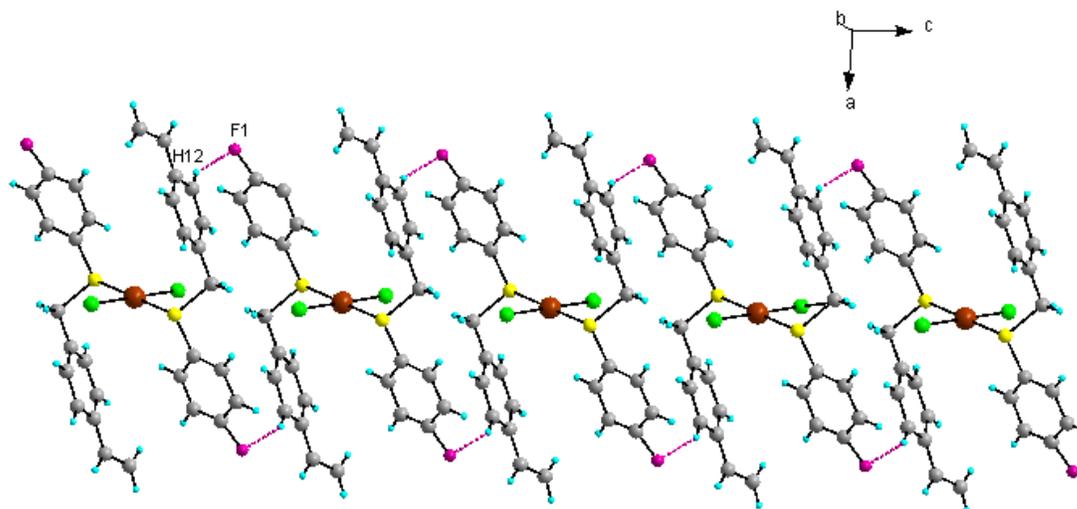


Figura 3.1.19. Arreglo de cadenas a lo largo del eje *c* del compuesto **11**.

Los átomos de cloro unidos al átomo de paladio presentaron también interacciones puente de hidrógeno débil C-H...Cl llegando a la formación de arreglos en dos dimensiones en el plano *ab* (**Figura 3.1.20**).

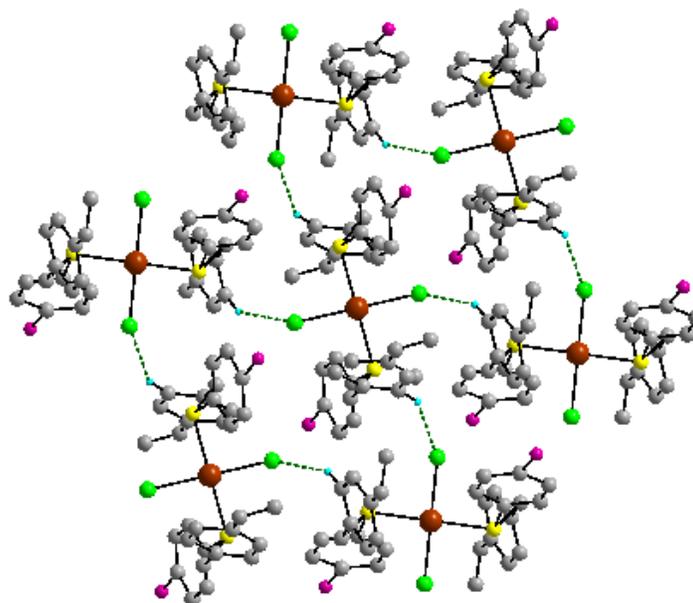


Figura 3.1.20. Arreglo en 2D del compuesto **11**. Los átomos de hidrógeno son omitidos para una mayor claridad.

Como se pudo observar, en ambas estructuras el arreglo cristalino está determinado principalmente por los puentes de hidrógeno débiles formados con los halógenos (Cl, F). De acuerdo a los datos reportados se encontró que la suma de radios de van der Waals de H-F es de 2.67 Å y de H-Cl de 2.95 Å^[41, 42] estos valores son parecidos a los observados en las estructuras discutidas (**Tabla 3.6**).

Tabla 3.6. Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H...X (X=Cl, F).

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)
Complejo 9				
C9-H9...Cl1	0.932	2.481(1)	3.653(3)	151
C14-H14...Cl1	0.931	2.690(1)	3.655(3)	142
C14-H14...Cl1	0.931	3.113(1)	4.037(1)	172
Complejo 11				
C9-H9...F1	0.930	2.468(51)	3.311(53)	150
C14-H14...Cl1	0.930	3.104(2)	3.915(17)	146

3.8 Caracterización del complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-2,4-F)}₂] (12)

El compuesto es un sólido naranja. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.8.1 Espectrometría de masas.

En la espectrometría de masas se observa el ión molecular en 702 ^{m/z} (15%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se asigna el fragmento correspondiente a la fórmula mínima C₆H₃F₂S⁺ (145 ^{m/z}) (100%), además se distinguen los fragmentos correspondientes a C₁₅H₁₂F₂S⁺ (262 ^{m/z}) (25%) y a C₉H₉⁺ (117 ^{m/z}) (40%).

3.8.2 RMN ¹H

En este caso al igual que en el ligante libre el espectro de RMN ¹H es bastante complicado debido a que en general, se observan señales anchas, probablemente debido a que los desplazamientos de las señales esperadas son muy cercanos entre sí, además ocurre un efecto similar al que se observa en el ligante libre ya que éste es muy sencillo de

polimerizar observándose bandas muy anchas. Sin embargo, es posible observar algunas señales características del ligante que se discutirán a continuación:

En un desplazamiento químico de δ 3.73 ppm se observa un singulete debido a los dos protones He del grupo metileno que son equivalentes. Las siguientes señales son muy anchas y por lo tanto muy difíciles de asignar, sin embargo puede confirmarse la estructura a través de otras técnicas espectroscópicas.

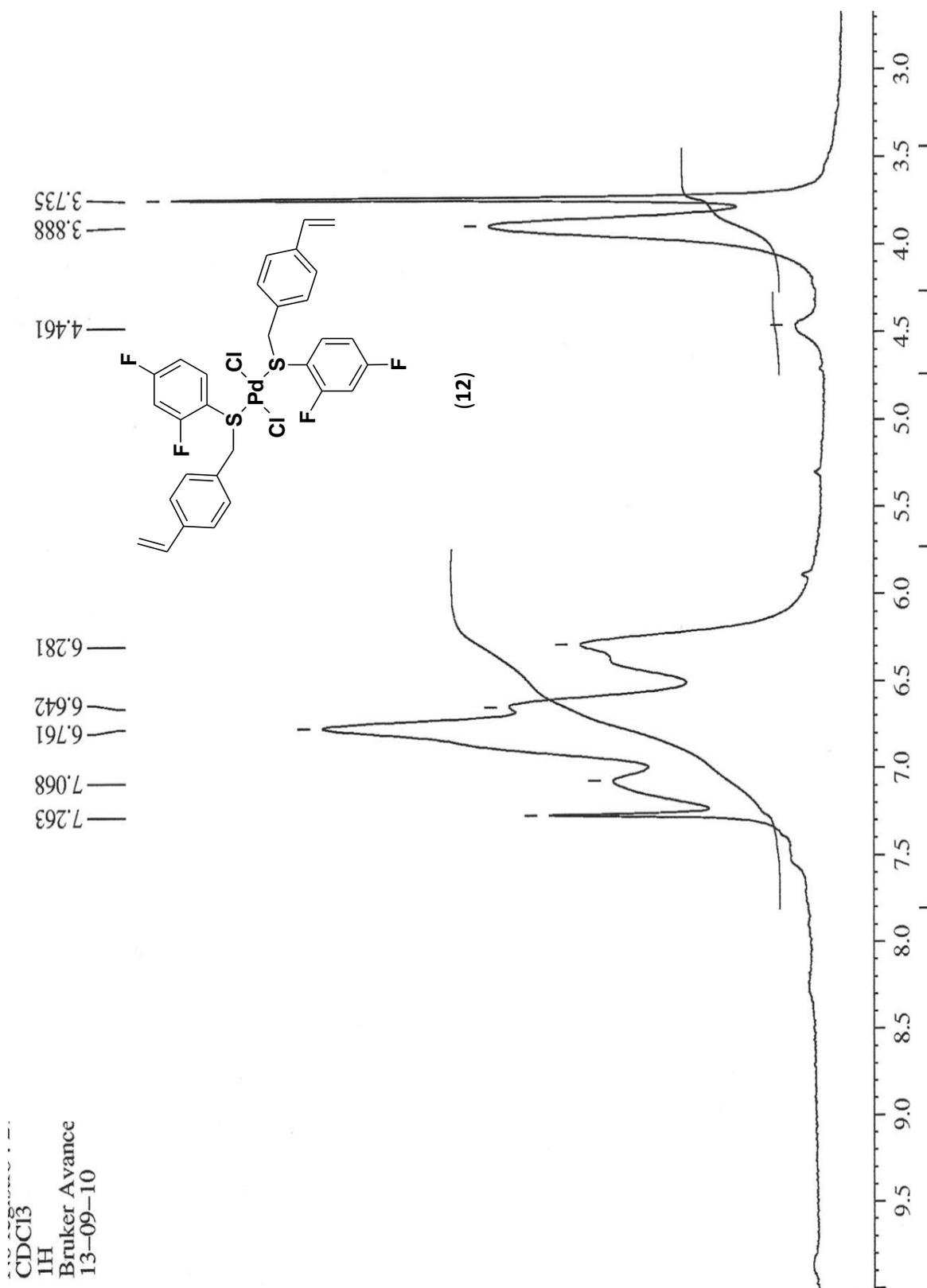


Figura 3.1.17. Espectro de ^1H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl_3 , temperatura 25 °C) para el complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2,4-H)}\}_2]$ (**12**).

3.8.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la **Figura 3.1.18**, en δ 43.42 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; centrado en δ 104.28 hay una señal triple correspondiente al C_{10} que se acopla con el F_o y con el F_p $^2J_{\text{C}_{10}-F_o} = ^2J_{\text{C}_{10}-F_p} = 21$ Hz la siguiente señal es doble y está centrada en δ 111.49 ppm es debida a C_{12} acoplándose con F_p $^2J_{\text{C}_{12}-F_p}=12.75$ Hz; centrada en δ 118.0 ppm hay una señal ancha debida al C_8 el cual está enlazado directamente con el átomo de azufre pero también se acopla con F_o , dicho acoplamiento no se pudo determinar debido a que la señal no es definida. A campo más bajo en δ 128.59 ppm encontramos una señal debida a C_{13} ; por último en δ 161.3 ppm y δ 163.5 ppm están las señales de C_{11} y C_9 respectivamente, estas muestran un acoplamiento C-F a larga distancia pero no fue posible calcularlo.

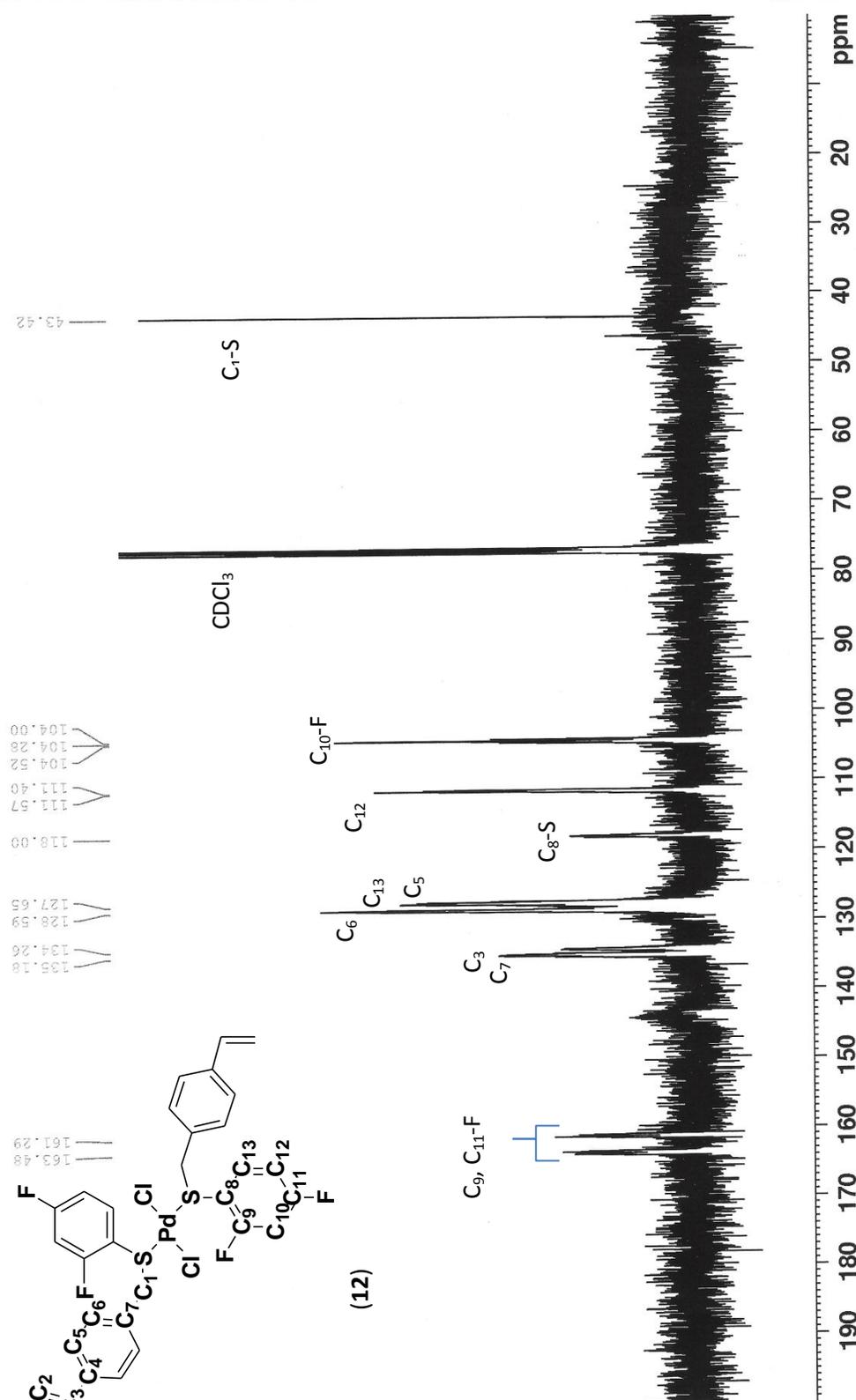


Figura 3.1.18. Espectro de RMN de ¹³C, para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂))-4-(CH₂SC₆H₄-2,4-F)₂}] (12). Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

3.8.4 RMN ¹⁹F

En el espectro de RMN ¹⁹F se observan dos señales de izquierda a derecha la primera centrada en δ -103.36 ppm F_{orto} ; la siguiente señal con un desplazamiento químico de δ -109.65 ppm es debida al F_{para} .

Para este ligante solamente observamos acoplamientos F-F spin-spin $^4J_{F_o-F_p} = 32.6$ Hz.

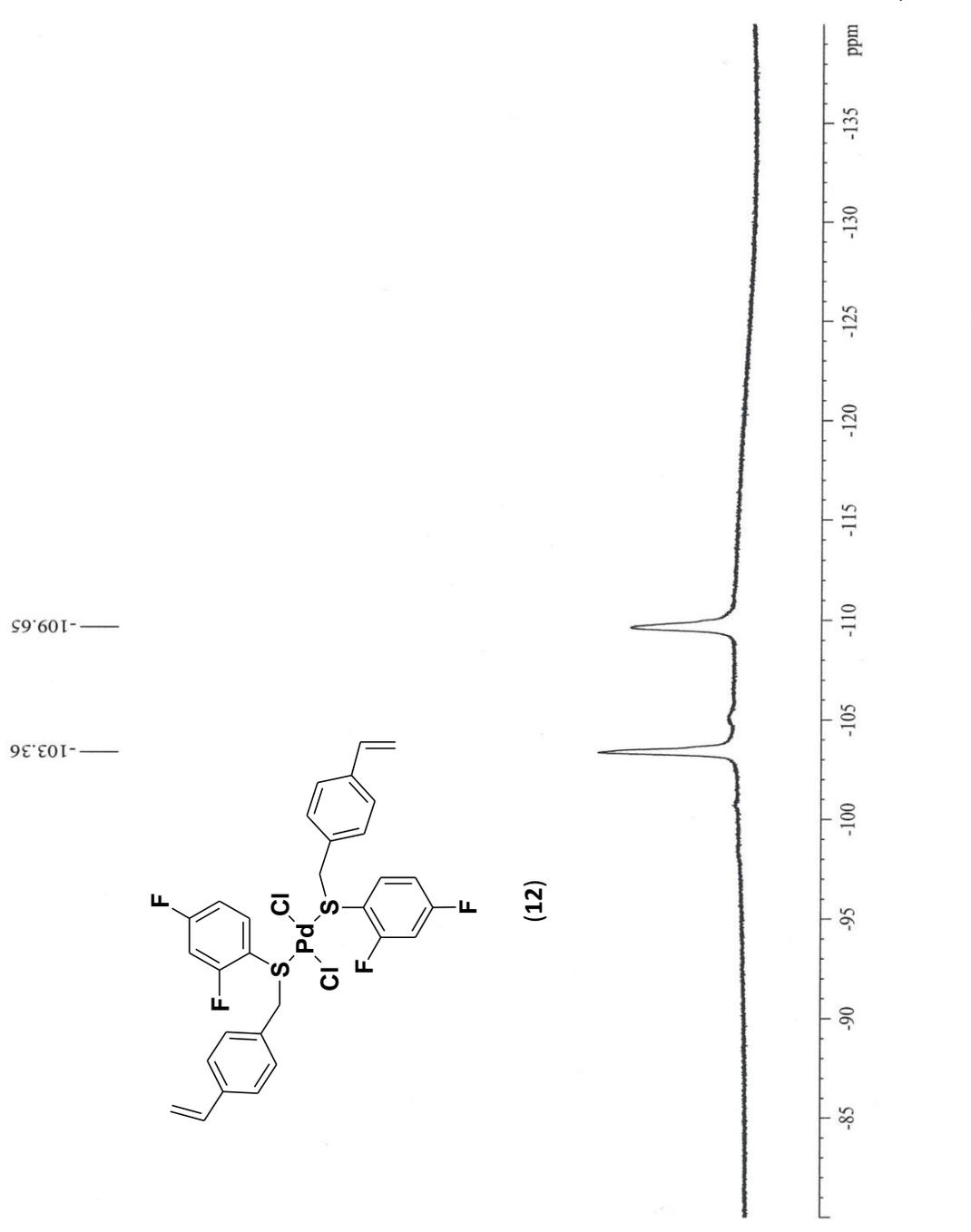


Figura 3.1.19. Espectro de ^{19}F del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2,4-F)}\}_2]$ (**12**) disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25°C , frecuencia 282.2 MHz.

3.9 Caracterización del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3,4-F)}\}_2]$ (**13**)

El compuesto es un sólido naranja. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.9.1 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas se observa el ión molecular de 702 m/z (5%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se asigna el fragmento correspondiente a la fórmula mínima $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{S}^+$ (145 m/z) (100%), además se distinguen los fragmentos correspondientes a $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{S}^+$ (262 m/z) (30%) y a C_9H_9^+ (117 m/z) (20%).

3.9.2 RMN ^1H

En la figura 3.1.20, se muestra el espectro de RMN ^1H en el cual se observa un singlete en desplazamiento químico de δ 4.38 ppm debida a los dos protones H_e del grupo metileno. Las siguientes dos señales son dos dobles de dobles correspondientes a los protones H_b y H_c ; el protón H_b *cis* (δ 5.28 ppm, 1H, dd, $^2J_{cis} = 11.0\text{ Hz}$, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.74 ppm, 1H, dd, $^2J_{trans} = 17.5\text{ Hz}$, 0.9 Hz); para el protón H_d *gem* (δ 6.66 ppm, 1H, c, $^3J_{gem} = 10.8\text{ Hz}$, 6.9 Hz). A campo bajo se observan los hidrógenos del anillo aromático, de δ 7.06 ppm a δ 7.71 ppm las señales son muy anchas y no se identifican cabalmente pero a bajo campo se identifica una señal triple debida a H_{Ar3} y su acoplamiento con flúor.

