



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

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

**“Ortopaladacilos derivados de difenilhidrazonas. Síntesis,
reactividad y actividad catalítica en la homo y copolimerización
de etileno.”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Fernando Ortega Jiménez



TUTOR: Dr. Cecilio Álvarez Toledano

2006.

H. JURADO

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel
Primer Vocal	Dr. Raúl Quijada A.
Segundo Vocal	Dra. Teresa Mancilla Percino
Tercer Vocal	Dra. Erika Martin Arrieta
Secretario	Dr. Pankaj Sharma
Primer Suplente	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Segundo Suplente	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Cecilio Álvarez Toledano. Cabe destacar que las reacciones de polimerización se realizaron en una estancia de investigación en el laboratorio de Ingeniería de Polímeros perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, bajo la tutela del Dr. Raúl Quijada A.

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por la vida

Al H. Jurado

Por sus excelentes comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo

A mi comité Tutelar

Dra. Erika Martin Arrieta y Dr. Jesús Valdés Martínez

Por todo el apoyo académico, los buenos comentarios, consejos y atinadas sugerencias

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por todo su apoyo, confianza y enseñanzas que me permitieron culminar con este trabajo, pero sobre todo por brindarme su amistad

A los técnicos de los dptos. de Infrarrojo, Espectrometría de Masas y Difracción de Rayos X.

Q.F.B. Rocio Patiño, M.C. Javier Pérez, I.Q. Luis Velasco y Dr. Rubén Toscano

Por todo el apoyo técnico que me brindaron para concluir este trabajo

Al personal de la Sección Escolar, del dpto. de Becas y de la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas

Por todo el apoyo que me brindaron en los trámites administrativos

**A mis compañeros del laboratorio de Química Inorgánica 4
Cesar, Mario, Eugenia y Raúl†**

Por ser como son y estar conmigo a lo largo de este tiempo

**A la Dra. Ma. del Carmen Ortega Alfaro, Dr. José Gpe. López Cortés, Dr. Ivan
García Orozco, Dr. Guillermo Penieres, Dr. Pankaj Sharma y Dra. Erika Martin
Arrieta**

Por sus certeros comentarios y apoyos aportados durante mis formación
académica

A la UNAM e Instituto de Química

Por ser mí casa durante todos estos años

**Al laboratorio de Ingeniería de Polímeros del dpto. de Ingeniería Química de
la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile
Dr. Raúl Quijada, Dr. Patricio Toro, Dr. Mehrdad Yazdani, Juanito, Lore,
Humberto, Julio, Edwin, Wily, Tere y Mario**

Por su hospitalidad, apoyo y guía durante mi estancia realizada en Santiago de
Chile.

AI CONACYT

Por la beca otorgada con el No. de registro 172954 para la realización de mis
estudios de Doctorado

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN211706-2 y CONACYT 46824-Q.

Por el apoyo económico otorgado en el proyecto de investigación

**A todas las personas que contribuyeron de alguna forma en la realización de
este trabajo**

ÍNDICE

Índice	<i>i</i>
Resumen	<i>ix</i>
Abstract	<i>xi</i>
Índice de compuestos	<i>xiii</i>
Abreviaturas	<i>xv</i>
Introducción	1
Hipótesis	3
Objetivos	4
Generalidades	
Reacción de ciclometalación	5
Tipos de paladaciclos	9
Reactividad de paladaciclos	11
Capítulo I. Síntesis de α-difenílhidrazonocetenditioacetales	
Difenílhidrazona de la 4,4- <i>bis</i> (metililo)-3-buten-2-ona (1)	
Difenílhidrazona de la 3-(1,3-ditioalan-2-iliden)propanona (2)	
I.1 Antecedentes	17
I.2 Resultados	20
I.3 Conclusiones	27

Capítulo II. Síntesis de ortopaladacilos derivados de α -difenilhidrazonocentenditioacetealesCloro-[N´-(1-Metil-3,3-*bis*-metilsulfanil-aliliden)-N,N-difenilhidrazono-C,N´S] paladio(II) (**5**)Cloro-{N´-[2-(1,3 ditiolan-2-iliden)]-N,N-difenilhidrazono-C,N´,S}-paladio(II) (**6**)

II.1 Antecedentes	28
II.2 Resultados	33
II.3 Conclusiones	46

Capítulo III. Reactividad de los sistemas ortopaladados **5** y **6**, frente a alquinos terminales. Síntesis de los complejos **7**, **9** y **13**.

III.1 Antecedentes	47
III.2 Resultados	52
III.3 Conclusiones	68

Capítulo IV. Empleo de los sistemas ortopaladados en la polimerización de etileno

IV.1 Antecedentes	69
IV.2 Resultados	76
IV.3 Conclusiones	93

Capítulo V. Empleo de los sistemas ortopaladados en la copolimerización de etileno/10-undecen-1-ol

V.1 Antecedentes	94
V.2 Resultados	97
V.3 Conclusiones	104

Capítulo VI.

Conclusiones Generales	105
-------------------------------	------------

Capítulo VII. Parte Experimental

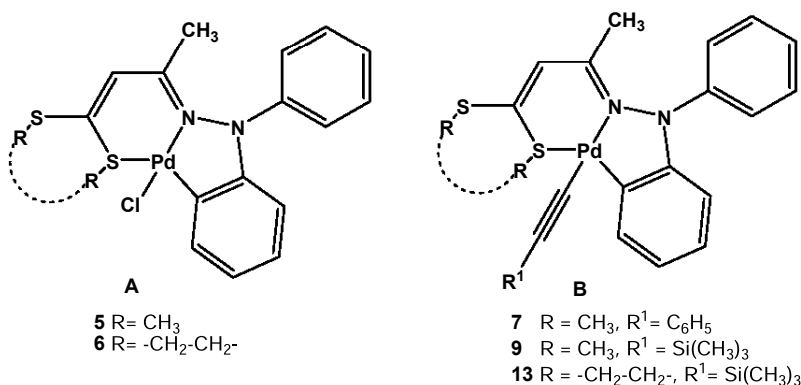
VII.1 Reactivos y equipos	106
VII.2 Síntesis de α -difenilhidrazonocetenditioacetales ligantes 1 y 2	108
VII.3 Reacción de ortopaladación. Síntesis de complejos 5 y 6	111
VII.4 Reactividad de los sistemas ortopaladados. Síntesis de complejos 7, 9 y 13	112
VII.5 Voltamperometría cíclica	116
VII.6 Reacción de polimerización de etileno	116
VII.7 Reacción de copolimerización etileno/10-undecen-1-ol	118

Artículos publicados	119
-----------------------------	------------

RESUMEN

Una de las áreas de mayor interés en la química del paladio está enfocada a la formación y caracterización de compuestos ciclopaladados. Una síntesis interesante sobre este tipo de complejos se lleva a cabo con ligantes tridentados [C,N,X] (X = O,S,N,P), los cuales reaccionan con paladio (II) para formar complejos ciclopaladados mononucleares. Sin embargo, en particular paladaciclos derivados de ligantes tridentados [C,N,S] son escasos y su reactividad ha sido poco estudiada.

En este trabajo se presenta la síntesis de nuevos complejos ortopaladados mononucleares del tipo **A** a partir de la reacción entre un compuesto de paladio (II) y el α -difenilhidrazonocetenditioacetal correspondiente. Conjuntamente, se estudió la reactividad de los complejos frente a alquinos terminales, generando nuevos complejos de ortopaladados del tipo **B**.



Los ligantes y complejos obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos tradicionales (IR, RMN de ¹H y ¹³C), espectrometría de masas (EM) y en algunos casos se confirmó su estructura por análisis de difracción de rayos X.

Resumen

v

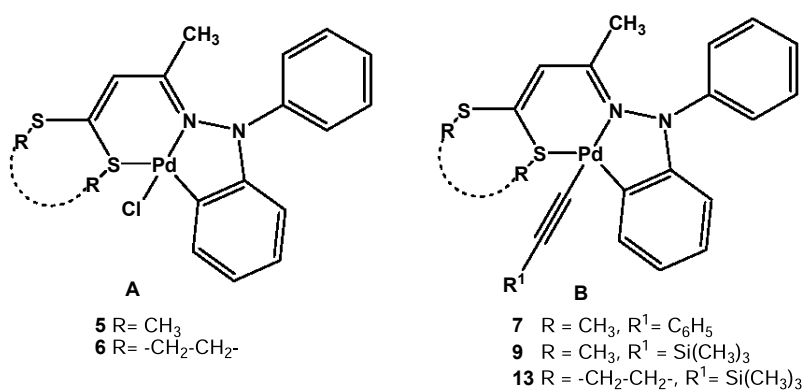
Adicionalmente, se estudio la actividad catalítica de los nuevos complejos junto con tres complejos ortopaladados previamente preparados, en la *homo* y copolimerización de etileno. Los resultados muestran que los sistemas ortopaladados pueden ser utilizados como catalizadores en dichas reacciones.

Los polímeros y copolímeros obtenidos fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación de geles (GPC).

Abstract

One of the most important areas of palladium chemistry focus on the formation and characterization of cyclopalladated compounds. An interesting route for the syntheses of cyclopalladated complexes can be achieved through the tridentate ligands [C,N,X] (X=O,S,N,P). These ligands react with palladium (II) to form mononuclear cyclopalladated compounds. However, particularly the palladacycles derived from tridentate ligands contain [C,N,S] donors are scanty and their reactivity has not been profoundly investigated.

This work presents the syntheses of novel mononuclear orthopalladated complexes of type **A**. These complexes were obtained by the reaction of different palladium (II) compounds and the corresponding α -diphenylhydrazonoketendithioacetals. Furthermore, the reactivities of these orthopalladated complexes with terminal alkynes were studied, which generate new orthopalladated complexes of the type **B**.

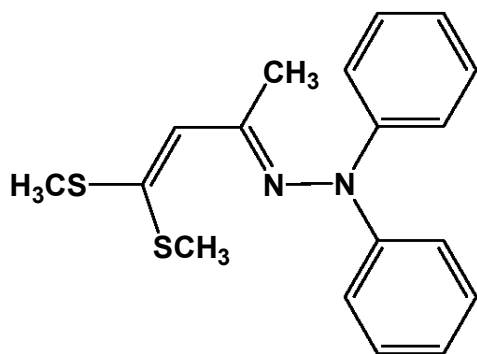


The ligands and orthopalladated compounds obtained were fully characterized by different spectroscopic methods viz. IR, NMR of ¹H and ¹³C and MS and in some cases their structure were confirmed by X-ray diffraction analyses.

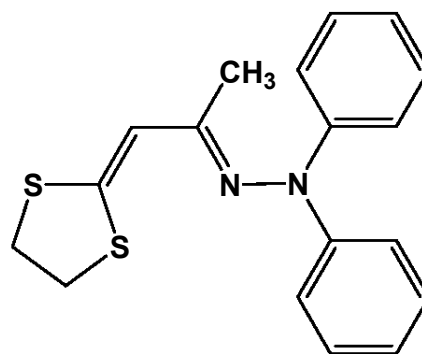
Additionally, the catalytic activities of these newly synthesized orthopalladated complexes and previously known palladacycle complexes in *homo* and copolymerization reaction were studied. The results show that the orthopalladated system could be used as catalyst in these polymerization reactions.

The polymers and copolymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC).

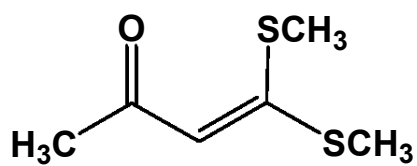
Índice de compuestos



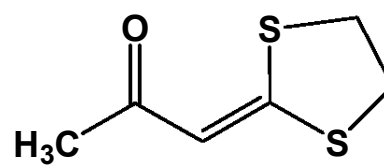
1



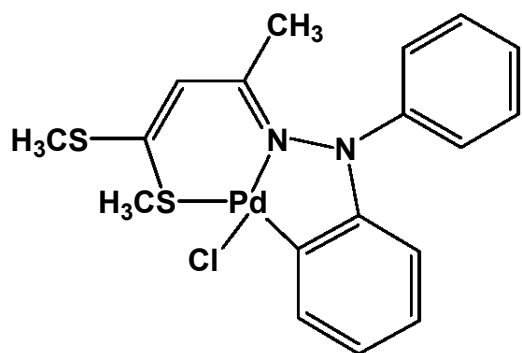
2



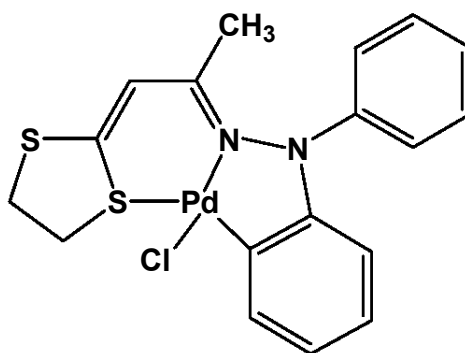
3



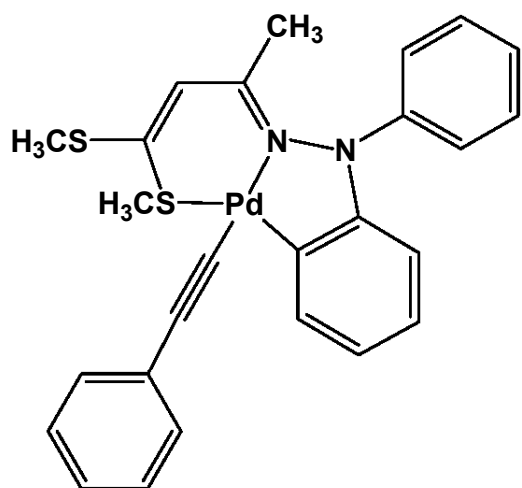
4



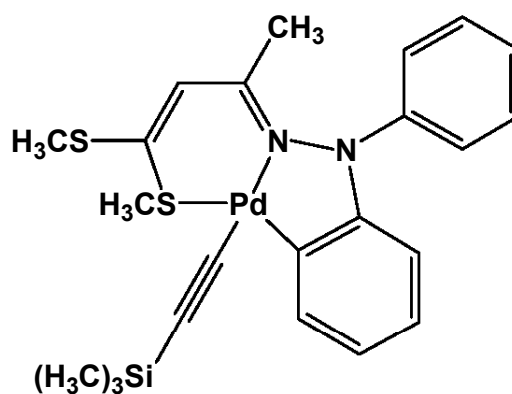
5



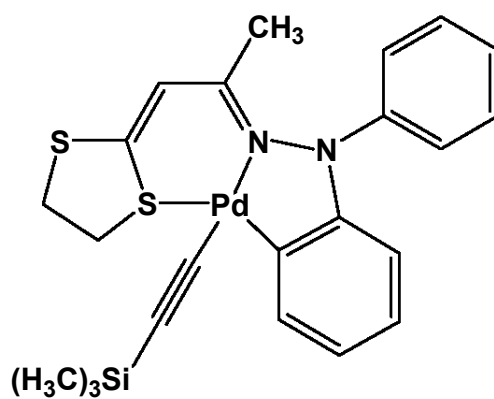
6



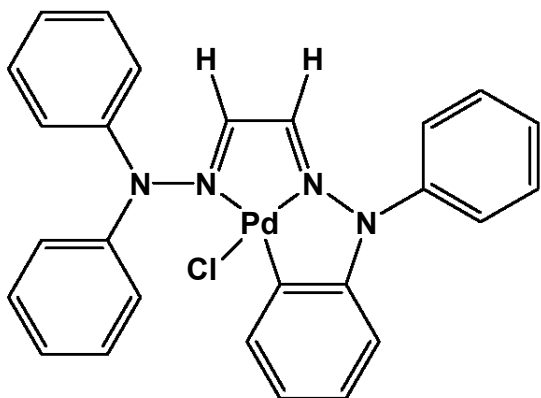
7



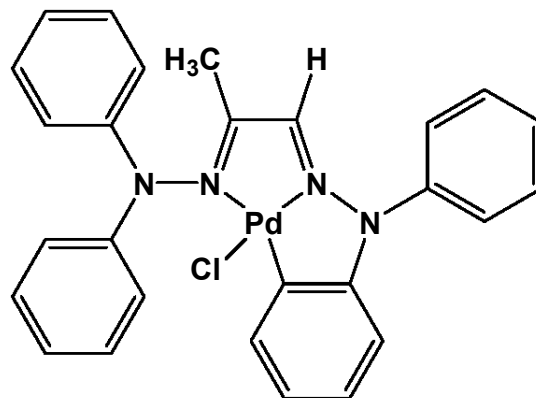
9



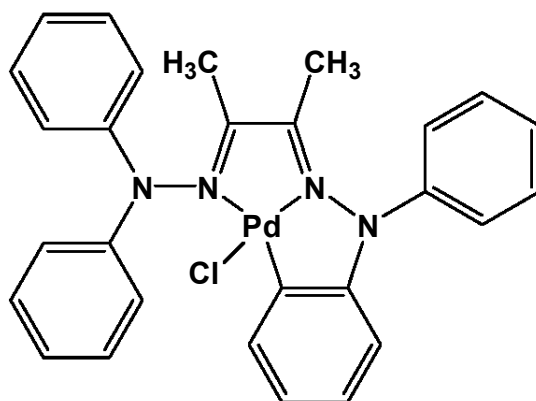
13



15



16



17

Abreviaturas

Å	Ángstrom
AcOEt	Acetato de etilo
d	Señal doble
dd	Señal doble de doble
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
E.M.	Espectrometría de Masas
Et	Etilo
EtOH	Etol
FAB	Bombardeo de átomos rápidos
GPC	Cromatografía de permeación de geles
HETCOR	Correlación heteronuclear
Hz	Hertz
IR	Espectrofotometría de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LDA	Diisopropilamiduro de litio
m	Señal múltiple
m/z	Unidades de masa/carga
MAO	Metilaluminoaxano
Me	Metilo
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
P.M	Peso molecular
P	Presión
p.f	Punto de fusión
C_6H_5	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
SEA	Sustitución Electrofílica Aromática
σ	Enlace sigma
t	Señal triple o triplete
T	Temperatura
tBu	<i>ter</i> -Butilo
td	Señal triple de dobles
THF	Tetrahidrofurano
TIBA	Triisobutilaluminio
TMS	Trimetilsilicio

INTRODUCCIÓN

Los compuestos ciclometalados constituyen indudablemente una de las áreas más importantes de la química organometálica, su desarrollo enorme surgió a mediados del siglo pasado, tanto en el ámbito académico como industrial.

Por ejemplo, los compuestos de paladio (II) que contienen por lo menos un enlace intramolecular σ Pd-C estabilizado por un átomo electrodonador, son llamados complejos ciclopaladados o paladaciclos y pertenecen a la enorme familia de los complejos ciclometalados o metalociclos.

Estos compuestos han sido utilizados exitosamente en varias áreas de la química tales como, síntesis orgánica,¹ catálisis,² síntesis asimétrica,³ fotoquímica,⁴ etc.

La facilidad que tiene el átomo de paladio de intercambiar sus estados de oxidación más estables [Pd(0)/Pd(II)] es sin duda la causa de la riqueza química que tienen estos compuestos.

Sin embargo, a pesar del desarrollo enorme acerca de la síntesis, reactividad y uso de sistemas ciclopaladados, complejos derivados de ligantes tridentados [C,N,X] donde X es un átomo de azufre, han sido poco estudiados, tanto en el contexto de síntesis como en su reactividad.⁵

¹ a) Ryabov, A. D. *Shynteses* **1985**, 233. b) Zhengchang, X.; Wang, N.; Dal, M.; Li, A.; Chen, J.; Yang, Z. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3337.

² a) Frey, G.D.; Schutz, J.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. *Organometallics* **2005**, *24*, 4416. b) Bose, A.; Saha, C.H. *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 271.

³ a) Sokolo, V. I. *Pure. Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1837. b) Camus, J.M.; García, P.R.; Andrie, J.; Richard, P.; Poli, R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1659.

⁴ Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Grutsh, P.A.; Southaman, M.; Kutal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8153.

⁵ a) Sinha, C.; Bandyopadhyay, D.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **1998**, *27*, 1173. b) Wadhawani, P.; Bandyopadhyay, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 4436.

En el presente trabajo de investigación se aborda, la síntesis de complejos ortopaladados derivados de ligantes tridentados [C,N,S], su reactividad frente a diferentes alquinos y su potencial catalítico en la *homo* y copolimerización de etileno.

En el primer capítulo se describe la síntesis y caracterización de nuevos α -difencilhidrazonocetenditoacetales, compuestos que pueden clasificarse como ligantes tridentados [C,N,S], evaluando dos métodos para su obtención.

En el segundo capítulo se presenta el estudio de la reacción de ortopaladación, empleando diferentes compuestos de paladio, tales como PdCl₂, Pd(MeCN)₂Cl₂ y Na₂[PdCl₄].

La reactividad de los complejos obtenidos se evaluó al hacerlos reaccionar frente a diferentes sistemas alquínílicos y se describe en el tercer capítulo de esta tesis.

En el cuarto capítulo se analizó el potencial catalítico de los complejos ortopaladados al activarlos con metilaluminoxano (MAO), en la reacción de polimerización de etileno.

En el quinto capítulo se evalúa la influencia de la concentración de un monómero polar en la reacción de copolimerización de etileno/10-undecen-1-ol utilizando el sistema catalítico MAO/ortopaladaciclo.

Las conclusiones generales del trabajo de investigación se describen en el sexto capítulo de esta tesis.

Por último, en el séptimo capítulo se describe la parte experimental donde se muestra tanto los reactivos y equipos usados, así como la metodología de síntesis desarrollada en este trabajo.

HIPÓTESIS

Ligantes aromáticos que poseen átomos como Nitrógeno y/o Azufre, experimentan la reacción de ortopaladación al reaccionar con un compuesto de Pd (II).

La presencia de este tipo de átomos en los α -difenílhidrazonocetenditioacetales, permitirá por medio de una reacción de ortopaladación la formación de complejos ciclopaladados.

OBJETIVO GENERAL

- ✓ Llevar a cabo la síntesis de compuestos ortopaladados derivados de α -difencilhidrazonocetenditioacetales y estudiar su reactividad frente a sistemas insaturados como alquinos y/o etileno.

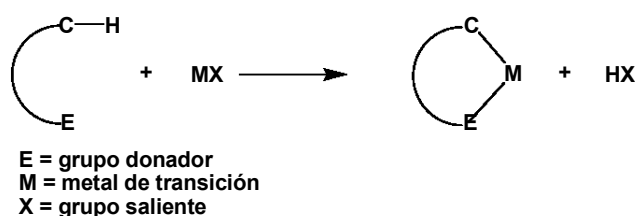
OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Llevar a cabo la síntesis de α -difencilhidrazonocetenditioacetales (ligantes tridentados [C,N,S]).
- ✓ Realizar la síntesis de complejos ortopaladados derivados de α -difencilhidrazonocetenditioacetales, empleando diferentes compuestos de paladio (II) tales como PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$.
- ✓ Evaluar la reactividad de los complejos ortopaladados obtenidos frente a diferentes alquinos.
- ✓ Llevar a cabo la reacción de polimerización de etileno, utilizando un sistema catalítico [metilaluminoxano(MAO)/ortopaladaciclo], evaluando la influencia de la temperatura de polimerización sobre la actividad catalítica del sistema.
- ✓ Estudiar la influencia de la concentración de monómero en la copolimerización de etileno/10-undecen-1-ol, utilizando el sistema catalítico anterior.

GENERALIDADES

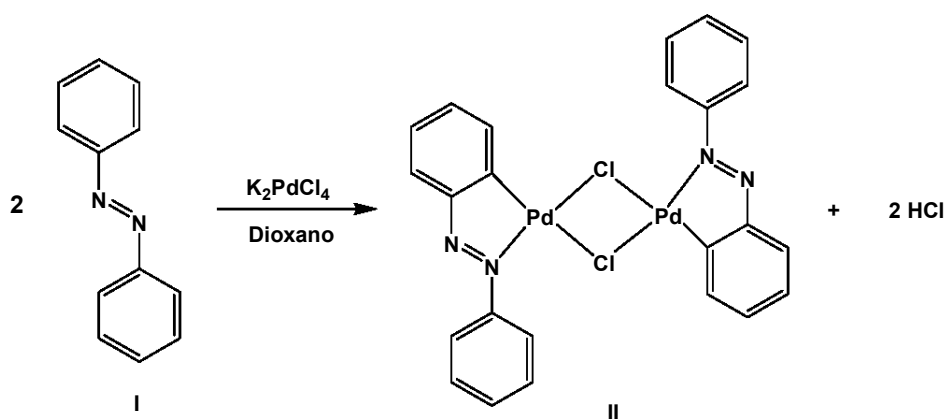
Reacción de ciclometalación

El término ciclometalación fue introducido por Trofimenko⁶ y describe a las reacciones en las cuales un ligante experimenta una metalación con la formación de un anillo (generalmente de cinco miembros) que contiene un enlace σ M-C (Esquema 1).



Esquema 1

En este contexto, las ciclometalaciones de ligantes fenilsustituídos han sido generalmente más estudiadas y se conocen comúnmente como reacciones de ortometalación, un ejemplo de este tipo de transformaciones es la reacción de ortopaladación que fue estudiada por primera vez por A. Cope⁷ (Esquema 2).



Esquema 2

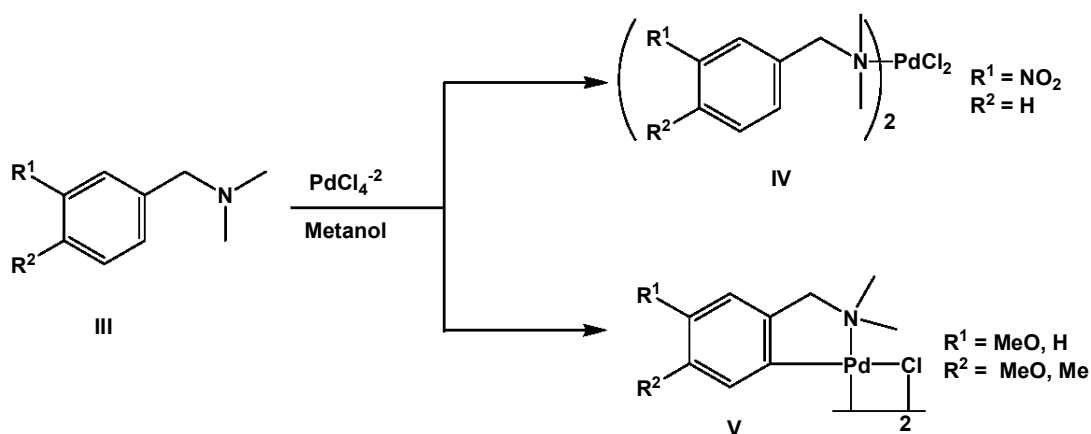
⁶ Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215.

⁷ Cope, A. C.; Siekman, R.W. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272.

La facilidad y en muchos casos, la posibilidad de llevar a cabo este tipo de reacciones depende de las características del ligante (efectos electrónicos, el papel que juega el heteroátomo e inclusive el tamaño del metalociclo).

Efectos electrónicos

El efecto electrónico de varios sustratos aromáticos en la reacción de ortopaladación ha sido demostrado experimentalmente,⁸ observando que sustituyentes electrodonadores (por ejemplo los grupos MeO ó Me) estimulan enormemente la ortopaladación, mientras que grupos electroattractores (por ejemplo el grupo NO₂) desactivan parcial o completamente la reacción de ortopaladación (Esquema 3).



Esquema 3

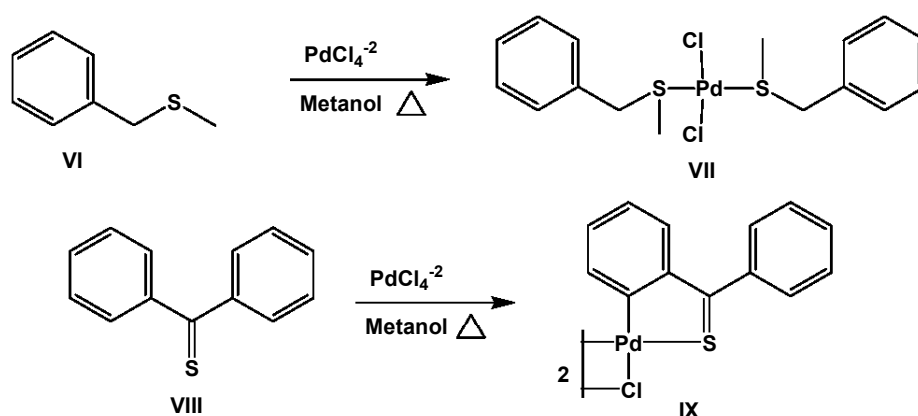
El papel que juega el heteroátomo

Una de las condiciones necesarias para que un ligante lleve a cabo una paladación exitosa, es sin duda la presencia de un átomo electrodonador (el cual dirige la reacción). La formación del enlace $\sigma\text{Pd-C}$ por metalación directa (sin la

⁸ Cope, A.C.; Friedrich, E.C. *J.Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909.

coordinación preliminar del heteroátomo) toma lugar en casos raros, debido a que la coordinación preliminar del heteroátomo establece el enlace σ Pd-C y el efecto quelato es totalmente importante en la reacción.

El grado de hibridación del heteroátomo influye significativamente en la activación del anillo aromático sobre la reacción de ciclometalación; por ejemplo, en contraste con la mayoría de tioéteres (con un átomo de azufre con hibridación sp^3)⁹ que forman un simple compuesto de coordinación con $PdCl_4^{2-}$, las tiocetonas (que contienen un átomo de azufre con hibridación sp^2)^{9b} si experimentan la ciclopaladación (Esquema 4).

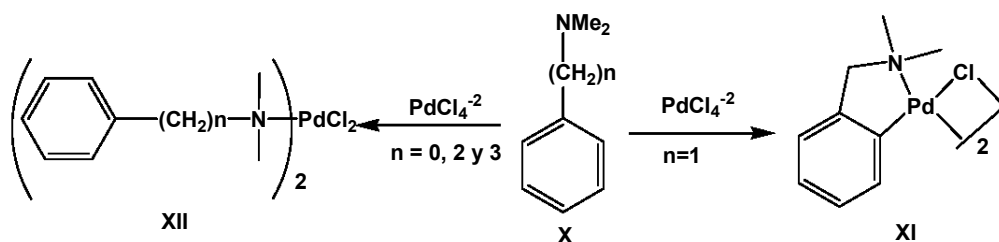


Esquema 4

El tamaño del metalociclo

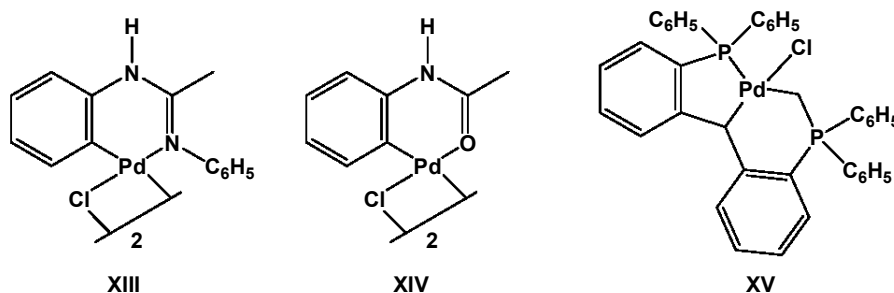
Una tendencia de la ciclopaladación intramolecular en la mayoría de los ligantes es la formación de un metalociclo de cinco miembros; por ejemplo, en la serie de aminas del tipo $C_6H_5(CH_2)_nNMe_2$ ($n=0-3$), solo cuando $n=1$ el proceso de la ciclopaladación se lleva a cabo, formándose el anillo de cinco miembros, mientras que los ligantes restantes forman solo, un simple compuesto de coordinación (Esquema 5).

⁹ a) Davis, R.C.; Grinter, T.J.; O'Neil, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *35*, 3339. b) Alper, H. J. *Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C62.



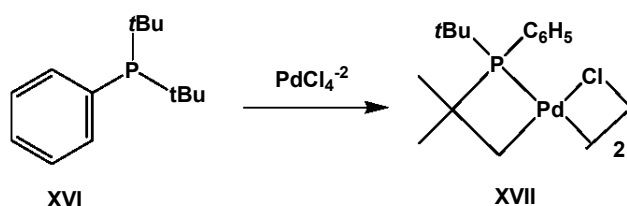
Esquema 5

No obstante, se conoce la formación de paladaciclos de seis miembros en diferentes ligantes con átomos electrodonadores tales como Nitrógeno, Oxígeno,¹⁰ Fósforo¹¹ y átomos de carbono con hibridación sp^2 y/o sp^3 (Esquema 6). Es notable que en los casos descritos la formación del metalociclo de seis miembros sea forzada, debido a que la estructura del ligante no provee otra alternativa.



Esquema 6

En cuanto a metalociclos de cuatro miembros estos son raros¹² y se forman como resultado de la ciclometalación directa de ciertas fosfinas que contienen un grupo *ter*butilo (Esquema 7).



Esquema 7

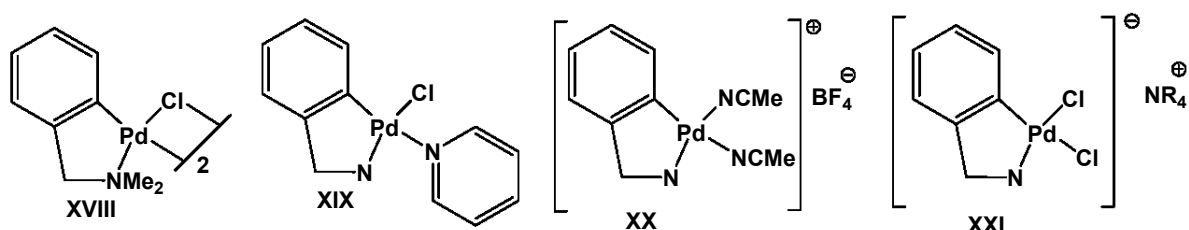
Tipos de paladaciclos

¹⁰ Deeming, A.J.; Hurthouse, M.B.; Malik, K.M.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1899.

¹¹ Bennet, M.A.; Clark, P.W.; Robertson, G.B.; Whimp, P.O. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, C15.

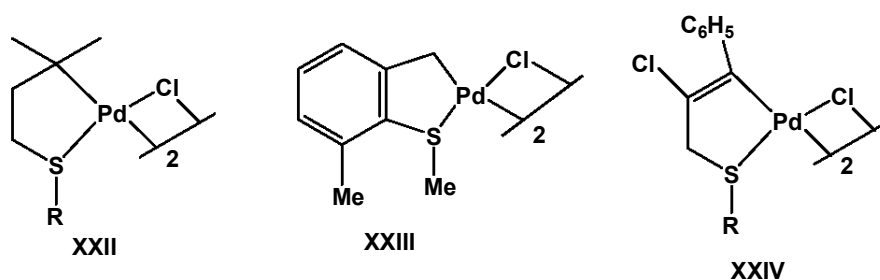
¹² Werner, H.; Graus, H.J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 415.

Los paladaciclos pueden ser divididos en dos tipos abreviados generalmente como CY y YCY.¹³ Los paladaciclos del tipo YC pueden ser neutros (dimérico **XVIII**^{14a} o monomérico **XIX**^{14b}), catiónico (**XX**)^{14c} o aniónico (**XXI**)^{14c} (Esquema 8)



Esquema 8

El átomo de carbono metalado es usualmente un átomo de carbono con hibridación sp^2 aromático (**XVII-XXI** esquema 8) y menos común un átomo de carbono con hibridación sp^3 (alifático o benzílico **XXII** y **XXIII**)¹⁵ o un átomo de carbono sp^2 vinílico (**XXIV**),¹⁶ mientras que el átomo donador pueden ser Nitrógeno (**XXV**),¹⁷ Azufre (**XXVI**),^{9b} Oxígeno (**XXVII**)¹⁰ y/o Fósforo (**XXVIII**)¹¹ (Esquema 9).



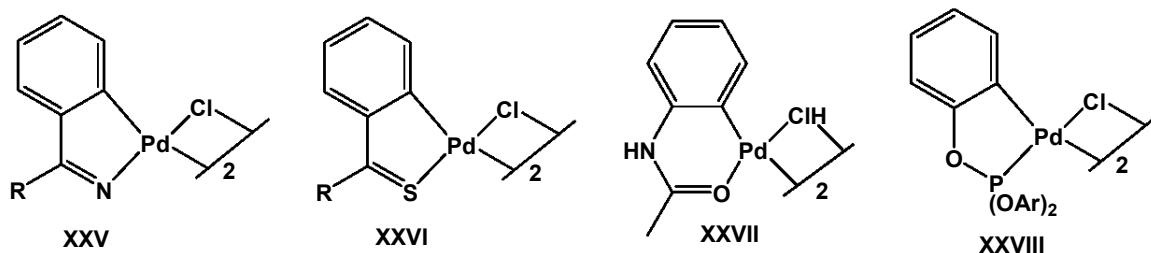
¹³ Dupont, J.; Consorte, C.S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2527.

¹⁴ a) Arlen, C.; Pfeffer, M.; Bars, O.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1535. b) Dehand, J.; Pfeffer, M.; Zinsius, M. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 13, 229. c) Braunstein, P.; Dehand, J.; Pfeffer, M. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 581.

¹⁵ Dupont, J.; Beydoun, N.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1715.

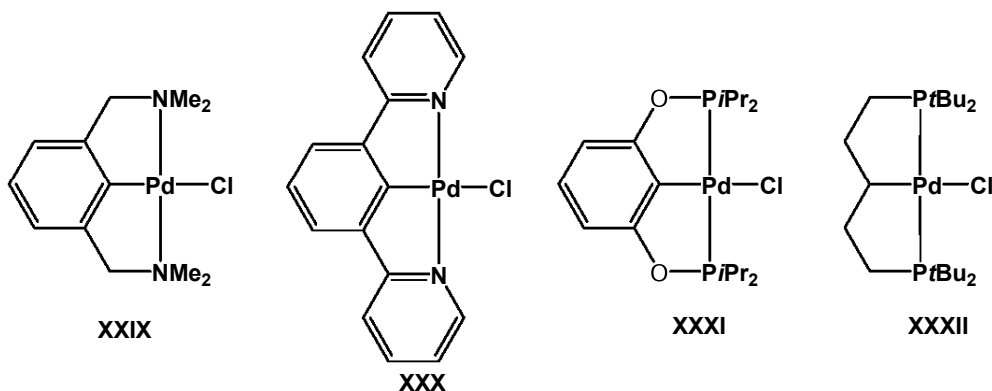
¹⁶ Dupont, J.; Basso, N.R.; Meneghetti, M.R.; Konrath, R.A.; Burrow, R.; Horner, M. *Organometallics* **1997**, 16, 2386.

¹⁷ Girling, I.R.; Widdowson, D.A. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 1957.



Esquema 9

Los paladacilos YCY, son generalmente monoméricos y pueden ser simétricos NCN¹⁸ (XXIX) y (XXX) PCP¹⁹ (XXXI) y (XXXII) (comúnmente con dos anillos equivalentes de cinco miembros) o no simétricos (con una mezcla de anillos de cinco y seis miembros) NNC²⁰ (XXXIII), (XXXIV); SCN²¹ (XXXV), (XXXVI); NCO²² (XXXVII) y NCP²³ (XXXVIII), el átomo de carbono metalado puede estar con una hibridación sp^3 y/o sp^2 (Esquema 10).



¹⁸ Consorti, C.S.; Ebeling, G.; Rodembusch, F.; Stefani, V.; Livotto, P.R.; Rominger, F.; Quina, F.H.; Yihwa, C.; Dupont, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 530.

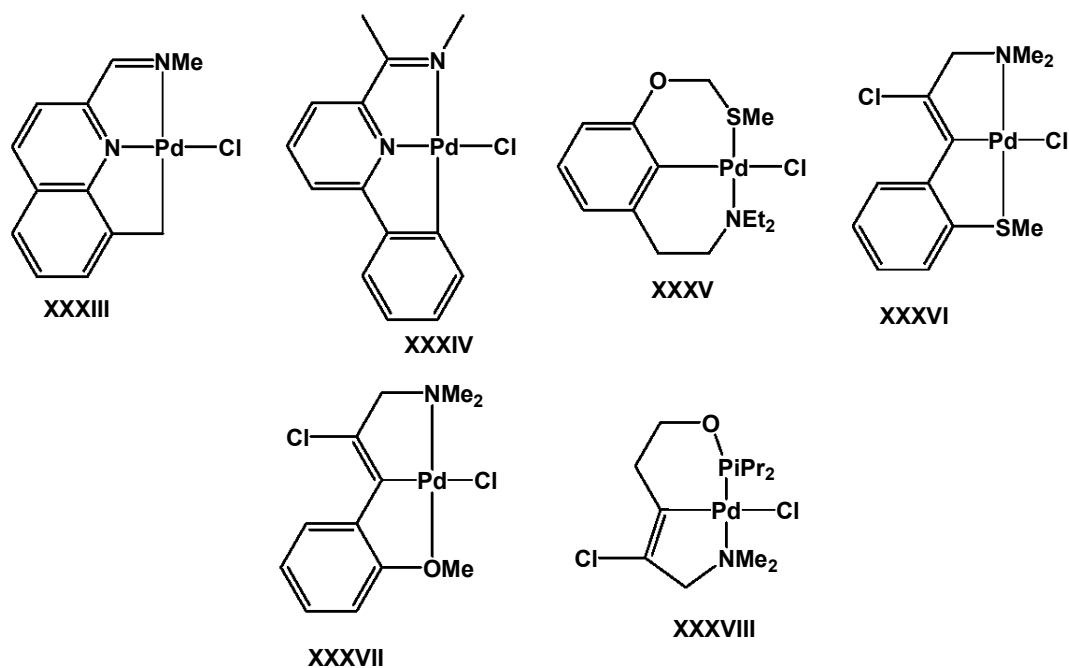
¹⁹ Morales-Morales, D.; Redon, R.; Yung, C.; Jesen, C.; *Chem. Commun.* **2000**, 1619.

²⁰ Lai, S.W.; Cheung, T.C.; Chan, M. C.W.; Cheung, K.K.; Peng, S.M.; Che, C.M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 255.

²¹ Ebeling, G.; Meneghetti, M.R.; Rominger, F.; Dupont, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3221.

²² Zanini, M.L.; Meneghetti, M.R.; Ebeling, G.; Livotto, P.R.; Rominger, F.; Dupont, J. *Inorg. Chem. Acta* **2003**, *350*, 527.

²³ Rosa, G.R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A.L. *Synthesis* **2003**, 2894.



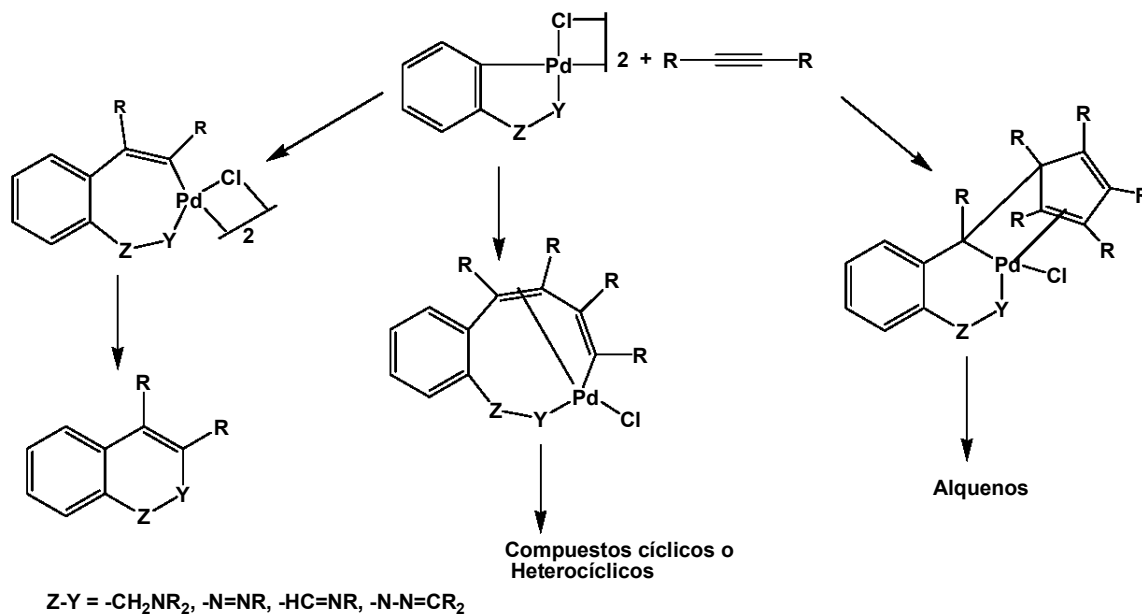
Esquema 10

Reactividad de paladaciclos

Reacción con alquinos

Una de las reacciones más estudiadas de los paladaciclos es la reacción de inserción de alquinos, encontrándose mono, di e inclusive tri inserción en el enlace σ Pd-C de estos complejos.²⁴ Este tipo de transformaciones son de gran interés en la síntesis orgánica, ya que es posible obtener por medio de ellas diferentes arreglos estructurales, por ejemplo, la obtención de compuestos cíclicos, heterocíclicos y/o espiro compuestos, entre otros (Esquema 11).

²⁴ a) Ryabov A.D.; van Eldick R.; Le Borgne, G.; Pfeffer, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 1386. b) Vicente, J.; Abad, J.A.; Gil-Rubio, J.; Jones, P.G. *Organometallics* **1995**, *14*, 2677. c) Vicente, J.; Saura-Llamas, I.; De Arellano, M.C.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2535.



Esquema 11

Paladaciclos como catalizadores.

Las reacciones catalizadas por paladaciclos es un área importante de investigación.²⁵ Entre las reacciones clásicas catalizadas por estos sistemas se encuentran: la reacción de Heck, las reacciones de acoplamiento y las reacciones de polimerización de α -olefinas.

Reacción de Heck

La reacción de Heck²⁶ es catalizada por un complejo de Pd, llevándose a cabo entre un halogenuro de alquilo o arilo y una olefina pobre en electrones, dando como resultado un producto de vinilación (Esquema 12).

