

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE  
PALADIO EN REACCIONES DE HECK.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**ISRAEL TREJO GARCÍA**



MÉXICO. D.F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Dr. Hugo Torrens Miquel
<b>Vocal</b>	Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
<b>Secretario</b>	M. en C. Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán
<b>1er. Suplente</b>	IQ. M <sup>a</sup> de los Ángeles Vargas Hernández
<b>2º. Suplente</b>	IQ. Juvenal Flores de la Rosa

### **Sitio en donde se desarrolló el tema**

- Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Laboratorio 209, Facultad de Química, UNAM.

**Sustentante:** Israel Trejo García

\_\_\_\_\_

**Asesor del tema:** Dr. Hugo Torrens Miquel

\_\_\_\_\_

## **Agradecimientos**

Debo agradecer al Eterno mi Dios por darme la vida, la fuerza, la esperanza y la oportunidad de concluir satisfactoriamente mi carrera y obtener el título de Ingeniero Químico.

A mi asesor doctor Hugo Torrens Miquel por haberme brindado la oportunidad de haber entrado a su grupo de investigación, por la ayuda que me brindo a lo largo de mi vida profesional y la realización de este proyecto.

A la doctora Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva por la dedicación, por sus críticas constructivas las cuales me brindaron un mayor conocimiento en este proyecto.

Al maestro en ciencias Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán por las enseñanzas impartidas a lo largo de la carrera, por la ayuda en la realización de este proyecto, por todos sus comentarios que enriquecieron este trabajo.

A mi Pastor Rubén Castillo Báez y Esposa Virginia Irazoqui Román por sus inagotables oraciones y palabras de aliento en los momentos difíciles.

A la ingeniera químico María de los Ángeles Vargas Hernández por haberme brindado su apoyo y conocimiento en este proyecto.

A la máxima casa de estudios UNAM y FACULTAD DE QUÍMICA por brindarme conocimientos, experiencias, y por forjar un carácter amplio en el transcurso de la carrera.

Agradezco también a DGAPA-UNAM (proyecto IN119305-3) y CONACYT (proyecto 44494-Q) por el apoyo económico durante la realización de este proyecto de investigación.

## **Dedicatorias**

### **A mis padres**

José Trejo y Ángeles García, GRACIAS por apoyarme siempre, por brindarme su amor y paciencia, por sus palabras de aliento, por creer en mí, por todas las enseñanzas brindadas hasta este momento, las cuales me ayudaron a concluir satisfactoriamente estos estudios.

### **A mis hermanos**

Isaac, Noemí, José y Abraham GRACIAS por brindarme su apoyo, por las palabras de aliento, por el cariño, la amistad, la confianza y la paciencia que tuvieron así mí.

### **A mis Abuelas**

Carolina Quintana † y Consuelo Alaniz por el grande amor, y cariño que compartieron conmigo.

### **A mis tíos**

Trejo Quintana y García Alaniz por haberme brindado todo su apoyo, cariño, cuidado, respeto, y por haber creído en mí.

### **A mis amigos**

Gracias por todo el apoyo incondicional que me brindaron, por su amistad, por estar en los momentos difíciles junto a mí, por el conocimiento y momentos de alegría que compartieron a mi lado.

### **A Edgar Alberto**

Por brindarme su amistad incondicional, el apoyo y conocimientos brindados a lo largo de la carrera y elaboración de este proyecto.

### **A Yudi Jazmín**

Por la confianza, el cariño, el amor, las palabras de aliento y la paciencia que me brindo durante los años mas difíciles de la carrera.

# ÍNDICE

	Pág.
1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1 Catálisis	5
2.2 Cinética química	6
2.3 Variables que afectan a la velocidad de reacción	8
2.4 Compuestos tipo pinza	9
2.5 Compuestos tipo pinza en catálisis	13
2.5.1 Acoplamientos Suzuki-Miyaura	13
2.5.2 Deshidrogenación de alcanos	15
2.5.3 Reacciones de transferencia de hidrógeno	18
2.6 Reacción de Heck	20
2.6.1 Compuestos tipo pinza de Pd(II) en la reacción de Heck.	21
3. Objetivos	27
4. Procedimiento Experimental	28
4.1 Equipos y Reactivos	28
4.2 Reacción de Catálisis	34
4.3 Metodología de caracterización y cuantificación	35
4.4 Diagrama de flujo	36
4.5 Cálculos	36
4.6 Experimentos realizados	40

5. Resultados y Discusión	41
5.1 Caracterización	42
5.2 Rendimiento por catalizador	46
5.3 Orden de reacción	56
6. Conclusiones	74
7. Apéndice	
A. Infrarrojo	75
B. Espectrometría de masas	76
C. RMN <sup>19</sup> F	77
8. Bibliografía	90

## 1. Introducción

El paladio es uno de los metales de transición más usados en procesos catalíticos homogéneos que incluyen la funcionalización de enlaces múltiples, la formación de enlaces carbono-carbono, varias reacciones de polimerización y diversos procesos sintéticos más.

Aunque la importancia de los compuestos de Pd(II) incide en múltiples áreas, la relacionada con su actividad catalítica es especialmente relevante, pudiéndose evaluar al considerar el número de sistemas catalíticos con sustancias paladadas que se usan en síntesis orgánicas, favoreciendo la formación de enlaces carbono-carbono<sup>1</sup>, la olefinación de halo-arilos<sup>2</sup>, el acoplamiento cruzado de cloro-arilos con aminas<sup>3</sup>, ácidos borónicos<sup>4</sup> y cetonas<sup>5</sup>, la hidrosililación de olefinas<sup>6</sup>, la ciclización<sup>7</sup> o la isomerización<sup>8</sup> de acetilenos, varias reacciones de polimerización y diversos procesos sintéticos más.

Dos factores de gran importancia para la actividad catalítica son el estado de oxidación del paladio, generalmente bajo, y el número de coordinación que determina la estructura alrededor del átomo metálico.

Dado que, con frecuencia, los procesos catalíticos implican la adición oxidante sobre el centro metálico, este debe tener dos estados de oxidación (EO1 y EO2 = EO1+2) casi igualmente accesibles que propicien la reacción de un reactivo X-Y con el metal M (EO1), para formar la especie X-M (EO2)-Y.

La reacción anterior implica también, frecuentemente, la expansión del número de coordinación y por lo tanto es deseable que el centro metálico facilite este proceso partiendo, por ejemplo, de números de coordinación relativamente bajos: 3 → 5 o 4 → 6.

La presente tesis se enfoca en la evaluación de las propiedades catalíticas de compuestos de Pd(II) que contienen ligantes tipo pinza (*por su semejanza con la herramienta de ese nombre*), como el que se muestra en el *esquema 1*.

---

<sup>1</sup> Yasuhiro Uozumi, Toshihiro Watanabe, J. Org. Chem.; 1999; 64 (18) pp 6921-6923

<sup>2</sup> Danilo Zim, Stephen L. Buchwald, Org. Lett.; 2003; 5(14) pp 2415-2415

<sup>3</sup> Mihai S. Viciu, Romain F. Germaneau, Oscar Navarro-Fernandez, Edwin D. Stevens, Steven P Nolan, Organometallics; 2002; 21 (25) pp 5470- 5472

<sup>4</sup> Yasuhiro Uozumi, Hiroshi Danjo, Tamio Hayashi, J. Org. Chem.; 1999; 64 (9) pp 3384-3388

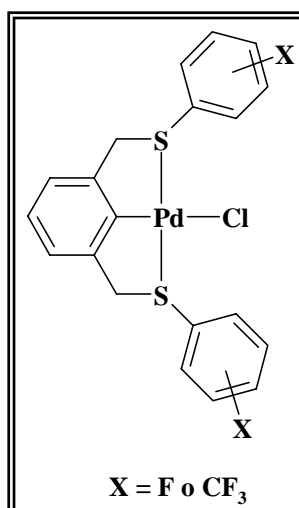
<sup>5</sup> Michael Palucki, Stephen L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc.; 1997; 119 (45) pp 11108-11109

<sup>6</sup> Yasuhiro Uozumi, Tamio Hayashi, J. Am. Chem. Soc.; 1999; 113 (26) pp 9887-9888

<sup>7</sup> Naoto Yanagihara, Claude Lambert, Koji Iritani, Kiihiro Utimoto, Hitosi Nozaki, J. Am. Chem. Soc.; 1986; 108 (10) pp 2753-2754

<sup>8</sup> Aiwen Lei, Manisha Srivastava, Xumu Zhang, J. Org. Chem.; 2000; 67 (6) pp 1969-1971



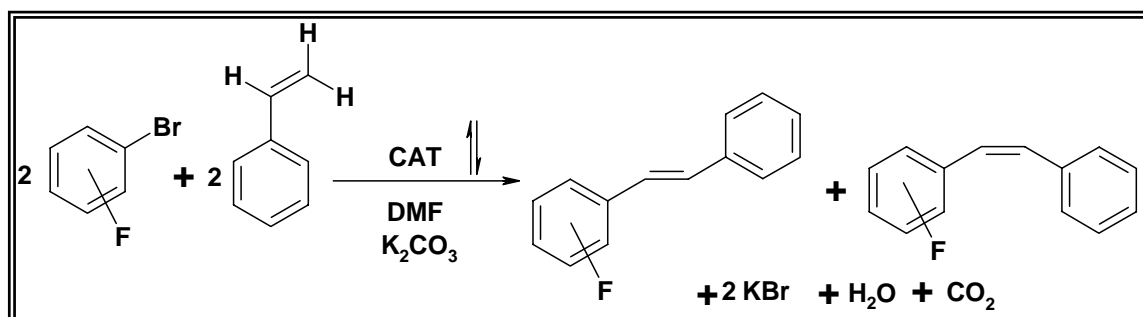


Esquema 1. Compuestos de Pd

En este tipo de compuestos, se forma un sistema con dos heteropaladaciclos de cinco miembros, con el núcleo central unido al ligante, por la triada azufre-carbono-azufre (*por lo que se conocen como ligantes SCS*). Las propiedades electrónicas y estéricas del sistema, pueden variarse según la naturaleza del sustituyente X, el cual es *F ó CF<sub>3</sub>*.

En general, se conocen ligantes pinza con N, P, O, S y Se, como átomos donadores de un par de electrones aunque en términos numéricos predominan los derivados de nitrógeno y fósforo.

Como se mencionó anteriormente, los compuestos de Pd(II) son excelentes catalizadores para la formación de enlaces carbono-carbono, ejemplificada en reacciones como la de *Heck* ( $Ph-X + Ph-CH=CH_2$ ), *Suzuki* ( $Ph-X + Ph(BH_2)$ ) y *Sonogashira* ( $Ph-X + C\equiv C$ ). Este proyecto está enfocado en el estudio específico de la *reacción de Heck*, mostrada en el *esquema 2*.



Esquema 2. Reacción de Heck

Esta reacción da lugar principalmente a *trans-estilbeno*, trazas de *cis-estilbeno* y otros productos. Este sistema de reacción es usado por prácticamente todos los grupos de investigación en catálisis, como una evaluación preliminar que permite la comparación de resultados generados en muchos otros estudios de actividad catalítica.

En la reacción estudiada, la eficiencia (*rendimientos*), la selectividad (*proporción de isómeros*) y la especificidad (*generación de otros productos*), entre otras, son variables dependientes del catalizador y de las condiciones de reacción (*temperatura, disolvente, base, etcétera*).

En este estudio, se mantuvieron fijas todas las variables relacionadas con las condiciones de reacción y se varió el catalizador, para poder evaluar su influencia de modo independiente.

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, podemos citar que el Ingeniero Químico ha de conocer la cinética de la reacción para hacer un diseño satisfactorio del aparato en el que ésta ha de efectuarse a escala técnica.

Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica. Dado que el modo de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte, del tipo de reacción que se va a efectuar, estudiaremos, en primer lugar, la clasificación de las reacciones químicas.

En la ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: *sistemas homogéneos y heterogéneos*. Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos, o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra.

El estilbeno se utiliza en la fabricación de tintes y de abrillantadores ópticos, y también como un fosforescente y scintillator (*Una sustancia que brilla intensamente cuando es golpeada por las partículas o fotones de gran energía*). El estilbeno es uno de los medios de aumento usados en lasers del tinte. Muchos derivados del estilbeno

(*stilbenoids*) están presentes naturalmente en plantas. Un ejemplo es Resveratrol (*Un compuesto natural que se encuentra en uvas, cacahuetes, y otras plantas o productos alimenticios, especialmente el vino rojo, que puede proteger contra cáncer y enfermedad cardiovascular actuando como un antioxidante, y antiinflamatorio*).

El proyecto se enfoca en la evaluación de las propiedades catalíticas de compuestos de Pd(II) que contienen ligantes tipo pinza (*por su semejanza con la herramienta de ese nombre*), como el que se muestra en el *esquema 1*. Además se ha organizado de manera que, en la sección de antecedentes se muestra una descripción del fenómeno de catálisis y la revisión de algunos trabajos publicados en relación a procesos de Heck catalizados con compuestos paladados tipo pinza.

Un aspecto especialmente relevante en este punto es la existencia de diversos mecanismos para explicar el ciclo catalítico estudiado. También se encuentra detallado el procedimiento experimental para cada reacción, así como los métodos empleados para su cuantificación y caracterización. Mostrando los resultados, la discusión, las conclusiones y la bibliografía.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Catálisis

Se conoce como catálisis al proceso por medio del cual, una sustancia o material, conocida como catalizador, que no participa en una reacción química como producto ni reactivo final, altera la velocidad de esa reacción química. El catalizador disminuye la energía de activación de una reacción, a través de la formación de compuestos intermediarios, los cuales se pueden aislar y que finalmente favorecen la formación de un producto deseado.

Los procesos de catálisis se pueden clasificar, de acuerdo a la fase en que se encuentra el catalizador, en homogéneos o heterogéneos.

En la *catálisis homogénea*, el catalizador se encuentra en el mismo estado de agregación que la reacción, por lo general en disolución, lo que origina una sola fase de reacción. En la *catálisis heterogénea* el catalizador se encuentra en un estado de agregación distinto al de los reactivos y productos. Con frecuencia, el catalizador se deposita en soportes sólidos como alúmina, sílica, zeolita, amberlita, etcétera.

Los catalizadores pueden ser, de origen natural como lo son las enzimas, o bien de origen sintético como los catalizadores estudiados en este proyecto. En la *Figura 1* se muestra como afecta a la energía de activación el uso de un catalizador, provocando una aceleración o inhibición de una reacción.

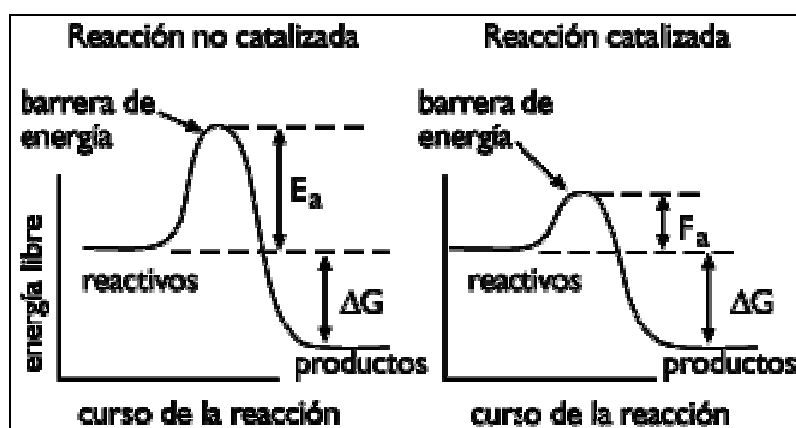


Figura 1. Diagrama de reacción con y sin catalizador.

Una alta energía de activación puede implicar que una reacción determinada proceda muy lentamente o incluso no progrese en absoluto y el efecto del catalizador es proporcionar un camino de reacción alternativo en el que los intermediarios requieran de una energía de activación menor, con lo que el proceso puede ser mucho más rápido.

La catálisis sólo puede afectar las propiedades cinéticas de una reacción pero no puede modificar las características termodinámicas del proceso en cuestión. En la *figura 1*, esto significa que el camino entre reactivos y productos puede variar (*aspecto cinético*) pero la diferencia de energía entre ellos no puede ser modificada (*aspecto termodinámico*). Ningún proceso catalítico hace factible una reacción química prohibida termodinámicamente.

## 2.2 Cinética química

Es la parte de la química que estudia los aspectos referidos a la rapidez con que se producen las reacciones químicas. Un número pequeño de factores con la rapidez con que ocurre una reacción. La investigación de estos factores proporciona información acerca de cómo los reactivos se transforman en productos en las reacciones químicas.

La descripción detallada de las formas en que se realiza una reacción, basada en el comportamiento de los átomos, moléculas y iones se llama el *mecanismo de una reacción*. La mayor parte de los cambios químicos se realiza a través de mecanismos que constan de varios pasos. Nunca podemos estar seguros de que un mecanismo propuesto represente la realidad; los mecanismos son sólo suposiciones razonables basadas en estudios cinéticos.

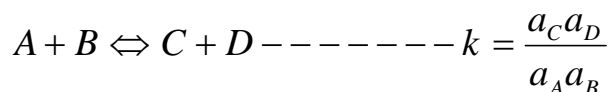
La *cinética química* es el campo de la *química* que se ocupa de la *rapidez* de las reacciones. Su importancia es muy amplia, ya que se relaciona con temas como la rapidez en que un medicamento actúa, o problemas industriales como el descubrimiento de catalizadores para la síntesis de materiales nuevos. Se define la rapidez de una reacción química como la cantidad de sustancia formada (si tomamos como referencia un producto) o transformada (si tomamos como referencia un reactivo) por unidad de tiempo.

La rapidez de reacción no es constante. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den choques entre las moléculas de reactivo, y la rapidez es mayor. A medida que la reacción avanza, al ir disminuyendo la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de choques y con ella la rapidez de la reacción. La medida de la rapidez de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la rapidez de una reacción necesitamos medir, bien la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, bien la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo. La rapidez de reacción se mide en unidades de

concentración/tiempo, esto es, en (mol/L)/s es decir moles/ (L·s). La rapidez media de aparición del producto en una reacción está dada por la variación de la concentración de una especie química con el tiempo  $r = \frac{dC}{dt}$ .

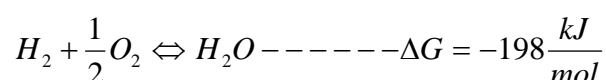
La rapidez de aparición del producto es igual a la rapidez de desaparición del reactivo. De este modo, para una reacción química hipotética:  $aA + bB \rightarrow gG + hH$  la rapidez de reacción se define como:  $r = k [A]^a [B]^b$  donde los corchetes denotan la **concentración** de cada una de las especies; "r" denota la rapidez de reacción y "k" es la constante de rapidez. La rapidez de las reacciones químicas abarca escalas de tiempo muy amplias. Por ejemplo, una **explosión** puede ocurrir en menos de un segundo; la cocción de un **alimento** puede tardar **minutos** u **horas**; la **corrosión** puede tomar años y la formación de petróleo puede tardar millones de años.

El estudio de una reacción química puede hacerse desde el punto de vista termodinámico o desde el cinético. El estudio termodinámico permite conocer la posición en la cual la reacción alcanzará el equilibrio. Cuantitativamente la posición de equilibrio viene definida por la constante de equilibrio, que representa el cociente de las actividades de productos y reaccionantes:



El valor de la constante es una indicación de la extensión en la que se producirá la reacción. Sin embargo, no da ninguna información relacionada con la duración del proceso. Los criterios termodinámicos no incluyen la variable tiempo, puesto que sólo consideran la diferencia de propiedades del sistema entre los estados inicial y final y, por lo tanto, no se ocupan de la velocidad a la que tiene lugar la reacción ni los estados intermedios por los que transcurre.

Debido a esto, existen procesos termodinámicamente espontáneos que no se producen a velocidad apreciable o que lo hacen a velocidades muy pequeñas. Un ejemplo es la formación de agua a temperatura ambiente a partir de la combustión de hidrógeno:



A temperatura ambiente, este proceso prácticamente no tiene lugar a pesar de que la variación de energía libre a 25°C es muy negativa. Para que la reacción se produzca, el proceso debe acelerarse utilizando un catalizador (tal como negro de platino) o bien iniciarse en algún punto con una chispa que produzca un aumento de temperatura suficiente. Para completar los conocimientos termodinámicos de los procesos químicos, la cinética química trata dos aspectos básicos: la descripción del **mecanismo de reacción** o conjunto de pasos y estados intermedios que se producen durante la reacción, y la formulación de una **ley de velocidad** que describa adecuadamente y en detalle la velocidad de la reacción.

### 2.3 Variables que afectan a la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema será más complejo. En estos últimos sistemas puede ocurrir que los materiales pasen de una fase a otra durante la reacción, en cuyo caso será importante la velocidad de transporte de materia. Por ejemplo, en la combustión de briquetas de carbón la difusión del oxígeno a través de la capa gaseosa que rodea la partícula, y a través de la capa de ceniza en la superficie de la partícula, ha de jugar un papel importante en la limitación de la velocidad de reacción. Por otra parte, también influirá la intensidad de paso de calor.

Consideremos como ejemplo, una reacción exotérmica que tiene lugar en la superficie interior de una «pastilla» de catalizador poroso. Si el calor desprendido por la reacción no se disipa rápidamente, puede producirse dentro del catalizador una distribución de temperaturas no uniforme que originará velocidades de reacción diferentes en distintos puntos. Estos efectos de transmisión de calor y materia tendrán mayor importancia en las reacciones de velocidad elevada, y en las reacciones muy rápidas, tales como combustión de llamas. Estos factores serán los controlantes.

Por lo tanto, la transmisión de calor y materia puede jugar un papel importante en la determinación de las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos. En todos los casos considerados, si la reacción global consta de varias etapas en serie; la etapa más lenta de la serie será la que ejerza la mayor influencia y podemos decir que es la etapa controlante.

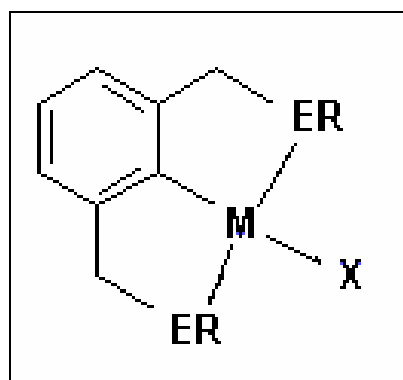
Un problema importante es determinar qué variables afectan a cada una de estas etapas y en qué grado; solamente cuando conocemos la magnitud de cada factor tenemos una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción, y sólo cuando disponemos de esta información podemos extrapolar estas velocidades a condiciones nuevas y diferentes.

## 2.4 Compuestos tipo pinza

En 1976 Moulton y Shaw<sup>1</sup> sintetizaron por primera vez un ligante tipo “pinza”. Los ligantes conocidos como pinza, son sustancias tridentadas del tipo ECE, en las que los átomos donadores externos E pueden acercarse y alejarse en un movimiento que semeja a una pinza.

Por extensión, los derivados metálicos de este tipo de ligantes se conocen como compuesto tipo pinza. Se describen, en particular, algunos de los compuestos metálicos formados por los ligantes tridentados de fórmula general  $[1,3-C_6H_3(CH_2E)_2]^-$ , abreviado como (ECE) para indicar que E son dos átomos donadores neutros de dos electrones (como  $NR_2$ ,  $PR_2$ ,  $OR$  o  $SR$ ), mientras que C es el átomo de carbono en la posición 2 del anillo aromático central 1,3- disustituido, que formará un enlace  $\sigma$  con el metal<sup>2</sup>. Así, los compuestos pinza PCP son aquellos compuestos que contienen fósforo en el ligante, SCS los que contienen azufre, etcétera.

La estructura general de los compuestos tipo pinza con metales como Paladio(II) o Platino(II) es:



*Figura 2. Estructura de un compuesto cuadrado tipo pinza, donde E= N, P, O ó S, M= Metales de transición (II), X= halógeno, R= sustituyentes orgánicos.*

<sup>1</sup> Moulton, C. J.; Shaw, B. I. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1020-1024

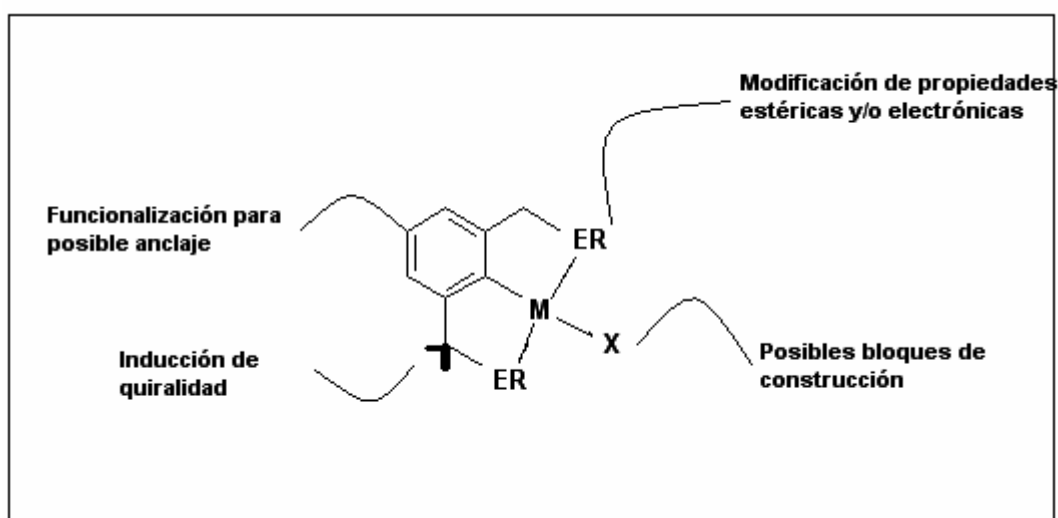
<sup>2</sup> Palladium Pincer Complexes with Reduced Bond Angle Strain: Efficient Catalysts for the Heck reaction, POSCTECH, 790-784, 2006



La forma más común de coordinación en este tipo de compuestos es la  $\eta^3$ -E,C,E, en la que el ligante se une al centro metálico, de una manera tridentada, como un donador de 6 electrones con los átomos donadores neutros E en posición *trans*. Esta forma particular de coordinación obliga al anillo aromático del ligante pinza, a adoptar una conformación aproximadamente coplanar con el plano de coordinación del centro metálico, proporcionando la formación de dos metalociclos de cinco miembros que contribuyen a la estabilización del enlace metal-carbono<sup>3</sup>.

Los compuestos tipo pinza poseen una gran versatilidad ya que, como se aprecia en la **Figura 3**, se pueden modificar diversas variables como las siguientes:

- La posibilidad de actuar como bloques de construcción para arreglos supramoleculares.
- Inducción de quiralidad.
- Modificación de propiedades estéricas y electrónicas
- La funcionalización del anillo aromático central para el anclaje en nanoestructuras, entre otras<sup>4</sup>.



**Figura 3. Propiedades de los compuestos tipo pinza.**

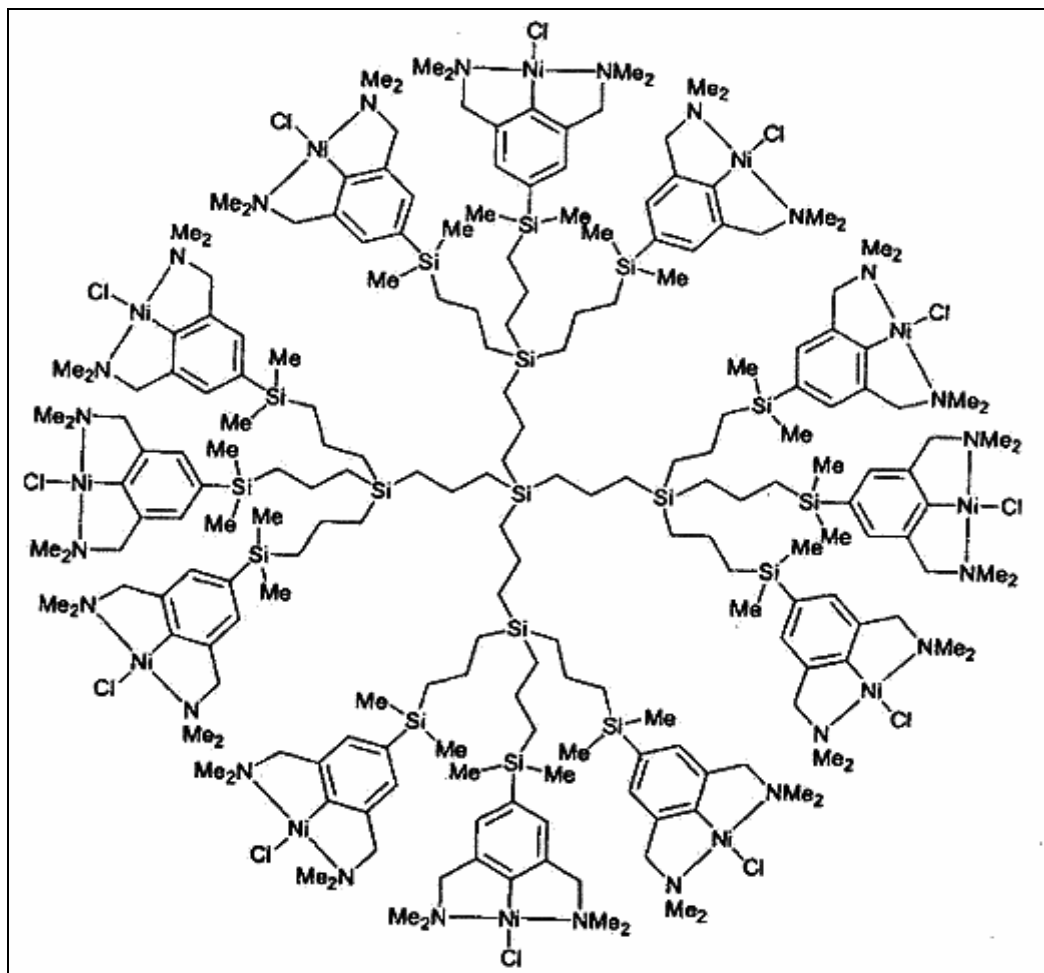
Gracias a su versatilidad y a algunas de sus propiedades físicas más notables como una extraordinaria estabilidad térmica y altos puntos de fusión, estos compuestos presentan múltiples aplicaciones en diversos campos de la química como sensores e interruptores moleculares, soportes poliméricos heterogéneos, soportes dendriméricos

<sup>3</sup> Jianjun Xu and Donald J. Burton, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3743-3747

<sup>4</sup> Van der Boom, M. E.; Misltein, D. *Chem. Rev.* 2003, *103*, 1759-1792

homogéneos, véase **Figura 4**, sistemas de autoensamble en química supramolecular y nanoestructuras y, en química médica como agentes antimicrobianos, entre otros.

Sin embargo, por ahora su principal aplicación la encontramos en el área de catálisis, donde se utilizan para una enorme variedad de reacciones de síntesis<sup>5</sup>.



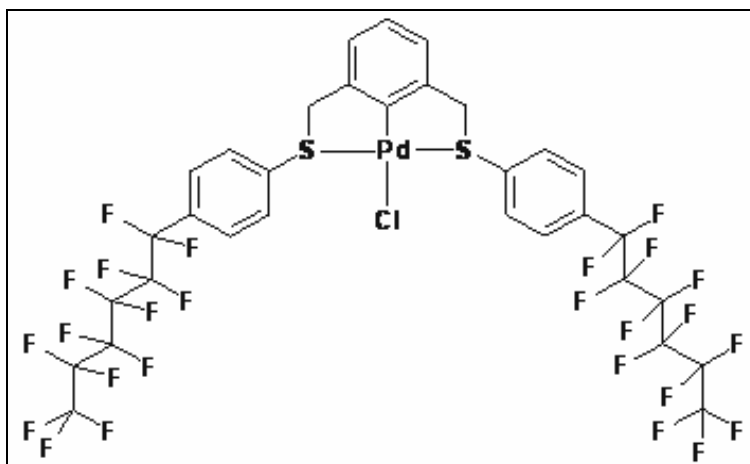
*Figura 4.- Dendrímero formado por compuestos pinza de Ni.*

Recientemente, se ha informado la obtención de los siguientes compuestos metálicos tipo pinza PCP fluorados de rutenio y paladio:  $[\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(\text{PPh}_3))]^6$ ,  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2)]$  y  $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2)\text{Cl}]^{15}$ .

<sup>5</sup> David Morales-Morales, Rev. Soc. Quim, México, 2004, 48, 338-346

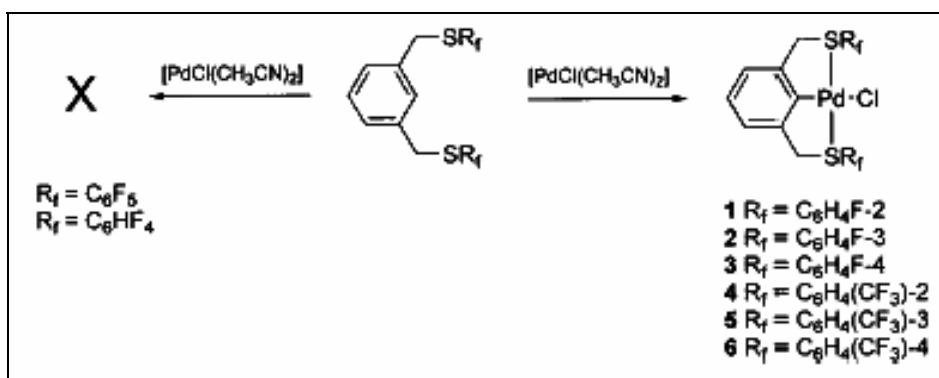
<sup>6</sup> Joseph E. Williams, Mary J. Harner, and Michael B. Sponsier. Organometallics; 2005; 24(9) pp 2013-2015

El ligante tipo pinza SCS- $C_6H_4$ - $p$ - $C_6F_{13}$ , mostrado en la *figura 5*, ha sido sintetizado recientemente y su derivado de paladio muestra actividad catalítica en la reacción de Heck tanto usando micro-ondas como con calentamiento normal<sup>7</sup>.



*Figura 5. Complejo de Pd (II) con ligante pinza SCS con cadenas fluoradas.*

En estudios previos de nuestro grupo, se han estudiado los ligantes pinza fluorados SCS del tipo SCS- $C_6H_{5-n}F_n$ , con  $n = 5, 4$  y  $1$  y SCS- $C_6H_4(CF_3)^8$  y se demostró que, en condiciones comparables, cuando existe un número elevado de átomos de flúor ( $n=5$  y  $4$ ) no se produce la reacción de ciclometalación pero que, en cambio; si se trabaja con un solo átomo de flúor o bien un solo sustituyente que lo contenga, la ciclometalación ocurre de una forma sencilla y además con buenos rendimientos, *Figura 6*.



*Figura 6. Formación general de los complejos de Pd (II) sintetizados en el laboratorio.*

<sup>7</sup> David E. Bergbreiter, Philip L. Osburn, and Yun-Shan Liu, J. Am. Chem. Soc.; 1999; 121 (41) pp 9531-9538

<sup>8</sup> Síntesis y Caracterización de Compuestos de Pd(II) utilizando ligantes Fluoroazufrados tipo pinza (SCS), Castillejos Mosqueda, Sandra Leticia, Tesis, 2006

Este tipo de compuestos azufrados tienen, además, la posibilidad de presentar isómeros en disolución mediante un proceso dinámico de inversión de azufre, y pueden adoptar dos posiciones geométricas relativas entre sí, originando las conformaciones *syn* ó *anti*.