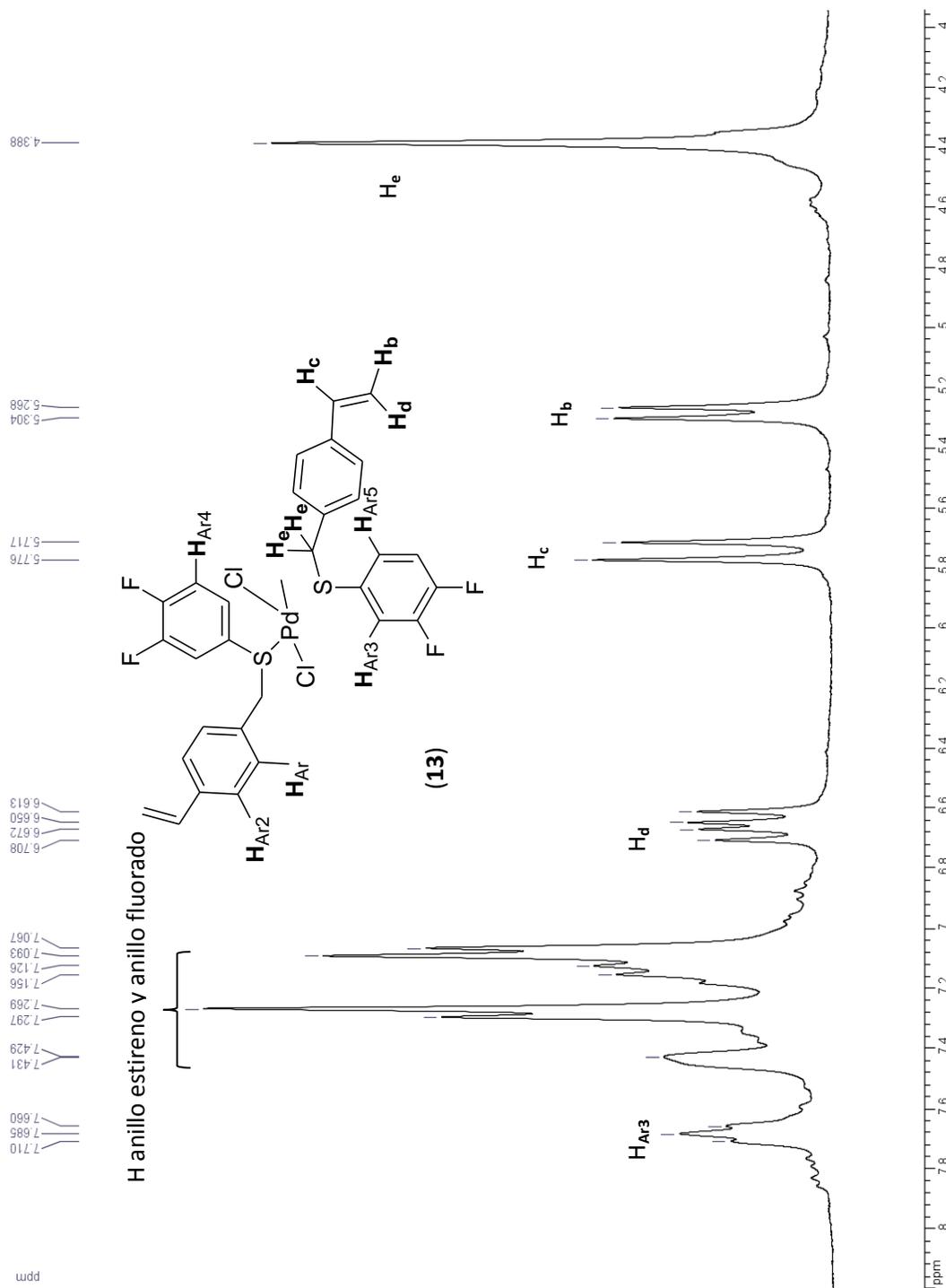


Figura 3.1.20. Espectro de ¹H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente CDCl₃, temperatura 25 °C) para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3,4-F))₂}] (**13**).

3.9.4 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, (**Figura 3.1.21**), en δ 44.57 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; posteriormente aparecen 3 señales las cuales corresponden al disolvente $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, a más bajo campo encontramos una señal en δ 114.97 ppm pertenece al carbono vinílico C_2 , la siguiente señal en δ 118.11-118.35 ppm que concierne al C_9 aromático, este presenta 2 señales debido al acoplamiento con Fm $^2J_{\text{C}_9\text{-Fm}} = 18.0$ Hz en δ 122.66-122.40 ppm se muestra una señal correspondiente al C_{12} , que, al igual que el anterior muestra un acoplamiento con Fp $^2J_{\text{C}_{12}\text{-Fp}} = 19.5$ Hz a C_{13} se le atañe una señal aparece a δ 125.45 ppm; en δ 135.90 ppm observamos al C_8 , mientras que el carbono cuaternario C_7 se localiza δ 137.98 ppm, por otro lado los dos carbonos que están unidos a un flúor no se identifican aunque la resonancia de ^{19}F de la misma muestra mostró las señales propias de los 2 tipos de flúor presentes en la molécula.

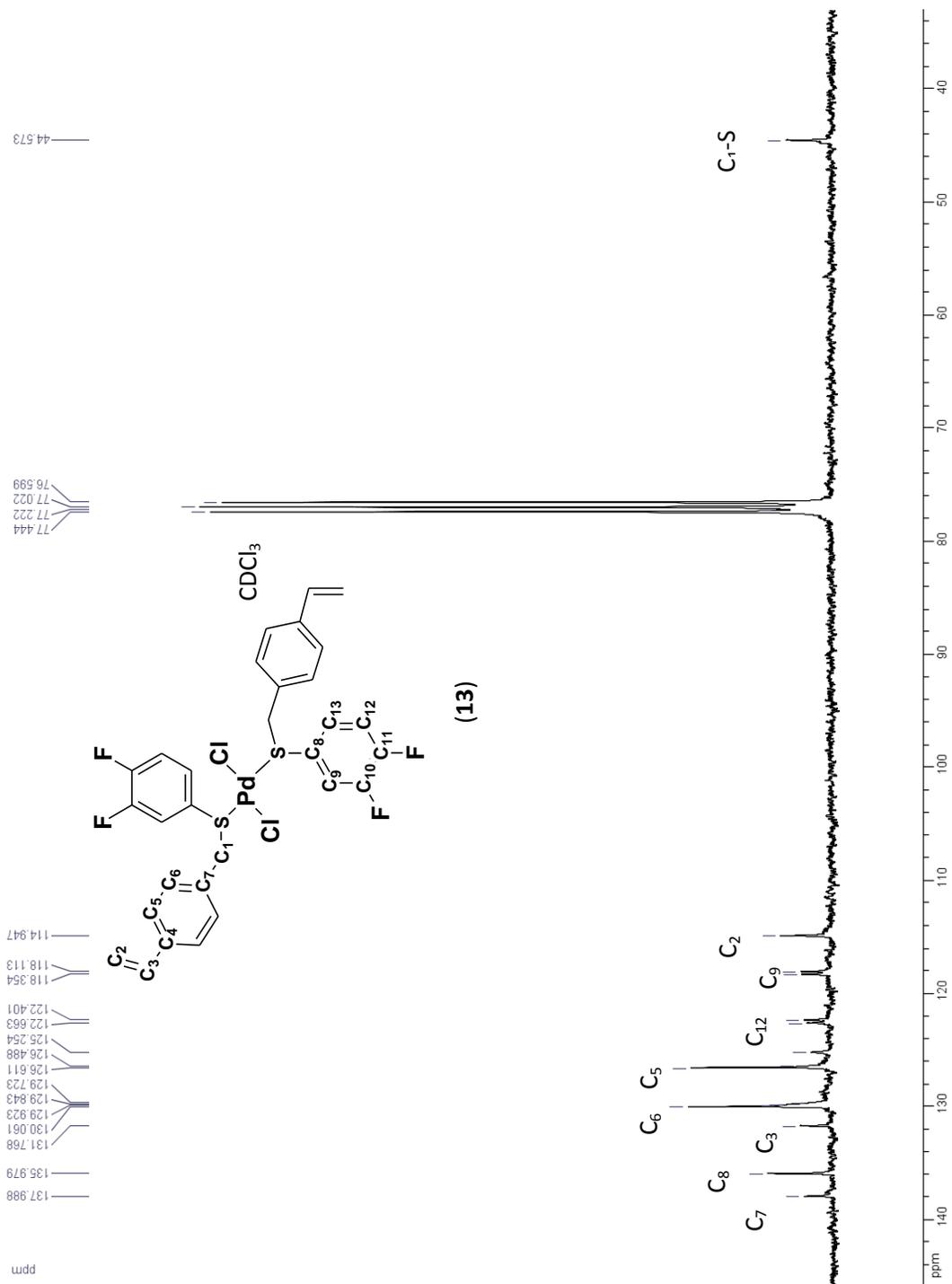


Figura 3.1.21. Espectro de RMN de ¹³C, para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3,4-F)₂}] (**13**). Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

3.9.5 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN- ^{19}F se observan dos señales correspondientes a los dos tipos de flúor existentes en la molécula; la señal centrada en δ -133.4 ppm corresponde al F_m el cual exhibe acoplamiento con sus su hidrógeno vecino H_a pero también con el flúor vecino mientras que F_p cuya señal está centrada en un desplazamiento químico de δ -132.1 la cual también muestra acoplamiento con el hidrogeno vecino que tiene pero también con F_m .

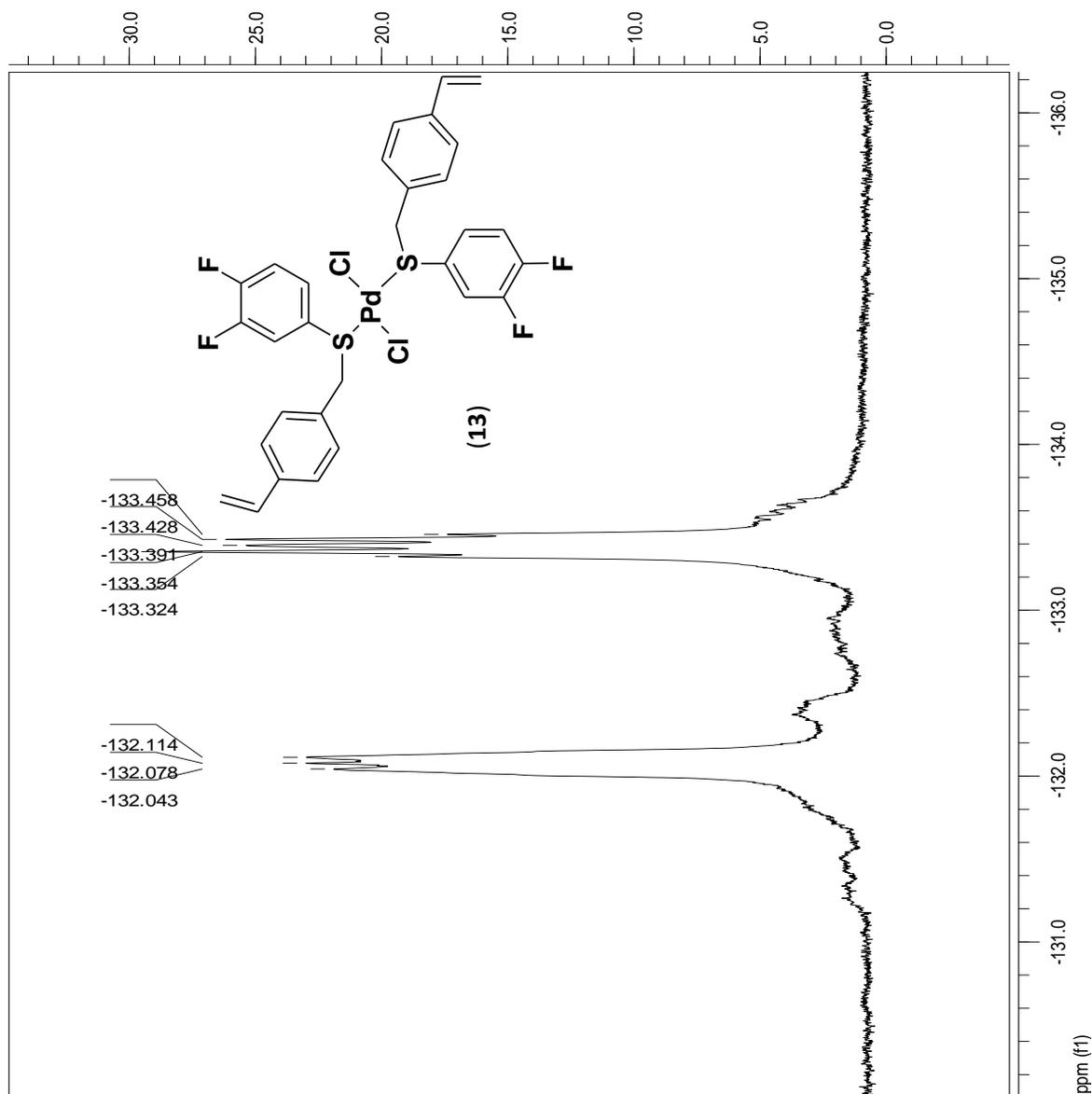


Figura 3.1.22. Espectro de ^{19}F del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3,4-\text{F})\}_2]$ (13) disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25°C , frecuencia 282.2 MHz

3.10 Caracterización del complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₄-4-H))₂}] (14)

El compuesto es un sólido amarillo. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.10.1 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas se observa el ión molecular de 773 ^{m/z} (10%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se asigna el fragmento correspondiente a la formula mínima C₆HF₄S⁺ 181 ^{m/z} (100%), además se distinguen los fragmentos correspondientes a C₁₅H₁₀F₄S⁺ 298 ^{m/z} (35%) y a C₉H₉⁺ 117 ^{m/z} (20%).

3.10.2 ¹H-RMN

En el espectro de RMN ¹H en la **Figura 3.1.24**, se observa un singulete en desplazamiento químico de δ 4.03 ppm debida a los dos protones H_e del grupo metileno que son equivalentes, dicha señal integra para dos protones. Las siguientes dos señales son para el protón H_b *cis* (δ 5.15 ppm, 1H, dd, ²J_{cis}= 11.1 Hz, 0.9 Hz) y el protón H_c *trans* (δ 5.72 ppm, 1H, dd, ²J_{trans}= 17.7 Hz, 0.9 Hz); centrado en aproximadamente δ 6.57 ppm se encuentra un cuarteto debido al Hd *gem* (δ 6.57 ppm, 1H, c, ³J_{gem}= 10.8 Hz, 6.6 Hz). En este caso en el anillo fluorado hay un único protón el cual muestra un multiplete centrado en δ 6.9 ppm, este protón interactúa con átomos adyacentes de flúor, tratándose de un sistema de acoplamiento spin-spin heteronuclear H-F. En la **Figura 3.1.23**. se muestra dicho acoplamiento.

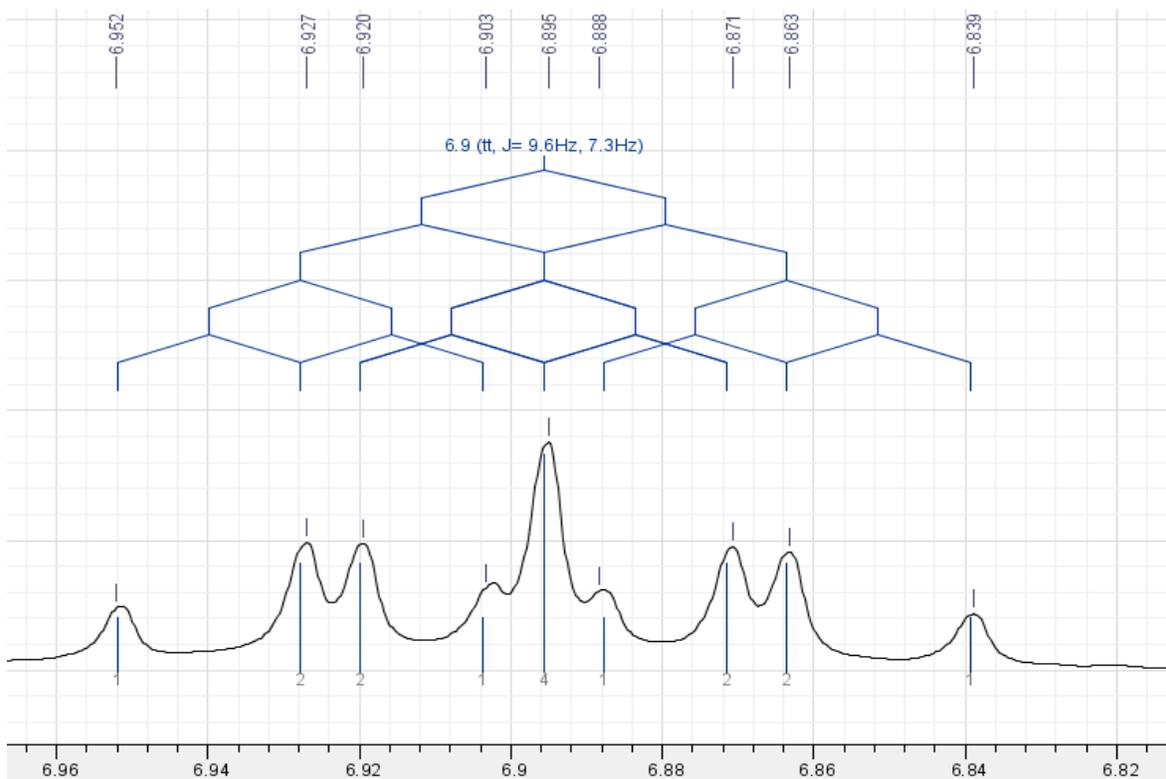


Figura 3.1.23. Ampliación de la señal del único protón que existe en el anillo fluorado en el complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4-4-\text{H})\}_2]$ y sus constantes de acoplamiento.

3.10.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la **Figura 3.1.25**, en δ 38.52 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; a más bajo campo encontramos una señal triple debida al C_{11} centrada en δ 106.06 ppm $^2J_{\text{C}_{11}-\text{F}} = 22.6$ Hz, la señal observada a δ 114.13 ppm pertenece al C_8 aromático, carbono que está unido al azufre directamente; los carbonos unidos directamente a flúor salen a un desplazamiento menor a sus homólogos discutidos anteriormente como en el ligante libre, esto es consecuencia directa del efecto que ejerce el aumento de la cantidad de átomos de flúor en el anillo, es decir, la densidad electrónica en el anillo se distribuye equitativamente y como resultado cada carbono percibe menos la electronegatividad del flúor unido a él, de esta forma para C_{10} hay una señal con desplazamiento químico de δ 135.09 ppm y para C_9 se observa una señal con desplazamiento químico de δ 137.04 ppm no se logran distinguir acoplamiento con flúor.