²⁵ Beletskaya, I.P.; Cheprakov, A.V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4055.

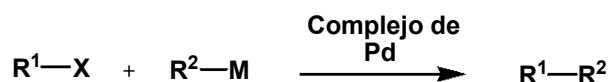
²⁶ Campagne, J.M.; Prim, D. *Les Complexes de Palladium en Synthèses Organique*. CNRS, París, **2001**. p 312.



Esquema 12

Reacciones de acoplamiento

Las reacciones de acoplamiento²⁶ entre un compuesto organometálico y un derivado halogenado aromático o vinílico, en presencia de un catalizador de paladio, conducen a la formación de enlaces C-C. Estas reacciones reciben el nombre de los investigadores que las desarrollaron y de acuerdo al metal del complejo organometálico (Esquema 13).



R¹ = arilo, vinilo, benzoilo, alilo
 X = Br, I, OTf, Cl
 R² = alquilo, arilo, vinilo, alquinilo

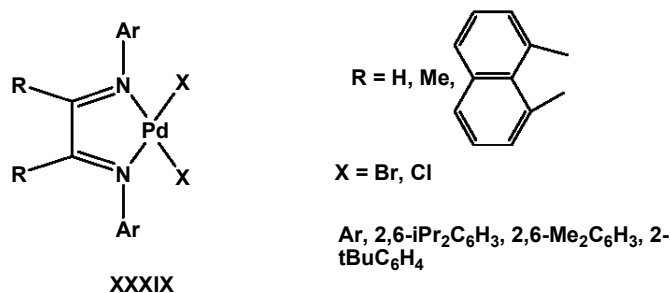
M = Sn, Stille
 B, Suzuki
 MgBr, Corriu-Kumada-Tamado
 Si, Hiyama
 Zn, Negishi
 Cu, Sonogashira

Esquema 13

Reacciones de polimerización

La polimerización con sistemas de paladio (paladaciclos) fue introducida por Brookhart y su grupo de investigación,²⁷ al informar una nueva familia de compuestos ciclopaladados derivados de α -diiminas, los cuales fueron empleados como catalizadores en la polimerización de olefinas, olefinas cíclicas y en la copolimerización de olefinas con una variedad de monómeros funcionalizados (Esquema 14).

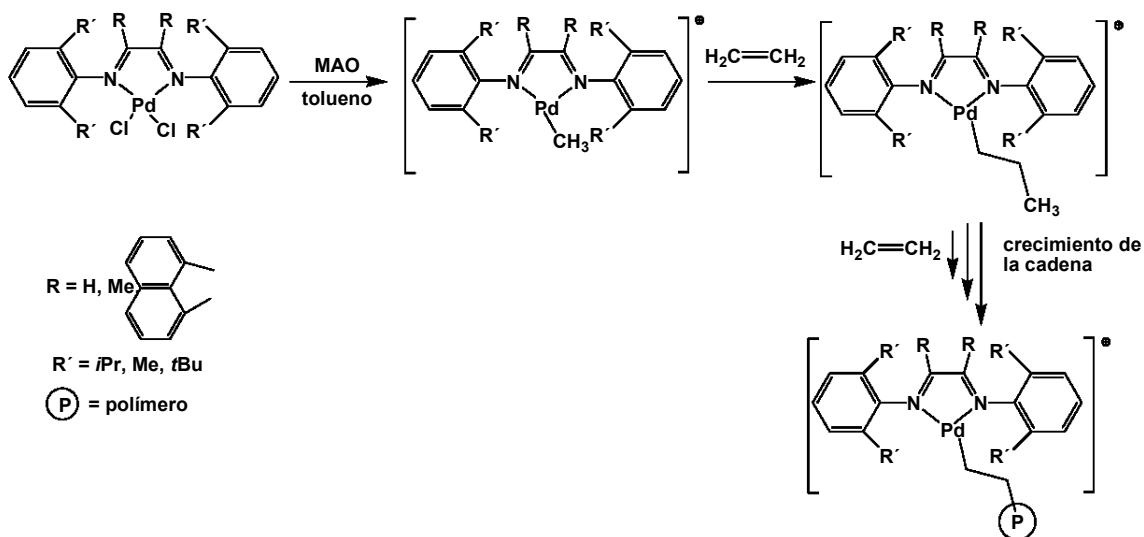
²⁷ a) Mecking, S.; Johnson, L.K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888. b) Johnson, L.K.; Killan, C.C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.



Esquema 14

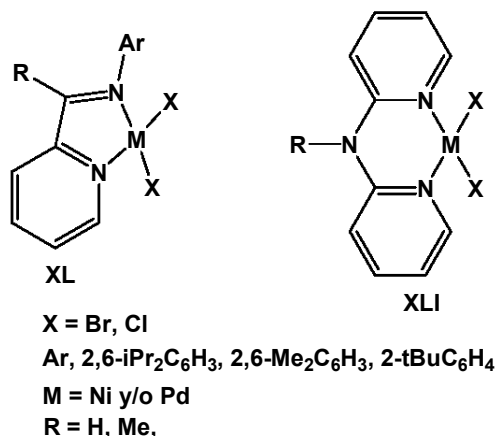
La combinación de bajas temperaturas y altas presiones guían a un aumento en la actividad catalítica del sistema, obteniendo polímeros con alto peso molecular y polidispersidades bajas (alrededor de 1.05).

La electrofília de metal cuando se forma su complejo catiónico provoca una rápida inserción de la olefina sobre el centro metálico; asimismo, el uso de grupos voluminosos favorece la inserción de la misma y el crecimiento de la cadena polimérica (Esquema 15).



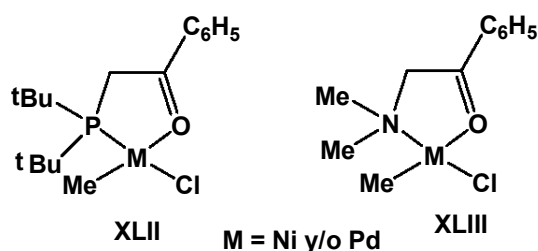
Esquema 15

En este tipo de transformaciones se han utilizado también diversos compuestos con estructuras similares a las α -diiminas (**XL** y **XLI**),²⁸ sin embargo, los ligantes en este tipo de complejos poseen poca protección estérica, lo que genera actividades bajas y pesos moleculares bajos (Esquema 16).



Esquema 16

Por otro, el empleo de paladaciclos no sólo se ha enfocado en los sistemas antes mencionados, sino que también existen otros tipos de complejos ciclopaladados derivados de ligantes bidetandos,²⁹ tales como [P,O] (**XLII**) y [N,O] (**XLIII**) algunos de los cuales han resultado ser adecuados inclusive para la copolimerización con monómeros polares (Esquema 17).



Esquema 17

²⁸ Laine, T.V.; Klinga, M.; Lesuela, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 959.

²⁹ Liu, W.; Malinoski, J.M.; Brookhart, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2836.

Los resultados muestran que al utilizar los complejos de Ni se obtienen actividades altas al emplear presiones altas, generando un polietileno lineal de peso molecular bajo, mientras que los complejos con Pd, exhiben actividades moderadas con la formación de polietileno ramificado de bajo peso molecular, observándose que el grado de ramificación decrece al aumentar la presión de etileno. En el caso del complejo con Fósforo se observaron actividades altas en la reacción de copolimerización, etileno/10-undenoato de metilo, con una incorporación del 5%.

CAPÍTULO I

Síntesis de α -difenilhidrazonocetenditioacetales

Difenilhidrazona de la 4,4-bis(metiloxo)-3-buten-2-ona (1)

Difenilhidrazona de la 3-(1,3-ditiolan-2-iliden)propanona (2)

I.1 ANTECEDENTES

En la química organometálica es muy frecuente el empleo de ligantes orgánicos que poseen más de un heteroátomo en su estructura, tales como [N,S,O y/o P], la distribución de dichos heteroátomos en la molécula hace que ésta actúe como un ligante mono, bi, tri, tetra, penta y hasta hexadentado, frente a metales de transición, la que ha fomentado el desarrollo de la síntesis de complejos organometálicos, debido a la gama de aplicaciones que suelen tener.^{30,31}

El arreglo estructural de los compuestos organometálicos depende de las características del ligante utilizado para su síntesis. Es por ello que el desarrollo en la obtención de nuevos ligantes que cumplan los requerimientos estructurales para llevar a cabo reacciones con metales de transición es de suma importancia y se ha vuelto una rama fundamental para el trabajo del químico organometálico.

Un caso en particular son las reacciones de ciclopaladación (ciclometalación)⁶ en las cuales se observa la formación de compuestos mono o diméricos, dependiendo del ligante utilizado.

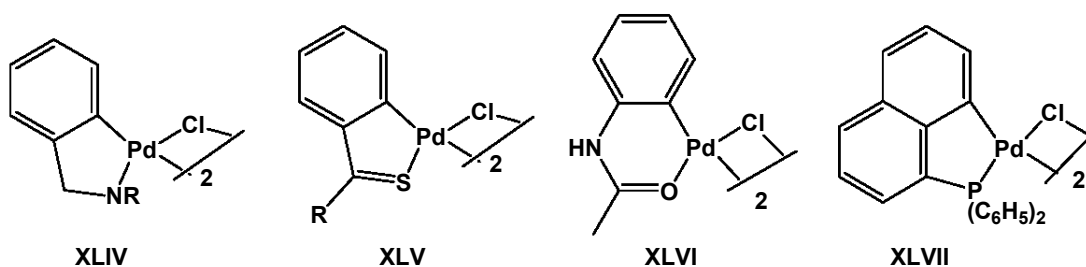
En general, para que una ciclopaladación se lleve a cabo, se deben considerar algunos aspectos tales como:

³⁰ Omae, I.; *Applications of Organometallic Compounds*, John Wiley, Chichester, **1998**, p. 446

³¹ a) Espinet, P; Esturelas, M, A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215. b) Wild, B. S. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 291.

- i) la naturaleza del heteroátomo y su basicidad,
- ii) el tamaño del metalociclo a formarse (generalmente de 5 miembros),
- iii) el arreglo estérico del grupo donador y el átomo metálico en la formación del anillo.

En este mismo contexto se conocen trabajos para la formación de complejos ciclopaladados (Esquema I.1) en los cuales se han utilizado ligantes con diferentes heteroátomos, por ejemplo: aminas (XLIV),³² tiocetonas (XLV),^{9b} amidas (XLVI)³³ y fosfinas (XLVII),³⁴ entre otros.



Esquema I.1

Sin embargo, el uso de los α -hidrazonocetenditioacetales y otros ligantes tridentados [C,N,S] en reacciones de ciclometalación ha sido poco estudiado existiendo pocos ejemplos en la literatura.

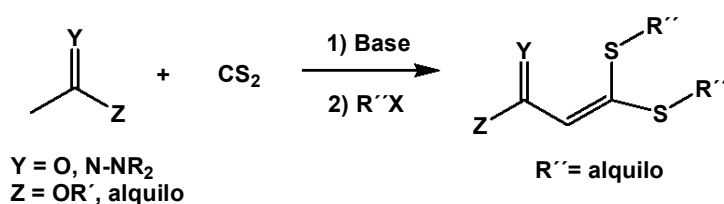
Las características estructurales de estos ligantes, permite la obtención de complejos ciclopaladados mononucleares, los cuales suelen ser usados en diversas áreas de la química¹⁻⁴ lo que vuelve interesante la síntesis de ligantes tridentados [C,N,S] tales como los α -difenilhidrazonocetenditioacetales con la finalidad de estudiar dichos sistemas en reacciones de ciclopaladación.

³² Vicente, J.; Saurallamas, I.; Jones, P. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3619.

³³ Horino, H.; Inoue, N. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4416.

³⁴ Gaunt, J. C.; Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 511.

Los α -hidrazonocetenditioacetales pueden ser preparados fácilmente por condensación de un enolato de cetona³⁵ y disulfuro de carbono, seguido de una alquilación de la especie ditiolato previamente formada. Esta síntesis general es aplicada no sólo a enolatos de cetonas, si no también a enolatos de ésteres³⁶ e hidrazonas N,N-disustituidas³⁷ (Esquema I.2).



Esquema I.2

Con el propósito de llevar a cabo la obtención de sistemas tridentados [C,N,S], en este capítulo se describe la síntesis de los α -difenilhidrazonocetenditioacetales compuestos **1** y **2**, por dos métodos alternativos y la evaluación de éstos.

³⁵ a) Grobel, B.T.; Seebach, D. *Synthesis* **1977**, 354. b) Carey, F.A.; Court, A.J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4474. c) Marino, J. P.; Kostusyk, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2489.

³⁶ Marino, J. P.; Kostusyk, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2493.

³⁷ Dieter, R. K. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5031.

litio, que al ser tratado con el correspondiente halogenuro de alquilo, da como resultado la formación del producto esperado.

Los compuestos **1** y **2** son nuevos y fueron obtenidos como sólidos cristalinos de color amarillo con p.f = 78-80°C y p.f = 150-152 °C y rendimientos del 15 y 10%, respectivamente. Como se puede observar los rendimientos obtenidos son bajos en comparación a los descritos en la literatura.³⁷ Este hecho en particular, puede deberse a que el empleo de bases nitrogenadas como el LDA, conducen a la formación de productos colaterales tales como ditiocarbamatos, generados por la adición de la base al disulfuro de carbono.

La caracterización de **1** y **2** se realizó por espectrofometría de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 (RMN de ¹H y ¹³C) y espectrometría de masas (EM).

Los espectros de infrarrojo para los compuestos **1** y **2**, muestran las bandas características correspondientes a las vibraciones del doble enlace C=N del grupo hidrazona alrededor de 1590 cm⁻¹ como una banda fina de intensidad débil, la reducción de la intensidad en esta banda puede ser atribuida a una interacción S---N debido a una deslocalización de los dobles enlaces involucrando una especie zwitterionica, de una forma semejante a los α -oxocetenditioacetales.³⁹ En 1490 cm⁻¹ y 1510 cm⁻¹ es posible observar la presencia de las bandas correspondientes a la vibración del doble enlace C=C de los sistemas aromáticos.

El espectro de masas por impacto electrónico de **1** (*Figura I.1*) muestra el ion molecular M⁺• = 328 y para **2** de M⁺• = 326. Además se observa para ambos compuestos el pico base de m/z = 168 asignado al ion fragmento [N(C₆H₅)₂].

³⁹ Cléber, C.; Schwars, A. *Ber.* **1912**, *45*, 137.

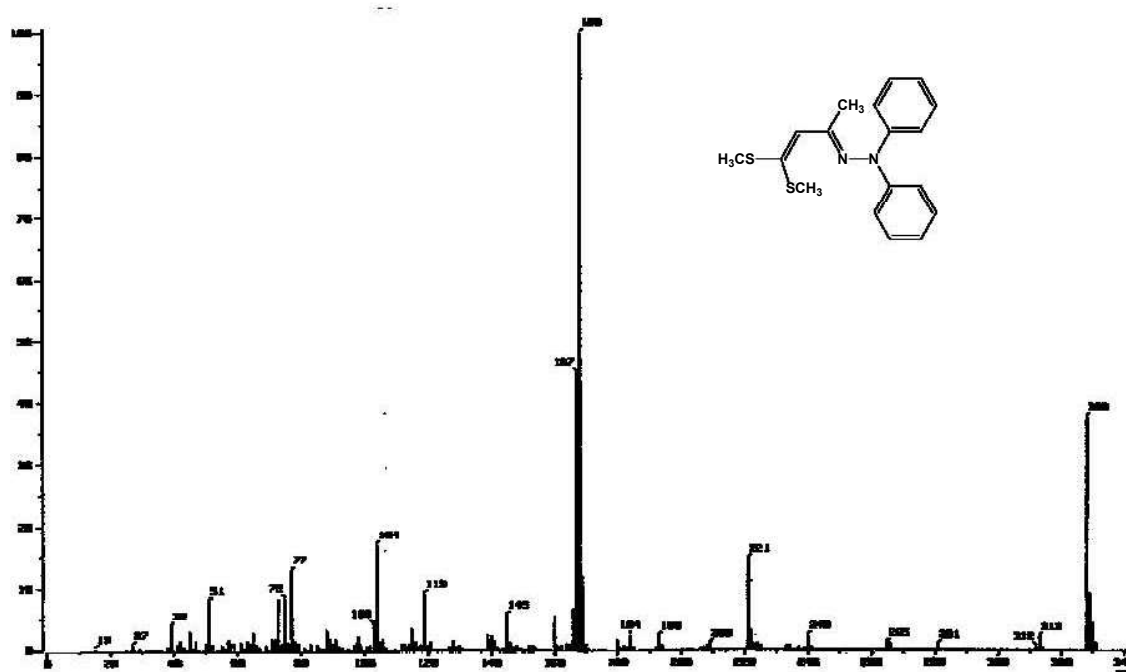


Figura I.1. Espectros de masas (I.E) de 1.

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de ^1H) (Figura I.2) del compuesto **1**, muestra una señal simple en 1.83 ppm asignado al grupo metilo (H5); en 2.41 ppm se observa una señal simple que integra para 6 hidrógenos y se debe a la presencia de los grupos metilo unidos a los átomos de azufre (H1 y H1'); hacia frecuencias altas se aprecia una señal simple en 6.02 ppm que se asignó al hidrogeno vinílico (H3); en la zona de protones aromáticos aparecen las señales características para un anillo bencénico monosustituido; así en 7.01 ppm se observa una señal triple de dobles (td, $J = 7.44, 1.38$ Hz) que integra para dos protones correspondiente a los hidrógenos en *para* (H9 y H9'); alrededor de 7.14 ppm se encuentra una señal doble de doble (dd, $J = 7.41, 1.11$ Hz) que integra para cuatro protones perteneciente a los hidrógenos *orto* (H7 y H7'); por último la señal de los hidrógenos en posición *meta* (H8 y H8') aparece en 7.27 ppm como un sistema triple de dobles (td, $J = 7.44, 1.38$ Hz), el cual integra para cuatro protones.

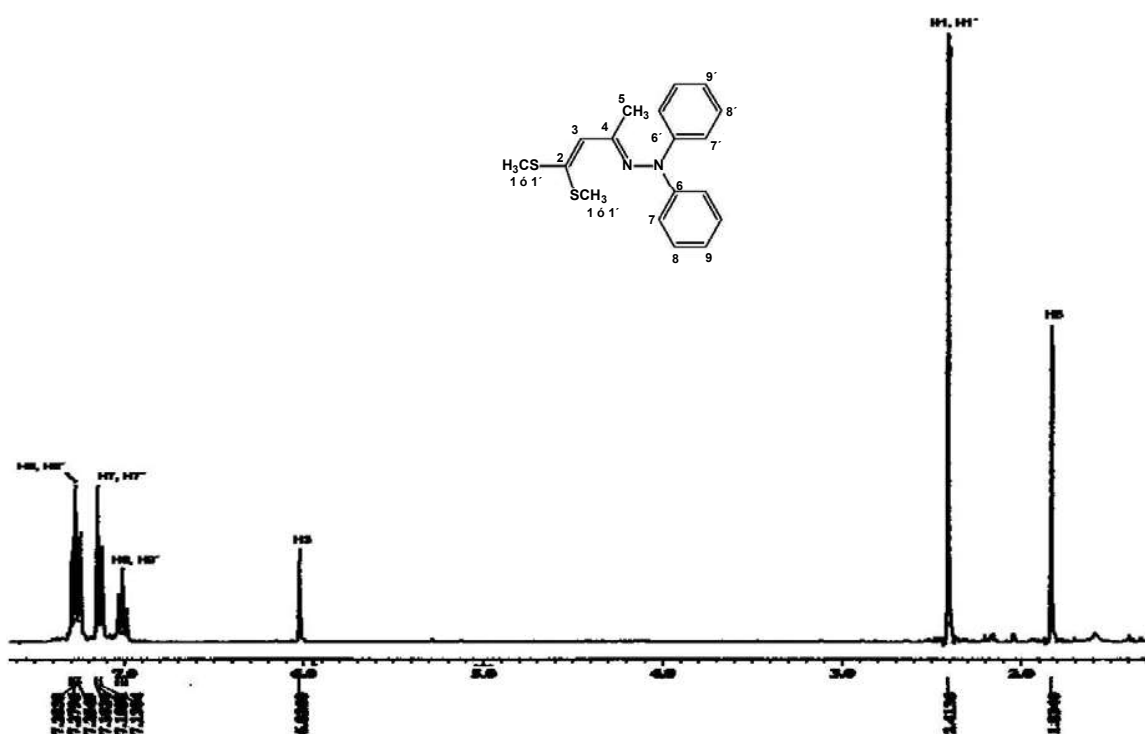


Figura I.2. Espectro de RMN de ^1H (CD_3Cl) para **1**.

El espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ^{13}C) (Figura I.3) para **1**, muestra hacia campos altos las señales debidas a los átomos de carbonos unidos a los átomos de azufre (C1 y C1') en 16.8 y 17.4 ppm, respectivamente; mientras que la señal debida al grupo metilo α al grupo hidrazono (C5) aparece en 21.2 ppm; la señal correspondiente al átomo C3 se encuentra localizada en 121.4 ppm; las señales presentes en la zona aromática alrededor de 121.6, 122.9, 129.0 ppm fueron asignadas a los átomos de carbono *para*, *orto* y *meta*, respectivamente; la señal característica para los átomos de carbono *ipso* unidos a un átomo de nitrógeno (C6) aparece en 144.2 ppm; la señal debida al átomo de carbono del doble enlace que soporta a los dos átomos de azufre (C2) aparece en 148.4 ppm; por último la señal que se encuentra localizada en 163.5 ppm se asignó al átomo de carbono C4.

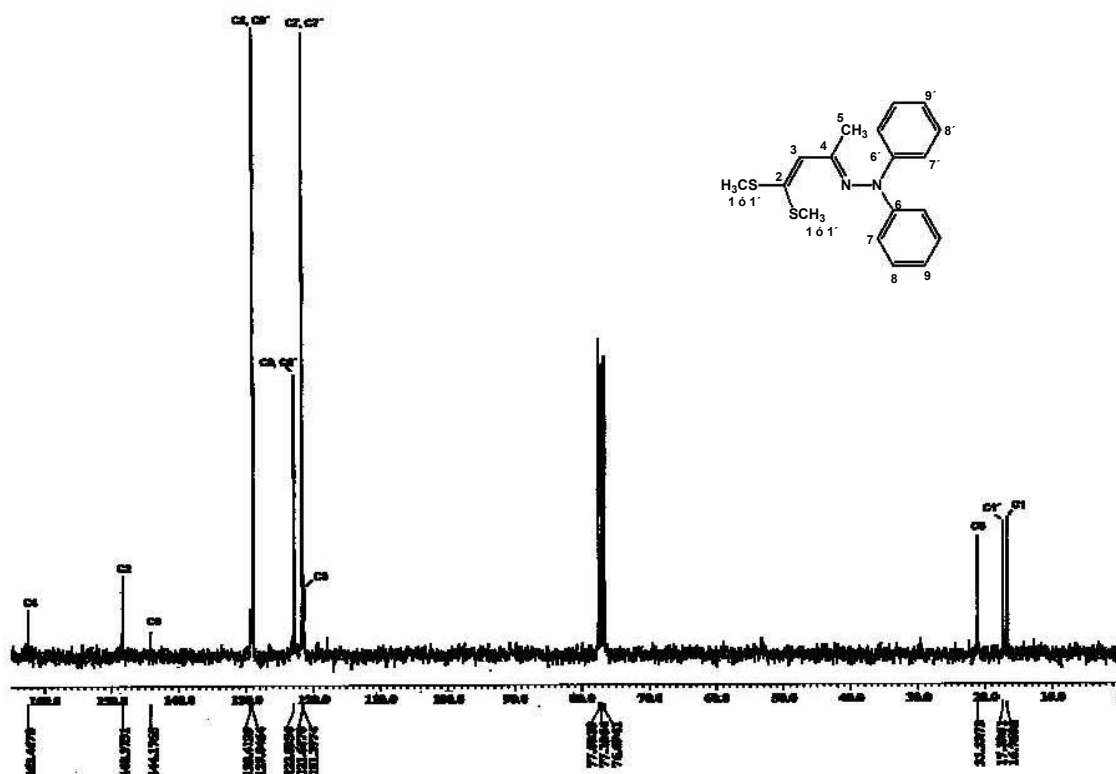


Figura I.3. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para **1**.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para el compuesto **2** muestran señales similares a las de **1**, excepto para los grupos metileno unidos a los átomos de azufre.

Por otro lado, como ya se mencionó, cuando se llevo a cabo esta estrategia de síntesis se obtuvieron rendimientos bajos en comparación a los descritos en la literatura.^{37,40}

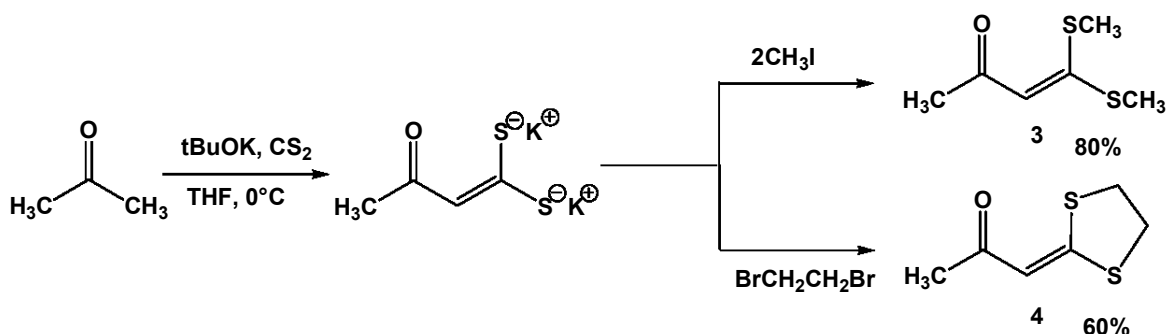
Con el propósito de mejorar el rendimiento de los compuestos **1** y **2** se buscó otra estrategia de síntesis. Es bien conocido que la reacción entre una cetona o un aldehído con una hidrazina N,N-disustituída forma productos de condensación llamados hidrazonas, este tipo de transformación suele ser sencilla, en muchos casos se requiere únicamente de agitación y temperatura ambiente.

⁴⁰ Oliva, A.; Delgado, P. *Synthesis*, **1986**, 865.

Sin embargo, en otras ocasiones es necesario calentamiento o bien catálisis ácida.

En nuestro equipo de trabajo se ha desarrollado la síntesis de cetonas α,β -insaturadas disustituidas por heteroátomos en la posición β como lo son los α -oxocetenditioacetales. Con este conocimiento y tomando como base lo antes mencionado, la síntesis de los compuestos **1** y **2** puede llevarse a cabo conforme a la siguiente metodología:

- i) Como primer paso se sintetizaron los α -oxocetenditioacetales **3** y **4** siguiendo el método informado por Lawson⁴¹ (Esquema I.5).

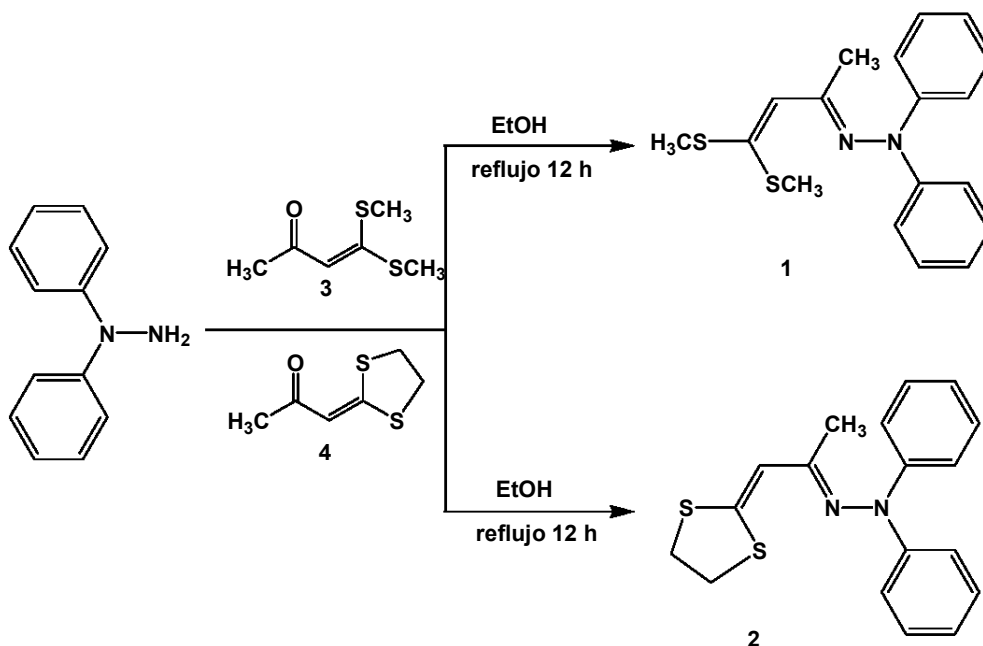


Esquema I.5

Los compuestos **3** y **4** son sólidos cristalinos de color blanco y fueron identificados por espectrofotometría de infrarrojo (IR), RMN de ^1H y RMN de ^{13}C y espectrometría de masas (EM). Los datos espectroscópicos coinciden con lo informado en la literatura.⁴¹

- ii) Como segundo paso, por medio de una reacción de condensación entre el α -oxocetenditioacetal correspondiente y la difenilhidrazina, se obtuvieron en mejores rendimientos los α -difenilhidrazonocetenditioacetales **1** y **2** (Esquema I.6).

⁴¹ a) Larson, F. C.; Lawson, S. O. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5341. b) Thuiller, A.; Vialle, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2182.



Esquema I.6

Con el fin de mejorar los rendimientos de **1** y **2**, se probaron diferentes condiciones de reacción. La tabla I.1 muestra los resultados obtenidos, distinguiendo que los mejores resultados se obtuvieron al utilizar calentamiento y catálisis ácida.

Tabla. I.1.

Condiciones de reacción	Rendimiento para 1 [%]	Rendimiento para 2 [%]
Agitación y temperatura ambiente 72 h de reacción	50	20
Agitación, catálisis ácida y temperatura ambiente 48 h de reacción	45	20
Agitación, catálisis ácida, reflujo y 12 h de reacción	60	30

Cabe mencionar que en todos los casos descritos en la tabla I.1, se recupera un porcentaje de materia prima.

Realizando una comparación de los resultados obtenidos con lo informado en la literatura,^{37,40} observamos rendimientos más bajos en nuestro caso. No obstante, es importante mencionar que solo se había informado la síntesis con derivados de la N,N-dimetilhidrazona y no con otros hidrazonas N,N-disustituidas, tales como la N,N-difenilhidrazona.

Es de suma importancia señalar que la reactividad de los compuestos **1** y **2** no ha sido estudiada, sin embargo, se conocen algunos sistemas con estructura similar a **1** y **2** que han sido utilizados como ligantes en reacciones de ciclometalación con metales de transición tales como Ni, Pd y Pt.⁴²

I.3 CONCLUSIONES

1. Se logró la síntesis de dos nuevos compuesto α -difenilhidrazonocetenditioacetales los cuales pueden comportarse como ligantes tridentados [C,N,S].
2. En la obtención de los compuestos antes mencionados, se encontró que el método convencional para la obtención de hidrazonas fue mejor que la adición de hidrazonas N,N-disustituidas aza-enolizables a disulfuro de carbono.
3. Con apoyo en estudios previos y en los rendimientos obtenidos para **1** y **2**, se observa que el átomo de carbono del grupo carbonilo presenta un mayor carácter electrofílico en **3** que en **4**.

⁴² Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 137.

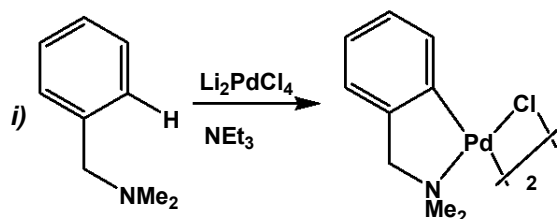
CAPÍTULO II

Síntesis de ortopaladaciclos derivados de α -difenilhidrazonocentenditioacetates

II.1 ANTECEDENTES

Las reacciones en las que un ligante orgánico, que posee al menos un grupo electrodonador, experimenta una paladación u ortopaladación (en el caso específico de un ligante aromático) con formación de un anillo y un enlace σ Pd-C, son llamadas reacciones de ciclopaladación.⁴³

Existen algunos métodos viables para la generación de paladaciclos que son: i) la paladación directa (activación de un enlace C-H)⁶ ii) por una reacción de adición oxidativa;⁴⁴ iii) vía una reacción de transmetalación⁴⁵ y iv) por una reacción de adición nucleofílica de átomos de carbono insaturados⁴⁶ (Esquema. II.1). El método más simple y directo para la construcción de complejos ciclopaladados es la paladación directa. Es importante señalar que frecuentemente se obtiene un anillo de cinco o seis miembros, como resultado de la formación de un enlace σ Pd-C, asistida por la coordinación del grupo electrodonador.

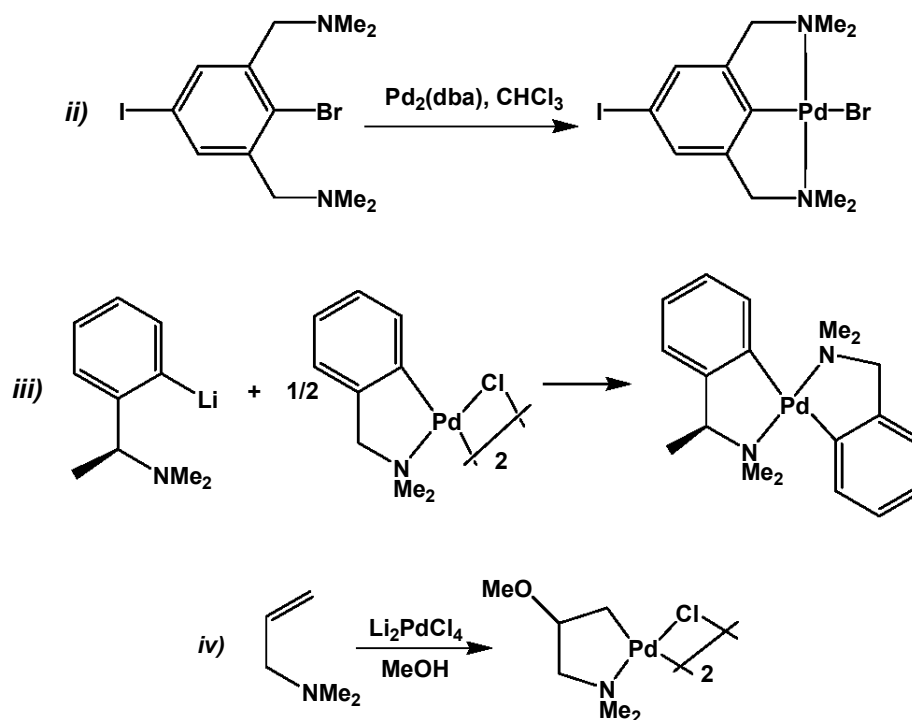


⁴³ Bruce, M.I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73.

⁴⁴ Rodríguez, G.; Albrecht, M.; Schoenmaker, J.; Ford, A.; Lutz, M.; Spek, A.L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5127.

⁴⁵ Wehman, E.; Vankoten, G.; Jastrzebski, J.T.B.H.; Ossor, H.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2975.

⁴⁶ Holton, R.A.; Zoeller, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2124.



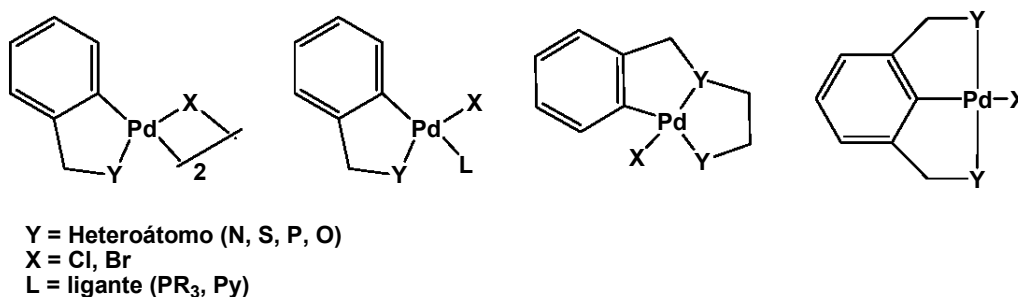
Esquema II.1

La facilidad y en muchos casos la misma posibilidad de realizar la síntesis de estos compuestos, depende de las características estructurales del ligante, de la naturaleza de la fuente de paladio y de las condiciones de reacción.⁴⁷

Por ejemplo, en la paladación directa (ver esquema II.1), se involucra la interacción de un ligante orgánico con una sal de paladio. El M_2PdCl_4 y el $Pd(OAc)_2$ con los sistemas usualmente empleados para las reacciones de paladación (donde $M = Na, Li$ ó K), este tipo de reacciones pueden llevarse a cabo en metanol, etanol, cloroformo, acetona, dioxano o ácido acético, así como con mezclas binarias agua-disolvente orgánico. La reacción suele ocurrir rápidamente a temperatura ambiente, aunque en ciertos casos se requiere de calentamiento.^{43,47}

⁴⁷ Dinuna, V.V.; Zalevskaya, O. A.; Potapov, V. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57*, 434.

De acuerdo a lo antes mencionado, se ha informado sobre la síntesis de una gama de complejos ciclopaladados mono o dinucleares,¹³ como se generaliza en el esquema II.2.



Esquema II.2

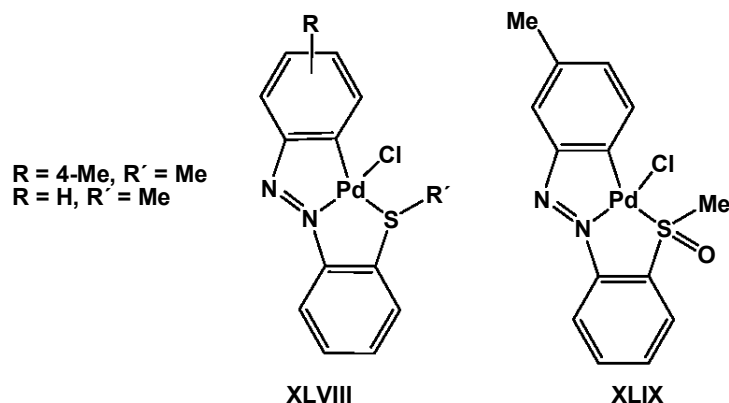
En este contexto, el estudio de la síntesis y reactividad de complejos ciclopaladados mononucleares de ligantes tridentados tales como, [C,N,O]^{48,49} y/o [C,N,N]^{50,51} han sido previamente revisadas, mientras que complejos ciclopaladados de ligantes tridentados [C,N,S], han sido poco estudiados por lo cual se cuenta relativamente con pocos informes sobre su síntesis y su reactividad, resumiéndose éstos, en particular para benzoiltio (XLVIII) y benzosulfinil (XLIX) azobencenos (Esquema II.3).⁵

⁴⁸ Vila, J.M.; Pereira, T.; Ortigueira, J. M.; López-Torres, M.; Catiñeira, A.; Late, D; Fernández, J.J.; Fernández, A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 21. Referencias ahí citadas.

⁴⁹ Das, S.; Pol, S. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 352.

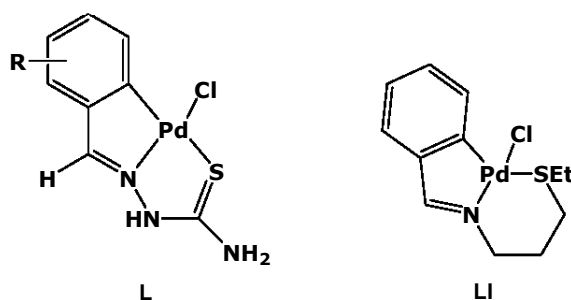
⁵⁰ López, C.; Caubet, A.; Pérez, S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 87.

⁵¹ Fernández, A.; Uriá, P.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Suárez, A; Vázquez-García, D.; Pereira, M.; Vila, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 8. Referencias ahí citadas.



Esquema II.3

En años recientes C. López⁵² y A. Fernández⁵³ han extendido el estudio a otros sistemas tridentados [C,N,S] en donde, dadas las características de los ligantes, se han podido obtener complejos mononucleares con anillos fusionados (6, 5, 5) (L). Sin embargo, la obtención de anillo fusionados (6, 5, 6) (LI) es factible pero poco común (Esquema II.4).



Esquema II.4

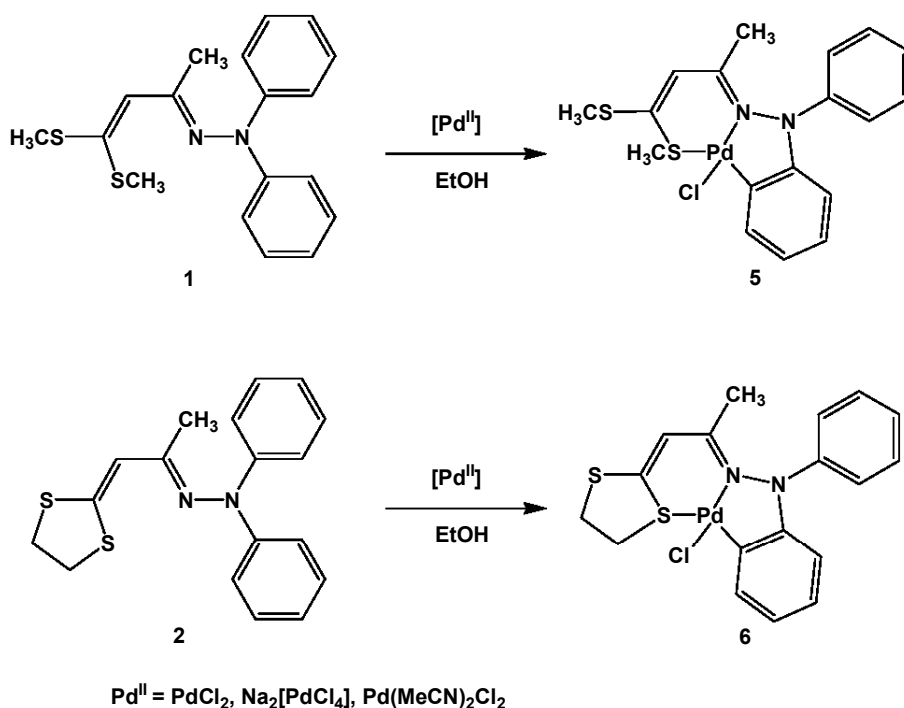
⁵² a) Pérez, S.; López, C.; Caubet, A.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3184. b) López, C.; Pérez, S.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 228. Referencias ahí citadas.

⁵³ a) Fernández, A.; Vázquez-García, D.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Castro-Ruiz, S.; Ortigueira, J. M.; Vila, J. M. *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 105. b) Fernández, A.; Vázquez-García, D.; Fernández, J.J.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Mosterio, R.; Vila, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 162. Referencias ahí citadas.

Con la finalidad de obtener complejos ortopaladados monoméricos con anillos fusionados (6, 5, 6) a partir de ligantes tridentados [C,N,S], el siguiente apartado de este capítulo tiene como objetivo, describir la síntesis de sistemas ortopaladados derivados de α -difenilhidrazonocetenditioacetales, empleando diferentes compuestos de paladio.

II.2 RESULTADOS

Los complejos ortopaladados **5** y **6** derivados de los α -difenílhidrazonocetendioacetales, fueron obtenidos por medio de una reacción de ciclopaladación entre los ligantes **1** y **2** con diferentes reactivos de paladio (II) (Esquema II.5).



Esquema II.5

Dada la versatilidad de compuestos paladantes de los que se puede hacer uso, se decidió en esta parte del trabajo analizar el empleo de tres reactivos de paladio con la finalidad de obtener los mejores resultados en cuanto a rendimiento y tiempo de reacción. La tabla II.1 muestra los resultados obtenidos, además de algunas características físicas de los complejos.

Tabla II.1. Resultados obtenidos para los complejos 5 y 6.

Compuesto	PdCl ₂		Pd(MeCN) ₂ Cl ₂		Na ₂ [PdCl ₄]		p. f.[°C]	Color
5	60%	15%	40%	40%	80%	80%	174-176	Rojo
	24 h	6h	24 h	6 h	24h	6 h		
6	25%	5%	30%	30%	70%	70%	201 descomp.	Naranja
	72 h	12h	72 h	12 h	72 h	12 h		

En el caso cuando se utilizó PdCl₂ se observan rendimientos moderados y un tiempo largo de reacción, esto se debe a la baja solubilidad del PdCl₂ en la gran mayoría de disolventes que conlleva a tiempos largos de reacción.⁵⁴

El empleo de Pd(MeCN)₂Cl₂ permite indudablemente disminuir el tiempo de la reacción, tal y como se muestra en la tabla II.1, obteniéndose rendimientos moderados, este comportamiento se debe a que el grupo (MeCN) en el agente paladante es extremadamente lábil, lo cual ocasiona que el intercambio de ligante en este compuesto se lleva a cabo más rápido que con PdCl₂.

En cuanto al empleo del Na₂[PdCl₄], se sabe que es el método mas utilizado para la síntesis de compuestos ciclopaladados, el cual fue propuesto por Cope⁷ y se basa en la interacción directa del ligante correspondiente con Na₂[PdCl₄]. Al utilizar este método se logra incrementar el rendimiento y disminuir el tiempo de reacción; la solubilidad de Na₂[PdCl₄] en etanol le permite reaccionar directamente con el ligante correspondiente sin ninguna otra interacción; sin embargo, la disolución Na₂PdCl₄-etanol no suele ser muy estable tanto a temperatura ambiente como en caliente, cuando esto sucede suele descomponerse generalmente en Pd⁰.⁵⁵

⁵⁴ Brodersen, K.; Thiele, G.; Shnering, H.G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 337, 120

⁵⁵ Wilkinson, G.; Stone, A.F.G. *Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallics Compounds*. Vol. 6, New York, Pergamon Press. pp. 233-24.