No existe ninguna evidencia de que esta posible distribución isomérica tenga efecto alguno en la actividad catalítica de compuestos similares.

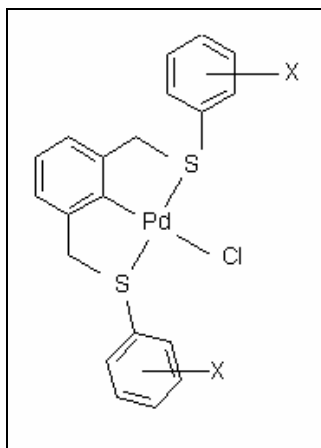


Figura 7. Estructura general de compuestos pinza SCS.

En el proyecto desarrollado, se estudiaron las propiedades catalíticas de los compuestos fluorados de Pd(II)  $[\text{PdCl}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}n)_2)]$  y  $[\text{PdCl}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-}n)_2)]$  con  $n = 2, 3$  ó  $4$  en la reacción de bromobenceno con estireno.

## 2.5 Compuestos tipo pinza en catálisis

### 2.5.1 Acoplamiento Suzuki-Miyaura

La reacción de acoplamiento carbono-carbono conocida como acoplamiento de Suzuki o Suzuki-Miyaura<sup>9</sup>, consiste en la reacción de un halobenceno con ácidos arilborónicos en presencia de una base. Esta reacción procede por un mecanismo de reacción similar al de la reacción de Heck de modo que las condiciones catalíticas que promueven la reacción de acoplamiento de Heck son, generalmente, satisfactorias trabajado en la reacción de Suzuki.

<sup>9</sup> Suzuki, A. J. Organomet. Chem. 1999, 121, 2457-2483

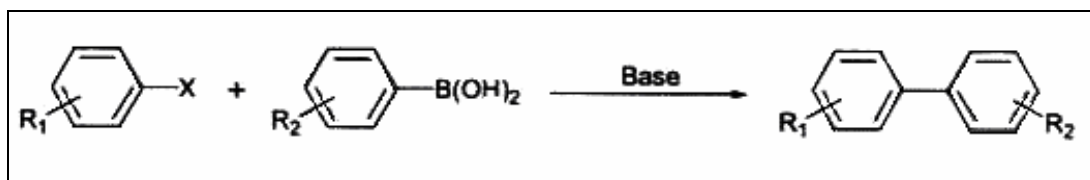


Figura 8. Reacción de Suzuki.

Los compuestos de Pd(II) tipo pinza PCP mostrados en la **figura 9**, han sido usados satisfactoriamente por Bedford y colaboradores<sup>10</sup> en el acoplamiento de halogenuros de arilo con ácido fenilborónico. Estos compuestos son muy eficientes para acoplamientos que implican la desactivación u obstaculización estérica de bromoarilos.

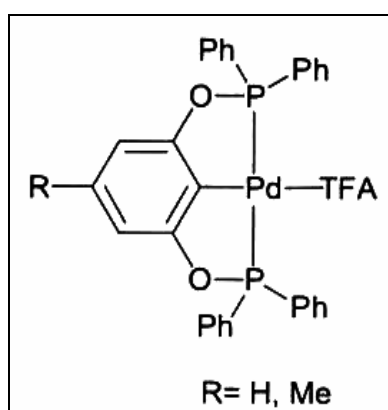


Figura 9. Compuesto de Pd(II) con ligante PCP.

El compuesto pinza de Pd (II) SCS mostrado en la **figura 10**, ha sido estudiado en acoplamientos tipo Suzuki para la reacción de p-bromotolueno con ácido fenilborónico otorgando rendimientos del 69% en la obtención del bifenil<sup>11</sup>.

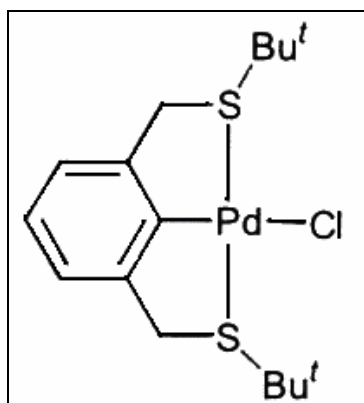


Figura 10. Precursor catalítico de Pd (II) usado en la reacción de Suzuki.

<sup>10</sup> Bedford, R. B. ; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L.; New J. Chem. 2000, 287,1492

<sup>11</sup> Zim, D.; Gruber, A. S. Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, a. L. Org. Lett. 2000, 2, 2881-2884

### 2.5.2 Deshidrogenación de alcanos

En 1998 Jensen y colaboradores<sup>12</sup> informaron el uso del compuesto pinza, dihidruro de rodio [ $\text{RhH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^t\text{Bu)}_2\}$ ], en la deshidrogenación de ciclooctano a 150°C, usando t-butiletileno como aceptor de hidrógeno.

Estos compuestos han sido estudiados en temperaturas de reacción superiores a 200°C, mostrando estabilidad por periodos de semanas. Experimentos adicionales de este grupo determinaron que para una mejor catálisis en las reacciones de deshidrogenación proporcionan mejores resultados los compuestos derivados de iridio  $\text{IrHCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^t\text{Bu)}_2\}$  y no los compuestos de rodio.

Estos compuestos exhiben excelente actividad catalítica a temperaturas tan bajas como 150°C. Desafortunadamente, los compuestos son rápidamente desactivados por la formación del producto<sup>13</sup>.

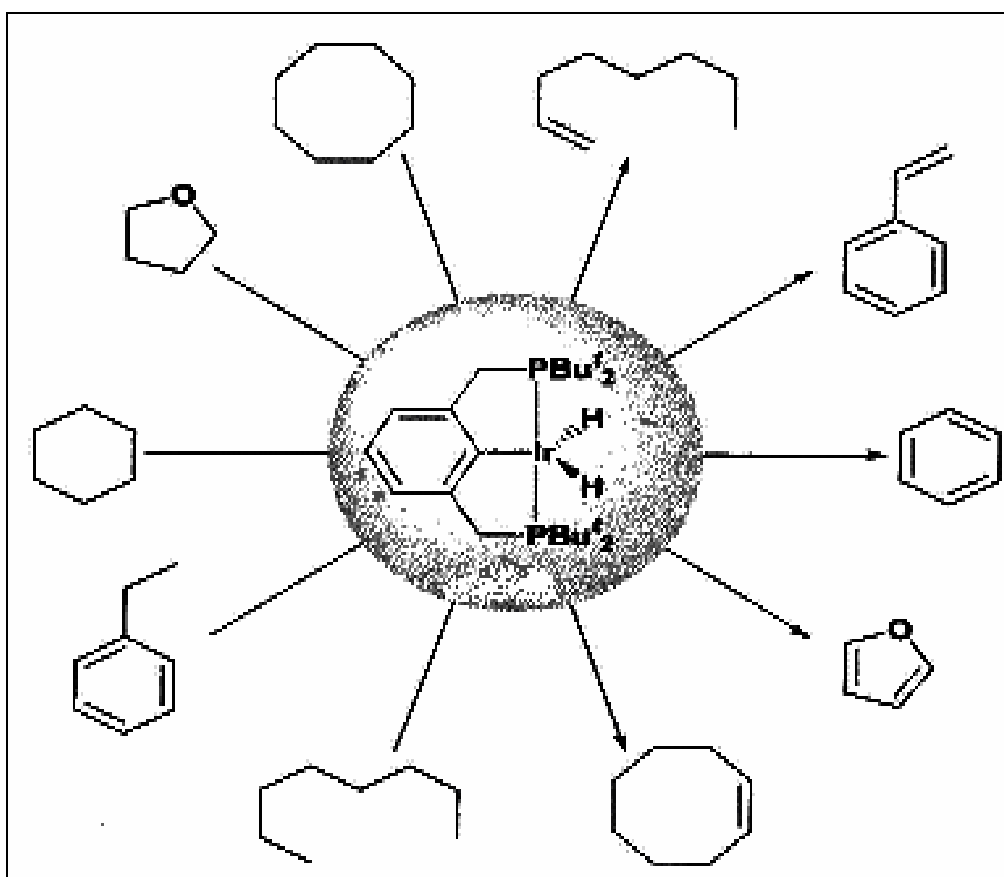


Figura 11. Catálisis de deshidrogenación de alcanos.

<sup>12</sup> Lee, D. W.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Organometallics* 1998, 17, 1-3

<sup>13</sup> Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 840-841

El compuesto  $[\text{IrHCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  ha sido estudiado en relación a la activación del enlace C-H de varios sustratos<sup>14</sup>. El caso más notable es el de la deshidrogenación de alcanos lineales para dar lugar a alquenos terminales ( $\alpha$ -olefinas) que es el proceso cinéticamente favorecido. Sin embargo, el mismo compuesto cataliza lentamente la isomerización del alqueno terminal a alquenos internos<sup>15</sup>.

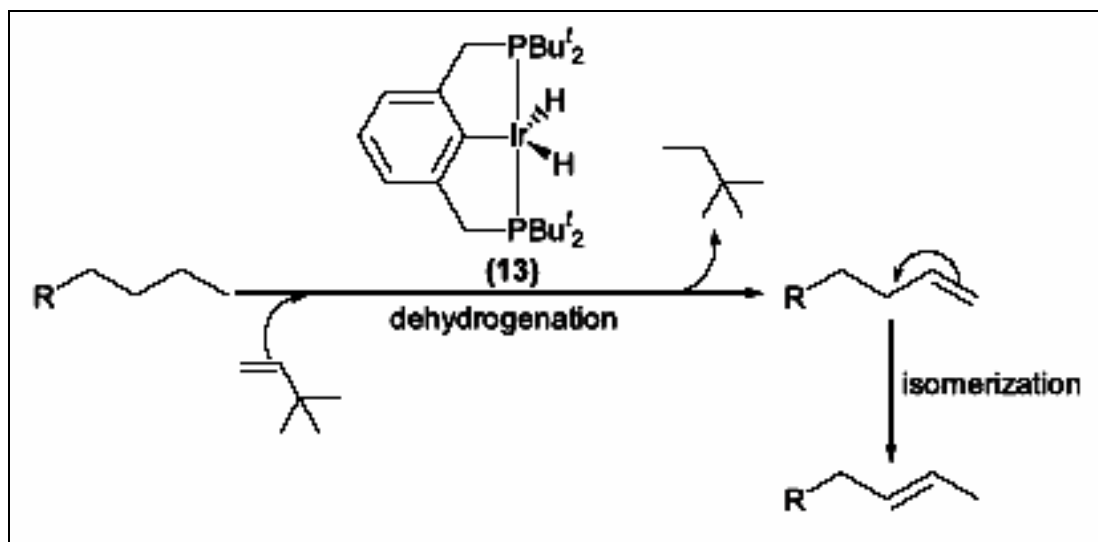


Figura 12. Ejemplo de reacción de deshidrogenación de alcanos.

Goldman y colaboradores<sup>16</sup> han estudiado algunas modificaciones adicionales en los ligantes pinza PCP, cambiando los sustituyentes en el P. Su sistema presenta un incremento en la eficiencia a un máximo de 68% de selectividad para el alqueno terminal en la deshidrogenación de n-octano con diferentes aceptores de hidrógeno<sup>17</sup>.

En la **figura 13** se muestra el mecanismo para la deshidrogenación de alcanos utilizando  $\text{IrH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\}$  y  $\text{IrH}_2\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ .

<sup>14</sup> Fuchen Lui, Esther B. Pak, Bharat Singh, Craig M. Jensen, and Alan S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.*; 1999; 121(16) pp 4086-4087

<sup>15</sup> Liu, F.; Goldman, A. S. *Chem Commun.* 1999, 655-656

<sup>16</sup> Xu, W.; Rosini, G. P.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W. C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Chem Commun.* 1997, 2273-2274

<sup>17</sup> Jensen, C. M. *Chem. Commun.* 1999, 2443-2449.

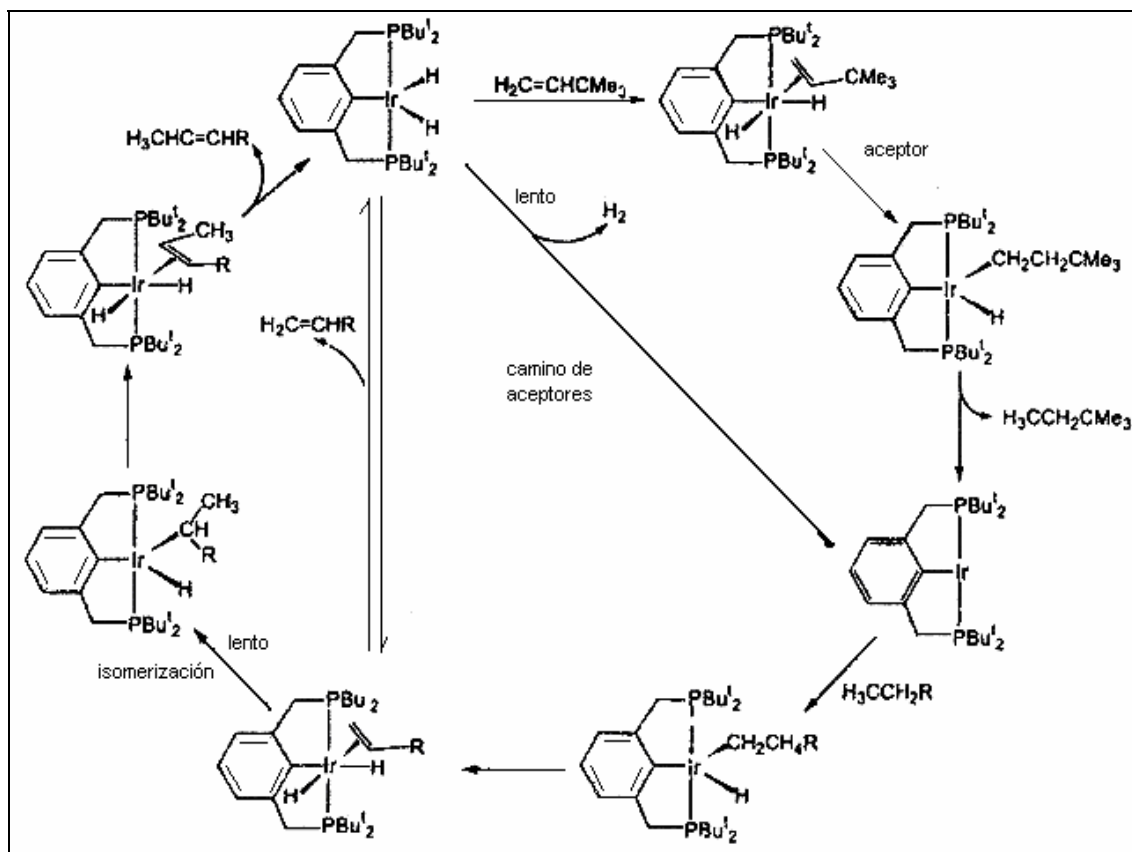


Figura13. Mecanismo para deshidrogenación de alcanos.

Recientemente, Kaska<sup>18</sup> y colaboradores han estudiado un sistema pinza PCP rígido, el cual se muestra en la **figura 14**, basado en antraceno, cuyos derivados de iridio han demostrado actividad catalítica en la deshidrogenación de alcanos, a temperaturas cercanas a 250°C.

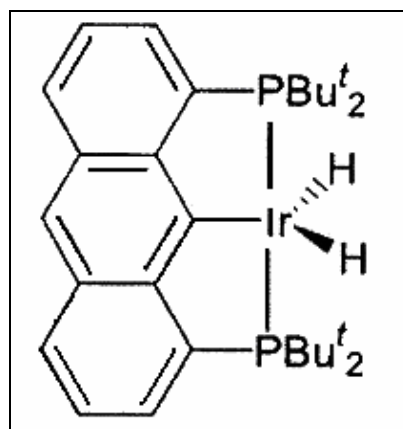


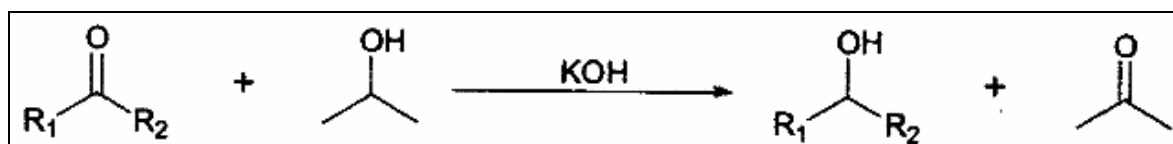
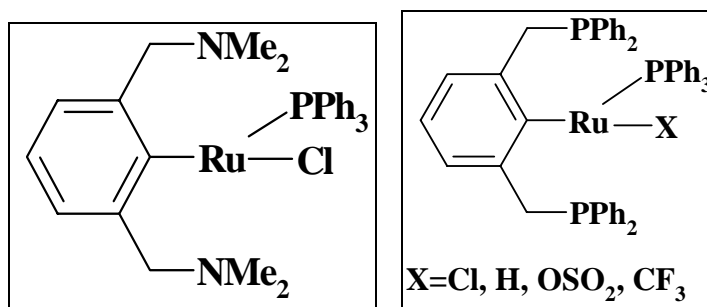
Figura 14. Compuesto pinza de iridio

<sup>18</sup>Haenel, M. W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W. C.; Fan, H.-J.; Hall, M. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3596.



### 2.5.3 Reacciones de transferencia de hidrógeno

Van Koten y colaboradores han estudiado exitosamente algunos compuestos pinza NCN y PCP de rutenio para catalizar reacciones de transferencia de hidrógeno y reducir a cetonas a los alcoholes correspondientes, usando iso-propanol como fuente de hidrógeno y KOH como co-catalizador<sup>19</sup>.

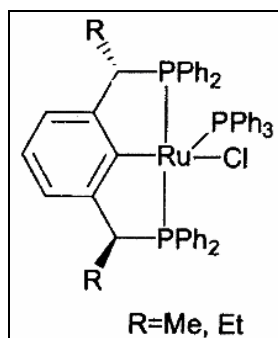


Si bien los dos compuestos mostrados en las *figuras 19 y 20* son catalíticamente activos en este proceso, los mejores rendimientos son los obtenidos con los derivados de las pinzas PCP, para obtener ciclohexanona en condiciones de reflujo, con rendimientos del 98%, estos resultados son mejores que los obtenidos con compuestos de trifenilfosfina de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$  o  $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)]$ <sup>20</sup>.

En vista de los resultados obtenidos, se han hecho varios intentos con el fin de interpolar este proceso para obtener alcoholes enantioméricamente puros, entre estos, el uso de complejos quirales pinza de rutenio PCP mostrados en las *figuras 15, 16, 18*. Sin embargo, a pesar del hecho de que el complejo de exposiciones de actividad catalítica comparable a la no quirales homólogos, la reacción de iso-PrOH y acetofenona sólo ofrece un 14% de rendimiento.

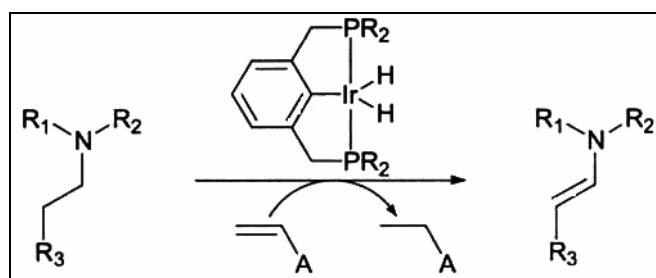
<sup>19</sup> Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Gladiali, S.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 743–745.

<sup>20</sup> Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599.

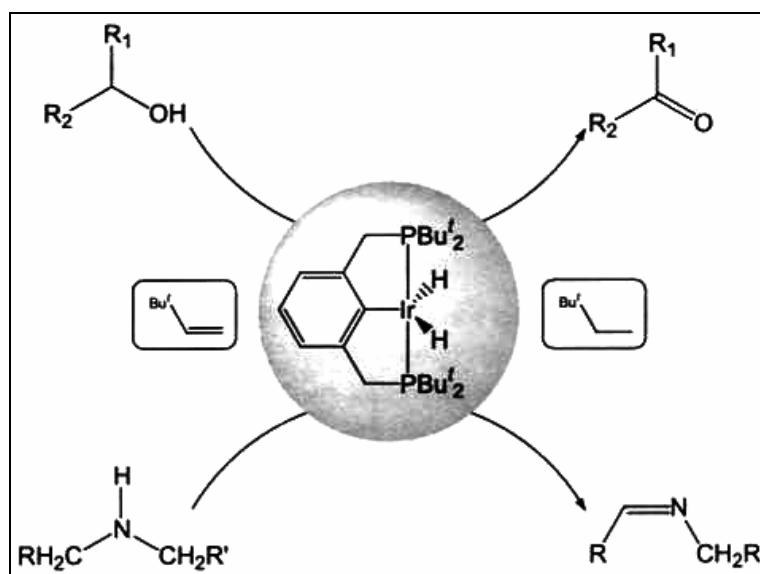


Figuras 18. Compuesto pinza PCP de rutenio usado para transferencia de hidrógeno.

Por otro lado Brookhart y colaboradores<sup>21</sup> han informado sobre el uso de compuestos tipo pinza PCP iridio-fosfino en la deshidrogenación catalítica de alcanos, con resultados diferentes a los vistos por otros compuestos antes mencionados. Sin embargo los compuestos pinza PCP exhiben ventajas adicionales, ya que pueden ser obtenidos de una manera fácil y con rendimientos altos y segundo, estos compuestos pueden ser formados in situ por adición de bases fuertes como t-butóxido de sodio.



Figuras 19. Aplicación de los compuestos pinza.



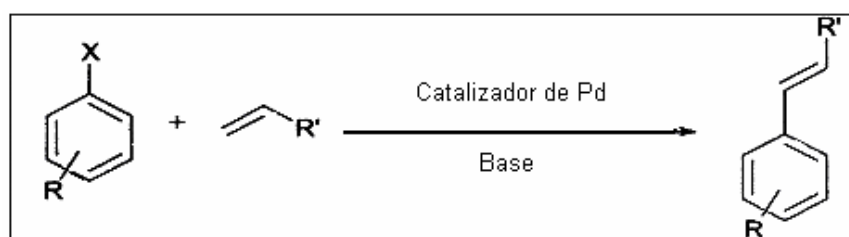
Figuras 20. Aplicación de los compuestos pinza.

<sup>21</sup> Gottker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804-1811.

## 2.6 Reacción de Heck

Desde su descubrimiento, a finales de los años 60, la reacción de Heck, ilustrada en la **Figura 21**, sigue siendo una de las más importantes reacciones catalíticas en síntesis orgánica<sup>22</sup>. En general, la reacción de Heck consiste en el acoplamiento de una  $\alpha$ -olefina con un derivado arílico de bromo o yodo con la formación de enlaces C-C intramoleculares. El descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos cada vez más activos ha reducido la cantidad de catalizador desde un 4% a proporciones de ppm.

Desde los primeros estudios realizados en los años sesenta, la reacción de Heck tuvo una gran importancia en el área de síntesis orgánica. La mayoría de los procesos que involucran la reacción de Heck son catalizadas por derivados de Pd(II) o Pd(0) en presencia de trifenilfosfinas en exceso.



**Figura 21. Reacción de Heck.**

El ciclo catalítico de la reacción de Heck siempre lo han semejado con el de otras reacciones, como la de Stille, las cuales se han tratado de estudiar a través del aislamiento de los compuestos intermediarios. Es interesante que los intermediarios que se han podido rastrear lo han sido gracias al uso de compuestos perfluorados a través de RMN <sup>19</sup>F.

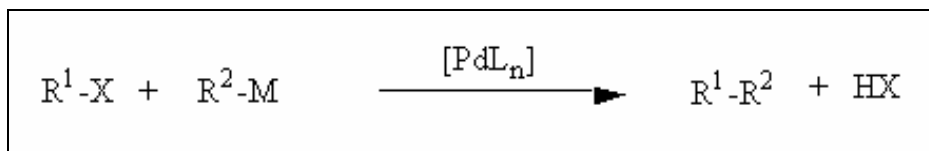
La reacción de Stille implica un proceso de transmetalación, consistente en la transferencia de un grupo orgánico R<sup>2</sup> del Sn al Pd, en el cual se produce el acoplamiento R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> y es la reacción de acoplamiento catalítico más empleada en la actualidad.



**Figura 22. Reacción de Stille**

<sup>22</sup> Richard F. Heck, J. Am. Chem. Soc.; 1968; 90(20) pp 5518-5526

Hay otras reacciones de acoplamiento, algunas de importancia creciente, que también implican una transmetalación y están catalizadas por Pd, que pueden representarse genéricamente según la **figura 23**. Pueden citarse, por ejemplo, la reacción de Kharasch (M = MgX), la de Negishi (M = ZnX), la de Suzuki (M = B(OH)<sub>2</sub>) y la de Hiyama (M = SiR<sub>3</sub>).



**Figura 23.** Reacción de transmetalación catalizadas por Pd.

### 2.6.1 Compuestos tipo pinza de Pd(II) en la reacción de Heck.

Uno de los procesos posiblemente involucrados en la reacción de Heck considera que el Pd(0), coordinado con donadores relativamente débiles como fosfinas ternarias, es la especie catalíticamente activa. Un mecanismo alternativo propuesto por Hermann<sup>23</sup> involucra las especies de Pd(IV) tras el descubrimiento de un compuesto de Pd(IV) en el medio de reacción y con la demostración adicional de la presencia de paladaciclos bien definidos que son precursores para acoplamientos catalíticamente eficientes de la reacción de Heck. Este mecanismo ha sido estudiado por Martin<sup>24</sup> usando métodos teóricos.

En contraste, se ha presentado evidencia indicando que los paladaciclos son catalíticamente inactivos y que sólo son fuentes de especies con Pd(0) que son, finalmente, los verdaderos precursores en la reacción de Heck<sup>25</sup>.

Una descripción simplificada de la reacción de Heck se muestra en la **Figura 24** en un ciclo catalítico que a menudo es referido como el mecanismo clásico. El mecanismo consiste de cuatro partes: adición oxidante, inserción de la olefina, β-eliminación, y base reductora. El segundo paso (inserción olefínica) de la reacción puede ocurrir vía especies neutras o catiónicas.

<sup>23</sup> Hermann, W. A.; Brossmer, C.; Riermeier, T. H.; Ofele, K. Beller, M. Chem.-Eur J. 1997, 3, 1357-1364

<sup>24</sup> Sundermann, A.; Uzan, O.; Martin, J. M. L. Chem-Eur. J. 2001, 7, 1703-1711

<sup>25</sup> Bohm, V. P. W.; A. Chem. Eur. J. 2001, 7, 4191-4197

En el caso de especies neutras, propuesto originalmente por Heck<sup>26</sup>, un ligante fosfina se disocia en preparación del compuesto previo a la coordinación de la olefina, mientras en el caso catiónico, propuesto originalmente por Cabri se disocia la especie iónica (normalmente bromuro)<sup>27</sup>.

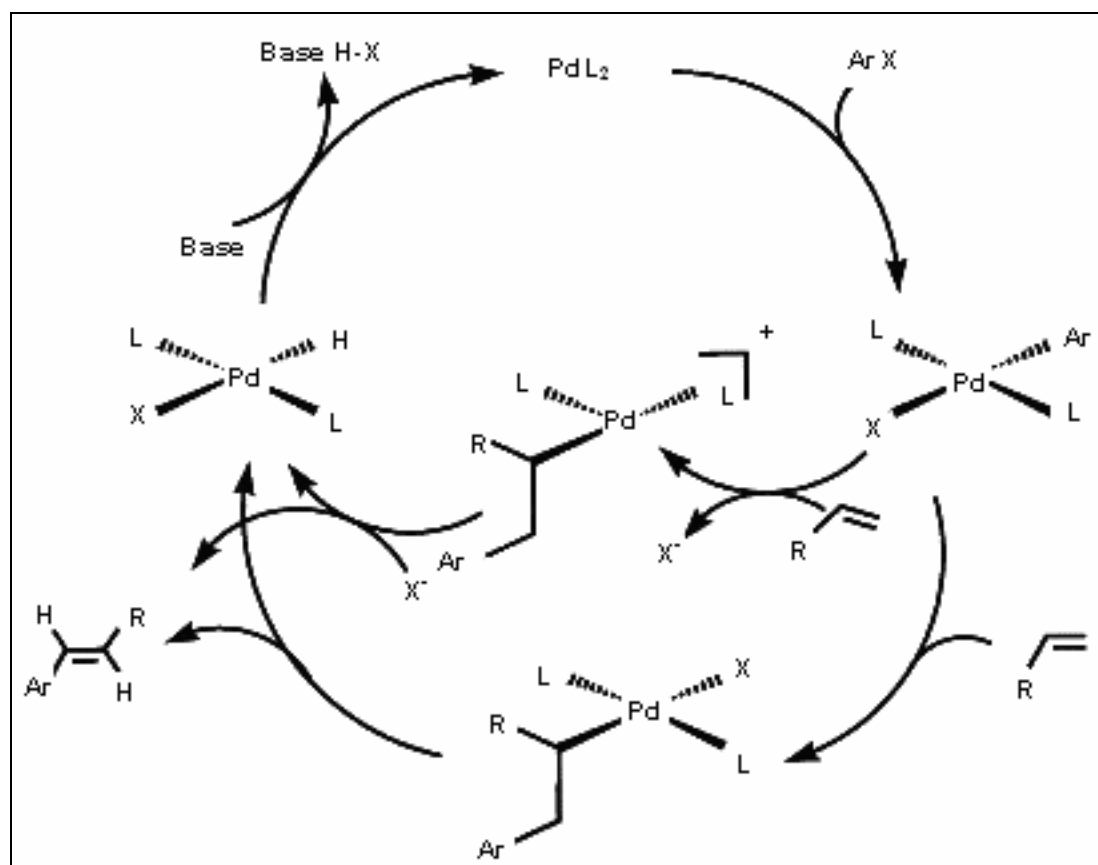


Figura 24. Ciclo catalítico de la reacción de Heck.

El ciclo catalítico de la reacción de Heck tiene un lugar desafiante, tanto en química computacional como experimentalmente<sup>28</sup>. La mayoría de las investigaciones pretenden discriminar entre las reacciones que involucran el par Pd(0)/Pd(II), de las reacciones que involucran Pd(II)/Pd(IV). En estos mecanismos, el producto de adición oxidante es un compuesto pentacoordinado y, en el estado final, el ciclo catalítico se completa por la transferencia de un protón al compuesto  $L_2Pd^0X$ .<sup>29</sup>

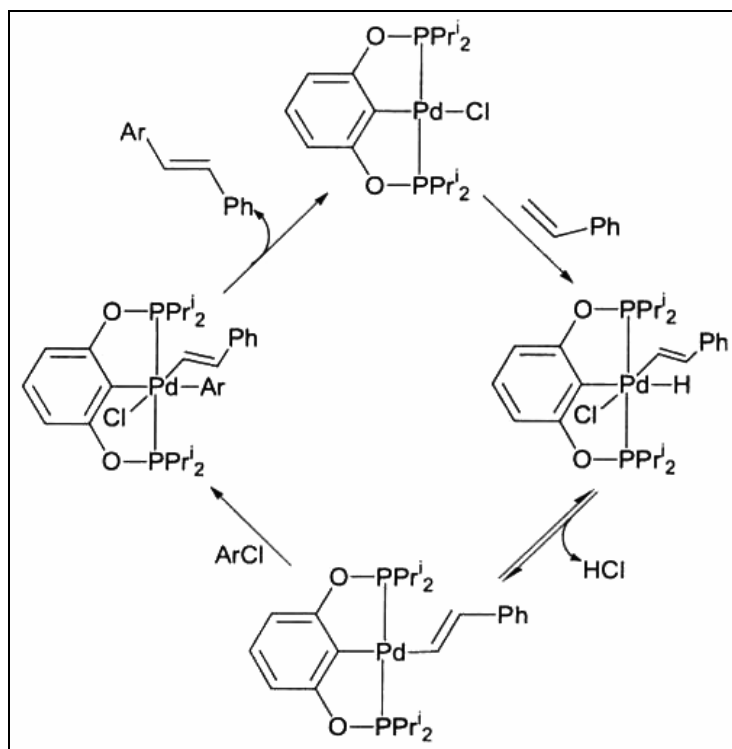
<sup>26</sup> David E. Bergbreiter, Philip L. Osburn, and Yun-Shan Liu, J. Am. Chem. Soc.; 1999; 121 (41) pp 9531-9538

<sup>27</sup> Cabri, W.; Candiani, I. Acc. Chem. Res. 1995, 28, 2.

<sup>28</sup> Crabtree, R. H. J. Organomet. Chem. 2005, 690, 5451-5457 (35) Bedford, R. B. Draper, S. M.; Scully, New J. Chem. 2000, 24, 745-747

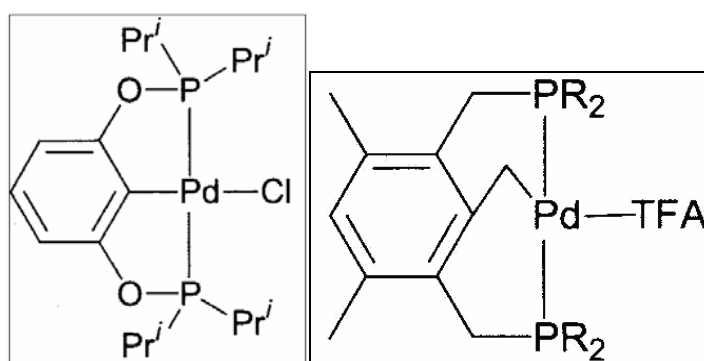
<sup>29</sup> Amatore, C.; Jutand, a.; Acc. Chem. Res. 2000, 33, 314-321

Jensen y colaboradores<sup>30</sup> han propuesto un mecanismo, mostrado en la *figura 25*, para la reacción de acoplamiento C-C, tipo Heck, involucrando especies Pd(II)/Pd(IV) en lugar de las aceptadas en mecanismos tradicionales que involucran las especies Pd(0)/Pd(II). El mecanismo de esta reacción está bajo debate.



*Figura 25. Mecanismo de reacción para Heck.*

Milstein<sup>31</sup> y colaboradores estudiaron los primeros compuestos pinza de Pd(II)-PCP mostrados en las *figuras 26 y 27* en la reacción de acoplamiento de Heck.



*Figuras 26 y 27. Estructura de primeros compuestos pinza sintetizados.*

<sup>30</sup>Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 958-963.

<sup>31</sup> Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687-11688.

Milstein<sup>39</sup> encontró que estos compuestos son activos, sin descomposición, a temperaturas de reacción mayores a 140°C, durante periodos de reacción de 300 horas o mayores. Mediante este proceso de catálisis, se obtuvo una conversión completa en los acoplamientos de iodobenceno y metilacrilato, usando N-metilpirrolidina (NMP) como disolvente y carbonato de sodio como base.

Beller y Zapf<sup>32</sup> han informado sobre el uso de ligantes fosfitos electroattractores para el acoplamiento de Heck con la activación de clorobencenos.