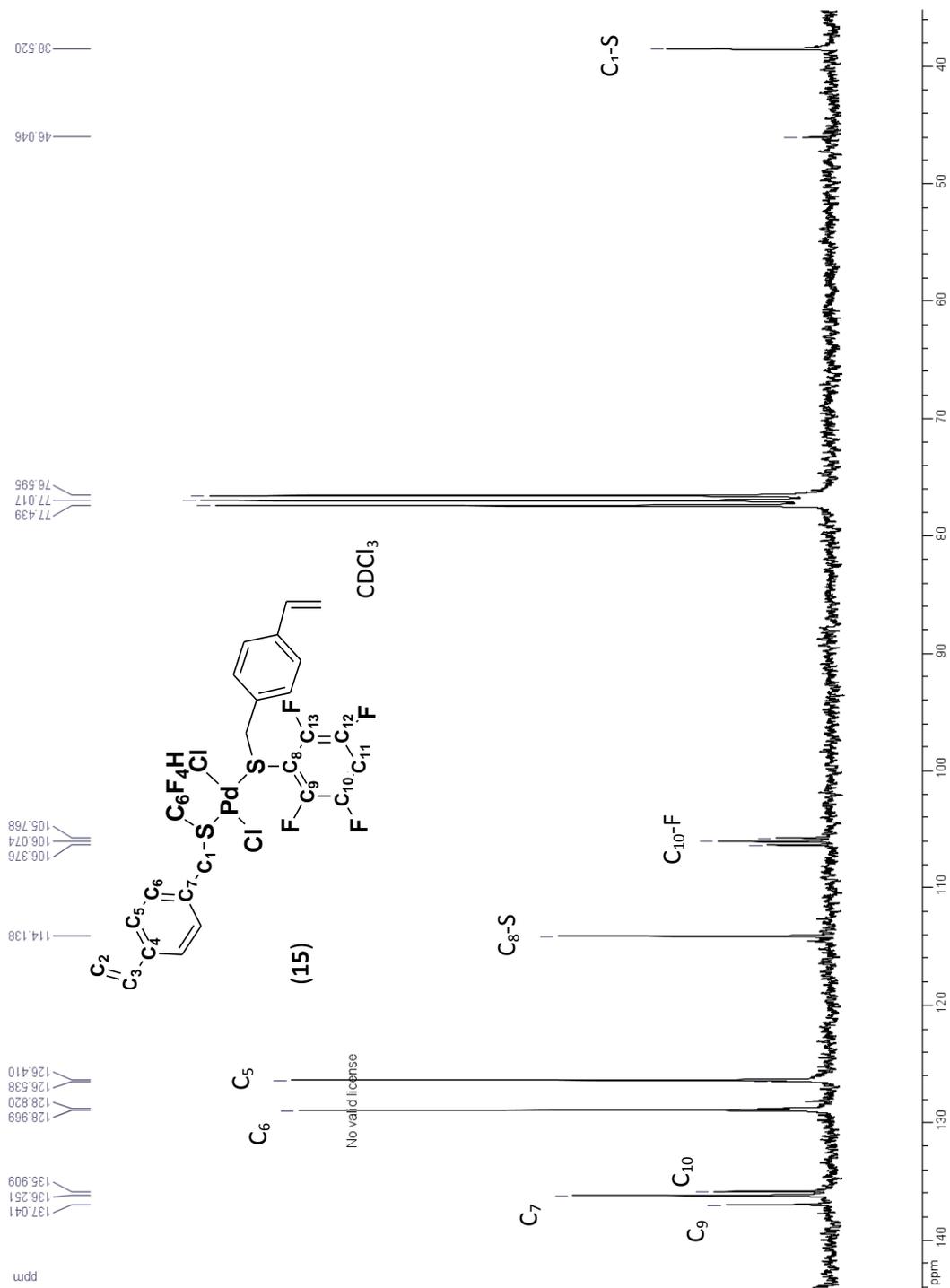


Figura 3.1.25. Espectro de RMN de ¹³C, para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₄-4-H)}₂] (**14**) Frecuencia 75 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C.

3.10.4 RMN ¹⁹F

En el espectro de RMN ¹⁹F se observan dos señales correspondientes a los dos tipos de flúor presentes en la molécula, para cada uno de ellos se esperaría una señal con multiplicidad doble de doble de dobles debido a los diferentes acoplamientos Fo-Fm, pero al igual que en el ligante libre, las señales observadas para los dos tipos de flúor son multipletes muy complejos para los cuales no fue posible la asignación y cálculo de constantes de acoplamiento.

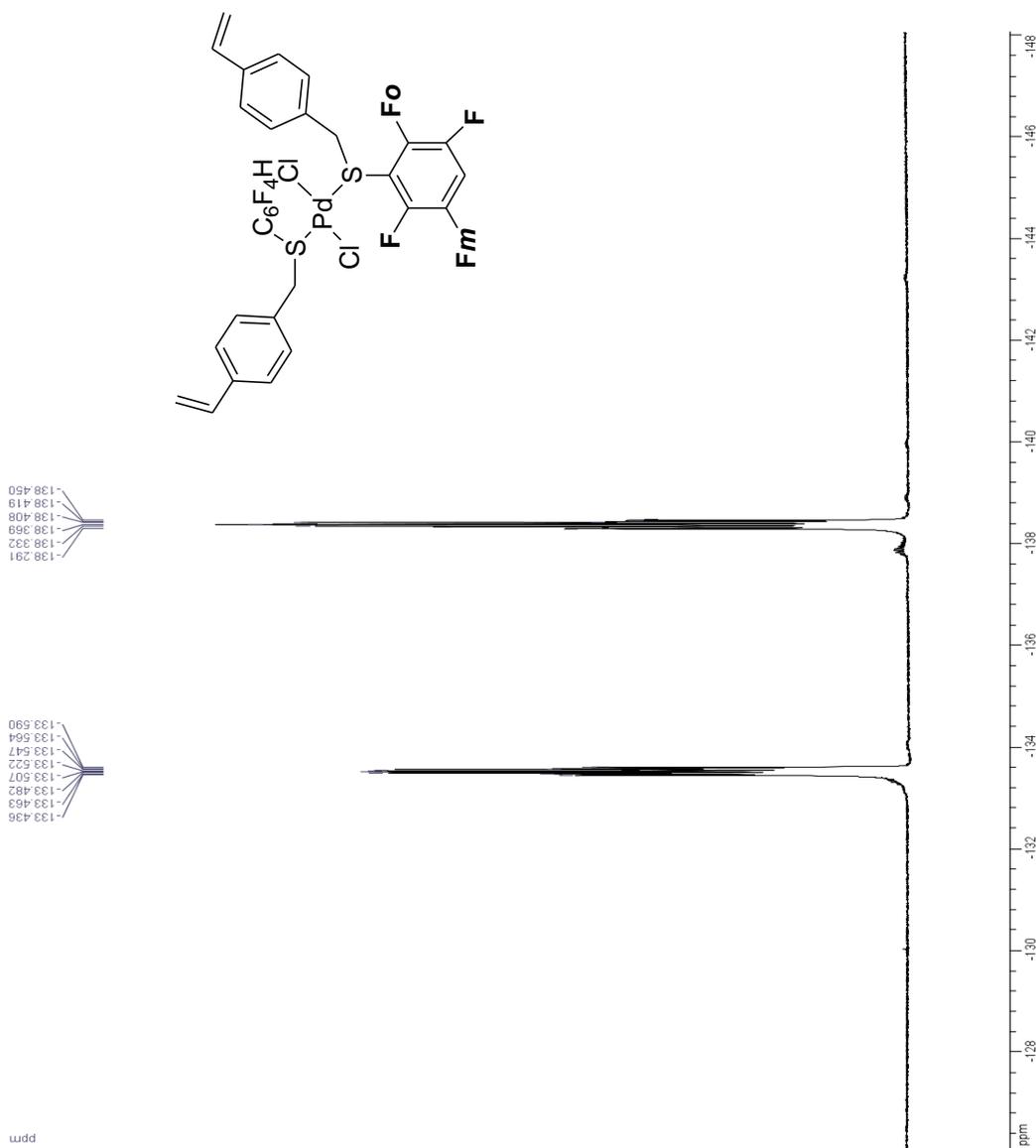


Figura 3.1.26. Espectro de ^{19}F del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H)}\}_2]$ (14) disolvente: CDCl_3 , temperatura: 25°C , frecuencia 282.2 MHz.

3.11 Caracterización del complejo $[\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH=CH}_2\text{)-4-(CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5\text{)}\}_2]$ (15)

El compuesto es un sólido amarillo. El análisis espectroscópico se muestra a continuación.

3.11.1 Espectrometría de masas.

En el espectro de masas se observa el ión molecular de 810 m/z (5%) el cual corresponde con la masa molecular del compuesto, como pico base se asigna el fragmento correspondiente a la fórmula mínima $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$ 199 m/z (100%), además se distinguen el fragmento correspondiente a $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_5\text{S}^+$ 316 m/z (35%).

3.11.2 $^1\text{H-RMN}$

En este caso al igual que en el ligante libre solamente se observan los protones del anillo de estireno desplazados a bajo campo por lo que no se hará mayor discusión de ello.

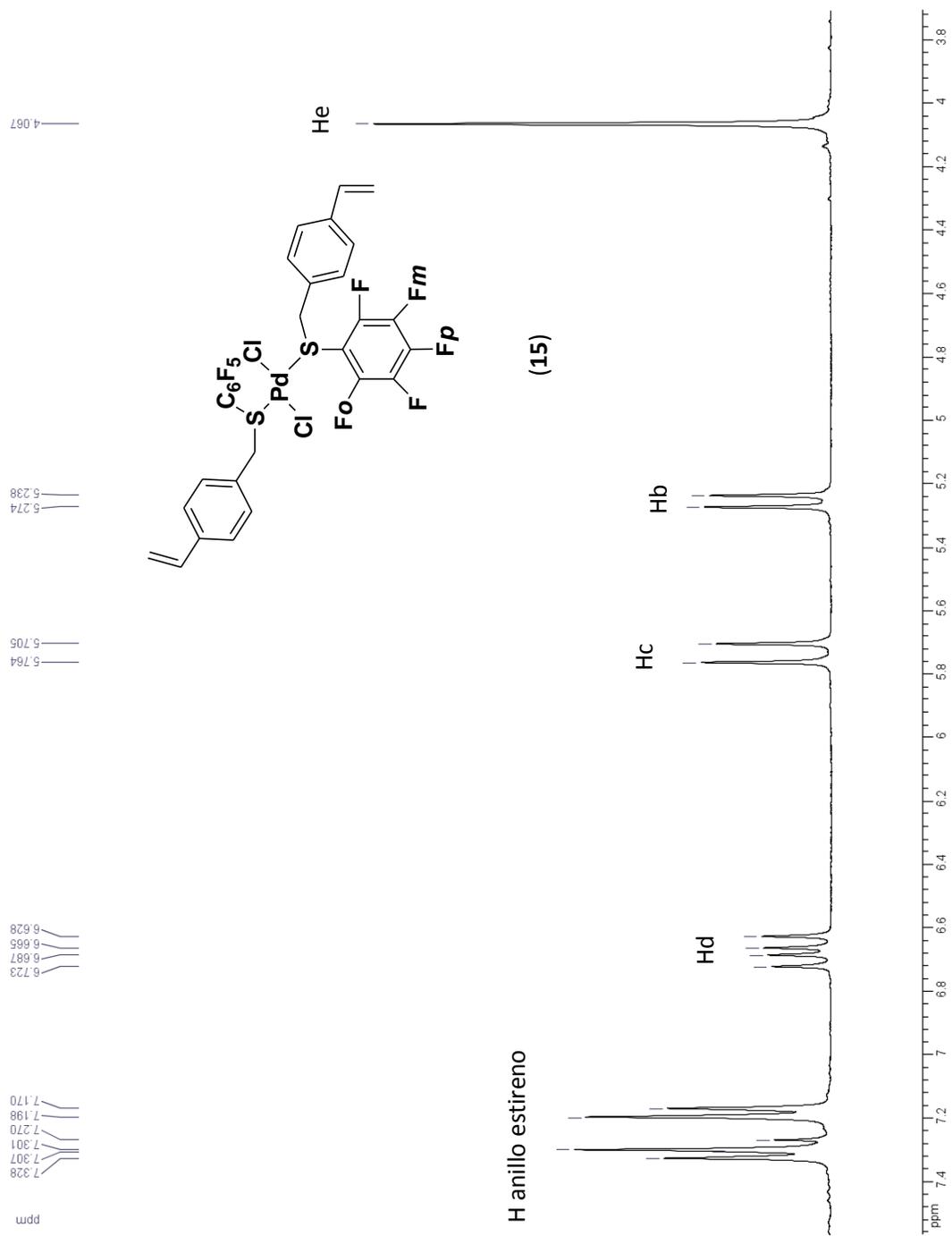


Figura 3.1.27. Espectro de ¹H de RMN (Frecuencia: 300 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura: 25 °C) para el complejo $[PdCl_2\{(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6F_5))_2\}]$ (**15**).

3.11.3 RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, (**Figura 2.1.26**), en δ 39.95 ppm aparece una señal que corresponde al C_1 del metileno; a más bajo campo encontramos una centrada en δ 115.35 ppm pertenece al C_8 aromático la cual está desplazada a bajo campo debido a la influencia directa del metal que está unido a azufre; a un desplazamiento químico de δ 137.30 ppm se observa una señal de mediana intensidad la cual es debido al carbono C_{10} el cual está unido a flúor, este tiene 2 carbonos equivalentes; en δ 136.83 ppm observamos al C_4 mientras que en δ 138.24 ppm hallamos a C_{10} , para C_9 y C_{11} no se observan señales, sin embargo, la resonancia de flúor de la misma muestra confirma la presencia de los 3 tipos de flúor en la molécula.

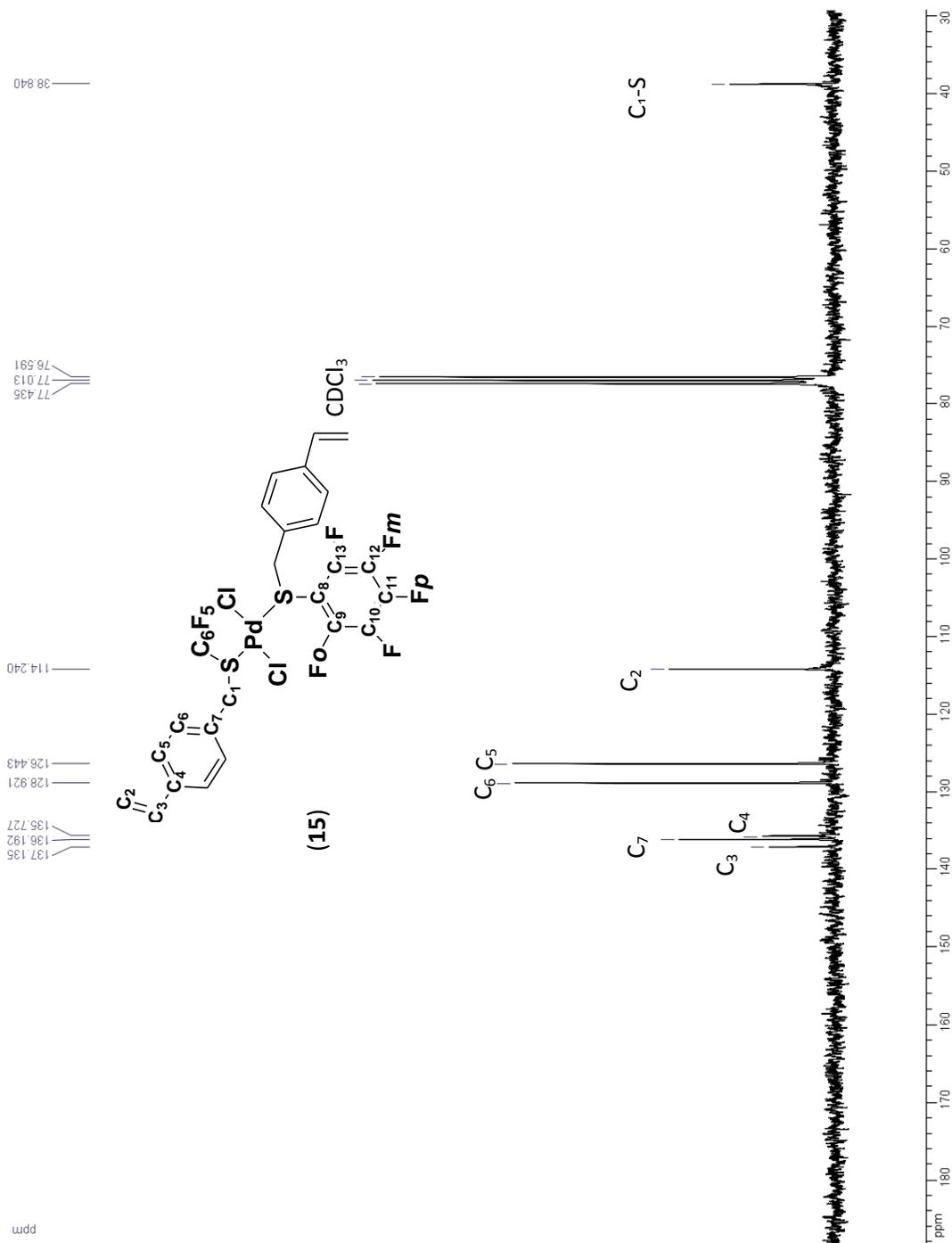


Figura 3.1.28. Espectro de RMN de ¹³C, para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₅))₂}] (15) Frecuencia 75 MHz, Disolvente: CDCl₃, Temperatura: 25 °C.

3.11.4 RMN ^{19}F

En el espectro de RMN ^{19}F se observan tres señales correspondientes a los tres tipos de F existentes en la molécula; los cuales se registran en el espectro de la siguiente forma (de izq. a der.) F_{orto} , F_{para} , F_{meta} , debido a que, de forma equiparable al espectro de RMN ^1H los efectos electrónicos se transmiten de una manera más eficiente a átomos cuyas posiciones sean *orto* y *para*.

F_o revela una señal de doble de dobles centrada en δ -131.52 ppm debido al acoplamiento F_o con F_m (δ -132.25 ppm, 2F, dd, $^3J_{F_o-F_m} = 23.7$ Hz) y al acoplamiento F_o con F_p (δ -132.25 ppm, 2F, dd, $^4J_{F_o-F_p} = 6.5$ Hz).

F_m denota una señal triple de dobles centrada en δ -161.15 ppm debido al acoplamiento F_m con F_o y a su vez F_m con F_p (δ -161.15 ppm, 2F, td, $^3J_{F_m-F_o} = ^3J_{F_m-F_p} = 22.8$ Hz) y al acoplamiento F_m con F_m (δ -161.15 ppm, 2F, td, $^4J_{F_o-F_p} = 6.5$ Hz).

F_p revela una señal de triplete centrada en δ -152.37 ppm debido al acoplamiento F_p con F_m (δ -152.37 ppm, 1F, t, $^3J_{F_p-F_m} = 20.3$ Hz).

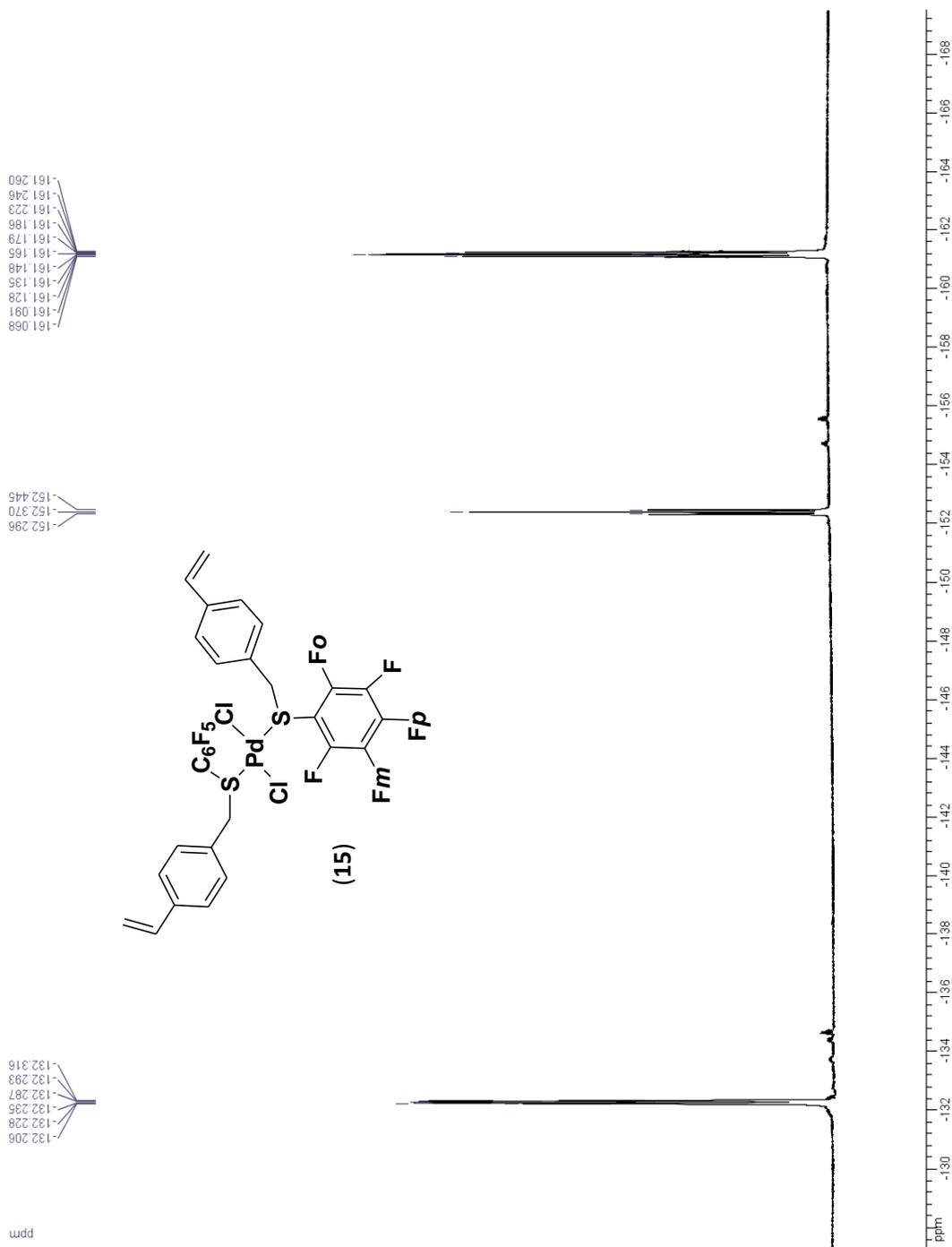


Figura 2.1.29. Espectro de RMN ¹⁹F para el complejo [PdCl₂{(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆F₅))₂}] (**15**). Frecuencia: 282.2 MHz, disolvente: CDCl₃, temperatura 25°C.