La caracterización de los complejos ciclopaladados se realizó utilizando espectrofotometría de infrarrojo (IR), RMN de ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas (EM).

Los espectros de IR para los compuestos **5** y **6** muestran una banda de absorción alrededor de 1588 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración del doble enlace C=N del grupo hidrazono, se observa que esta banda no presenta diferencia alguna en comparación a la del ligante libre. Adicionalmente, las bandas características de dobles enlaces C=C de los sistemas aromáticos presentes en la molécula aparecen en 1488 cm^{-1} y 1516 cm^{-1} .

En el espectro de masas por la técnica FAB^+ (Figura II.1) de **5**, se observa el ion $[\text{M} + 1]$ de $m/z = 470$ Mientras que para **6**, este ion es de $m/z = 468$. La pérdida del ion cloro se ve representada por el ion en 435 m/z para **5** y en 433 m/z para **6**. Un pico característico para ambos compuestos es el de $m/z = 168$ el cual se propone corresponda al fragmento $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}]$.

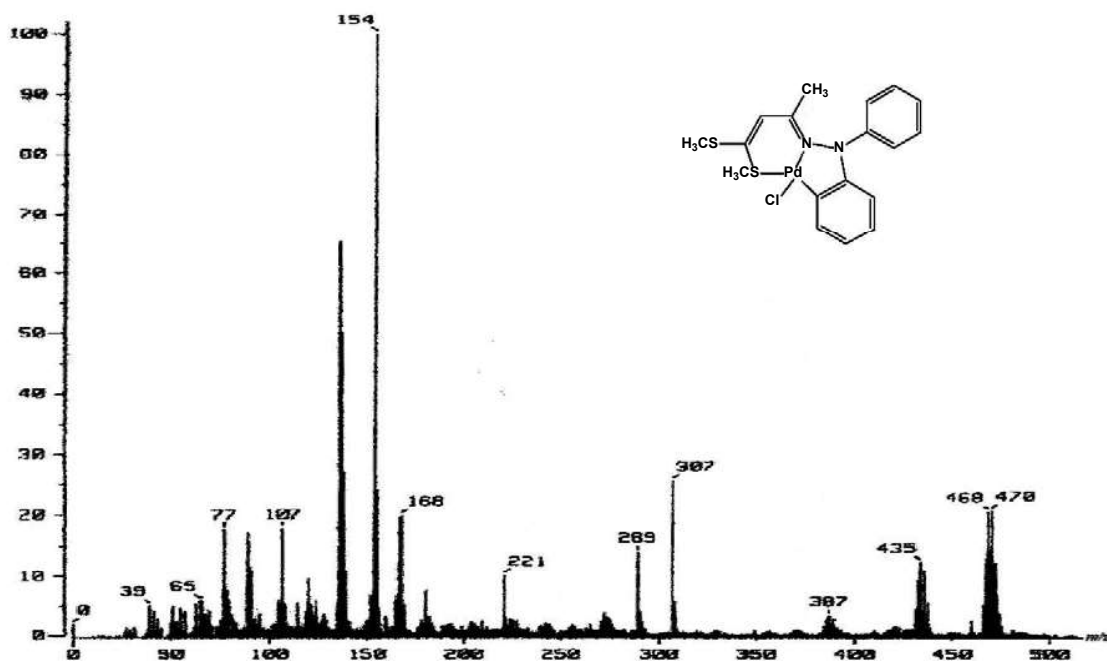


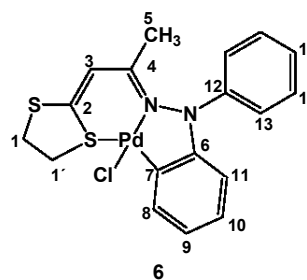
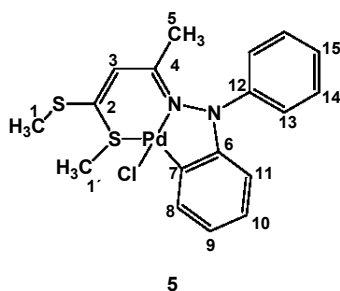
Figura II.1. Espectro de masas (FAB^+) de **5**.

Los datos de RMN de ^1H y de ^{13}C , confirman la obtención de los complejos ortopaladados **5** y **6** y se encuentran resumidos en la tabla II.2. La asignación de las señales para los complejos se realizó con base en experimentos de una y dos dimensiones.

Tabla II.2. RMN de ^1H y de ^{13}C para **5** y **6**

	H1	H1'	H3	H5	H8	H9	H10	H11	H15	H13	H14
5	2.46 (3H,s)	3.02 (3H,s)	5.96 (1H,s)	2.16 (3H,s)	6.85 (2H,m)		6.95 (1H,td, $J=7.44$, 1.35)	7.76 (1H,dd, $J=7.41$, 1.11)	7.23 (2H,t, $J=7.41$)	7.50 (2H, d, $J=4.40$)	7.35 (1H,t, $J=7.68$)
6	3.61 (2H,t, $J=6.06$)	3.98 (2H,t, $J=6.06$)	6.18 (1H,s)	2.15 (3H,s)	6.87-7.05 (3H, m)			7.53 (1H,d, $J=7.98$)	7.16- 7.21 (3H,m)	7.35 (2H,t, $J=7.68$)	7.16- 7.21 (3H,m)

	C1	C1'	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
5	17.6	21.7	154.2	123.4	161.0	27.1	144.6	150.1	113.3	125.9	125.9	134.8	142.9	127.0	125.0	129.7
6	37.1	41.5	-	123.2	162.8	24.2	145.1	153.0	113.7	126.0	126.0	134.5	-	126.5	124.3	129.7



El espectro de RMN de ^1H para el complejo **5** (Figura II.2), presenta cambios significativos en los desplazamientos químicos de las señales en comparación con las del ligante libre. Hacia frecuencias bajas se observa una señal simple en 2.15 ppm que integra para 3 protones, el cual corresponde al grupo metilo α al grupo hidrazono (H5); en esta misma región se encuentran localizadas dos señales simples en 2.46 ppm y 3.02 ppm que integran para 3 protones cada una, correspondientes a las grupos metilo unidos a los átomos de azufre (H1) y (H1') respectivamente, ésta última se encuentra desplazada en aproximadamente $\Delta\delta=0.61$ en comparación al ligante libre, debido a la coordinación del átomo de azufre con el centro metálico.

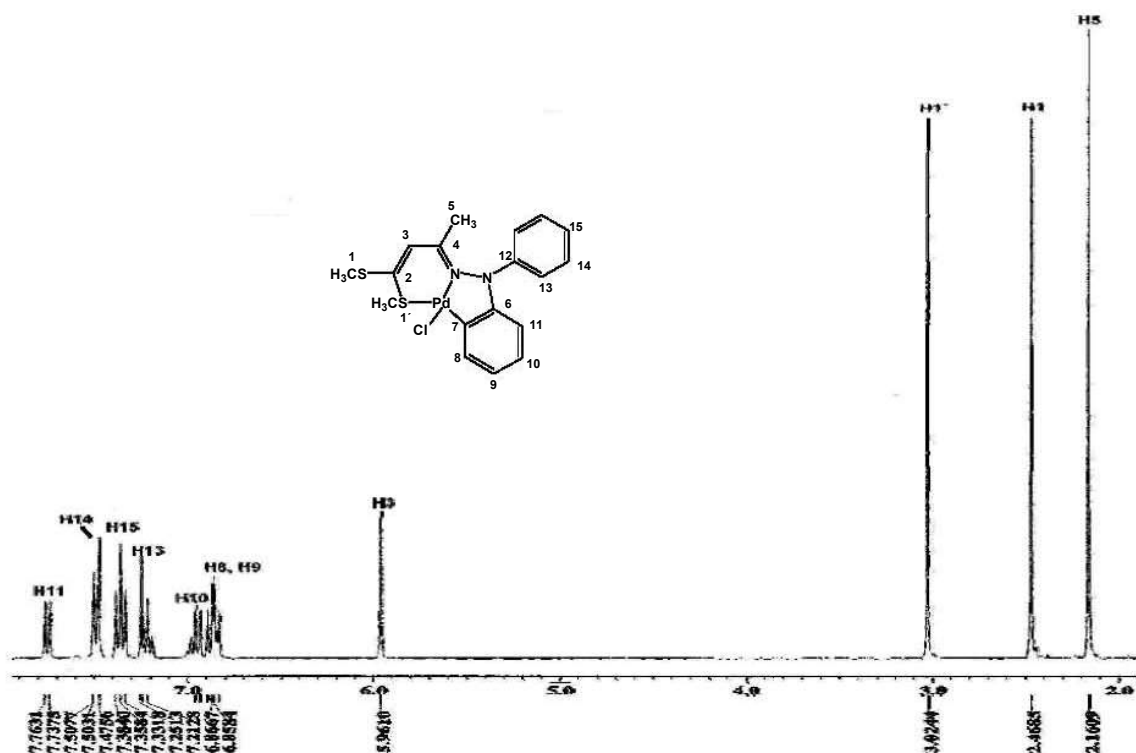


Figura II.2. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **5**.

Hacia frecuencias altas aparece un singlete en 5.96 ppm que integra para un protón el cual es asignado al hidrógeno vinílico (H3); en esta misma zona se observa alrededor de 6.85 ppm una señal múltiple que integra para 2 hidrógenos; en 6.95 ppm una señal triple dobleteada ($J = 7.44$ Hz) la cual integra para un protón y en 7.76 ppm se observa una señal doble de doble ($J = 7.41$ Hz) que indica la presencia de un protón, este conjunto de señales corresponde a los hidrógenos (H8), (H9), (H10) y (H11), respectivamente. El desplazamiento y multiplicidad de las señales son características para un anillo ortopaladado.^{56,57,58,59} Por último, las señales restantes que aparecen en 7.23

⁵⁶ López, C.; Caubet, A.; Pérez, S.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 82.

⁵⁷ Albert, J.; Granell, J.; Tavera, R. *Polyhedron* **2003**, 22, 287.

⁵⁸ Ortega-Jiménez, F.; Gómez, E.; Sharma, P.; Ortega-Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Alvarez-Toledano, C. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2104.

⁵⁹ a) Riera, X.; Caubet, A.; López, C.; Moreno, V.; Freisinger, E.; Willermann, M.; Lippert, B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 97. b) Riera, X.; López, C.; Caubet, A.; Moreno, V.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2135.

ppm (H13), 7.35 ppm (H14) y 7.50 ppm (H15), corresponden a los protones del anillo bencénico no paladado (Figura II.3).

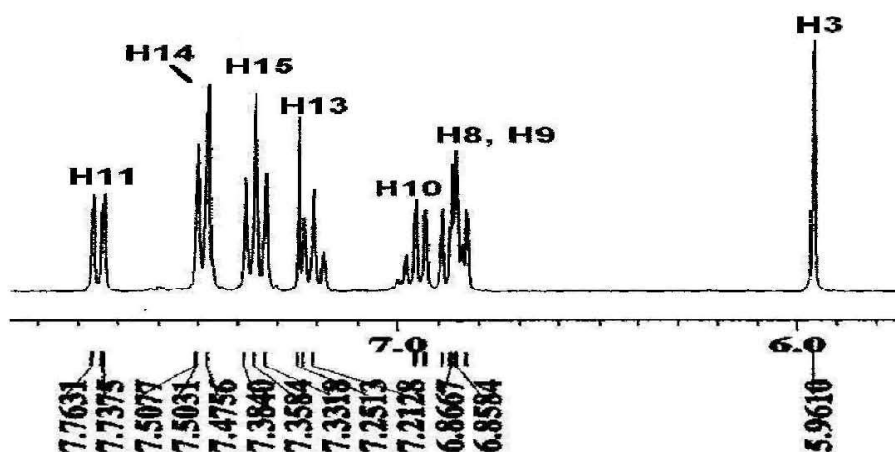


Figura II.3. Ampliación de la zona aromática espectro de RMN de ¹H de 5.

Por otro lado, por medio de un experimento de correlación tipo HETCOR (Figura II.4) fue posible asignar las señales para los átomos de carbono. En dicho experimento se observan las correlaciones de los átomos de carbono del anillo ortopaladado (C8), (C9), (C10) y (C11), con sus correspondientes átomos de hidrógeno, apareciendo en 113.3, 125.2 y 134.9 ppm, respectivamente.

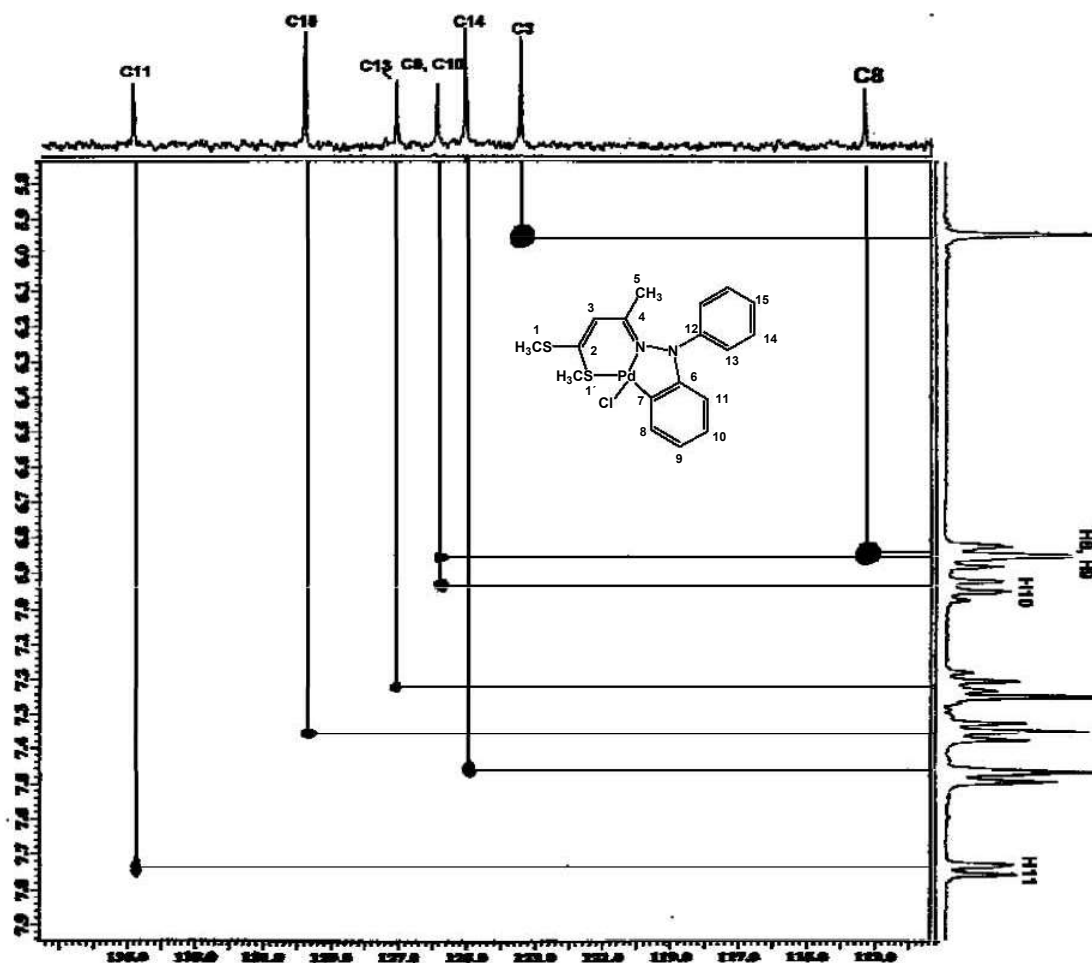


Figura II.4. Espectro de correlación heteronuclear (HETCOR) para el complejo **5**.

En este mismo espectro fue posible asignar las señales del anillo bencénico libre, las cuales aparecen en 125.1, 127.8 y 129.8 ppm para los átomos de carbono (C14), (C13) y (C15), respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{13}C (*Figura II.5*), se pueden observar las señales restantes del complejo **5**, hacia frecuencias bajas se encuentran las correspondientes a los grupos metilo en 17.6 ppm para (C1) y en 21.8 ppm para (C1') esta última desplazada ($\Delta\delta = 4$ ppm) a campo alto con respecto al ligante libre, debido a la coordinación del átomo de azufre con el átomo de paladio; en

27.1 ppm se observa la señal correspondiente al (C5). Finalmente, hacia campos bajos se observan las señales de los átomos de carbono cuaternarios, en 142.9 ppm aparece la señal del carbono *ipso* (C12) del anillo aromático libre, mientras que la señal del carbono *ipso* correspondiente al anillo aromático ortopaladado se aprecia en 144.2 ppm; de igual manera, la señal debida al átomo de carbono unido al centro metálico se observa en 150.2 ppm, de acuerdo a lo informado para complejos ortopaladados.^{58,60,61,62} Las señales pertenecientes a los átomos de carbono (C2) y (C4) (unidos a los átomos de azufre) aparecen respectivamente en 154.2 y 161.0 ppm.

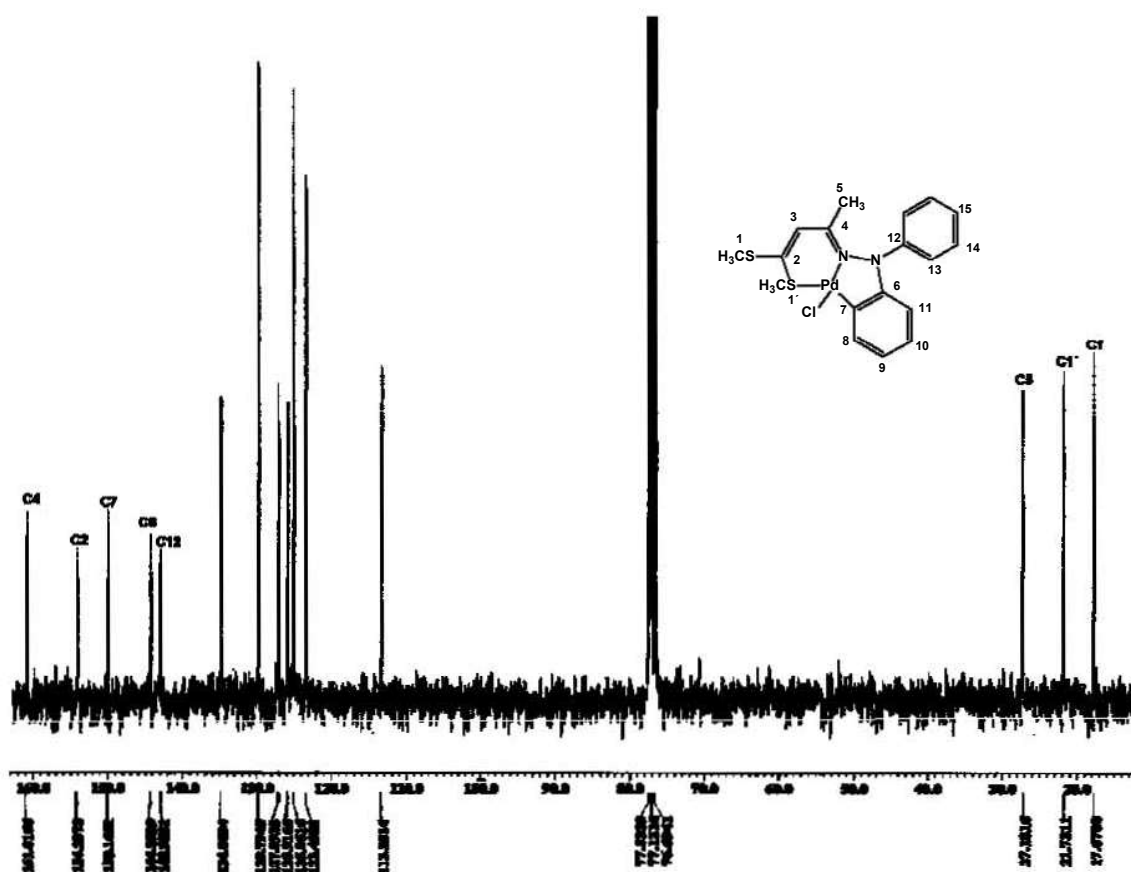


Figura II.5. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto **5**.

⁶⁰ López, C.; Pérez, S.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 258.

⁶¹ Fernández, A.; Vázquez-García, D.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Mosteiro, R.; Vila, J.M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 162.

⁶² Vila, J. M.; Pereira, M. T.; Ortigueira, J. M.; Graña, M.; Lata, D.; Suárez, A.; Fernández, J. J.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Adams, Harry. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4193.

Cabe señalar que los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C para el compuesto **6** muestran señales en común con las del complejos **5**, variando únicamente en las correspondientes para los grupos metilenos unidos a los átomos de azufre.

Por otra parte, se lograron obtener cristales adecuados de **5** para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la *figura II.6* se muestra su proyección ORTEP las elipsoides térmicas (35%) y su esquema numérico. El complejo cristalizó como dos moléculas cristalográficamente independientes (*Figura II.6*), mostrando el mismo arreglo estructural. Los datos de la estructura, ángulos y distancias de enlaces se describen en las tablas II.3 y II.4 respectivamente.

La estructura del complejo **5** muestra que el ligante se comporta como un sistema tridentado monoaniónico [C,N,S], formando un sistema tricíclico (6, 5, 6), que corresponde a un quelato de seis miembros formado por la coordinación de los heteroátomo de azufre y nitrógeno con el átomo de paladio, un ortopaladadacilo de cinco miembros y un anillo bencénico (*Figura II.6*).

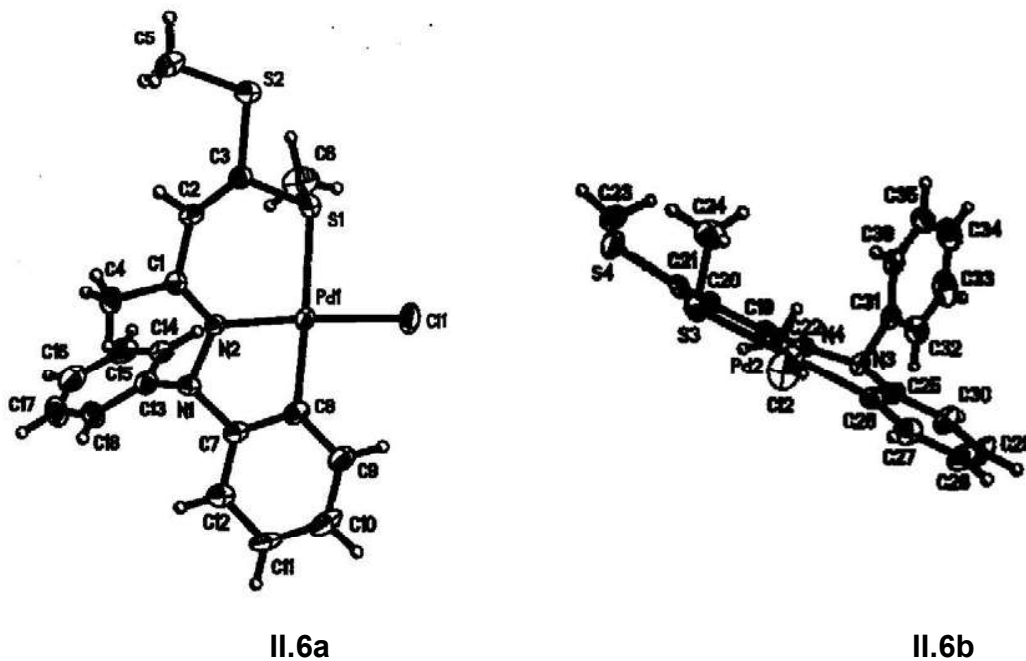


Figura II.6. Estructura molecular de **5**.

Tabla II.3. Datos cristalográficos para **5**

Compuesto	5
Formula	C ₁₈ H ₁₉ ClN ₂ PdS ₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	469.32
Tamaño de cristal mm ³	0.40 x 0.26 x 0.18
Color	Placa naranja
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de celda Å	<i>a</i> = 8.878(1) <i>α</i> = 80.02(1)° <i>b</i> = 11.433(1) <i>β</i> = 79.58(1)° <i>c</i> = 19.433(2) <i>γ</i> = 84.73(1)°
Volumen Å ³	1906.8(3)
Z	4
Dcal. (mg/m ³)	1.635
No. de reflexiones colectadas	7195
No. de reflexiones independientes	6718, 0.0362
Datos/parámetros	6718/0/439
R1, wR2 [1>2 (I)]	0.0438, 0.0814
R1, wR2 (todos los datos)	0.0812, 0.0944
GOO F ²	1.030

Tabla II.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el compuesto **5**.

Distancias de enlace

Pd(1)-C(8)	1.989(6)	Pd(2)-C(26)	1.986(6)	Pd(1)-N(2)	2.004(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.3113(17)	Pd(2)-Cl(2)	2.3096(18)	Pd(1)-S(1)	2.3620(17)
S(1)-C(3)	1.769(6)	S(3)-C(21)	1.764(6)	S(1)-C(6)	1.812(7)
S(2)-C(3)	1.740(6)	S(4)-C(21)	1.750(6)	S(2)-C(5)	1.781(6)
N(1)-C(7)	1.432(7)	N(3)-N(4)	1.425(6)	N(1)-N(2)	1.438(6)
N(1)-C(13)	1.474(7)	N(3)-C(31)	1.458(7)	N(2)-C(1)	1.311 (7)
Pd(2)-N(4)	2.005(4)	Pd(2)-S(3)	2.359(17)	S(3)-C(24)	1.819(7)
S(4)-C(23)	1.786(7)	N(3)-C(25)	1.432(7)	N(4)-C(19)	1.315(7)

Ángulos de enlace

C(8)-Pd(1)-N(2)	81.7(2)	Cl(1)-Pd(1)-S(1)	87.56(6)	C(8)-Pd(1)-Cl(1)	94.99(19)
N(2)-Pd(1)-Cl(1)	176.71(14)	C(3)-S(1)-Pd(1)	107.0(2)	C(8)-Pd(1)-S(1)	176.96(18)
N(2)-Pd(1)-S(1)	95.73(14)	C(3)-S(2)-C(5)	105.1(3)	C(7)-N(1)-N(2)	109.9(4)
C(7)-N(1)-C(13)	115.1(5)	C(21)-S(3)-Pd(2)	108.1(2)	N(2)-N(1)-C(13)	112.8(5)
C(1)-N(2)-N(1)	114.8(5)	C(21)-S(4)-C(23)	103.4(3)	C(1)-N(2)-Pd(1)	130.1(4)
N(1)-N(2)-Pd(1)	114.8(3)	N(4)-N(3)-C(31)	113.0(4)	N(2)-C(1)-C(2)	124.3(5)
N(2)-C(1)-C(4)	122.0(5)	C(19)-N(4)-N(3)	114.7(5)	C(19)-N(4)-Pd(2)	129.8(4)
C(3)-S(1)-C(6)	101.3(3)	C(6)-S(1)-Pd(1)	107.0(3)	Cl(2)-Pd(2)-S(3)	86.37(7)
C(24)-S(3)-Pd(2)	104.6(3)	N(4)-N(3)-C(25)	110.5(4)	C(25)-N(3)-C(31)	114.1(4)
N(3)-N(4)-Pd(2)	115.2(3)	C(21)-S(3)-Pd(2)	108.1(2)	C(26)-Pd(2)-N(4)	81.9(2)

La distancia de enlace Pd-Cl (2.31(17) Å, **II.6a** y 2.30(18) Å, **II.6b**), Pd-N (2.00(4) Å, **II.6a** y 2.00(4), Å **II.6b**) así como la distancia Pd-C (1.98(6) Å, **II.6a** y 1.98(6) Å, **II.b**) están de acuerdo con datos previamente descritos en la literatura.^{53a,59a,60,62,63,64,65} además no muestran diferencias significativas en comparación a la suma de sus radios covalentes.⁶⁶ La distancia de enlace Pd-S (2.36(17) Å, **II.6a** y 2.35(17) Å **II.6b**) es ligeramente más grande que la suma de los radios covalentes (Pd-S 2.33), este hecho puede ser atribuido a la influencia *trans* del átomo de carbono del anillo aromático paladado lo cual se ha visto reflejado en otro sistemas tridentados [C,N,S] (Figura II.7).^{53a,59a,60,62,64}

Los ángulos de enlace que involucra el poliedro de coordinación están cerca del valor previsto de 90°, la distorsión más notable concierne al ángulo entre C(8)-Pd(1)-N(2)= 81.7°(2) **II.6a** y C(26)-Pd(2)-N(4) 81.9(2) **II.6b**. Las distancias y ángulos de enlace muestran una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada alrededor del átomo de paladio.

Suma de radio covalentes [Å]

Pd-S	2.33
Pd-C _{arom}	1.97
Pd-N	2.06
Pd-Cl	2.30

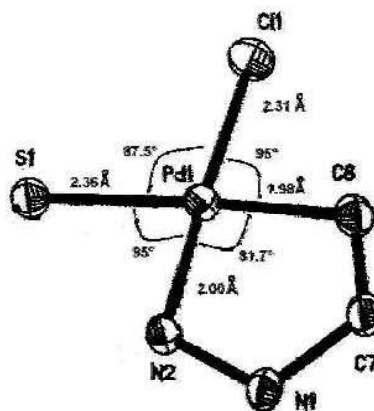


Figura II.7

⁶³ Pérez, S.; Bosque, R.; López, C.; Solans, X.; Font-Bardia, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 67.

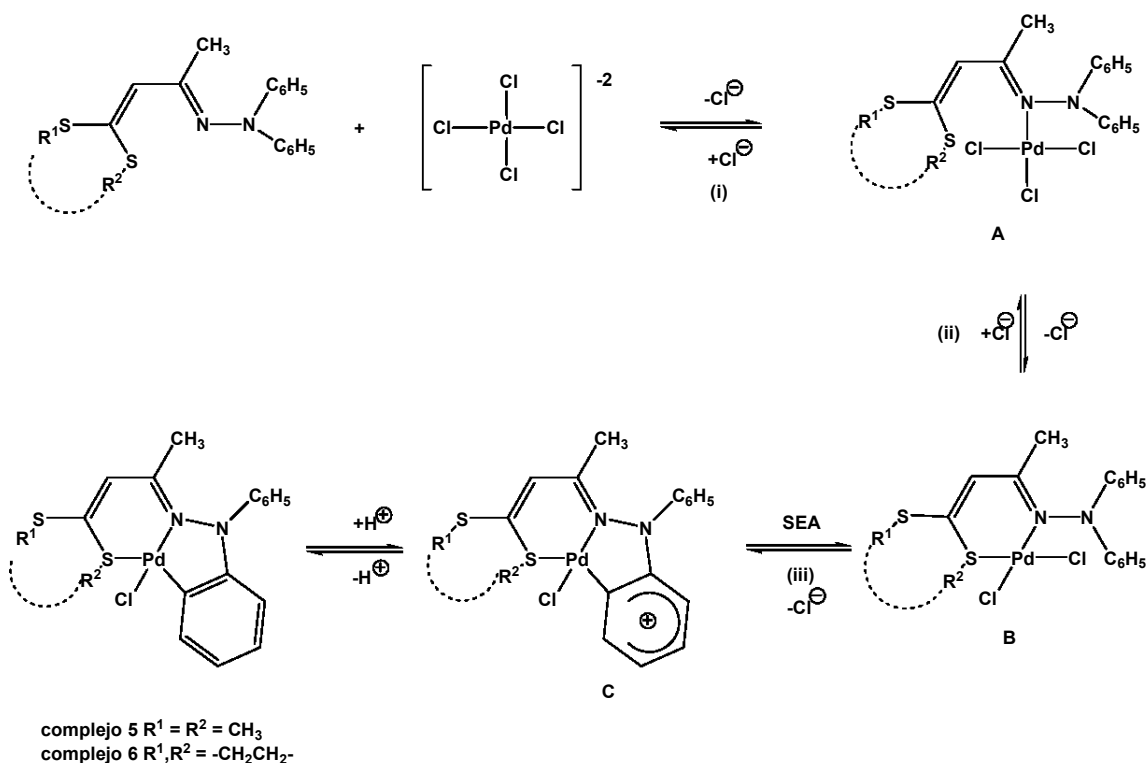
⁶⁴ Amoedo, A.; Graña, M.; Martínez, J.; Pereira, T.; López-Torres, M.; Fernández, A.; Fernández, J. J.; Vila, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 613.

⁶⁵ Fernández, A.; Vázquez-García, D.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Vila, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3669.

⁶⁶ Pauling, L. *The Natural of Chemical Bond. And Structure of Molecules and Crystal*; Cornell University Press, New York, 2a, **1947**, pp. 163 y 164.

Por otro lado, es conocido que la reacción de ortopaladación ocurre generalmente vía una reacción de sustitución electrofílica aromática.⁶⁷ En este contexto se han informado diversos trabajos sobre el mecanismo de esta reacción⁶⁸ y se han presentando evidencias acerca de la activación del enlace $C_{arom}-H$, el cual se lleva a cabo dentro del plano de coordinación del centro metálico.¹⁵

Tomado en consideración lo antes mencionado, fue posible proponer un mecanismo de reacción (Esquema II.6), con el propósito de explicar la formación de los complejos ortopaladados mononucleares obtenidos, (se ejemplifica, cuando se emplea Na_2PdCl_4 como compuesto paladante).



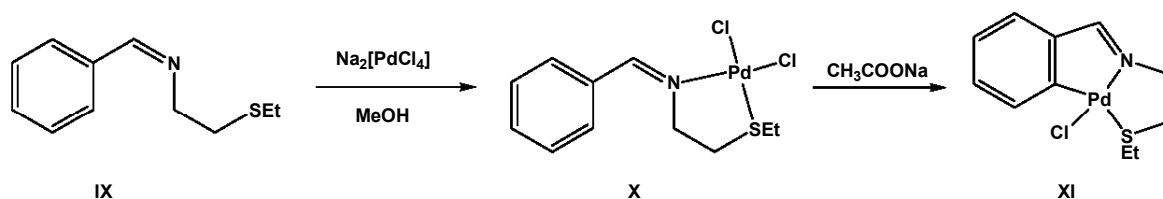
Esquema II.6

⁶⁷ Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139.

⁶⁸ a) Rybov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403. b) Vicente, J.; Saura-Llamas, I.; Palin, M. G.; Jones, P. G.; de Arellano, M. C. R. *Organometallics* **1997**, 16, 826. c) Vander Boom, M. E.; Liou, S. Y.; Simón, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **1993**, 12, 1831.

El primer paso (i) en el proceso de la ortopaladación^{67,69} es la coordinación preliminar de un átomo de nitrógeno vía una reacción de sustitución nucleofílica del ligante hacia el centro metálico para formar el intermediario **A**.

Posteriormente, la presencia de los átomos de azufre favorecen la formación de un quelato (intermediario **B**) de seis miembros por medio de una segunda sustitución de un átomo de cloro por uno de azufre (ii). La formación de este tipo de intermediarios ha sido previamente descrita, en un estudio realizado por C. López y colaboradores^{59,60} sobre la síntesis de complejos ciclopaladados de ligantes tridentados [C,N,S], logrando la obtención de compuestos análogos al intermediario **B**, los cuales al ser tratados mediante un calentamiento en solución y la presencia de CH₃COONa se obtiene el complejo ciclopaladado correspondiente (Esquema II.7).



Esquema II.7

Por último, los pasos (iii) y (iv) muestran una reacción clásica de sustitución electrofílica aromática.

⁶⁹ a) Bruce, M. I.; Goodall, B. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 687. b) Khare, G. P.; Little, R. G.; Veal, J. T.; Doedens, R. *J. Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2475.

II.3 CONCLUSIONES

1. Se encontró que los ligantes **1** y **2** son buenas especies tridentados [C,N,S], lo que favorece la formación de complejos mononucleares de Pd (II), adicionalmente la presencia de un átomo de Cl unido al centro metálico puede favorecer la formación de un sitio vacante, para incrementar su reactividad.
2. La evaluación de los diferentes compuestos de paladio utilizados en la reacción de ortopaladación, nos indica que el Na_2PdCl_4 es mejor agente paladante comparado con el PdCl_2 y el $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$, bajo las condiciones de reacción llevadas a cabo en este trabajo.
3. Se obtuvieron dos nuevos complejos ortopaladados monoméricos derivados de α -difenílhidrazonocetenditioacetales, los cuales fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales, confirmando su arreglo estructural mediante análisis de difracción de rayos X de uno de ellos, complejo **5**.

CAPÍTULO III

Reactividad de los sistemas ortopaladados 5 y 6, frente a alquinos terminales. Síntesis de los compuestos 7, 9 y 13.

III.1 ANTECEDENTES

Algunas de las aplicaciones más importantes de los complejos ciclopaladados involucrando la inserción de moléculas pequeñas tales como alquinos, alquenos, CO, nitrilos o isonitrilo, se encuentran en la síntesis orgánica,^{1a,70} inorgánica⁷¹ y catálisis homogénea,^{24a,24b,72,73} proporcionando procedimientos alternativos para la síntesis de compuestos orgánicos y/u organometálicos. Un ejemplo de esto es la mono, bi y tris inserción de alquinos sobre el enlace $\sigma\text{Pd-C}_{\text{arilo}}$ en complejos derivados de ligantes que contienen al átomo de nitrógeno como grupo electrodonador.^{74,70}

En este mismo contexto, los estudios sobre la inserción de alquinos en complejos ciclopaladados han mostrado que las diferencias en la reactividad del enlace $\sigma\text{Pd-C}$ en estos sistemas está relacionada con algunos factores tales como; i) la labilidad del enlace Pd-N; ii) la naturaleza de los sustituyentes en el alquino; iii) la estructura del metalociclo y; iv) los ligantes restantes alrededor del átomo de paladio.^{70a, 71}

⁷⁰ a) Pfeffer, M. *Red. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1990**, *109*, 567.

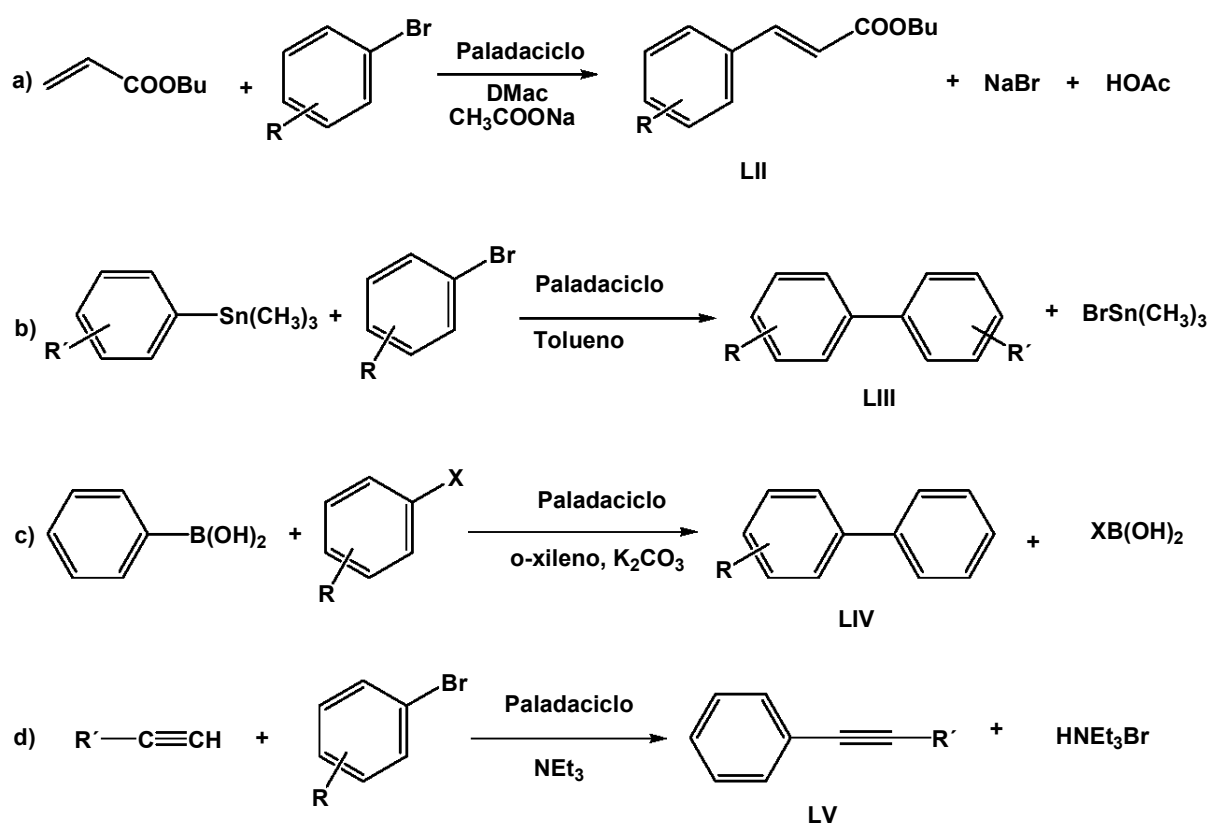
⁷¹ Bahsoun, A.; Dehand, J.; Pfeffer, M.; Zinsius, M.; Bouaoud, S. E.; Le Borgne, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 547.

⁷² Herrmann, W. A.; Bohm, V.P.W.; Reisinger, C.P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23.

⁷³ Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3750.

⁷⁴ Spencer, J.; Pfeffer, M. *Adv. Metal-Org. Chem.* **1998**, *6*, 103.

Por otro lado y debido a la reactividad que tienen los compuestos ciclopaladados, éstos han sido empleados como catalizadores en reacciones de **a)** Heck,⁷⁵ y de acoplamiento tales como, **b)** Still,⁷⁶ **c)** Suzuki,⁷⁷ **d)** Sonogashira,⁷⁸ (Esquema III.1) etc, las cuales han sido intensamente estudiados, dada su importancia en aplicaciones sintéticas.⁷⁹



Esquema III.1

⁷⁵ Dieck, H. A.; Heck, F. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259.

⁷⁶ Milstein, D.; Still, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992.

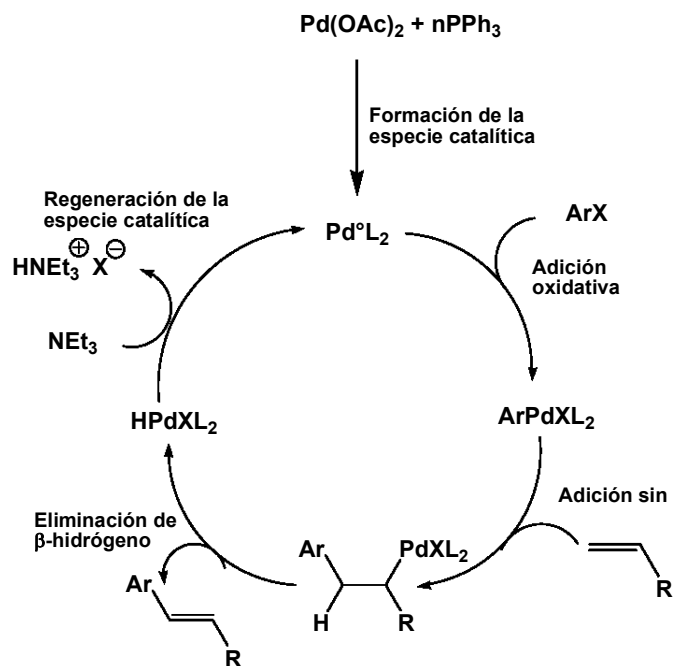
⁷⁷ Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437.

⁷⁸ Sonogashira, H.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.

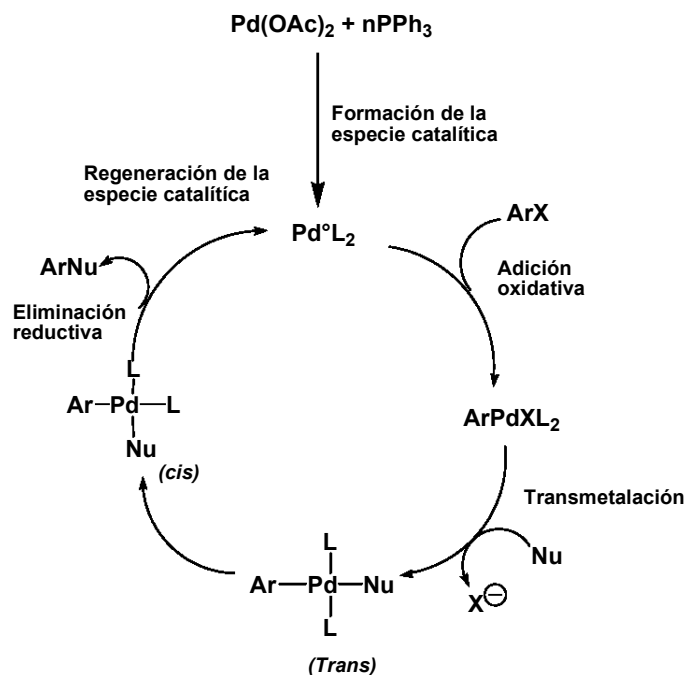
⁷⁹ a) Negishi, E.; Anastacia, L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979. b) Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 314. Referencias ahí citadas.

Dichas reacciones se llevan a cabo dentro de un ciclo catalítico, de acuerdo a los siguientes puntos generales (Esquema III.2a y III.2b):

- i) El primer paso es la formación de la especie catalítica a 14 electrones (coordinativamente insaturada).
- ii) El segundo paso es una adición oxidativa, para generar un complejo a 16 electrones formando un $\sigma\text{Pd-C}_{\text{arilo}}$.
- iii) El tercer paso es un ataque nucleofílico sobre el complejo a 16 de electrones por medio de una adición *sin* (en la reacción de Heck, Esquema III.2a) o una transmetalación (en las reacciones de acoplamiento, Esquema III.2b).
- iv) El cuarto paso genera el producto final por una β eliminación de hidrógeno (Heck) y/o eliminación reductiva (reacciones de acoplamiento), regenerando la especie catalítica de paladio.