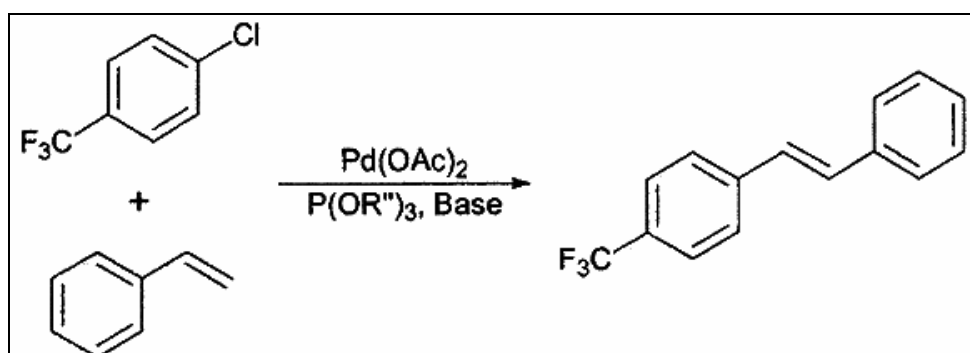


Figura 28. Reacción de Heck con clorobencenos

Algunos resultados de Jensen<sup>33</sup> en la síntesis de compuestos pinza PCP basados en fragmentos de fosfitos y sus derivados de paladio, muestran una gran eficiencia en acoplamientos de clorobencenos, ya que son capaces de activar, desactivar u obstaculizar estéricamente a los antes mencionados, otorgando una mayor selectividad y mejores rendimientos.

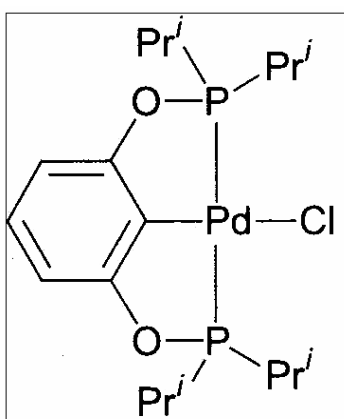
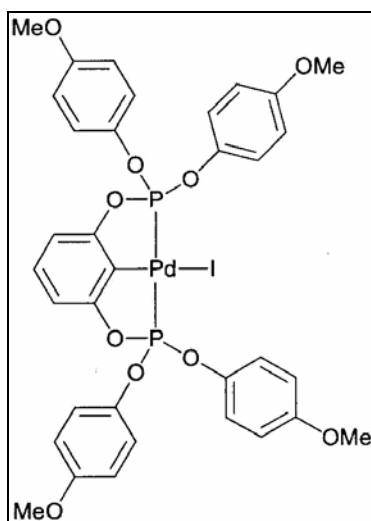


Figura 29. Compuesto pinza

<sup>32</sup> Beller, M.; Zapf, A. *Synlett* **1998**, 792–794.

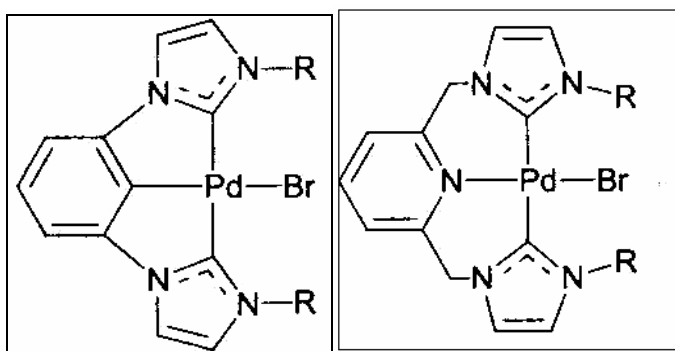
<sup>33</sup> Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2000**, 1619–1620.

El compuesto de la **figura 29** muestra una gran reactividad como el informado previamente por Milstein.



**Figura 30.** Compuesto de paladio con ligante pinza PCP.

Otros complejos tipo pinza de paladio, son sintetizados y usados en la reacción de Heck, donde se incluyen ligantes de diferentes tipos como los CNC donde C representa un átomo de carbeno que pertenece a un heterociclo<sup>34</sup>, CCC, entre otros como los que podemos apreciar en las **figuras 31 y 32**.

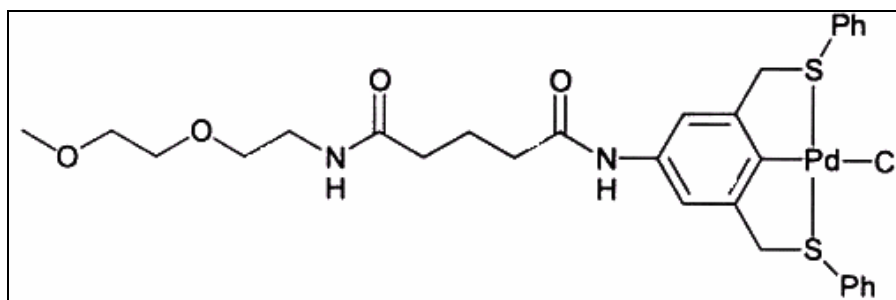


**Figuras 31 y 32.** Compuestos de Pd(II) CCC y CNC.

Estos compuestos muestran una reactividad y una estabilidad análogas a las mostradas por sus contrapartes fosfinados. Una característica de los ligantes pinza SCS es la fácil funcionalización de los enlaces aromáticos, soportado en polietilenglicol como se muestra en la **figura 33**, generando así derivados con mayor estabilidad y de gran actividad catalítica.

<sup>34</sup> Miyazaki, F. ; Yamaguchi, K. ; Shibasaki, M. Tetrahedron Lett. 1999, 40, 7379-7983





*Figura 33. Compuesto pinza de Pd soportado por polietilenglicol.*

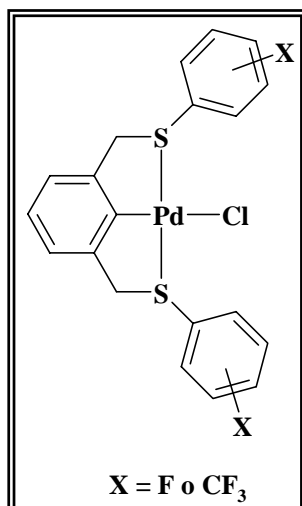
Generalmente, la reacción de Heck es utilizada con un 1 a 5% mol de paladio con fosfinas como ligantes, esta forma se puede llevar a cabo en procesos de instituciones académicas; sin embargo para la industria, con algunos compuestos de paladio esto se complica, porque se tiene que controlar evitando su contaminación, además de su alto costo, sin dejar de considerar la gran sensibilidad que algunos compuestos presentan al aire, y una notable degradación del enlace P-C en temperaturas altas; por lo que, es indispensable pensar en compuestos que no contengan fosfinas como ligantes preferentemente.

Generalmente los bromuros y yoduros de arilo y alquenos activados son empleados como reactivos de acoplamiento, y una variedad de los sistemas catalíticos de paladio deben ser considerados.

Los cloruros de arilo son más baratos y más variables que los bromuros y yoduros; pero menos reactivos. En años recientes algunos intentos con sistemas catalíticos eficientes, para la reacción de Heck con los cloruros de arilo son muy extensos, pero los procesos catalíticos reportados, para la reacción de acoplamiento, la activación de cualquiera de los dos; ya sea el cloruro de arilo o el alqueno deben de emplearse.

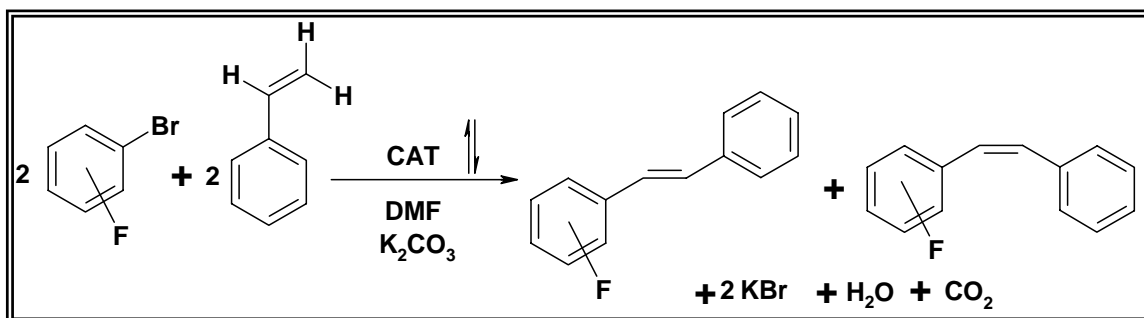
### 3. Objetivos

- Evaluar la actividad de 6 distintos compuestos catalíticos de paladio(II) con ligantes tipo pinza SCS (*compuestos simétricos orto, meta o para*), en las distintas posiciones del anillo aromático, sobre el centro metálico, como los mostrados en el *esquema 1*.



*Esquema 1. Compuestos de Pd*

- Estudiar la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, conocida como reacción de Heck, en el proceso mostrado en el *Esquema 2*, entre bromo-fluorobenceno en las distintas posiciones y estireno, con la posible formación de dos productos: *cis* y *trans* fluoro-estilbeno.



*Esquema 2. Reacción de Heck*

## 4. Procedimiento Experimental

La reacción estudiada en este proyecto es la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, conocida como reacción de Heck, en el proceso mostrado en el *Esquema 2* (Pág. 27), entre bromo-fluoro-benceno en las distintas posiciones y estireno, con la posible formación de dos productos: *cis* y *trans* fluoro-estilbeno.

### 4.1 Equipos y Reactivos

Los reactivos (Aldrich), disolventes (J.T. Baker) y catalizadores (reportado por nuestro grupo de trabajo<sup>43</sup>) utilizados para la catálisis, mostrando sus características físicas y químicas, fueron:

- **Estireno ( $C_8H_8$ ):** Líquido incoloro con olor característico, el cual a alta temperatura se polimeriza formando el poliestireno, tiene un punto de fusión de  $-30.5^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $145.15^\circ\text{C}$ , peso molecular de  $104.15\text{ g/mol}$ , densidad  $0.909\text{ g/mL}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- **1,2-bromo-fluoro-benceno ( $BrC_6H_5F$ ):** Líquido incoloro con olor característico, y un punto de ebullición de  $78^\circ\text{C}$ , peso molecular de  $175\text{ g/mol}$ , densidad  $1.601\text{ g/mL}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- **1,3-bromo-fluoro-benceno ( $BrC_6H_5F$ ):** Líquido incoloro con olor característico, tiene un punto de fusión de  $46^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $149^\circ\text{C}$ , peso molecular de  $175\text{ g/mol}$ , densidad  $1.567\text{ g/mL}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- **1,4-bromo-fluoro-benceno ( $BrC_6H_5F$ ):** Líquido incoloro con olor característico, tiene un punto de fusión de  $-16^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $150^\circ\text{C}$ , peso molecular de  $175\text{ g/mol}$ , densidad  $1.593\text{ g/mL}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- **Carbonato de Potasio ( $K_2CO_3$ ):** Sólido blanco, soluble en agua con propiedades básicas y oxidantes, peso molecular  $138.21\text{ g/mol}$ , punto de fusión  $891^\circ\text{C}$ , densidad  $2.43\text{ g/mL}$  a  $25^\circ\text{C}$ .
- **Dimetilformamida ( $HCON(CH_3)_2$ ):** Disolvente de textura aceitosa, volátil con olor característico, con una temperatura de ebullición de  $153^\circ\text{C}$ , temperatura de fusión de  $-61^\circ\text{C}$ , peso molecular  $73.09\text{ g/mol}$ , densidad de  $0.948\text{ g/mL}$ .

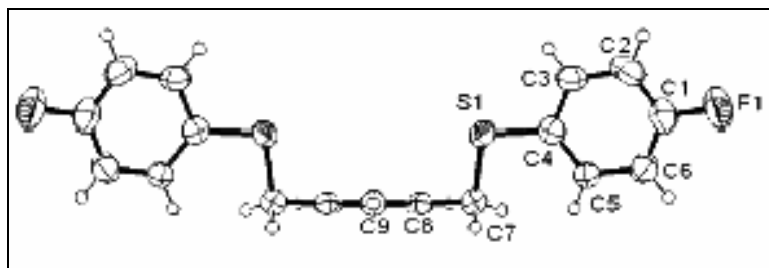
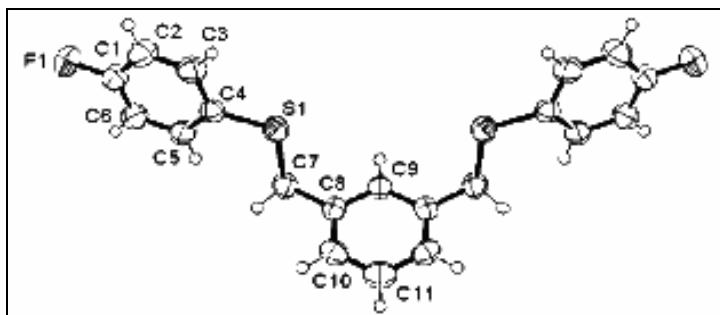
- **Catalizadores de paladio:** La obtención de los seis compuestos catalíticos de paladio fue reportada por nuestro grupo de trabajo<sup>1</sup> y fue la siguiente:

En todas las reacciones, se utilizaron cantidades estequiométricas de reactivos y ya que todos los preparativos fueron similares, sólo se describe un procedimiento.

### 1. Síntesis de los ligantes tipo pinza

Se añadió a una mezcla de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-n)_2$  ó  $\text{Pb}[\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-n]_2$  (0,41 mmol), mas 1,3-bis (bromomethyl) benceno (0,113 g, 0,41 mmol) en acetonitrilo (30 mL). La mezcla se agita, mantenido bajo reflujo durante 24 h. Después de este tiempo, se filtra  $\text{PbBr}_2$ , el disolvente se elimina al vacío, y el compuesto obtenido se purifica por una columna cromatografía (gel de sílice, hexano / acetato de etilo 9:1).

Al obtener el compuesto aislado, se caracterizó usando los siguientes metodos: Espectroscopia de masas (IE), Infrarrojo,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{19}\text{F}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, HETCOR y Rayos X. Se muestra la estructura de rayos X en las **Figura 34 y Figura 35** de  $\text{C}_6\text{H}_4$ -1,3- $(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2$  ( $\text{L}_3$ ), y en la **Tabla 1** sus principales Longitudes y ángulos.



**Figuras 34 y 35. Ligante tipo pinza  $\text{C}_6\text{H}_4$ -1,3- $(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2$  ( $\text{L}_3$ )**

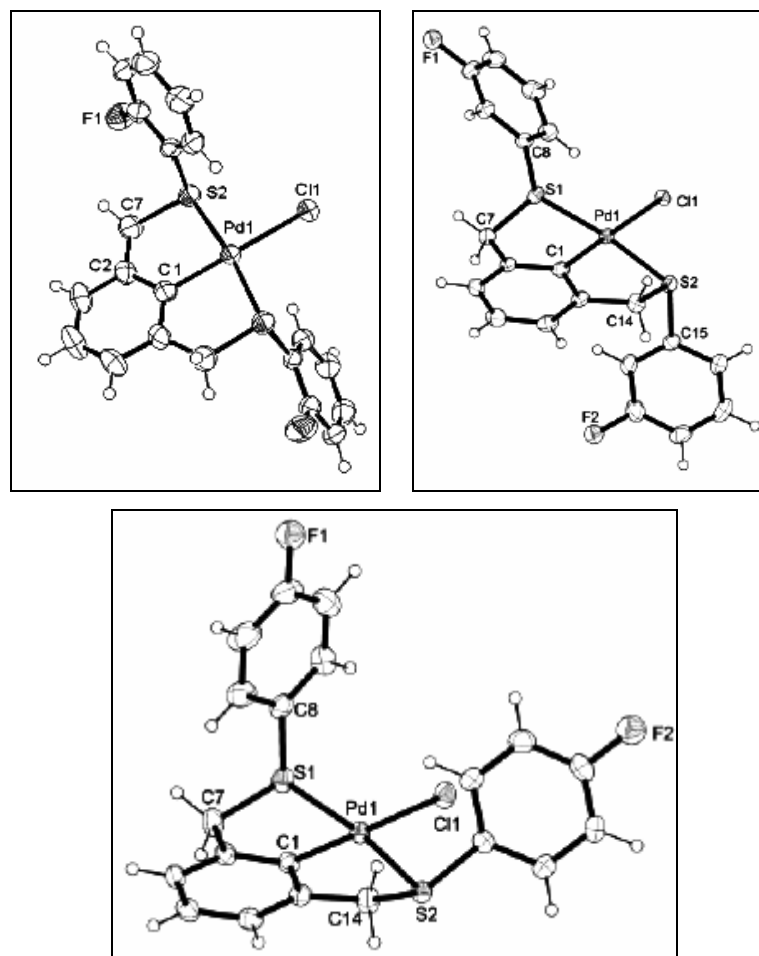
<sup>1</sup> Ruy Cervantes, Sandra Castillejos, Stephen J. Loeb, Luis Ortiz-Frade, Jorge Tiburcio, Hugo Torrens *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 1076–1083.

Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°] for compound C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4) <sub>2</sub> (L3).			
Bond	Length	Atoms	Angle
S(1)-C(4)	1.770(3)	C(4)-S(1)-C(7)	104.26(12)
S(1)-C(7)	1.809(3)	C(3)-C(4)-S(1)	116.3(2)
C(9)-C(8)	1.389(3)	C(5)-C(4)-S(1)	125.2(2)
C(8)-C(10)	1.383(3)	C(8)-C(7)-S(1)	106.84(17)
C(10)-C(11)	1.376(3)	C(9)-C(8)-C(7)	121.1(2)
C(4)-C(3)	1.389(4)	C(10)-C(8)-C(7)	120.2(2)
C(4)-C(5)	1.379(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.5(3)
C(5)-C(6)	1.380(4)	C(1)-C(6)-C(5)	119.1(3)
C(6)-C(1)	1.355(4)	C(1)-C(2)-C(3)	118.5(3)
C(1)-C(2)	1.366(4)	C(6)-C(1)-C(2)	122.2(3)
C(3)-C(2)	1.372(4)	F(1)-C(1)-C(2)	118.8(3)
F(1)-C(1)	1.355(3)	F(1)-C(1)-C(6)	119.0(3)
		C(10)-C(8)-C(9)	118.8(2)

## 2. Síntesis de los compuestos ciclopaladados.

Se hizo reaccionar PdCl<sub>2</sub> (0,216 g, 1,22 mmol) en acetonitrilo (25 mL) fue calentada a reflujo durante 1 h. Se añadió a la solución tetrafluoroborato de plata (0,495 g, 2,54 mmol). El cloruro de plata se separó de la suspensión por filtración a través de celite. El ligante (L1-L6) (0,435 g, 1,22 mmol) se disolvió en acetonitrilo caliente (10 mL) y se agregó al filtrado. La solución se torna inmediatamente de color naranja, se calienta a reflujo durante 4 h y la mezcla de reacción se torna a color amarillo, se añadió el exceso de NaCl (0,189 g, 3,23 mmol). La suspensión se agita la noche a la mañana. El precipitado amarillo se fuera filtrada y lavada con agua tres veces y dos veces con etanol. Los productos fueron obtenidos como polvos de color amarillo.

Al obtener el compuesto aislado, se caracterizó usando los siguientes métodos: Espectroscopia de masas (IE), Infrarrojo, <sup>1</sup>H RMN, <sup>19</sup>F RMN, <sup>13</sup>C RMN, HETCOR y Rayos X. Se muestra la estructura de rayos X en las **Figura 36**, **Figura 37** y **Figura 38** de [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)], [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)] y [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)] y en la **Tabla 2** sus principales longitudes y ángulos.

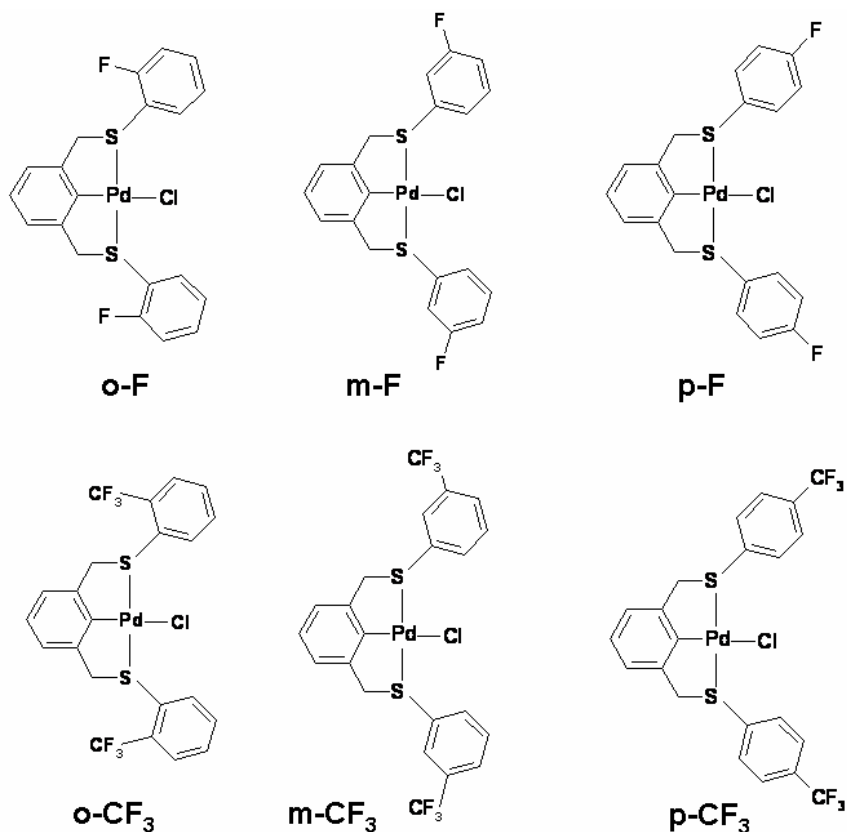


Figuras 36, 37 y 38. Compuestos ciclopladados  $[PdCl(SCS-C_6H_4F-2)]$ ,  $[PdCl(SCS-C_6H_4F-3)]$  y  $[PdCl(SCS-C_6H_4F-3)]$

Table 2. Selected bond lengths [Å] and angles [°] with estimated standard deviations for complexes **1**, **2**, and **3**.

Bond	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Pd1–C1	1.994(7)	1.968(4)	1.979(2)
Pd1–S1	2.3021(10)	2.2913(9)	2.2970(6)
Pd1–S2	2.3021(10)	2.3040(9)	2.2842(6)
Pd1–Cl1	2.404(2)	2.4284(8)	2.3943(6)
S1–C7	1.836(5)	1.828(4)	1.820(2)
S1–C8	1.775(3)	1.786(4)	1.788(2)
S2–C14	1.836(5)	1.826(4)	1.837(2)
S2–C15	1.775(3)	1.787(4)	1.785(2)
<b>Angle</b>			
C1–Pd1–Cl1	180.00(1)	177.83(10)	179.01(7)
C1–Pd1–S1	85.97(3)	85.28(11)	85.37(7)
C1–Pd1–S2	85.97(3)	85.62(11)	84.91(7)
S1–Pd1–S2	171.94(6)	170.84(3)	170.28(2)
C7–S1–C8	103.7(2)	98.04(17)	104.38(11)
C14–S2–C15	103.7(2)	101.30(17)	103.41(11)

Los seis compuestos son de color amarillo, debido a que el  $\Delta_0$  correspondiente al desdoblamiento electrónico del metal de transición es determinante, además de su geometría plana cuadrada, al mismo tiempo, este se ve afectado según los sustituyentes; a lo que debemos la variación de las intensidades en el color.



*Esquema 3. Compuestos de paladio sustituidos por F y CF<sub>3</sub>*

**Tabla 3. Características de los compuestos sustituidos con Fluor.**

Compuesto	P.M. (g/mol)	p.f. (°C)	Rendimiento	Solubilidad	Insolubilidad
<b>o-F</b>	499.3	198-199	96%	CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , EtOH, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hexano, Tolueno, Agua, Metanol.
<b>m-F</b>	499.3	165-166	81%	CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , EtOH, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hexano, Tolueno, Agua, Metanol.
<b>p-F</b>	499.3	187-188	68%	CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , EtOH, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hexano, Tolueno, Agua, Metanol.

**Tabla 4. Características de los compuestos sustituidos con Trifluorometil**

Compuesto	P.M. (g/mol)	p.f. (°C)	Rendimiento	Solubilidad	Insolubilidad
<b>o-CF<sub>3</sub></b>	599.35	230-231	79%	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Agua, Etanol, Metanol, etc.
<b>m-CF<sub>3</sub></b>	599.35	194-196	33%	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Agua, Etanol, Metanol, etc.
<b>p-CF<sub>3</sub></b>	599.35	130-131	44%	Tolueno	Agua, Etanol, Metanol, etc.

- **Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH):** Líquido incoloro con un peso molecular de 46.07 g/mol, punto de ebullición 78°C, punto de fusión -114°C, densidad de 0.789 g/mL.
- **Acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>):** Líquido incoloro con un peso molecular de 58.08 g/mol, punto de fusión -94°C, punto de ebullición 56°C/760 mmHg, densidad de 0.791 g/mL.
- **Agua destilada (H<sub>2</sub>O):** Líquido incoloro con un peso molecular de 18.032/mol, punto de ebullición 100°C, densidad de 1.000 g/mL.
- **Cloroformo deuterado (CdCl<sub>3</sub>):** Líquido incoloro con un peso molecular de 120.38 g/mol, punto de fusión -64°C, punto de ebullición 60.9°C, densidad de 1.500 g/mL a 25°C.

Los equipos utilizados para el proceso de catálisis son:

- Refrigerante con mangueras
- Matraz bola 100mL
- Canastilla de Calentamiento
- Vaso de Precipitado 100mL y 10mL
- Matraz Erlenmeyer 250mL
- Espátula
- Matraz aforado 50mL
- Agitador magnético
- Termostato
- Probeta 25mL



- Embudo vidrio filtración rápida
- Embudo büchner
- Parrilla de agitación
- Balanza BOECO para análisis elemental

Los equipos utilizados para la caracterización del producto son:

**Tabla 5. Equipos de caracterización**

TECNICA	EQUIPO
Espectroscopia de infrarrojo	Espectrofotómetro PERKIN ELMER, Modelo 1605 con Transformada de Fourier, con intervalo de 4000 a 400cm <sup>-1</sup>
Espectroscopia de masas	Jeol JMSSX102A
Resonancia Magnética Nuclear (RMN) (300MHz)	Varian UNITY- INOVA (300 y 400MHz)
Análisis Elemental	Fissons Instruments EA-1108

#### 4.2 Reacción de Catálisis

Para los compuestos catalíticos de paladio, se prepararon las disoluciones con la concentración de  $3.097 \times 10^{-4}$  mol/L. Se pesó 7.73 mg del catalizador, disolviéndolo con acetona en un matraz aforado de 50mL, en una relación de 1:100000 con respecto al estireno.

En todas las reacciones se adicionaron cantidades estequiométricas y debido a que el procedimiento es el mismo para la catálisis, se describe solo un procedimiento general. El proceso catalítico que se estudia es la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, conocida como reacción de Heck, en el proceso mostrado en el *esquema 2* (Pág. 26), (*entre bromo-fluoro-benceno y estireno, con la posible formación de dos productos: cis y trans-fluoroestilbeno*).

La reacción se realizo con una estequiometria 1:1 por lo tanto se agregó en un matraz bola: **1.2826 g** estireno (**0.037 mol**), **2.1525 g** (1,2: 1,3: 1,4) bromo-fluoro-benceno (**0.037 mol**), **1.6998 g** Carbonato de Potasio (**0.037 mol**), **0.4 mL-0.5 mL** (orto,

meta, para) Catalizador, **20 mL** DMF, con una agitación constante, y en reflujo por 24 horas a una temperatura alrededor de 140°C – 160°C.

Al término de la reacción se adicionaron 20 mL de agua destilada proporcional a la cantidad de disolvente; esto con la finalidad de disolver la DMF, las sales de potasio y al mismo tiempo precipitar el sólido, enseguida se filtró al vacío.

En un vaso de precipitado se puso el sólido adicionándole etanol, se calentó hasta tener una disolución homogénea, esta disolución se filtró por gravedad. Se dejó enfriar el etanol y se obtuvo el sólido purificado.

El progreso de cada una de estas reacciones se determina mediante el aislamiento de los productos por medio de purificación con etanol, la obtención de los rendimientos y su respectiva caracterización.

#### **4.3 Metodología de caracterización y cuantificación**

Para el estudio de la reacción con mayor rendimiento, se realizó la cinética de la siguiente manera; se tomó una alícuota de 2 mL cada dos horas en el intervalo de  $t = 0$  h a  $t = 24$  h. Se mezcló 1 mL de la alícuota con 1 mL de cloroformo deuterado y se mandaron a análisis de RMN, para la obtención de los espectros de  $^{19}\text{F}$  de fluoroestilbeno. En estos espectros se cuantificó el área bajo la curva para las señales correspondientes al fluoroestilbeno RMN  $^{19}\text{F}$ .

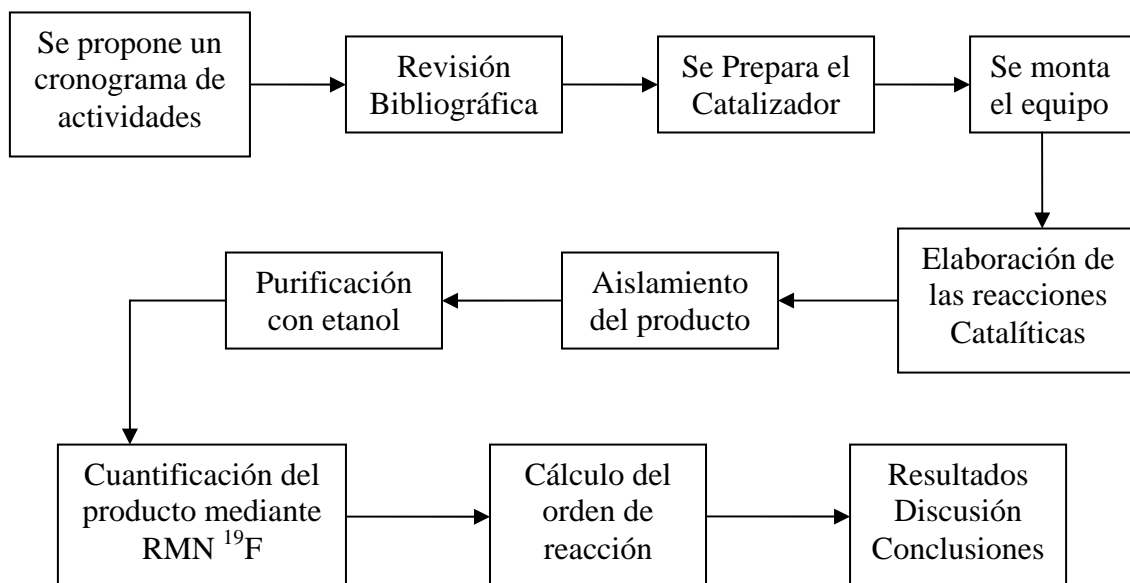
El producto aislado de la reacción se analizó determinando el punto de fusión, el análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas y la resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{19}\text{F}$

La determinación del orden de reacción se llevo a cabo con la reacción entre estireno y 1,4 bromo-fluoro-benceno, con el compuesto de paladio que mejores rendimientos proporcionó de forma general en las reacciones, el cual corresponde al para sustituido con fluor.

También se hizo la reacción de catálisis y la cinética, entre estireno y 1,4 bromo-fluoro-benceno, catalizada por  $\text{PdCl}_2$ , a la misma condición que la anterior, para poder comparar los resultados de esta reacción con las reacciones catalizadas por los compuestos ciclopaladados.

Se uso el método diferencial e integral para la obtención del orden de la reacción.

#### 4.4 Diagramas de Flujo



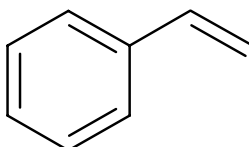
#### 4.5 Cálculos

##### ❖ Cálculos estequiométricos para la reacción

La estequiometría de la reacción es 1 mol de estireno por 1 mol de bromo-fluoro-benceno, la relación de carbonato de potasio es 1-1 con respecto al estireno, la relación de catalizador es 1 mol/100000 mol con respecto al estireno.

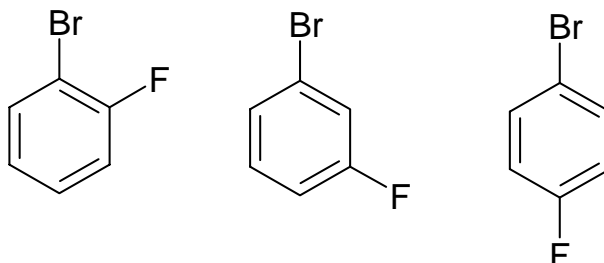
➤ Estireno

$$0.01233 \text{ mol}_{\text{Estireno}} \left( \frac{104 \text{ g}_{\text{Estireno}}}{1 \text{ mol}_{\text{Estireno}}} \right) = 1.2826 \text{ g}_{\text{Estireno}}$$



➤ Fluoro Bromo Benceno (*orto, meta, para*)

$$0.01233 \text{ mol}_{FBB} \left( \frac{175 \text{ g}_{FBB}}{1 \text{ mol}_{FBB}} \right) = 2.1525 \text{ g}_{FBB}$$



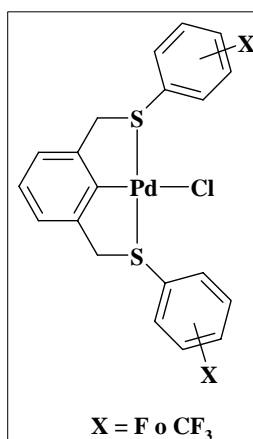
➤ Carbonato de potasio

$$0.01233 \text{ mol}_{K_2CO_3} \left( \frac{138 \text{ g}_{K_2CO_3}}{1 \text{ mol}_{K_2CO_3}} \right) = 1.6998 \text{ g}_{K_2CO_3}$$

➤ Catalizador

$$\left( \frac{7.73 \text{ mg}_{cat}}{50 \text{ mL}_{disol}} \right) \left( \frac{1 \text{ mmol}_{cat}}{499.33 \text{ mg}_{cat}} \right) = 3.0975 \times 10^{-4} \frac{\text{mmol}_{cat}}{\text{mL}_{disol}}$$

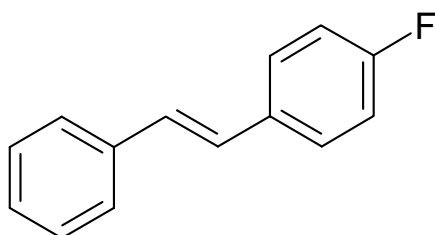
$$0.0123 \text{ mol}_{Estireno} \left( \frac{1 \text{ mol}_{cat}}{100000 \text{ mol}_{Estireno}} \right) \left( \frac{1 \text{ L}_{disol}}{3.0975 \times 10^{-4} \text{ mol}_{cat}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL}_{disolucion}}{1 \text{ L}_{disol}} \right) = 0.4 \text{ mL}_{Disolucion}$$



### ❖ Cálculos de rendimiento

Los cálculos del rendimiento se hicieron para cada una de las reacciones con su respectivo compuesto catalítico.

$$1.433g_{\text{estilbeno}} \left( \frac{1\text{mol}_{\text{estilbeno}}}{198g_{\text{estilbeno}}} \right) \left( \frac{1\text{mol}_{\text{estireno}}}{1\text{mol}_{\text{estilbeno}}} \right) \left( \frac{100\%}{0.0123\text{mol}_{\text{estireno}}} \right) = 58.86\%$$



### ❖ Cálculo del orden de reacción.

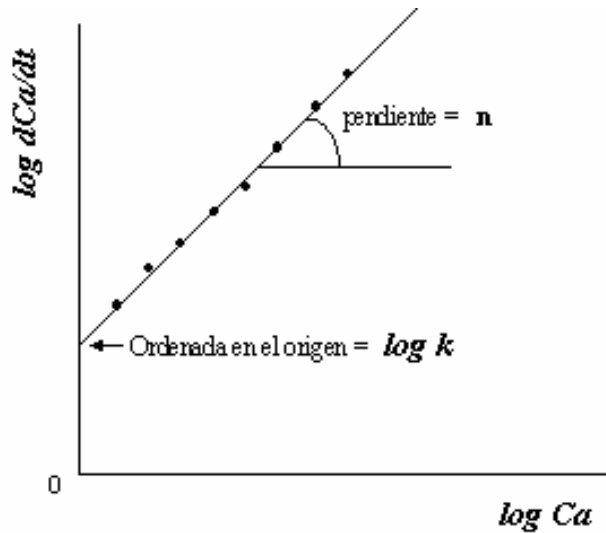
La comparación de la cinética experimental con la ecuación de rapidez propuesta puede llevarse a cabo de dos maneras:

#### *Método Diferencial.*

Requiere una diferenciación de los datos experimentales de  $C_i$  en función de  $t$ , para obtener una rapidez experimental. La rapidez se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta. Suponiendo que tenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{dCa}{dt} = kCa^n$$
$$\log \frac{dCa}{dt} = \log k + n \log Ca$$

Tomamos su diferencia y aplicamos logaritmos en ambos lados para luego graficar resultando:



La información que describe el gráfico es, que la pendiente de la recta “*n*” nos da el orden de la reacción y su ordenada al origen *log k*, al tener el antilogaritmo obtenemos la constante cinética *k*. Esto fue gracias a que se tomaron para el gráfico solo diferenciaciones *dCa/dt*.