4.1 Análisis Raman

La espectroscopía raman es una técnica analítica que permite obtener información valiosa ligada con las características estructurales, electrónicas y principalmente vibracionales de las moléculas, en este trabajo se utilizó esta técnica para determinar si, por la naturaleza estructural de las estructuras de los ligantes, estos podían ser potencialmente aplicados como BCRs o resinas código de barras, por sus siglas en inglés (Bar-Coded Resins); a continuación se dará una breve explicación de la espectroscopía Raman y sobre el tema de los BCRs.

4.2 Dispersión Raman

Cuando la luz es dispersada por una molécula la mayoría de los fotones lo hace en forma elástica, estos tienen la misma energía (frecuencia y longitud de onda) que los fotones incidentes (**Figura 4.2.1a**) a este fenómeno se le llama esparcimiento Rayleigh^[44], pero existe una probabilidad muy baja (aproximadamente 1 de cada 10^7 fotones) de que el fotón dispersado lo haga de manera inelástica, con una frecuencia diferente a la del fotón incidente (**Figura 4.2.1b**); este proceso es llamado dispersión Raman y se debe principalmente a cambios en los estados vibracionales, pero también a los estados rotacionales o electrónicos de las moléculas, estos cambios son característicos de la naturaleza química del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente; sin embargo, este fenómeno es muy poco perceptible en comparación con el esparcimiento Rayleigh, por lo que, para aumentar la intensidad de la dispersión Raman y poderla detectar se utiliza un rayo láser de cierta frecuencia. La interacción de la energía del rayo láser con la materia hace que las nubes electrónicas alrededor de enlaces moleculares de manera momentánea se distorsionen favoreciendo la polarizabilidad de la molécula.

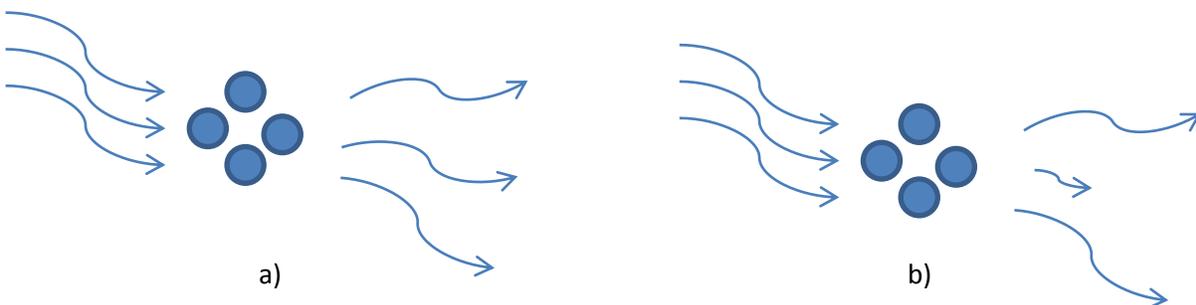


Figura 4.2.1 Dispersión Rayleigh y dispersión Raman

[44]Ferraro J.; Nakamoto, K.; *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San diego, California, 11p.

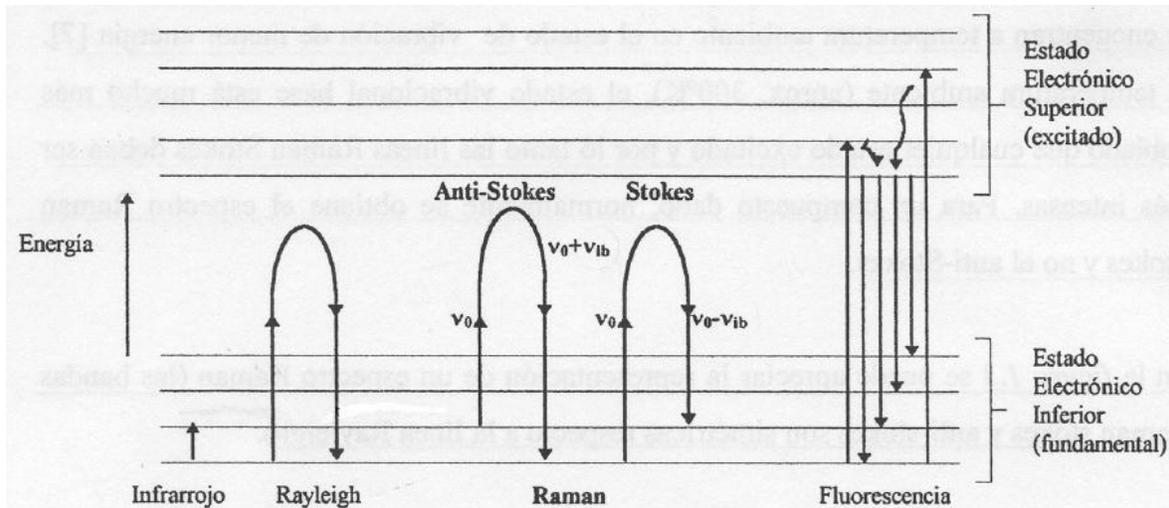


Figura 4.2.2. Diagrama de niveles de energía. Las líneas horizontales representan diferentes estados vibracionales. Se muestran diversas transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. Tomada de: <http://www.ch.ntu.edu.tw/faculty/Instrument/raman.htm>

De la gran cantidad de fotones esparcidos, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados.

Si los fotones en cuestión son dispersados, ocurre lo siguiente:

Los fotones incidentes excitan a la molécula, es decir, la llevan a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido; pero como en este estado la molécula no es estable, es transitorio y lo abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia con la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Ya alcanzado este punto existen dos casos:

- Si la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico, es decir, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la ya mencionada dispersión Rayleigh;
- Empero, si la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico; en este caso pueden darse dos procesos:

Cuando $\nu_{\text{fotón dispersado}} < \nu_{\text{fotón incidente}}$, existe una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de estar en un estado de energía no permitido, regresa a uno permitido más grande del que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con la diferencia entre $\nu_{\text{fotón dispersado}} - \nu_{\text{fotón incidente}}$ lo cual produce la llamada dispersión Raman Stokes;

Cuando $\nu_{\text{fotón dispersado}} > \nu_{\text{fotón incidente}}$, existe una transferencia de energía de la molécula al fotón, esto representa que la molécula antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno excitado (con mayor energía) y después del choque regresa al su estado fundamental; el fotón es dispersado con la frecuencia $\nu_{\text{fotón dispersado}} + \nu_{\text{fotón incidente}}$ lo cual produce la llamada dispersión Raman anti-Stokes.

Dependiendo de la naturaleza química de cualquier producto serán los valores de frecuencia característicos de los enlaces químicos que lo constituyen.

Como se observa en la **Figura 4.2.3.**, el espectro Raman^[45] está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

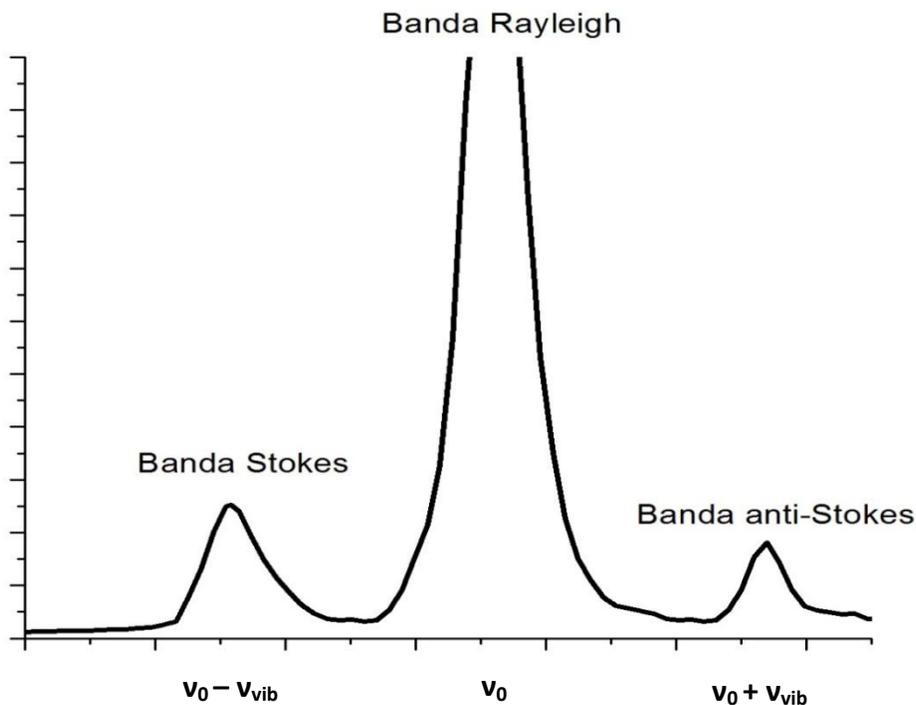


Figura 4.2.3. Representación de bandas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes en un espectro Raman.

[45] Copiado de: http://131.104.156.23/Lectures/CHEM_207/vibrational_spectroscopy

4.3 Sobre los BCRs

En el año 2001 Fenniri y sus colaboradores^[46,47,48] introdujeron el concepto de Bar-coded resins o resinas código de barras; los cuales son utilizados en síntesis combinatoria y “screening” en biomoléculas, especialmente en desarrollo de fármacos debido a que se puede generar un gran número de compuestos para procesos biológicos o bioquímicos específicos en ellos,^[49] el motivo por el que se han vuelto importantes es que tienen como característica dejar “huellas digitales” en los espectros de IR y Raman lo cual facilita y disminuye el tiempo de análisis de estas biomoléculas; esta técnica se empleó en un principio como una mejora a la resina de Merrifield (1-2% divinilbenceno /poliestireno)^[50] la cual actualmente es usada en la técnica de deconvolución dual recursiva o DRED (dual recursive deconvolution) por sus siglas en inglés para identificar interacciones específicas en biomoléculas como proteínas, ADN, etc.

DRED funciona en una forma iterativa de identificación de la primera y última posición de sitios activos de una biomolécula, por ejemplo de un aminoácido en una proteína escogidos de una manera aleatoria, la última posición puede obtenerse con la técnica de “pool screening”^[51] mientras que la primera posición puede marcarse con un “código” a través de una “huella digital vibracional” utilizando resinas como distintivos; una vez que estas posiciones se distinguen, las demás, se pueden ubicar fácilmente utilizando el mismo proceso de deconvolución; esta técnica es notable debido a que por ejemplo, para distinguir las posiciones de los 64 millones de hexapéptidos derivados de las combinaciones posibles de los 20 aminoácidos naturales solamente se requerirían 20 “marcas” espectroscópicamente diferentes. Sin embargo este método está limitado a las características físicas de las resinas disponibles comercialmente. Es por eso que se genera cada vez mayor interés en la síntesis de monómeros que puedan ser utilizados potencialmente como BCRs.

[46] H. Fenniri, L. Ding, A. E. Ribe, Y. Zyrianov; *J. Am. Chem. Soc.* 123, **2001**, 8151.

[47] H. Fenniri, S. Chung, L. Ding, A. E. Ribe, Y. Zyrianov, K. Hallenga; *J. Am. Chem. Soc.* 125, **2003**, 10546.

[48] W. M. Sears, J. L. Hunt, J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.* 75, **1981**, 1589.

[49] Z.-L. Huang, L.-X. Liu, H. Lei, Y.-D. Zhao; *J. Molec. Struct.* 738, **2005**, 155.

[50] R. B. Merrifield; *J. Am. Chem. Soc.* 85, **1963**, 2149.

[51] (a) C. Pinilla, J. R. Appel, S. E. Blondelle, D. C. Tooley, J. Eichler, A. Nefzi, J. M. Ostresh, R. Martin, D. B. Wilson, R. A. Houghten; en *Combinatorial Chemistry: A Practical Approach*; Fenniri, H., Ed.; Oxford University Press: Oxford, 2000; pp 51-74. (b) P. W. Smith, J. Y. Q. Lai, A. R. Whittington, B. Cox, J. G. Houston, C. H. Stylli, M. N. Banks, P. R. Tiller; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 4, **1994**, 2821. (c) M. C. Pirrung, J. Chen; *J. Am. Chem. Soc.* 117, **1995**, 1240. (d) B. De'prez, X. Williard, L. Burel, H. Coste, F. Hyarfil, A. Tartar; *J. Am. Chem. Soc.* 117, **1995**, 5405. (e) E. Erb, K. D. Janda, S. Brenner; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 91, **1994**, 11422 (f) D. L. Boger, J. Goldberg, en *Combinatorial Chemistry: A Practical Approach*; H. Fenniri, Ed.; Oxford University Press: Oxford, **2000**; pp 303-326.

Como ya se mencionó, el grupo de Fenniri es pionero en la síntesis de monómeros probados para potenciales aplicaciones en BCRs algunos de estos, monómeros de primera y segunda generación se muestran en las **Figuras 4.3.1** y **4.3.2** respectivamente:

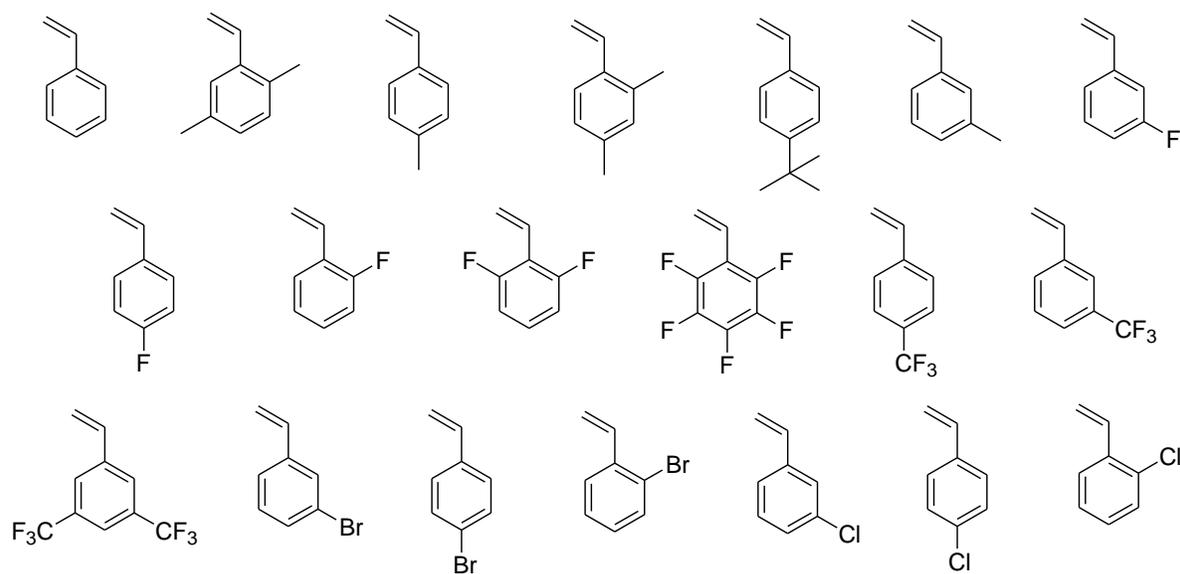


Figura 4.3.1. BCRs de primera generación.

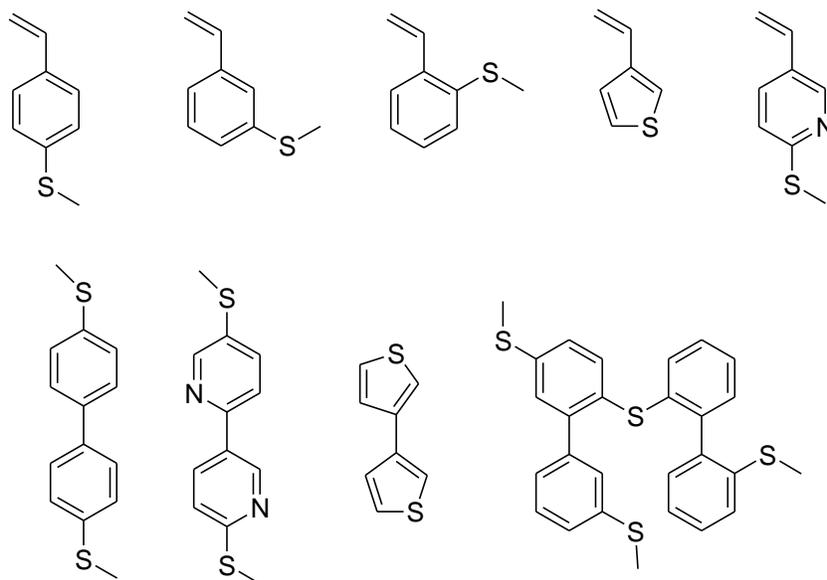


Figura 4.3.2. BCRs de segunda generación.

Para aumentar la detección de las “huellas digitales” en un factor de hasta 10^{15} ^[52] de estas resinas se propuso que estas deben ser química o físicamente adsorbidas en la superficie de nanopartículas activas en SERS (Surface Enhanced Raman Scattering por sus siglas en inglés) o dispersión Raman en superficies mejoradas^[53] la diferencia entre la dispersión Raman Clásica y SERS radica en que la superficie metálica aumenta la detección de la molécula activa en Raman por mecanismos que aún no están completamente elucidados una comparación de estos dos procesos se muestra en la **Figura 4.3.3.**, por otro lado la adición de un átomo de azufre en la estructura del monómero podría aumentar su afinidad a una superficie metálica generando monocapas autoensambladas los cuales pueden ser copolimerizados con estireno para generar el tipo de resina de interés^[54].

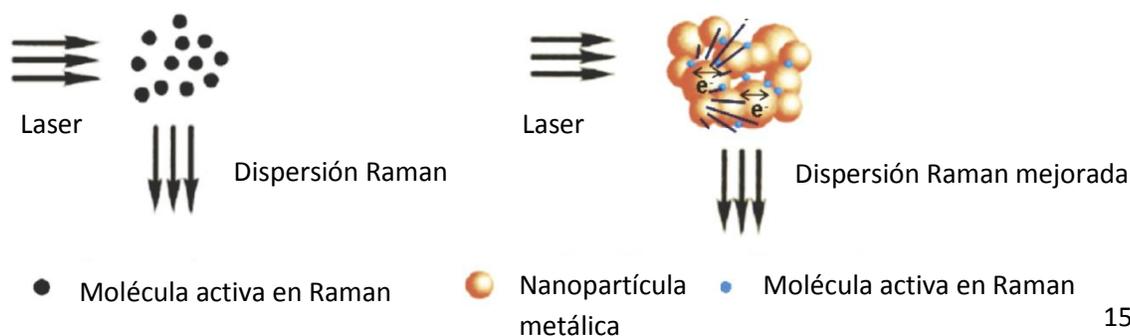


Figura 4.3.3. Comparación dispersión raman (izq) con SERS (der).

Con toda esta información y debido a que los ligantes sintetizados en el presente trabajo exhiben similitudes estructurales con los compuestos de Fenniri y además muestran las mejores propiedades para su empleo en BCRs, se realizó el análisis por espectroscopía Raman de cada uno de los ligantes **1-7**. Cabe destacar que la síntesis de los compuestos preparados en el presente trabajo es más sencilla, más limpia y da mejores rendimientos que la propuesta por Fenniri como se observa en la **Figura 4.3.4.**

[52] S. Nie, S. R. Emory; *Science* 275, **1997**, 5303, 1102.