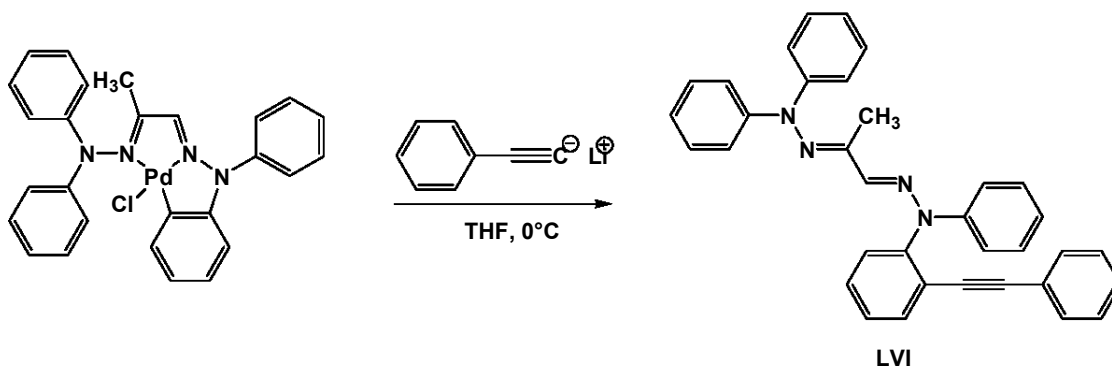
Mecanismo para la reacción de Heck (III.2a)



Mecanismo para las reacciones de acoplamiento (III.2b)

Esquema III.2^{79b}

Por otro lado, en nuestro equipo de investigación se ha estudiado previamente la reactividad que poseen algunos compuestos ciclopaladados derivados de *bis* (difenilhidrazonas) que al ser tratados con fenilacetiluro de litio experimentan una reacción de acoplamiento Csp-Csp² de manera similar a la reacción de Sonogashira,⁷⁸ para dar lugar a difenilhidrazonas funcionalizadas⁵⁸ (Esquema III.3).



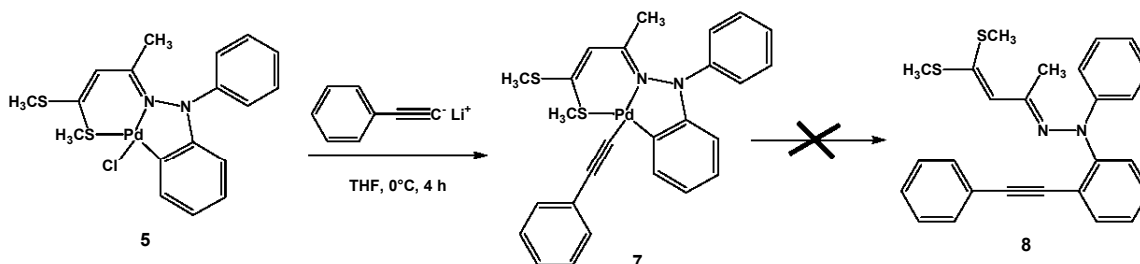
Esquema III.3

Considerando lo antes mencionado, el presente capítulo tiene como objetivo presentar el estudio de la reacción entre los complejos ortopaladados 5 y 6 frente a diferentes sistemas acetilénicos, con la finalidad de evaluar su reactividad.

III.2 RESULTADOS

Con el propósito de obtener nuevos α -difenilhidrazonocentenditioacetales funcionalizados, se estudió la reacción del complejo ciclopaladado **5** frente a fenilacetiluro de litio, de la misma forma como se llevó a cabo en complejos ciclopaladados derivados de *bis*(difenilhidrazonas) (ver Esquema III.3).

La reacción entre el complejo ortopaladado **5** con fenilacetiluro de litio a 0°C en THF, da lugar a una mezcla de reacción, de la cual se obtiene, por cromatografía en columna de alúmina, sorpresivamente un nuevo complejo ortopaladado **7** (Esquema III.4). La obtención de este compuesto muestra que la reacción de acoplamiento Csp-Csp² esperada para la formación de **8**, de acuerdo a los estudios previos, no se lleva a cabo.



Esquema III.4

El compuesto **7** fue aislado como un sólido de color amarillo-naranja con un rendimiento del 55% y p.f = 114-116 °C; su caracterización se efectuó por medio de las técnicas espectroscópicas convencionales.

En el espectro de infrarrojo de **7** (Figura III.1) se observa una banda de intensidad media en 2108 cm^{-1} característica para la vibración de un enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$; adicionalmente, es posible ver la banda correspondiente al enlace doble $\text{C}=\text{N}$ en 1588 cm^{-1} .

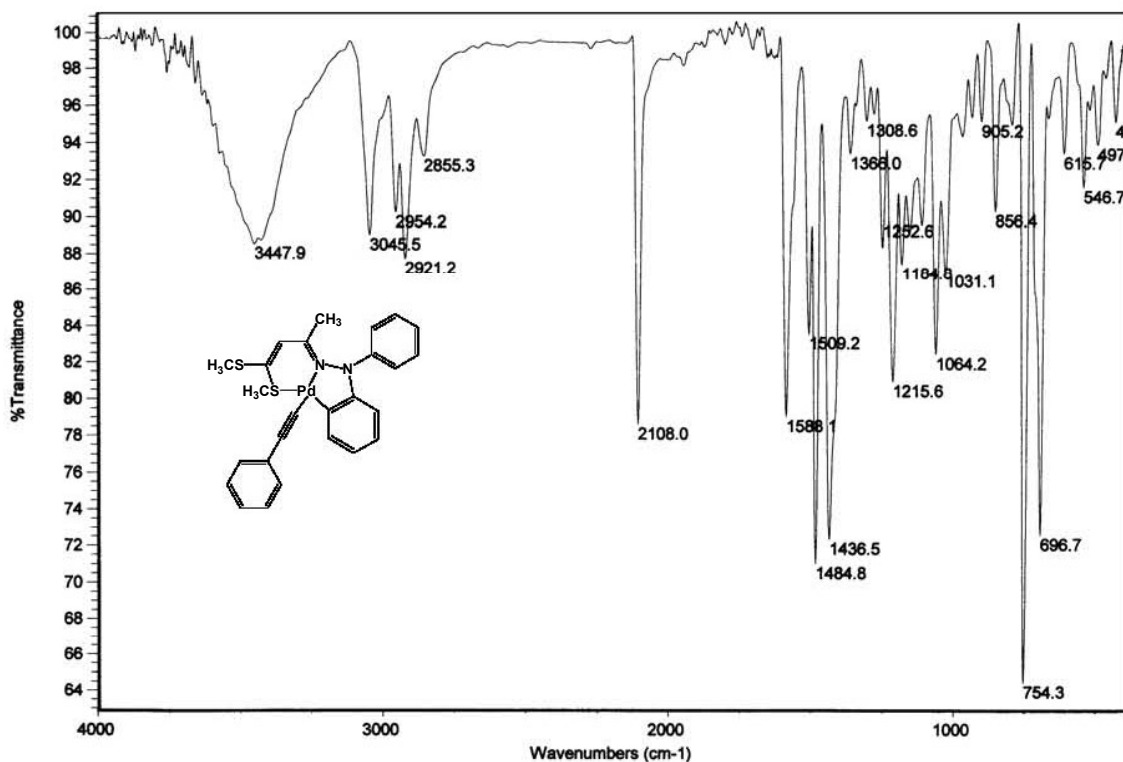


Figura III.1. Espectro de infrarrojo (CHCl_3) para el complejo **7**.

En el espectro de masas de **7** realizado por la técnica de FAB^+ (Figura III.2) se observa, el ion molecular M^+ de $m/z = 535$, en $m/z = 433$ aparece un pico que pertenece a la pérdida del fragmento fenilacetilénico C_8H_5 , un pico en $m/z = 328$ corresponde al peso molecular del ligante libre y por último un pico característico aparece en $m/z = 167$ asignado al fragmento $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$.

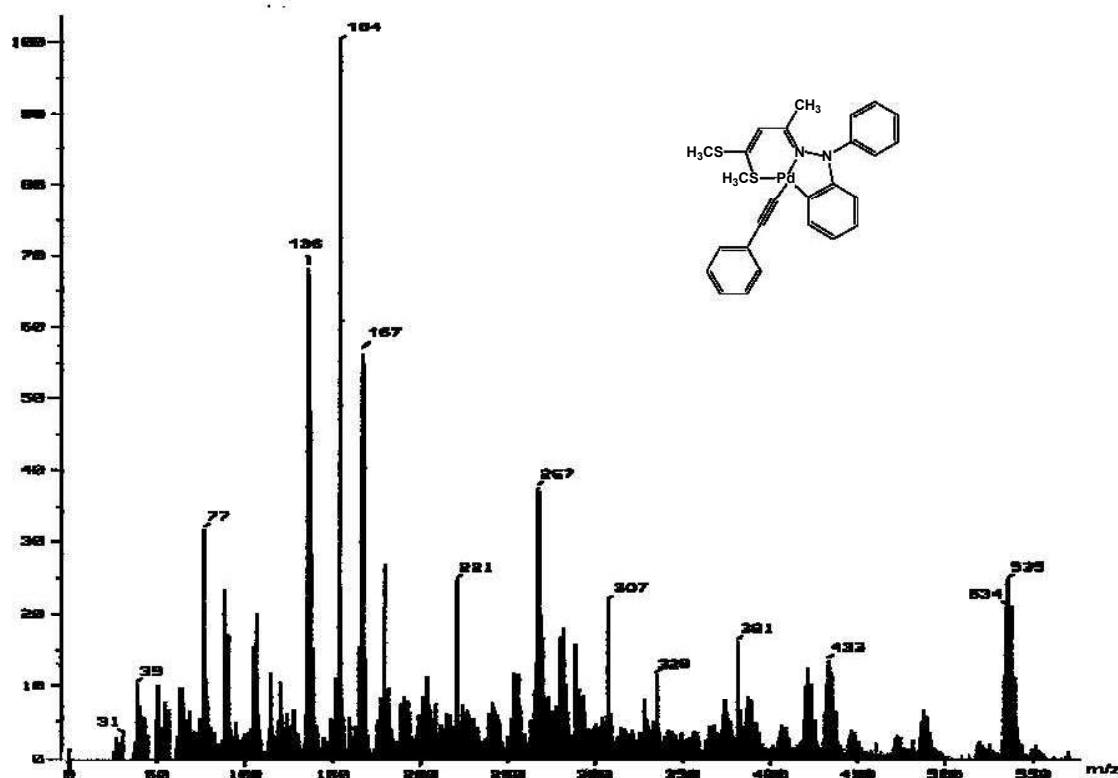


Figura III.2. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto 7.

La espectrometría de masas de alta resolución confirmó la composición del ion molecular para el complejo **7**, con base en los siguientes datos: C₂₆H₂₅N₂S₂Pd. Exp: 535.05030. Calc.:535.0494.

El espectro de RMN de ¹H para el compuesto **7** (Figura III.3) muestra adicionalmente de las señales similares a las de **5**, las señales debidas al fragmento fenilacetilénico, en el intervalo 7.14-7.25 ppm se observa una señal múltiple, que corresponde al hidrógeno (H19); una señal triple ($J = 7.71$ Hz) se localiza en 7.32 ppm, la cual es asignada para el protón (H21); por último, la señal compleja para el hidrógeno (H20) aparece en el intervalo de 7.42-7.49 ppm.

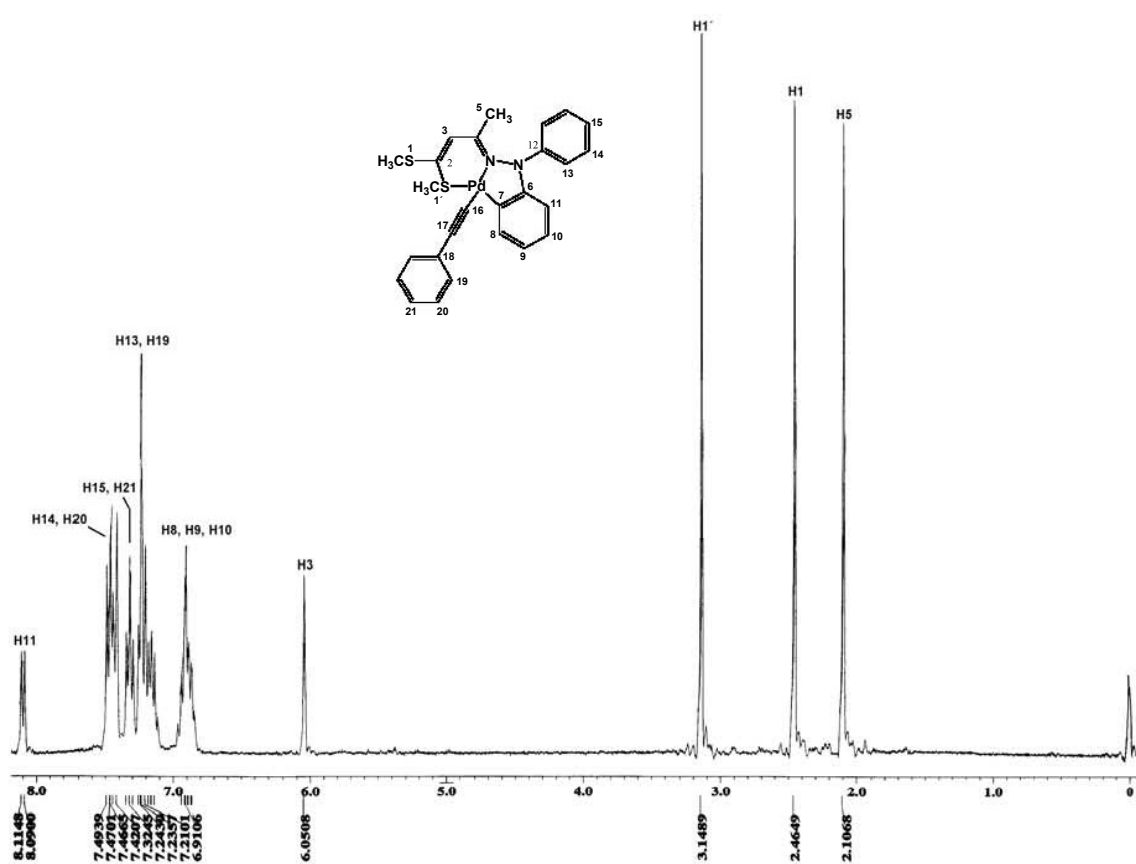


Figura III.3. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) para el compuesto **7**.

En el espectro de RMN de ¹³C para el complejo **7** (*Figura III.4*) además de las señales características de **5**, se observan las señales adicionales correspondientes al fragmento fenilacetilénico unido al centro metálico. Las señales correspondientes a los átomos de carbono (C16 y C17) que forman el triple enlace se encuentran en 106.5 y 107.7 ppm respectivamente; en 127.9, 129.6 y 131.4 ppm se localizan las señales pertenecientes a los átomos de carbono (C19), (C20) y (C21), respectivamente.

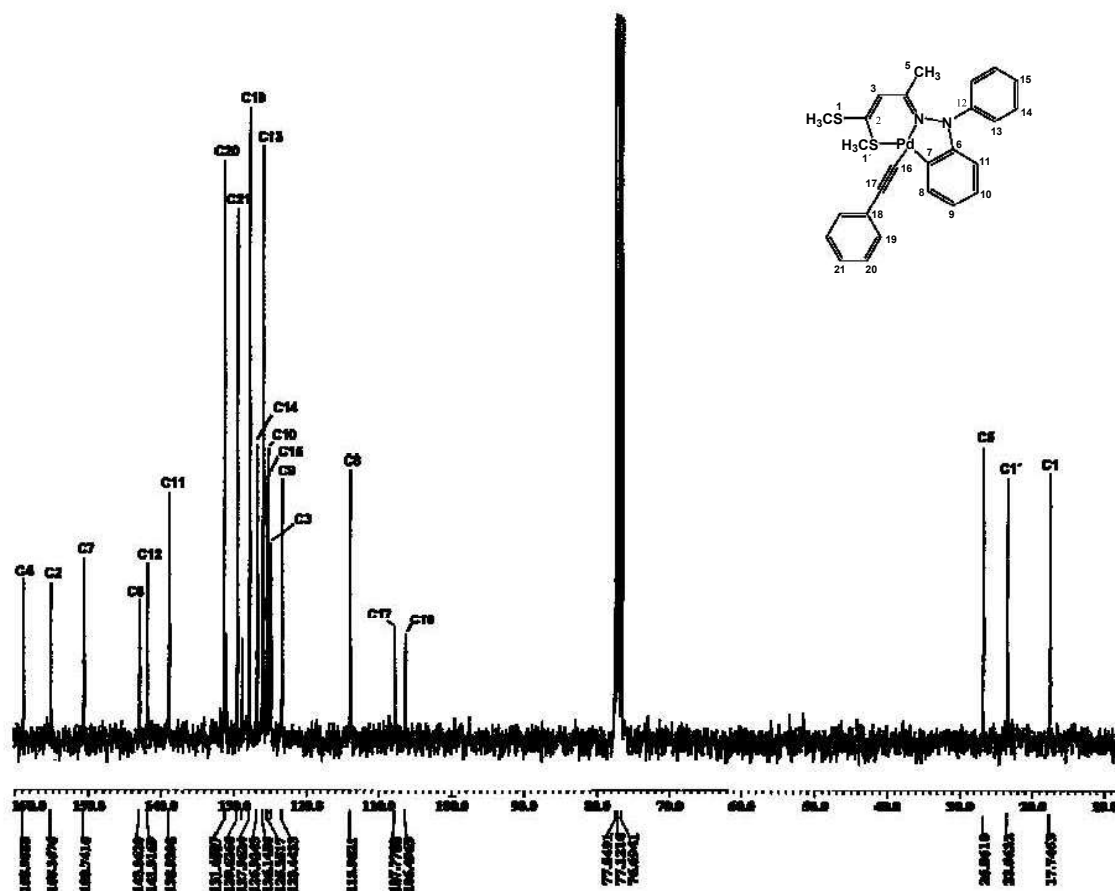


Figura III.4. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) de **7**.

La obtención de cristales adecuados del complejo **7** permitió realizar su análisis por difracción de rayos X de monocristal, confirmándose en su totalidad la estructura asignada para **7**, en la cual se observa el intercambio del átomo de cloro por el fragmento fenilacetilénico.

La *Figura III.5* muestra el diagrama tipo ORTEP, la geometría alrededor del átomo de paladio, sus elipsoides térmicos (35%) y su esquema numérico. Los datos de la estructura cristalina, ángulos y distancias de enlaces se describen en las tablas III.1 y III.2.

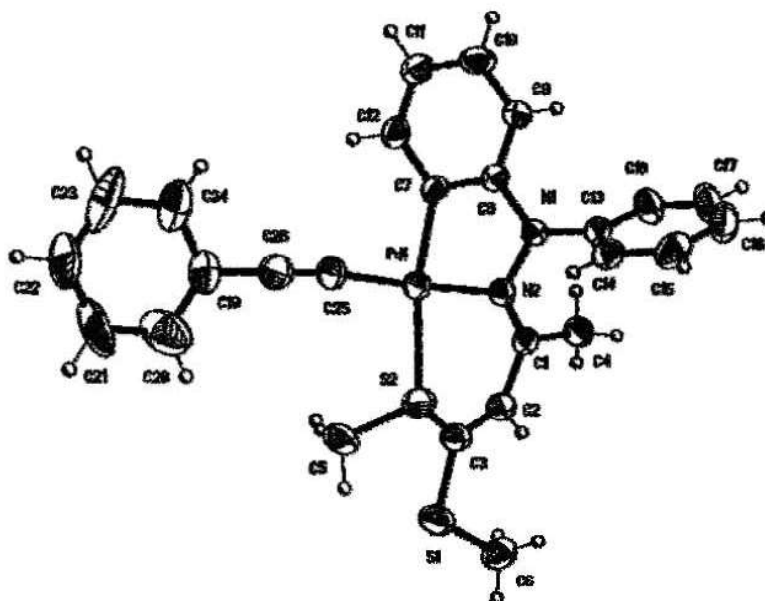


Figura III.5. Estructura molecular para 7

Tabla III.1. Datos cristalográficos para 7

Compuesto	5a
Fórmula	$C_{26}H_{24}N_2PdS_2 \cdot 0.5(H_2O)$
Peso molecular (g mol ⁻¹)	544.99
Tamaño de cristal mm ³	0.396 x 0.168 x 0.132
Color	Prisma rojo
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de celda Å	$a = 8.908(1)$ $\alpha = 113.266(1)^\circ$ $b = 12.909(1)$ $\beta = 93.341(1)^\circ$ $c = 12.977(2)$ $\gamma = 97.852(1)^\circ$
Volumen Å ³	1347.7(2)
Z	2
Dcal. (mg/m ³)	1.338
No. de reflexiones colectadas	16085
No. de reflexiones independientes	4756, 0.0362
Datos/parámetros	4756/0/286
R1, wR2 [1>2σ(I)]	0.0679, 0.2147
R1, wR2 (todos los datos)	0.0810, 0.2262
GOO F ²	1.010

Tabla II.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el compuesto 7

Distancias de enlace					
Pd(1)-C(25)	1.946(7)	Pd(1)-C(7)	1.991(6)	S(2)-C(5)	1.758(15)
Pd(1)-S(2B)	2.315(5)	Pd(1)-N(2)	2.036(5)	S(2)-C(3)	1.792(8)
Pd(1)-S(2)	2.377(3)	S(2B)-C(3)	1.862(9)	S(2B)-C(5B)	1.88(3)
S(1)-C(3)	1.733(7)	S(1)-C(6)	1.765(8)	N(1)-N(2)	1.420(7)
N(l)-C(8)	1.446(8)	N(1)-C(13)	1.460(8)	N(2)-C(1)	1.310(8)
Ángulos de enlace					
C(25)-Pd(1)-C(7)	94.8(3)	C(25)-Pd(1)-N(2)	176.3(2)		
C(25)-Pd(l)-S(2B)	84.5(3)	C(7)-Pd(1)-S(2B)	166.7(2)		
C(25)- Pd(1)-S(2)	92.6(2)	C(7)- Pd(1)-S(2)	165.91(19)		
C(3)-S(1)-C(6)	105.7(4)	C(1)-N(2)-Pd(l)	129.6(4)		
C(5)-S(2)-C(3)	104.4(8)	C(5)-S(2)-Pd(1)	112.9(6)		
C(3)-S(2B)-C(5B)	93.1(11)	C(3)- S(2B)-Pd(1)	104.9(3)		
N(2)-N(1)-C(8)	110.8(5)	N(2)-N(1)-C(13)	113.9(5)		
N(2)-C(1)-C(2)	123.7(6)	N(2)-C(1)-C(4)	121.5(6)		
C(7)-Pd(1)-N(2)	81.7(2)	N(2)-Pd(1)-S(2B)	98.59(19)		
N(2)-Pd(1)-S(2)	91.13(16)	N(l)-N(2)-Pd(l)	114.1(4)		
C(3)-S(2)-Pd(1)	104.8(3)	C(5B)-S(2B)-Pd(1)	103.7(12)		
C(8)-N(1)-C(13)	113.5(5)				

Las distancias y ángulos de enlace para la estructura del complejo 7 (tabla II.2) corresponden a una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada alrededor del átomo de paladio, no poseen diferencia significativa en comparación a los datos del complejos 5 y son ligeramente mayores a la suma de radios covalentes.⁶⁶

Estos datos nuevamente ponen de manifiesto, como en el complejo 5, la influencia *trans* del átomo de carbono ortopaladado,⁶⁰⁻⁶⁵ ya que la distancia Pd(1)-S(2) 2.37 Å (Figura III.6) es ligeramente mayor comparada con la suma de sus radios covalentes (Pd-S 2.33). Por otra parte, la distancia del enlace Pd(1)-C(25) 1.94 Å es un poco menor comparada con la de algunos complejos Pd-Csp 2.1 Å

informados en la literatura,⁸⁰ pero mayor a la suma de sus radios covalentes (Pd-Csp 1.91 Å), mientras que la distancia del enlace C(25)-C(26) 1.20 Å del fragmento acetilénico es ligeramente mayor comparada con otros complejos metal-alquínilo, Pd-C≡C 1.00 Å.

Suma de radios covalentes [Å]

Pd-S	2.33
Pd-Csp ²	1.97
Pd-N	2.06
Pd-Csp	1.91

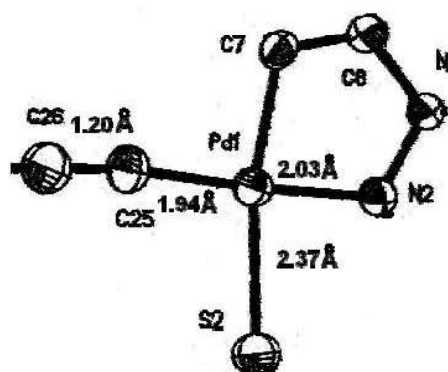


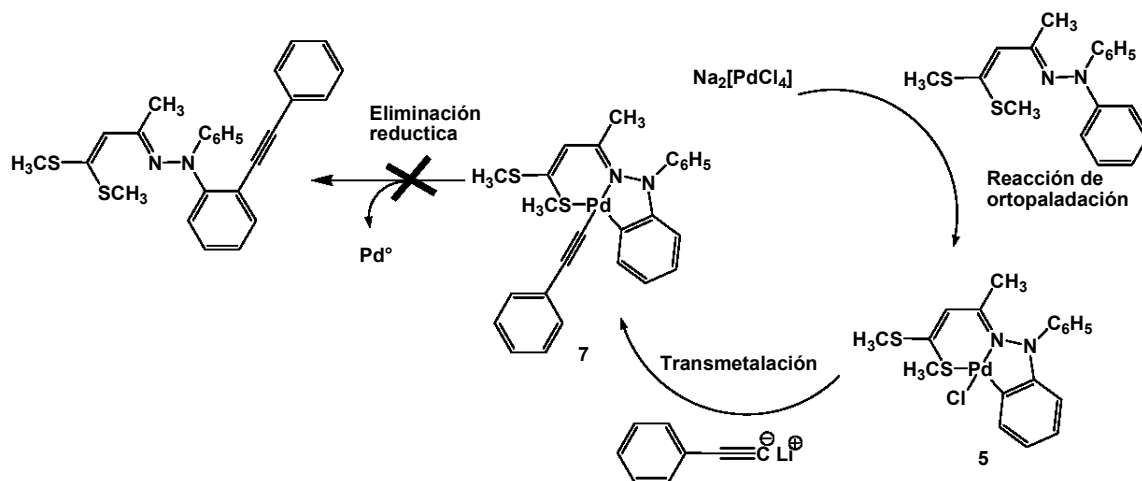
Figura III.6

Por otro lado, se mencionó que el mecanismo (Esquema III.2) generalmente aceptado para las reacciones de acoplamiento, implica en uno de sus pasos una reacción de transmetalación seguida de una eliminación reductiva. De acuerdo a éste mecanismo, la obtención de **7** podría tomarse como un modelo correspondiente al de uno de los intermediarios en las reacciones de acoplamiento.

Con base en lo anterior, la reacción entre el fenilacetiluro de litio y el complejo ortopaladado **5** en primer lugar, se efectuaría una reacción de transmetalación que daría origen a **7**, el cual posteriormente y de acuerdo al mecanismo antes mencionado y a los resultados previos obtenidos en nuestro equipo de trabajo con complejos paladados de bis(difenilhidrazonas), se debería esperar como siguiente paso una reacción de eliminación reductiva, que

⁸⁰ Osakada, K.; Hamada, M.; Yamamoto, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 458.

conduciría a la formación de sistemas orgánicos (Esquema III.5). Sin embargo la reacción de eliminación reductiva no se llevó a cabo.



Esquema III.5

Para poder entender este comportamiento es necesario conocer algunos de los factores que pueden alterar la reacción de eliminación reductiva cuando se emplean sistemas a base de paladio.

De esta manera, es conocido que la eliminación reductiva en complejos de paladio es típicamente acelerada por la presencia de ligantes electroattractores que además posean grupos voluminosos, así como el uso de ligantes quelatantes con un ángulo de mordida grande.⁸¹

El efecto estérico, por ejemplo, está usualmente relacionado como una interacción repulsiva entre el ligante espectador y las dos unidades reaccionantes en el complejo, lo que fuerza a que las dos partes se aproximen y faciliten la eliminación reductiva.⁸²

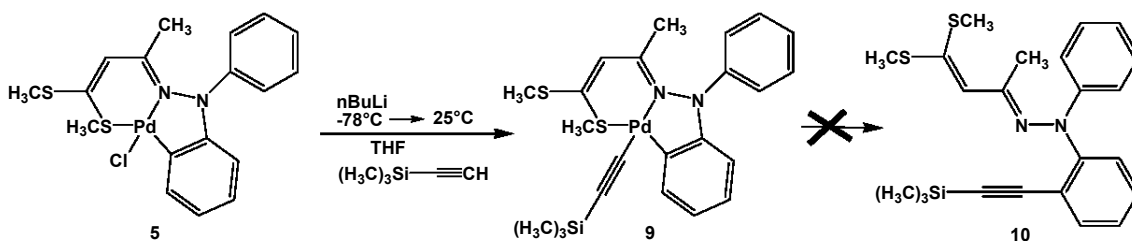
⁸¹ Darcy, A.C.; Hartwing, J.F. *Organometallics* **2004**, *23*, 3398.

⁸² Grace, M.; Shelby, Q.; Roy, H.R.; Hartwing, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 2775.

En cuanto al ángulo de mordida, cuando en un complejo de paladio existen ligantes bidentados con un ángulo de mordida cercano a los 90° , el compuesto no logra experimentar la eliminación reductiva, debido a que no es posible la formación de una especie de Pd^0 más estable, a diferencia de cuando un complejo posee ligantes monodentados.⁸³

De acuerdo con lo descrito anteriormente es posible comprender el porqué el complejo **7** no experimenta la eliminación reductiva, debido a que posee ligantes tridentados con grupos capaces de donar densidad electrónica, con un efecto estérico pequeño y un ángulo de mordida alrededor de los 90° , permitiendo de esta manera una mayor estabilización del sistema.

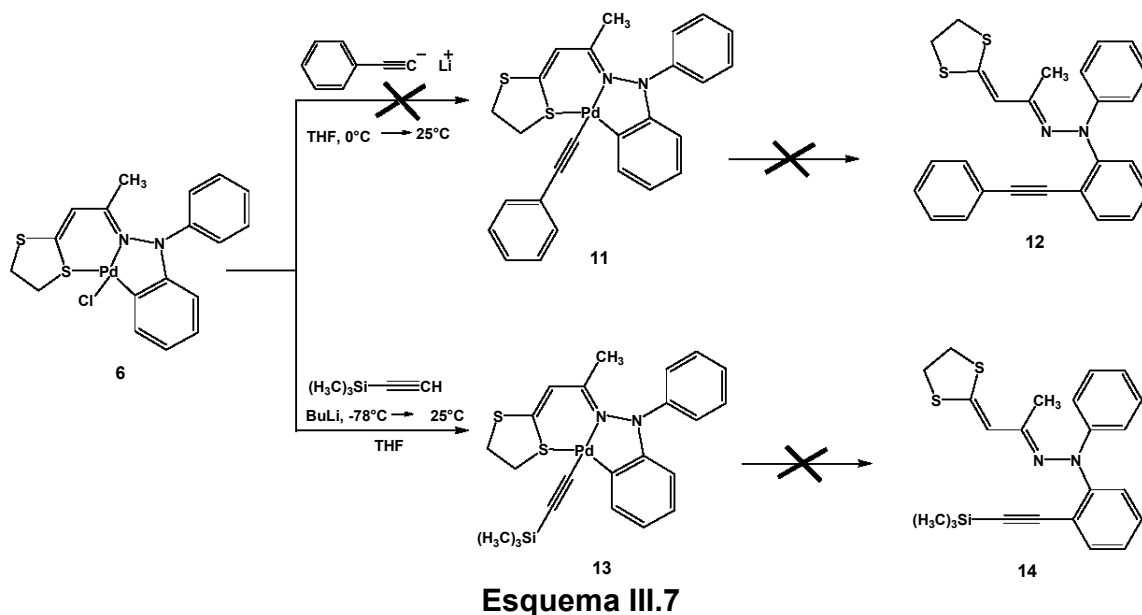
Con la intención de extender el estudio de la reactividad hacia otros alquinitilidos, se llevó a cabo la reacción entre trimetilsililacetiluro de litio y el complejo **5** (Esquema III.6), observándose solamente la formación del complejo ortopaladado **9**, procedente de la reacción de transmetalación, de una manera similar a **7**.



Esquema III.6

En la reacción entre el complejo **6** y trimetilsililacetiluro de litio (Esquema III.7), se observan resultados similares, obteniéndose únicamente el complejo **13** producto de la reacción de transmetalación. Sin embargo con el fenilacetiluro de litio, la reacción no procede observándose solamente productos de descomposición que no pudieron ser identificados.

⁸³ Zuidema, E.; Leeuwen, P.W.N.M.; Bo, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 3703.



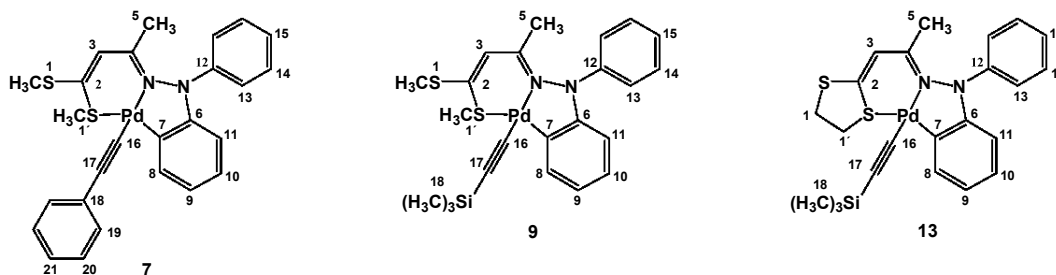
Los complejos **9** y **13**, fueron obtenidos como sólidos cristalinos en rendimientos del 55 y 45%, respectivamente y caracterizados por las técnicas espectroscópicas usuales. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran las señales características a los sistemas ortopaladados **5** y **6**, así como las señales correspondientes al grupo $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-C}\equiv\text{C-}$ y se encuentran resumidos en la tabla III.4.

Tabla III.4. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para los compuestos **7**, **9** y **13**.

	H8	H9	H10	H11	H13 ^a	H14 ^a	H15 ^a	H18	H19 ^a	H20 ^a	H21
7	6.87-6.91 (3H, m)			8.11 (1H,d,J=7.44)	7.14-7.25 (4H,m)	7.14-7.25 (4H,m)	7.32 (2H,t, J=7.71)	-	7.14-7.25 (4H,m)	7.14-7.25 (4H,m)	7.32 (2H,t, J=7.71)
9	6.83-6.89 (3H, m)			8.04 (1H,d,J=7.14)	7.27 (2H,t, J=7.14)	7.35 (2H,d, J=7.68)	7.12 (1H,t, J=7.14)	0.16 (9H,s)	-	-	-
13	6.84-7.03 (3H, m)			7.88 (1H,d, J=8.52)	7.10-7.28 (3H,m)	7.41-7.53 (2H,m)	7.10-7.28 (3H,m)	0.17 (9H,s)	-	-	-

	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21
7	143.0	150.7	113.9	123.4	125.3	138.9	141.9	126.1	126.9	125.5	106.5	107.7	-	127.4	131.4	129.6
9	143.2	150.7	113.8	125.1	125.1	138.9	141.9	129.5	126.0	129.5	111.3	111.3	1.3	-	-	-
13	147.8	150.3	114.3	125.3	125.3	138.4	146.1	129.4	124.2	121.5	112.5	113.0	1.4	-	-	-

^a Estas señales se encuentran traslapadas en el rango de frecuencia indicada.



Por otra parte, si bien no fue posible obtener las hidrazonas funcionalizadas como se esperaba, cabe mencionar que la formación de los complejos paladio-alquinilo es importante, ya que de acuerdo a lo informado en la literatura,⁸⁴ gracias a la geometría lineal de la unidad alquinílica, su alta estabilidad y su carácter π -insaturado los han llevado a convertirse en atractivos bloques constructores de materiales poliméricos de carácter organometálico, los cuales llegan a poseer propiedades interesantes en la óptica no lineal,⁸⁵ luminiscencia⁸⁶ y conductividad eléctrica,⁸⁷ entre otras, además de que la unidad alquinílica ha sido estudiada por su reactividad en particular debido a que puede formar compuestos tipo cluster⁸⁸ o ser transformada en otras unidades insaturadas.⁸⁹

En otro contexto, con el fin de llevar a cabo la reacción de eliminación reductiva en los complejos **7**, **9** y **13** se procedió a calentar en una disolución en benceno y/o tolueno de los complejos (Esquema III.8), ya que se sabe que las reacciones de acoplamiento se llevan a cabo a temperaturas cercanas a los 100°C. Sin embargo, los resultados no fueron favorables, al emplear benceno se recupera la materia prima, mientras que en tolueno los complejos experimentan una descomposición térmica.

⁸⁴ Nast, R.; *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89.

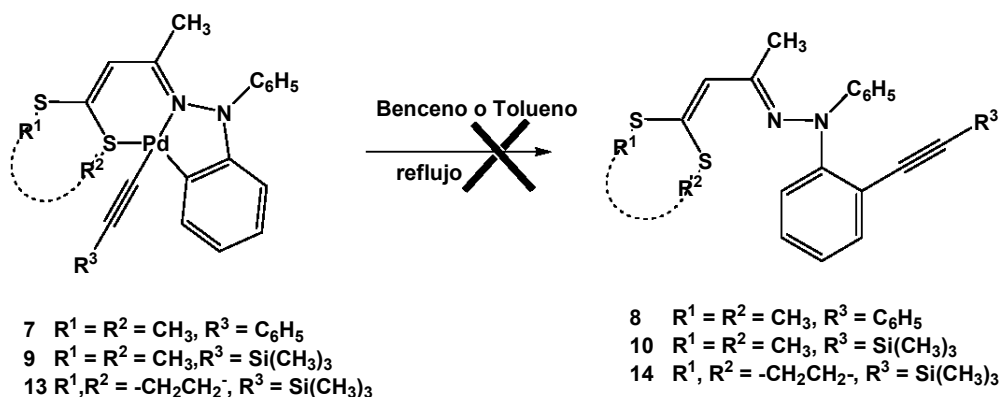
⁸⁵ Long, N. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1602.

⁸⁶ Younus, M.; Kohler, A.; Cron, S.; Chawdhury, N.; AlMadani, M. R. A.; Khan, M. S.; Long, N. J.; Fried, R. H.; Raithby, P. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3036.

⁸⁷ Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 431.

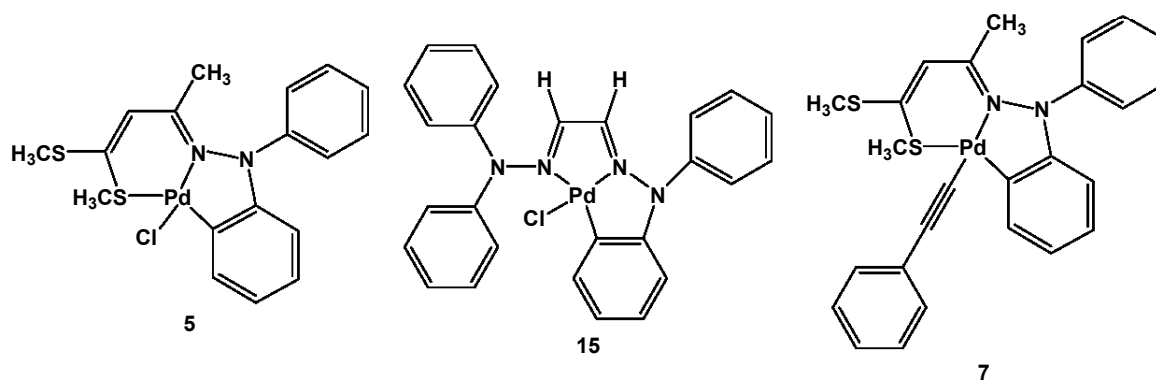
⁸⁸ Jaouen, G.; Marinetti, A.; Mentzen, B.; Muin, R.; Saillard, S. Y.; Sayer, B. G.; McGlinchey, M. J. *Organometallics* **1982**, *1*, 753.

⁸⁹ Bruce, M. *Chem. Rev.* **1998**, *99*, 2797.



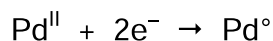
Esquema III.8

Con la finalidad de explicar por qué los complejos ortopaladados **5** y **6** sólo experimentan la reacción de transmetalación sin dar lugar a la eliminación reductiva, se realizó un estudio electroquímico por voltamperometría cíclica de los compuestos **5**, **15** y **7** (Esquema III.9) tomando como criterio que **15** si la experimenta, mientras que en **5** no la lleva a cabo y **7** es considerado como intermediario en dicha reacción.



Esquema III.9

En dicho estudio se dirige la atención hacia la señal que se asigna al proceso electroquímico siguiente:



La especie Pd^{II} representa al complejo **5**, **15** y/o **7**. En la *Figura III.7* se presenta un voltamperograma típico de **15**, obtenido en la región catódica (-1.70 a -0.20 V/Fc⁺-Fc), se observa una señal de reducción a $E_{pc} = -1.47$ V y la correspondiente señal de oxidación a $E_{pa} = -1.31$ V, lo que permite calcular el valor de $E_{1/2} = -1.39$ V, para un sistema reversible.

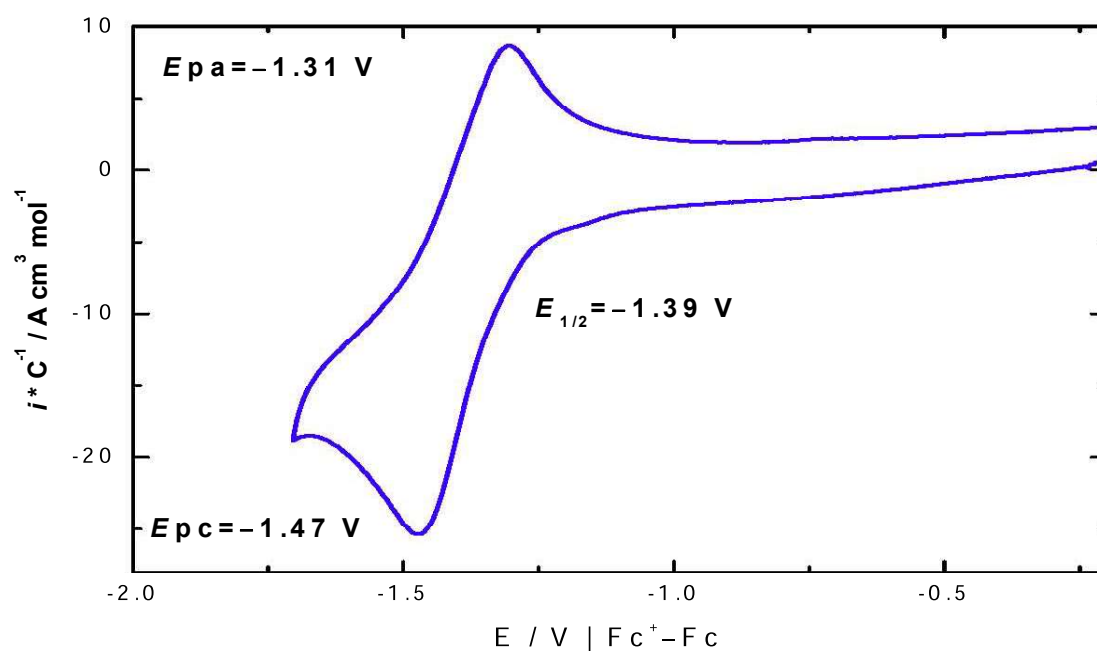


Figura III.7. Voltamperograma de **15**.

Cuando se compara el voltamperograma de **15** con el correspondiente al compuesto **5** (*Figura III.8*) se identifica un proceso redox muy similar cuyo proceso catódico ocurre a $E_{pc} = -1.63$ V y el anódico a $E_{pa} = -1.53$ V, con lo que es posible determinar un $E_{1/2} = -1.58$ V.

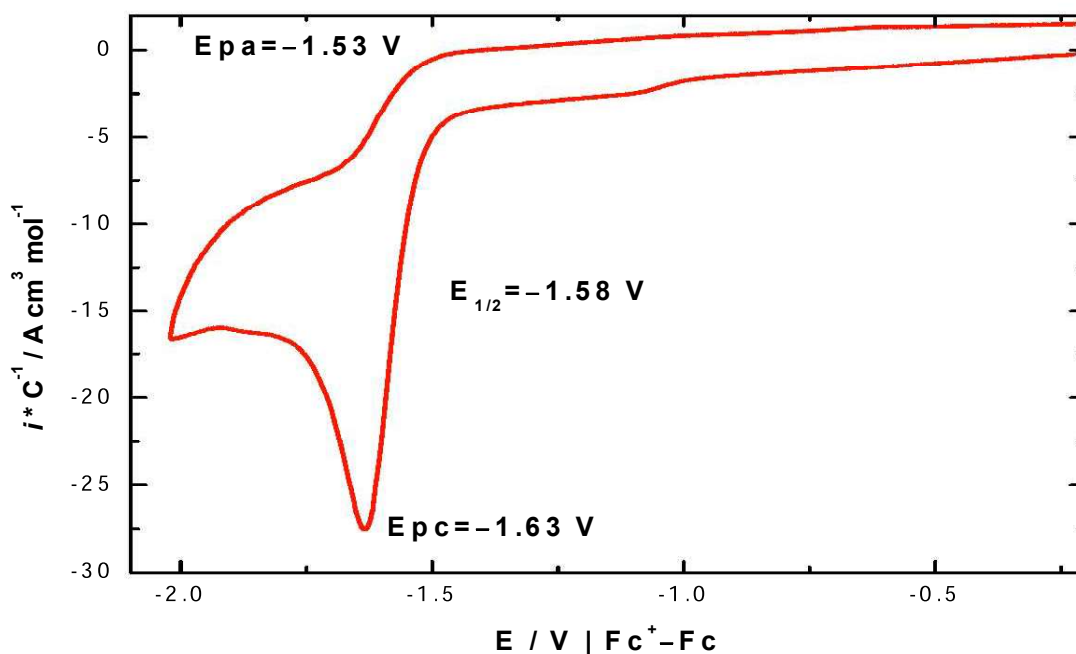


Figura III.8. Voltamperograma de **5**.