### ***Método Integral***

Este método se basa en suponer un orden de reacción, es decir, suponer un valor de *n* en la ecuación (1) e integrar.

$$-\frac{dC_A}{dt} = (-r_A) = k C_A^n \quad (1)$$

Si los valores experimentales se ajustan a la función obtenida de la integral, el orden de reacción supuesto será el correcto y del ajuste a la función se podrá calcular el valor de la constante cinética. Por ejemplo:

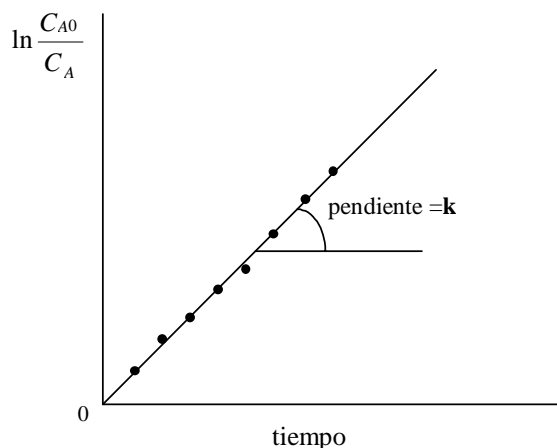
\* Para *n=1*, la ecuación (1) tomará la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n = k C_A^1 \quad (2)$$

Separando variables e integrando con los límites de integración: *t=0*, *C<sub>A</sub>=C<sub>A0</sub>*, *t=t*, *C<sub>A</sub>=C<sub>A</sub>*, se obtiene:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t \quad (3)$$

Si al representar  $\ln(C_{A0}/C_A)$  frente al tiempo se obtiene una recta que pase por el origen de coordenadas, la ecuación cinética para este proceso será de primer orden, y el valor de la constante cinética será el de la pendiente de la recta obtenida.



De este modo, se van probando diferentes órdenes de reacción, eligiendo aquél en el que los datos experimentales se ajusten mejor a la función integrada.

#### 4.6 Experimentos realizados

En el presente proyecto se ha realizado la revisión bibliográfica, y los experimentos mostrados en las *tablas 6 y 7*.

**Tabla 6. Reacciones catalizadas con los seis compuestos ciclopaladados**

Reacción	Catalizador
PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	[PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-2)]
PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	[PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]
PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	[PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]
PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	[PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)]
PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	[PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]
PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF PhCH=CH <sub>2</sub> + 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	[PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]

**Tabla 7. Reacciones para el cálculo del orden de reacción.**

Reacción	Catalizador
$\text{PhCH}=\text{CH}_2 + 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrF}$	$[\text{PdCl}(\text{SCS-C}_6\text{H}_5\text{F-4})]$
$\text{PhCH}=\text{CH}_2 + 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrF}$	$\text{PdCl}_2$

En la **figura 39** se muestra el equipo utilizado para las pruebas catalíticas a lo largo de este proyecto.



**Figura 39. Equipo utilizado para realizar pruebas catalíticas**



## 5. Resultados y Discusión

El procedimiento utilizado para evaluar la efectividad de los catalizadores en las reacciones estudiadas fue mediante el aislamiento de los productos por medio de purificación con etanol, la caracterización y obtención de los rendimientos.

Concluido el tiempo de reacción preestablecido de 24 horas, se añadió a la mezcla de reacción una cantidad semejante de agua destilada a la del disolvente, para solubilizar la DMF y las sales de potasio, mientras que el estilbena insoluble precipita como un sólido blanco en forma de nubes y el exceso del reactivo sin reaccionar se mantiene como un aceite amarillo formando una fase líquida separada.

De esta manera con el aislamiento y purificación del producto sólido de reacción, se determinó que en todos los casos se obtiene exclusivamente el isómero trans del estilbena, con trazas del isómero cis.

### 5.1 Caracterización

Al obtener aislado el producto de la reacción se caracterizó y analizó, determinando el punto de fusión, la solubilidad, el análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas (IE) y la resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{19}\text{F}$ . Se utilizaron los métodos de caracterización mostrados en la *tabla 5* (Pág. 34).

#### ❖ Solubilidad y punto de fusión

Se hicieron pruebas de solubilidad del producto fluoro-estilbena, mostrados en la *tabla 8*. También se tomó punto de fusión el cual es de 153°C.

**Tabla 8. Solubilidad del producto**

<i>Disolvente</i>	<i>Soluble</i>	<i>Insoluble</i>
Etanol		✓
Diclorometano $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	✓	
Cloroformo	✓	
Hexano	✓	
Tolueno	✓	
Acetato de etilo	✓	
Acetona	✓	

### ❖ *Análisis elemental*

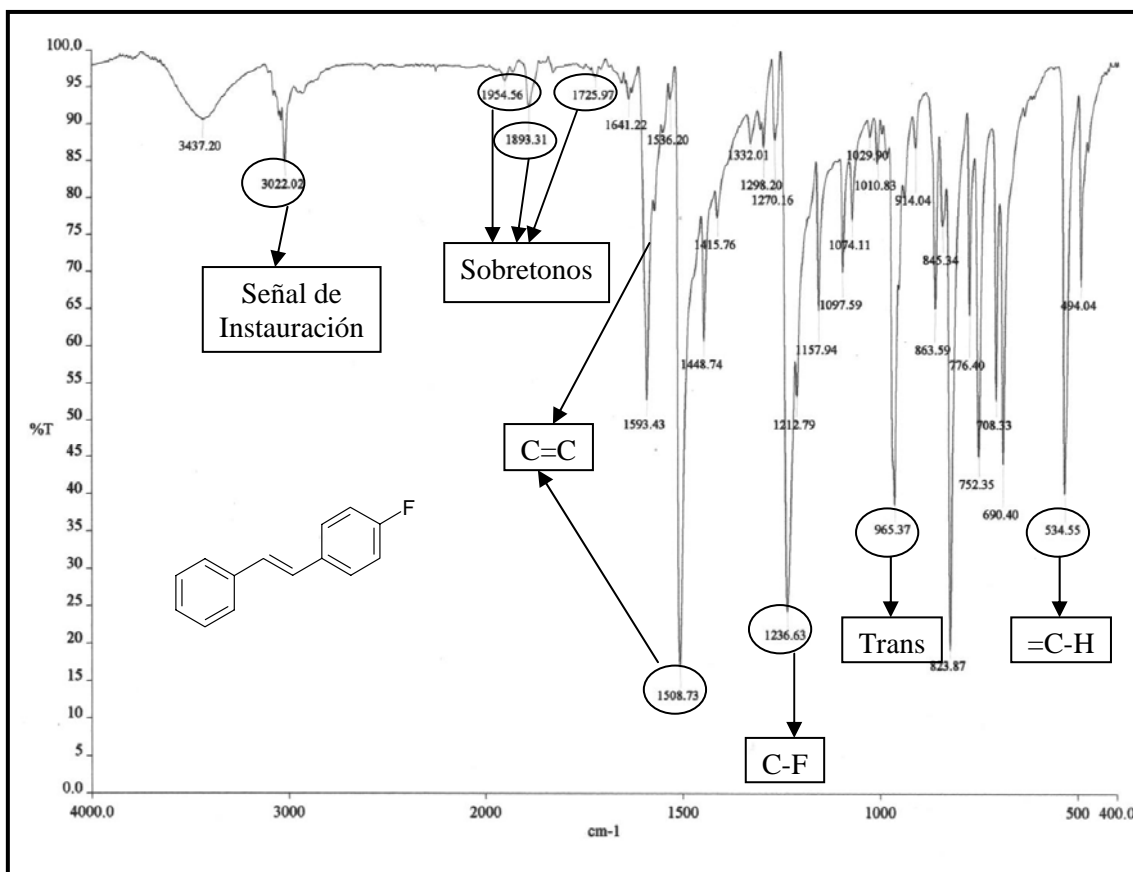
En la **tabla 9** se muestran los resultados obtenidos al hacer el análisis elemental de nuestro producto, la molécula de fluoro-estilbena, los porcentajes experimentales como los teóricos. Teniendo estos resultados y comparándolos se observa que ambos datos son semejantes por lo tanto el compuesto si es el que se esperaba, fluoro-estilbena  $C_{14}H_{11}F$ .

**Tabla 9. Análisis elemental del fluoro-estilbena**

<b>Elemento</b>	<b>% Teórico</b>	<b>% Experimental</b>
<b>Nitrógeno</b>	0	0
<b>Carbono</b>	84.22	86.19
<b>Hidrógeno</b>	5.59	5.47

### ❖ *Espectroscopia de infrarrojo*

En el espectro de infrarrojo se observan las señales que corresponden a las vibraciones de la molécula que se caracterizó, para lo cual se muestra en el **espectro 1** y la **tabla 10**, la señal y la frecuencia en la que se encuentra, aquí se observan las señales de insaturación, los sobretonos, la señal del producto trans, los acoplamientos carbono-fluor (**C-F**), carbono- carbono (**C=C**), carbono hidrogeno (**=C-H**).

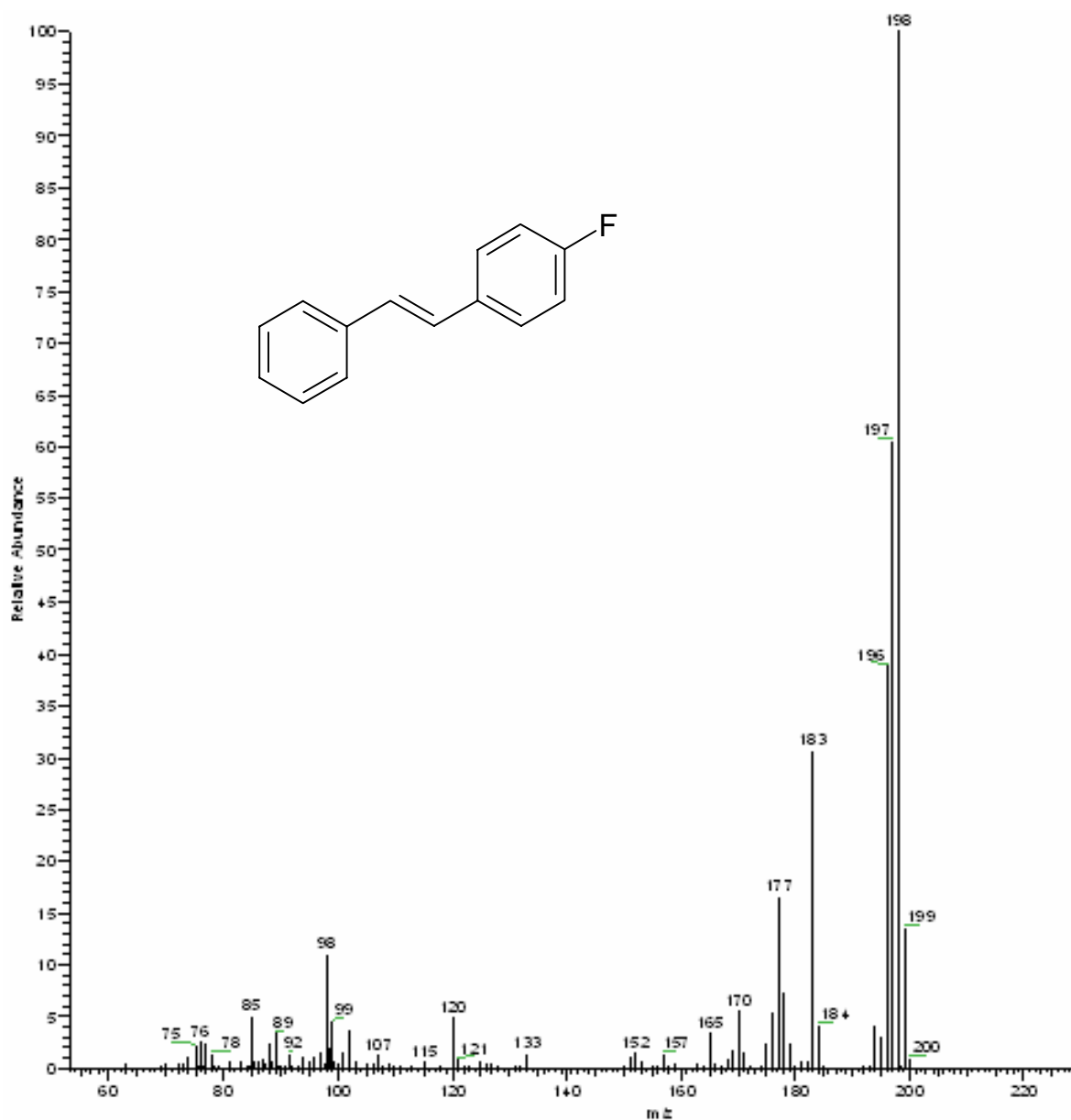


*Espectro 1. Espectroscopia de infrarrojo del fluoro-estilbeno*

*Tabla 10. Señales que corresponden a las vibraciones del fluoro-estilbeno*

<i>Señal</i>	<i>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</i>
Señales de Instauración	3437.20, 3022.02
Sobretonos	1954.56, 1893.31, 1725.97
C=C	1593.43, 1508.73
C-F	1236.63
Transestilbeno	965.37
=C-H	534.55

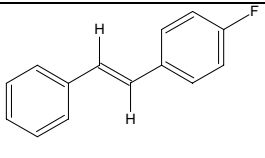
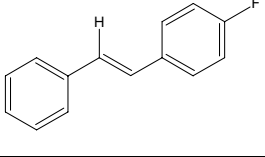
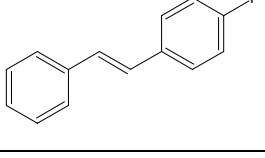
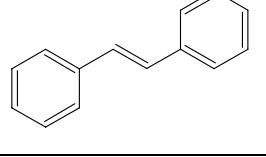
## ❖ Espectrometría de masas

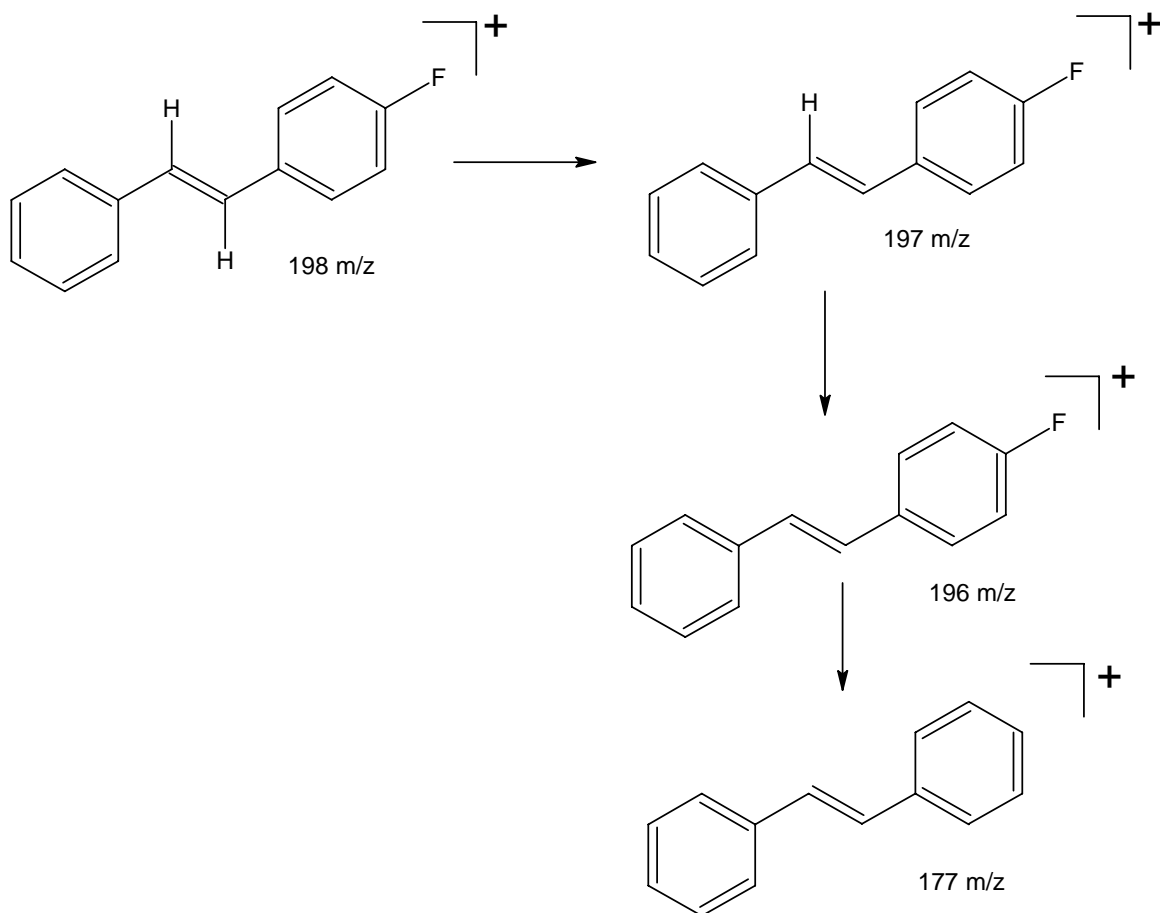


*Espectro 2. Fragmentación de la molécula fluoro-estilbeno por espectrometría de masas (IE)*

En el método utilizado fue impacto electrónico (IE). El *espectro 2* muestra las señales de fragmentación de la molécula fluoro-estilbeno, su peso molecular teórico es de 198 g/mol, comparando con la señal de mayor intensidad del espectro de 198 m/z la cual pertenece al trans-fluoro-estilbeno. El *esquema 4* y la *tabla 11* muestra el patrón de fragmentación masa/carga propuesto de la molécula fluoro-estilbeno.

**Tabla 11. Fragmentación de la molécula**

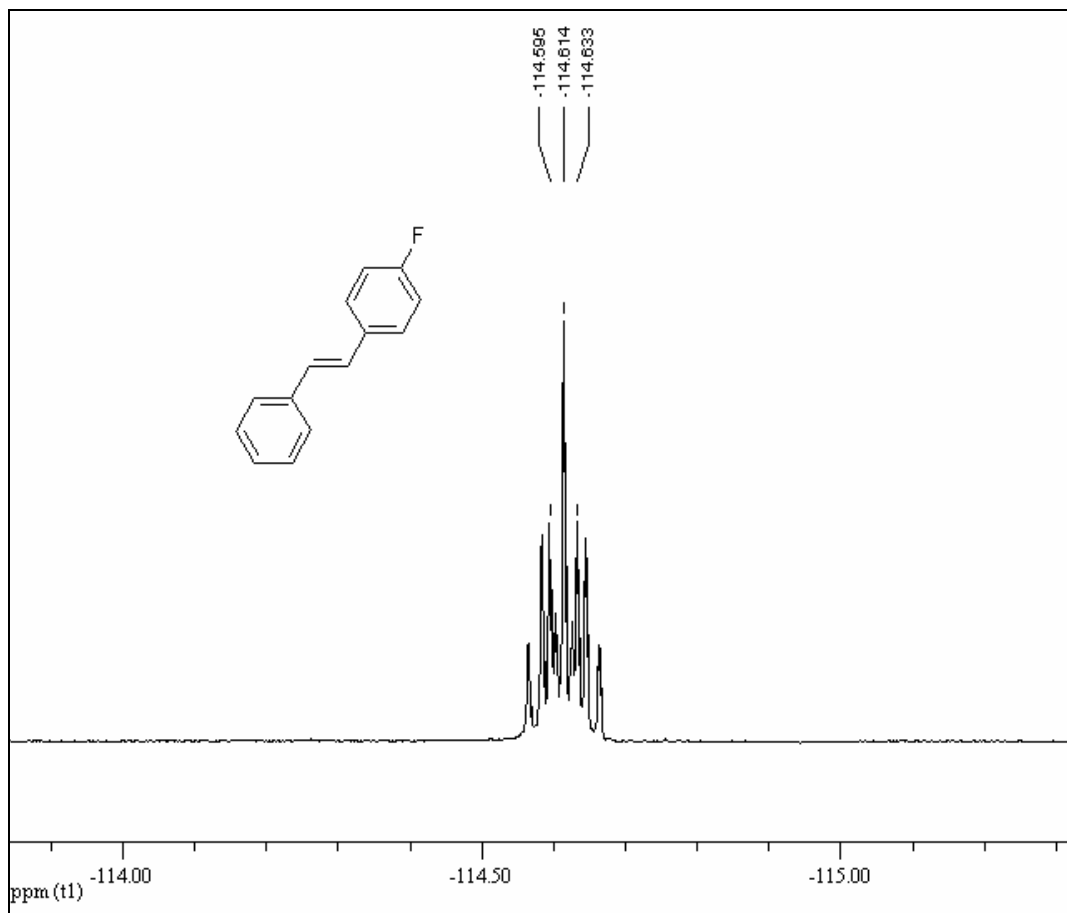
Fragmentación	masa /carga
	198 m/z
	197 m/z
	196 m/z
	177 m/z



**Esquema 4. Patrón de fragmentación propuesto del fluoro-estilbeno**

## ❖ Resonancia Magnética Nuclear $^{19}\text{F}$

En el *espectro 3* de  $^{19}\text{F}$  RMN observamos la señal de desplazamiento que corresponden al fluor del trans.fluoro-estilbeno, la cual se encuentra en 114.514 ppm.



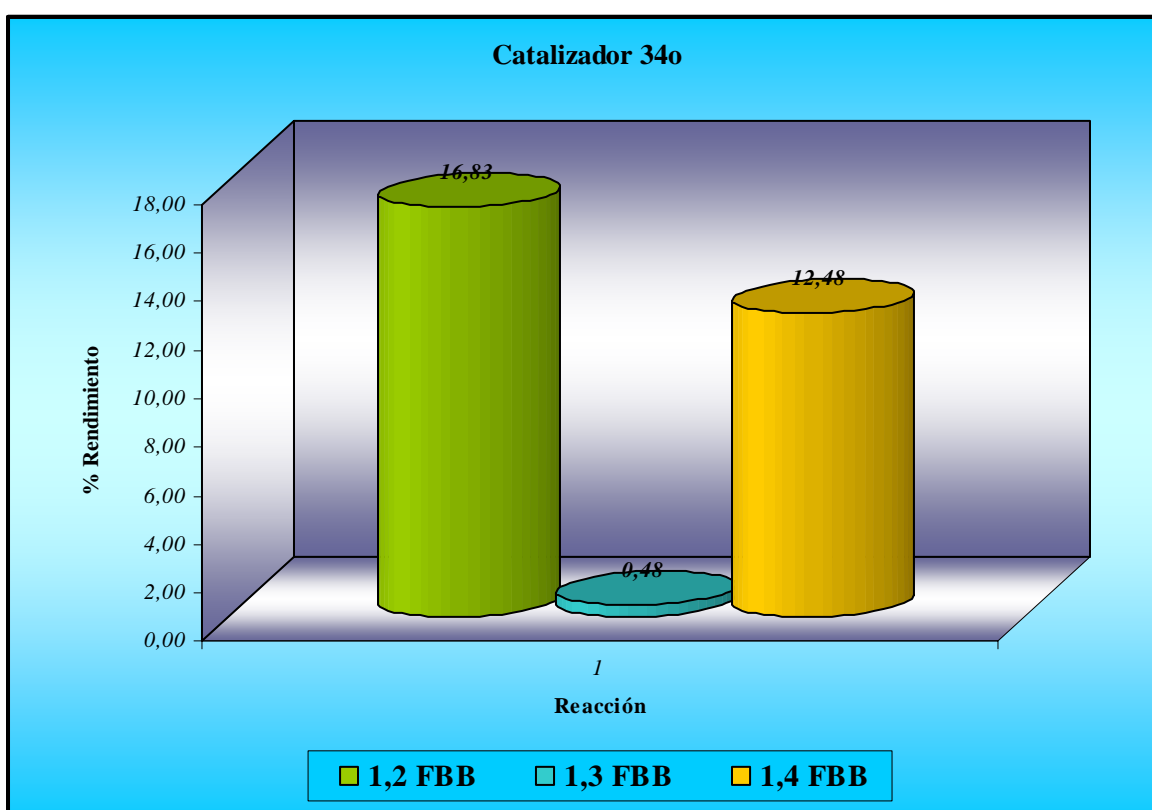
*Espectro 3. Trans-fluoro-estilbeno RMN  $^{19}\text{F}$*

### 5.2 Rendimiento por catalizador

En la *tabla 12* se muestra la actividad catalítica del catalizador [ $\text{PdCl}(\text{SCS}-\text{C}_6\text{H}_5\text{F}-2)$ ] (**34o**), en las reacciones con **1.2**, **1.3**, **1.4**, bromo-fluoro-benceno y observamos los rendimientos en el siguiente orden: **1.2 FBB (16.83%)** >> **1.4 FBB (12.5%)** >> **1.3 FBB (0.48%)**, en el *gráfico 1* se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos.

**Tabla 12. Catalizador con F en posición Orto**

<b>Reacción con catalizador 34o</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]</i>	<b>16.83</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]</i>	<b>0.48</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]</i>	<b>12.5</b>

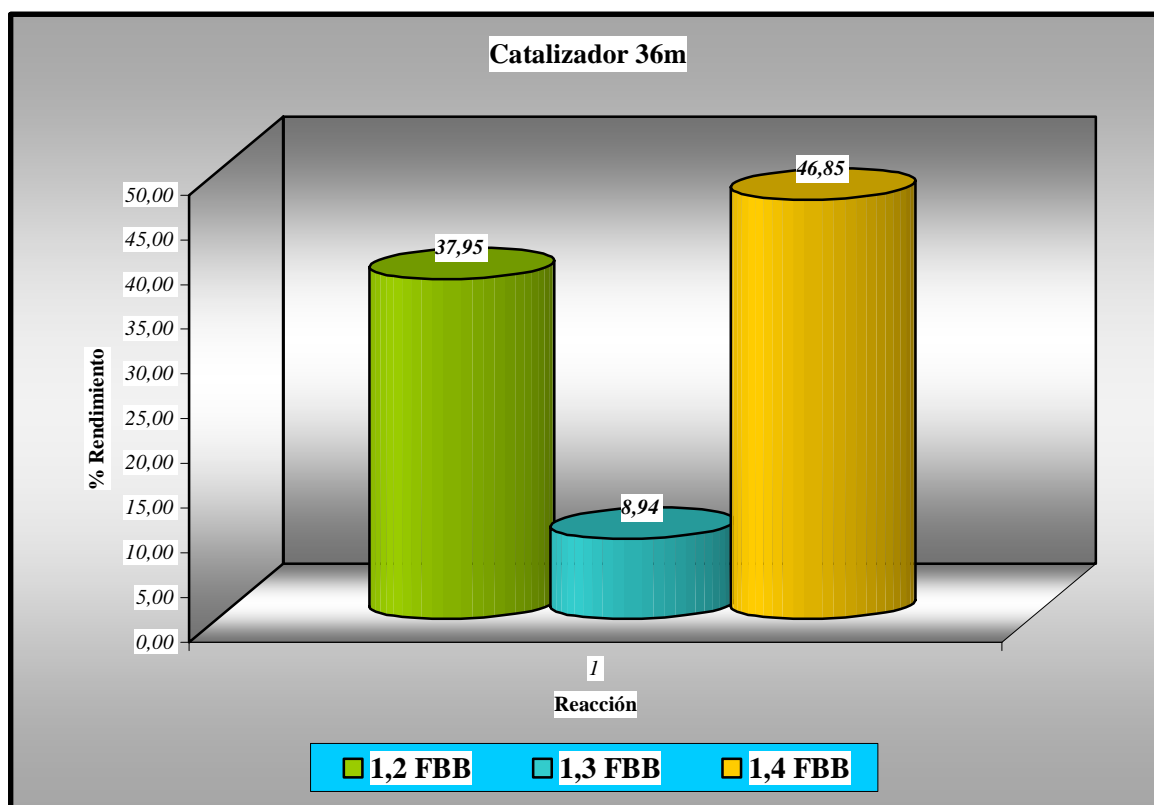


**Gráfico 1. Catalizador con F en posición Orto**

En la **tabla 13** se muestra la actividad catalítica del catalizador  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-3)]$  (**36m**), en las reacciones con **1,2**, **1,3**, **1,4**, bromo-fluoro-benceno y observamos los rendimientos en el siguiente orden: **1,4 FBB (46.85%)** >> **1,2 FBB (37.95%)** >> **1,3 FBB (8.94%)**, en el **gráfico 2** se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos.

**Tabla 13. Catalizador con F en posición Meta**

<b>Reacción con catalizador 36m</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]	<b>37.95</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]	<b>8.94</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]	<b>46.85</b>



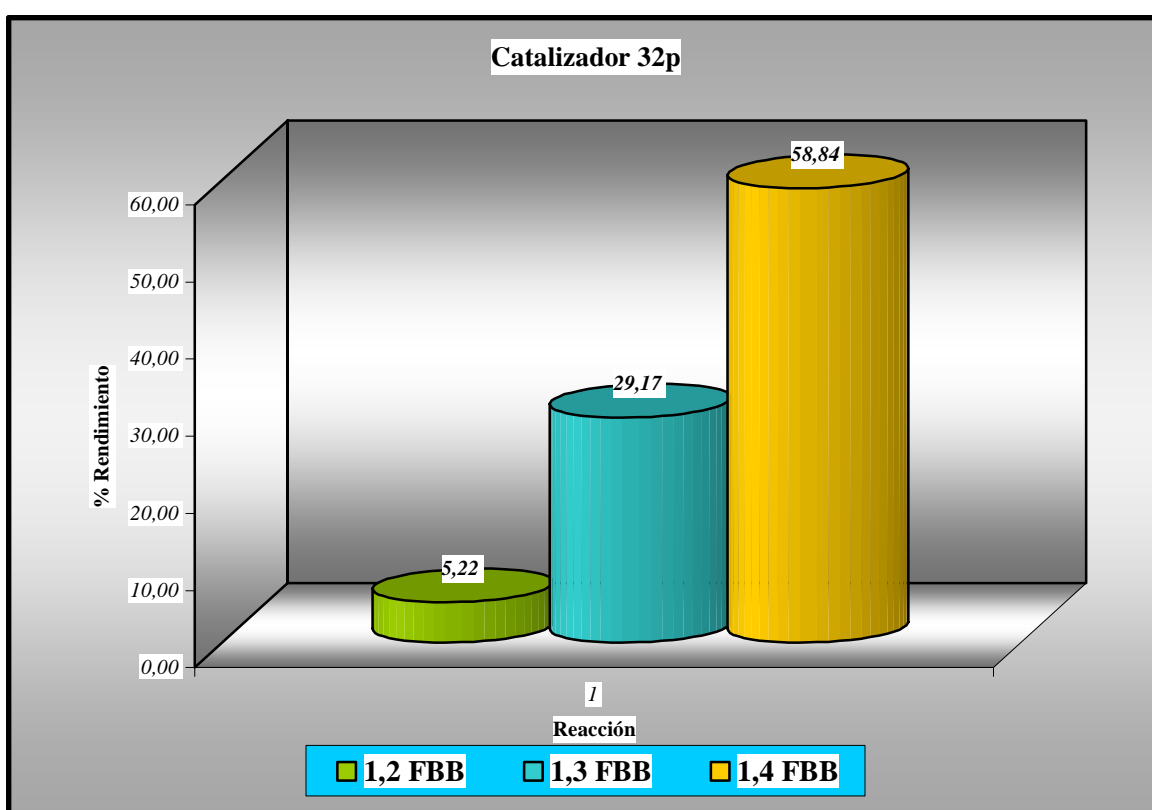
**Gráfico 2. Catalizador con F en posición Meta**

En la **tabla 14** se muestra la actividad catalítica del catalizador [PdCl (SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)] (**32p**), en las reacciones con **1,2**, **1,3**, **1,4**, **bromo-fluoro-benceno** y observamos los rendimientos en el siguiente orden: **1,4 FBB (58.86%) >> 1,3 FBB (29.17%) >> 1,2 FBB (5.22%)**, en el **gráfico 3** se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos.