[53] (a) J. Zhang, Y. Gao, R. A. Alvarez-Puebla, H. Fenniri, J. M. Buriak; *Adv. Mat.* 18, **2006**, 3233; (b) R. A. Alvarez-Puebla, B. Cui, J.-P. Bravo-Vasquez, T. Veres, H. Fenniri; *J. Phys. Chem. C* 1, **2007**, 6720; (c) R. A. Alvarez-Puebla, J.-P. Bravo-Vasquez, B. Cui, T. Veres, H. Fenniri; *Chem. Med. Chem.* 2, **2007**, 1165; (d) R. Alvarez-Puebla, J.-P. Bravo-Vasquez, P. Cheben, D.-X. Xu, P. Waldron, H. Fenniri; *J. Coll. Interf. Sci.* 333, **2009**, 237.

[54] R. Perez-Pineiro, S. Dai, R. Alvarez-Puebla, J. Wigginton, B. J. Al-Hourani, H. Fenniri; *Tetrahedron Lett.*, 50, **2009**, 5467.

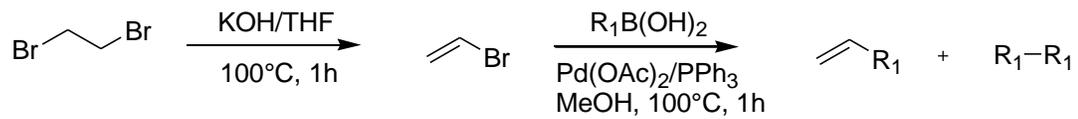


Figura 4.3.4. Síntesis propuesta por Fenniri y colaboradores para la obtención de BCRs de segunda generación^[54].

A continuación se presentan los espectros obtenidos de cada uno de los ligantes ya mencionados; las señales observadas solamente corresponden a un intervalo de 200-1800 cm^{-1} ; las señales presentadas en el **Gráfico 4.1.** son las correspondientes únicamente a señales intensas o de mediana intensidad.

Los ligantes analizados son los siguientes:

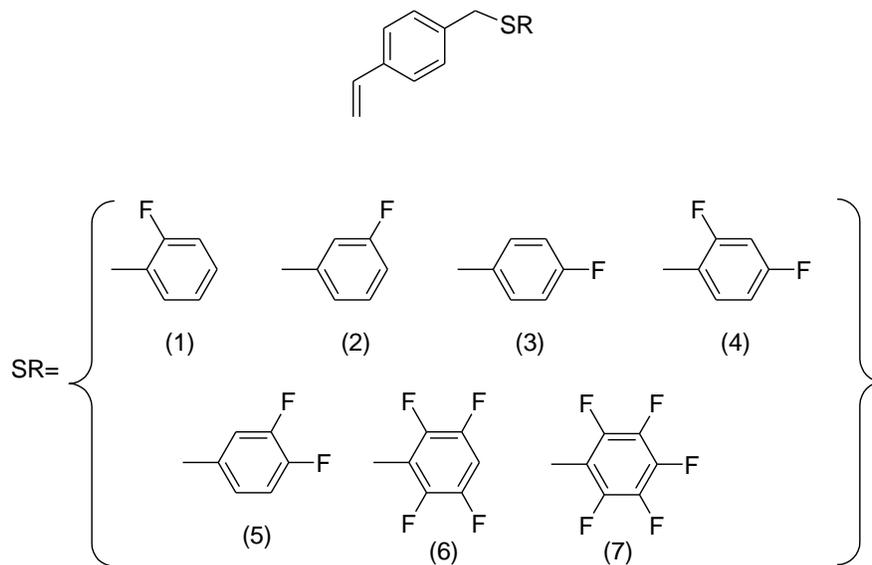


Figura 4.3.5. Serie de ligantes sintetizados y analizados por espectroscopía Raman.

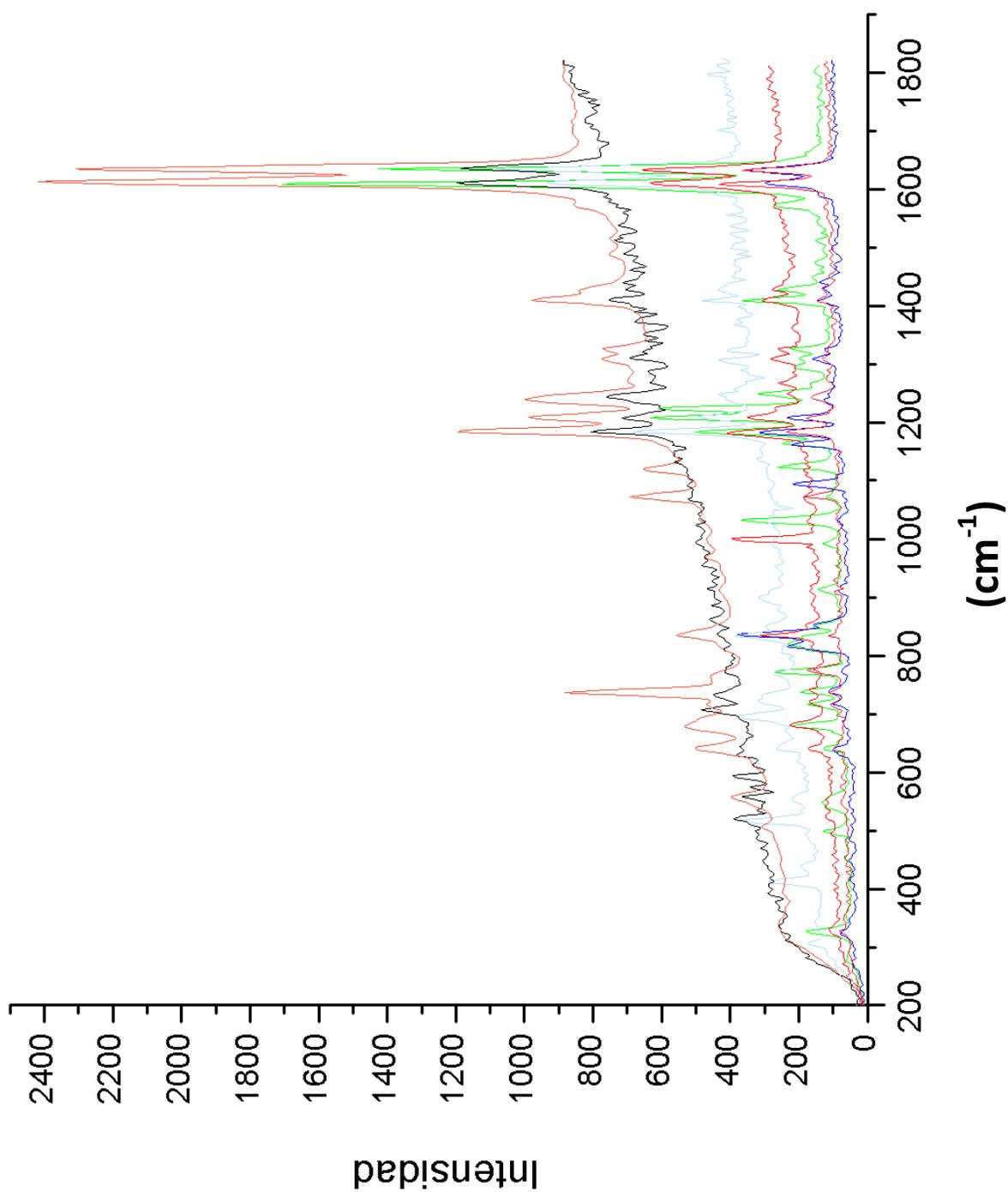


Gráfico 4.1. Espectros Raman de 200 a 1800 cm⁻¹ para los ligantes 1-7.

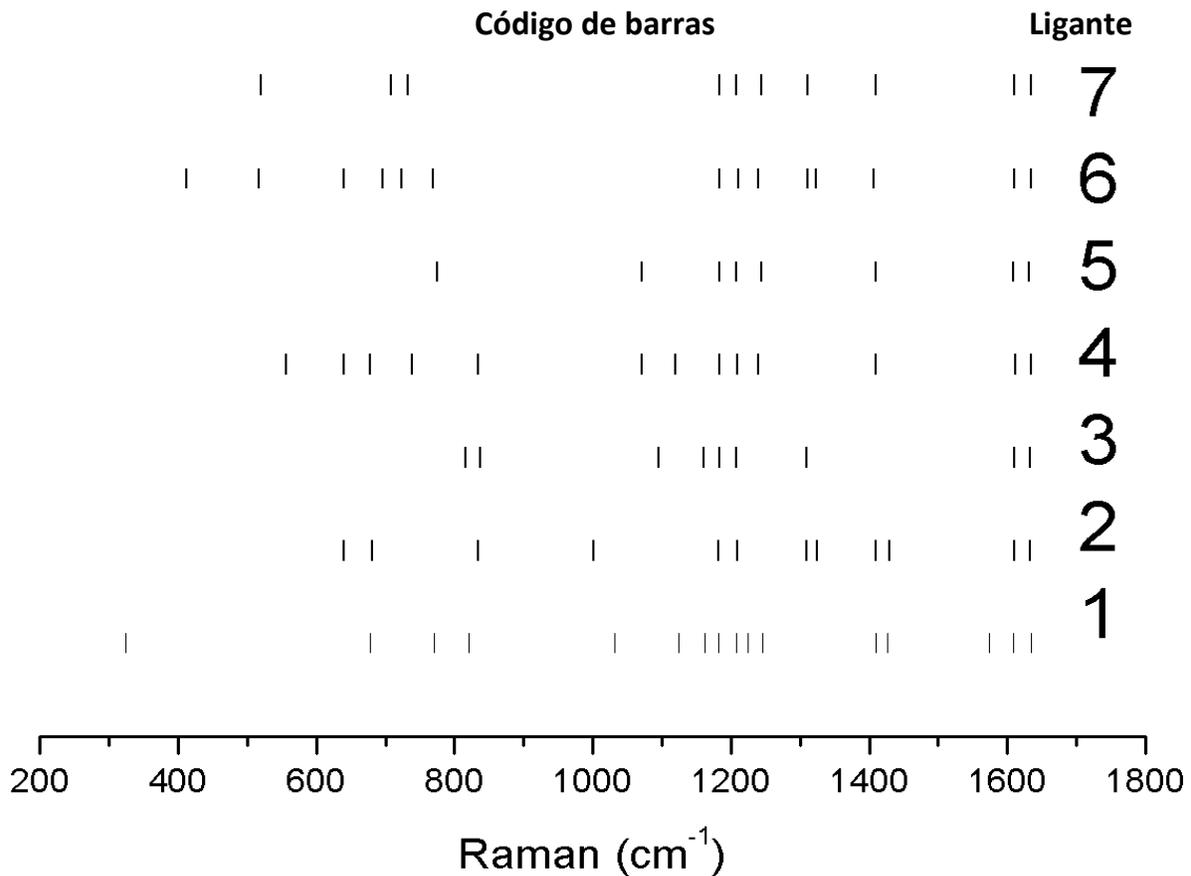


Gráfico 4.2. Códigos de barras de los ligantes sintetizados (1-7).

Se seleccionaron las señales obtenidas en el espectro Raman de intensidad mediana y grande en un intervalo de 200 a 1800 cm^{-1} ; para cada señal, en el valor máximo de pico, se asignó el valor de longitud de onda el cual se señaló con una marca (|) dicho procedimiento dio como resultado un patrón de señales que es único y diferente para cada ligante en particular, dicho patrón puede asemejarse a un código de barras, razón por la cual se dice que cada ligante cuenta con una “huella digital” espectroscópica con la cual es posible diferenciarlos, pero también cuentan con señales en común que podrían utilizarse como marcador para determinar la estructura general del ligante.

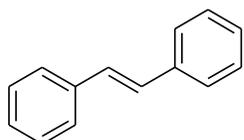
Adicionalmente, como ya se hizo hincapié, los ligantes cuentan en su estructura con un átomo de azufre el cual al ser afín a superficies metálicas permitiría a los ligantes ser detectados con mayor facilidad vía análisis SERS, por otro lado, la doble ligadura contenida en su estructura, permite la polimerización o copolimerización para la obtención de resinas, además de la relativa facilidad con la que son sintetizados estos

compuestos, permite afirmar que el análisis preliminar de los ligantes **1-7** vía espectroscopía Raman muestra que los ligantes son buenos candidatos para su posible aplicación como BCRs aunque futuros estudios, algunos de los cuales se mencionan en las perspectivas confirmarían esta posibilidad.

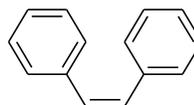
5.1 Síntesis de estilbenos

Existen dos formas isoméricas del 1,2-difeniletileno:

(E)-estilbeno (*trans*-estilbeno), el cual no está impedido estéricamente y el (Z)-estilbeno (*cis*-estilbeno), que está impedido estéricamente y es menos estable por lo que isomeriza fácilmente al isómero *trans* bajo la influencia de luz o calor.



trans-estilbeno



cis-estilbeno

Estas moléculas con estructura aparentemente sencilla han sido piedras angulares en el desarrollo de la fotoquímica molecular y fotofísica modernas; esto debido a sus propiedades de absorción y fluorescencia^[55].

158

La química y fotoquímica de los estilbenos ha sido investigada vastamente^[56] por varios años; la primera referencia que existe data de 1962 y fue sintetizado por Ketcham y colaboradores^[57] desde entonces se han probado varias rutas de síntesis para dichos compuestos; en la figura 5.1.1 se representan algunas de las reacciones más importantes para la síntesis de estilbenos.

[55] G. I. Likhtenshtein; *J. Am. Chem. Soc.* 9, 132, **2010**, 26, 9221.

[56] Ver por ejemplo: (a) D.H. Waldeck; *Chem. Rev.*, 91, **1991**, 415. (b) D.G. Whitten; *Acc. Chem. Res.*, 26, **1993**, 502. (c) V. Papper, G.I. Likhtenshtein; *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 140, **2001**, 39. (d) A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.O.T. Patrocínio, I. Murakami, Y. Neyde; *Coord. Chem. Rev.*, 251, **2007**, 255. (e) A.S. Polo, M.K. Itokazu, K.M. Frin, A.T. Patrocínio, I. Murakami, Y. Neyde; *Coord. Chem.Rev.*, 250, **2006**, 1669. (f) P. Gutlich, Y.Garcia, T. Woike; *Coord. Chem. Rev.*, 219, **2001**, 839.

[57] R. Ketcham, L. Martinelly, *J. Org. Chem.*, 27, **1962**, 466.

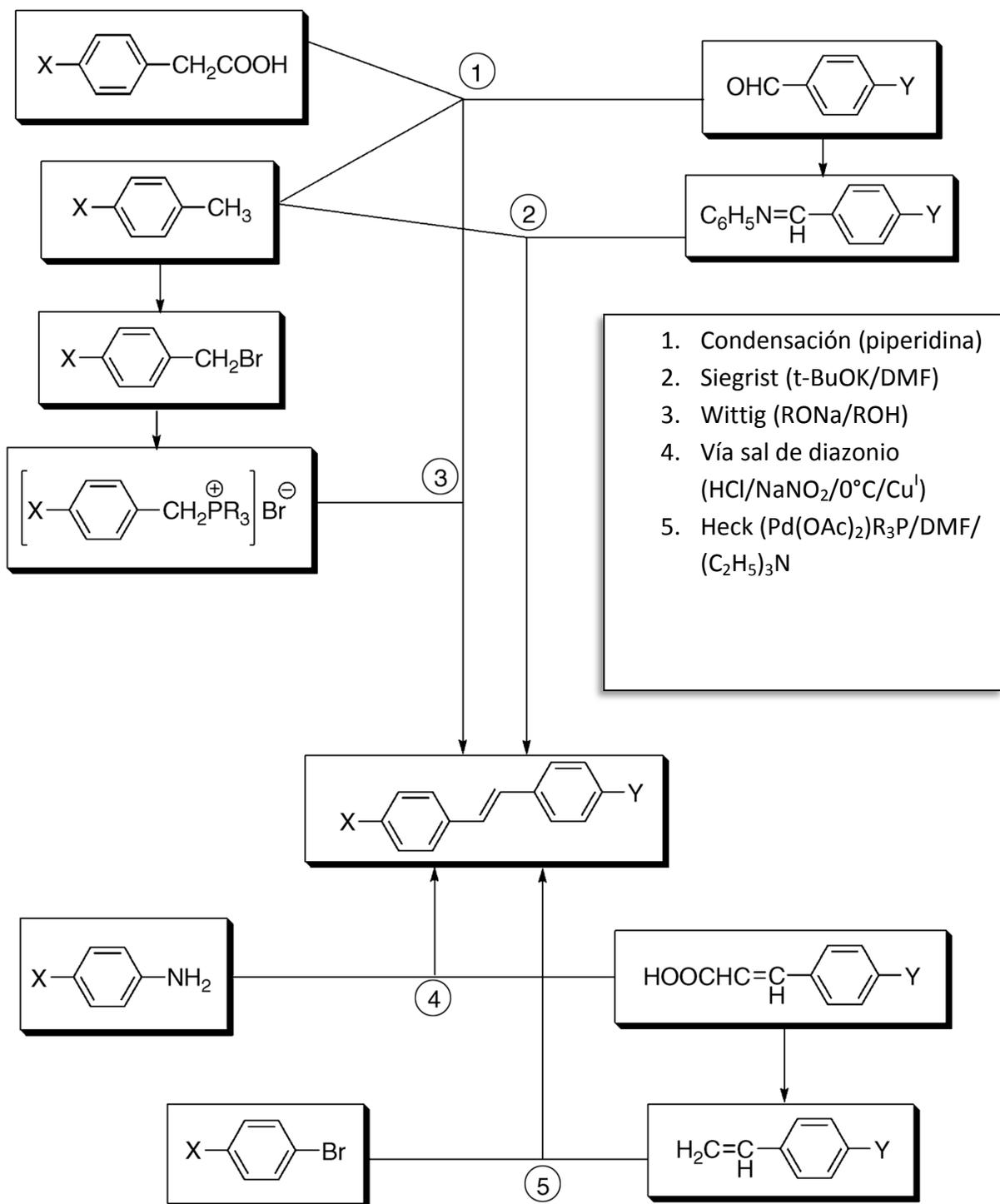


Figura 5.1.1. Algunos métodos de síntesis de estilbenos. Tomado de: G.I. Likhtenshtein, V. Papper, D. Pines, E. Pines; Photochemical and photophysical characterization of 4,40-substituted stilbenes: linear free energy, en *Recent Research Development in Photochemistry and Photobiology*, vol. 1 (ed. S.G. Pandalai), Transworld Research Network, Trivandrum, **1997**, India, pp. 205–250

5.2 Reacción de Heck y estilbenos

Uno de los métodos más sencillos e importantes para la síntesis de estilbenos es la reacción de Mizoroki-Heck que es la reacción de un haluro insaturado o triflato con un alqueno, una base y un catalizador a base de paladio, organometálico o de coordinación para formar un alqueno sustituido ^[58, 59].

Los estilbenos se encuentran también en la naturaleza, ejemplo de ello son el Pinosilvin, Piceatanol, Oxiresveratrol y Resveratrol, todos ellos se encuentran principalmente en plantas o frutos. En particular el Resveratrol o 3,5,4'-trihidroxi-*trans*-estilbeno es el estilbeno de mayor abundancia en la naturaleza y se encuentra especialmente en la cáscara de uva, cacahuates en hojas de té negro, té verde, etc. y las plantas lo utilizan como defensa por su acción antifúngica, pero además tiene propiedades antiinflamatorias^[60], antivirales^[61], anticancerígenas^[62], es auxiliar en el control de azúcar en sangre^[63] e incluso incrementa el tiempo de vida en ratones^[64], moscas de fruta^[65] y varios microorganismos^[66]. Las estructuras de estos estilbenos se pueden observar en la **Figura 5.2.1**.

[58] R.F. Heck, J.P. Nolley, Jr; *J. Org. Chem.*, 37, **1972**, 2320.

[59] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull.Chem. Soc. Jap.*, 44, **1971**, 581.

[60] N. Elmali, O. Baysal, A. Harma, I. Esenkaya, B. Mizrak; *J. Inflamm.* 30, **2007**, 1.

[61] (a) J.J. Docherty, J.S. Smith, M.M. Fu, T. Stoner, T. Booth; *Antivir. Res.* 61, **2004**, 19. (b) J.J. Docherty, T.J. Sweet, E. Bailey, S.A. Faith, T. Booth *Antivir. Res.* 72, **2006**, 171. (c) A.T. Palamara, L. Nencioni, K. Aquilano; *J. Infect Diseases*, 191, **2005**, 1719.