La comparación de los valores de $E_{1/2}$ indica que el potencial más negativo corresponde al núcleo de Pd^{II} que requiere más energía para su reducción, en consecuencia se trata de un complejo más estable. En este caso el compuesto **5** resulta ser el de mayor estabilidad. La consecuencia inmediata es la dificultad del núcleo de Pd^{II} en el compuesto **5** para realizar reacciones de eliminación reductiva y dar como producto Pd° .

Este resultado explica por qué en el compuesto **15** procede la reacción de eliminación reductiva y en el compuesto **5** no. Durante las pruebas realizadas con el compuesto **5**, fue posible estudiar bajo las mismas condiciones al complejo **7**. Los resultados se presentan a continuación.

La Figura III.9 muestra un voltamperograma típico de **7** donde se identifica el proceso de reducción a $E_{pc} = -1.72 \text{ V}$ y el anódico a $E_{pa} = -1.64 \text{ V}$, con lo que es posible determinar un $E_{1/2} = -1.68 \text{ V}$. Empleando la interpretación descrita para los compuestos **15** y **5**, el complejo **7** presenta un potencial más negativo para la

reducción a Pd°, haciéndolo el más estable de los tres. La hipótesis planteada que explica la baja reactividad hacia la eliminación reductiva de **5**, se confirma, pues en este caso del intermediario **7** que se forma, es aún más estable que **5** restringiendo significativamente la posibilidad de la reducción del átomo de paladio al estado elemental.

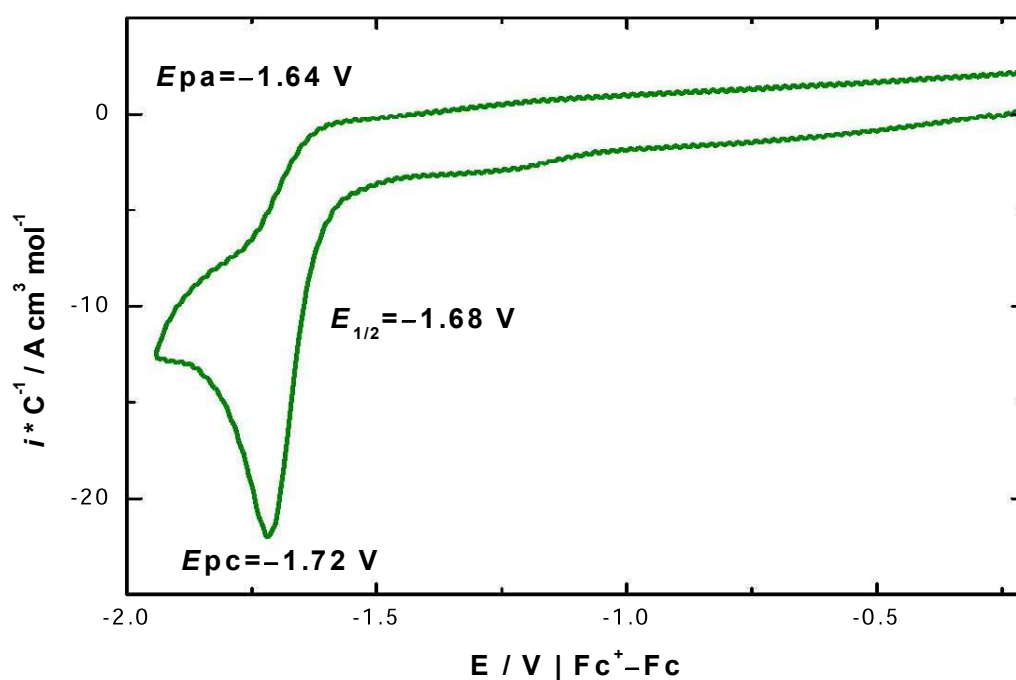


Figura III.9. Voltamperograma de **7**.

III.3 CONCLUSIONES

1. Al evaluar la reactividad de los complejos **5** y **6** frente a sistemas alquínlicos, se obtuvieron tres nuevos complejos paladio-alquínilo **7**, **9** y **13** por medio de una reacción de trasmetalación con la formación de un nuevo enlace σ Pd-C, los cuales fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas usuales, confirmando el arreglo estructural de uno de ellos por medio de difracción de rayos X (complejo **7**).
2. Los compuestos **7**, **9** y **13** no llevan a cabo la reacción de eliminación reductiva que conduciría a la formación de nuevos sistemas orgánicos derivados de α -difenilhidrazonocetenditioacetales.
3. En acuerdo a lo informado en la literatura, la presencia de grupos electrodonadores, el efecto estérico pequeño y el ángulo de mordida S-Pd-N ($\approx 90^\circ$) alrededor del átomo de paladio en los complejos **7**, **9** y **13**, son factores que explican su baja reactividad hacia la reacción de eliminación reductiva.
4. Al comparar los resultados de voltamperometría cíclica de **15** (que si experimenta la eliminación reductiva), con los de **5** y **7** (que no la experimentan), se puede explicar la baja reactividad de los mismos hacia la reacción de eliminación reductiva.

CAPÍTULO IV

EMPLEO DE LOS SISTEMAS ORTOPALADADOS EN LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

IV.1 ANTECEDENTES

El fácil manejo del polietileno, junto con su reducido costo de producción, baja densidad y excelente equilibrio en sus propiedades físicas, hacen que éste pueda ser utilizado en numerosas aplicaciones.⁹⁰ De los polietilenos que se utilizan comercialmente se conocen los polietilenos de alta densidad (PEAD), de baja densidad (PEBD) y lineal de baja densidad (PELBD). Estos polímeros suelen o pueden obtenerse a través de reacciones de polimerización vía catálisis empleando complejos metalocénicos o catalizadores de Ziegler-Natta y las propiedades de los polímeros estarán muy ligadas a la estructura del catalizador.⁹¹

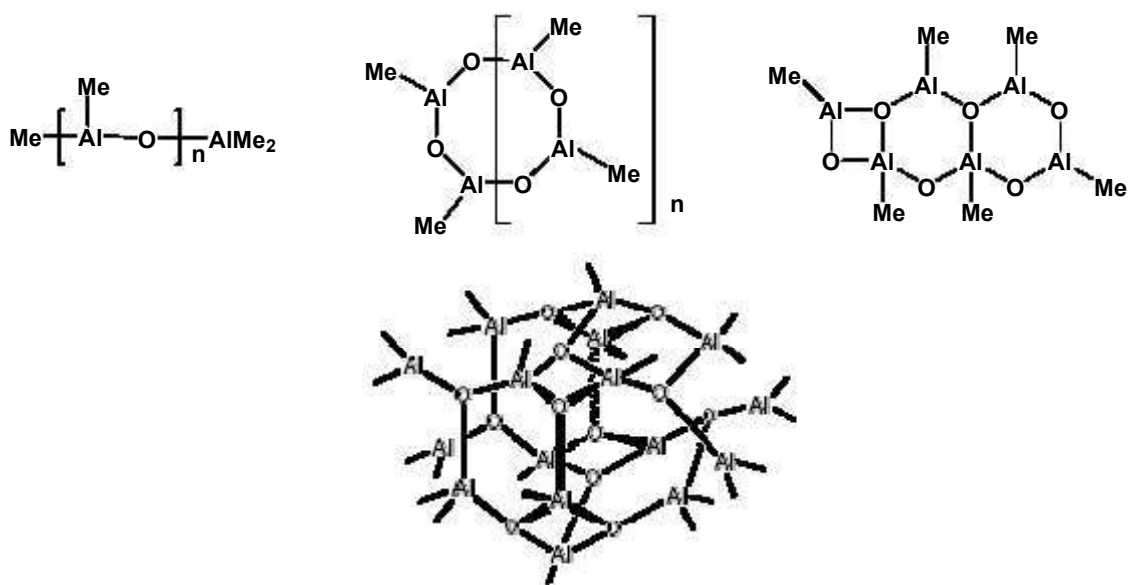
En su generalidad, los catalizadores empleados para este tipo de transformaciones no son capaces de llevar a cabo la reacción de polimerización por si solos, por lo que necesitan de un activador o co-catalizador el cual propicia la formación de una especie activa. Algunos de los co-catalizadores más empleados son compuestos a base de aluminio tales como $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ o derivados clorados como el Et_2AlCl , fluoralanos, $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$, metilaluminoxano (MAO), entre otros.⁹² Este último es uno de los co-catalizadores actualmente de mayor empleo en la polimerización de olefinas.

⁹⁰ a) Kissen, Y. V. Olefin Polymer-Polyethylene. *In Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology*; 4th, Wiley-Interscience, New York, **1996**, Vol. 17, p 702. b) Levowitz, Yo. L. *Enciclopedia Moderna de los Plásticos*. McGraw, New York, **1999**, Vol. 75, pp B3-B6

⁹¹ Quijada, R.; Dupont, J.; Larceda, M.; Scippioni, R.; Barrera Galland, G. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3991.

⁹² Yuo-Xian, Chen, E.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

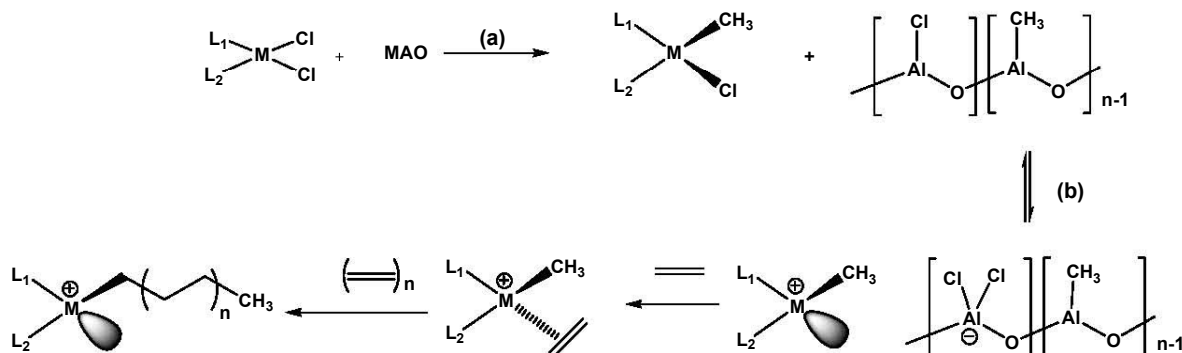
El MAO es un compuesto cuya estructura no se conoce completamente pero se postula como una mezcla de oligómeros lineales y cíclicos de tipo $[Al(Me)O]_n$, (Esquema IV.1) que además puede presentar estructuras bidimensionales o tridimensionales, siendo estas últimas las más estables energéticamente.⁹³



Esquema IV.1

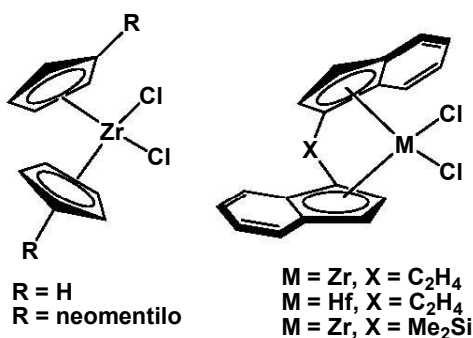
Este co-catalizador tiene dos funciones principales en la reacción de polimerización que consisten en: (a) alquilar el precursor catalítico formando la especie activa y (b) estabilizar el centro catiónico en una interacción de tipo par iónico (Esquema IV.2). Además, el metilaluminoxano llega a remover impurezas y evitar la desactivación del catalizador.

⁹³ Kamisky, W.; Kulper, K.; Brintzinger, H.; Wild, F. R. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.



Esquema IV.2

Los catalizadores metalocénicos⁹⁴ (Esquema IV.3) muestran solo un tipo de sitio activo (a diferencia de los catalizadores Ziegler-Natta), lo cual produce polímeros con una distribución estrecha de peso molecular (polidispersidad de 2), adicionalmente cuando los complejos metalocénicos son tratados con MAO, su actividad catalítica se ve aumentada en un intervalo entre 60900-111900 kg polímero/[mol metaloceno x h x concentración de metaloceno] con la obtención de polímeros de alto peso molecular alrededor de $620-1000 \times 10^3$ g/mol, otorgándole al polímero obtenido, alta fortaleza ténsil y una buena resistencia al impacto.⁹⁵



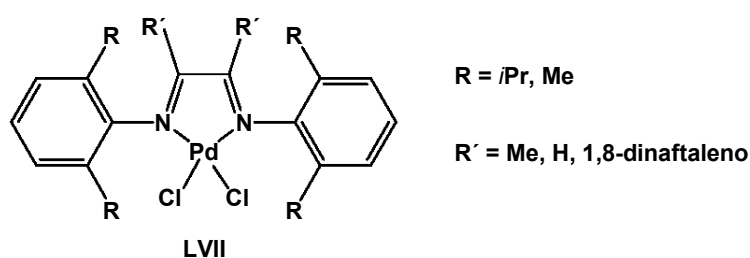
Esquema IV.3

⁹⁴ Kaminsky, W.; Laban, A. *Appl. Catal. A.* **2001**, 222, 47.

⁹⁵ Kontou, E.; Niaounakis, M.; Spathis, G. *Europ. Polym. J.* **2002**, 238, 2477.

Por otro lado, durante la primera mitad de los 90's, se produjo un gran interés en desarrollar una nueva generación de catalizadores "no-metalocénicos", en parte para relajar la creciente demanda en sistemas organometálicos del grupo 4, derivados del ciclopentadienilo y también para ocupar el potencial de otros metales para la polimerización de olefinas tanto en la *homo* como en la copolimerización.⁹⁶

En este contexto, el área de la polimerización de etileno utilizando catalizadores de Ni y Pd, ha sido estudiada por Brookhart⁹⁷ quien desarrolló una nueva familia de complejos de los metales antes mencionados, derivados de ligantes α -diiminas (LVII) (Esquema IV.4).



Esquema IV.4

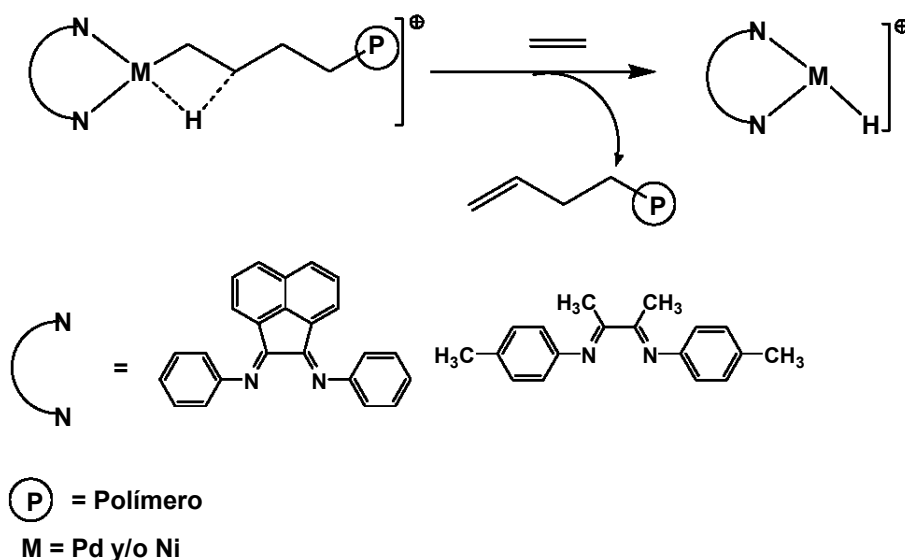
Tres son las características importantes que poseen este tipo de complejos para llevar a cabo reacciones de polimerización: i) la alta electrofilia del cation en el centro metálico; ii) el uso de ligantes α -diiminas altamente impedidas; y iii) el uso de contraiones no coordinantes. La electrofiliidad del centro metálico en el complejo resulta en una rápida inserción de la olefina. El uso de ligantes voluminosos favorece la inserción sobre la transferencia de cadena. Por último el uso de contraiones provee un sitio de coordinación accesible para la incorporación de la olefina.

⁹⁶ Gibson, V.C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.

⁹⁷ Ittel, S.D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

Brookhart, encontró que la actividad catalítica del sistema se ve incrementada con la disminución de la temperatura y con el aumento de la presión de etileno obteniendo un incremento lineal del peso molecular promedio en número (M_n) y un nuevo tipo de polietileno con un número de ramificaciones alto (100 ramificaciones por 1000 átomo de carbono).

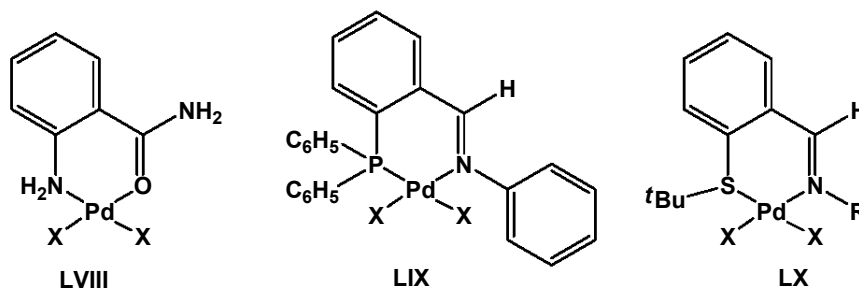
Conjuntamente, observó que las propiedades estéricas y electrónicas de las α -diiminas son importantes en la actividad catalítica de estos sistemas, la presencia de sustituyentes voluminosos en el átomo de nitrógeno, por ejemplo, le brinda al centro metálico protección estérica disminuyendo las reacciones de β eliminación lo que permite una mejor inserción del etileno lo que origina una polidispersidad baja casi de 1.05 (esquema IV.5).⁹⁸



Esquema IV.5⁹⁸

⁹⁸ Svejda, S.A.; Brookhart, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 65.

Además de los complejos de Ni y Pd utilizando α -diiminas, existen otros estudios con ligantes bidentados tales como [N,O] (LVIII), [P,N] (LIX) ó [N,S] (LX) (esquema IV. 6).^{96,29} Los compuestos antes mencionados producen polietileno con actividades altas y pesos moleculares elevados, encontrando además que al reducir el tamaño de los sustituyentes en la arilfosfina del complejo (LIX) la actividad y peso molecular del polímero se ven disminuidos. Sin embargo, es importante comentar que el empleo de catalizadores derivados de ligantes [N,S] es escaso y existen pocos ejemplos en la literatura sobre su uso en reacciones de polimerización.⁹⁷



Esquema IV.6

Es necesario mencionar que, con vistas a comparar el desempeño de cada catalizador con otros sistemas catalíticos, se ha creado una "escala" referente a la actividad catalítica, la cual se muestra en la tabla IV.1.

Para el caso donde se usan monómeros gaseosos ésta se expresa en g de polímero/ [(mmol de catalizador) x h x bar] ó Kg de polímero/[(mol de catalizador) x h x bar], aunque se aclara que las condiciones óptimas difieren marcadamente de sistema en sistema.⁹⁹

⁹⁹ Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Wass, D.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.

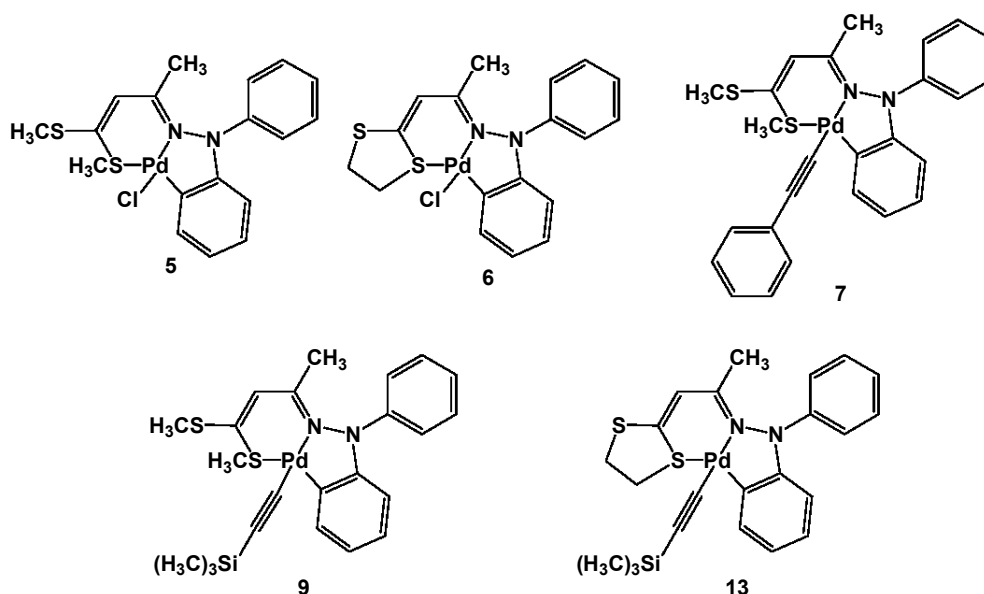
Tabla IV.1.- Desempeño de los catalizadores según su actividad catalítica.

Clasificación	Actividad Catalítica {g de polímero /[(mmol de catalizador) h bar]}
Muy baja	< 1
Baja	1-10
Moderada	10-100
Alta	100-1000
Muy alta	>1000

Debido a la similitud que poseen los sistemas ortopaladados sintetizados en este trabajo con los sistemas a base de Ni y Pd mencionados previamente y conociendo que el empleo de complejos ciclopaladados derivados de ligantes tridentados como catalizadores en la polimerización de etileno no ha sido estudiada; *este capítulo tiene como objetivo presentar los resultados obtenidos de la actividad catalítica en la polimerización de etileno de los sistemas ortopaladados derivados de difenilhidrazonas, evaluando la dependencia de la temperatura en la reacción de polimerización.*

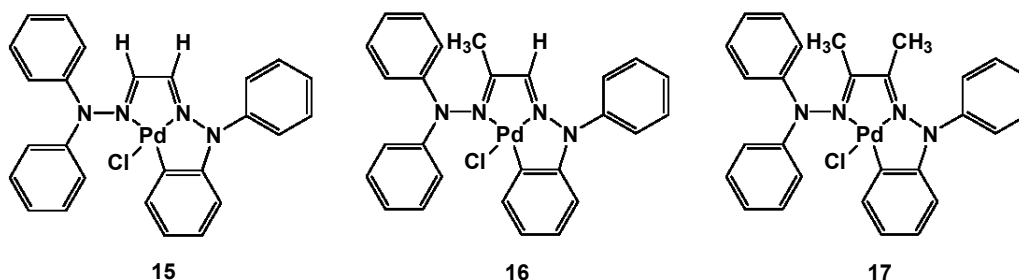
IV.2 RESULTADOS

Con la finalidad de estudiar nuevos catalizadores que sean activos para la obtención de polietileno, se llevó a cabo un estudio que involucra el ensayo catalítico de los complejos sintetizados en este trabajo (Esquema IV.7).



Esquema IV.7

Adicionalmente, se incluyen los estudios con tres complejos ortopaladados derivados de *bis*(difenilhidrazonas) **15**, **16** y **17** (Esquema IV.8) sintetizados anteriormente por nuestro grupo de trabajo, los cuales poseen una estructura similar con sistemas a base de paladio tipo Brookhart.



Esquema IV.8

Es importante aclarar que aunque es posible comparar las actividades catalíticas alcanzadas, guiándose por la tabla IV.1, se debe tener en cuenta que las condiciones para una polimerización no son similares y dependen de muchos parámetros de reacción y del tipo de catalizador utilizado, de tal forma que para lograr las condiciones óptimas de polimerización se debería efectuar un estudio más detallado, el cual no es objetivo de esta tesis.

Se conoce que la temperatura en las reacciones de polimerización es un parámetro cinético muy importante, basados en este contexto y con el propósito de evaluar la dependencia de este parámetro sobre la reacción de polimerización de etileno, los complejos ortopaladados fueron previamente activados con metilaluminoxano (MAO) como co-catalizador.

Para encontrar las mejores condiciones de reacción en cuanto a la relación co-catalizador/ortopaladadociclo [MAO/Pd], se llevó a cabo un ensayo utilizando dos de los sistemas ciclopaladados, empleando relaciones MAO/Pd = 2000, 4000 y 6000, tomando como base que en la literatura se emplean relaciones o razones de 1000 a 6000,¹⁰⁰ por este motivo decidimos realizar los ensayos en múltiplos de 2; además se eligieron los sistemas **5** y **15** utilizando como criterio los excelentes resultados sobre su síntesis.

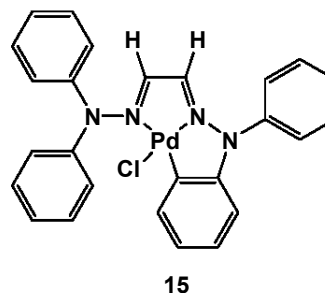
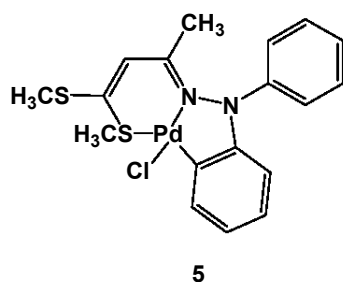
La tabla IV.2 muestra los resultados obtenidos sobre la polimerización de etileno, empleando los sistemas **5** y **15**.

¹⁰⁰ a) Cloete, J.; Mapolie, S.F. *J. Mol. Catal. A.* **2005**, *243*, 221. b) Mohlala, M.S.; Guzei, I.A.; Darkwa, J.; Mapolie, S.F. *J. Mol. Catal. A.* **2005**, *241*, 93. Referencias ahí citadas.

Tabla IV.2. Resultados de la polimerización de etileno con catalizadores 5 y 15

Catalizador	MAO/ Pd	Masa de polímero. [g]	Actividad*	P.M x10 ³	P.M/Mn
5	2000	0.92	64	101	2.0
	4000	2.31	161	98	2.0
	6000	1.52	106	99	2.1
15	2000	0.97	66	134	1.9
	4000	1.88	131	101	2.2
	6000	1.68	120	103	2.1

Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, T = 60°C,* g de polímero/ [(mmol de cat) x h x bar]



Al examinar la relación MAO/Pd en la polimerización de etileno variando la relación de 2000 a 6000 y bajo las condiciones descritas en la tabla, se observa un incremento en la actividad catalítica con el aumento de la relación [MAO/Pd], obteniéndose actividades altas con una relación [MAO/Pd] = 4000 y a partir de ahí la actividad disminuye con el incremento de la relación. Cabe mencionar que se efectuó un blanco en ausencia del co-catalizador y otro empleando solamente el co-catalizador bajo las mismas condiciones de reacción y en ambos experimentos la polimerización no se lleva a cabo.

El resultado antes mencionado se tomó como base para evaluar la influencia de la temperatura de polimerización sobre la actividad catalítica de los sistemas ortopaladados.

Al estudiar los sistemas **5, 6, 7, 9 y 13** empleando la relación [MAO/Pd] = 4000 presentaron actividades que van de moderadas a altas (tabla IV.1). Cabe mencionar que de la misma forma que para **5 y 15** se efectuó una prueba en blanco para los complejos restantes y la polimerización no se lleva a cabo.

La tabla IV.3 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de polimerización, así como el peso molecular y distribución de peso molecular de los polímeros sintetizados.

Tabla IV.3.- Resultados de la polimerización de etileno con catalizadores **5, 6, 7, 9 y 13**.

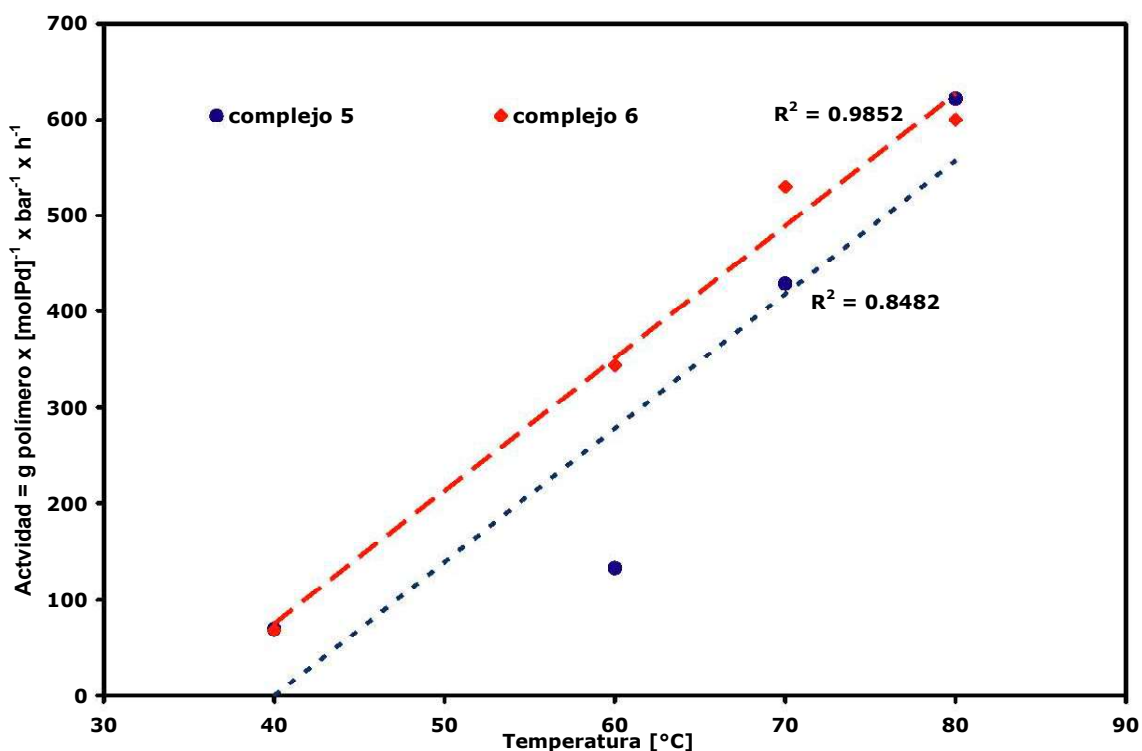
Catalizador	T reacción (°C)	Actividad*	P.M(x 10 ³)	P.M/Mn
5	40	70	23	0.7
	60	133	167	2.4
	70	429	153	1.8
	80	622	70	1.7
6	40	69	57	1.36
	60	344	92	1.7
	70	530	94	1.8
	80	600	90	1.9
7	40	67	46	1.2
	60	138	175	2.5
	70	211	138	1.7
	80	654	92	1.8
9	40	70	37	1.0
	60	138	127	1.9
	70	384	144	1.6
	80	385	76	1.7
13	40	140	26	0.8
	60	122	151	2.5
	70	396	73	1.6
	80	348	78	1.6

Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm. * g de polímero/[(mmol de cat) x h x bar]

Si bien es cierto que un aumento en la temperatura de polimerización refleja un incremento en la actividad catalítica, analizando los sistemas **5** y **6**, que son los compuestos que tienen al átomo de cloro unido al centro metálico, se observa lo siguiente:

La *Gráfica IV.1*, muestra que la actividad catalítica del sistema **6** presenta una buena tendencia lineal con respecto a la temperatura de polimerización, mientras que para el compuesto **5** no ocurre así, observándose sólo el incremento de la actividad catalítica con el aumento de la temperatura.

Gráfica IV.1. Dependencia de actividad catalítica con respecto a la temperatura de polimerización para los sistemas **5** y **6**.

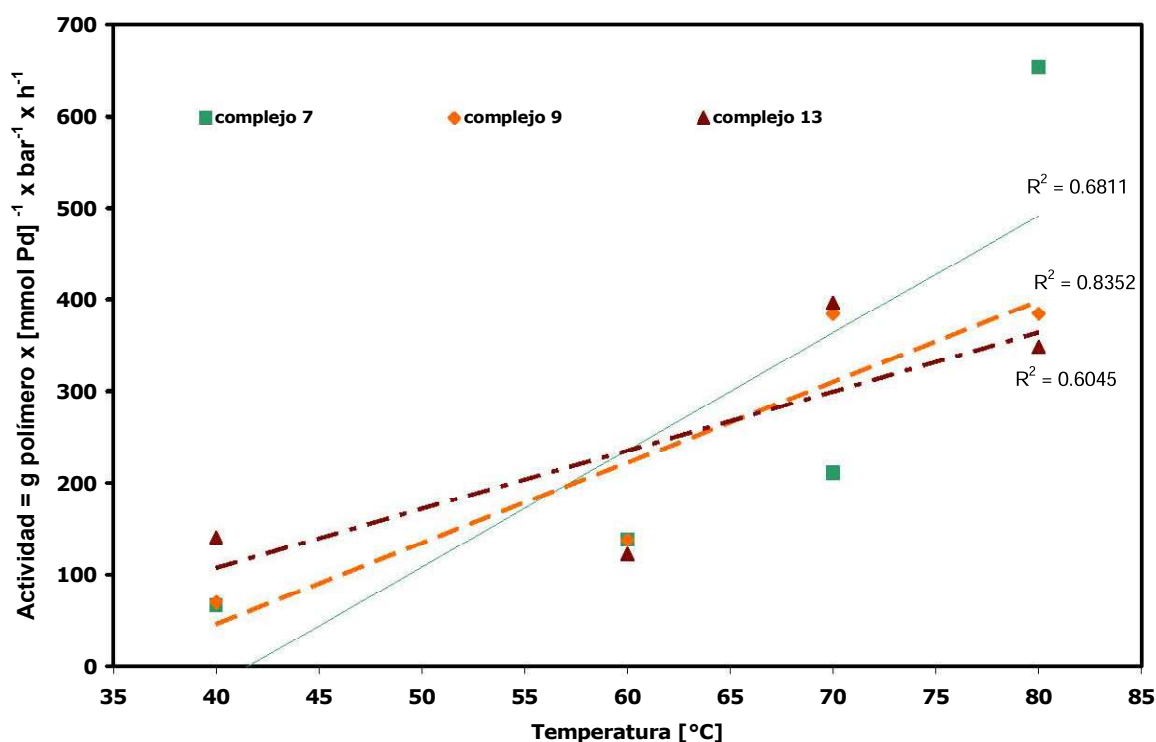


Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm.

El resto de los complejos no siguen esta tendencia pues inclusive se observa una disminución en la actividad para los sistemas **9** y **13** a temperatura de 80°C (Gráfica IV.2).

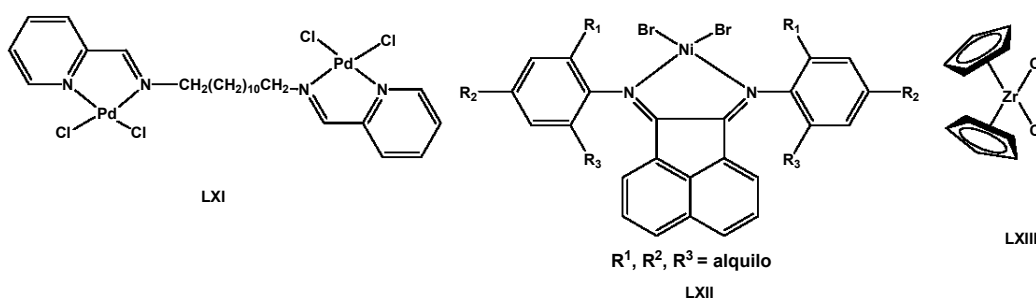
Sin embargo, los resultados obtenidos con estos sistemas llegan ser interesantes ya que en un principio se pensó que los complejos no actuarían como catalizadores en la polimerización de etileno, debido a que el fragmento acetilénico, contrariamente a los átomos de cloro no es un buen grupo saliente, lo cual dificultaría la activación con MAO, de estos sistemas.

Gráfica IV.2. Tendencia de la actividad catalítica con respecto a la temperatura de polimerización para los sistemas **7**, **9** y **13**.



Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al]/[Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm.

La disminución de la actividad al aumentar la temperatura, puede estar asociada con la descomposición del sistema catalítico. Efectos similares han sido previamente descritos con sistemas dinucleares de Pd (LXI), Ni(II) (LXII)¹⁰¹ y Zr (LXIII).¹⁰² (Esquema IV.9).



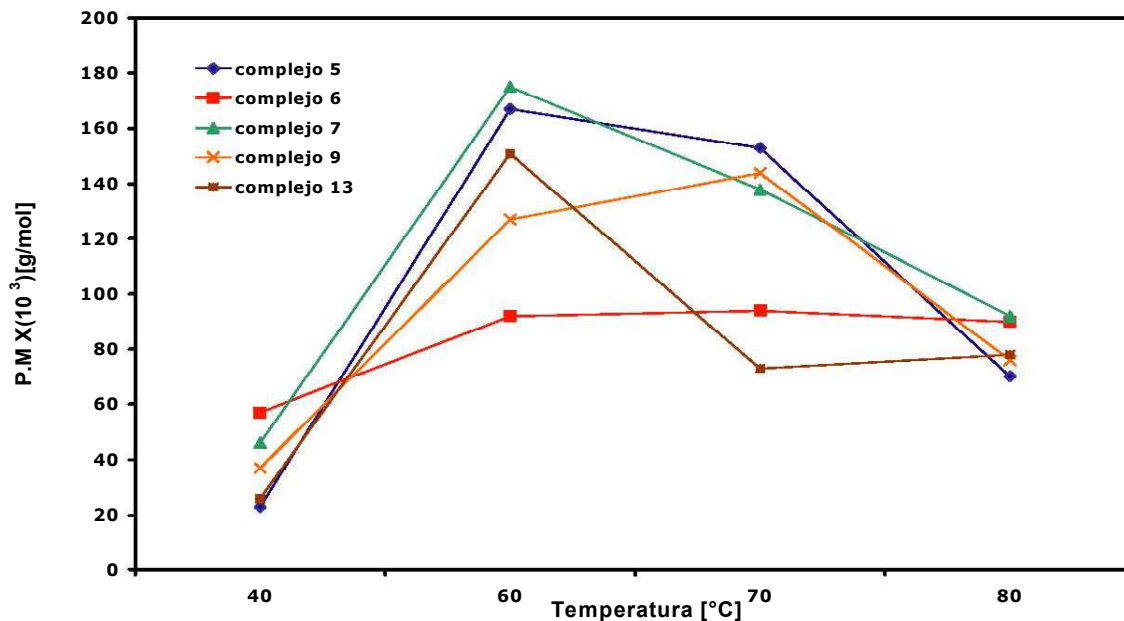
Esquema IV.9

Los pesos moleculares de los polietilenos obtenidos son bajos con respecto a los obtenidos con los sistemas metalocénicos y del tipo Brookhart, la variación con respecto a la temperatura de reacción se ilustra en la gráfica IV.3 la cual muestra que el peso molecular a 40°C es en promedio de 40×10^3 g/mol y se incrementa en un 60% a temperatura entre 60 y 70°C, alcanzando un P. M. aproximado de 100×10^3 g/mol; sin embargo al aumentar la temperatura a 80°C, el peso molecular del polietileno obtenido disminuye en un 20% con respecto al de las temperaturas antes mencionadas obteniéndose un P. M. de 80×10^3 g/mol aproximadamente y no muestran diferencias significativas en relación a la estructura del sistema catalítico (complejos **5**, **6**, **7**, **9** y **13**), es decir que el aumento o la disminución en el peso molecular del polímero obtenido no depende directamente de la estructura del complejo ortopaladado.

¹⁰¹ Maldanis, R.J.; Wood, J.S.; Chandrasekaran, A.; Raush, M.D.; Chien, J.C.W. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 158

¹⁰² do Coto, P.A.; Nele, M.; Coutinho, F.M.B. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1471.

Gráfica IV.3. Relación peso molecular temperatura, para los polímeros obtenidos con los complejos **5**, **6**, **7**, **9** y **13**.



Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm.

Las curvas de GPC (*Figura IV.1*) muestran que la distribución del peso molecular es unimodal con una polidispersidad menor a 2, lo que indica que sólo se genera un tipo de especie activa, lo cual concuerda con la estructura de un catalizador no-metalocénico.^{100a}

En cuanto a la relación estructura/actividad que guardan los sistemas catalíticos, se observa un comportamiento similar para los sistemas **5**, **6** y **7** lo que indica que la actividad de estos sistemas no depende de las características estructurales de los complejos ortopaladados. Mientras que para los sistemas **9** y **13** se aprecia una disminución de la actividad catalítica a temperaturas de 70 y 80 °C, este hecho podría deberse quizá a que el cocatalizador (MAO) puede llegar a reaccionar con el grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ lo que podría originar una desactivación del sistema ortopaladado hacia la polimerización de etileno.

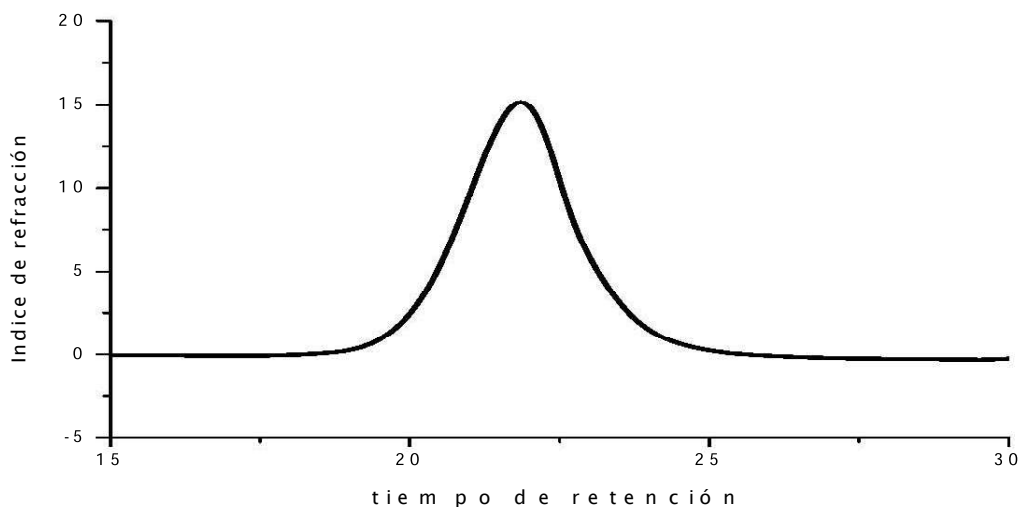
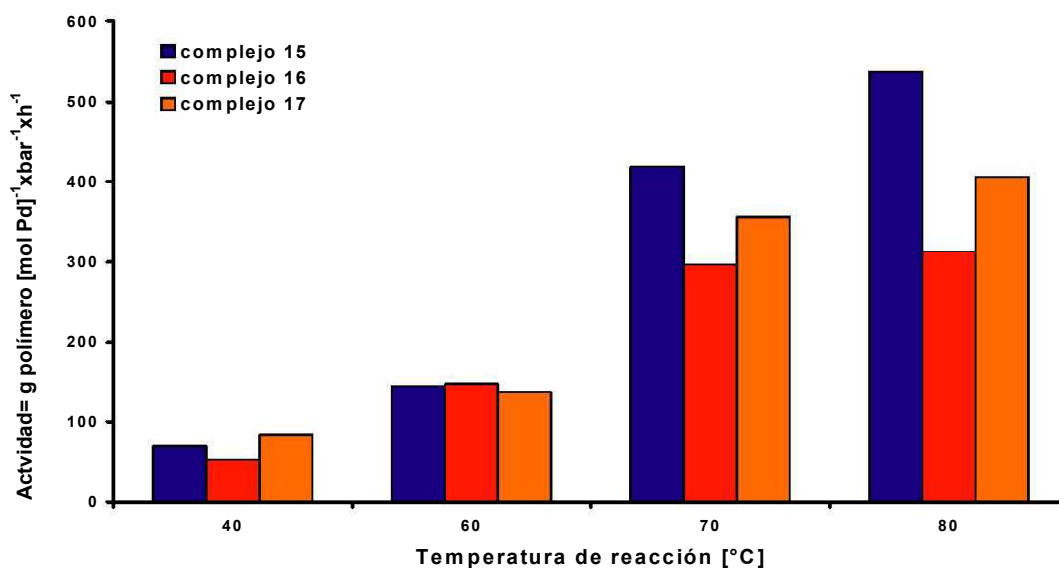


Figura IV.1. Curva de distribución [GPC] de los polietilenos obtenidos.

Por otra parte, la *Gráfica IV.4* muestra los resultados alcanzados para los sistemas MAO/Pd, empleando los compuestos **15**, **16** y **17**, observándose que la actividad catalítica se ve incrementada al aumentar la temperatura de polimerización.

Gráfica IV.4. Influencia de la temperatura en la actividad catalítica sobre la polimerización de etileno empleando los complejos **15**, **16** y **17**.