**Tabla 14. Catalizador con F en posición Para**

Reacción con catalizador 32p	Rendimiento (%)
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]	5.22
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]	29.17
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]	58.86



**Gráfico 3. Catalizador con F en posición Meta**

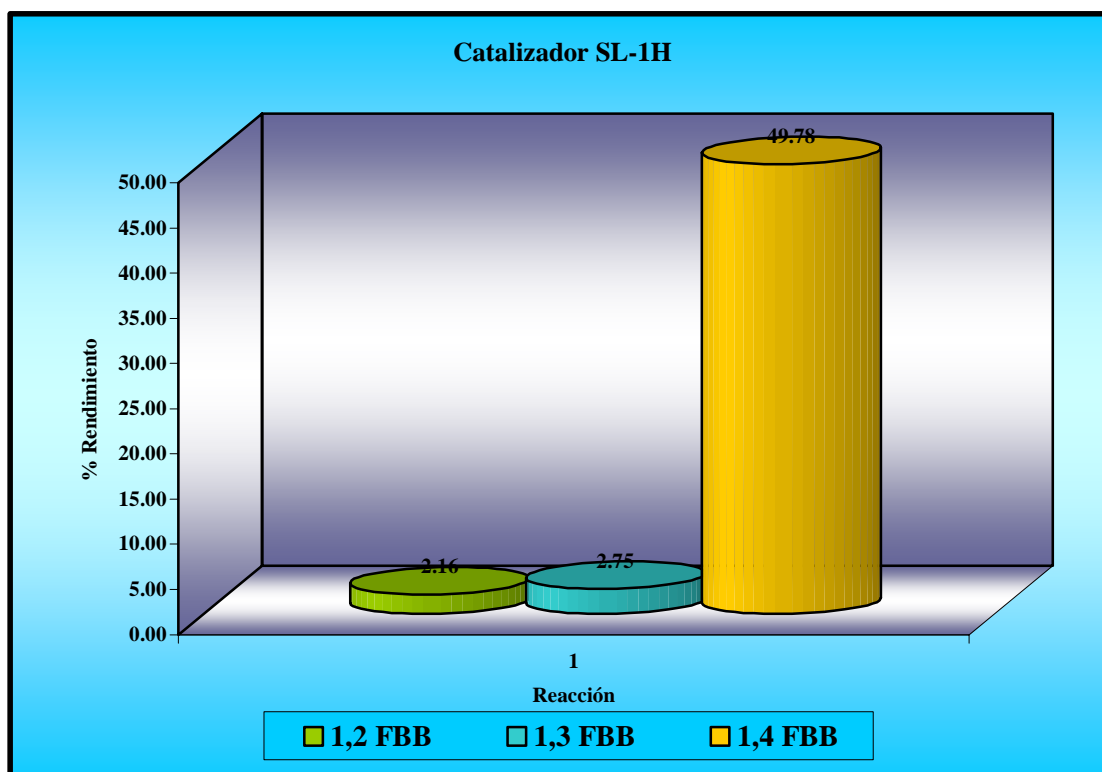
Analizando la **tablas 14** y el **gráfico 3** que se muestran para cada uno de los catalizadores con un átomo de fluor en las distintas posiciones, con sus respectivas reacciones se tiene; que el mejor catalizador es [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)] con un rendimiento de 58.86%, en la reacción de 1,4 bromo-fluoro-benceno + Estireno, mientras que en la **tablas 12** y el **gráfico 1** se observa el menor rendimiento de 0.48%, lo da el catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)] en la misma reacción.

Teniendo en cuenta que la influencia de los sustituyentes fluor, en las distintas posiciones del anillo aromático, sobre el centro metálico, se reflejada en la actividad catalítica de los distintos compuestos de Pd, y que también influye la posición del fluor en el bromo-fluoro-benceno.

En la *tabla 15* se muestra la actividad catalítica del catalizador [*PdCl (SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>-2)*] (*SL-1H*), en las reacciones con *1,2, 1,3, 1,4, bromo-fluoro-benceno* y observamos los rendimientos en el siguiente orden: *1,4 FBB (49.78%) >> 1,3 FBB (2.75%) >> 1,2 FBB (2.16%)*, en el *gráfico 4* se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos.

*Tabla 15. Catalizador con CF<sub>3</sub> en posición Orto*

<i>Reacción Catalizador SL-1H</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)].	<b>2.16</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)].	<b>2.75</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)]	<b>49.78</b>

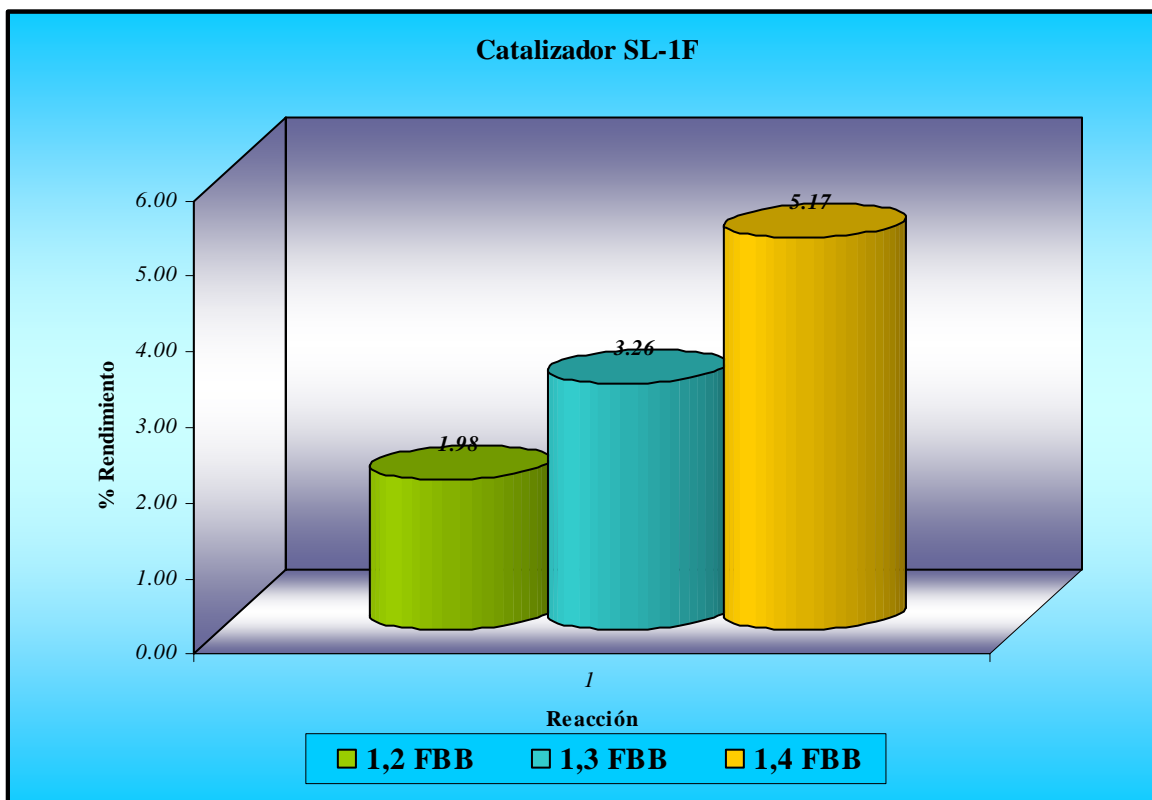


*Gráfico 4. Catalizador con CF<sub>3</sub> en posición Orto*

En la *tabla 16* se muestra la actividad catalítica del catalizador [*PdCl (SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>-3)*] (*SL-1F*), en las reacciones con *1,2, 1,3, 1,4, bromo-fluoro-benceno* y observamos los rendimientos en el siguiente orden: *1,4 FBB (5.17%) >> 1,3 FBB (3.26%) >> 1,2 FBB (1.98%)*, en el *gráfico 5* se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos.

*Tabla 16. Catalizador con CF<sub>3</sub> en posición Meta*

<i>Reacción catalizador SL-1F</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	<b>1.98</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	<b>3.26</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	<b>5.17</b>

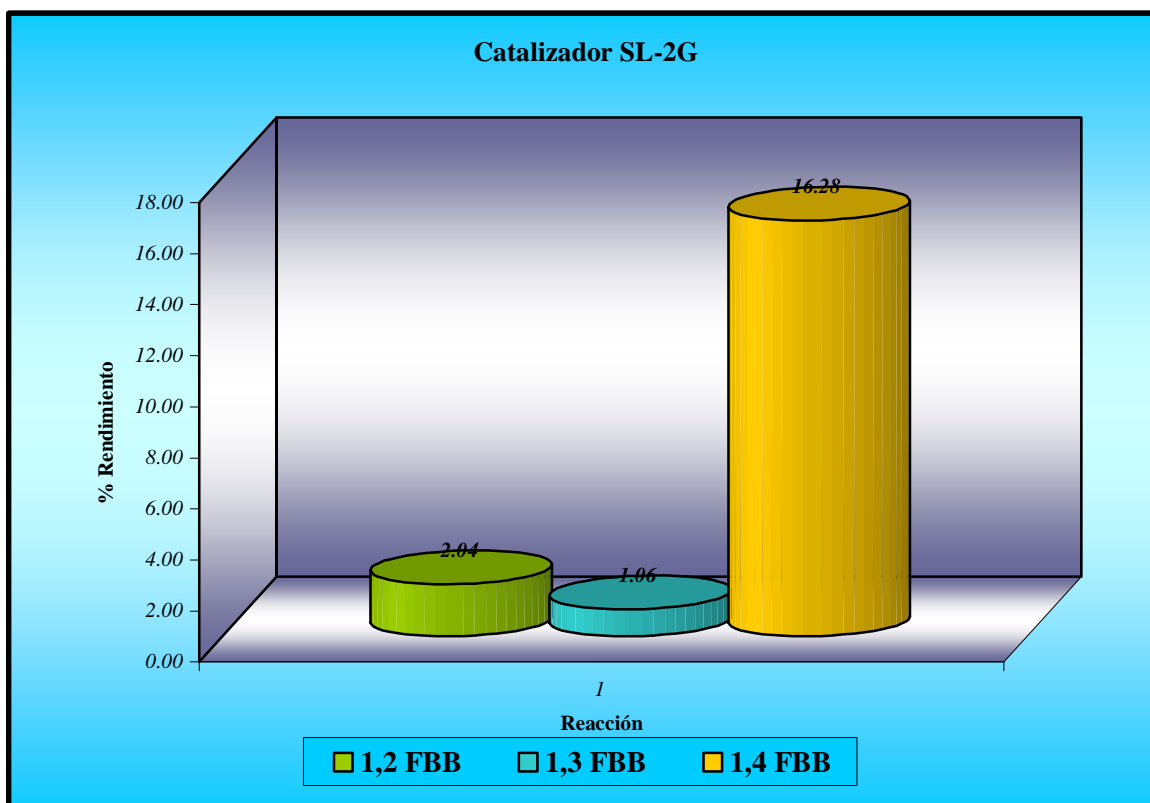


*Gráfico 5. Catalizador con CF<sub>3</sub> en posición Meta*

En la *tabla 17* se muestra la actividad catalítica del catalizador [*PdCl (SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>-4)*] (*SL-2G*), en las reacciones con *1,2, 1,3, 1,4, bromo-fluoro-benceno* y observamos los rendimientos en el siguiente orden: *1,4 FBB (16.28%) >> 1,2 FBB (2.04%) >> 1,3 FBB (1.06%)*, en el *gráfico 6* se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos.

*Tabla 17. Catalizador con CF<sub>3</sub> en posición Para*

<i>Reacción Catalizador SL-2G</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	<b>2,04</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	<b>1,06</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	<b>16,28</b>



*Gráfico 6. Catalizador con CF<sub>3</sub> en posición Para*

Analizando la *tablas 15* y *gráfico 4* que se muestran para cada uno de los catalizadores con un grupo trifluorometil en las distintas posiciones, se tiene; que el mejor catalizador es  $[PdCl(SCS-C_6H_5CF_3-2)]$  con un rendimiento de **49.78 %**, en la reacción de **1,4 bromo-fluoro-benceno + Estireno**, mientras que el menor rendimiento de **1.06%**, lo da el catalizador  $[PdCl(SCS-C_6H_5CF_3-4)]$  en la misma reacción mostrados en la *tablas 17* y *gráfico 6*.

Teniendo en cuenta que la influencia de los sustituyentes trifluorometil, en las distintas posiciones del anillo aromático, sobre el centro metálico, es reflejada en la actividad catalítica de los distintos compuestos de Pd, y que también influye la posición del fluor en el bromo-fluoro-benceno.

En la *tabla 18* se muestran cada uno de los resultados de rendimiento que se obtuvo del producto\*, al hacer las reacciones con los 6 distintos compuestos catalíticos de paladio(II) con ligantes tipo pinza SCS como los mostrados en el *esquema 1*, los cuales tienen diferente tendencia para cada una de las reacciones.

**Tabla 18.- Rendimiento del fluoro-estilbeno utilizando los 6 compuestos catalíticos en cada una de las reacciones.**

<b>Reacción</b>	<b>Moles Obtenidos</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]</i>	<b>2.0702E-3</b>	<b>16.83</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]</i>	<b>5.96E-5</b>	<b>0.48</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]</i>	<b>1.54E-3</b>	<b>12.5</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-3)]</i>	<b>4.67E-3</b>	<b>37.95</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-3)]</i>	<b>1.099E-3</b>	<b>8.94</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-3)]</i>	<b>5.76E-3</b>	<b>46.85</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)]</i>	<b>6.42E-4</b>	<b>5.22</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)]</i>	<b>3.59E-3</b>	<b>29.17</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> <i>Catalizador [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)]</i>	<b>7.24E-3</b>	<b>58.86</b>

<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)].	<b>2.65E-4</b>	<b>2.16</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)].	<b>3.38E-4</b>	<b>2.75</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)]	<b>6.12E-3</b>	<b>49.78</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	<b>2.44E-4</b>	<b>1.98</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	<b>4.01E-4</b>	<b>3.26</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	<b>6.36E-4</b>	<b>5.17</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	<b>2.52E-4</b>	<b>2.04</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	<b>1.30E-4</b>	<b>1.06</b>
<b>PhCH=CH<sub>2</sub> + 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrF</b> Catalizador [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	<b>2.00E-3</b>	<b>16.28</b>

**\*Producto PhCH=CHPhF**

**\*Moles esperados del producto = 0.0123**

En la **tabla 19** se tiene en orden los catalizadores, siendo de mayor a menor el rendimiento obtenido, vemos que el mejor catalizador da un rendimiento de **58.86 %**, en la reacción de **1,4 bromo-fluoro-benceno + estireno, catalizada por [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)**, y el peor catalizador **[PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-2)]** da un rendimiento del **0.48 %** en la misma reacción. Se observa que no hay mucha diferencia entre los resultados que mejor rendimiento dan de estas dos reacciones, sin embargo predominan los compuestos catalíticos con un átomo de fluor en cada una de sus reacciones.

Dos factores de gran importancia para la actividad catalítica son el estado de oxidación del paladio, generalmente bajo, y el número de coordinación que determina la estructura alrededor del átomo metálico.

**Tabla 19.- Rendimiento del fluoro-estilbeno de mayor a menor.**

<b>Catalizador</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
1,4 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]	58.86
1,4 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)]	49.78
1,4 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]	46.85
1,2 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]	37.95
1,3 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]	29.17
1,2 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-2)]	16.83
1,4 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	16.28
1,4 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-2)]	12.5
1,3 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-3)]	8.94
1,2 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-4)]	5.22
1,4 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	5.17
1,3 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	3.26
1,3 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)]	2.75
1,2 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -2)]	2.16
1,2 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	2.04
1,2 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -3)]	1.98
1,3 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl (SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CF <sub>3</sub> -4)]	1.06
1,3 FBB + Estireno Catalizada por [PdCl(SCS-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F-2)]	0.48

En el **gráfico 7** se muestra el comportamiento de cada uno de los resultados obtenidos de todos los catalizadores utilizados en las diferentes reacciones. Donde se observa la gran variedad de rendimientos que hay del producto en las diferentes reacciones. Su actividad catalítica de algunos compuestos de paladio es reflejada más en unas reacciones que en otras al tener la capacidad de transformar 1mol/segundo de reactivo a producto.

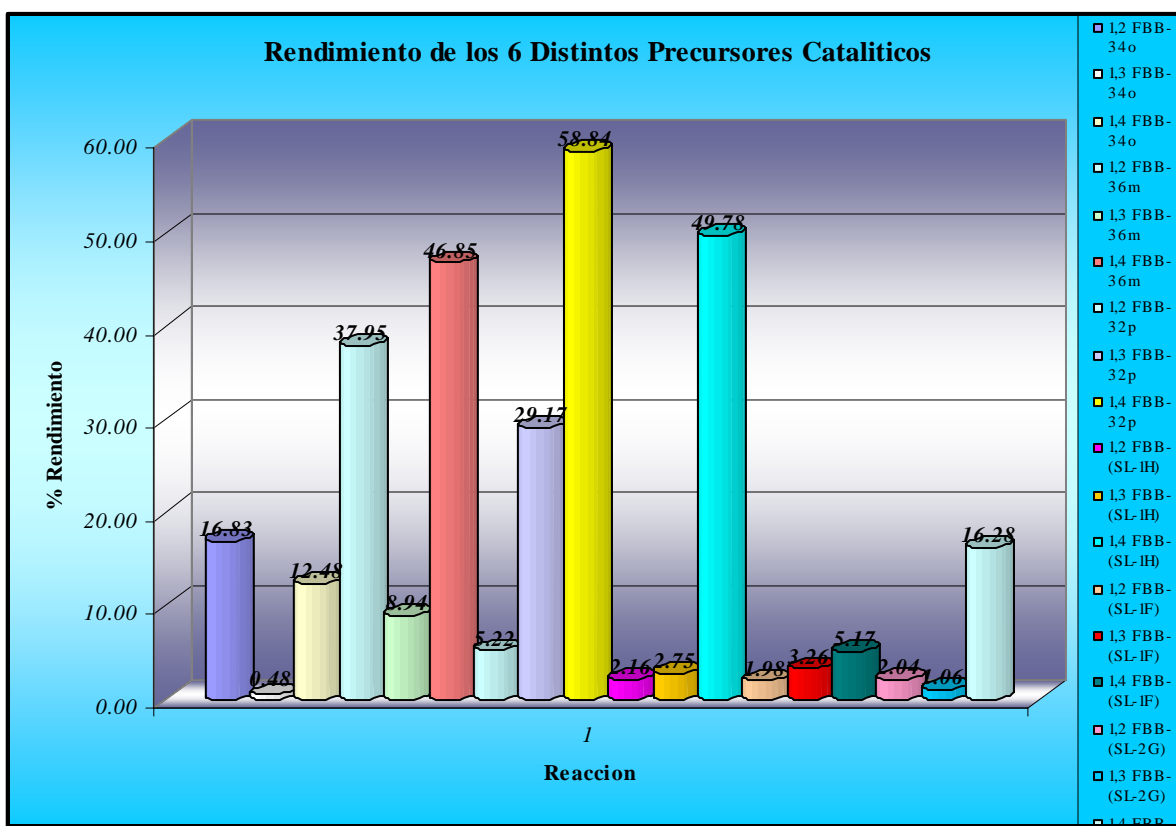


Gráfico 7. Rendimiento del fluoro-estilbena utilizando los 6 compuestos catalíticos en cada una de las reacciones.

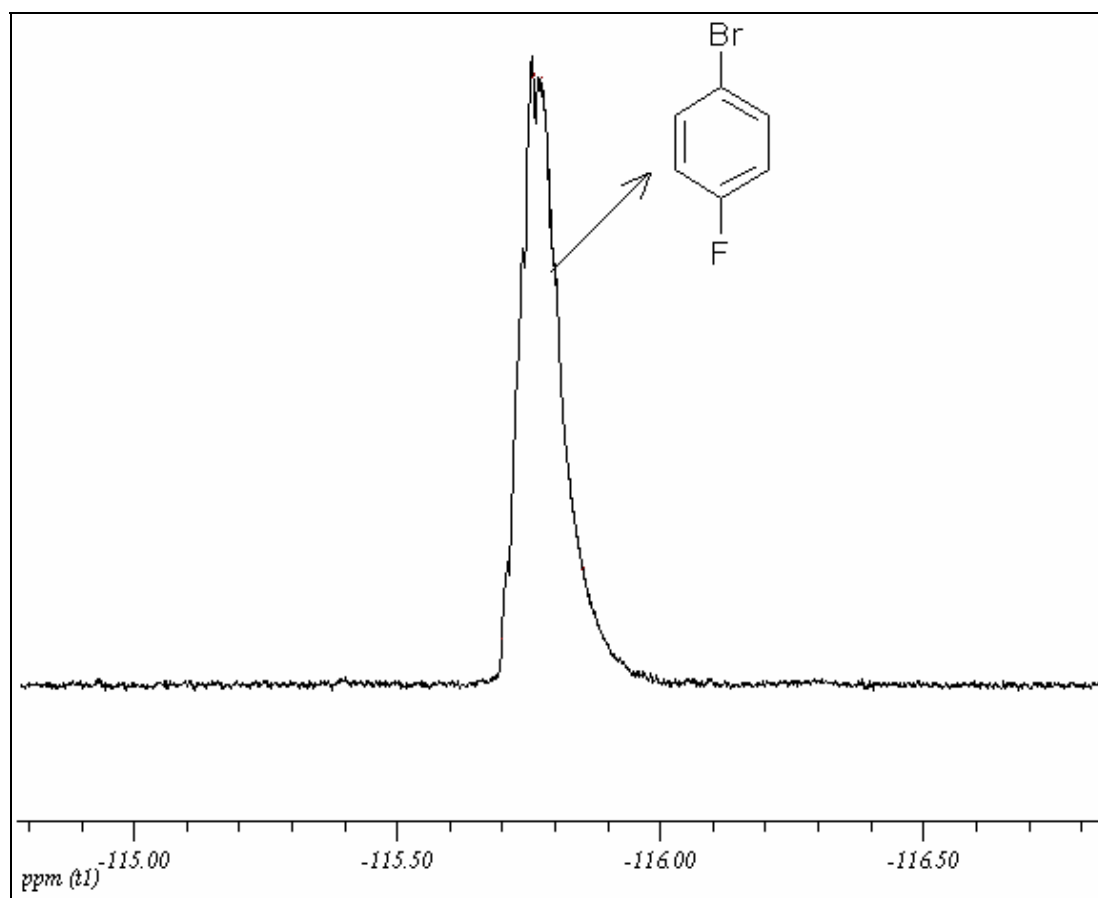
### 5.3 Orden de reacción

La determinación del orden de reacción se llevó a cabo con la reacción entre estireno y 1,4-bromo-fluoro-benceno, catalizada por el compuesto de paladio que mejores rendimientos proporcionó de forma general en las reacciones, el cual corresponde al para-sustituido con fluor.

Para este estudio, se realizó la cinética de la siguiente manera; se tomó una alícuota de 2mL cada dos horas en el intervalo de  $t=0$  h a  $t=24$  h. Se mezcló 1 mL de la alícuota con 1 mL de cloroformo deuterado y se mandaron a análisis de RMN, para la obtención de los espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  de fluoro-estilbena. En estos espectros se cuantificó el área bajo la curva para las señales correspondientes al fluoro-estilbena ( $^{19}\text{F}$ ).



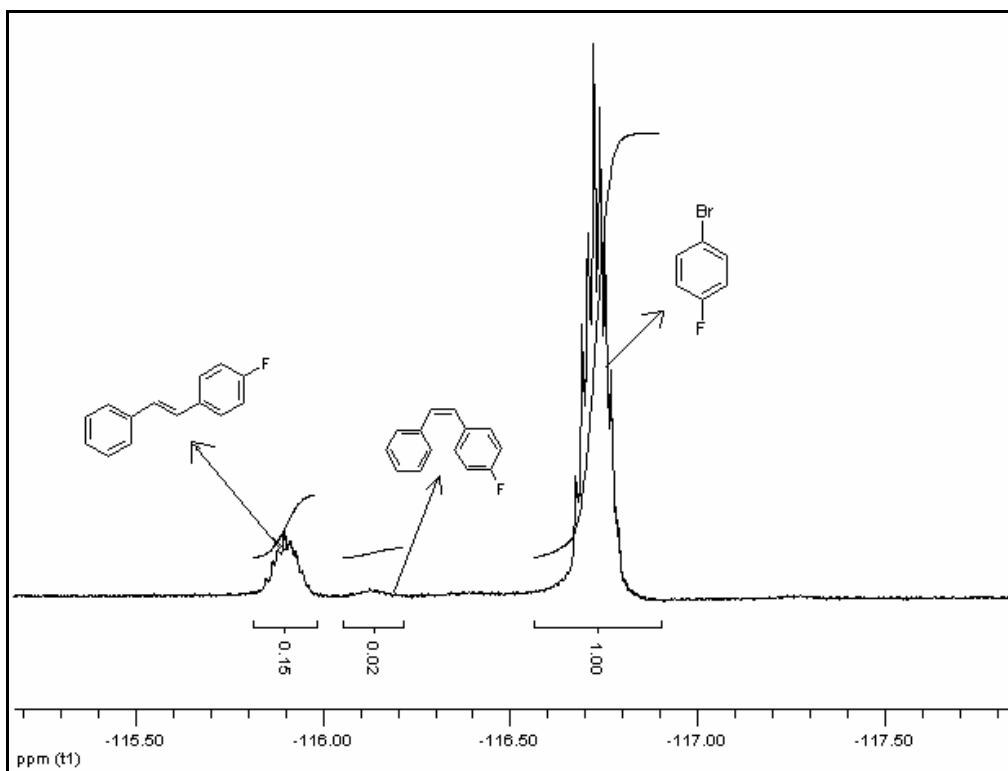
Los espectros de  $RMN^{19}F$  son los siguientes:



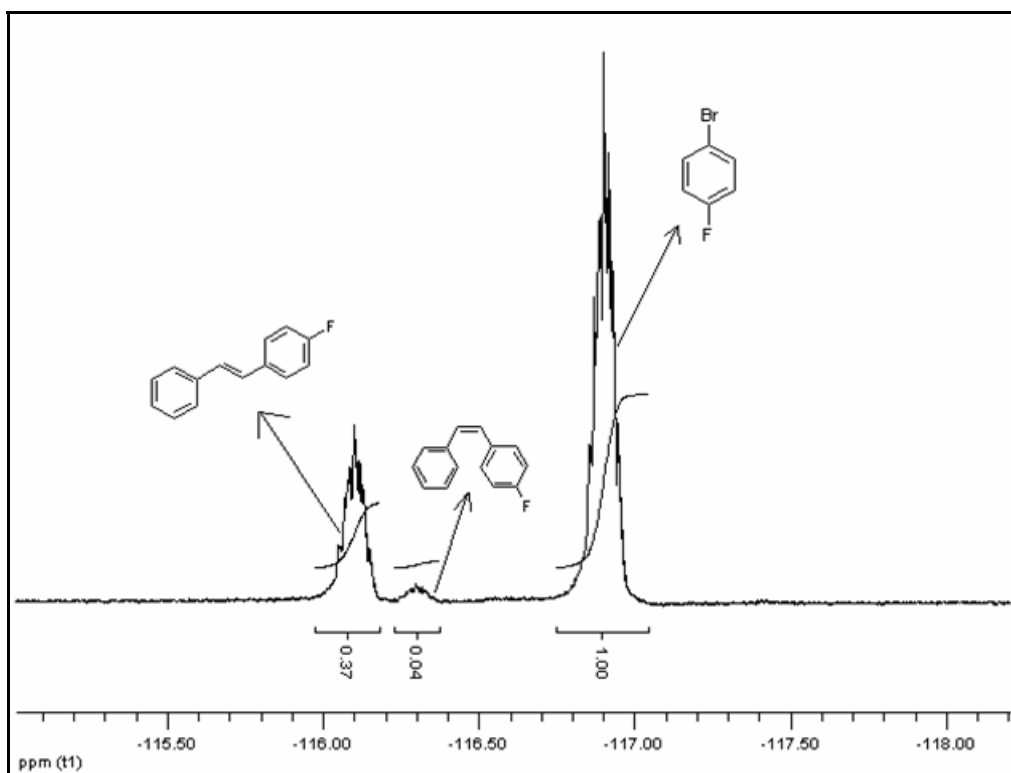
*Espectro 4. Tiempo cero de la reacción*

Se puede observar que en el *espectro 4* que sólo se tiene la materia prima corresponde al 1,4 bromo-fluoro-benceno, en un tiempo de reacción cero.

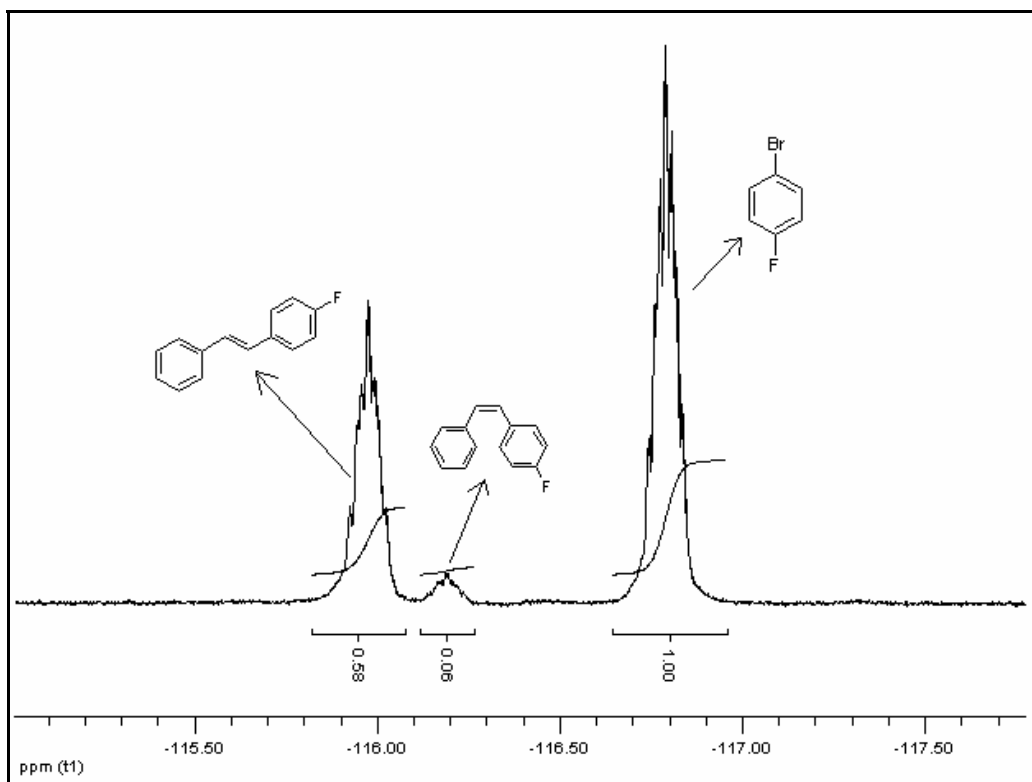
Conforme va avanzando el tiempo de reacción, se puede observar en los siguientes espectros que van apareciendo los dos productos; el trans y el cis-fluoro-estilbeno, mientras que el reactivo 1,4 bromo-fluoro-benceno se va consumiendo a lo largo del tiempo de reacción.



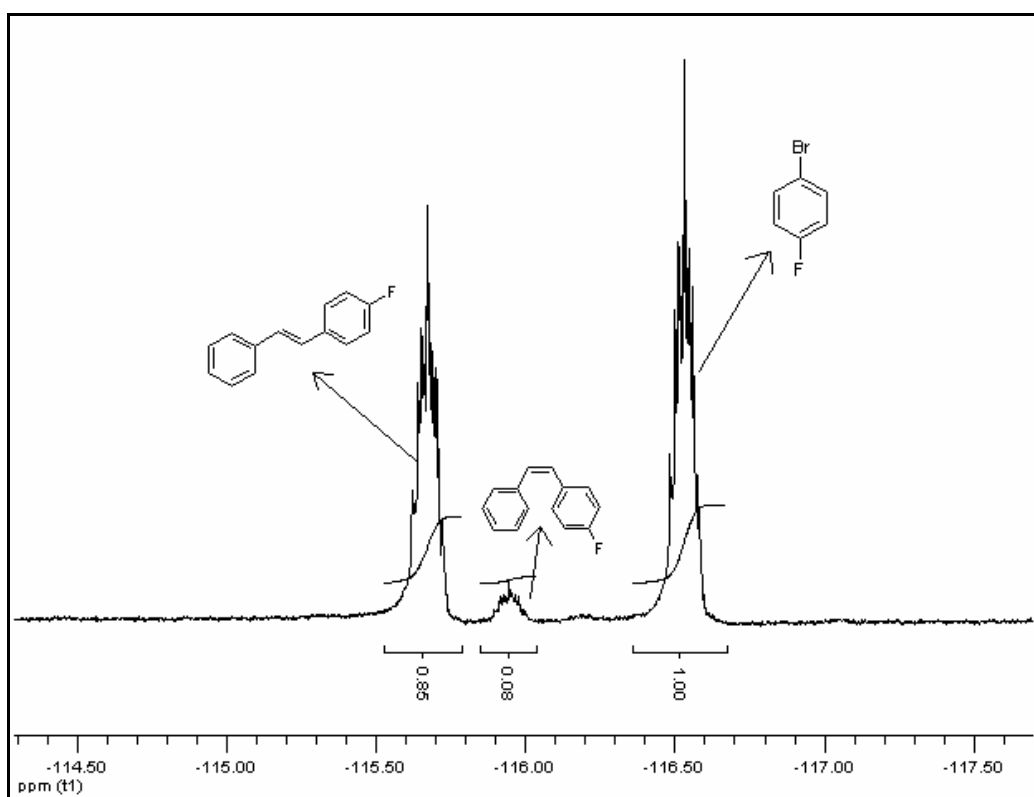
*Espectro 5. Tiempo 2 horas de reacción*



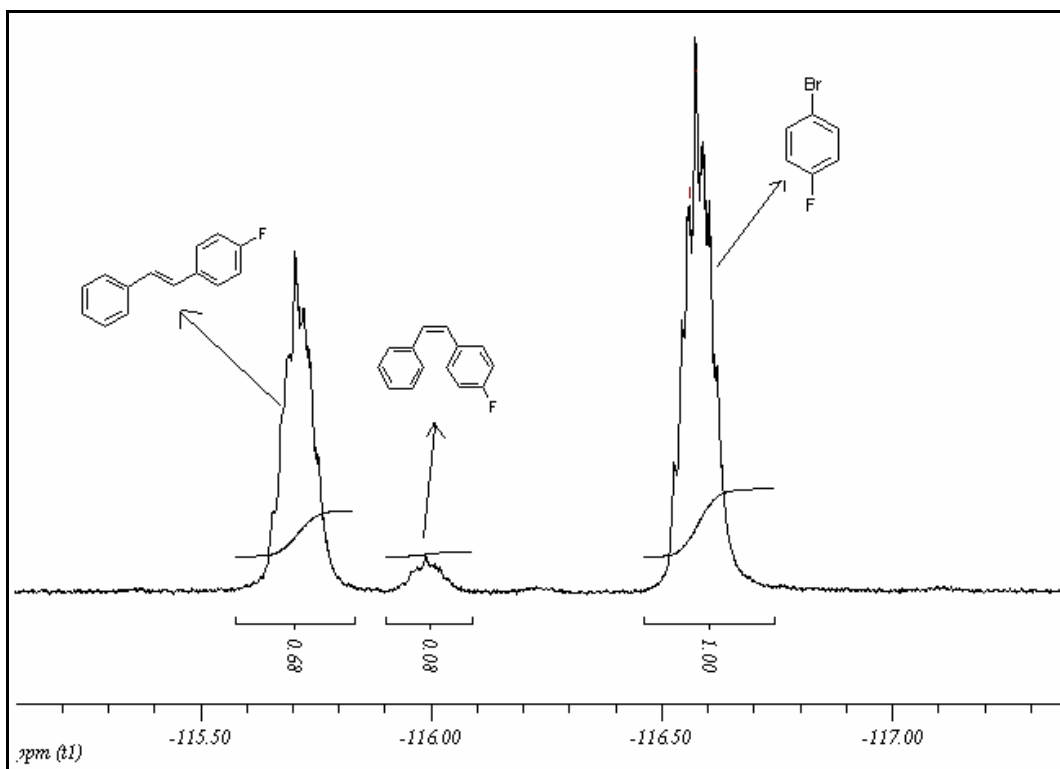
*Espectro 6. Tiempo 4 horas de reacción*