[62] (a) M. L. Jang, Cai, G.O. Udeani, K.V. Slowing, C.F. Thomas, C.W. Beecher, H.H. Fong, N.R. Farnsworth, A.D. Kinghorn, R.G. Mehta, R.C. Moon, J.M. Pezzuto; *Science* 275, **1997**, 218. (b) M. Athar, J.H. Back, X. Tang; *Toxicol. and Applied Pharmacol.* 224, **2007**, 274. (c) F. Levi, C. Pasche, F. Lucchini, R. Ghidoni, M. Ferraroni, C. La Vecchia; *Europ. J. Cancer Prev.*, 14, **2005**, 139.

[63] S. Sharma, M. Anjaneyulu, S.K. Kulkarni, K. Chopra; *Pharmacol* 76, **2006**, 69.

[64] J.A. Baur, K.J. Pearson, N.L. Price, *Nature* 444, **2006**, 337.

[65] D.R. Valenzano, E. Terzibasi, T. Genade, A. Cattaneo, L. Domenici, A. Cellerino; *Curr. Biol.*, 16, **2006**, 296.

[66] T.M. Bass, D. Weinkove, K. Houthoofd, D. Gems, L. Partridge, *Mech. Ageing and Develop.* 128, **2007**, 546.

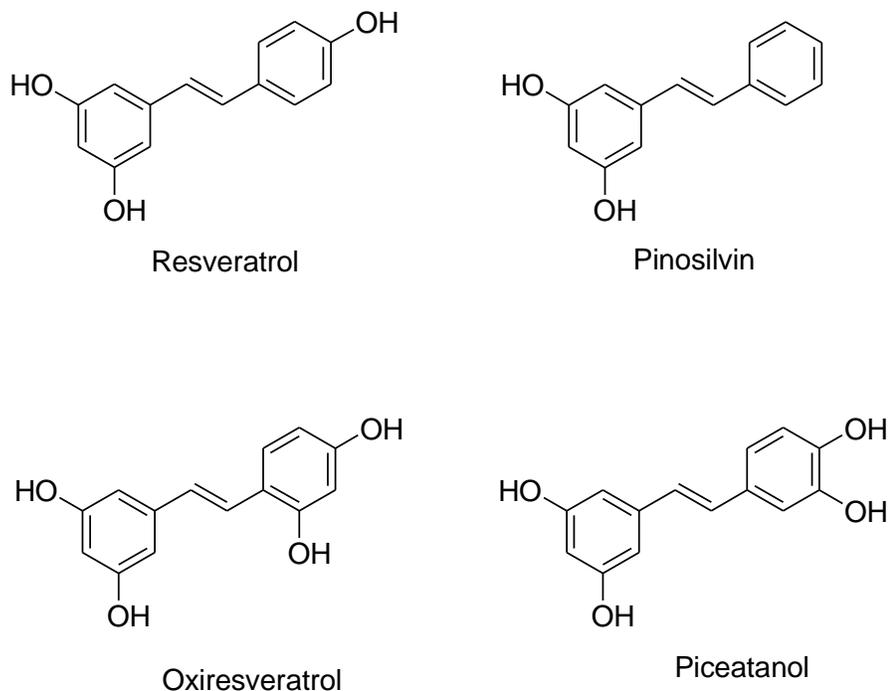
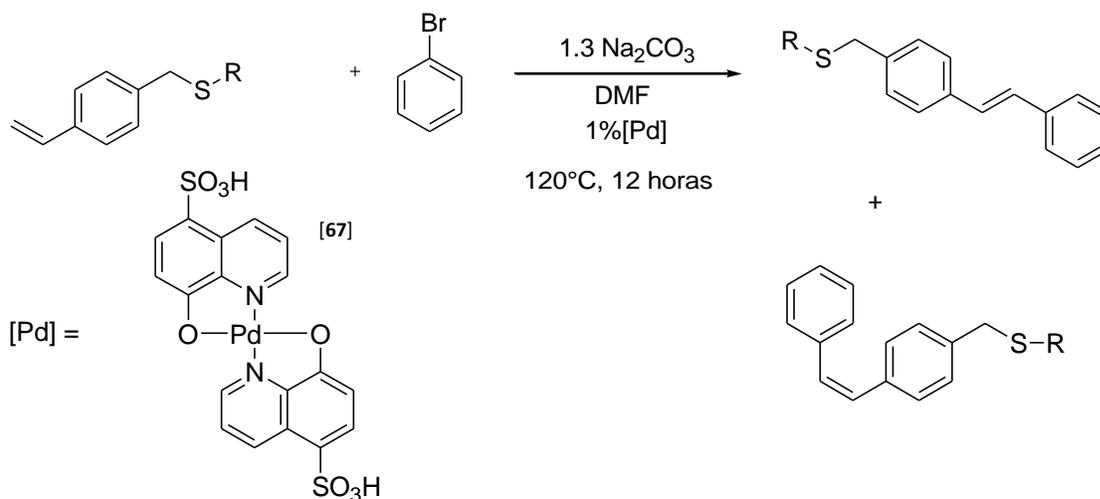


Figura 5.2.1. Estructuras de los estilbenos naturales: Resveratrol, Pinosilvin, Oxireveratrol y Piceatanol.

Debido a los resultados obtenidos previamente en este trabajo se aplicó la reacción de Heck para sintetizar diferentes estilbenos derivados de los ligantes sintetizados **1-9**. Se eligió el catalizador debido a que en reportes previos ^[67] del grupo de trabajo, es un catalizador eficiente y muy activo. La reacción llevada a cabo es la siguiente:



[67] P. Conelly-Espinosa, D. Morales-Morales; *Inorg. Chim. Acta* 363, 2010, 1311.

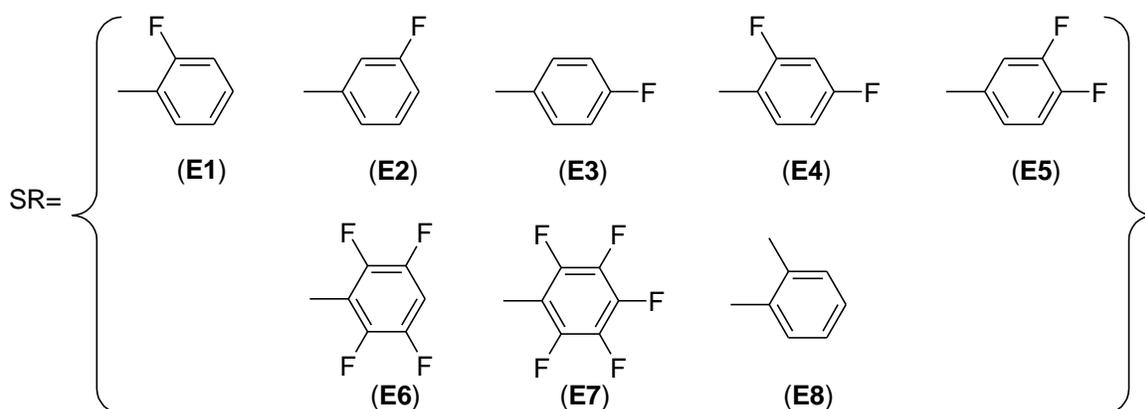
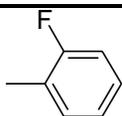
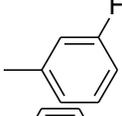
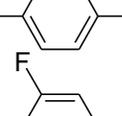
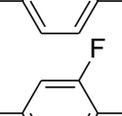
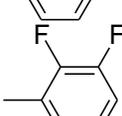
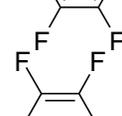
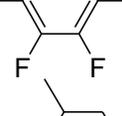
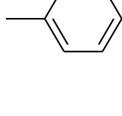


Figura 5.2.2. Síntesis de estilbenos derivados de los ligantes **1-9** a través de la reacción de Mizoroki-Heck

La reacción se monitoreó y cuantificó a través de CG-MS obteniendo rendimientos superiores al 70% en la mayoría de los casos mostrando selectividad hacia la formación del isómero *trans*. En la siguiente tabla se enlistan los rendimientos obtenidos así como el porcentaje de cada uno de los isómeros obtenidos.

Tabla 5.1. Rendimientos de diferentes estilbenos.

R	Rendimiento total (%)	Isómero <i>cis</i> (%)	Isómero <i>trans</i> (%)
	71.3	5	95
	70.6	6	94
	72.5	6	94
	74.2	2	98
	75.8	3	97
	78.4	-	>99
	79.5	-	>99
	69.9	4	96

Para apreciar de una forma más clara los porcentajes de conversión del isómero *cis* y el isómero *trans* se muestra el **Gráfico 5.1**.

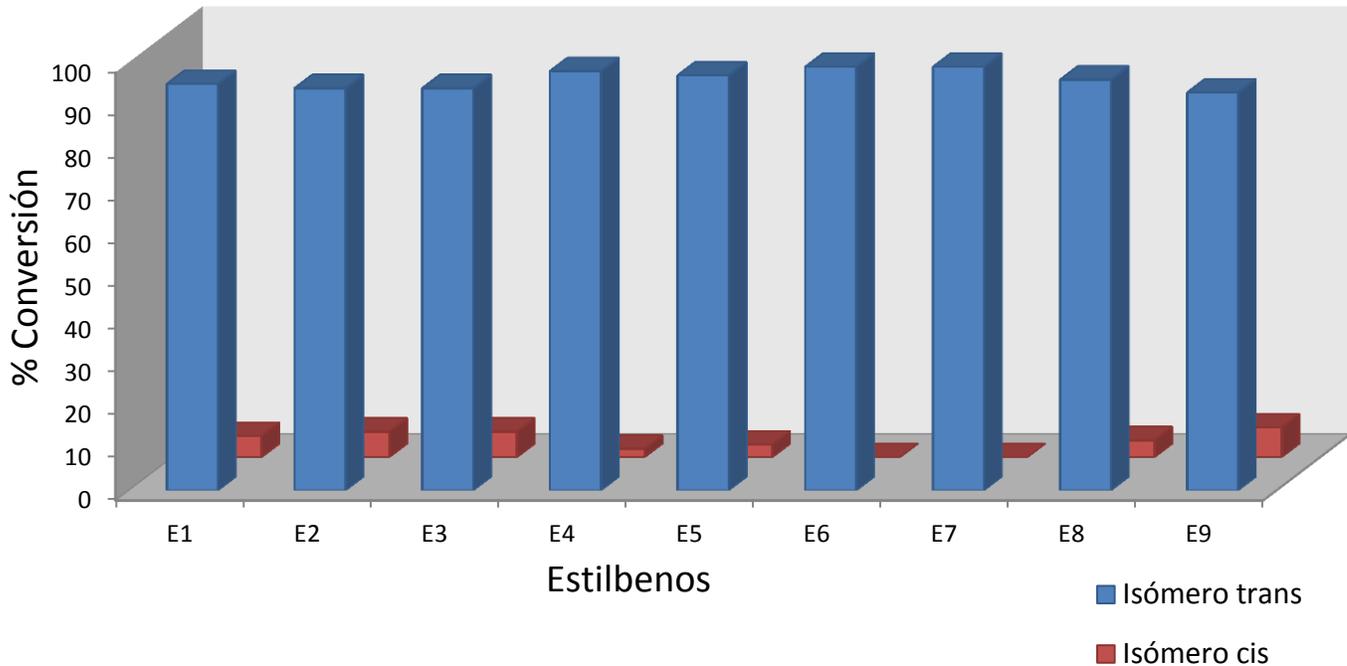


Gráfico 5.1. % de conversión* de isómero *cis* y *trans* para los diferentes estilbenos. * El % de conversión se calcula en base a bromo benceno residual.

La importancia de esta síntesis radica en que como ya se mencionó antes los estilbenos tienen gran interés en muchas áreas de la química y en particular los estilbenos sintetizados en este trabajo contienen en su estructura por un lado un anillo fluorado el cual, tiene la posibilidad de llevar a cabo la modulación electrónica fina, y por otro lado el anillo metilado del estilbeno E8 podría favorecer efectos inductivos dentro de la molécula, propiedades muy deseables en potenciales aplicaciones en óptica no lineal, por otro lado estos complejos pueden servir como ligantes en química inorgánica.

6.1 Evaluación catalítica

Las reacciones de acoplamiento asistidas por catalizadores organometálicos y de coordinación, son, hoy en día herramientas fundamentales y piedras angulares en la síntesis orgánica, dentro de estas, las de mayor importancia son los acoplamientos carbono-carbono, ya que son métodos muy comunes y accesibles aplicados tanto en la industria como en el laboratorio para formar este tipo de enlaces, que, de otra manera requerirían metodologías sintéticas muy complicadas, derivatizaciones o protecciones especiales, así como diversos cuidados. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de los 9 compuestos de Pd(II) obtenidos (**10-17**) (ver capítulo 2) en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Los ocho compuestos fueron probados de manera independiente y su actividad fue evaluada bajo calentamiento térmico clásico; se realizaron varios experimentos para encontrar las condiciones óptimas de reacción, se evaluó la influencia de la base y la influencia de diferentes sustratos derivados de bromobenceno *p*-sustituídos. Las metodologías y los resultados se discuten a continuación.

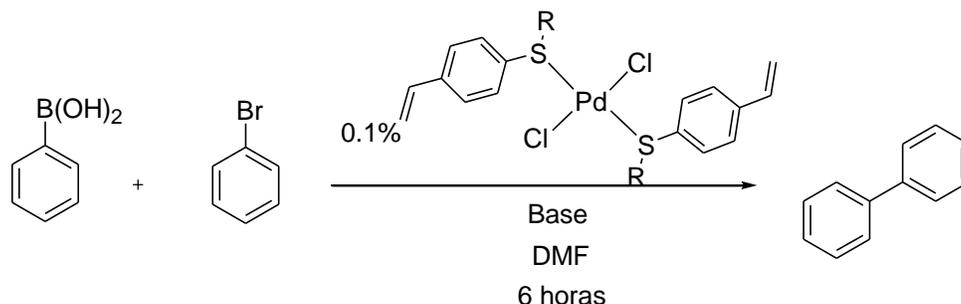


Figura 6.1.1. Protocolo de la reacción catalítica de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura con bromobenceno como sustrato.

6.2 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

La reacción realizada se ilustra en la **Figura 6.1.1**. La reacción se llevó a cabo en sistemas cerrados en tubos de vidrio Schlenk debidamente sellados y bajo agitación magnética en un baño de aceite de silicona a la temperatura deseada; una vez terminado el tiempo de calentamiento, se detiene la agitación y se dejan reposar hasta alcanzar la temperatura ambiente; se abren y se diluyen con un poco de CH_2Cl_2 ; después se toma una alícuota de 0.5 mL de la fracción orgánica de la mezcla de reacción, se filtra para retirar cualquier resto sólido y se diluye con acetona hasta alcanzar un volumen de 1.5 mL. Esta mezcla se inyecta a un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, se

determina el porcentaje de conversión del halogenuro de benceno por análisis cuantitativo en base al halogenuro de benceno residual de la siguiente forma:

$$\%C = 100 \times \frac{AB}{AX + AB}$$

Donde %C = por ciento de conversión del sustrato

AB = área del pico correspondiente a bifenilo

AX = área del pico correspondiente a bromobenceno

6.3 Condiciones óptimas de síntesis

Se evaluaron las condiciones óptimas de síntesis tales como temperatura de reacción, sustrato, y base; el tiempo de reacción no se evaluó debido a que a 6 horas los resultados fueron óptimos.

6.4 Condiciones óptimas de síntesis. Mejor Catalizador.

Se evaluó la serie de complejos como potenciales catalizadores en la reacción de Suzuki-Miyaura, bajo las condiciones que se ilustran en la **Figura 6.4.1**. En la Tabla 6.1. se muestran los resultados de dicha evaluación catalítica

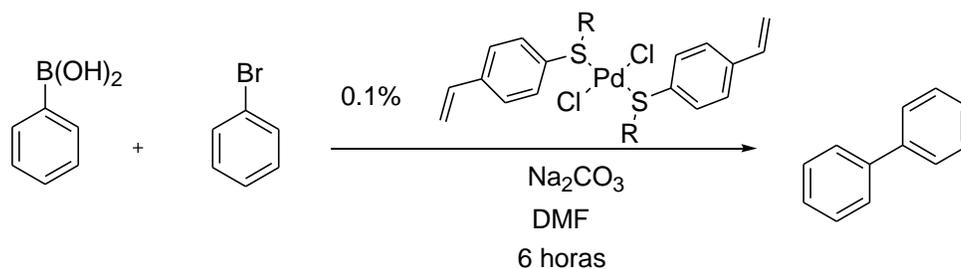
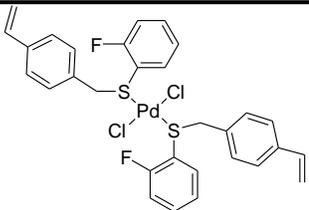
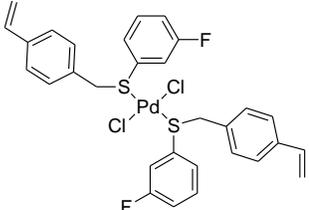
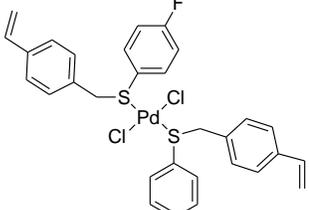
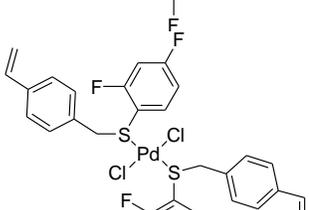
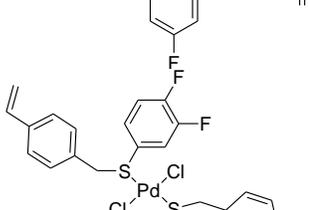
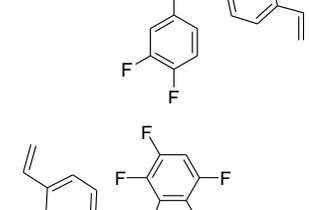
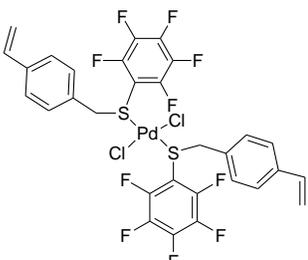
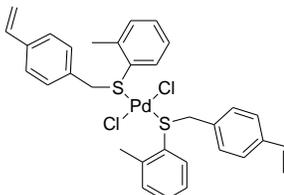


Figura 6.4.1. Condiciones de reacción para la evaluación catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura

Tabla 6.1. Resultados de la evaluación catalítica en la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura para los diferentes catalizadores **10-18**. *Porcentajes de conversión obtenidos por CG-MS son por duplicado y están en base a bomobenceno residual.

Número	Catalizador	% Conversión*
9		53.2
10		69.9
11		60.4
12		44.0
13		57.4
14		52.3

15		49.2
16		40.4

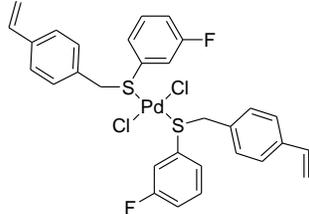
La **Tabla 6.1**. Muestra los resultados de la catálisis, en ella se observa que el catalizador **11** es el que presenta mayor porcentaje de conversión; cabe resaltar que sus análogos monofluorados (**9** y **11**) presentan también elevados porcentajes de conversión mientras que **16** presenta los menores porcentajes de conversión; esto muy probablemente debido a que la modulación electrónica que confiere un solo flúor en el anillo favorece el desarrollo óptimo del ciclo catalítico.

168

6.5 Condiciones óptimas de síntesis. Mejor Sustrato.

Una vez elegido el mejor catalizador se llevó a cabo la evaluación catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura, esta vez variando el sustrato bromobenceno vs iodobenceno en la **Tabla 6.2**. Se muestran los resultados.

Tabla 6.2. Porcentajes de conversión para el catalizador **10** [$\text{PdCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_4-1-(\text{CH}=\text{CH}_2)-4-(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4-3-\text{F}))_2\}$] en la reacción de Suzuki-Miyaura con diferentes sustratos.

Catalizador	% conversión Bromobenceno*	% conversión Iodobenceno*
	69.9	55.2

Como se observa en la **Tabla 6.2.** a pesar de que el enlace C-I en el iodobenceno es más fácil de activar que el enlace C-Br, para bromobenceno se muestra un mayor porcentaje de conversión, hecho que se atribuye a que en el seno de la reacción se observa una mezcla de productos de acoplamiento como se discutirá más adelante.