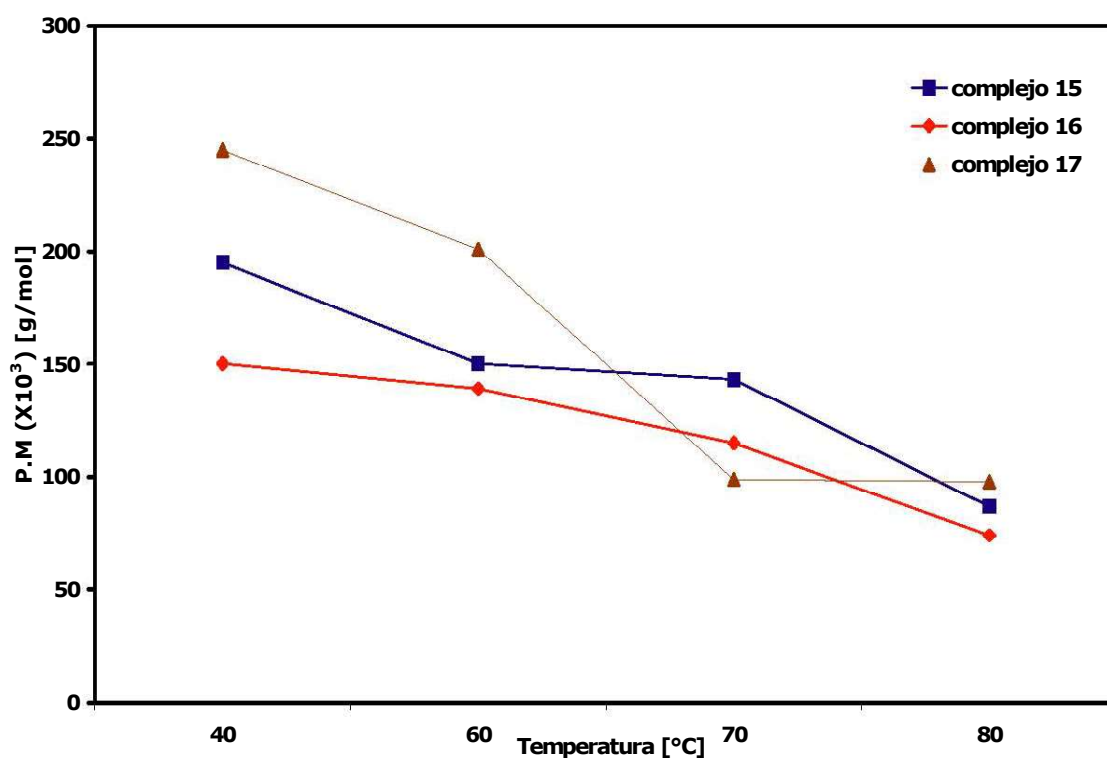


Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm.

La actividad catalítica de los sistemas **15**, **16** y **17** es mayor a 100 {(g de polímero)/[(mmol Pd) x bar x h]}, lo que se considera como una actividad alta (tabla IV.1)⁹⁹ obteniéndose los mejores resultados con el complejo **15**.

En cuanto el peso molecular del polímero obtenido la *Gráfica IV.5* muestra una fuerte dependencia con la temperatura de reacción; a temperaturas altas se observa una disminución en el peso molecular del polietileno sintetizado, obteniéndose mejores resultados con el complejo **17**.

Gráfica IV.5. Relación peso molecular temperatura, para los polímeros obtenidos con los complejos **15**, **16** y **17**.



Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al]/[Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm.

Se conoce que el aumento de la temperatura de polimerización favorece las reacciones de terminación por transferencia de cadena,¹⁰³ puesto que la constante de transferencia ($k_{\text{transferencia}}$) se hace mayor que la de propagación ($k_{\text{propagación}}$). Esto provoca que las cadenas del polímero sean cortas y por lo tanto su peso molecular es pequeño; además, se conoce que a temperaturas altas hay un decremento en la concentración de etileno y una descomposición de la especie activa, lo cual se ha visto reflejado en otros sistemas previamente estudiados.¹⁰⁴

En general, los sistemas ortopaladados **15**, **16** y **17** producen polímeros con pesos moleculares altos a temperatura de 40°C, mientras que a temperatura de 80°C se obtienen polímeros de bajo peso molecular.

La distribución del peso molecular es aproximadamente ≤ 2 , lo que nos indica que el tamaño de las cadenas es parcialmente uniforme; además, es indicativo de que el sistema MAO/Pd se comporta como un sistema catalítico de un sólo sitio (single-site), característico para sistemas similares a los complejos ortopaladados aquí empleados.¹⁰⁵

La caracterización de los polietilenos obtenidos se realizó utilizando calorimetría diferencial de barrido DSC y espectrofometría de infrarrojo.

El espectro de IR (*Figura IV.2*) muestra bandas características de un polietileno lineal, observándose bandas alrededor de 2930 y 2845 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de estiramientos C-H de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, en 1460 cm^{-1} y los 720 cm^{-1} aparecen las bandas características para el grupo $-\text{CH}_2$ y de las cadenas $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ con $n > 4$, respectivamente.

¹⁰³ Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Oñate, E.; Killian, C.M.; Johnson, L.K.; White, M.S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.

¹⁰⁴ a) Chen, R.; Mapolie, S.F. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, *193*, 33. b) Chen, R.; Bacsa, J.; Mapolie, S.F. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2855.

¹⁰⁵ Johnson, L.K.; Killan, C.C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.

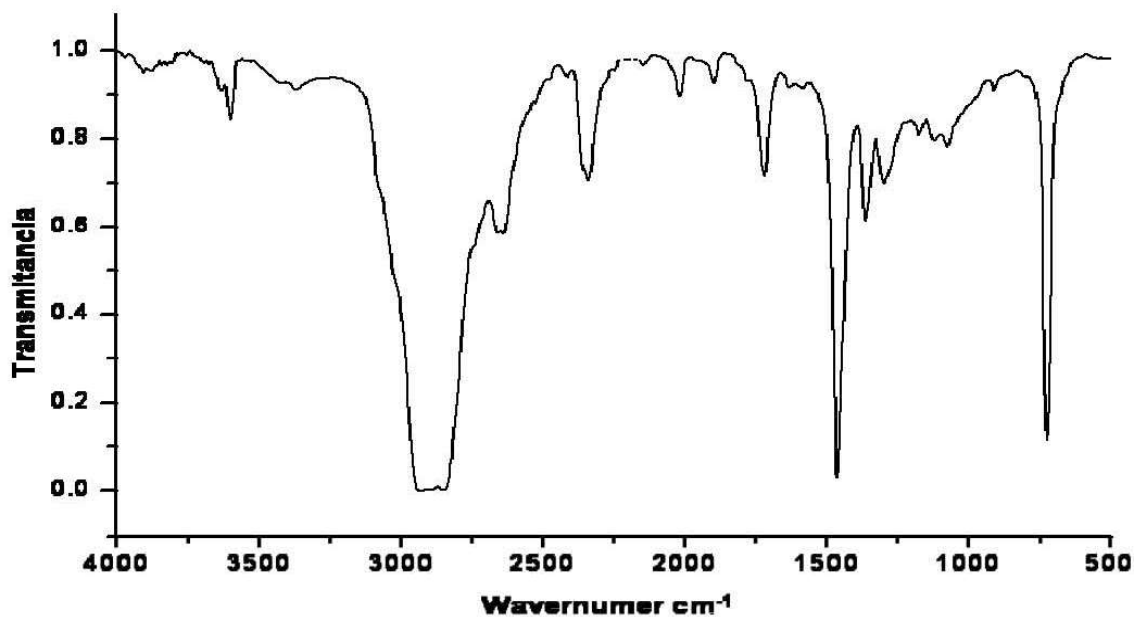


Figura IV.2. Espectro de IR (película) del polietileno obtenido con el catalizador 6.

Los valores de las temperaturas de fusión entre 135-138 °C corroboran^{100,104} que los polímeros sintetizados con cada uno de los catalizadores son polietilenos lineales de alta densidad lineales. Esto se evidencia en el termograma representativo de la figura IV.3.

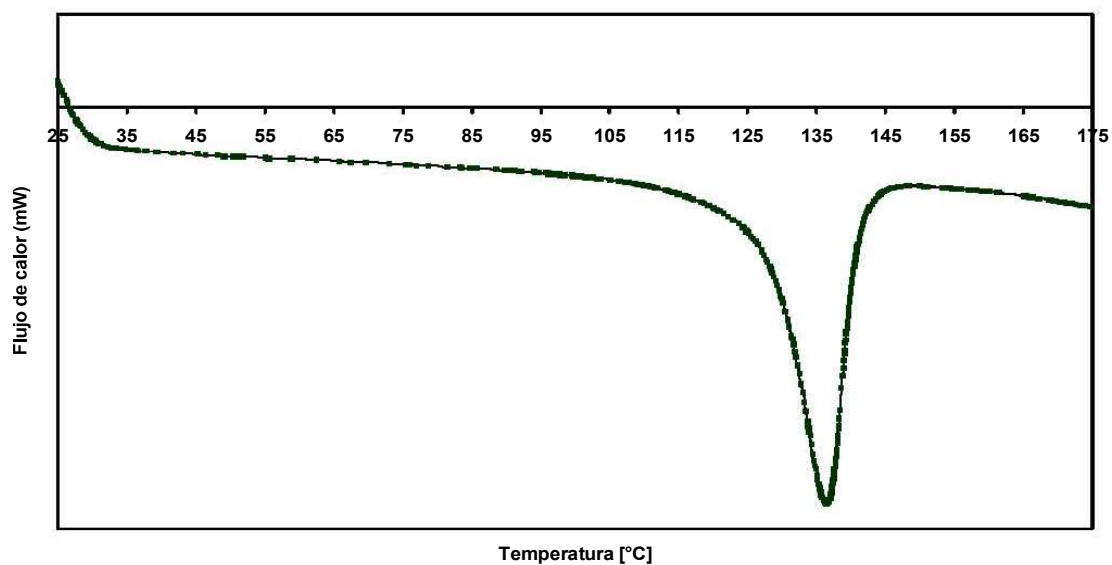
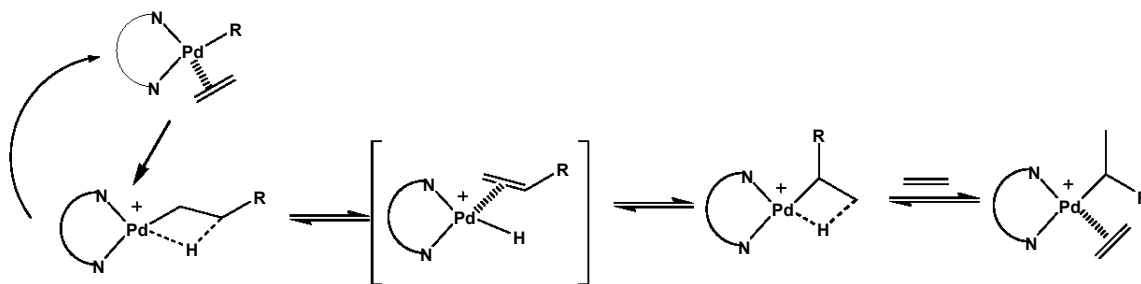


Figura IV.3. Termograma (DSC) del polietileno obtenido con el catalizador 6.

Es conocido que catalizadores de paladio se caracterizan por generar polietilenos con altos pesos moleculares y elevado grado de ramificación, por lo cual es importante marcar la diferencia estructural de éstos con los complejos aquí estudiados.

Los sistemas del tipo Brookhart poseen regularmente dos grupos cloro, lo que facilita su activación con MAO, además de poseer grupos voluminosos que infieren mejores resultados en ensayos de polimerización. En nuestro caso se obtienen polímeros de peso molecular bajo con respecto a los catalizadores tipo Brookhart, lo cual podría deberse al hecho de la ausencia de un segundo grupo saliente y la falta de grupos voluminosos en la estructura del ligante.

Cabe mencionar que estos resultados se mantuvieron incluso cuando se aumentó la temperatura, lo que se puede explicar debido a que se producen reacciones de β eliminación que involucran complejos etileno-Pd-alkilo primarios¹⁰⁶ (Esquema IV.10).

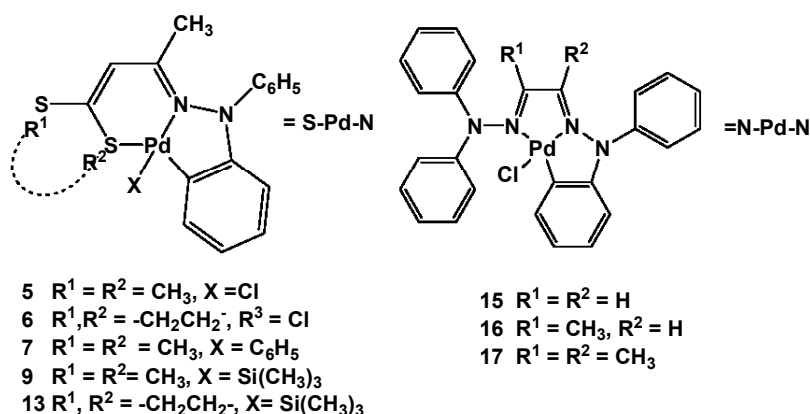


Esquema IV. 10

Además algunos autores han sugerido que intermediarios catalíticos formados a partir de precursores con baja voluminosidad alrededor del centro metálico pueden ser desactivados a través de la reacción de éste con un exceso de co-catalizador.

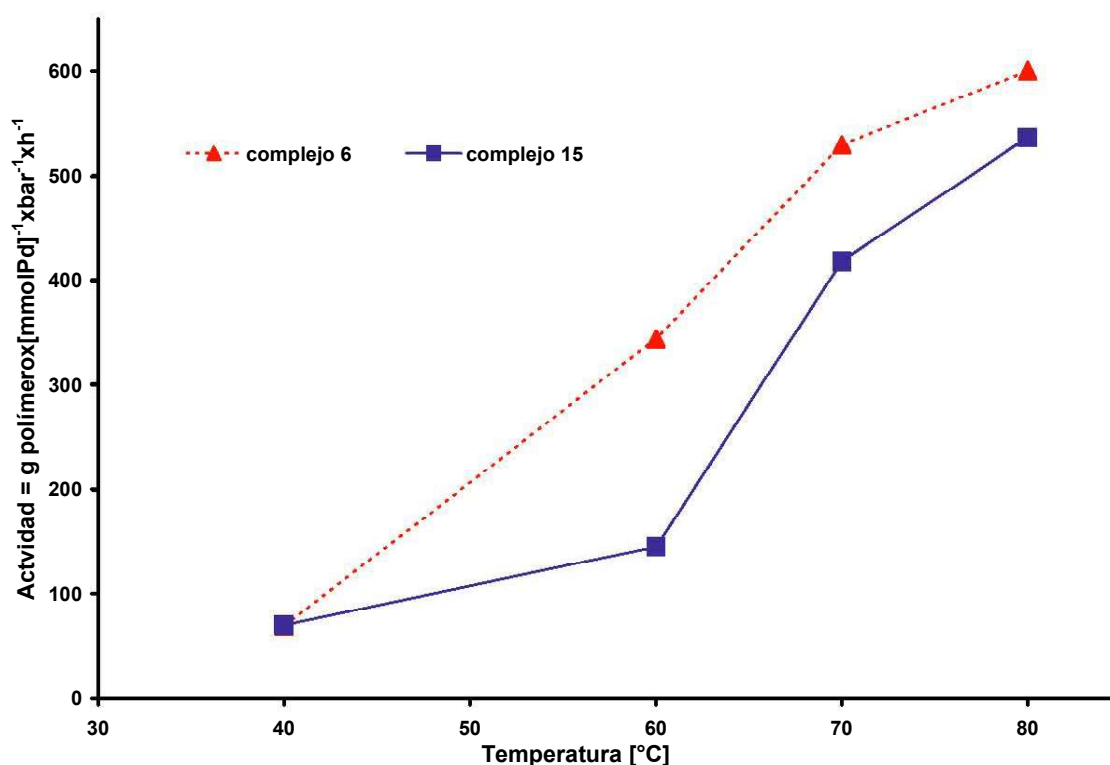
¹⁰⁶ Shul, L. H.; Tempel, D. J.; Brookhart, M. J. *Am. Chem. Chem.* **2001**, *123*, 11539.

Por otro parte, al realizar una comparación de los sistemas estudiados eligiendo dos de los compuestos donde se obtuvieron los mejores resultados, podemos establecer que si bien es cierto no se observa una diferencia marcada entre los sistemas N-Pd-N y S-Pd-N (Esquema IV.11) en cuanto a su actividad como se ilustra en la grafica IV.6 (se toman como ejemplo a **6** y **15** por ser los sistemas con los mejores resultados), el sistema N-Pd-N podría tener una mayor demanda estérica en comparación al sistema S-Pd-N, además el átomo de nitrógeno es más electronegativo que el átomo de azufre, esto hace que el centro metálico en dicho sistema sea más electrofílico. Por lo tanto y de acuerdo con lo informado por Brookhart,^{97,98,99,103} el sistema N-Pd-N tendría un mejor comportamiento catalítico obteniendo polímeros con mayor peso molecular a temperaturas bajas (*Grafica IV.7*) en comparación al sistema S-Pd-N.



Esquema IV.11

Grafica IV.6. Comparación de la actividad catalítica de los sistemas ortopaladados 6 y 15.



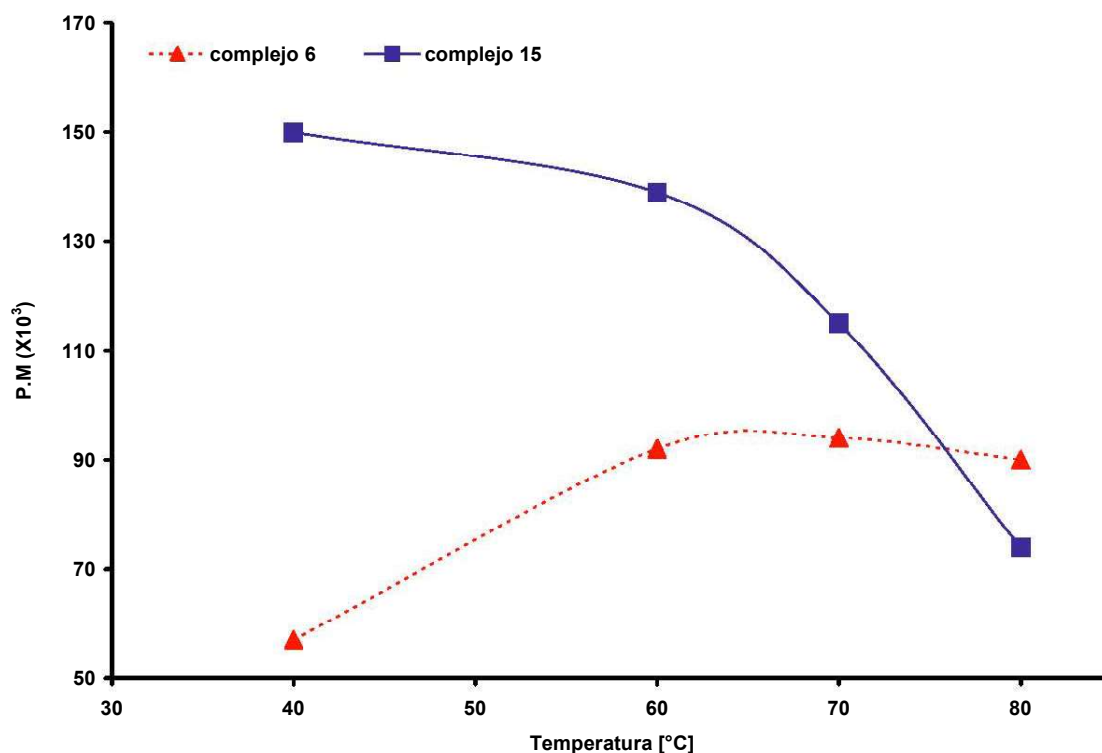
Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm. T = 70°C

Adicionalmente, se conoce que sistemas catalíticos de paladio (II) derivados de α -diiminas,^{97,99} que poseen una fuerte demanda estérica, proporcionan excelentes resultados en la reacción de polimerización de etileno a temperaturas bajas. Lo cual no se ve reflejado en los sistemas ortopaladados aquí estudiados, en ambos casos (N-Pd-N y S-Pd-N) se observa un aumento en la actividad catalítica al incrementar la temperatura de polimerización.

No obstante las diferencias marcadas entre los sistemas aquí estudiados y los descritos en la literatura. Los resultados alcanzados, exponen el primer ejemplo de sistemas ortopaladados derivados de ligantes tridentados [C,N,S] activados con MAO en la polimerización. Además, si bien que los polímeros obtenidos en este trabajo son de menor peso molecular que los alcanzados con lo

catalizadores del tipo Brookhart, en nuestro caso se debe resaltar la obtención de polímeros lineales, lo cual llega a conferirle características particulares al polímero.

Grafica IV.7. Pesos moleculares para los sistemas ortopaladados **6** y **15**.



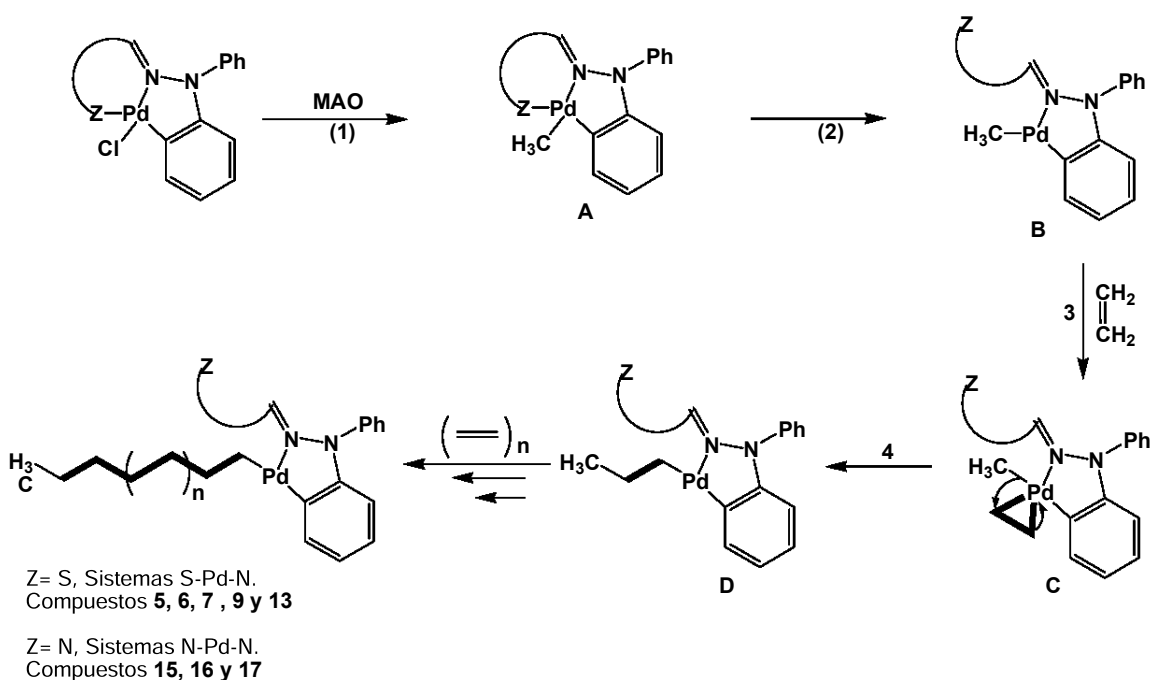
Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, Ω = 1000 rpm. T = 70°C

Como ya se indicó anteriormente, se conoce que la mayoría de los catalizadores que se emplean en la polimerización de olefinas requieren de un co-catalizador para generar una especie activa, ésta corresponde a un complejo coordinativamente insaturado a través del cual se efectúa el proceso de inserción y propagación en la reacción de polimerización por coordinación.

Basados en evidencias de estudios previos en donde los complejos son activados con MAO para la polimerización de etileno, se propone un probable

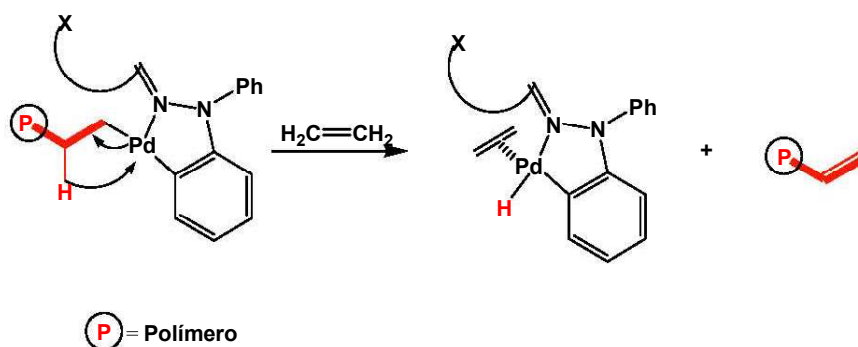
mecanismo para la activación de los compuestos ortopaladados estudiados aquí, (Esquema IV.12).

El paso (1) muestra una metilación del complejo ortopaladado mediante una reacción de sustitución nucleofílica de un grupo metilo por un grupo cloro, para generar la especie **A**; en el paso (2) el intermediario **A** experimenta la ruptura del enlace Z-Pd, formando de esta manera una especie coordinativamente insaturada (intermediario **B**); en el paso (3) se presenta la coordinación del etileno lo que origina al intermediario **C**. Esta última sufre una reacción de carbometalación generando una nueva especie coordinativamente insaturada (paso 4) especie **D**, activando de esta forma el proceso de propagación de cadena.



Esquema IV.12

Para la terminación de la cadena, se propone una alternativa basada en la literatura¹⁰⁷ que consiste en la transferencia de hidrógenos β del polímero hacia el metal, seguida por un desplazamiento asociativo de la cadena polimérica por el monómero (Esquema IV.13).



Esquema IV.13

IV.3 CONCLUSIONES

1. La actividad catalítica del sistema [MAO/Pd] en la polimerización de etileno fue de moderada a alta obteniéndose un polietileno lineal de alta densidad.
2. El incremento en la temperatura de reacción en la polimerización de etileno, refleja un incremento en la actividad catalítica del sistema [MAO/ortopaladaciclo].
3. El sistema [MAO/ortopaladaciclo] se comporta como un sistema catalítico de un sólo sitio (single-site).
4. Se informa el primer ejemplo de un sistema ortopaladado derivado de ligantes tridentados, activados con MAO en la reacción de polimerización de etileno.

¹⁰⁷ Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 80

CAPÍTULO V

EMPLEO DE LOS SISTEMAS ORTOPALADADOS EN LA COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO/10-undecen-1-ol

V.1 ANTECEDENTES

Es conocido que las aplicaciones de las poliolefinas, muy a pesar de su creciente auge, se ven limitadas por la ausencia de funcionalidades en su estructura, es por eso que a través de la introducción de grupos funcionales en la cadena de estas poliolefinas se logra mejorar las características físicas, mecánicas, reológicas, etc., de estas moléculas poliméricas. Una de las formas más directas que se conocen para realizar ésto, consiste en la reacción de copolimerización entre monómeros olefínicos y comonómeros funcionalizados.

A fin de disminuir la desactivación de la especie catalítica, en el proceso de la copolimerización, se debe tener en cuenta,¹⁰⁸ (i) la utilización de comonómeros con grupos espaciadores alifáticos entre el doble enlace y el heteroátomo, (ii) la protección del grupo funcional por reacción de complejación con un ácido de Lewis, (iii) el aumento del impedimento estérico alrededor del grupo funcional y la disminución de su carácter electrodonador al enlazarlo a átomos electroaceptores y (iv) escoger estructuras de catalizadores que limiten la interacción de los grupos funcionales de los monómeros con los centros activos.

La reactividad de muchos grupos funcionales polares hacia la catálisis con metales de transición requiere el empleo de una estrategia de protección y desprotección. Los compuestos que comúnmente son empleados para esta estrategia poseen átomos de aluminio, boro y/o silicio, ofreciendo mejores ventajas los derivados de aluminio. Entre los grupos polares más estudiados en

¹⁰⁸ Boffa, L.S.; Novak, B.M. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1479

reacciones de copolimerización de etileno con α -olefinas se encuentran los alcoholes, ácidos y ésteres.

En este contexto, se ha informado sobre sistemas catalíticos que son capaces de polimerizar monómeros que contienen grupos polares, por ejemplo ω -alquenos lineales (10-undecen-1-ol, 5-hexen-1-ol) y alcoholes ramificados [1,1-dimetil-2-propen-1-ol; 2,2-dimetil-3-(1,1-dimetil etil)-11-dodecen-3-ol; 2-metil-3-butenol y 12-tridecen-2-ol] donde su actividad depende estrechamente de las características estructurales del comonómero. En algunos de estos estudios se observa que la longitud del espacio entre el doble enlace y los grupos hidroxilo mejora la copolimerización con etileno, ya que la incorporación del 10-undecen-1-ol es 3 veces mayor que la del 5-hexen-1-ol.^{109,110}

El empleo de catalizadores del tipo Ziegler-Natta y metallocenos que toleran una variedad de grupos funcionales ha permitido trabajar en combinaciones con nuevos monómeros, sin embargo, se conoce que estos sistemas suelen tener complicaciones en reacciones de copolimerización, sobre todo cuando se utilizan monómeros polares, que contienen heteroátomos tales como Oxígeno, Nitrógeno y/o Azufre porque éstos suelen envenenar el sistema catalítico.⁹⁹

Es debido a esto, que sistemas de paladio y/o níquel se han convertido en una alternativa para llevar a cabo reacciones de copolimerización con olefinas y olefinas polares de alcoholes, cetonas, ácidos y ésteres,^{111,112,113} dado que este tipo de compuestos son más tolerantes a grupos polares.¹¹⁴

¹⁰⁹ Ahjopalo, L.; Löfgren, B.; Hakala, K.; Pietilä, L.O. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1519

¹¹⁰ Aaltonen, P.; Fink, G.; Löfgren, B.; Seppala, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5255.

¹¹¹ Sen, A. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 251.

¹¹² Younkin, T. R.; Connor, E. F. *Science* **2000**, *287*, 5452.

¹¹³ Mecking, S.; Jonson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888.

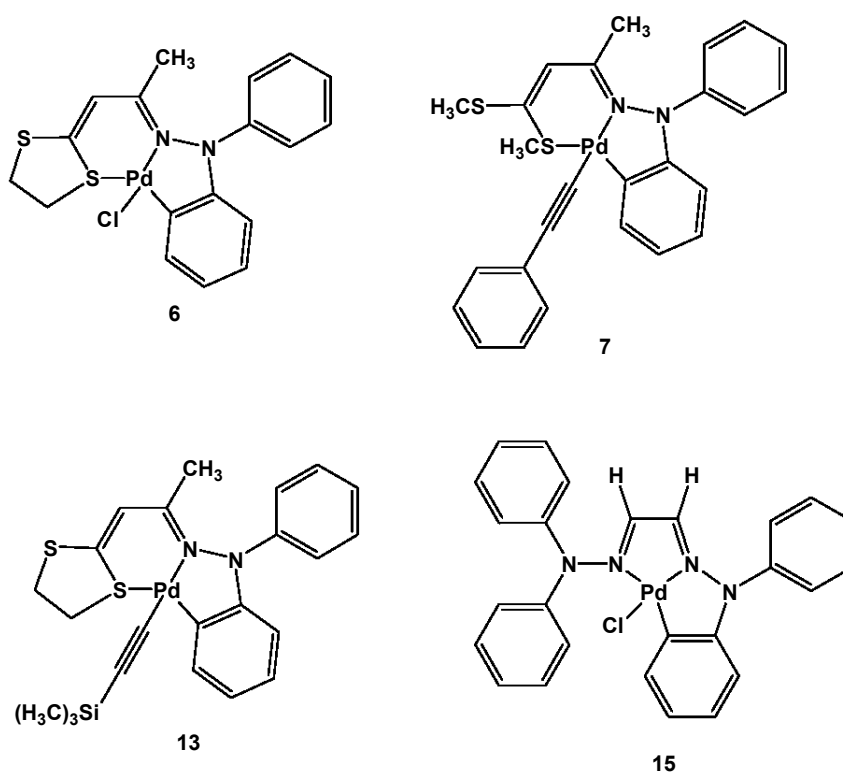
Referencias ahí citadas

¹¹⁴ Drent, E.; Budzelaar, P.H.M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663. Referencias ahí citadas

Tomando como base lo antes mencionado, este capítulo tiene como objetivo presentar el estudio de la influencia de la concentración de monómero en la copolimerización de etileno/10-undecen-1-ol utilizando el sistema catalítico [MAO/ ortopaladaciclo].

V.2 RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, entre los comonómeros polares más empleados en la reacción de copolimerización se encuentran los alcoholes insaturados, debido a que este grupo funcional suele ser más tolerante para catalizadores a base de paladio. Tomando esto como base y considerando los buenos resultados de polimerización de etileno a la temperatura de 70°C, los precursores catalíticos **6**, **7**, **13** y **15** (Esquema V.1) fueron empleados en los estudios de copolimerización de etileno/10-undecen-1-ol a la temperatura antes mencionada.



Esquema V.1

Para disminuir la interacción entre el centro metálico de la especie catalítica y el grupo electrodonador presente en el comonómeros utilizado (10-undecen-1-ol), se emplea la estrategia de protección-desprotección la cual consiste en una

pre-complejación del comonómero con triisobutilaluminio (TIBA), en una relación molar 1:1. De esta manera es posible la fácil regeneración del grupo –OH por medio de una hidrólisis ácida.¹¹⁵

En las reacciones de copolimerización con estos nuevos precursores catalíticos se estudió el efecto en la actividad sobre la concentración de comonómero en dicha reacción. De igual forma, se analizó la influencia de esta variable en el peso molecular.

La tabla V.1 muestra los resultados de la actividad catalítica obtenidos en las reacciones de copolimerización de etileno con 10-undecen-1-ol, así como también algunas de las características de los copolímeros producidos.

Tabla V.1.- Resultados de la copolimerización de etileno con 10-undecen-1-ol empleando los sistemas catalíticos MAO/Pd.

Catalizador	Concentración de comonómero (mol/L)	Actividad*	Tm (°C)	P:M x10 ⁻³
6	0	530	135	94
	0.25	206	123	74
	0.50	275	111	105
7	0	211	138	138
	0.25	211	131	67
	0.50	183	101	71
13	0	396	136	73
	0.25	174	116	70
	0.50	139	112	293
15	0	418	137	143
	0.25	265	123	106
	0.50	166	122	72

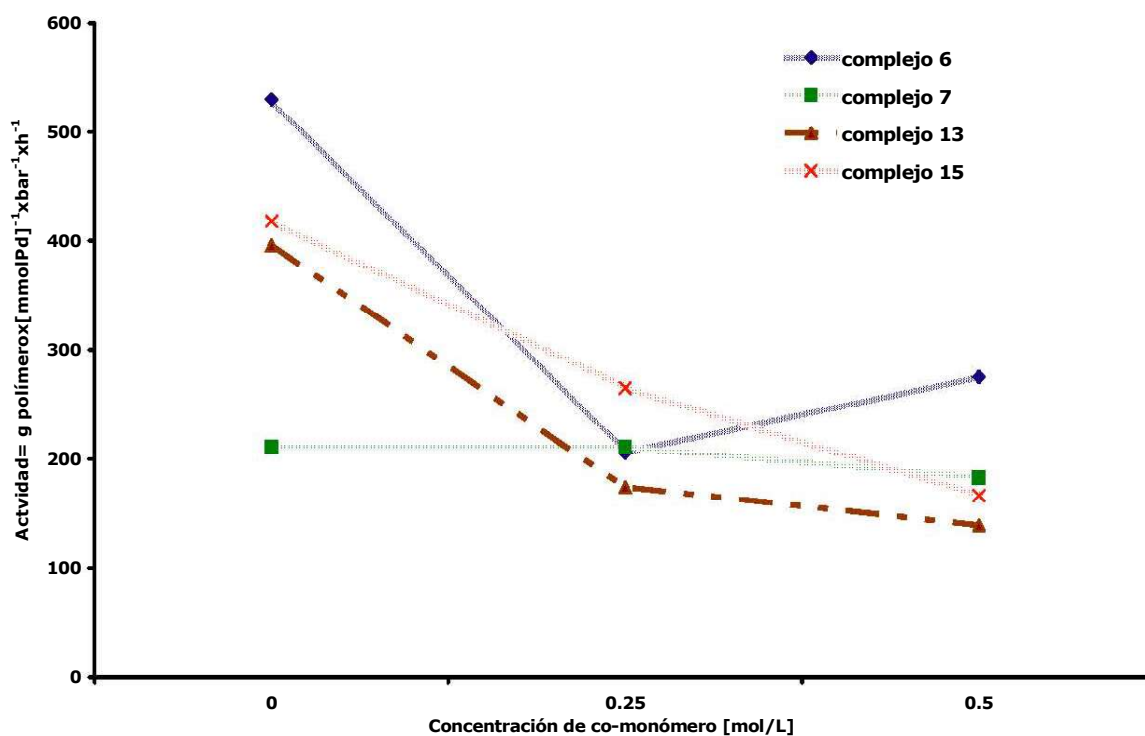
Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min, [Al/Pd] = 4000, T = 70°C, Ω = 1000 rpm. * g de polímero/[(mmol de cat)x hx bar]

Se observa que el aumento de la concentración del 10-undecen-1-ol ejerce una influencia negativa en la actividad de los catalizadores, debido muy probablemente a las interacciones que pudiera haber entre el centro metálico y los grupos polares del comonómero.

¹¹⁵ Marathe, S.; Sivaram, S. *Macromolecules* **1994**, 27, 1083.

En la *gráfica V.1* se muestra la variación que sufrió la actividad catalítica de los sistemas con la concentración del alquenol, observándose una disminución en la actividad de los compuestos comparada con la actividad obtenida en la *homo* polimerización de etileno. Sin embargo, al confrontar los resultados de las concentraciones ensayadas, al incrementar la concentración de comonómero en el medio de polimerización para el caso del compuesto **6**, la actividad catalítica aumenta, mientras que para el resto de los complejos hay una disminución. No obstante, las actividades obtenidas en la reacción de copolimerización para estos sistemas se pueden considerar buenas.

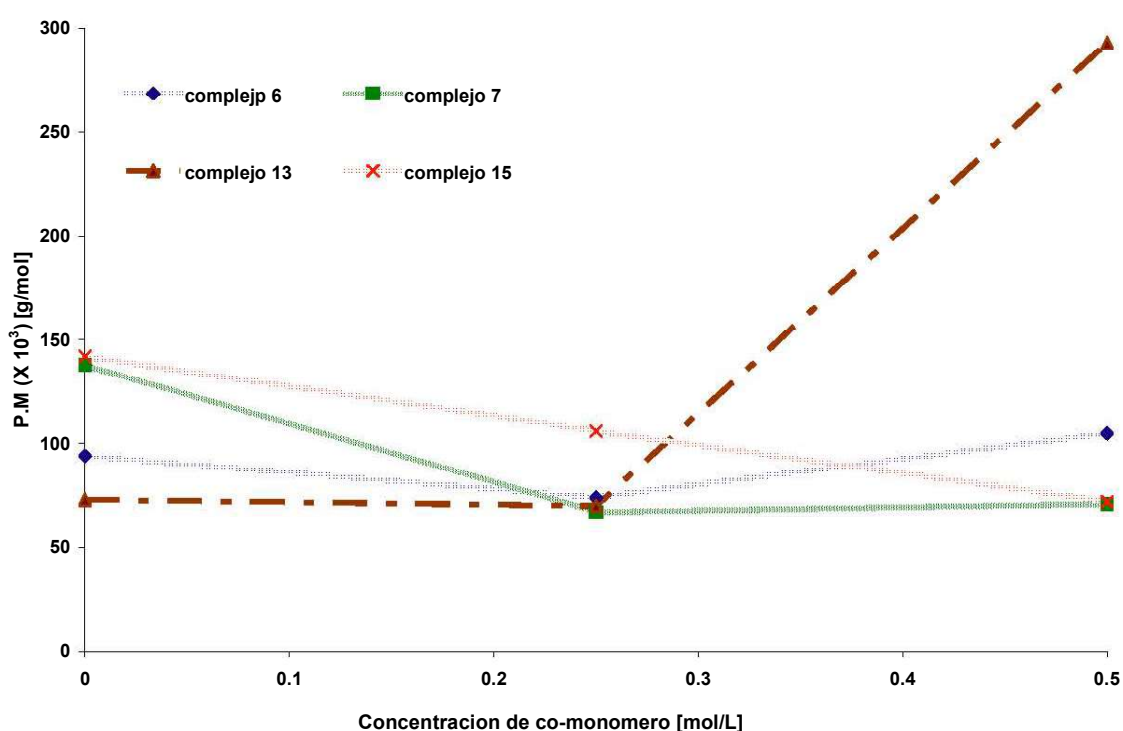
Gráfica V.1 Comportamiento de la actividad catalítica de los catalizadores ortopaladados en la copolimerización de etileno con la concentración de 10-undecen-1-ol.



Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min. [Al/Pd] = 4000, T=70°C, Ω = 1000 rpm.

Por otro lado, la *gráfica V.2* muestra que el peso molecular de los copolímeros obtenidos, se incrementa al aumentar la concentración del comonómero, contrario a lo que se observa cuando se emplean catalizadores metallocénicos.

Gráfica V.2. Relación peso molecular con la concentración de co-monómero de los polímeros obtenidos con los complejos **6, 7, 13 y 15**.



Condiciones de polimerización: disolvente = tolueno (100 mL), P = 4 bar, Tiempo = 60 min. [Al/Pd] = 4000, T = 70°C, Ω = 1000 rpm.

La *Figura V.1* muestra que los sistemas formaron copolímeros con distribuciones de peso molecular unimodal, con una distribución de peso molecular cercana a 2, lo que indica que los complejos ortopaladados se comportan como catalizadores de un solo sitio. Este tipo de comportamiento difiere con el encontrado para copolímeros obtenidos, empleando otros sistemas catalíticos.¹¹⁶

¹¹⁶ Aaltonen, P.; Löfgren, B. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1187.

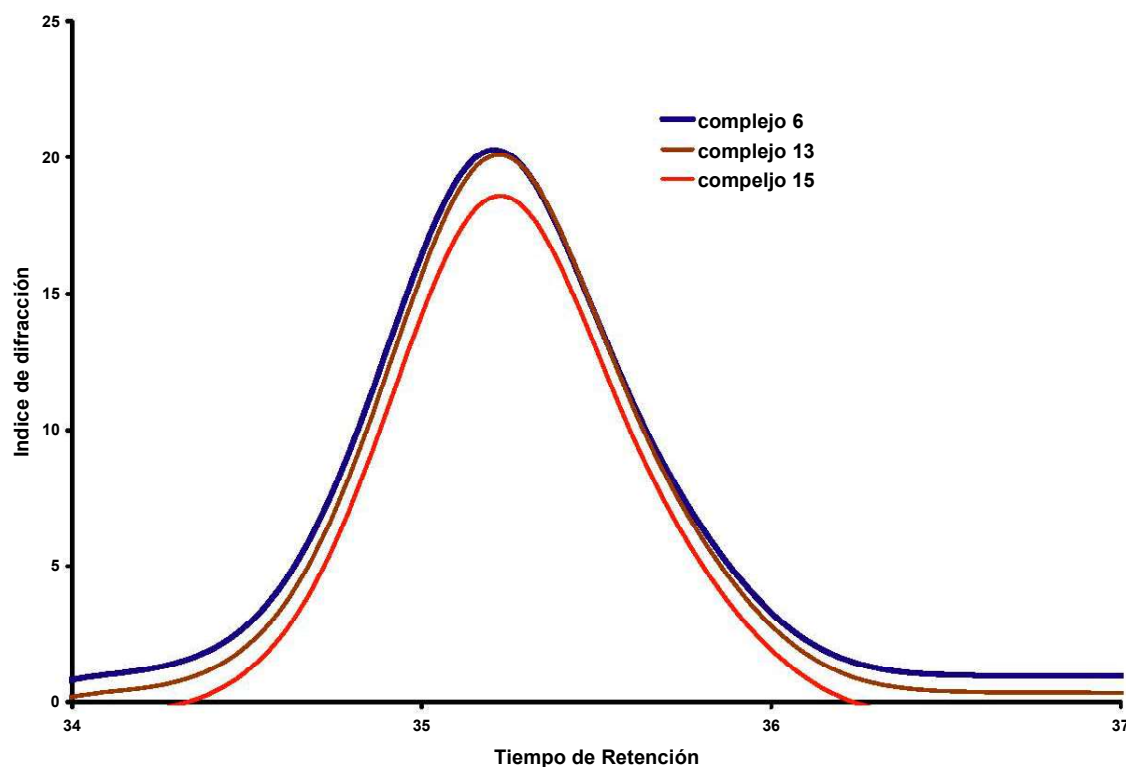
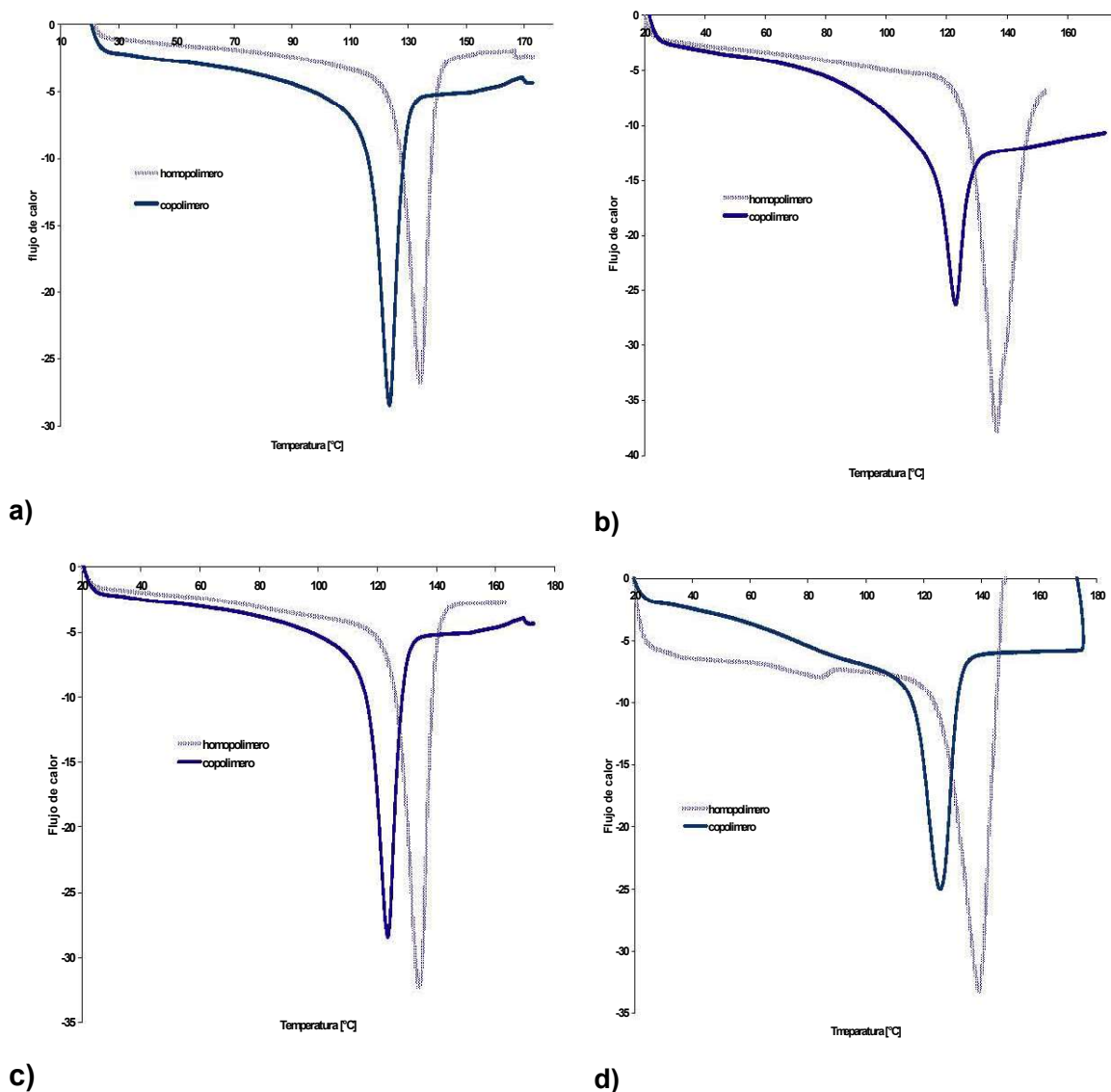


Figura V.1. Curva de distribución por [GPC] de los copolímeros obtenidos

El análisis térmico realizado a los copolímeros de etileno/10-undecen-1-ol (*Figura V.2*), presentan un punto de fusión menor comparado con el punto de fusión del polietileno. Esto se debe a que la inserción del comonómero produce imperfecciones estructurales en el esqueleto del copolímero, provocando la formación de cristales de menor espesor, lo cual se manifiesta con un decremento en la temperatura de fusión.¹¹⁷

¹¹⁷ Aaltonen, P.; Löfgren, B. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5353.