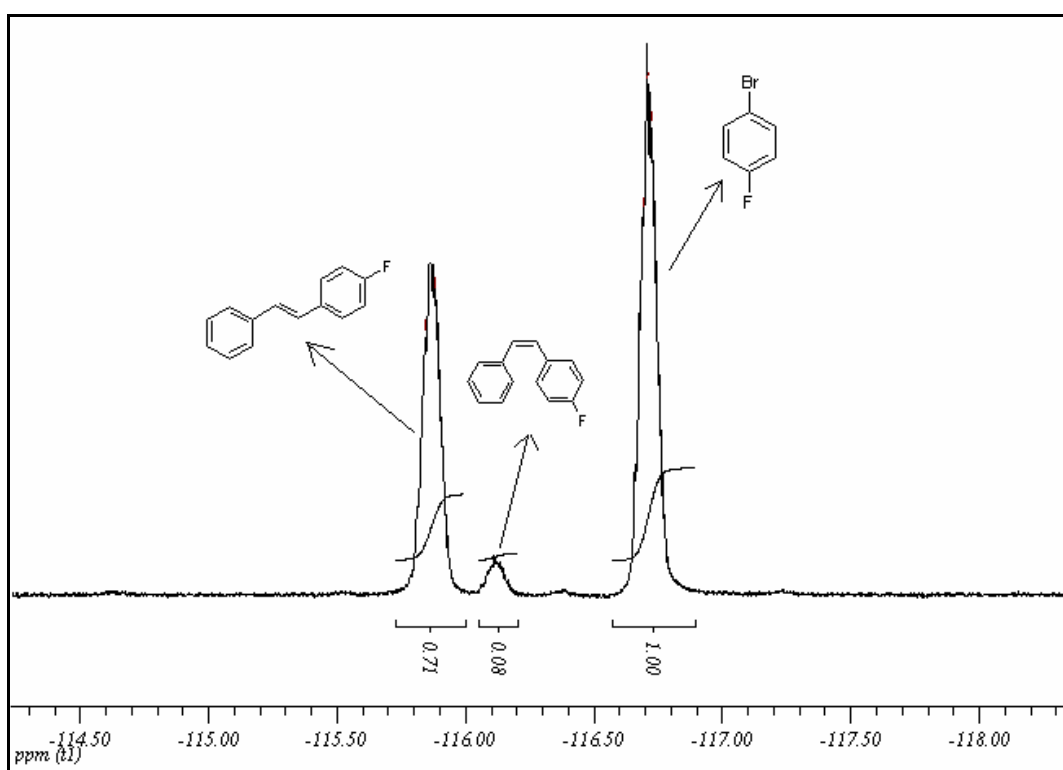
***Espectro 7. Tiempo 6 horas de reacción***



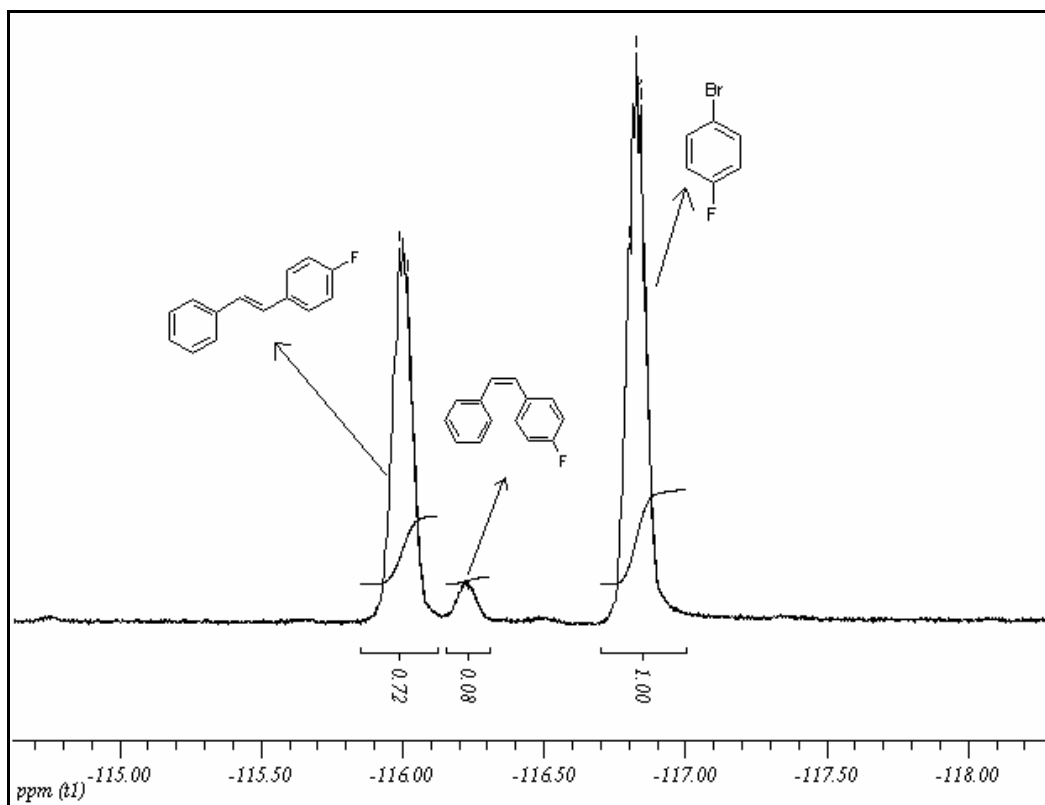
***Espectro 8. Tiempo 8 horas de reacción***



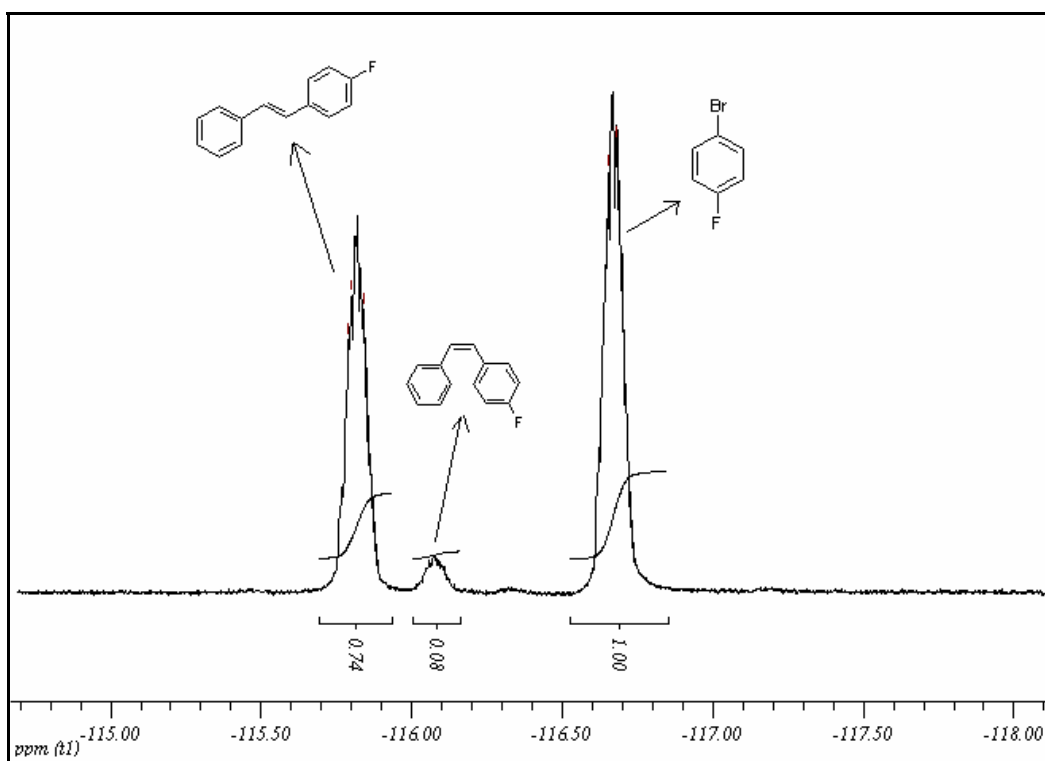
**Espectro 9. Tiempo 10 horas de reacción**



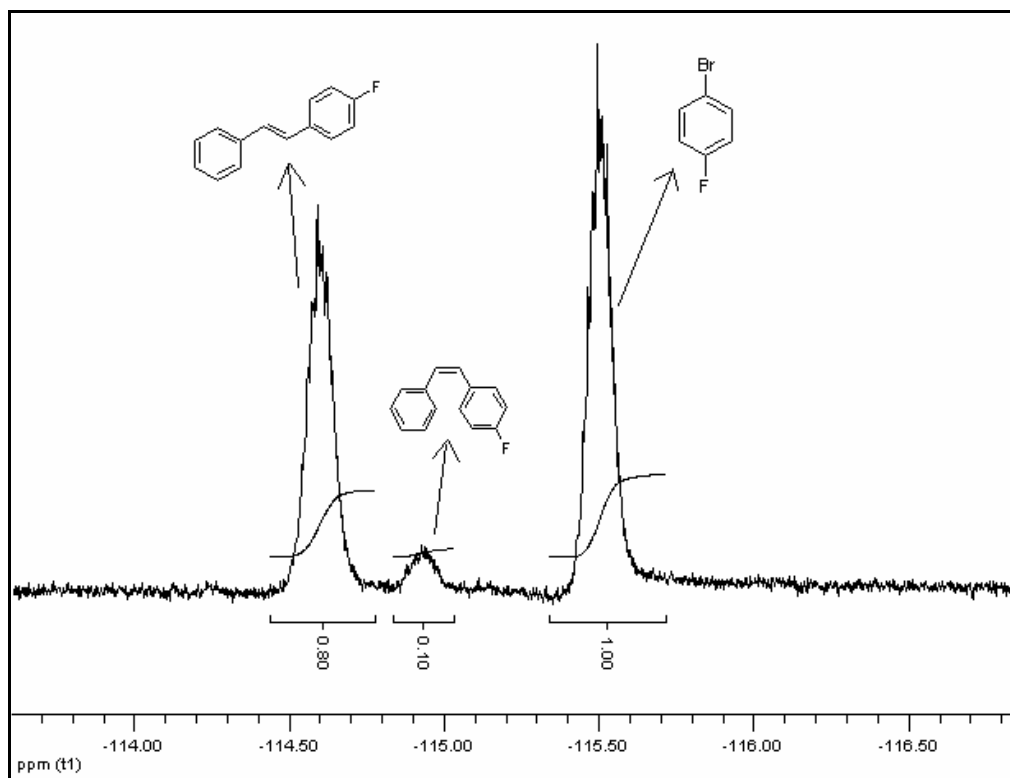
**Espectro 10. Tiempo 12 horas de reacción**



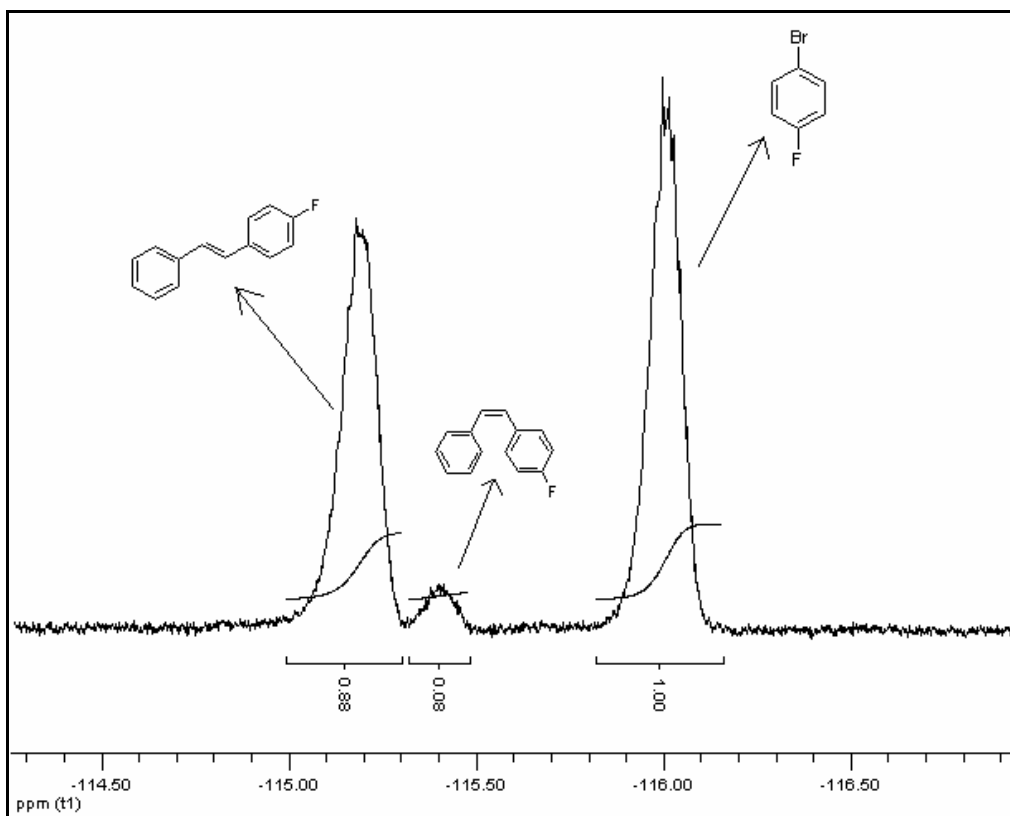
***Espectro 11. Tiempo 14 horas de reacción***



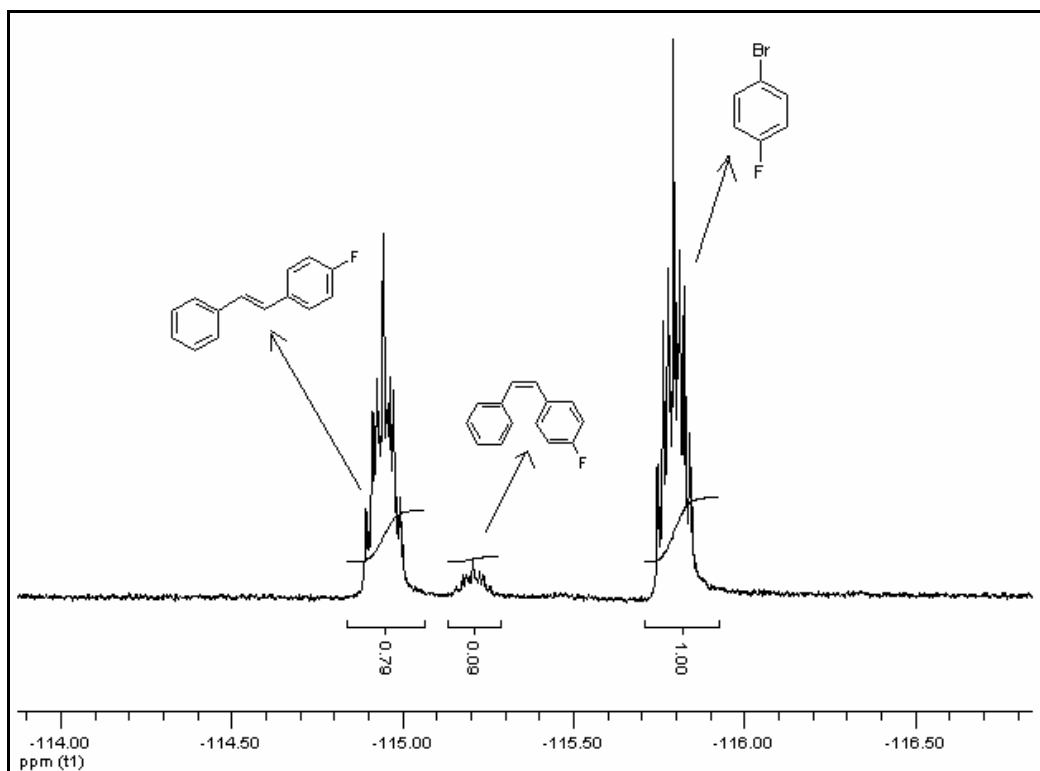
***Espectro 12. Tiempo 16 horas de reacción***



*Espectro 13. Tiempo 18 horas de reacción*



*Espectro 14. Tiempo 20 horas de reacción*



*Espectro 15. Tiempo 22 horas de reacción*

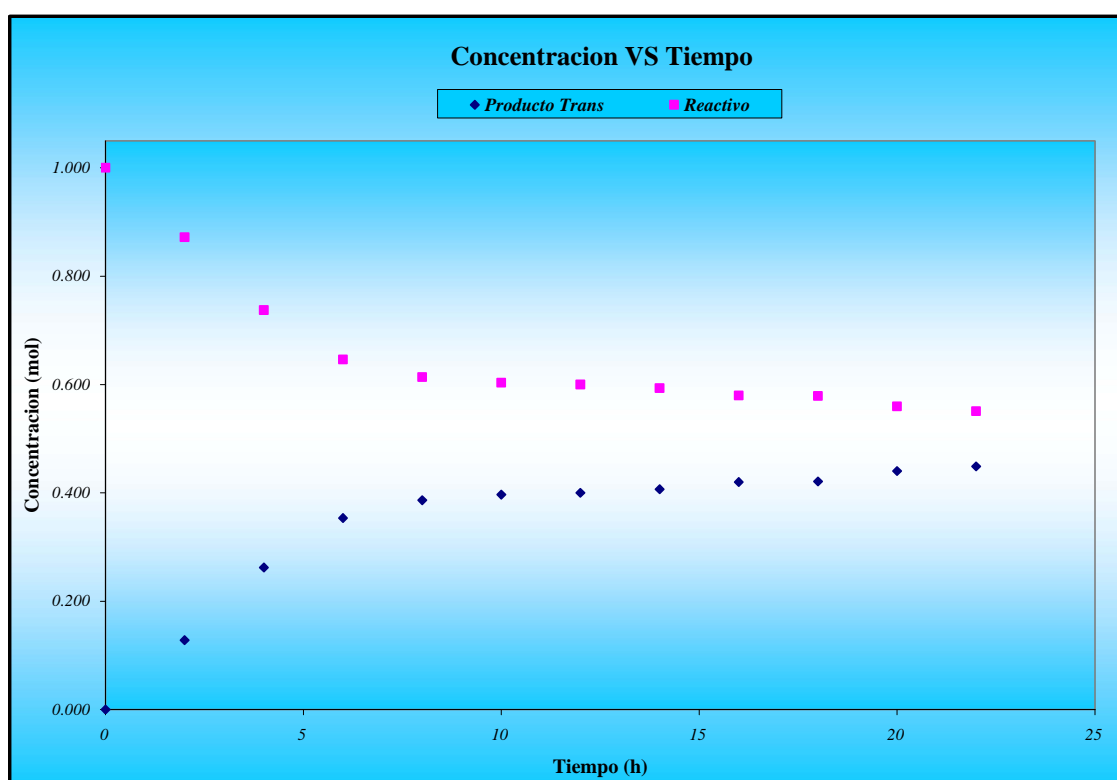
En los espectros se puede observar que van apareciendo los dos productos; el trans y el cis-fluoro-estilbeno, mientras que el reactivo se va consumiendo a lo largo del tiempo de reacción, en el intervalo de tiempo de 0 horas a 10 horas se observa que la reacción se lleva acabo cambiando la concentración de productos y reactivos considerablemente, sin embargo en el tiempo de 12 horas a 22 horas la concentración de reactivos como de productos no cambia mucho, casi se vuelve constante.

En la **tabla 20** se muestra el tiempo en el que se realizó el muestreo de la reacción y las concentraciones correspondientes, analizando los datos vemos que nuestro reactivo va consumiendo conforme avanza el tiempo de la reacción y al mismo tiempo el producto va apareciendo a través del tiempo de reacción. Para esto tenemos el **grafico 8** el cual expresa la tendencia del producto con respecto al reactivo.

Esto se hizo para el isómero trans y para el isómero cis, en ambos casos se ve la tendencia de desaparición y aparición conforme avanza la reacción a través del tiempo.

**Tabla 20. Concentración del Trans estilbeno**

<i>t (hrs)</i>	<i>C<sub>mol</sub></i>	<i>1,4-BFB</i>
0	0,000	1,000
2	0,128	0,872
4	0,262	0,738
6	0,354	0,646
8	0,386	0,614
10	0,397	0,603
12	0,400	0,600
14	0,407	0,593
16	0,420	0,580
18	0,421	0,579
20	0,440	0,560
22	0,449	0,551



**Gráfico 8. Cambio de concentración con respecto al tiempo del reactivo y el producto.**

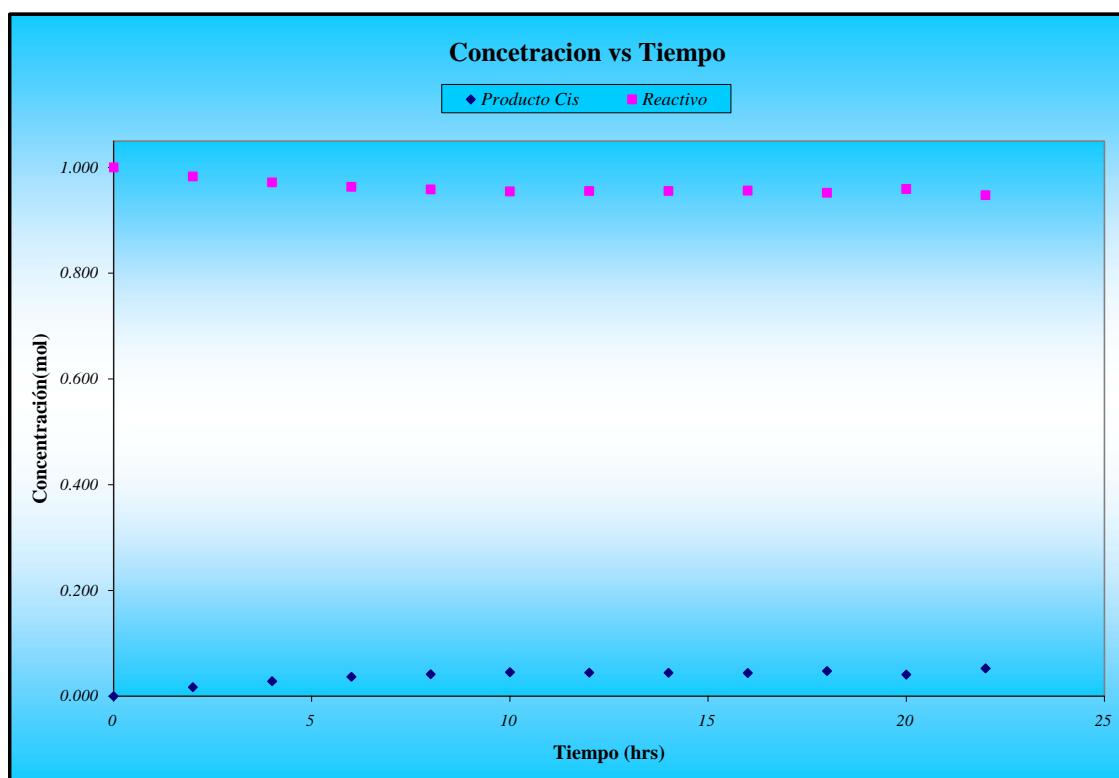
El producto que se formó en mayor cantidad es el trans-estilbeno, sin embargo por otro lado el cis-estilbeno se formó pero en una menor cantidad,

En la **tabla 21** se muestra el tiempo en el que se realizó el muestreo de la reacción y las concentraciones correspondientes, teniendo el **grafico 9** el cual expresa la tendencia del producto con respecto al reactivo.



**Tabla 21. Concentración del Cis estilbeno**

<i>t (hrs)</i>	<i>C<sub>mol</sub></i>	<i>1,4-BFB</i>
0	0,000	1,000
2	0,017	0,983
4	0,028	0,972
6	0,037	0,963
8	0,041	0,959
10	0,045	0,955
12	0,045	0,955
14	0,044	0,956
16	0,044	0,956
18	0,048	0,952
20	0,041	0,959
22	0,053	0,947



**Gráfico 9. Cambio de concentración con respecto al tiempo del reactivo y el producto.**

Dadas las similitudes mantenidas en la serie de reacciones estudiadas a lo largo de este proyecto, es razonable suponer que el orden de reacción es probablemente semejante para todas las reacciones. Bajo esta suposición, se estudió la que mejores rendimientos produjo en forma constante a la obtención de trans-fluoro estilbeno con el precursor catalítico [ $PdCl(SCS-C_6H_5F-4)$ ].

En la **tabla 22** se muestran una diferenciación de los datos experimentales de  $C_i$  en función de  $t$ , para obtener una rapidez experimental, con respecto al bromo-fluoro-benceno, variables que indican cual es el orden de reacción. Para ello se tomaron en cuenta las primeras 10 horas de la reacción, ya que en ese tiempo se observa, en el **gráfico 8 (Pág. 64)**, que la reacción tiene su mayor conversión, por lo tanto podemos darnos cuenta del comportamiento de la reacción a un determinado tiempo.

Para el cálculo de orden de reacción utilizando el método diferencial se tiene:

$$\frac{dCa}{dt} = kCa^n$$

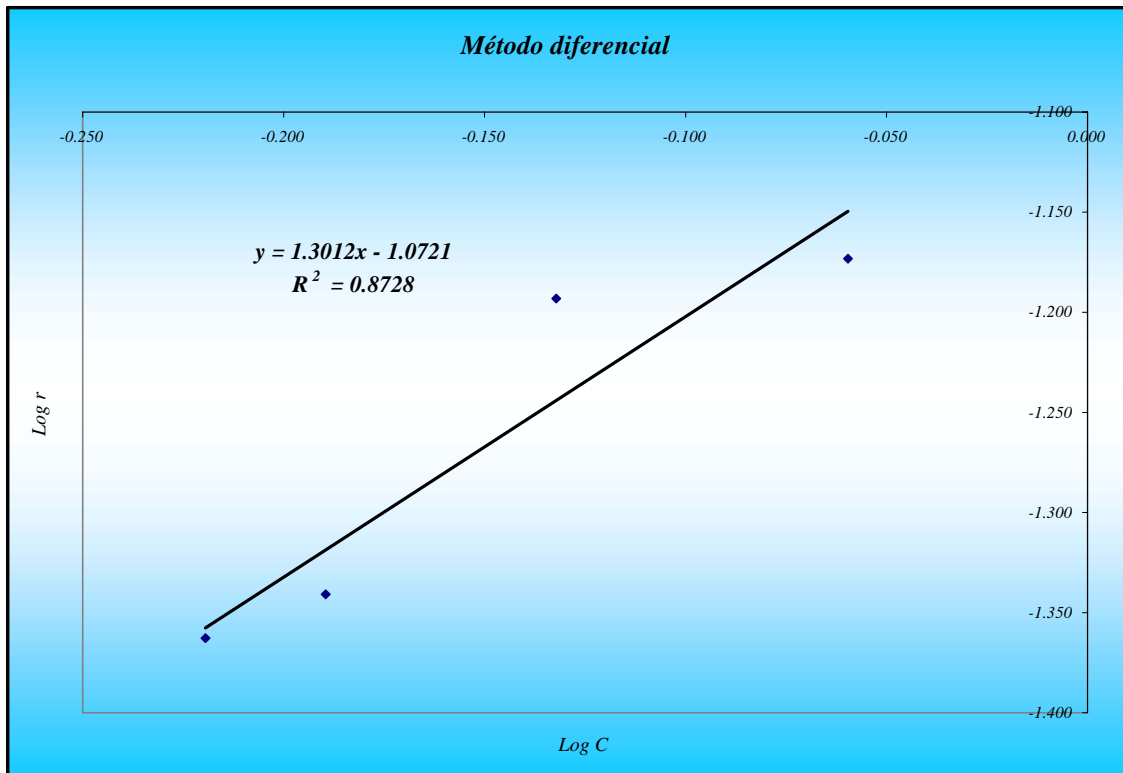
$$\log \frac{dCa}{dt} = \log k + n \log Ca$$

En donde se grafica  $\log dCa/dt$  vs  $\log Ca$ , mostrado en el **gráfico 10**. La información que describe el grafico es la ecuación  $y = 1.3012x - 1.0721$  con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.8728$ , en donde la pendiente de la recta “ $n=1.3012$ ” nos da el orden de la reacción y la ordenada al origen tiene el valor de “ $\log k = -1.0721$ ”. Al calcular el antilogaritmo obtenemos la constante cinética “ $k = 2.353E-5 s^{-1}$ ”.

Por lo tanto el comportamiento que presenta la reacción entre 1,4-bromo-fluoro-benceno + estireno, catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , es de primer orden  $n=1$ , con una constante de rapidez de  $k=2.353E-5s^{-1}$ .

**Tabla 22. Concentración del bromo-fluoro-benceno**

$dt$	$dC_{reactivo}$	$r=dC/dt$	$\log C_{reactivo}$	$\log r$
2,000	0,128	0,064	-0,060	-1,173
2,000	0,134	0,067	-0,132	-1,193
2,000	0,091	0,046	-0,190	-1,341
2,000	0,087	0,043	-0,219	-1,363



**Grafico 10. Orden de reacción con respecto al 1,4-bromo-fluoro-benceno, calculado por el método diferencial**

Para el cálculo de orden de reacción utilizando el método integral se tiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n = kC_A^1$$

Separando variables e integrando con los límites de integración:  $t=0, C_A=C_{A0}$ ,  $t=t, C_A=C_A$ , se obtiene:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$$

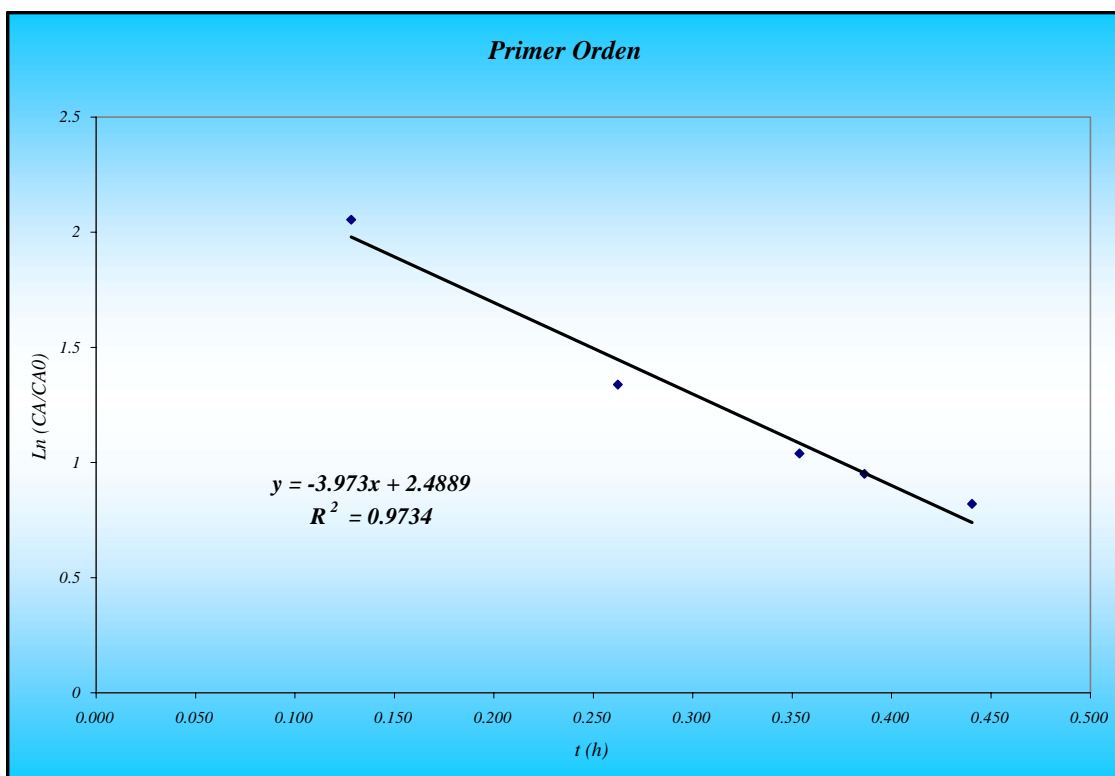
Donde se tienen los datos mostrados en la **tabla 23** y si al representar  $\ln(C_{A0}/C_A)$  frente al tiempo se obtiene el **grafico 11**, la información que describe el grafico es la ecuación  $y = -3.973x + 2.4889$  con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.9734$ , y del **grafico 12** se obtiene la ecuación  $y = -0.5982x + 6.4486$  con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.6903$ .

De este modo, se van probando diferentes órdenes de reacción, eligiendo aquél en el que los datos experimentales se ajusten mejor a la función integrada.

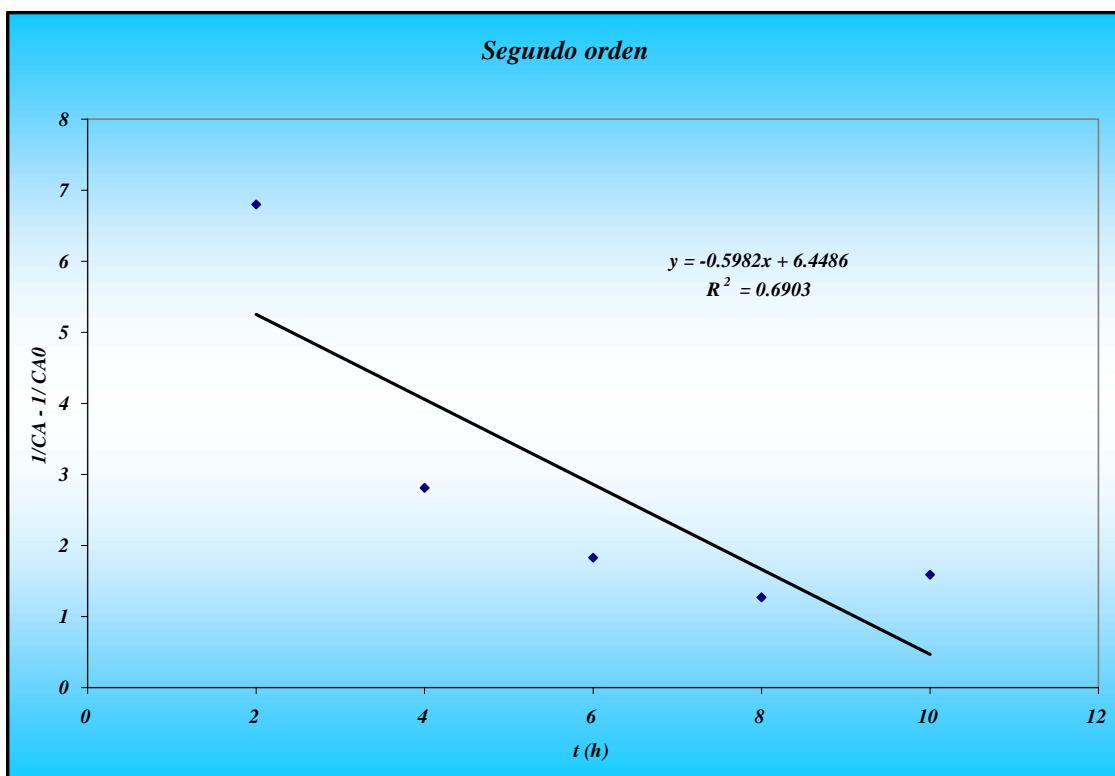
Por lo tanto el comportamiento que presenta la reacción entre 1,4-bromo-fluoro-benceno + estireno, catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , es de primer orden  $n=1$ , ya que se tiene el coeficiente de correlación mas cercano a uno, con una constante de rapidez de  $k=2.14E-5s^{-1}$ .