6.6 Condiciones óptimas de síntesis. Mejor Base.

Una vez encontrado el catalizador y el sustrato adecuados para la evaluación catalítica se evaluó el efecto de la base en el rendimiento de la reacción; para esto se seleccionaron diferentes carbonatos del grupo 1 y 2 de la tabla periódica los cuales son: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 , MgCO_3 y SrCO_3 . En la Tabla 6.3. se encuentran los resultados de dicha evaluación catalítica.

Tabla 6.3. Porcentajes de conversión utilizando diferentes bases inorgánicas

Catión	% conversión	Radio iónico (pm) ^[68]
Li	58.6	60
Mg	30.0	65
Na	69.9	95
Sr	17.0	113
K	64.9	133
Rb	48.1	148
Cs	52.6	169

En la **Tabla 6.3** se observa que las mejores bases son los carbonatos de sodio y potasio predominando ligeramente el carbonato de sodio; se intentó relacionar los porcentajes de conversión con el radio iónico del catión no encontrando una relación con el desempeño del catalizador.

Ya encontradas las condiciones óptimas de tiempo, temperatura, sustrato y base, se eligió entonces utilizar bromobencenos *para* sustituidos (R), con diferente naturaleza electrónica para evaluar también su porcentaje de conversión utilizando como catalizador **10** (**Figura 6.6.1**) en la **Tabla 6.4.** se muestran los resultados de dicha evaluación.

[68] Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon, General Chemistry, Houghton Mifflin Company, New York, octava edición, 2002 p. 339.

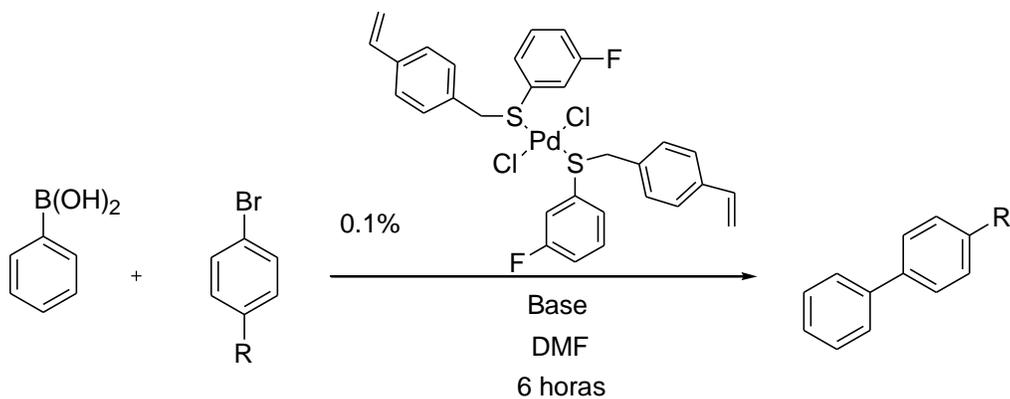
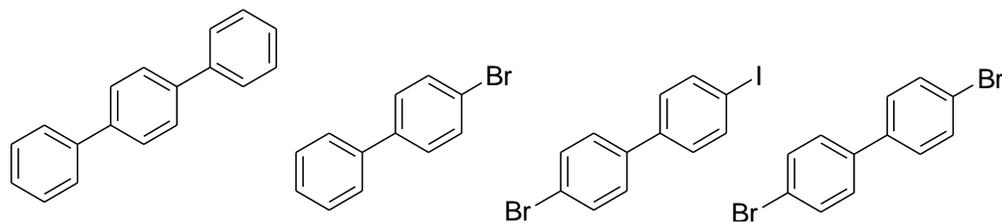


Figura 6.6.1. Protocolo de la reacción catalítica tipo Suzuki-Miyaura utilizando bromobencenos *para*-sustituídos

Para el sustrato *para* bromoiodo benceno se identificaron mediante CG-MS diferentes acoplamientos en menor porcentaje; se reporta el porcentaje total conversión de todos los acoplamientos; los otros productos de la reacción se enlistan a continuación:



Los resultados revelan que existe una relación casi lineal entre el porcentaje de conversión y el parámetro de Hammet (σ) del *p*-sustituyente^[69] en función de la intensidad con la que se labiliza el enlace Br-Ph por efecto inductivo del sustituyente. El gráfico 6.1. muestra el porcentaje de conversión en función del parámetro de Hammet.

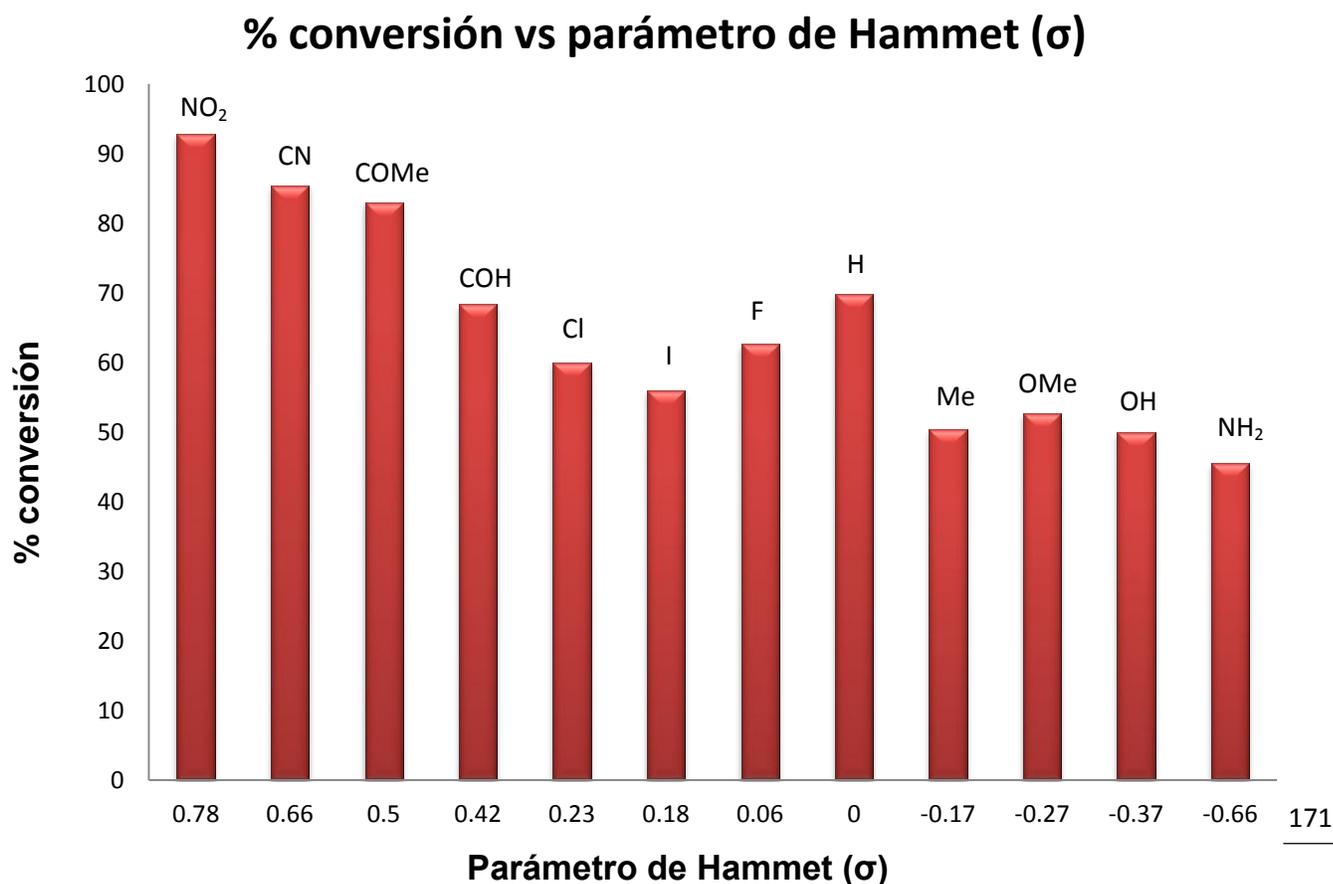


Gráfico 6.1. % conversión de bromobenzenos *p*-sustituídos en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura empleando el catalizador **11** vs el parámetro de Hammett del sustituyente del bromobenceno.

El efecto que se observa da una tendencia prácticamente lineal conforme aumenta el parámetro de Hammett del sustituyente en la posición *para* del bromobenceno; este efecto es el esperado debido a que el mecanismo de la reacción indica que se favorece la reacción de adición oxidativa mientras más débil sea el enlace Br-Ph. Las anomalías de esta tendencia las presentan los sustituyentes en la posición *para* H y F.

Por un lado sistema presenta buenos rendimientos, menores tiempos de reacción en comparación con otros sistemas sintetizados en el grupo de trabajo ^[70] aunque cabe destacar que las temperaturas en todos los casos son altas.

[69] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev* **1991**, 91, 165.

[70] (a) J. Fierro, Tesis de Maestría, UNAM, **2007**. (b) A. Olivos, Tesis de licenciatura, UNAM, **2006**. (c) F. Pichal, Tesis de licenciatura, UNAM, **2009**

Conclusiones

Se realizó de manera exitosa la síntesis y caracterización de ligantes tioéter del tipo $[C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)]$ con una metodología sencilla y altos rendimientos.

Al evaluar la reactividad de estos ligantes frente a sales de paladio se tiene que se pueden obtener compuestos de coordinación del tipo $[PdCl_2\{C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SR)\}]$ con rendimientos de moderados a altos.

Se evaluó la actividad catalítica de dichos compuestos de coordinación en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura para la síntesis de bifenilos, encontrando que el complejo $[PdCl_2\{(C_6H_4-1-(CH=CH_2)-4-(CH_2SC_6H_4-3-F)\}]$ es el más eficiente, mostrando una actividad catalítica de moderada a muy buena dependiendo del sustituyente en la posición *para* del sustrato, observándose que entre más electroatractor sea el sustituyente, los porcentajes de conversión son más altos, esto, corroborándolo contra el parámetro de Hammett. Comparando estos resultados con los obtenidos en el grupo de trabajo se observa que los rendimientos obtenidos son mejores y los tiempos de reacción son menores pero la temperatura es alta.

Adicionalmente se obtuvieron, con rendimientos de moderados a altos derivados estilbénicos de los ligantes seleccionados vía reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck catalizadas por un complejo de Pd(II) previamente reportado por el grupo de investigación.

El estudio realizado de las señales más intensas encontradas en la espectroscopia Raman revela que los ligantes sintetizados en este trabajo pueden ser aplicados eficientemente como BCRs.

Perspectivas

Se realizaron pruebas preliminares de polimerización del ligante **[(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F)]** (figura 8.1) utilizando la técnica de polimerización por radicales libres empleando AIBN como iniciador obteniendo porcentajes de conversión mayores al 70%, desafortunadamente el tiempo no permitió caracterizarlo completamente por lo que como perspectivas se plantean la polimerización y caracterización de los ligantes **1-9**, adicionalmente, una vez encontradas las condiciones óptimas de reacción se pretende polimerizar de la misma forma los complejos obtenidos en este trabajo **10-18** para así probarlos como catalizadores en fase heterogénea soportados en el polímero lo cual sería ideal en términos sobre todo de química sustentable ya que se podría reutilizar los catalizadores toda vez que están soportados.

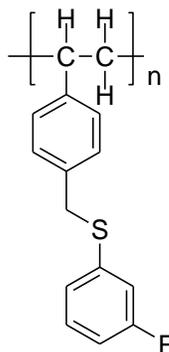


Figura 8.1. Estructura probable del polímero del ligante **[(C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-3-F)]**.

Por otro lado se pretende soportar los ligantes que fueron analizados para su aplicación como BCRs (**1-7**) en complejos de oro para que su desempeño sea más favorable.

8.1 Experimental

El objetivo de este capítulo es realizar una descripción detallada de los procedimientos experimentales y reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos así como en los procedimientos catalítico, al tiempo que, se describirán las especificaciones técnicas de los reactivos e instrumentación empleados.

8.1.1 Consideraciones generales

Todos los procedimientos experimentales se llevaron a cabo en atmosfera abierta debido a que todos los productos son estables al aire.

Tanto las reacciones de síntesis de compuestos como las reacciones de catálisis bajo calentamiento térmico se llevaron a cabo en material de vidrio Pyrex secados previamente en estufa, la agitación se llevó a cabo con barras de agitación magnética con recubrimiento de teflón.

Todos los disolventes (N-N' dimetilformamida, diclorometano, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, hexano, metanol) de grado analítico fueron adquiridos de J. T. Baker y usados sin previa purificación. Los disolventes tolueno y tetrahidrofurano fueron secados utilizando Na/benzofenona y se destilaron previamente a su uso. Los siguientes reactivos químicos fueron obtenidos de Aldrich Chemicals Co. siendo utilizados como fueron recibidos: todos los aril tioles (HSR), 4- cloro vinilbencilo, hidruro de sodio, Celita®, cloroformo-d₁, DMSO-d₆, bromobenzenos *p*-sustituídos, ácido fenilborónico, carbonatos de Na, Li, K, Mg, Cs, Sr, Rb, Na₂SO₄ anhidro; el PdCl₂ fue adquirido de Pressure Chemical Co.

Para seguir el curso de las reacciones se utilizó la técnica de cromatografía de capa fina con cromatofolios de gel de sílice Macherey-Nagel Alugram Xtra Sil G/UV₂₅₄. Para revelar las cromatoplacas se utilizaron etanol/ K₂MnO₄ o luz UV.

8.1.2 Instrumentación.

Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo de capilar Barnstead Electrothermal 9300 Series y los valores se presentan sin corrección. El análisis elemental se determinó en un equipo Fisons EA1108.

Los espectros de IR se midieron en un equipo FT-IR Bruker alpha-P en estado sólido a temperatura ambiente sin preparación previa el cual cuenta con una ventana de KBr y un detector DTGS.

Los espectros de masas fueron obtenidos en espectrómetro Jeol JMS-SX102A en voltaje de 10kV; utilizándose una matriz de alcohol p-nitrobencílico (NOBA) por las técnicas de impacto electrónico (IE) y bombardeo de átomos rápidos para iones positivos (FAB⁺, por sus siglas en inglés) (Xenon a 3eV), respectivamente.

Los espectros de Raman se obtuvieron en un equipo Thermo Nicolet ALMEGA XR Dispersive Raman utilizando un láser clase B de O/P 300 mw con una longitud de onda de 633 nm con un microscopio con amplificación de 50X en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

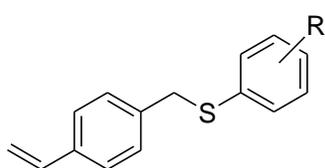
Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal fueron adquiridos a 291 K utilizando un equipo Bruker Smart Apex CCD, usando radiación MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), el detector se colocó a 4.837 cm del cristal. Los datos fueron colectados con un barrido tipo omega e integrados con el programa SAINT, incluido en el paquete Bruker SHELXTL. La resolución de las estructuras se llevó a cabo por el método de Patterson utilizando el programa SHELXS-97 y el refinamiento de las estructuras se realizó utilizando el método de mínimos cuadrados sobre F2 con SHELXL.

El análisis cuantitativo de los productos obtenidos de los experimentos de catálisis se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de gases, en un equipo Agilent 6890N acoplado mediante una columna capilar de 30 metros DB-IMS a un espectrómetro de masas Agilent 5973, con un detector selectivo de masas.

Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando espectrómetros Bruker Avance y Jeol GX300 Eclipse a 300 MHz para ¹H, 75 MHz para ¹³C a 20°C, en el caso de ¹⁹F se utilizó un espectrómetro Varian Unity a 282.2 MHz

Los desplazamientos químicos δ se reportan en ppm, usando como referencia interna TMS o la señal residual no deuterada del disolvente utilizado. La multiplicidad de las señales se abrevia como sigue: simple, s; doble, d; doble de dobles, dd; doble de doble de dobles, ddd; triple, t; triple de dobles, td; cuádruple, c; quintuple, q; séxtuple, sext; séptuple, sept y múltiple, m.

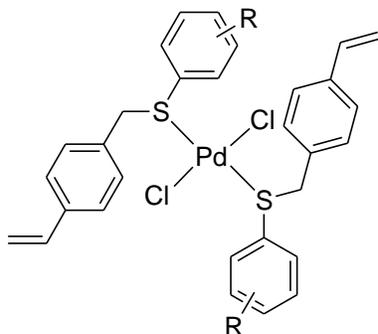
8.1.3 Síntesis de ligantes [C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SR)] (1-9)



De manera representativa se esbozará la síntesis del ligante C₆H₄-1-(CH=CH₂)-4-(CH₂SC₆H₄-4-F) a continuación; a una suspensión de hidruro de sodio NaH (0.3 mg, 12.2 mmol) bajo agitación y a temperatura ambiente en 100 mL de THF recién destilado, se agregaron gota a gota 0.43 mL (4.09 mmol) de 4-fluoro tiofenol; la mezcla de reacción se dejó bajo agitación por 15 minutos. Al cabo de ese tiempo, a esta mezcla se agregaron lentamente 0.57 mL (4.09 mmol) de 4-cloro vinilbencilo. La mezcla de reacción se dejó bajo agitación por 5 horas. Al cabo de ese tiempo se vierte la mezcla de reacción

en un embudo de separación de 250 mL se agregan CH_2Cl_2 y agua destilada, se realiza la extracción, se separa la fracción orgánica y se desecha la fracción acuosa. Una vez separado el producto se pasa por una columna de Celita®/ NaSO_4 anhidro para eliminar cualquier residuo sólido y a su vez cualquier traza de agua. La disolución resultante es concentrada al vacío con un rotavapor. Rendimiento 98%.

8.1.4 Síntesis de los compuestos [PdCl_2 (C_6H_4 -1-($\text{CH}=\text{CH}_2$)-4-(CH_2SR))] (10-18)

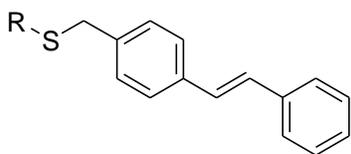


De manera representativa se esbozará la síntesis de [PdCl_2 (C_6H_4 -1-($\text{CH}=\text{CH}_2$)-4-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4$ -4-H))] a continuación; a una suspensión de PdCl_2 (68 mg, 0.383mmol) en 60 mL de tolueno recién destilado, se agrega Na_2CO_3 (89.56 mg, 0.845 mmol) y se deja reaccionar por 15 minutos, transcurrido este tiempo se agrega gota a gota una disolución de 187.15 mg (0.766 mmoles) del ligante C_6H_4 -1-($\text{CH}=\text{CH}_2$)-4-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4$ -4-H) en 10 mL de tolueno, la reacción procede por 5 horas más. La mezcla de reacción adquiere un color café intenso y posteriormente se hace pasar por una columna empacada con Celita® la disolución amarilla/naranja resultante se concentra con un rotavapor; posteriormente se disuelve en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 y se precipita con hexano o pentano. Rendimiento 75%.

176

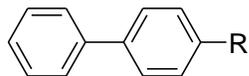
8.1.5 Procedimiento para la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck

De manera representativa se planteará la manera en la que se realizó la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck.



En un reactor de vidrio (tubo Schlenk) se agregan 61.68 mg (0.582 mmol) de carbonato de sodio, 142.20 mg (0.582 mmol) de (C_6H_4 -1-($\text{CH}=\text{CH}_2$)-4-($\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4$ -4-H), 38.95 μL (0.58 mmol) de bromobenceno, 5 mL de DMF, 3 mg (5.40 μmol) del catalizador y una pequeña barra magnética, en seguida, se cierra el tubo herméticamente, cuidándose de no dejar residuos sólidos en las paredes del tubo y por encima de la altura del disolvente. Después el tubo es sumergido en un baño de aceite con agitación magnética a 130°C . Al cabo de 15 horas, el tubo es retirado del baño de aceite y se espera a que alcance la temperatura ambiente; en seguida se toma una alícuota de 1 mL del seno de la mezcla de reacción se filtra eliminando el sólido y la disolución resultante es diluida a 1.5 mL con acetona y 1 μL se analiza por CG- EM.