Figura V.2.- Comportamiento térmico realizado por DSC de los copolímeros etileno-co-10-undecen-1-ol obtenidos con los sistemas MAO/Pd. a) complejos **6**; b) complejo **7**; c) complejo **13**; d) complejo **15**



En el espectro de IR representativo de uno de los copolímeros (*Figura V.3*) se observan las bandas características de un alcohol primario, en 3300 cm^{-1} y hacia los 1050 cm^{-1} se logra apreciar la banda de las vibraciones de enlace C-O corroborándose la incorporación del comonómero a la cadena del polietileno.

Adicionalmente, se aprecian las bandas restantes que nos indican la presencia de la cadena del polietileno lineal hacia $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ debidas a las vibraciones del enlace C-H y en 720 cm^{-1} la banda característica para la presencia de más de 4 unidades de metileno ($-\text{CH}_2-$).

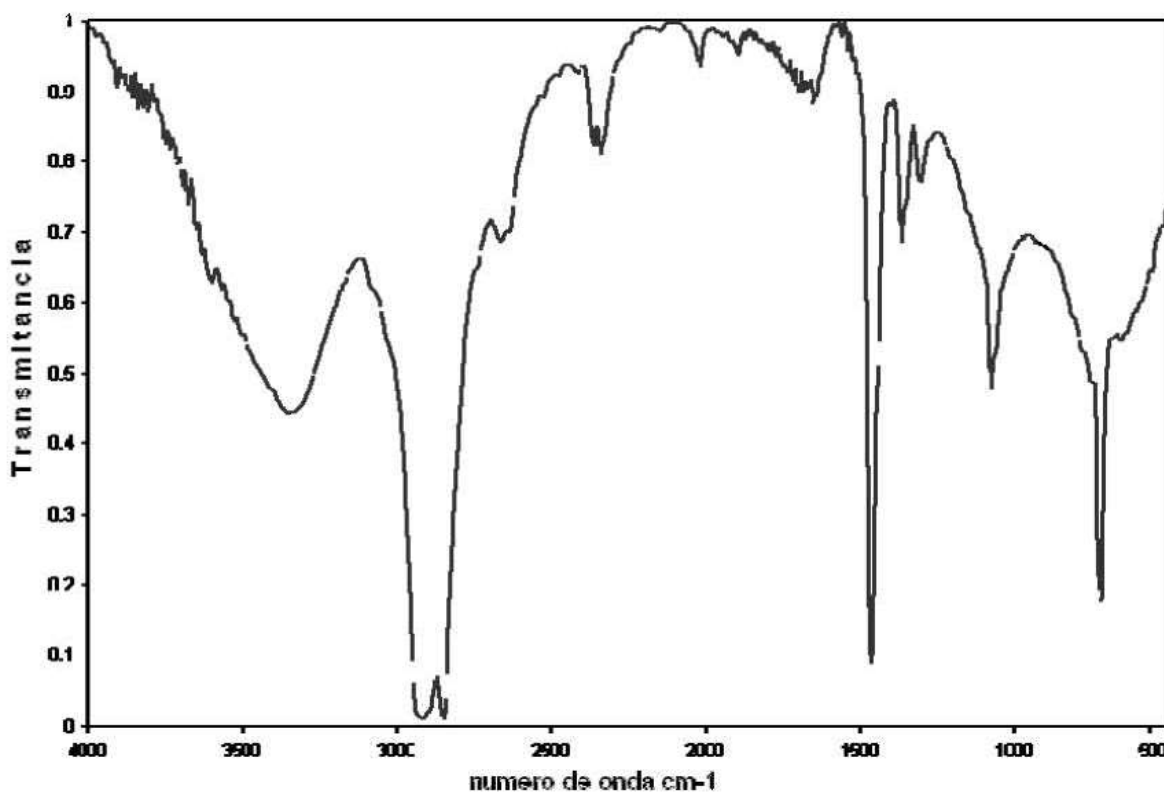


Figura V.3. Espectro de infrarrojo del copolímero obtenido con el complejo **6**.

Los resultados alcanzados en las reacciones de copolimerización indican que los sistemas catalíticos son capaces de llevar a cabo la incorporación de olefinas polares en la cadena de polietileno, dando de esta manera el primer ejemplo de un sistema ortopaladado derivado de ligantes tridentados [C,N,S], empleado en una reacción de copolimerización de etileno y 10-undecen-1-ol.

V.3 CONCLUSIONES

1. Las reacciones de copolimerización indican que el sistema [MAO/ortopaladaciclo] puede llevar a cabo la incorporación de un monómero polar (10-undecen-1-ol).
2. La actividad catalítica de los sistemas empleados disminuye con el aumento de la concentración de 10-undecen-1-ol.
3. El peso molecular se ve incrementado con la concentración de 10-undecen-1-ol, mostrando distribuciones unimodales.
4. El empleo del sistema catalítico [MAO/ortopaladaciclo], es el primer ejemplo de un sistema ortopaladado utilizado en la copolimerización de etileno y 10-undecen-1ol.

CAPITULO VI

Conclusiones Generales

1. Se comprobó que por medio de una reacción de ciclopaladación es posible obtener complejos ortopaladados mononucleares derivados de α -difenilhidrazonocetenditioacetales ligantes tridentados [C,N,S], que presentan anillos fusionados (6,5,6) los cuales son raros en la literatura, contribuyendo de este forma al estudio de la síntesis de este tipo de complejos.
2. Se encontró que los complejos ortopaladados no llevan a cabo la reacción de acoplamiento Csp-Cps² frente a alquinos terminales, lo que conduciría a la formación de nuevos compuestos orgánicos funcionalizados, en su lugar se aíslan los posibles intermediarios vía una reacción de transmetalción.
3. La baja reactividad de los complejos hacia la reacción de acoplamiento fue corroborada mediante estudios de voltamperometría cíclica
4. Se encontró que los complejos ortopaladados actúan como buenos sistemas catalíticos al ser activados con MAO, en la polimerización y copolimerización de etileno.
5. Se encontró que la actividad catalítica del sistema [MAO/ortopaldaciclo], se ve incrementada con el aumento de la temperatura obteniendo polietileno lineal con una distribución estrecha de peso molecular.
6. Se informa el primer ejemplo de complejos ortopaladados derivados de ligantes tridentados utilizados como sistemas catalíticos en la homo y copolimerización de etileno.

CAPITULO VII

PARTE EXPERIMENTAL

VII. 1 Reactivos y equipos

Todos los compuestos empleados fueron grado reactivo y se utilizaron sin tratamiento adicional: difenilhidrazina marca Merck-Schuchardt; disulfuro de carbono, 1,2-dibromoetano, yoduro de metilo, 10-undecen-1-ol y *bis*(acetonitrilo) dicloro de paladio II marca Aldrich Chemical Company; cloruro de paladio II marca STREM Chemicals; etileno marca AGA S.A., 99.5 %, metilaluminoxano (MAO) concentración 1.66 mol/L de aluminio en solución de tolueno triisobutilaluminio (TIBA) concentración 2.5 mol/L de aluminio en solución de tolueno marca Witco.

El THF y tolueno empleados fueron previamente destilados sobre sodio/benzofenona, el etanol usado en las reacciones de condensación y ortopaladación se utilizó sin ningún tratamiento previo.

Para la determinación de los puntos de fusión se empleó un aparato Mel-Temp II y no están corregidos. Los espectros de infrarrojo para los compuestos se efectuaron en un espectrofotómetro FT-IR NICOLET MAGNA 750, usando las técnicas de disolución y pastilla, mientras que el análisis de IR de los polímeros y copolímeros obtenidos, se realizó en un equipo IR Bruker Vector 22 y los espectros fueron obtenidos de películas preparadas sólo del material a caracterizar, en una prensa a una temperatura de 145 °C, con un espesor de 2 cm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75 MHz), se realizaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE+300, utilizando como disolvente cloroformo deuterado con tetrametilsilano como referencia interna. Los desplazamientos químicos se encuentran en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz). Las señales obtenidas de los espectros RMN de ^1H , se encuentran indicadas como señal simple (s), señal doble, (d), señal triple (t), señal doble de doble (dd), señal triple de dobles (td) y señal múltiple (m) y están referenciadas al tetrametilsilano (TMS).

En la espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL-AX505 HA, utilizando las técnicas de impacto electrónico y FAB^+ , los valores de las señales están expresadas en unidades de masa carga (m/z) seguidas de la intensidad relativa con respecto al 100% del pico base.

Para la determinación de las estructuras por cristalografía de rayos X se utilizaron los difractómetros Siemens P4/PC y Bruker Smart Apex CCD las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHEXL-97;¹¹⁸ las distancias interatómicas se encuentran dadas en amstrongs (Å) y los ángulos en grados (°).

El peso molecular de los polímeros y copolímeros fue determinado por cromatografía de permeación de geles (GPC) en un equipo Waters Alliance 2000, con detector de índice de refracción diferencial y un set de tres columnas de estiragel del tipo HT, (HT3, HT5 y HT6). Las columnas fueron calibradas con estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. Como disolvente se utilizó 1,2,4-triclorobenceno y el análisis fue llevado a cabo a 135 °C con un flujo de 1.0 mL/min de solución de polímero.

¹¹⁸ G.M. Sheldrick, SHEXL-97, Program for Refinement of Crystal Structures, University of Geottingen, Germany.

Los puntos de fusión de los polímeros y copolímeros fueron determinados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo TA Instruments DSC 29. El equipo es calibrado previamente con un patrón de indio de temperatura y calor de fusión conocidos. El peso de los materiales poliméricos a analizar fue de 10 mg aproximadamente y la velocidad de calentamiento es de 10°C/min. Se efectuó un primer barrido desde 25°C hasta 170°C con una rampa de enfriamiento de -10°C/min y un segundo calentamiento en el mismo rango. Este análisis permite establecer el comportamiento térmico de los polímeros, así como calcular indirectamente la cantidad de material cristalino que está presente en la muestra.

VII.2 Síntesis de α -difenilhidrazonocetenditioacetales ligantes 1 y 2

Método a.

La difenilhidrazona de acetona fue sintetizada de acuerdo a la literatura, posteriormente se disuelve un equivalente de la hidrazona en 20 mL de THF, a esta disolución se le adicionan 1 eq de LDA (1.4 M) a una temperatura de -78°C, la mezcla de reacción se deja en agitación por 20 min, seguida de la adición de 1 eq de CS₂ y se deja en agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente (4 h aprox). Pasado este tiempo, se adicionan 1 ó 2 eq del halogenuro de alquilo correspondiente y se mantiene en agitación por 17 h. Finalizado el tiempo de reacción, se elimina el THF, se agrega agua y se realiza una extracción con CH₂Cl₂, la parte orgánica es secada con Na₂SO₄ anhidro y el producto es purificado por cromatografía por columna de sílice utilizando como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo (80:20).

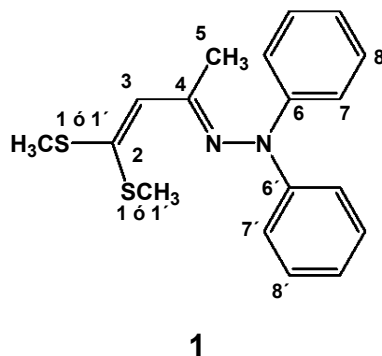
Método b

Los compuestos α -oxocetenaditioacetales (**3** y **4**) fueron sintetizados de acuerdo al método descrito por F. C. Larsson. Para la síntesis de los α -difenilhidrazonocetenditioacetales (**1** y **2**) se utilizó la metodología como se describe en la literatura.¹¹⁹

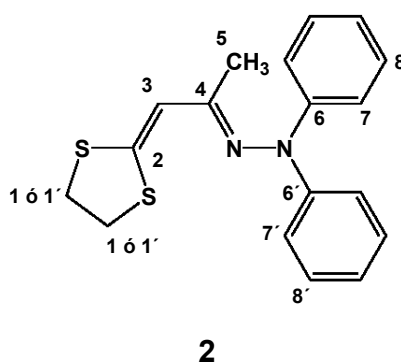
Un equivalente del α -oxocetenditioacetal correspondiente se disuelve en 30 mL de etanol, posteriormente se le adiciona una solución de difenilhidrazina en etanol (10 mL), la mezcla de reacción se deja bajo reflujo durante 12 hr. Una vez concluido este tiempo se elimina el disolvente por vacío y se le adicionan 50 mL de agua y se realiza una extracción con diclorometano, la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro para su posterior purificación por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo (95:5).

Difenilhidrazona de la 4,4-bis(metililo)-3-buten-2-ona, [1]. C₁₈H₂₀N₂S₂, P.M = 328 g/mol; sólido amarillo; p.f = 79°C; 15% de rendimiento método a); 60% de rendimiento método b). IR (CHCl₃) cm⁻¹: 1588 (C=N); 1488 (C=C_{arom}). E.M. (I.E), *m/z* (%): 328 [M⁺] (35); 221 [M⁺ - C₃H₇S₂] (20); 168 [M⁺ - C₆H₁₀S₂N] (100); 77 [M⁺ - C₁₂H₁₅N₂S₂] (20). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) ppm: 1.83 (1H, s, H-5); 2.41 (6H, s, H-1, H-1'); 6.02 (1H, s, H-3); 7.01 (2H, td, *J*=7.44, 1.38 Hz, H-9, H-9'); 7.14 (4H, dd, *J*=7.41, 1.11 Hz, H-7, H-7'); 7.27 (4H, td, *J*=7.44, 1.38 Hz, H-8, H-8'). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) ppm: 16.7 (C-1), 17.4 (C-1'); 21.2 (C-5); 121.4 (C-3); 121.6 (C-7, C-7'); 122.9 (C-9, C-9'); 129.0 (C-8, C-8'); 144.2 (C-6); 148.4 (C-2); 162.5 (C-4).

¹¹⁹ R. Fusco, F. Sannicolò. *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 90



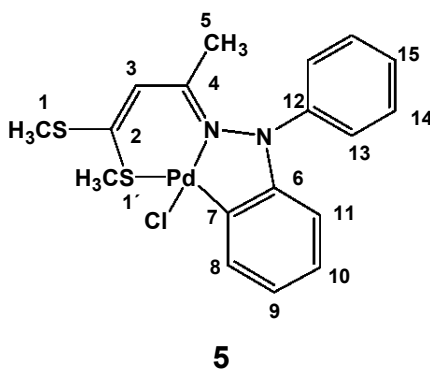
Difenilhidrazona de la 3-(1,3-ditiofan-2-iliden)propanona, [2]. $C_{18}H_{13}N_2S_2$, P.M = 326 g/mol; sólido amarillo; p.f = 152°C; 10% de rendimiento método a); 40% de rendimiento método b). IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1588 (C=N); 1488 (C=Car). E.M. (I.E), m/z (%): 326 [M^+](60); 168 [$M^+ - C_6H_8NS_2$] (100); 77 [$M^+ - C_{12}H_{13}N_2S_2$] (15). RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$) ppm: 1.74 (1H, s, H-5); 3.33 (4H, m, H-1, H-1'); 6.16 (1H, s, H-3); 7.00 (2H, td, $J=7.00, 1.08$ Hz, H-9, H-9'); 7.15 (4H, dd, $J=7.00, 1.08$ Hz, H-7, H-7'); 7.24 (4H, td, $J=7.00, 1.08$ Hz, H-8, H-8'). RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) ppm: 21.1 (C-5); 35.8 (C-1); 39.1 (C-1'); 113.0 (C-3); 121.5 (C-7, C-7'); 122.6 (C-9, C-9'); 128.9 (C-8, C-8'); 144.1 (C-6, C-6'); 148.5 (C-2); 165.0 (C-4).



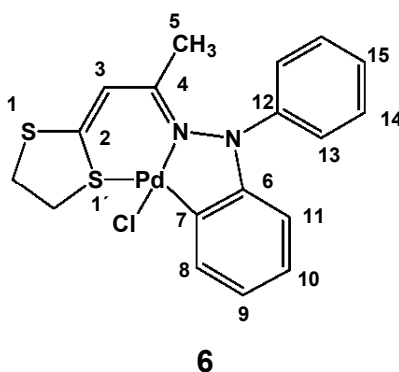
VII.3 Reacción de ortopaladación obtención de los complejos 5 y 6.

Un equivalente del α -difenilhidrazonocetenditioacetal correspondiente (**3** ó **4**) se disuelve en 10 mL de etanol, posteriormente se adiciona un equivalente de paladio (II), la mezcla se agita durante 24 y/o 6h para **5** y 72 y/o 12h para **6**. El sólido obtenido se filtra y se purifica por medio de cromatografía en columna de alúmina como fase estacionaria y un gradiente de hexano-diclorometano como fase móvil (50:50).

Cloro-[N'-(1-Metil-3,3-bis-metilsulfanil-aliliden)-N,N-difenilhidrazono-C,N'S]-paladio(II) ó 9H-8b-Cloro-9-fenil-1,4-dimetil-2-metiltio-4a,9-diaza-8b-palada-1-tiafluoreno, [5]. $C_{18}H_{19}ClN_2PdS_2$; P.M = 469 g/mol; sólido rojo; p.f = 174-176 °C_{desc}; 80% rendimiento. IR (CHCl₃) cm^{-1} : 1585 (C=N); 1488 (C=C_{arom}). E.M. (FAB⁺) m/z (%): 470 [$M^+ + 1$] (20); 435 [$M^+ - Cl$] (15); 168 [$C_{12}H_{10}N$] (25); 154 [$C_{12}H_{10}$] (100). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) ppm: 2.16 (3H, s, H-5); 2.46 (3H, s, H-1'); 3.02 (3H, s, H-1); 5.96 (1H, s, H-3), 6.85 (2H, m, H-8, H-9); 6.95 (1H, td, $J=7.44, 1.35$ Hz, H-10); 7.23 (2H, t, $J=7.41$ Hz, H-13); 7.35 (1H, t, $J=7.68$ Hz, H-15); 7.50 (2H, d, H-14); 7.76 (1H, dd, $J=7.41, 1.11$ Hz, H-11). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) ppm: 17.6 (C-1); 21.7 (C-1'); 27.1 (C-5); 113.3 (C-8); 123.4 (C-3); 125.0 (C-14); 125.9 (C-9, C-10); 127.0 (C-13); 129.7 (C-15); 134.8 (C-11); 142.9 (C-12); 144.2 (C-6); 150.1 (C-7); 154.2 (C-2); 161.0 (C-4).



Cloro- {N'-[2-(1,3 ditiolan-2-iliden)]-N,N-difenilhidrazono-C, N', S} paladio(II) ó 1-Cloro-10-fenil-9,10-diaza-1-palada-2,5-ditiatetraciclo[7.7.0^{2,6}.0^{11,16}]hexadeca-6,8,11,13,15-pentaeno, [6]. C₁₈H₁₇ClN₂PdS₂; P.M = 467.34 g/mol; sólido naranja; p.f = 201 °C_{des}; 40 % rendimiento. IR (CHCl₃) cm⁻¹; 1585 (C=N); 1489 (C=C_{arom}). E.M. (FAB⁺), *m/z* (%): 468 [M⁺ + 1] (10); 433 [M⁺ - Cl] (10); 391 [M⁺ - C₆H₅] (30); 326 [M⁺ - PdCl] (10); 168 [C₁₂H₁₀N] (55). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) ppm: 2.15 (3H, s, H-5); 3.61 (2H, t, *J*=6.06 Hz, H-1); 3.98 (2H, t, *J*=6.06 Hz, H-1'); 6.18 (1H, s, H-3); 6.87-7.015 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.16-7.21 (3H, m, H-13, H-15); 7.35 (2H, t, *J*=7.68 Hz, H-14); 7.53 (1H, d, *J*=7.98 Hz, H-11). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) ppm: 24. 2 (C-5); 37.1 (C-1); 41. 5 (C-1'); 113.7 (C-8); 123.2 (C-3); 124.3 (C-14); 126.0 (C-9, C-10), 126.5 (C-13); 129.7 (C-15); 134.5 (C-11); 145.1 (C-6); 153.0 (C-7); 162.8 (C-4).

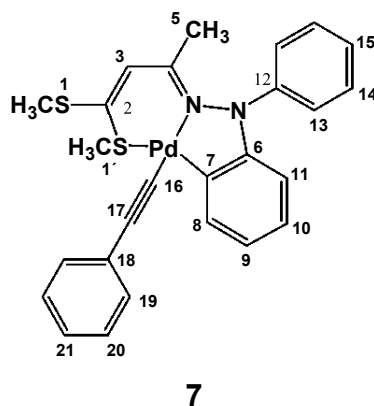


VII.4 Reactividad de los sistemas ortopaladados. Síntesis de complejos 7,9 y 13.

Obtención de 7.

Un equivalente de **5** se disuelve en 10 mL de THF anhidro, la disolución se pone bajo atmósfera de N₂ y a 0°C. Posteriormente se adiciona un equivalente de fenilacetiluro de litio (1 M), la mezcla de reacción se deja en agitación por 4 horas, pasado este tiempo se elimina el disolvente, el producto se purifica por medio de cromatografía en columna de alúmina utilizando un gradiente de hexano-diclorometano, como eluyente (50:50).

(N´-(1-Metil-3,3-bis-metilsulfanil-aliliden)-N,N-difenil-hidrazina-C,N´,S-(2-feniletinil) paladio(II) ó 8b-(2-feniletinil)-9-fenil-1,4-dimetil-2-metiltio-4a,9-diaza-8b-palada-1-tiafluoreno, [7]. C₂₆H₂₄N₂PdS₂, P.M = 535.05 g/mol; sólido amarillo; p.f = 114-116 °C_{descom}; 55% de rendimiento. IR (CHCl₃) cm⁻¹: 2108 (C≡C); 1588 (C=N); 1484 (C=C_{arom}). E.M. (FAB⁺), *m/z* (%): 535 [M⁺] (25); 433 [M⁺ - C₈H₆] (15); 328 [M⁺ - C₈H₅Pd] (10); 267 [C₁₀H₉PdS] (35); 167 [C₁₂H₉N] (55). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) ppm: 2.09 (3H, s, H-5); 2.45 (3H, s, H-1); 3.14 (3H, s, H-1'); 6.03 (1H, s, H-3); 6.87-6.91 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.14-7.25 (4H, m, H-13, H-19); 7.32(2H, t, *J*=7.71 Hz, H-15, H-21); 7.42-7.49 (4H, m, H-14, H-20); 8.11 (1H, d, *J*=7.44 Hz, H-11). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) ppm: 17.7 (C-1); 23.5 (C-1'); 26.8 (C-5); 106.5 (C-16); 107.7 (C-17); 113.9 (C-8); 123.4 (C-9); 124.9 (C-3); 125.3 (C-10), 125.5 (C-15); 126.1 (C-13); 126.9 (C-14); 127.4 (C-19), 129.6 (C-21); 131.4 (C-20), 138.9 (C-11); 141.9 (C-12); 143.0 (C-6); 150.7 (C-7); 155.3 (C-2); 158.9 (C-4).

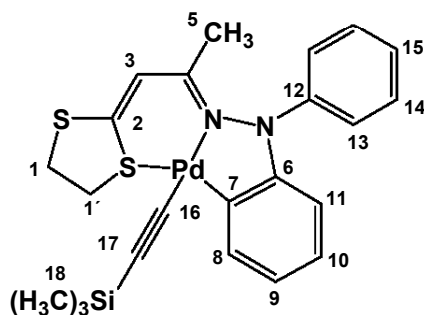


Obtención de 9 y 13.

Un equivalente de TMS-C≡CH se disuelve en 10 mL de THF anhidro, la disolución se pone bajo atmósfera de N₂ a -78 °C, posteriormente se adiciona 1 equivalente de n-butil litio (1.3 M), se deja alcanzar la temperatura ambiente, y se adiciona una disolución de **5** (50 mg) ó **6** (50 mg) en 5 mL de THF anhidro a

N'-[2-(1,3-ditiolan-2-iliden)-N,N-difenil-hidrazina-C,N',S-(2-tetrametilsililetinil) paladio(II) ó 1-(2-trimetilsililetinil)-10-fenil-9,10-diaza-1-palada-2,5-ditiatetraciclo[7.7.0^{2,6}.0^{11,16}]hexadeca-6,8,11,13,15-pentaeno, [13].

$C_{23}H_{26}N_2PdS_2Si$, P.M = 529.14 g/mol, sólido café, p.f = 170 °C_{descom.}, 55 % de rendimiento. IR (CHCl₃) cm⁻¹: 2041 (C≡C); 1588 (C=N); 1489 (C=C_{arom}); 856 (Si(CH₃)₃). E.M (FAB+) *m/z* (%); 529 [M⁺] (2); 326 [M⁺ - C₅H₈PdSi] (20); 221 [C₁₅H₁₃N₂] (60); 168 [C₁₂H₁₀N] (75); 73 [C₃H₉Si] (100). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) ppm: 0.17 (9H, s, H-18); 2.08 (3H, s, H-5); 3.61 (2H, t, H-1); 4.02 (2H, t, H-1'); 6.17 (1H, s, H-3); 6.84-7.03 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.10-7.28 (3H, m, H-13, H-15); 7.41-7.53 (2H, m, H-14); 7.88 (1H, d, *J*=8.52 Hz, H-11). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) ppm: 1.4 (C-18); 24.1 (C-5); 36.2 (C-1); 42.6 (C-1'); 112.5 (C-16), 113.0 (C-17), 114.3 (C-8); 116.2 (C-3); 121.5 (C-15); 124.2 (C-14); 125.3 (C-9, C-10); 129.4 (C-13); 138.4 (C-11); 146.1 (C-12); 147.8 (C6); 150.3 (C-7); 154.0 (C-2); 163.2 (C-4).



13

VII.5 Voltamperometría cíclica

Para realizar el estudio de voltamperometría cíclica, los compuestos fueron disueltos en acetonitrilo, empleando concentraciones 10^{-3} M aproximadamente. Las medidas electroquímicas se realizaron en 0.1 M de $(C_4H_9)_4NPF_6$ en acetonitrilo grado HPLC, como electrolito soporte. El equipo empleado fue un potenciostato/galvanostato PGSTAT30, con una celda convencional de tres electrodos, empleando diferentes velocidades de barrido. Como electrodo de trabajo se empleó un micro disco de carbón vítreo C_V (7.07 mm^2), como contra electrodo un electrodo de alambre de Pt y como electrodo de casi referencia se empleó $AgBr_{(s)}-Ag$ en 0.10 M de $(C_4H_9)_4NBr$ en acetonitrilo. Las disoluciones fueron desgasificadas con N_2 antes de cada determinación. Todos los voltamperogramas se iniciaron a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) y el barrido se realizó en ambas direcciones, positiva y negativa. De acuerdo con la convención de la IUPAC, se obtuvo el voltamperograma del sistema ferroceno/ferricinio para determinar los valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$) a partir de la expresión: $E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2$.

VII.6 Reacción de polimerización de etileno.

Todas las operaciones fueron realizadas en atmósfera de N_2 de alta pureza usando cámara seca y la técnica de Schlenk en la manipulación de los precatalizadores.

El etileno antes de ser utilizado, se hace circular a través de dos columnas. Una que contiene catalizador BASF R3-11 y R3-12, para la eliminación de oxígeno y azufre respectivamente y otra conteniendo con tamiz molecular de 4 Å para la eliminación de trazas de agua.

Las polimerizaciones fueron realizadas en un reactor Parr de vidrio, de 0.6 L de capacidad, apto para soportar una presión interna de hasta 10 bar, con agitación mecánica y control de temperatura, como se ilustra en la *figura VI.4*.

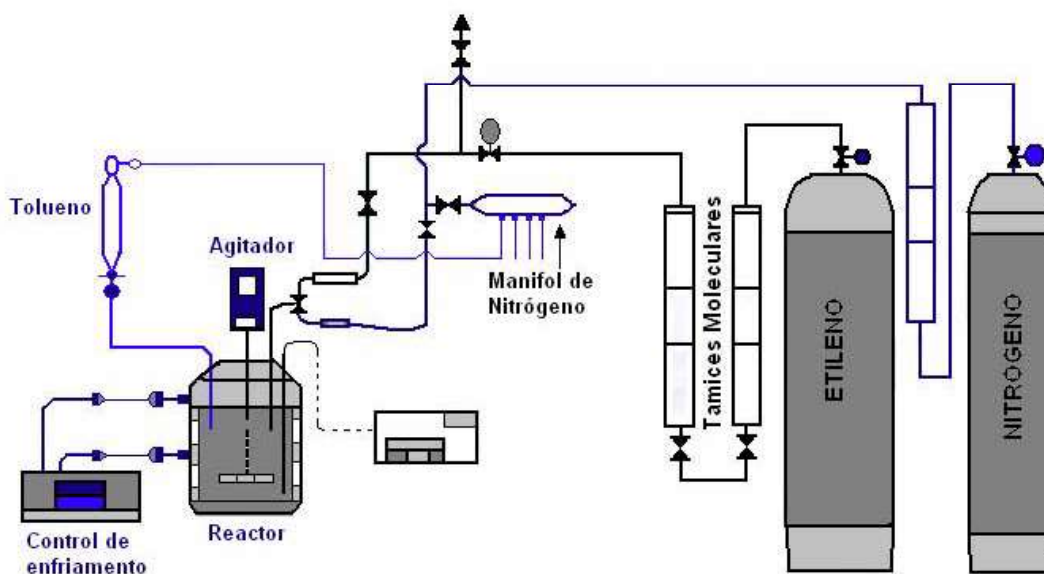


Figura VI.4

Una vez dispuesto el reactor, se ambienta con nitrógeno eliminando así la presencia de aire. Posteriormente se agregan 80 mL de tolueno, se controla el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de operación requerida, una vez alcanzada se adicionan 5 mL de (MAO) en 5 mL de tolueno manteniendo una agitación constante (1000 rpm), inmediatamente se introduce etileno hasta saturar el sistema; por último se adiciona una disolución de 3.6×10^{-6} moles en 10 mL de tolueno del catalizador (complejo de paladio) ajustando la presión final de etileno a 4 bar. Las adiciones del co-catalizador y del catalizador se realizaron mediante técnicas Schlenk. La reacción se detiene a los 60 min, cerrando la válvula de etileno y desactivando el catalizador con una mezcla metanol/ácido clorhídrico al 10%. La mezcla de polímero y disolvente se filtró, posteriormente el polímero fue lavado con una solución $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ al 2%, eliminando así las sales de aluminio que

queden precipitadas. Finalmente, el polímero se lava con agua destilada, etanol, acetona y secado en una estufa a 60 °C.

VII.7 Reacción de copolimerización etileno/10-undecen-1-ol.

La síntesis consta de dos etapas: i) protección de los grupos polares del comonomero para evitar el envenenamiento del catalizador y ii) la síntesis del copolímero de etileno con el comonomero o previamente protegido.

i) Protección de los grupos polares

En un baño frío (agua- acetona a -20°C), en un tubo Shlenk se coloca un equivalente del comonomero (10-undecen-1-ol) al cual se le adiciona un equivalente de TIBA gota a gota con agitación, posteriormente se retira el baño frío y se deja alcanzar la temperatura ambiente, manteniendo la agitación durante 2 h adicionales, al término de las cuales la solución es utilizada.

ii) Síntesis del copolímero funcionalizado

El procedimiento es análogo al descrito anteriormente para la polimerización de etileno, con excepción de la cantidad de tolueno agregada al reactor que va a depender del volumen de comonomero utilizado, para esto se debe tener en cuenta que el volumen total debe ser siempre 100 mL, además el comonomero protegido, es introducido previamente al reactor antes de agregar el MAO y el catalizador.

Después de 1 h y una vez desactivada la reacción, se utiliza acetona para favorecer la precipitación del copolímero. El producto fue lavado como en el caso de la polimerización, posteriormente el copolímero fue lavado con 50 mL de acetona a 50°C durante 1 h (dos veces), esto para mejorar la eliminación del comonomero residual.

Artículos publicados

1. Ortega-Jiménez, F.; López-Cortés, J.G.; Ortega-Alfaro, M.C.; Toscano, A.; Penieres, G.; Quijada, R.; Alvarez, C. Orthopalladacycles derived from α -diphenylhydrazonoketenedithioacetals and their reactivity with terminal alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 454.
2. Pérez, M. A.; Quijada, R.; Ortega-Jiménez, F.; Alvarez-Toledano, C. Cyclopalladated complexes derivatives of phenylhydrazones and their use as catalysts in ethylene polymerization. *J. Mol. Catal. A.* **2005**, *226*, 291.



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 226 (2005) 291–295



www.elsevier.com/locate/molcata

Review

Cyclopalladated complexes derivatives of phenylhydrazones and their use as catalysts in ethylene polymerization

Mónica A. Pérez^{a,*}, Raúl Quijada^a, Fernando Ortega-Jiménez^b, Cecilio Alvarez-Toledano^b

^a *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT), Santiago, Chile*

^b *Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México*

Received 25 June 2004; received in revised form 4 August 2004; accepted 6 August 2004

Abstract

New cyclopalladated complexes (Pd-A, Pd-B, Pd-C) were used as catalysts in ethylene polymerization. All of them show good activity, especially at a temperature of 80 °C. The molecular weight and molecular weight distribution obtained correspond to single-site catalysts, producing polymers with narrow molecular weight distribution.

The melting points correspond to linear polyethylene. UV–visible spectroscopy studies were used to determine possible polymerization mechanisms.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Palladium complex; Non-metallocene; Catalyst; Ethylene; Polymerization

Contents

1. Introduction	292
2. Experimental	292
2.1. Catalysts	292
2.2. Catalytic system	292
2.3. Polymerization	292
3. Results and discussion	293
3.1. Catalytic activity	293
3.2. Studies of catalytic activity by UV–visible spectroscopy	293
3.3. Polymer characterization	295
4. Conclusions	295
Acknowledgements	295
References	295

* Corresponding author. Tel.: +56 2 6784730; fax: +56 2 6991084.
E-mail address: mdaperez@lauca.usach.cl (M.A. Pérez).

1. Introduction

Transition metals and organometallic complexes are known for their catalytic activity in homogeneous reactions for obtaining a variety of chemicals and materials such as pharmaceuticals, solvents, commodities, and special polymers [1–3].

An example in organometallic chemistry is the chemistry of cyclopalladated compounds. In recent years numerous examples of cyclopalladated complexes with different ligands have been made. Although practically every report on cyclopalladation ended with a mechanistic discussion, only a few were directly aimed at the elucidation of intimate mechanisms and were supported by kinetic data [4].

As an agent for the intermolecular activation of C–H bonds, palladium(II) was historically classified as a typical electrophile. Such a conclusion has been made on the basis of the general properties of this element and its location in the products of the cyclopalladation of complex molecules. On the other hand, Takahashi and Tsuji reported that cyclopalladation of asymmetrically substituted azobenzene leads to a palladium–carbon σ bond formed preferentially with the benzene ring having an electron-donating group [5]. In general, palladium complexes have been a subject of interest due to their applications in organic synthesis. Various cyclopalladated complex with tridentate N-donor ligands have been reported to produce mononuclear structures, while tridentate imines present dinuclear as well as mononuclear structures [6–9].

Ortega and Anorg [10] reported the synthesis and characterization of cyclopalladated complexes starting from the reaction of palladium chloride and hydrazones. Additionally, the reaction of the complexes with lithium phenylacetylide was studied, which yields $\text{Ph}_2\text{N}=\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{Ph})(o\text{-C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})$.

On the other hand, the polymerization of olefins has been intensely studied in our group [11–14]. Ziegler–Natta catalysts all of which are the basis of the huge plastics industry. Together with this catalysts, metallocene catalysts started being studied, but they were not taken much into account until the discovery of an efficient co-catalyst called methylaluminoxane (MAO). At present new co-catalysts are being studied that are capable of forming the active species for polymerization. Generally, these catalysts are based on the metals zirconium, titanium, hafnium, etc., which in the polymerization of olefins show high activity, but in the presence of monomers with polar groups their activity decreases due to poisoning of their active center, which prevents the preparation of copolymers with polar groups. Attempts are being made to solve these problems using several techniques, such as protection of the polar groups or the use of long-chain olefins where the polar group is farther away than twice the olefin connection. On the other hand, recently the investigation of catalysts of the so-called Brookhart type has become very important. Here the metallic center is a transition metal such as nickel or palladium whose structure and low

hydroxyphilicity allow the incorporation of monomers with functions [15–17].

Late transition metal complexes used in combination with methylaluminoxane or borane derivatives are highly attractive catalytic systems for the preparation of polyolefins with tailor-made architecture.

Brookhart and coworkers disclosed the synthesis of a series of new square planar nickel(II) and palladium(II) derivatives bearing a substituted α -diimine ligand as precursors for the preparation of polyolefins with special chain topology [18]. These systems are capable of polymerizing ethylene to higher molecular weight polymers with activities comparable to the metallocene catalyst systems when activated with methylaluminoxane. Important for the polymerization activity are the substituents, which have to be bulky groups. The task of these substituent is to fill up the coordination spheres below and above the square plane of the complex and thus enable the growing polymer chain to stay coordinated to the metal center [19].

In order to study new catalytic systems based on palladium, this paper presents the results of novel mononuclear cyclopalladated complexes of the type $\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{N}=\text{N}=\text{CR}_1-\text{CR}_2=\text{N}-\text{NPh}_2)$, where $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ (Pd-A), $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ (Pd-B), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ (Pd-C), having a very well-defined structure, and their use as catalysts in ethylene polymerization. The results of the study of catalytic systems are reported.

2. Experimental

2.1. Catalysts

The palladium compounds were synthesized and characterized as described in the literature [10].

2.2. Catalytic system

The UV–visible studies were carried out on the initiation systems at 60 °C under the polymerization conditions. Cyclopalladated complex (Pd-A) activated with MAO was studied by UV–visible spectroscopy.

2.3. Polymerization

Materials: Toluene (J.T. Baker) was used as solvent. Methylaluminoxane (WITCO) and metallocene (Boulder Scientific Company) were used without purification. All manipulations were carried out in a nitrogen atmosphere using Schlenk's technique.

Polymerization: Polymerizations were carried out in a 600 mL Parr reactor with mechanical agitation, and temperature, and ethylene consumption control. The reagents were introduced into the reactor by means of syringes in the following order: toluene, MAO, ethylene, and finally the palladium catalyst. The reaction was ended by addition

of acidified methanol. The polymer was then washed with acetone.

Polymer characterization: Catalytic activity was evaluated from the polymer weight obtained in every polymerization in g polymer/mmol of catalyst \times pressure \times reaction time. A Bruker Vector 22 spectrometer was used to obtain the FTIR spectra of the polyethylenes as films. Molecular weight and molecular weight distribution in trichlorobenzene were determined using a Waters 2000 Chromatograph at 135 °C. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on TA Instrument DSC 2920 under a nitrogen atmosphere. Samples were melted at 180 °C, quenched from 180 °C to room temperature, and reheated from room temperature to 180 °C at a rate of 10 °C/min. The melting temperatures were determined from the second heating curve.

3. Results and discussion

Cyclopalladated complexes were studied as initiator systems in ethylene polymerization, their structures are described in Fig. 1.

One of the most important characteristics of the complexes studied is that they have a single chloride group, and that is why the polymerization mechanism turns out to be extremely important, because in most of the studies of ethylene polymerization, the “non-metallocene” complex presents two σ ligands in its structure.

To be able to understand the possible reaction mechanisms UV–visible spectroscopic studies of the catalytic system were also made. Also, the ethylene polymerizations were carried out at different temperatures.

3.1. Catalytic activity

It was found that the polymerization temperature was one most important operational factors in the polymerization. For the Pd-A, Pd-B and Pd-C complexes the activities increase with temperature regardless of the complex used. The activity data are shown in Fig. 2.

The activities obtained for the three complexes studied are high, that is to say, greater than 100, as normally obtained for “non-metallocene” complexes.

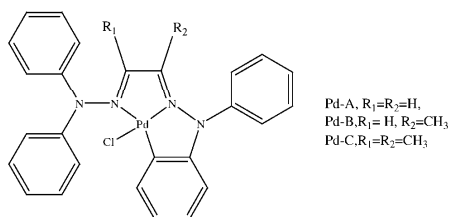


Fig. 1. Scheme of cyclopalladated complexes.

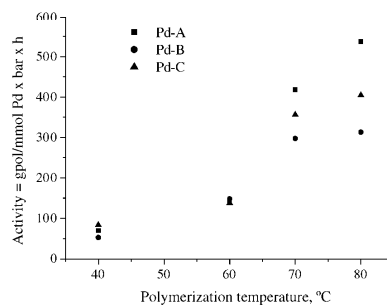


Fig. 2. Effect of temperature on catalytic activity for the Pd-A, Pd-B, Pd-C complexes.

On the other hand, the strong dependence of the catalytic activity of the cyclopalladated/MAO system on polymerization temperature was initially thought to be just the activation energy required for polymerization. When it was recognized that the active species is the palladium ion, then one explanation for the polymerization temperature dependence could be the activation energy needed to produce the ionic species.

With the purpose of studying the polymerization mechanism, a UV–visible spectroscopic study was carried out.

3.2. Studies of catalytic activity by UV–visible spectroscopy

The UV–visible spectroscopy studies were supported by analysis and polymerization tests, and in addition the UV–visible spectroscopic investigation of several zirconocene/MAO systems has been recently reported [20–21].

This technique was found to be very effective for the observation of the successive elementary steps yielding cationic active species. Ultraviolet and visible (UV–vis) spectroscopy measures transitions between the electronic energy levels of a molecule. In organic compounds the transitions generally

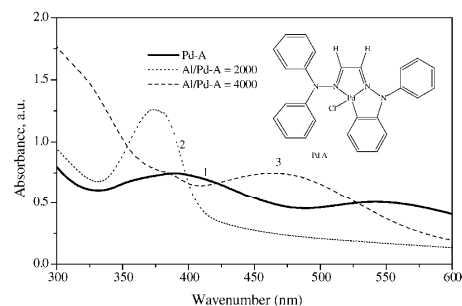


Fig. 3. UV–visible spectrum of cyclopalladated complex (Pd-A) with MAO, in toluene at 60 °C at different Al/Pd ratios.

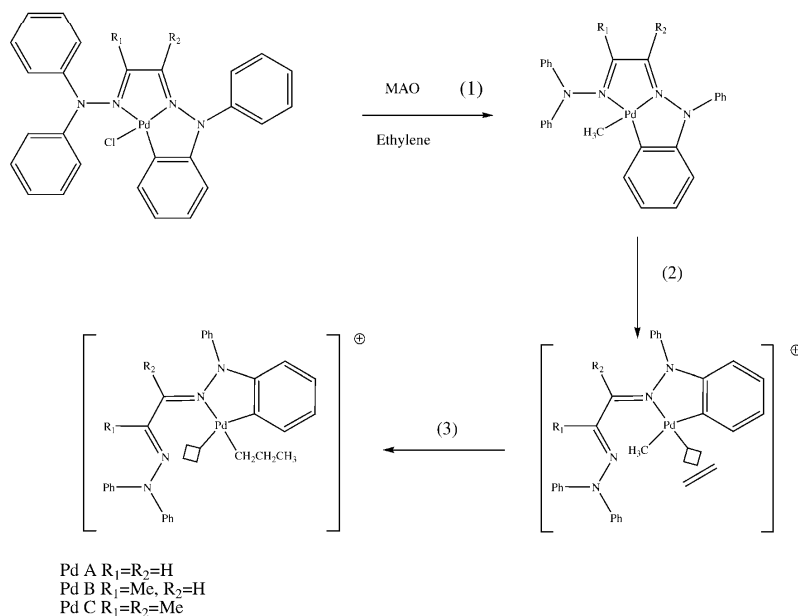


Fig. 4. Mechanism of ethylene polymerization using Pd-A, Pd-B and Pd-C as catalyst.

occur between a bonding or a lone-pair orbital and an unoccupied non-bonding or anti-bonding orbital. In organometallic complexes, ligand to metal charge transfer (LMCT) can occur as well. In LMCT, electron density is transferred from the ligand orbital to the metal orbitals. If only transitions between the electron energy levels were involved, the UV–visible spectra of all compounds would consist of fairly sharp lines. Instead of sharp peaks, however, smooth curves are recorded, because any change in the rotational and vibrational energy levels, and interactions of solute molecules with the solvent blur out the rotational and vibrational fine structure.