**Tabla 23. Concentración del bromo-fluoro-benceno**

$t$	$C_A$	$\ln C_{A0}/C_A$	$1/C_A - 1/C_{A0}$
2	0,128	2,054123734	6,8
4	0,262	1,337841978	2,810810811
6	0,354	1,039423417	1,827586207
8	0,440	0,820038932	1,270588235
10	0,386	0,95097629	1,588235294



**Gráfico 11. Orden de reacción con respecto al 1,4-bromo-fluoro-benceno, por el método integral.**



**Grafico 12. Orden de reacción con respecto al 1,4-bromo-fluoro-benceno, por el método integral.**

Al tener los datos arrojados por los métodos diferencial e integral se determinó el orden de reacción al que pertenecen las reacciones realizadas en este estudio, ya que por el método diferencial el comportamiento que presenta la reacción entre 1,4-bromo-fluoro-benceno y estireno, catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , es de primer orden  $n=1$ , con una constante de rapidez de  $k=2.353E-5s^{-1}$ . Por lo tanto la ecuación de rapidez es la siguiente:

$$r = 2.353 \times 10^{-5} C_{BFB}$$

Con una constante de rapidez de:

$$k = 2.353 \times 10^{-5} s^{-1}$$

Utilizando el método integral se obtiene la ecuación  $y = -3.973x + 2.4889$  con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.9734$  para primer orden, y para segundo orden la ecuación  $y = -0.5982x + 6.4486$  con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.6903$

De este modo, se probaron dos diferentes cálculos para determinar el orden de reacción, eligiendo aquél en el que los datos experimentales se ajusten mejor a la función integrada.

Por lo tanto el comportamiento que presenta la reacción entre 1,4-bromo-fluorobenceno y estireno, catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , es de primer orden  $n=1$ , ya que se tiene el coeficiente de correlación mas cercano a uno, con una constante de rapidez de  $k=2.14E-5s^{-1}$ .

Por lo tanto la ecuación de rapidez es la siguiente:

$$r = 2.14 \times 10^{-5} C_{BFB}$$

Con una constante de rapidez de:

$$k = 2.14 \times 10^{-5} s^{-1}$$

Al decir que la reacción es de primer orden con respecto al bromo-fluorobenceno, significa que la rapidez de reacción depende de la concentración del reactivo, y de la eficiencia del catalizador empleado, ya que la reacción de Heck requiere la presencia de un catalizador para que se efectúe.

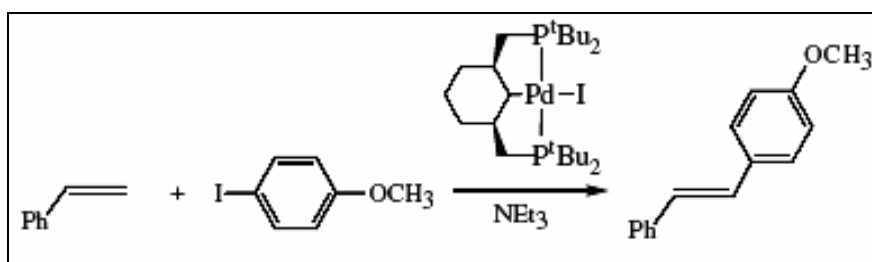
Para poder comparar estos resultados, se realizó el experimento de la reacción entre 1,4-bromo-fluorobenceno y estireno, catalizada por  $PdCl_2$ <sup>1</sup>, a las mismas condiciones que la reacción catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , sin embargo el cloruro de paladio (II) no catalizó la reacción estudiada. Ya que para poder catalizar la reacción de Heck, el  $PdCl_2$  necesita fosfinas<sup>2</sup> como cocatalizadores y si se pusieran las fosfinas las reacciones ya no estarían a las mismas condiciones ya que en nuestros compuestos no ponemos ningún soporte, cocatalizador etc., se agregan solamente los compuestos en fase homogénea.

---

<sup>1</sup> Catálogos SIGMA-ALDRICH, 2007-2088, pp. 1890

<sup>2</sup> Y. Kawashita et / Tetrahedron Letters 47 (2006) 4231–4233

Por otra parte Patrik Nilsson y Ola F. Wendt<sup>3</sup>, hicieron una investigación cinética de la reacción de Heck mostrada en la **figura 40**.



**Figura 40.** Reacción de Heck catalizada por compuestos pinza de paladio

Los resultados que se publicaron de esta reacción son: 83% de rendimiento y algunas constantes de equilibrio se muestran en las **tablas 24 y 25** con diferentes condiciones de trabajo.

**Tabla 24.** Condiciones de reacción y constantes de rapidez a 160 °C en DMF-d<sub>7</sub> disolvente <sup>a</sup>

10 <sup>3</sup> /M				k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	
[Pd]	[Ar-X] <sup>b</sup>	[Olefina] <sup>c</sup>	[Base] <sup>d</sup>	Reactivo <sup>b</sup>	Producto <sup>e</sup>
0.07	8.04	50	144	2.75E-04	9.00E-5
0.07	8.04	105	144	9.27E-04	1.89E-4
0.07	8.04	210	144	4.66E-04	6.37E-4
0.07	8.04	524	144	8.58E-04	7.83E-4
0.07	8.04	1050	144	1.11E-03	1.25E-3

Se muestran ambas constantes para la descomposición de reactivos y la formación de productos.

a [Ferroceno] = 2.76 mM en todas las mediciones.

b Ar-X = reactivo = 4-iodoanisole.

c Olefina = estireno.

d Base = NEt<sub>3</sub>.

e Producto = trans-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethylene.

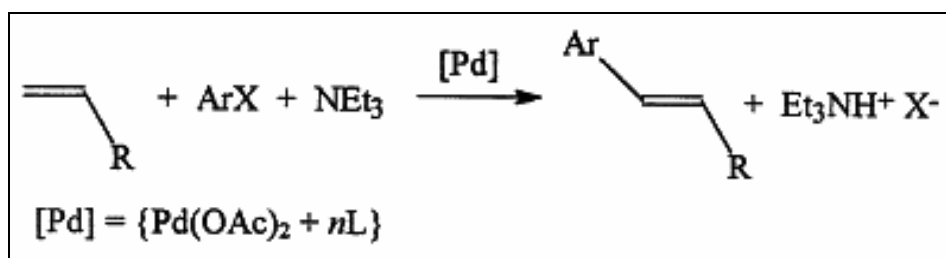
**Tabla 25.** Condiciones de reacción y constantes de rapidez a 160 °C en DMF-d<sub>7</sub> disolvente <sup>a</sup>

10 <sup>3</sup> /M				k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	
[Pd]	[Ar-X] <sup>b</sup>	[Olefina] <sup>c</sup>	[Base] <sup>d</sup>	Reactivo <sup>b</sup>	Producto <sup>e</sup>
0.04	8.04	524	144	1.04E-03	1.11E-3
0.07	8.04	524	144	8.58E-04	7.83E-4
0.39	8.04	524	144	9.84E-04	7.55E-4
0.79	8.04	524	144	3.10E-03	2.50E-3

a [Ferroceno] = 2.32 mM en todas las mediciones.

<sup>3</sup> P. Nilsson, O.F. Wendt / Journal of Organometallic Chemistry 690 (2005) 4197–4202

También Christian Amatore y Anny Jutand<sup>4</sup>, hicieron estudios cinéticos y proponen mecanismos de los sistemas catalíticos de paladio en la reacción de Heck mostrada en la *figura 41*.



*Figura 41. Reacción de Heck catalizada por compuestos de paladio usando fosfinas*

Los resultados que se publicaron de esta reacción son:

**Tabla 26.** Comparación de las constantes de rapidez para la formación del producto en función del precursor de Pd(0) en DMF a 25°C

No.	Precursor de Pd(0) (2 mmol dm <sup>-3</sup> )	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )
1	Pd(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 10PPh <sub>3</sub>	5.00E-3
2	Pd(OAc) <sub>2</sub> + 10TPPTS	1.10E-3
3	Pd(OAc) <sub>2</sub> + 10PPh <sub>3</sub>	4.20E-4
4	Pd(OAc) <sub>2</sub> + 10PPh <sub>3</sub> + 50NEt <sub>3</sub>	4.00E-4
5	Pd(OAc) <sub>2</sub> + 10PPh <sub>3</sub> + 50	3.90E-4
6	Pd(OAc) <sub>2</sub> + 10PPh <sub>3</sub> + 10H <sub>2</sub> O	3.90E-4

Si se comparan los resultados obtenidos de las dos reacciones experimentales, se tiene que los compuestos ciclopaladados son mejores que el cloruro de paladio(II) dando como resultado un rendimiento de 58.86% en la reacción 1,4 BFB + estireno catalizada por [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F-4)] y un rendimiento de 49.78% en la reacción 1,4 FBB + estireno catalizada por [PdCl(SCS-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>-2)], mientras que el PdCl<sub>2</sub> no cataliza la reacción de Heck, ya que necesita las fosfinas para poder catalizar esta reacción. Además económicamente es mejor el compuesto ciclopaladado ya que las fosfinas son bastante costosas.

Por otra parte comparando los datos publicados con los experimentales, tenemos las constantes cinéticas de las *tabla 24 y 25 (Pág. 71)*, cada una con sus condiciones de reacción a las que se trabajó y se observa que la mejor constante cinética es la que tiene

<sup>4</sup> C. Amatore, A. Jutand :Journal of Organometallic Chemistry 576 (1999) 254–278



un valor de  $k_1=3.10E-03 s^{-1}$ , en la reacción de Heck catalizada por un compuesto pinza de paladio mostrada en la *figura 40* (Pág. 71).

Por otro lado en la *tabla 26* (Pág. 72) se tiene la comparación de las constantes de rapidez en la reacción catalizada por  $Pd(OCOFCF_3)_2 + 10PPh_3$  mostrada en la *figura 40* (Pág. 72) en función del precursor de Pd(0) en DMF a 25°C, dando un constante cinética de  $k_2=5.00E-3 s^{-1}$ .

Mientras que la constante cinética que se obtuvo en la reacción entre 1,4-bromo-fluoro-benceno y estireno, catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , es de  $k_3=2.353E-5s^{-1}$ .

Se observa que las constantes cinéticas están en el siguiente orden:

1.  $k_1=5.00E-3 s^{-1}$
2.  $k_2=3.10E-03 s^{-1}$
3.  $k_3=2.353E-5s^{-1}$

Las constantes cinéticas de reacción  $k$  indican qué tan rápida es la reacción, así que entre mas grande sea la  $k$ , mas rápida se da la reacción. En este caso la constante cinética calculada por nuestro grupo de trabajo  $k_3$  es la que más lenta hace la reacción comparada con la  $k_1$  y  $k_2$  ya que en las reacciones usan como catalizadores compuestos ciclopaladados, sin embargo para la obtención de  $k_2$  en sus reacciones usan como catalizador acetato de paladio más ligantes (fosfinas).

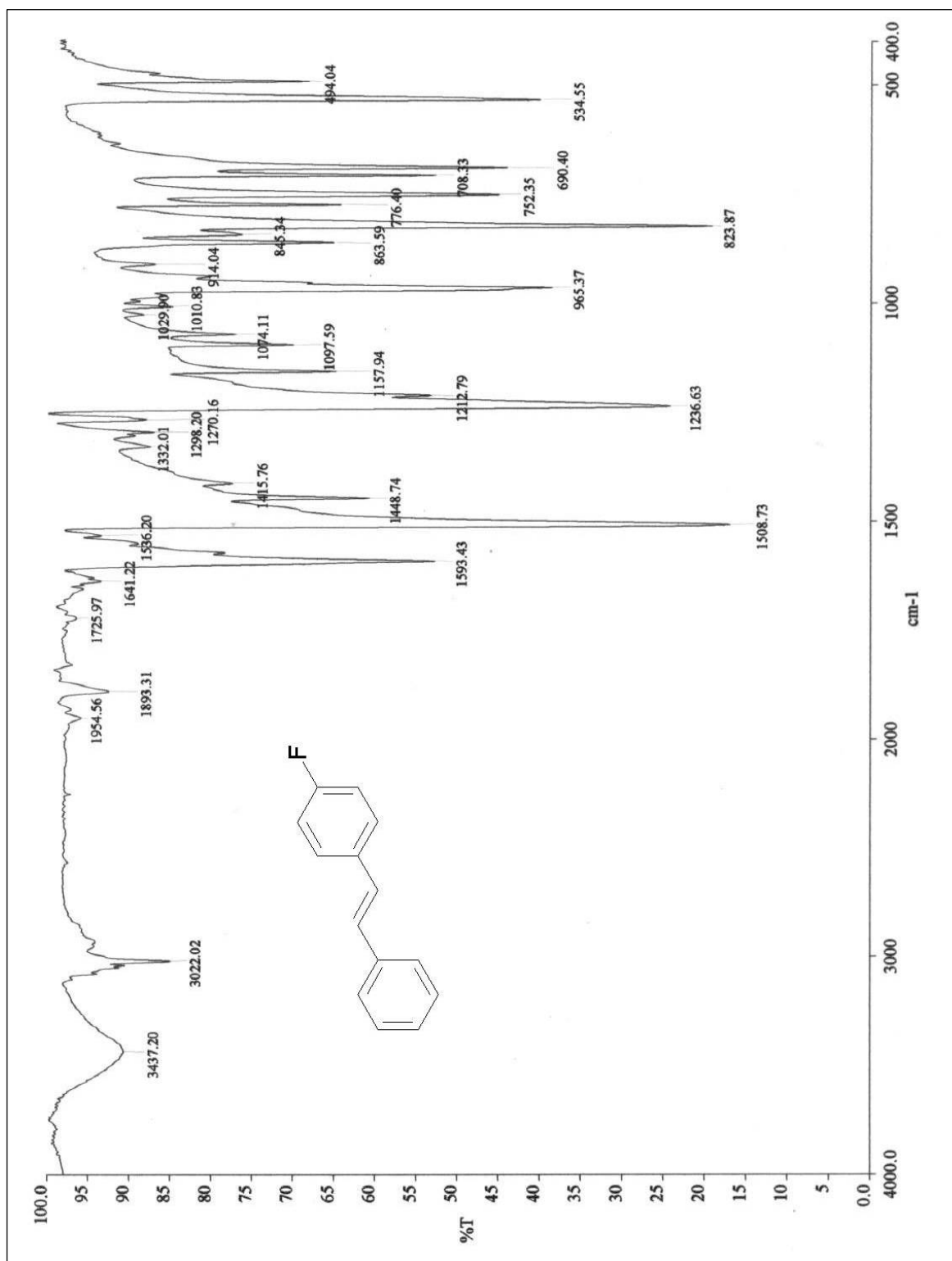
Es importante hacer notar que los resultados que se obtuvieron experimentalmente por nuestro grupo de trabajo son bastante buenos ya que se trabajó con una concentración de catalizador de 1/100000 con respecto al estireno.

## 6. Conclusiones

- Se pudo evaluar la actividad de distintos compuestos catalíticos de paladio (II) con ligantes tipo pinza SCS, (*compuestos simétricos orto, meta o para*), en las distintas posiciones del anillo aromático, sobre el centro metálico. Por lo tanto se concluye de los resultados obtenidos que el mejor catalizador para la familia de los fluorados es  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$ , con un rendimiento de 58.86 % mientras que para el catalizador para la familia con un grupo trifluorometil es  $[PdCl(SCS-C_6H_5CF_3-4)]$  con un rendimiento de 49.78% (*producto aislado*).
- Los compuestos ciclopaladados son mejores que el cloruro de paladio(II) dando rendimientos de 58.86% y de 49.78% en la reacción 1,4 BFB + estireno catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$  y  $[PdCl(SCS-C_6H_5CF_3-2)]$ , mientras que con  $PdCl_2$  no cataliza la reacción de Heck, ya que necesita los ligantes fosfinas. Además económicamente es mejor el compuesto ciclopaladado ya que las fosfinas son bastante costosas.
- El orden de reacción determinado con respecto al 1,4 bromo fluoro benceno es de primer orden la cual dice que la rapidez de reacción depende de la concentración del reactivo, y de la eficiencia del catalizador empleado.
- La reacción 1,4 BFB + estireno catalizada por  $[PdCl(SCS-C_6H_5F-4)]$  da una constante cinética de  $k_3=2.35E-5s^{-1}$ , al compararla con las constantes cinéticas publicadas se dice que  $k_1$  es 100 veces mas grande que  $k_3$ , lo cual entre mas grande sea la  $k$ , mas rápida se da la reacción.

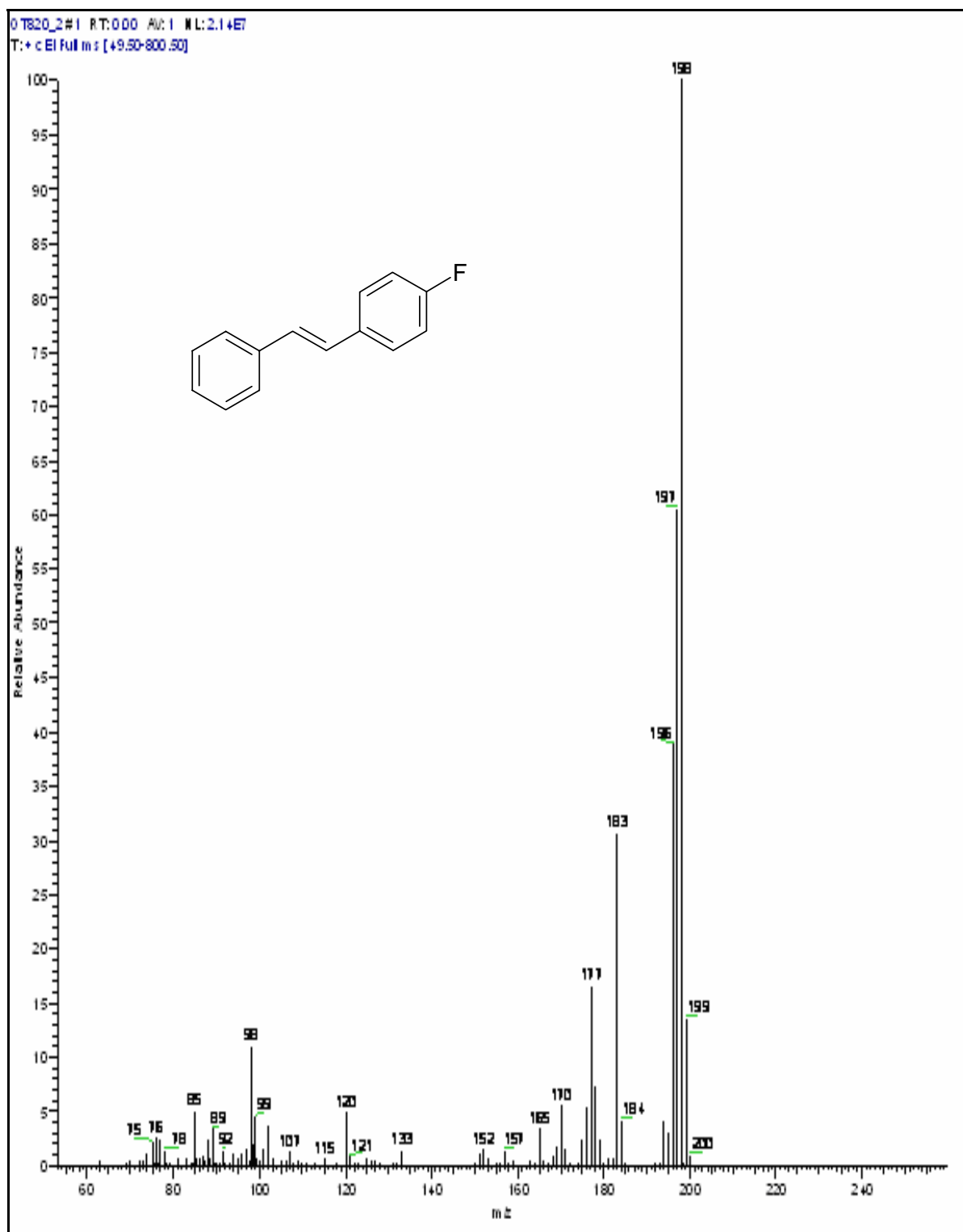
## 7. Apéndice

### A. Infrarrojo



*Espectro 1. Espectroscopia de infrarrojo del fluoro-estilbeno*

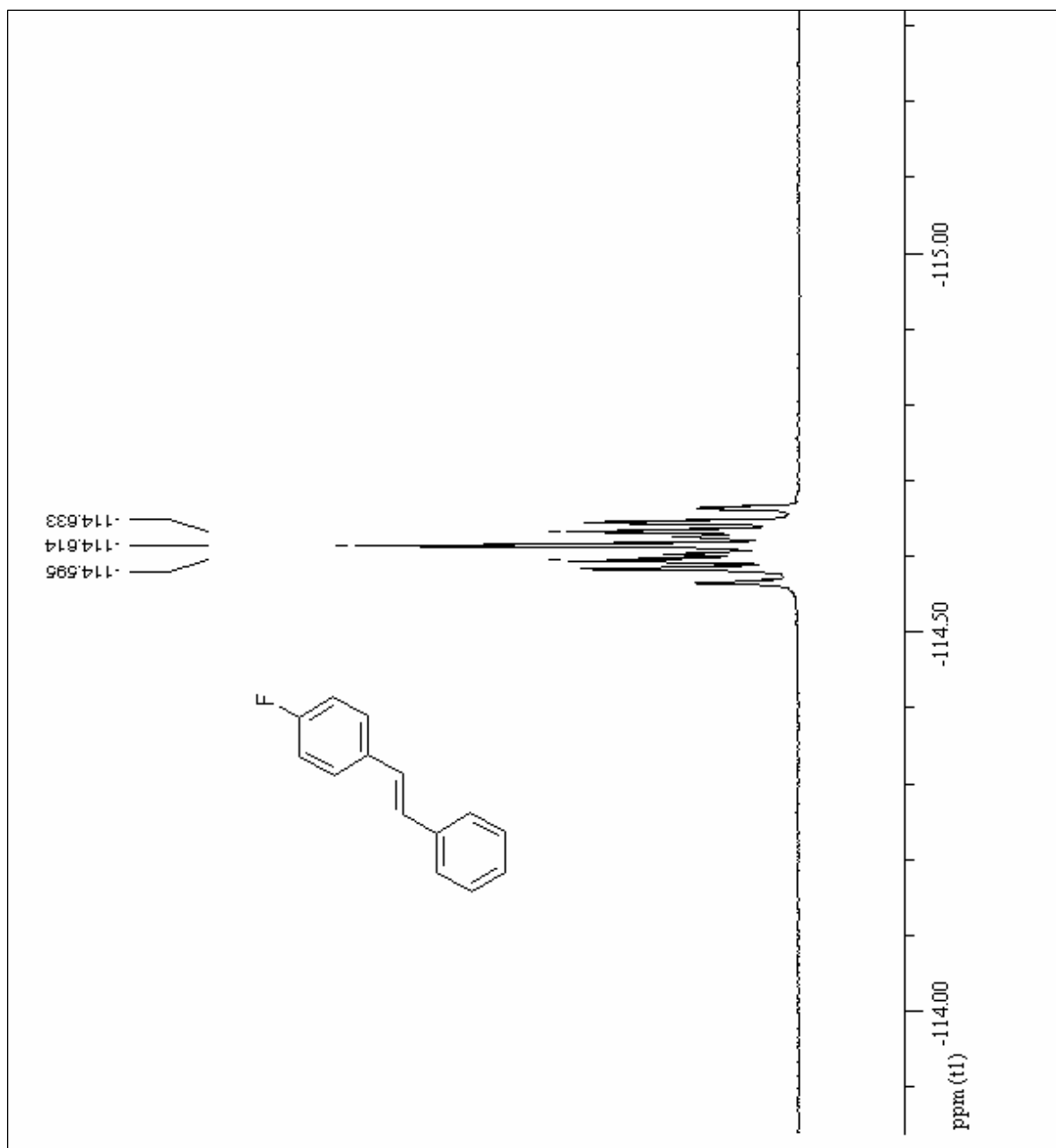
## B. Espectrometría de masas



*Espectro 2. Fragmentación de la molécula por Espectrometría de masas del fluoro-estilbeno*

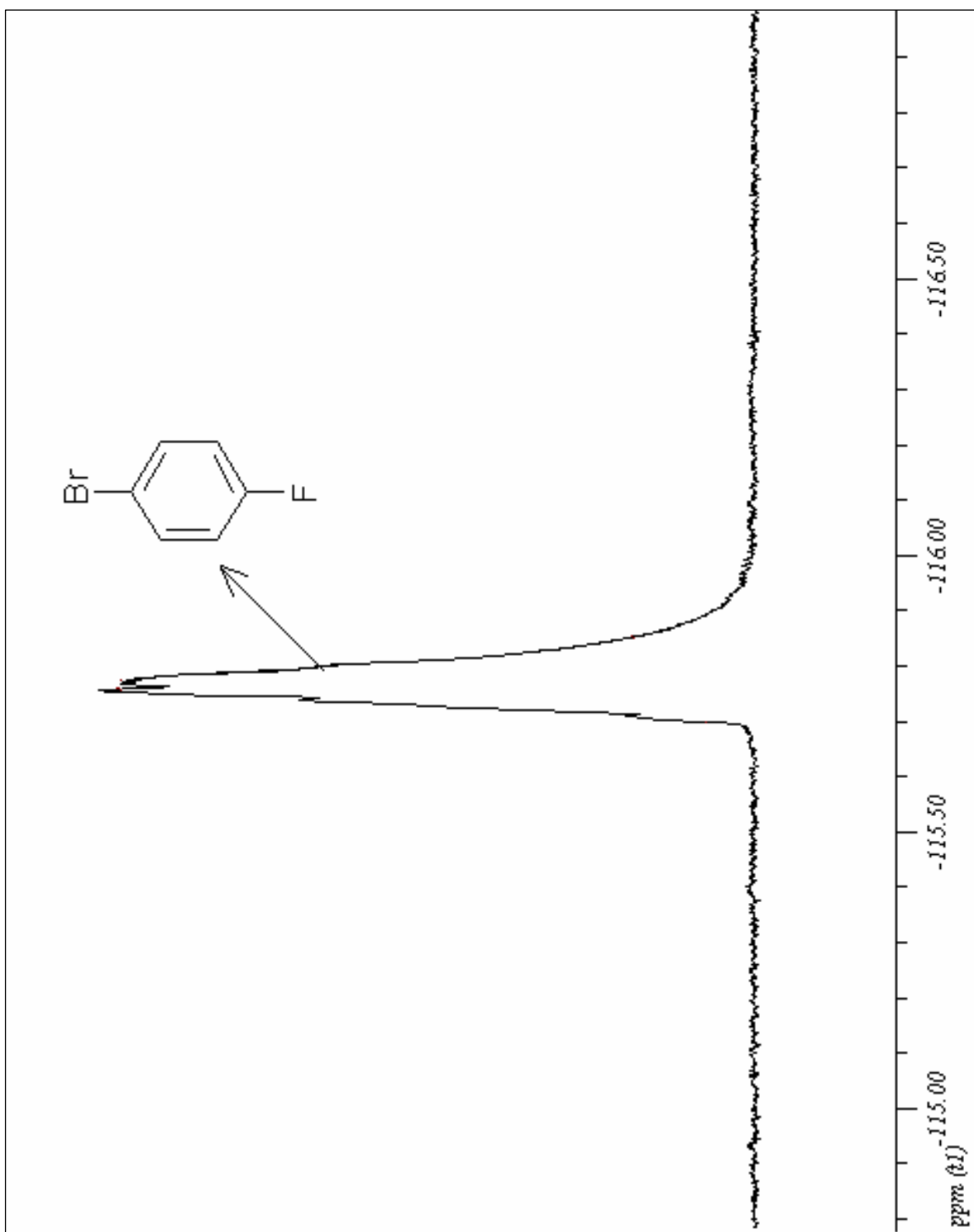
### C. Resonancia magnética nuclear. $^{19}\text{F}$

- Caracterización de la molécula fluoro-estilbeno

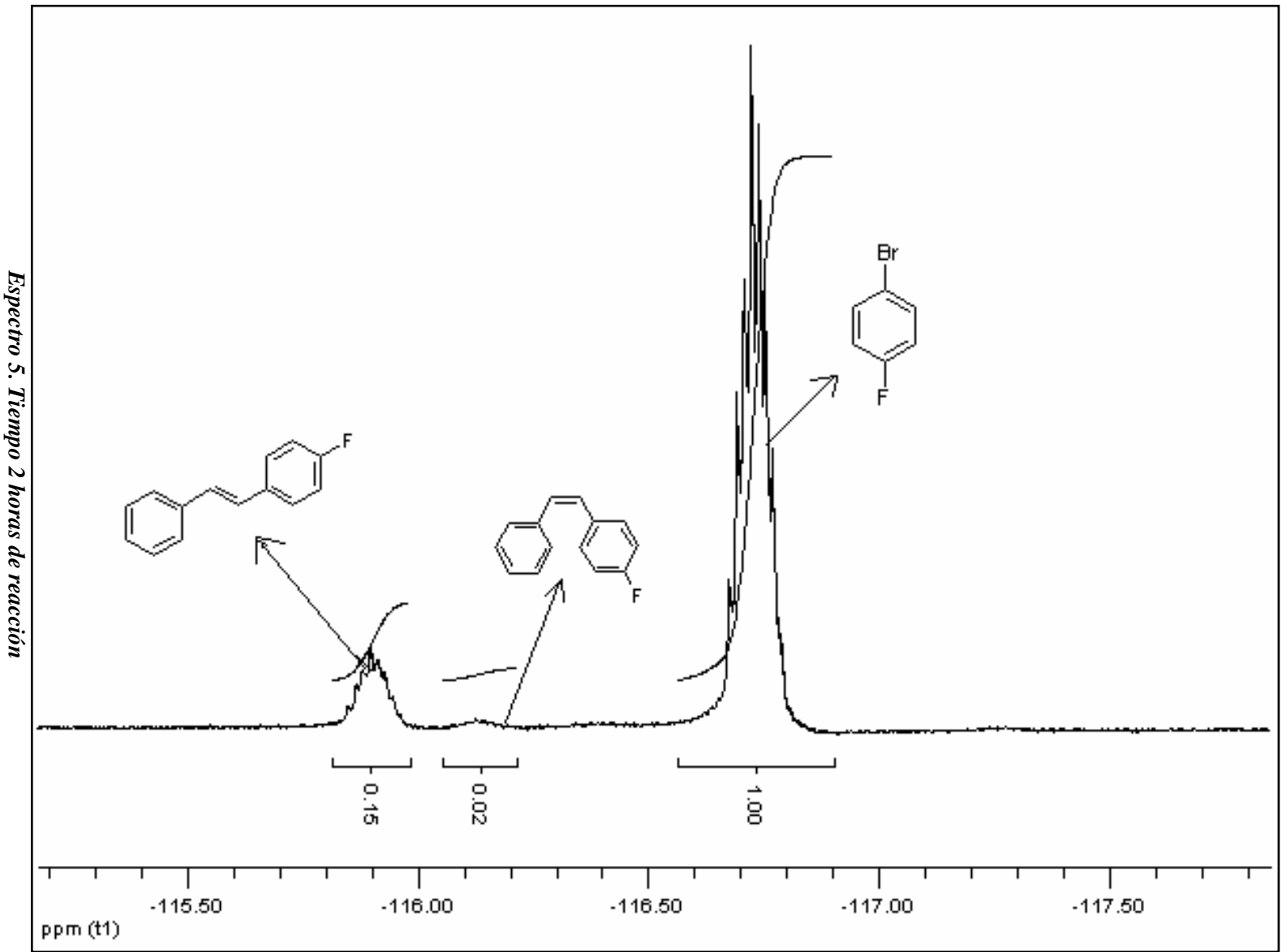


*Espectro 3. Fluoro-estilbeno RMN  $^{19}\text{F}$*

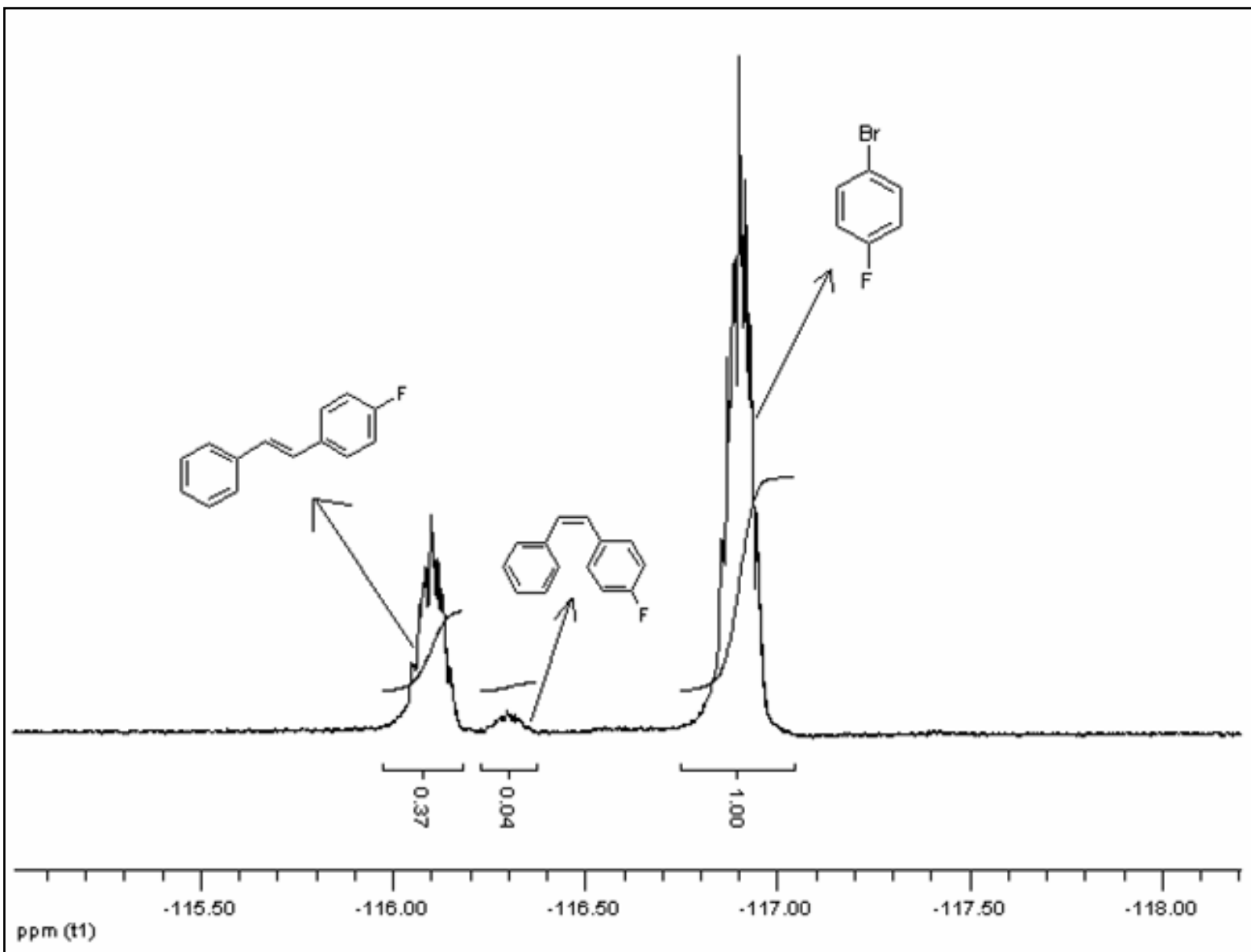
- Cinética de la reacción por  $^{19}\text{F}$  RMN