8.1.6 Procedimiento para la evaluación catalítica C-C tipo Suzuki-Miyaura



De manera representativa se planteará la manera en la que se realizó la evaluación catalítica C-C tipo Suzui-Miyaura. En un reactor de vidrio se agregan 929 mg (8.77 mmol) de carbonato de sodio, 714 mg (5.85 mmol) de ácido fenil borónico, 0.47 mL (4.50 mmol) de bromobenceno, 5 mL de DMF, 3 mg (4.50 μ mol) del catalizador y una pequeña barra magnética, en seguida, se cierra el tubo herméticamente, cuidándose de no dejar residuos sólidos en las paredes del tubo y por encima de la altura del disolvente. Después el tubo es sumergido en un baño de aceite con agitación magnética a 120°C. Al cabo de 4 horas, el tubo es retirado del baño de aceite y se espera a que alcance la temperatura ambiente; en seguida se toma una alícuota de 1 mL del seno de la mezcla de reacción se filtra eliminando el sólido y la disolución resultante es diluida a 1.5 mL con acetona y 1 μ L se analiza por CG- EM.

Complejo 9

Identification code	241MMD10	
Project Title	PCV2.2PdCIB	
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₂ F ₂ Pd S ₂	
Formula weight	665.93	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.4847(9) Å	α = 90°
	b = 8.1240(7) Å	β = 98.6230(10)°
	c = 17.2433(16) Å	γ = 90°
Volume	1452.1(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.523 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.998 mm ⁻¹	
F(000)	672	
Crystal size / colour / shape	0.26 x 0.26 x 0.13 mm / Yellow / Prism	
Theta range for data collection	1.96 to 25.34°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	11526	
Independent reflections	2652 [R(int) = 0.0324]	
Completeness to theta = 25.34°	100.0 %	

Measurement device	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector 01-67
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9216 and 0.7378
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2652 / 231 / 243
Goodness-of-fit on F^2	0.973
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0807
R indices (all data)	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0836
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.207 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **PCV2.2PdClB**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	10000	0	0	55(1)
Cl(1)	11725(1)	1769(1)	175(1)	73(1)
S(1)	8944(1)	1206(1)	939(1)	63(1)
C(1)	7643(2)	2190(3)	340(2)	59(1)
C(2)	7951(9)	3410(19)	-217(10)	59(2)
C(3)	7009(8)	4137(15)	-711(8)	67(2)
C(4)	5745(8)	3717(13)	-681(6)	69(2)
C(5)	5399(9)	2617(16)	-155(7)	72(2)
C(6)	6433(13)	1900(20)	341(10)	71(2)

C(2A)	6381(13)	1710(20)	518(9)	69(2)
C(3A)	5310(10)	2313(16)	84(6)	75(2)
C(4A)	5432(6)	3395(14)	-509(6)	70(2)
C(5A)	6589(8)	3897(14)	-689(7)	67(2)
C(6A)	7666(9)	3160(19)	-239(10)	63(2)
F(1)	8928(4)	3745(5)	-353(3)	93(2)
F(1A)	6207(4)	765(7)	976(3)	110(2)
C(7)	9830(3)	2964(4)	1420(2)	72(1)
C(8)	8964(3)	4000(4)	1831(2)	64(1)
C(9)	8530(3)	5484(4)	1519(2)	71(1)
C(10)	7680(3)	6414(4)	1867(2)	78(1)
C(12)	7712(4)	4438(5)	2869(2)	83(1)
C(13)	8551(3)	3504(4)	2522(2)	78(1)
C(11)	7239(3)	5893(5)	2536(2)	78(1)
C(14)	6430(50)	6550(80)	3080(20)	94(3)
C(15)	5480(30)	7340(70)	3060(30)	109(6)
C(14A)	6257(7)	6836(13)	2885(4)	105(2)
C(15A)	5671(8)	8056(13)	2655(6)	136(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **PCV2.2PdClB**.

Pd(1)-Cl(1)	2.2944(7)	C(2A)-C(3A)	1.346(12)
Pd(1)-Cl(1)#1	2.2944(7)	C(3A)-C(4A)	1.369(8)
Pd(1)-S(1)	2.3122(7)	C(4A)-C(5A)	1.360(9)
Pd(1)-S(1)#1	2.3123(7)	C(5A)-C(6A)	1.405(12)
S(1)-C(1)	1.773(3)	C(7)-C(8)	1.493(4)
S(1)-C(7)	1.832(3)	C(8)-C(9)	1.370(4)
C(1)-C(6A)	1.276(14)	C(8)-C(13)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.291(14)	C(9)-C(10)	1.372(4)
C(1)-C(2)	1.449(13)	C(10)-C(11)	1.373(5)
C(1)-C(2A)	1.457(13)	C(12)-C(13)	1.366(5)
C(2)-F(1)	1.119(11)	C(12)-C(11)	1.374(5)
C(2)-C(3)	1.340(12)	C(11)-C(14)	1.456(18)
C(3)-C(4)	1.377(7)	C(11)-C(14A)	1.482(6)
C(4)-C(5)	1.361(9)	C(14)-C(15)	1.180(19)
C(5)-C(6)	1.402(12)	C(14A)-C(15A)	1.202(7)
C(2A)-F(1A)	1.134(11)		
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	180.00(2)	Cl(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	95.34(3)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)	95.34(3)	S(1)-Pd(1)-S(1)#1	180.0
Cl(1)#1-Pd(1)-S(1)	84.66(3)	C(1)-S(1)-C(7)	101.85(13)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1	84.66(3)	C(1)-S(1)-Pd(1)	100.98(9)

C(7)-S(1)-Pd(1)	112.55(10)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	119.1(8)
C(6A)-C(1)-C(6)	104.3(8)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	123.4(5)
C(6A)-C(1)-C(2)	13.2(8)	C(4A)-C(5A)-C(6A)	114.6(8)
C(6)-C(1)-C(2)	116.2(5)	C(1)-C(6A)-C(5A)	126.0(8)
C(6A)-C(1)-C(2A)	117.1(5)	C(8)-C(7)-S(1)	110.6(2)
C(6)-C(1)-C(2A)	13.1(9)	C(9)-C(8)-C(13)	117.7(3)
C(2)-C(1)-C(2A)	128.5(8)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(3)
C(6A)-C(1)-S(1)	129.2(5)	C(13)-C(8)-C(7)	122.3(3)
C(6)-C(1)-S(1)	126.0(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.9(3)
C(2)-C(1)-S(1)	117.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)	121.3(3)
C(2A)-C(1)-S(1)	113.6(5)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(3)
F(1)-C(2)-C(3)	111.7(10)	C(12)-C(13)-C(8)	121.3(3)
F(1)-C(2)-C(1)	127.4(10)	C(10)-C(11)-C(12)	118.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(7)	C(10)-C(11)-C(14)	137(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(8)	C(12)-C(11)-C(14)	105(2)
C(5)-C(4)-C(3)	122.8(6)	C(10)-C(11)-C(14A)	121.6(5)
C(4)-C(5)-C(6)	114.9(8)	C(12)-C(11)-C(14A)	120.3(5)
C(1)-C(6)-C(5)	126.5(8)	C(14)-C(11)-C(14A)	16.7(18)
F(1A)-C(2A)-C(3A)	115.2(10)	C(15)-C(14)-C(11)	138(4)
F(1A)-C(2A)-C(1)	125.1(10)	C(15A)-C(14A)-C(11)	130.1(7)
C(3A)-C(2A)-C(1)	119.6(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2,-y,-z$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **PCV2.2PdClB**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd(1)	46(1)	55(1)	63(1)	3(1)	8(1)	6(1)
Cl(1)	58(1)	72(1)	90(1)	-8(1)	18(1)	-9(1)
S(1)	56(1)	66(1)	67(1)	0(1)	11(1)	8(1)
C(1)	49(1)	55(2)	74(2)	-11(1)	7(1)	2(1)
C(2)	37(4)	57(4)	78(3)	-10(3)	-1(3)	-13(3)
C(3)	43(4)	65(4)	86(3)	-4(3)	-6(4)	-14(4)
C(4)	42(4)	71(4)	90(4)	-4(3)	1(4)	-12(4)
C(5)	49(3)	76(5)	92(5)	-1(4)	14(3)	-9(3)
C(6)	58(3)	68(4)	90(5)	-2(3)	21(3)	-3(3)
C(2A)	53(3)	67(4)	90(5)	-4(3)	21(3)	-4(3)
C(3A)	50(3)	80(5)	97(5)	-4(4)	16(3)	-6(3)
C(4A)	36(3)	79(5)	93(5)	-8(3)	5(3)	-4(4)
C(5A)	40(4)	73(4)	83(3)	-3(3)	-1(4)	-10(4)
C(6A)	40(3)	67(5)	80(3)	-7(3)	3(4)	-8(4)
F(1)	68(3)	98(3)	114(3)	31(2)	19(2)	7(2)
F(1A)	69(3)	120(4)	150(4)	10(3)	46(3)	-9(2)
C(7)	55(2)	84(2)	73(2)	-14(2)	-3(1)	8(2)
C(8)	51(2)	73(2)	62(2)	-11(2)	-4(1)	4(1)

C(9)	66(2)	77(2)	65(2)	-4(2)	-1(2)	2(2)
C(10)	75(2)	69(2)	83(2)	-11(2)	-15(2)	10(2)
C(12)	83(2)	95(2)	73(2)	-10(2)	15(2)	0(2)
C(13)	85(2)	80(2)	68(2)	0(2)	6(2)	13(2)
C(11)	58(2)	89(2)	83(2)	-30(2)	-3(2)	2(2)
C(14)	75(6)	112(7)	90(6)	-34(6)	-6(5)	22(6)
C(15)	90(9)	130(12)	102(12)	-46(10)	-1(9)	37(9)
C(14A)	79(3)	122(4)	106(4)	-41(3)	-8(3)	26(3)
C(15A)	129(5)	150(6)	118(5)	-39(5)	-17(4)	63(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **PCV2.2PdClB**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7207	4916	-1069	80
H(4)	5100	4205	-1036	83
H(5)	4543	2360	-126	86
H(6)	6226	1143	707	85
H(3A)	4498	2001	186	90
H(4A)	4684	3808	-804	84
H(5A)	6662	4667	-1079	80

H(6A)	8470	3403	-376	75
H(7A)	10547	2570	1795	86
H(7B)	10176	3622	1031	86
H(9)	8814	5866	1066	85
H(10)	7398	7418	1645	94
H(12)	7459	4085	3336	100
H(13)	8851	2516	2753	94
H(14)	6766	6276	3595	113
H(15A)	5047	7699	2579	131
H(15B)	5168	7593	3520	131
H(14A)	6063	6418	3356	126
H(15C)	5812	8547	2188	163
H(15D)	5077	8510	2944	163

Complejo 11

Identification code	217mmd10
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₆ Cl ₂ F ₂ Pd S ₂
Formula weight	665.93
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 13.277(3) Å b = 13.904(3) Å c = 7.9048(17) Å
deg.	α = 90 deg. β = 92.614(4) deg. γ = 90 deg.
Volume	1457.7(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.517 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.994 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.12 to 25.43 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	11816
Independent reflections	2687 [R(int) = 0.1014]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9802 and 0.8273
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2687 / 267 / 243
Goodness-of-fit on F ²	0.808
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.0632
R indices (all data)	R ₁ = 0.1339, wR ₂ = 0.0725
Largest diff. peak and hole	0.947 and -0.385 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 217MMD10. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	5000	5000	0	75(1)
Cl(1)	4834(2)	5945(1)	2329(2)	100(1)
S(1)	5381(1)	3641(1)	1582(2)	77(1)
C(1)	6549(5)	3836(5)	2722(8)	79(2)
C(2)	6879(7)	3199(5)	3937(10)	113(3)
C(3)	7791(8)	3292(7)	4786(11)	135(3)
C(4)	8377(9)	4034(9)	4336(14)	133(3)
F(1)	9200(30)	4030(40)	5480(60)	156(7)
F(1A)	9363(14)	4200(30)	4920(70)	154(6)
C(5)	8109(8)	4678(6)	3165(13)	138(3)
C(6)	7171(7)	4582(5)	2378(10)	115(3)
C(7)	4472(5)	3589(4)	3230(6)	79(2)
C(8)	3439(6)	3541(5)	2432(7)	83(2)
C(9)	3016(13)	2786(11)	1490(40)	91(3)
C(10)	2059(10)	2839(10)	790(30)	99(2)
C(11)	1448(10)	3597(12)	1070(30)	108(3)
C(12)	1828(8)	4314(9)	2132(19)	102(3)
C(13)	2803(9)	4287(7)	2760(20)	94(3)
C(14)	453(11)	3645(11)	409(19)	124(3)
C(15)	108(13)	3142(11)	-963(17)	139(5)
C(9A)	3149(15)	2678(13)	1650(50)	89(3)
C(10A)	2218(13)	2559(12)	890(30)	96(3)
C(11A)	1536(12)	3282(15)	750(30)	107(3)
C(12A)	1829(9)	4159(12)	1450(20)	102(3)
C(13A)	2750(10)	4273(9)	2260(30)	95(3)
C(14A)	560(12)	3107(14)	-20(30)	121(3)
C(15A)	-253(13)	3701(14)	-70(30)	144(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 217MMD10.

Pd(1)-Cl(1)#1	2.2810(14)
Pd(1)-Cl(1)	2.2810(14)
Pd(1)-S(1)#1	2.3092(14)
Pd(1)-S(1)	2.3092(14)
S(1)-C(1)	1.779(7)
S(1)-C(7)	1.817(5)
C(1)-C(6)	1.361(7)
C(1)-C(2)	1.364(7)
C(2)-C(3)	1.364(8)
C(3)-C(4)	1.350(10)
C(4)-C(5)	1.326(10)
C(4)-F(1A)	1.386(12)
C(4)-F(1)	1.387(12)
C(5)-C(6)	1.372(8)
C(7)-C(8)	1.485(7)

C (8) -C (13)	1.370 (9)
C (8) -C (13A)	1.371 (9)
C (8) -C (9)	1.391 (9)
C (8) -C (9A)	1.395 (9)
C (9) -C (10)	1.364 (9)
C (10) -C (11)	1.354 (10)
C (11) -C (12)	1.386 (11)
C (11) -C (14)	1.400 (13)
C (12) -C (13)	1.367 (9)
C (14) -C (15)	1.353 (13)
C (9A) -C (10A)	1.362 (9)
C (10A) -C (11A)	1.353 (11)
C (11A) -C (12A)	1.387 (11)
C (11A) -C (14A)	1.427 (15)
C (12A) -C (13A)	1.365 (9)
C (14A) -C (15A)	1.359 (15)
Cl (1) #1-Pd (1) -Cl (1)	180.0
Cl (1) #1-Pd (1) -S (1) #1	93.52 (6)
Cl (1) -Pd (1) -S (1) #1	86.48 (6)
Cl (1) #1-Pd (1) -S (1)	86.48 (6)
Cl (1) -Pd (1) -S (1)	93.52 (6)
S (1) #1-Pd (1) -S (1)	180.0
C (1) -S (1) -C (7)	103.6 (3)
C (1) -S (1) -Pd (1)	108.3 (3)
C (7) -S (1) -Pd (1)	106.55 (18)
C (6) -C (1) -C (2)	117.2 (7)
C (6) -C (1) -S (1)	122.6 (7)
C (2) -C (1) -S (1)	120.1 (7)
C (1) -C (2) -C (3)	122.3 (8)
C (4) -C (3) -C (2)	116.9 (10)
C (5) -C (4) -C (3)	124.2 (11)
C (5) -C (4) -F (1A)	110 (3)
C (3) -C (4) -F (1A)	126 (2)
C (5) -C (4) -F (1)	130 (3)
C (3) -C (4) -F (1)	106 (3)
F (1A) -C (4) -F (1)	23.1 (19)
C (4) -C (5) -C (6)	117.4 (10)
C (1) -C (6) -C (5)	122.0 (8)
C (8) -C (7) -S (1)	109.1 (4)
C (13) -C (8) -C (13A)	16.9 (13)
C (13) -C (8) -C (9)	115.9 (8)
C (13A) -C (8) -C (9)	104.8 (9)
C (13) -C (8) -C (9A)	125.1 (10)
C (13A) -C (8) -C (9A)	115.2 (9)
C (9) -C (8) -C (9A)	10.8 (14)
C (13) -C (8) -C (7)	116.8 (8)
C (13A) -C (8) -C (7)	127.5 (8)
C (9) -C (8) -C (7)	127.2 (7)
C (9A) -C (8) -C (7)	117.2 (8)
C (10) -C (9) -C (8)	121.5 (9)
C (11) -C (10) -C (9)	122.0 (10)
C (10) -C (11) -C (12)	117.0 (10)
C (10) -C (11) -C (14)	122.7 (13)
C (12) -C (11) -C (14)	120.2 (13)
C (13) -C (12) -C (11)	121.0 (10)
C (12) -C (13) -C (8)	122.2 (9)

C(15)-C(14)-C(11)	123.5(17)
C(10A)-C(9A)-C(8)	121.8(9)
C(11A)-C(10A)-C(9A)	122.4(10)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	116.5(10)
C(10A)-C(11A)-C(14A)	119.9(16)
C(12A)-C(11A)-C(14A)	123.5(15)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	121.2(10)
C(12A)-C(13A)-C(8)	122.7(9)
C(15A)-C(14A)-C(11A)	128(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,-y+1,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 217MMD10. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	135(1)	44(1)	47(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
Cl(1)	187(2)	55(1)	57(1)	-7(1)	10(1)	-2(1)
S(1)	125(2)	51(1)	56(1)	1(1)	8(1)	3(1)
C(1)	105(6)	63(4)	69(5)	1(4)	7(5)	-9(5)
C(2)	128(9)	108(6)	100(6)	41(5)	-12(6)	2(6)
C(3)	137(10)	154(9)	112(7)	44(7)	-14(7)	19(8)
C(4)	120(7)	151(8)	124(8)	11(6)	-19(6)	0(8)
F(1)	133(9)	194(13)	137(14)	27(12)	-27(9)	-19(9)
F(1A)	120(7)	185(11)	157(14)	27(11)	-7(9)	-22(7)
C(5)	123(9)	121(8)	169(9)	13(6)	5(7)	-30(7)
C(6)	115(8)	99(7)	132(7)	25(5)	-2(6)	-13(6)
C(7)	119(6)	61(4)	59(4)	14(3)	18(4)	3(4)
C(8)	98(4)	82(4)	69(4)	3(3)	3(3)	14(3)
C(9)	97(5)	99(5)	78(6)	-9(5)	6(5)	12(5)
C(10)	100(5)	106(5)	91(5)	-9(5)	-2(4)	15(4)
C(11)	107(5)	114(6)	103(5)	-8(5)	-8(4)	22(4)
C(12)	109(5)	102(5)	94(7)	-4(4)	-1(5)	27(5)
C(13)	108(5)	90(4)	84(7)	0(4)	1(5)	20(4)
C(14)	113(6)	132(7)	124(7)	-12(6)	-17(5)	31(6)
C(15)	117(9)	172(11)	126(10)	-17(8)	-32(7)	36(8)
C(9A)	96(5)	94(5)	76(6)	-7(5)	5(5)	14(5)
C(10A)	98(6)	101(5)	88(5)	-10(6)	1(5)	13(5)
C(11A)	105(5)	114(6)	102(5)	-9(5)	-8(5)	22(4)
C(12A)	108(5)	104(5)	94(6)	-2(5)	-3(5)	24(5)
C(13A)	107(6)	92(4)	86(7)	3(5)	0(5)	21(4)
C(14A)	113(6)	131(7)	117(7)	-16(6)	-19(6)	25(5)
C(15A)	119(9)	157(11)	150(12)	-18(10)	-44(10)	36(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 217MMD10.

	x	y	z	U (eq)
H (2)	6467	2683	4195	135
H (3)	8000	2864	5636	162
H (5)	8539	5176	2888	165
H (6)	6954	5041	1587	138
H (7A)	4599	3026	3933	95
H (7B)	4538	4155	3943	95
H (9)	3393	2232	1335	109
H (10)	1820	2339	100	119
H (12)	1414	4822	2421	123
H (13)	3043	4792	3442	113
H (14)	4	4045	944	148
H (15A)	540	2738	-1522	167
H (15B)	-562	3202	-1348	167
H (9A)	3604	2169	1659	107
H (10A)	2044	1960	442	115
H (12A)	1389	4680	1358	123
H (13A)	2918	4872	2714	114
H (14A)	469	2514	-552	145
H (15C)	-209	4303	440	172
H (15D)	-855	3505	-613	172