*Espectro 4. Tiempo cero de la reacción*

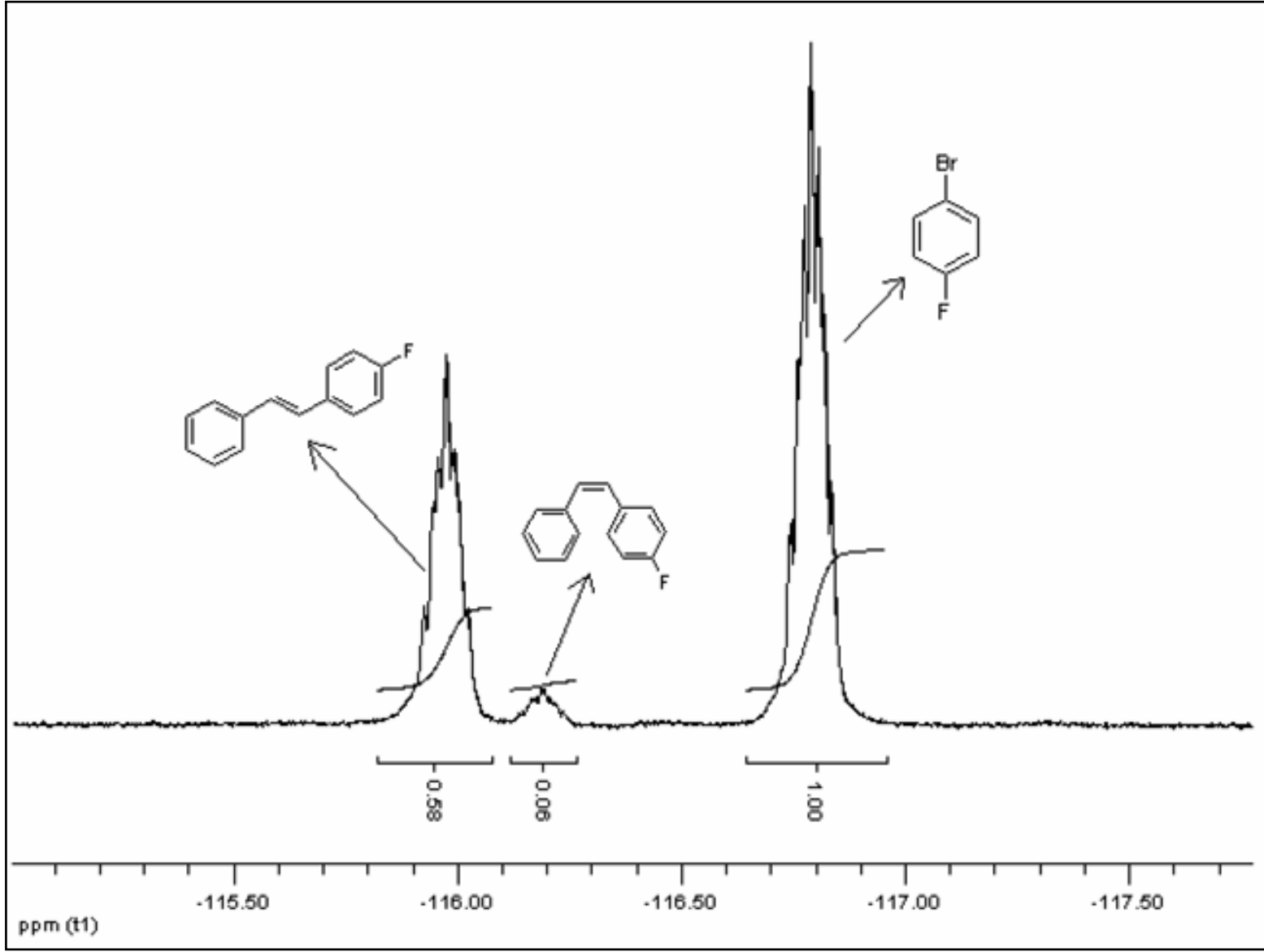


Espectro 6. Tiempo 4 horas de reacción

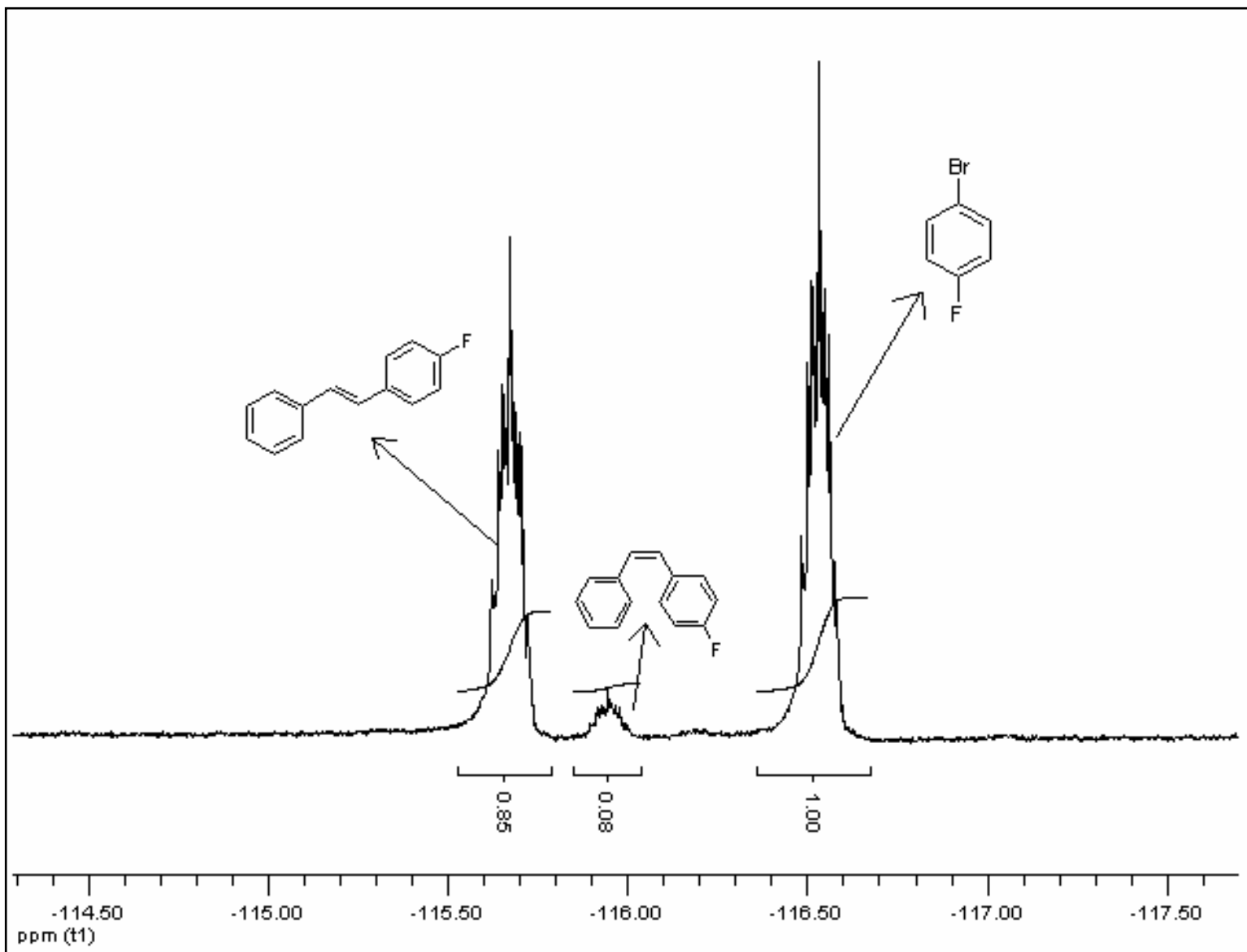




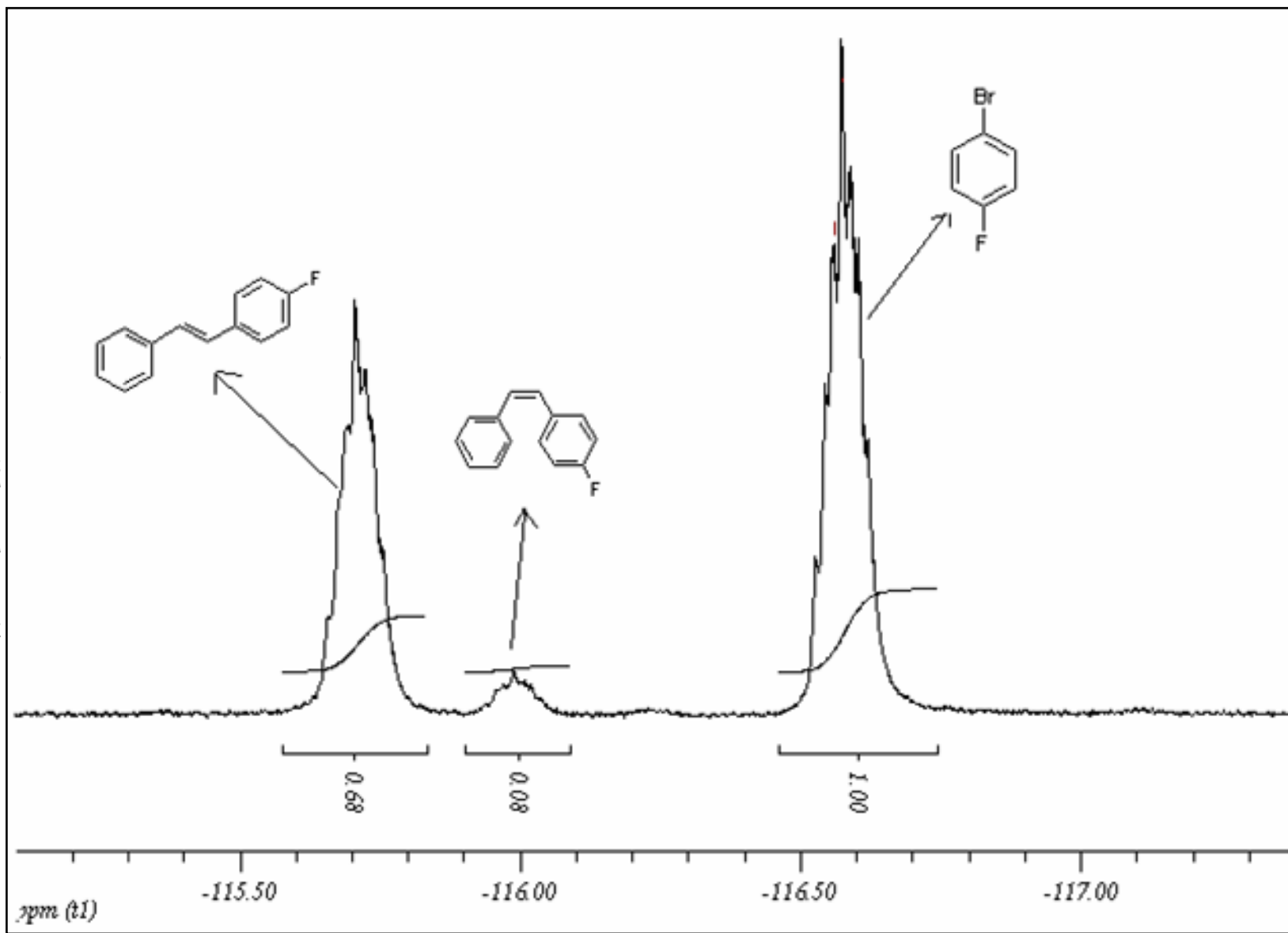
*Espectro 7. Tiempo 6 horas de reacción*



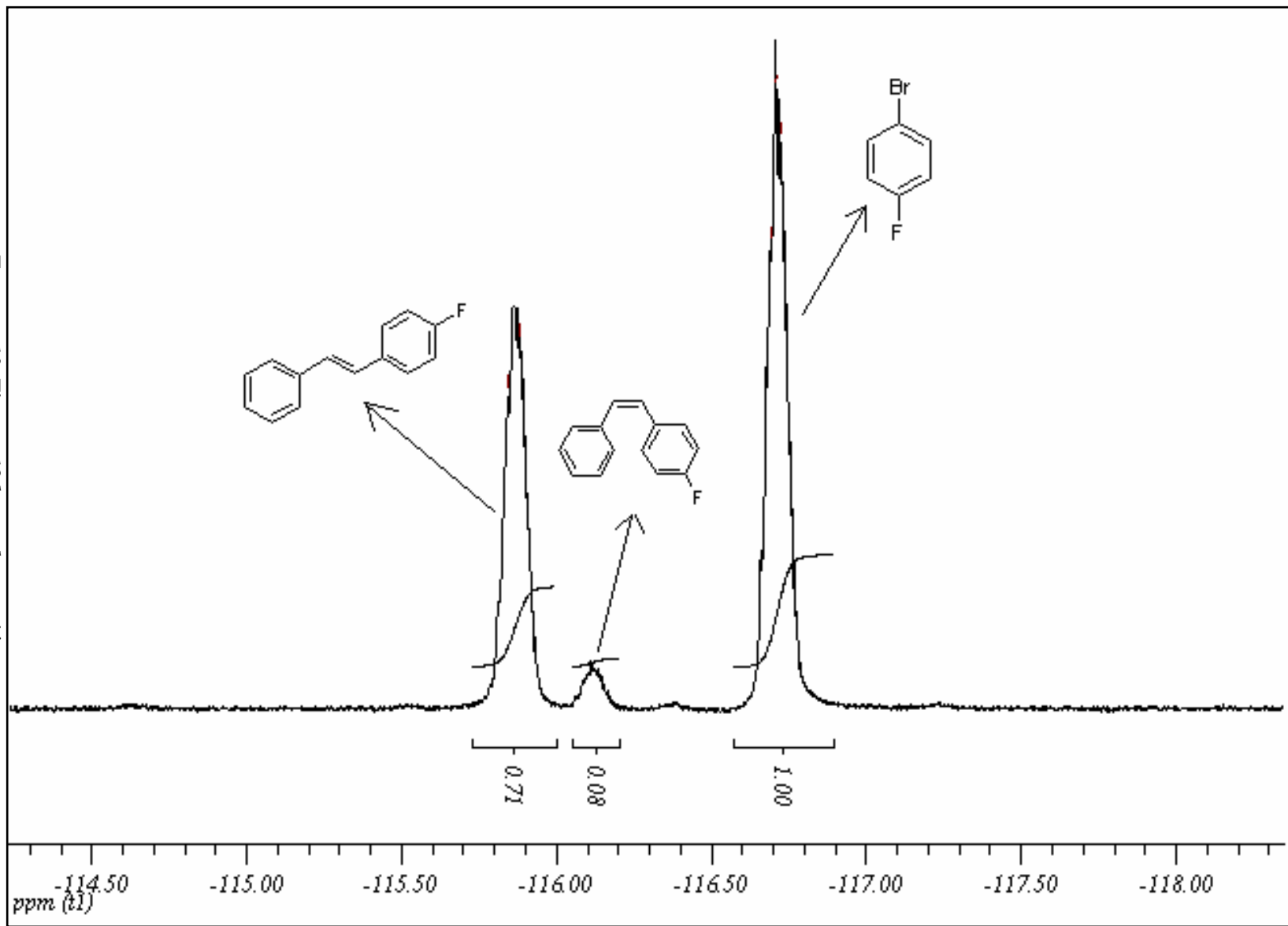
*Espectro 8. Tiempo 8 horas de reacción*



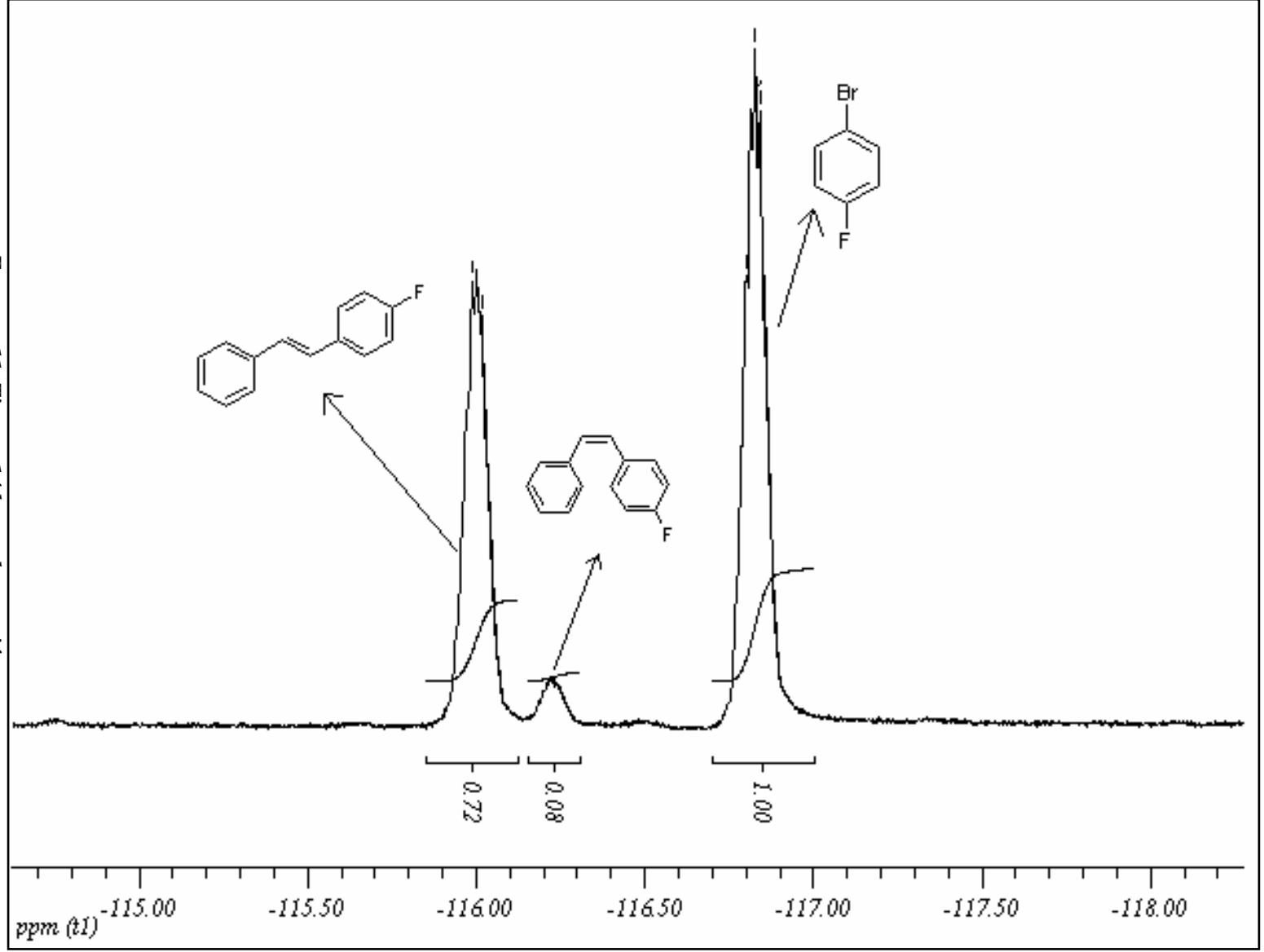
Espectro 9. Tiempo 10 horas de reacción



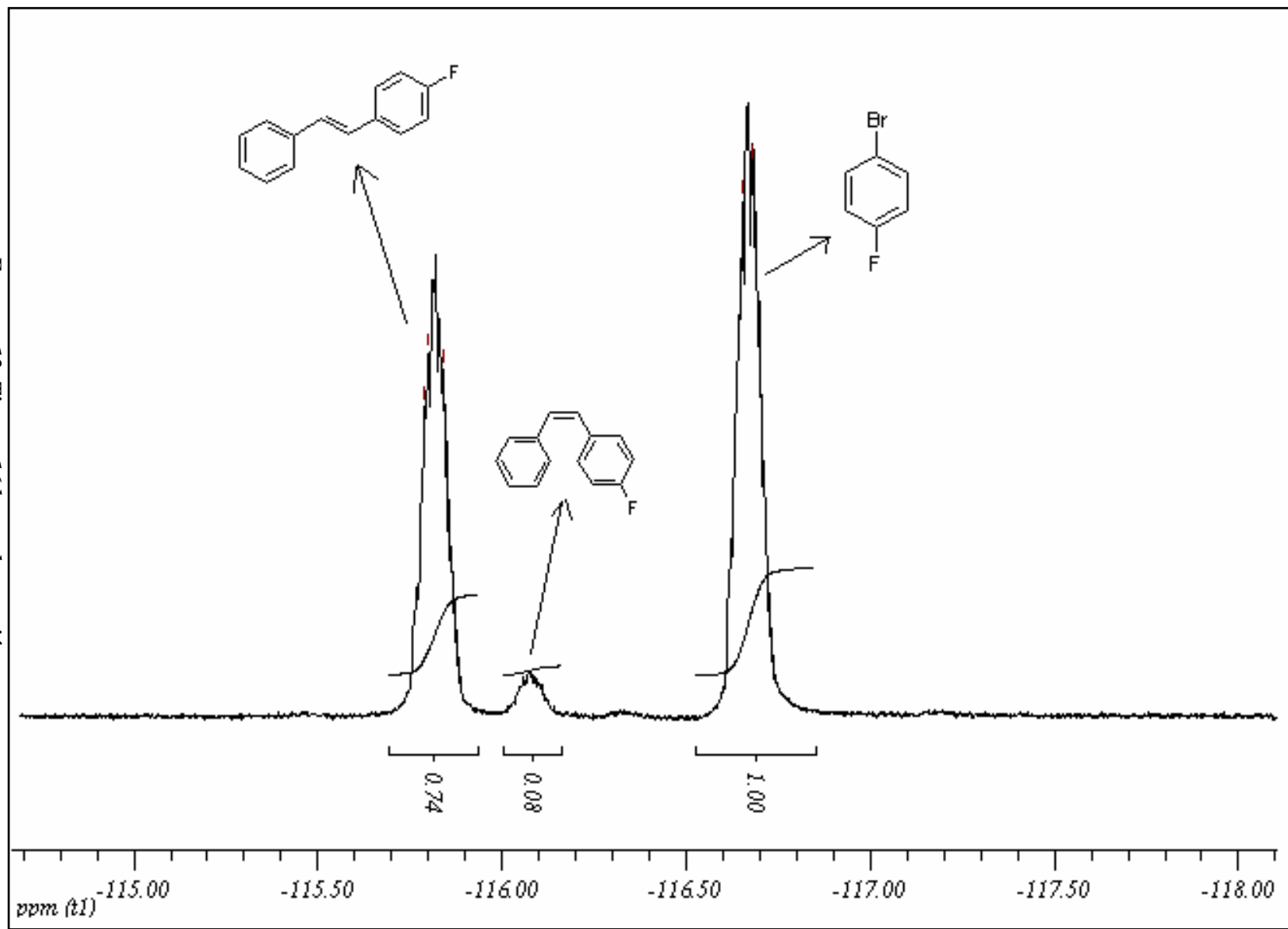
*Espectro 10. Tiempo 12 horas de reacción*



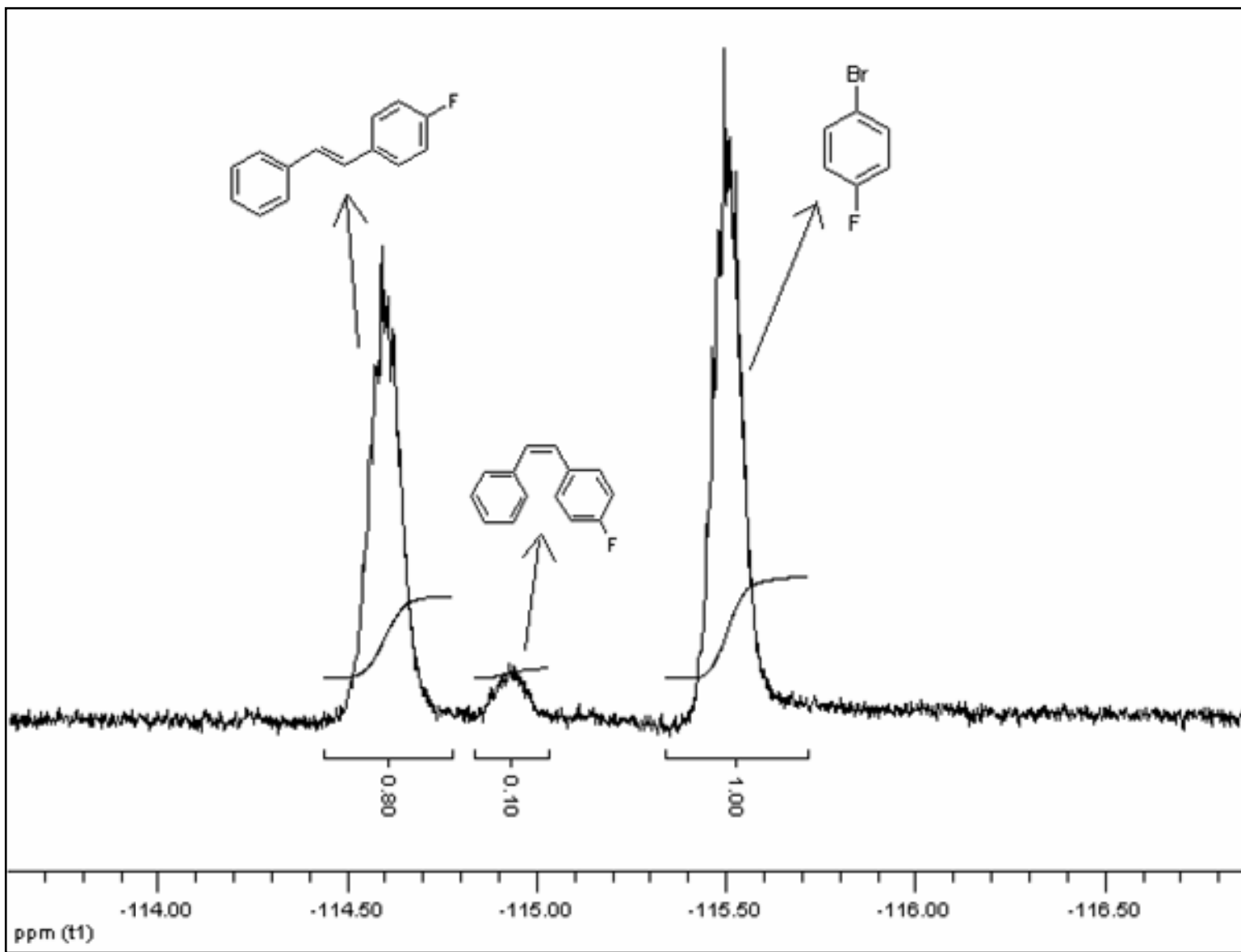
Espectro II. Tiempo 14 horas de reacción



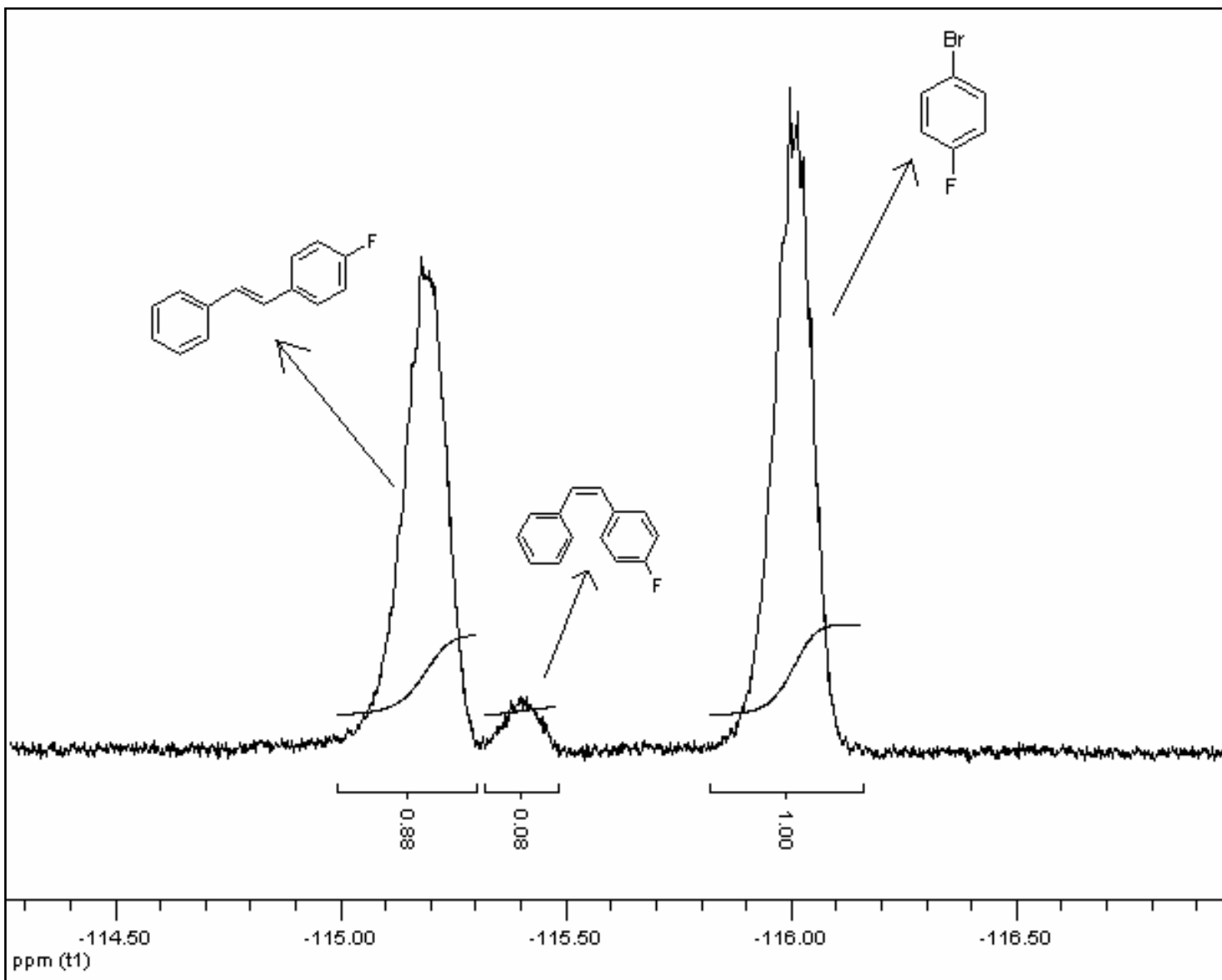
*Espectro 12. Tiempo 16 horas de reacción*



*Espectro I3. Tiempo 18 horas de reacción*

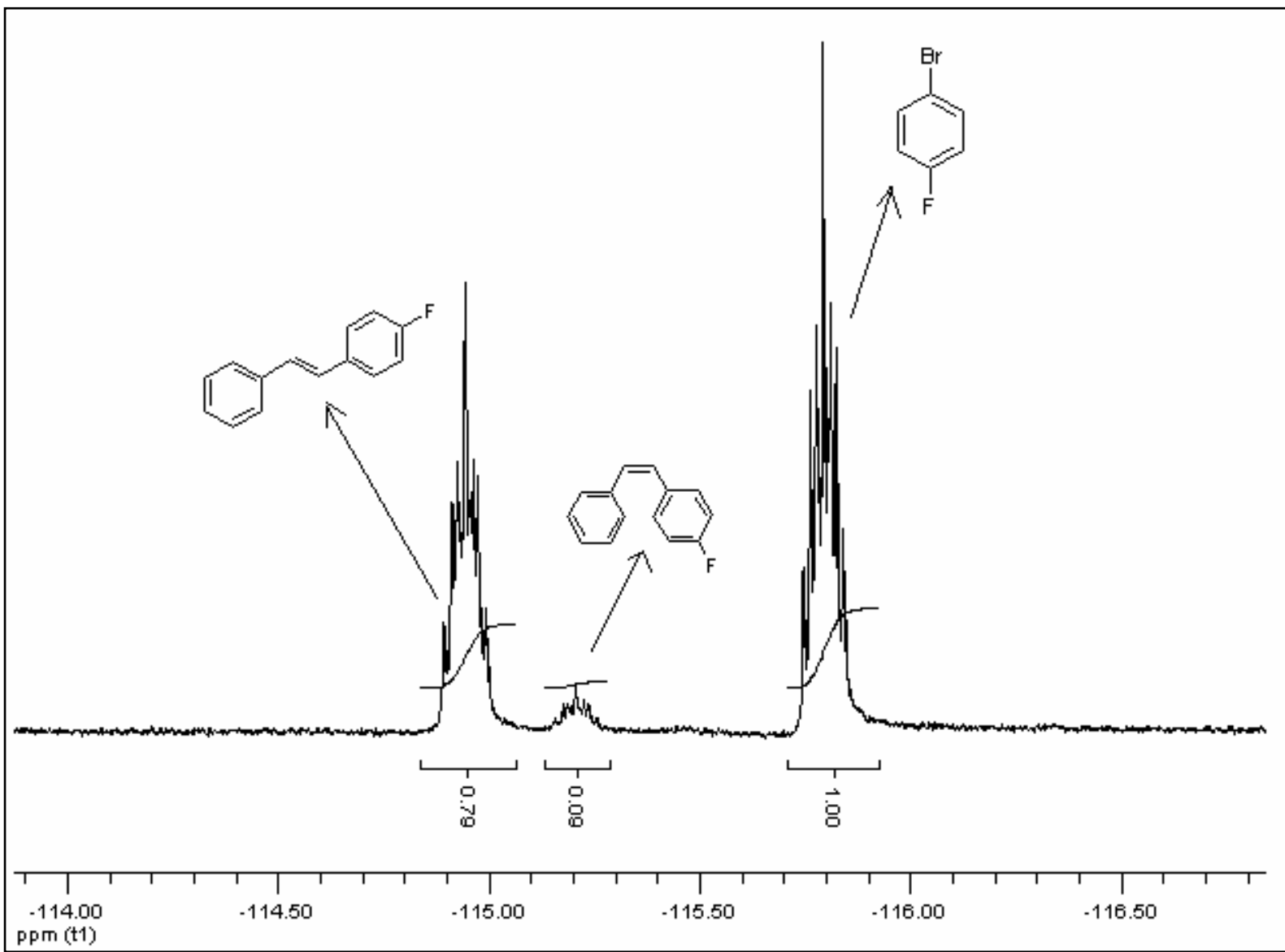


*Espectro 14. Tiempo 20 horas de reacción*





*Espectro 15. Tiempo 22 horas de reacción*



## 8. Bibliografía

1. N,N-dimetil- $\beta$ -alanina as an inexpensive and efficient ligand for palladium-catalyzed Heck reaction, Xin Cui, *Organic Letters*.
2. An efficient palladium-catalyzed Heck coupling of aryl chlorides with alkenes, Chenyi Yi, *Tetrahedron Letters*, 47, 2006.
3. Palladium pincer complexes with reduced bond angle strain: efficient catalysis for the reaction, Myeong Sik Yoon, *Posstech*, 790-784.
4. Stereoselective preparation of (E)- and (Z)- $\alpha$ -fluorostilbenes via palladium-catalyzed cross-coupling reaction of high E/Z ratio and (Z)-1-bromo-1-fluoroalkenes, Jianjun Xu, Donald Burton, *J. Org. Chem*, jo06008i, 2006.
5. Kirl-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 21 Tercera Edicion, Editorial John Wiley and Sons, 1983, pp. 729-746.
6. Levenspiel, O., *Ingeniería de las reacciones químicas*, segunda edición, editorial Reverte S. A. 1986, pp. 9-44.
7. Smith, J. M., *Ingeniería de la cinética química*, Sexta edición, Edición McGraw-Hill, Inc., 1991, 61-130.