In Fig. 3, it is presented a UV–visible spectrum of a palladium complex with maximum at 350 and 549 nm, which are the charge transfer transitions from ligand to Pd metal, i.e., an LMCT transition.

Two successive LMCT band shifts have been detected for the Pd-A/MAO catalyst system with increasing [Al]/[Pd] ratios (Fig. 3): (1) an LMCT band shift to higher energies at [Al]/[Pd]=2000 (hypsochromic shift), and (2) a shift to lower energies with increasing [Al]/[Pd] = 4000 (bathochromic shift). These two shifts can be understood as produced by methylation and cationization, respectively, of the cyclopalladated complex Pd-A.

In Fig. 4, step 1 are observed, the replacement of the chloride by the more electron-donating methyl group results in an

increase in the electron density at the palladium metal center. As a result, more energy is needed to push the electrons from the ligand to Pd, and an LMCT band shift to higher energies, i.e. to shorter wavelengths, is detected.

It has been concluded that this LMCT shift arises from monomethylation. Palladium is left with one methyl group and a positive charge in addition to the ligand. The charge

Table 1
Molecular weight, molecular weight distribution, melting temperature of polyethylene obtained with Pd-A, Pd-B, Pd-C catalyst

Catalyst	T (°C)	Activity*	T_m (°C)	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
Pd-A	40	70	138	195	2.1
Pd-A	60	145	136	150	2.2
Pd-A	70	418	137	143	2
Pd-A	80	537	136	87	2.2
Pd-B	40	53	137	150	1.7
Pd-B	60	148	136	139	1.9
Pd-B	70	297	135	115	2.1
Pd-B	80	313	136	74	1.7
Pd-C	40	84	137	245	2.1
Pd-C	60	138	136	201	2.1
Pd-C	70	356	135	99	2
Pd-C	80	405	136	98	1.9

Polymerization conditions—solvent: toluene (100 mL), $P = 4$ bar, time = 60 min, MAO WITCO al 10%; Al/Pd ratio = 4000, $\Omega = 1000$ rpm; activity = g pol/mmol Pd \times barxh.

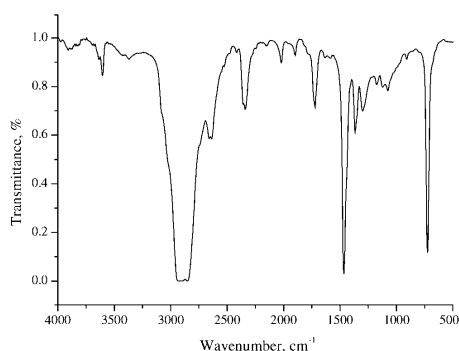


Fig. 5. FTIR for polyethylene obtained with Pd-A complex/MAO.

transfer from ligand to electron-poor Pd, therefore, requires less energy, and an LCMT band shift to lower energies, i.e. to longer wavelengths, is seen (see Fig. 4, step 2). As it is observed in the reaction mechanism, to generate the vacancy in the metallic atom, it is proposed the rupture of the Pd–N bond of the side non-orthopalladated, since it presents smaller energy bond.

Finally, Fig. 4 step 3 shows the regeneration of the d orbital vacancy of palladium in the complexes.

3.3. Polymer characterization

Table 1 shows the molecular weight and molecular weight distribution of polymers obtained with different complexes. At 40 °C, all of them present higher values. Chain transfer processes start becoming important at higher temperatures, regardless of the complexes used, and for that reason the molecular weights decrease.

On the other hand, the molecular weight distribution is approximately 2, corresponding to polymerization via metallocene catalysis, associated with one active species in the polymerization process [11].

The melting temperature (T_m) of polymers obtained corresponding to lineal polyethylene.

The FTIR spectrum displayed signals correspond to a typical polyethylene: at 2930 and 2845 cm^{-1} , assigned to C–H stretching of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups. Approximately at 1462 cm^{-1} there is a signal corresponding to bending of the $-\text{CH}_2$ group, and at 719 cm^{-1} a signal corresponding to rocking of the $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ group with $n > 3$ (see Fig. 5) [22].

4. Conclusions

New palladium complexes have been active in ethylene polymerization. They showed high catalytic activities partic-

ularly at 80 °C. On the other hand, melting temperature indicates that the polyethylenes obtained are linear. The molecular weight distribution correspond to single-site catalysis, producing polymers with narrow molecular weight distribution.

Studies of UV–visible spectroscopy determined that two shifts can be understood as produced by methylation and cationization, respectively, of the cyclopalladated complexes.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of CONICYT through FONDAP Project No. 11980002 and of CONACYT, Mexico. MP thanks to CIMAT for a postdoctoral position.

References

- [1] M. Bianchi, P. Frediani, F. Piacenti, L. Rosi, A. Salvini, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1155.
- [2] B. Whittlesey, *Coord. Chem. Rev.* 206 (2000) 395.
- [3] P. Johnston, G. Hutchings, N. Covielle, K. Finch, J. Moss, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 245.
- [4] V.V. Dunina, O.A. Zalevskaya, V.M. Potapov, *Usp. Khim.* 57 (1988) 434.
- [5] H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 511.
- [6] Rybov, *Chem. Rev.* 90 (1990) 403.
- [7] M. Pfeffer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* 109 (1990) 567.
- [8] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 83 (1988) 137.
- [9] J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. López, J. Fernández, A. Fernández, J.M. Ortigueira, *J. Organomet. Chem.* 620 (2001) 8.
- [10] F. Ortega, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 2104.
- [11] R. Quijada, J. Retuert, J.L. Guevara, R. Rojas, M. Valle, P. Saavedra, H. Palza, G. Galland, *Macromol. Symp.* 189 (2002) 111.
- [12] R. Quijada, R. Rojas, J.L. Guevara, A. Narvaez, D. Delfin, G.B. Galland, *Polimery* 45 (2000) 339.
- [13] R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z.J.A. Komon, R.S. Mauler, G.B. Galland, *Macromolecules* 34 (2001) 2411.
- [14] G. Galland, R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. Komon, *Macromolecules* 35 (2002) 339.
- [15] D. Ittel, L. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1169.
- [16] L. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 267.
- [17] P. Preishuber-Pflugl, M. Brookhart, *Macromolecules* 35 (2002) 6074.
- [18] L. Johnson, C. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6414.
- [19] W. Keim, R. Appel, S. Gruppe, F. Knoch, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1042.
- [20] D. Coevoet, H. Cramail, A. Defieux, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1451.
- [21] D. Coevoet, H. Cramail, A. Defieux, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 1208.
- [22] A.M. Domínguez, A. Zárate, R. Quijada, T. López, *J. Mol. Catal. A* 207 (2004) 155.



Orthopalladacycles derived from α -diphenylhydrazonoketene dithioacetals and their reactivity with terminal alkynes

F. Ortega-Jiménez ^{*,a}, J.G. López-Cortés ^a, M.C. Ortega-Alfaro ^b, A. Toscano ^a,
G. Penieres ^c, R. Quijada ^d, C. Alvarez ^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D.F.

^b Facultad de Química, Ed. A, L-4D Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D.F.

^c Facultad de Estudios Superiores, Cuautitlán; Campo 1, Av. 1 de mayo s/n, Cuautitlán Izcalli, C.P. 54740 Estado de México, México

^d Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales (CIMAT) Santiago, Chile

Received 30 August 2004; accepted 28 September 2004

Available online 5 November 2004

Abstract

In this paper, we present the synthesis and characterization of new orthopalladated complexes derived from α -diphenylhydrazonoketene dithioacetals. From their reaction with terminal alkynes, the intermediates of the expected $C_{sp}-C_{sp2}$ coupling reaction were isolated in stable form and their structures were confirmed by X-ray diffraction studies.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Alkynes; Palladium complex; X-ray diffraction

1. Introduction

The formation and characterization of cyclopalladated compounds have been of great interest for the last decade [1] due to the great variety of applications in organic and organometallic areas [2], i.e., in coupling and insertion reactions [3,4] (the cyclopalladated complexes show an enhanced reactivity towards alkynes to give mono, bis or tris insertion reactions, according to the complex structure [3a–c]), for enantiomeric excess determination [5], formation of new mesogenic compounds [4], as asymmetric catalysts and more recently in polymerization reactions [6]. Furthermore, they have also been

used in supramolecular chemistry [7] and several of them have biological activity [8].

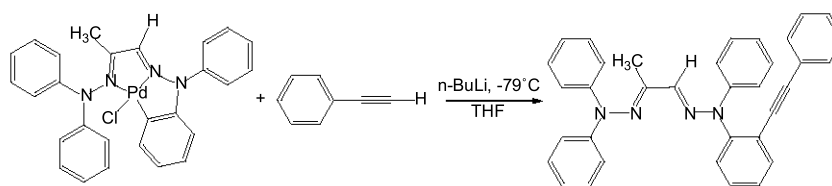
An interesting synthetic route to cyclopalladated compounds occurs when tridentate ligands, such as semicarbazones [9], hydrazones [10], thiosemicarbazones [11,12] or Schiff bases [13,14] are used. These ligands react with palladium (II) to form cyclopalladated complexes having a characteristic structural moiety that is a five-five membered heterocyclic fused ring system.

Recently, we reported the syntheses of several cyclopalladated complexes derived from diphenylhydrazones and their transmetallation reaction [10a], Scheme 1. These cyclopalladated complexes have shown excellent catalytic activity for ethylene polymerization [15].

In this paper, we present the synthesis, characterization and reactivity with terminal alkynes of new orthopalladated complexes derived from α -diphenylhydrazonoketene dithioacetals.

* Corresponding author. Tel.: +52 5556 224464; fax: +52 5556162203/17.

E-mail address: cecilio@servidor.unam.mx (C. Alvarez).



Scheme 1.

2. Discussion and results

The α -diphenylhydrazonoketene dithioacetals ligands **1.1** and **1.2** were prepared from *N,N*-diphenylhydrazine and the corresponding α -oxo ketene dithioacetal by a condensation reaction in moderate yield. These ligands react with $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ [16], to achieve orthopalladated complexes **2.1** and **2.2**, Scheme 2.

The infrared spectra of **2.1** and **2.2** show an absorption band in 1588 cm^{-1} , which is assigned to the vibration of the $\text{C}=\text{N}$ bond. We were surprised to find that this band is no different than the one observed for the free ligands.

In the MS-FAB⁺ spectra, we found the corresponding molecular ion for **2.1** and **2.2** in 470 m/z and 469 m/z , respectively.

The data obtained for ^1H and ^{13}C NMR for **2.1** and **2.2** are presented in Table 1. In ^1H NMR spectra, we observe the typical substitution patterns of a 1,2-disubstituted aromatic ring, additionally, the chemical shift of H11 at $\delta\ 7.76$ is in accord with reported values for analogue our orthopalladate complexes. Similarly, the ^{13}C NMR data for these complexes also reveal the formation of the orthopalladated cycle since the signals for C7 and C11 appear at higher frequencies and the signals for C8 and C9 are presented at lower frequencies, [10,17,18].

An appropriate monocrystal of complex **2.1** was used to obtain the X-ray diffractogram. An ORTEP diagram, Fig. 1, shows the molecular geometry, the thermal ellipsoids (35%) and the numbering scheme. Selected bond distances and angles are listed in Table 3. In agreement with the obtained structure for **2.1**, the ligand **1.1** acts a tridentate moiety (C, N, S), in the palladium complex, where *ortho* carbon atom of one phenyl group, one nitrogen atom and one sulfur atom are bonded to the palladium atom to give an interesting six–five–six mem-

bered tricycle. The palladium atom structure exhibits a distorted square planar geometry. These data are in accord with those reported for related compounds [11,14,19,20].

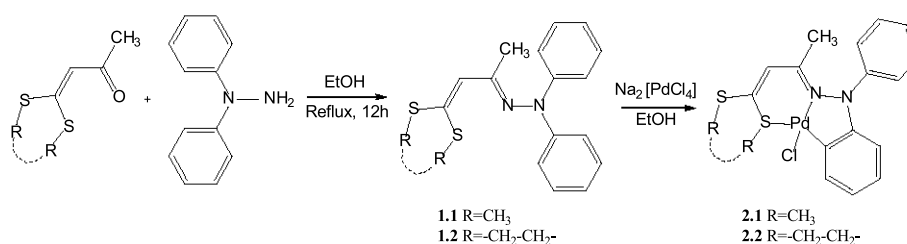
2.1. Reactivity with terminal alkynes

In accord with our previous studies [10], we expected that the orthopalladated complexes **2.1** and **2.2** would react with terminal alkynes via a transmetalation reaction to give the $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}^2$ coupling. Instead this reaction affords the unexpected new complexes **4.1** and **4.2** (Scheme 3), in which only the substitution of chlorine by the alkyne occurs. Reductive elimination does not take place.

The infrared spectra of compounds **3.1**, **4.1** and **4.2** show a typical band around $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ which is assigned to the carbon–carbon triple bond stretching vibration. The ^1H and ^{13}C NMR spectra are listed in Table 4.

The structure of the complex **3.1** was confirmed by a single crystal X-ray diffraction analysis. An ORTEP diagram of **3.1** is shown in Fig. 2. The crystal data and bond distance and angles are presented in Tables 2 and 5. The metal center exhibits a square-planar coordination. The coordinated methylsulfanyl group and the aromatic ring of the phenylacetylene group are disordered (64:36) over two orientations, only the major contributors are shown in Fig. 2.

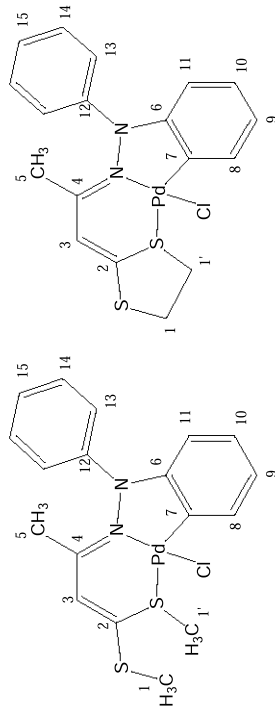
In order to demonstrate that the complexes **3.1**, **4.1** and **4.2** could be the intermediates in cross-coupling reactions to give **5.1**, **6.1** and **6.2**, respectively, via a reductive elimination (Scheme 3), we carried out different experiments in several conditions (refluxing in benzene, toluene, xylene, addition of PPh_3) recovering in all the cases the starting material. This unexpected stability in the complexes could be due to the higher *trans*



Scheme 2.

Table 1
 ^1H and ^{13}C NMR data for complexes **2.1** and **2.2**

	H1	H1'	H3	H5	H8	H9	H10	H11	H13	H14	H15					
2.1	2.46 (3H,s)	3.02 (3H,s)	5.96 (1H,s)	2.16 (3H,s)	6.85 (2H,m)	6.95 (1H,t,d, $J = 7.44, 1.35$)	6.95 (1H,t,d, $J = 7.41, 1.11$)	7.76 (1H,dd, $J = 7.41, 1.11$)	7.23 (2H,t, $J = 7.41$)	7.50 (2H, d, $J = 4.40$)	7.35 (1H,t, $J = 7.68$)					
2.2	3.61 (2H,t, $J = 6.06$)	3.98 (2H,t, $J = 6.06$)	6.18 (1H,s)	2.15 (3H,s)	6.87–7.05 (3H, m)			7.53 (1H,d, $J = 7.98$)	7.16–7.21 (3H,m)	7.35 (2H,t, $J = 7.68$)	7.16–7.21 (3H,m)					
	C1	C1'	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
2.1	17.6	21.7	154.2	123.4	161.0	27.2	144.6	150.1	113.3	125.9	125.9	134.8	142.9	127.0	125.0	129.7
2.2	37.2	41.5	–	123.2	162.8	24.2	145.1	153.0	113.7	126.0	126.0	134.5	–	126.5	124.3	129.7



2.1

2.2

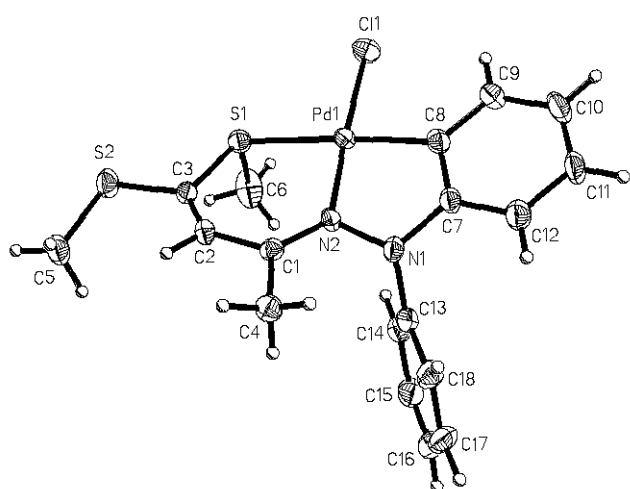
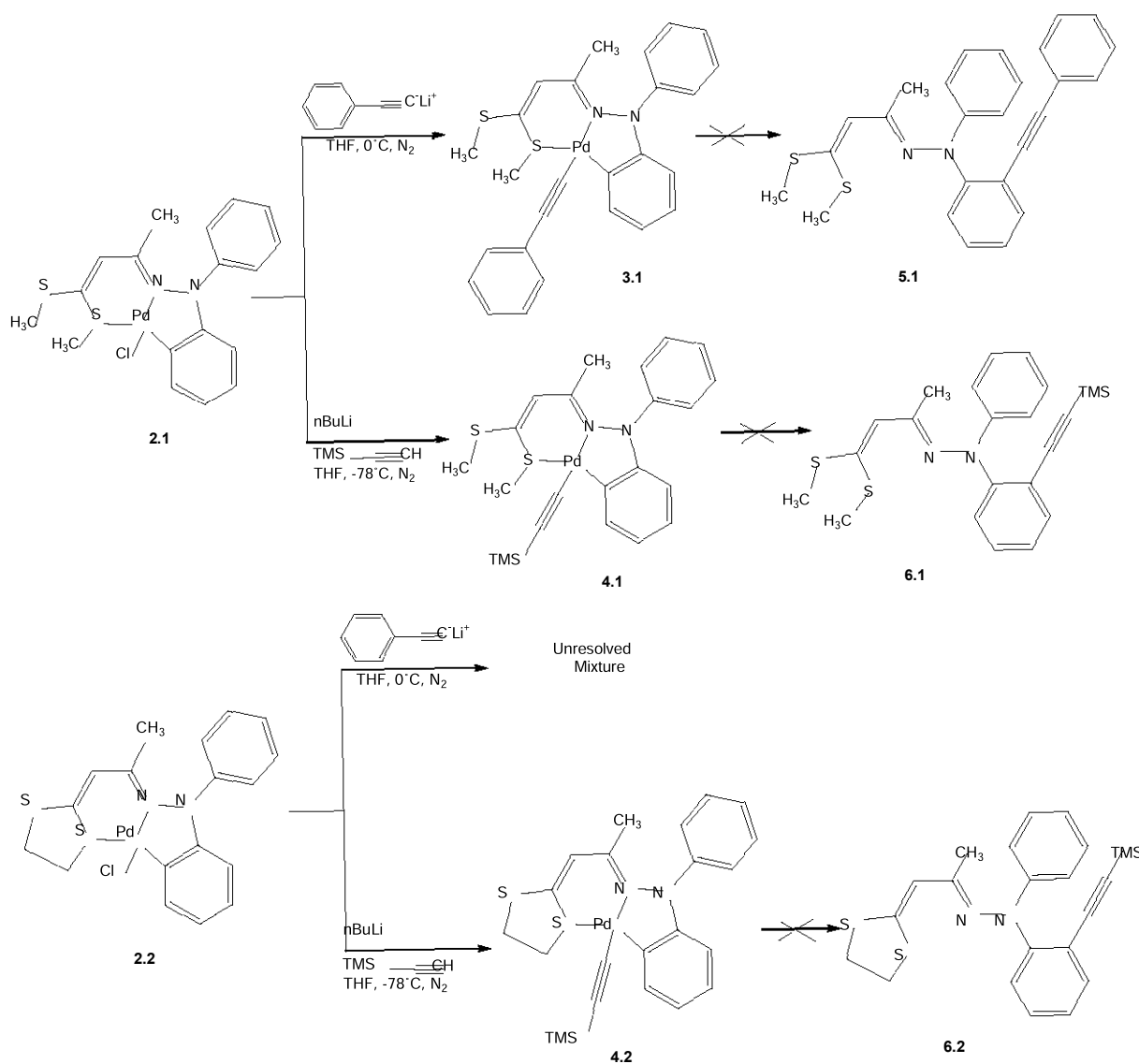


Fig. 1.

influence of nitrogen and sulfur atoms over carbon atoms.

2.2. Conclusion

New mononuclear orthopalladated complexes were synthesized by using tridentate ligands containing carbon, nitrogen and sulfur. In some cases, their characterizations were carried out by means of single-crystal X-ray diffraction analyses. The reactivity of these orthopalladated complexes with terminal alkynes results in unusual complexes with six membered rings different to that reported in the literature, due to an interchange between the halogen ligand and the alkyne. In these displacement reactions, we propose that the *trans* influence of the nitrogen and sulfur atoms over the carbon atoms



Scheme 3.

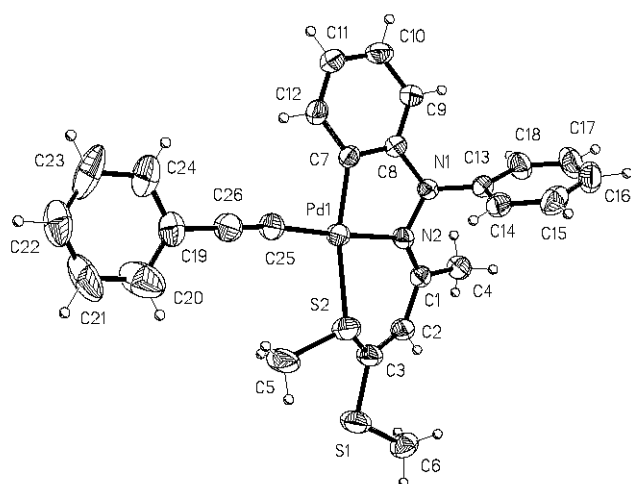


Fig. 2.

gives very stable Pd–C σ bonds and Csp–Csp₂ coupling does not occur.

3. Experimental

Reagents were obtained from commercial sources and were used as received. Tetrahydrofuran was dried

by reflux over sodium using benzophenone as indicator and was freshly distilled under an argon atmosphere.

The ¹H (300 MHz) y ¹³C (75 MHz) NMR spectra were obtained from a JEOL ECLIPSE+300 spectrometer, CDCl₃ was used as solvent and TMS as internal reference (for **4.1** y **4.2** complexes TMS was not used).

The IR spectra were recorded from a FT-IR NICOLET MAGNA 750 spectrophotometer in solutions. The mass spectra were obtained by using a JEOL-AX505 spectrometer with IE and FAB⁺ techniques.

3.1. Ligands syntheses

The α -oxoketene dithioacetals were synthesized by using the Larsson methodology previously described. [21] The α -diphenylhydrazonoketene dithioacetals **1.1** and **1.2** were prepared according to literature methods [22].

N'-(1-Methyl-3,3'-bis-ethylsulfanylallylidene)-*N,N*-diphenylhydrazone (**1.1**). C₁₈H₂₀N₂S₂, MW 328 g/mol; yellow solid; m.p. 79 °C; 60% yield. IR (CHCl₃) cm⁻¹: 1588 (C=N); 1488 (C = Car). MS (EI), *m/z* (% ra): 328 [M⁺ (35)]; 221 [M⁺ – C₃H₇S₂ (20)]; 168 [M⁺ – C₆H₁₀S₂N (100)]; 77 [M⁺ – C₁₂H₁₅N₂S₂ (20)]. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) ppm: 1.83 (1H, s, H-5); 2.41 (6H, s, H-1, H-1'); 6.02 (1H, s, H-3); 7.01 (2H,

Table 2
Crystal and structure refinement data for **2.1** and **3.1**

	2.1	3.1
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₉ ClN ₂ PdS ₂	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ PdS ₂ *0.5 (H ₂ O)
Formula weight	469.32	542.99
Temperature (K)	293(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimension		
<i>a</i> (Å)	8.878(1)	8.908(1)
<i>b</i> (Å)	11.433(1)	12.909(1)
<i>c</i> (Å)	19.433(2)	12.977(2)
α (°)	80.02(1)	113.266(1)
β (°)	79.58(1)	93.341(1)
γ (°)	84.73(1)	97.852(1)
<i>V</i> (Å ³)	1906.8(3)	1347.7(2) Å ³
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> _{calc} (mg/m ³)	1.635	1.338
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.334	0.860
<i>F</i> (000)	944	552
Crystal size/color/shape	0.40 × 0.26 × 0.18 mm ³ /orange/parallelepiped	0.396 × 0.168 × 0.132 mm/red/prism
Theta range for data collection (°)	1.96–25.00	1.72–25.00
Index ranges	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Reflections collected	7195	16085
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	6718 [0.0362]	4756 [0.0362]
Completeness to theta = 25.00°	99.8%	100.0%
Absorption correction	Analytical: face-indexed	Analytical: face-indexed
Maximum and minimum transmission	0.8009 and 0.7085	0.9079 and 0.7806
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	6718/0/439	4756/0/286
Goodness-of-fit on <i>F</i> ₂	1.030	1.010
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0438, <i>wR</i> ₂ = 0.0814	<i>R</i> ₁ = 0.0679, <i>wR</i> ₂ = 0.2147
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0812, <i>wR</i> ₂ = 0.0944	<i>R</i> ₁ = 0.0810, <i>wR</i> ₂ = 0.2262

Table 3
Bond lengths (Å) and angles (°) for Chloro-[*N'*-(1-methyl-3,3-bis-methylsulfanyl-allylidene)-*N,N*-diphenylhydrazine-*C,N'*,*S*]-palladium(II), (**2.1**)

Bond lengths			
Pd(1)–C(8)	1.989(6)	Pd(2)–C(26)	1.986(6)
Pd(1)–N(2)	2.004(4)	Pd(2)–N(4)	2.005(4)
Pd(1)–Cl(1)	2.3113(17)	Pd(2)–Cl(2)	2.3096(18)
Pd(1)–S(1)	2.3620(17)	Pd(2)–S(3)	2.3416(17)
S(1)–C(3)	1.769(6)	S(3)–C(21)	1.764(6)
S(1)–C(6)	1.812(7)	S(3)–C(24)	1.819(7)
S(2)–C(3)	1.740(6)	S(4)–C(21)	1.750(6)
S(2)–C(5)	1.781(6)	S(4)–C(23)	1.786(7)
N(1)–C(7)	1.432(7)	N(3)–N(4)	1.425(6)
N(1)–N(2)	1.438(6)	N(3)–C(25)	1.432(7)
N(1)–C(13)	1.474(7)	N(3)–C(31)	1.458(7)
N(2)–C(1)	1.311 (7)	N(4)–C(19)	1.315(7)
Bond angles			
C(8)–Pd(1)–N(2)	81.7(2)	Cl(1)–Pd(1)–S(1)	87.56(6)
C(8)–Pd(1)–Cl(1)	94.99(19)	C(3)–S(1)–C(6)	101.3(3)
N(2)–Pd(1)–Cl(1)	176.71(14)	C(3)–S(1)–Pd(1)	107.0(2)
C(8)–Pd(1)–S(1)	176.96(18)	C(6)–S(1)–Pd(1)	107.0(3)
N(2)–Pd(1)–S(1)	95.73(14)	C(3)–S(2)–C(5)	105.1(3)
C(7)–N(1)–N(2)	109.9(4)	Cl(2)–Pd(2)–S(3)	86.37(7)
C(7)–N(1)–C(13)	115.1(5)	C(21)–S(3)–Pd(2)	108.1(2)
N(2)–N(1)–C(13)	112.8(5)	C(24)–S(3)–Pd(2)	104.6(3)
C(1)–N(2)–N(1)	114.8(5)	C(21)–S(4)–C(23)	103.4(3)
C(1)–N(2)–Pd(1)	130.1(4)	N(4)–N(3)–C(25)	110.5(4)
N(1)–N(2)–Pd(1)	114.8(3)	N(4)–N(3)–C(31)	113.0(4)
N(2)–C(1)–C(2)	124.3(5)	C(25)–N(3)–C(31)	114.1(4)
N(2)–C(1)–C(4)	122.0(5)	C(19)–N(4)–N(3)	114.7(5)
C(19)–N(4)–Pd(2)	129.8(4)	N(3)–N(4)–Pd(2)	115.2(3)

td, $J = 7.44$, 1.38 Hz, H-9, H-9'); 7.14 (4H, dd, $J = 7.41$, 1.11 Hz, H-7, H-7'); 7.27 (4H, td, $J = 7.44$, 1.38 Hz, H-8, H-8'). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) ppm: 16.76 (C-1), 17.40 (C-1'); 21.22 (C-5); 121.39 (C-3); 121.65 (C-7, C-7'); 122.89 (C-9, C-9'); 129.04 (C-8, C-8'); 144.17 (C-6); 148.37 (C-2); 162.46 (C-4).

N'-(2-[1,3]-dithiolan-2-ylidene-1-methylidene)-*N,N*-diphenylhydrazone (**1.2**). $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2$, MW 326 g/mol; yellow solid; m.p. 152 °C; 30% yield. IR (CHCl_3) cm^{-1} : 1588 (C=N); 1488 (C = Car). MS (EI), m/z (% ra). 326 [M^+ (60)]; 168 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8\text{NS}_2$ (100)]; 77 [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2$ (15)]. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) ppm: 1.74 (1H, s, H-5); 3.33 (4H, m, H-1, H-1'); 6.16 (1H, s, H-3); 7.00 (2H, td, $J = 7.00$, 1.08 Hz, H-9, H-9'); 7.15 (4H, dd, $J = 7.00$, 1.08 Hz, H-7, H-7'); 7.24 (4H, td, $J = 7.00$, 1.08 Hz, H-8, H-8'). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) ppm: 21.12 (C-5); 35.86 (C-1); 39.16 (C-1'); 113.07 (C-3); 121.51 (C-7, C-7'); 122.66 (C-9, C-9'); 128.97 (C-8, C-8'); 148.57 (C-2); 165.09 (C-4).

3.2. Orthopalladacycles synthesis

In a typical procedure one equivalent of the α -diphenylhydrazonoketene dithioaketal was dissolved in 10 mL of ethanol. Then, one equivalent of $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$

was added and the mixture was stirred for 6 (**2.1**) or 12 h (**2.2**). After this time a colored solid precipitated. It was filtered and then further purified by column chromatography over alumina using a hexane- CH_2Cl_2 solvent mixture.

Chloro-[*N'*-(1-Methyl-3,3-bis-methylsulfanyl-allylidene)-*N,N*-diphenylhydrazone-*C,N'*,*S*]-palladium(II) **2.1**. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$; MW 469 g/mol; red solid; m.p. 174–176 °C_{dec}; 80% yield. IR (CHCl_3) cm^{-1} : 1585 (C=N); 1488 (C = Car). MS (FAB⁺), m/z (% ra): 470 [$\text{M}^+ + 1$ (20)]; 168 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$ (25)]; 154 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$ (100)]. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) ppm: 2.16 (3H, s, H-5); 2.46 (3H, s, H-1'); 3.02 (3H, s, H-1'); 5.96 (1H, s, H-3), 6.85 (2H, m, H-8, H-9); 6.95 (1H, td, $J = 7.44$, 1.35 Hz, H-10); 7.23 (2H, t, $J = 7.41$ Hz, H-13); 7.35 (1H, t, $J = 7.68$ Hz, H-15); 7.50 (2H, d, H-14); 7.76 (1H, dd, $J = 7.41$, 1.11 Hz, H-11). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) ppm: 17.67 (C-1); 21.73 (C-1'); 27.18 (C-5); 113.35 (C-8); 123.45 (C-3); 125.06 (C-14); 125.91 (C-9, C-10); 127.09 (C-13); 129.79 (C-15); 134.86 (C-11); 142.95 (C-12); 144.25 (C-6); 150.14 (C-7); 154.20 (C-2); 161.01 (C-4).

Chloro-[*N'*-(1-(1,3-dithiolan-2-yliden)-*N,N*-diphenylhydrazone-*C,N'*,*S*)-palladium(II) **2.2**. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$; MW 467.34 g/mol; orange solid; m.p. 201 °C_{dec}; 40 % yield. IR (CHCl_3) cm^{-1} : 1585 (C=N); 1489 (C = Car). MS (FAB⁺), m/z (% ra): 468 [$\text{M}^+ + 1$ (10)]; 391 [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$ (30)]; 326 [$\text{M}^+ - \text{PdCl}$ (10)]; 168 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}_2\text{PdS}_2$ (55)]. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) ppm: 2.15 (3H, s, H-5); 3.61 (2H, t, $J = 6.06$ Hz, H-1); 3.98 (2H, t, 6.06 Hz, H-1'); 6.18 (1H, s, H-3); 6.87–7.02 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.16–7.21 (3H, m, H-13, H-15); 7.35 (2H, t, $J = 7.68$ Hz, H-14); 7.53 (1H, d, $J = 7.98$ Hz, H-11). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) ppm: 24.20 (C-5); 37.15 (C-1); 41.57 (C-1'); 113.71 (C-8); 123.20 (C-3); 124.32 (C-14); 126.02 (C-9, C-10); 126.58 (C-13); 129.76 (C-15); 134.51 (C-11); 145.15 (C-6); 153.06 (C-7); 162.84 (C-4).

3.3. Reactivity with alkynes

3.3.1. Synthesis of **3.1**

One equivalent of **2.1** in 10 mL of anhydrous THF was dissolved under an atmosphere of N_2 at 0 °C, then one equivalent of lithium phenylacetylenide (1 M) was added. The mixture was stirred for 4 h. After this time, the solvent was removed and the product was purified by column chromatography over alumina by using a Hexane- CH_2Cl_2 solvent mixture as eluent.

N'-(1-Methyl-3,3-bis-methylsulfanylallylidene)-*N,N*-diphenylhydrazone-*C,N'*, *S*-(2-phenylethynyl) palladium(II) **3.1**. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PdS}_2$, MW 535.05 g/mol; yellow solid; m.p. 114–116 °C_{des}; yield 55%. IR (CHCl_3) cm^{-1} : 2108 (C≡C); 1588 (C=N); 1484 (C = Car). MS (FAB⁺), m/z (% ra): 535 [M^+ (25)]; 433 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_6$ (15)]; 328 [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_5\text{Pd}$ (10)]; 267

Table 4
 ^1H and ^{13}C NMR data for complexes **3.1**, **4.1** and **4.2**

	H8	H9	H10	H11	H13	H14	H15	H18	H19	H20	H21
3.1	6.87–6.91 (3H, m)			8.11 (1H, d, $J = 7.44$)	7.14–7.25 (4H, m)	7.14–7.25 (4H, m)	7.32 (2H, t, $J = 7.71$)	–	7.14–7.25 (4H, m)	7.14–7.25 (4H, m)	7.32 (2H, t, $J = 7.71$)
4.1	6.83–6.89 (3H, m)			8.04 (1H, d, $J = 7.14$)	7.27 (2H, t, $J = 7.14$)	7.35 (2H, d, $J = 7.68$)	7.12 (1H, t, $J = 7.14$)	0.16 (9H, s)	–	–	–
4.2	6.84–7.03 (3H, m)			7.88 (1H, d, $J = 8.52$)	7.10–7.28 (3H, m)	7.41–7.53 (2H, m)	7.10–7.28 (3H, m)	0.17 (9H, s)	–	–	–7

	C6	C7'	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21
3.1	143.0	150.7	113.9	123.4	125.3	138.9	141.9	126.1	126.9	125.5	106.5	107.7	–	127.4	131.4	129.6
4.1	143.2	150.7	113.8	125.1	125.1	138.9	141.9	129.5	126.0	129.5	111.3	111.3	1.33	–	–	–
4.2	–	150.3	114.3	125.3	125.3	138.6	–	–	124.1	129.4	–	–	1.44	–	–	–

3.1

4.1

4.2

Table 5

Bond lengths (Å) and angles (°) for (*N'*-(1-methyl-3,3-bis-methylsulfanyl-allylidene)-*N,N*-diphenylhydrazine-*C,N',S*)-(2-phenylethynyl)palladium(II) (**3.1**)

Bond lengths			
		S(2)–C(5)	1.758(15)
Pd(1)–C(25)	1.946(7)	S(2)–C(3)	1.792(8)
Pd(1)–C(7)	1.991(6)	S(2B)–C(3)	1.862(9)
Pd(1)–N(2)	2.036(5)	S(2B)–C(5B)	1.88(3)
Pd(1)–S(2B)	2.315(5)	N(1)–N(2)	1.420(7)
Pd(1)–S(2)	2.377(3)	N(1)–C(8)	1.446(8)
S(1)–C(3)	1.733(7)	N(1)–C(13)	1.460(8)
S(1)–C(6)	1.765(8)	N(2)–C(1)	1.310(8)
Bond angles			
C(25)–Pd(1)–C(7)	94.8(3)	C(5)–S(2)–C(3)	104.4(8)
C(25)–Pd(1)–N(2)	176.3(2)	C(5)–S(2)–Pd(1)	112.9(6)
C(7)–Pd(1)–N(2)	81.7(2)	C(3)–S(2)–Pd(1)	104.8(3)
C(25)–Pd(1)–S(2B)	84.5(3)	C(3)–S(2B)–C(5B)	93.1(11)
C(7)–Pd(1)–S(2B)	166.7(2)	C(3)–S(2B)–Pd(1)	104.9(3)
N(2)–Pd(1)–S(2B)	98.59(19)	C(5B)–S(2B)–Pd(1)	103.7(12)
C(25)–Pd(1)–S(2)	92.6(2)	N(2)–N(1)–C(8)	110.8(5)
C(7)–Pd(1)–S(2)	165.91(19)	N(2)–N(1)–C(13)	113.9(5)
N(2)–Pd(1)–S(2)	91.13(16)	C(8)–N(1)–C(13)	113.5(5)
C(3)–S(1)–C(6)	105.7(4)	C(1)–N(2)–N(1)	115.8(5)
C(1)–N(2)–Pd(1)	129.6(4)	N(2)–C(1)–C(2)	123.7(6)
N(1)–N(2)–Pd(1)	114.1(4)	N(2)–C(1)–C(4)	121.5(6)

[$M^+ - C_{10}H_{12}PdS$ (35)]; 167 [$M^+ - C_{12}H_9N$ (55)]. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) ppm: 2.09 (3H, s, H-5); 2.45 (3H, s, H-1); 3.14 (3H, s, H-1'); 6.03 (1H, s, H-3); 6.87–6.91 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.14–7.25 (4H, m, H-13, H-19); 7.32 (2H, t, $J = 7.71$ Hz, H-15, H-21); 7.42–7.49 (4H, m, H-14, H-20); 8.11 (1H, d, $J = 7.44$ Hz, H-11). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) ppm: 17.74 (C-1); 23.56 (C-1'); 26.86 (C-5); 106.50 (C-16); 107.77 (C-17); 113.96 (C-8); 123.45 (C-9); 124.92 (C-3); 125.35 (C-10), 125.56 (C-15); 126.14 (C-13); 126.93 (C-14); 127.47 (C-19), 129.64 (C-21); 131.45 (C-20), 138.93 (C-11); 141.91 (C-12); 143.06 (C-6); 150.74 (C-7); 155.36 (C-2); 158.95 (C-4).

3.3.2. Synthesis of **4.1** and **4.2**

One equivalent of $TMSC\equiv CH$ in 10 mL of dry THF was dissolved under an atmosphere of N_2 at $-78^\circ C$, then one equivalent of *n*-BuLi (1.3 M) was added. The mixture was allowed to warm to room temperature and then was transferred by cannula to a solution of **2.1** or **2.2** in 5 mL of dry THF at $0^\circ C$. The mixture was stirred for 5 h at room temperature. The solvent was removed and the product was obtained as a solid.

N'-(1-Methyl-3,3-bis-methylsulfanyl-allylidene)-*N,N*-diphenylhydrazine-*C,N',S*-(2-tetramethylsilylethynyl) palladium (II) **4.1**. $C_{23}H_{28}N_2PdS_2Si$, MW 531.13 g/mol, green solid, m.p. 113–115 $^\circ C_{dec}$, yield 45%. IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 2042 (C \equiv C); 1588 (C=N); 1488 (C = Car); 857 (Si(CH $_3$) $_3$). MS (FAB $^+$) m/z (% ra); 433 [$M^+ - C_5H_{10}Si$ (10)]; 387 [$M^+ - C_9H_8N_2$ (8)]; 221 [$M^+ - C_8H_{16}PdSi$ (50)]; 167 [$M^+ - C_{11}H_{20}PdS_2Si$ (75)]; 73 [$M^+ - C_{20}H_{19}N_2PdS_2$ (100)]. 1H NMR (300 MHz,

$CDCl_3$) ppm: 0.16 (9H, s, H-18); 2.04 (3H, s, H-5); 2.42 (3H, s, H-1); 3.09 (3H, s, H-1'); 5.97 (1H, s, H-3); 6.83–6.89 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.12 (1H, t, $J = 7.14$ Hz, H-15); 7.27 (2H, t, $J = 7.14$ Hz, H-13); 7.35 (2H, d, $J = 7.68$ Hz, H-14); 8.04 (1H, d, $J = 7.14$ Hz, H-11). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) ppm: 1.33 (C-18); 17.71 (C-1); 23.24 (C-1'); 26.70 (C-5); 111.33 (C-16, C-17); 113.88 (C-8); 124.78 (C-3); 125.18 (C-9, C-10); 126.08 (C-14); 129.55 (C-13, C-15); 138.95 (C-11); 141.91 (C-12); 143.21 (C-6); 150.72 (C-7); 155.19 (C-2); 158.95 (C-4).

N'-[1-(1,3-dithiolan-2-ilyden)]-*N,N*-diphenyl-hydrazone-*C,N',S*-(2-tetramethylsilylethynyl) palladium (II) **4.2**. $C_{23}H_{26}N_2PdS_2Si$, MW 529.12 g/mol, brown solid, m.p. 170 $^\circ C_{dec}$, yield 55%. IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 2041 (C \equiv C); 1588 (C=N); 1489 (C = Car); 856 (Si(CH $_3$) $_3$). MS (FAB $^+$) m/z (% ra); 529 [M^+ (2)]; 326 [$M^+ - C_5H_8PdSi$ (20)]; 221 [$M^+ - C_8H_{13}PdS_2Si$ (60)]; 168 [$M^+ - C_{21}H_{12}PdS_2Si$ (75)]; 73 [$M^+ - C_{20}H_{18}N_2PdS_2$ (100)]. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) ppm: 0.17 (9H, s, H-18); 2.08 (3H, s, H-5); 3.61 (2H, t, H-1); 4.02 (2H, t, H-1'); 6.17 (1H, s, H-3); 6.84–7.03 (3H, m, H-8, H-9, H-10); 7.10–7.28 (3H, m, H-13, H-15); 7.41–7.53 (2H, m, H-14); 7.88 (1H, d, $J = 8.52$ Hz, H-11). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) ppm: 1.44 (C-18); 24.18 (C-5); 36.2 (C-1); 42.64 (C-1'); 112.58 (C-16), 113.07 (C-17), 114.38 (C-8); 116.20 (C-3); 121.53 (C-15); 124.23 (C-14); 125.35 (C-9, C-10); 129.45 (C-13); 138.48 (C-11); 146.14 (C-12); 147.85 (C-6); 150.33 (C-7); 154.06 (C-2); 163.24 (C-4).

3.4. X-ray crystal structure determination of compounds **2.1** and **3.1**

Data collection and refinement parameters are summarized in Table 2. The diffraction data for **2.1** was collected on a Siemens *P4/Pc* diffractometer, while the data for **3.1** was collected on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å. Each data set was corrected for Lorentz and polarization effects. An empirical absorption corrections based on psi-scans were applied for the structure of **2.1**. The structures were solved by direct methods[23] and each structure was refined by full-matrix least-squares on F^2 using all data with all non-hydrogen atoms assigned anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms bound to carbon atoms were inserted at calculated positions with an isotropic temperature factor 1.2 times the U_{iso} of the parent carbon atom. The program used in the final refinements was SHELXL 97 [24].

3.5. Supplementary data

Crystallographic data for the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Centre CCDC No.247998 for complex **2.1**, No. 247999 for complex **3.1**. Copies of this information may be

obtained free of charge from The Director, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgement

We thank DGAPA for financial support (Project # IN202404) and CIMAT. The technical assistance of Rocio Patiño, Luis Velasco and Javier Pérez is gratefully acknowledged.

References

- [1] (a) V.V. Dunina, O.A. Zalevskaya, V.M. Potapov, *Russ. Chem. Rev.* 57 (1988) 250;
(b) A.D. Raybov, *Synthesis* (1985) 233;
(c) M.I. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 73;
(d) G.R. Newkome, W.E. Puckett, K. Gupta, G.E. Kiefer, *Chem. Rev.* 86 (1986) 451;
(e) A.D. Raybov, *Chem. Rev.* 90 (1990) 403;
(f) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* 83 (1988) 137.
- [2] M. Pfeffer, J.P. Sutter, M.A. Rottevel, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron* (1992) 2427.
- [3] (a) C. López, A. Caubet, R. Bosques, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.* 646 (2002) 146;
(b) S. Pérez, C. López, A. Caubet, A. Pawelczk, X. Solans, M. Font-Bardía, *Organometallics* 22 (2003) 2396;
(c) N. Gül, J.H. Nelson, *Organometallics* 21 (2002) 2041.
- [4] P. Espinet, M.A. Estervelas, L.A. Oro, J.L. Serano, E. Solo, *Coord. Chem. Rev.* 17 (1992) 215.
- [5] S.Y.M. Chooi, P.H. Leung, C.C. Lim, K.F. Mok, G.H. Quek, K.Y. Sim, M.K. Tan, *Tetrahedron Asymm.* 3 (1992) 529.
- [6] (a) R. Chen, J. Bacsá, S.F. Mapoli, *Polyhedron* 22 (2003) 2855;
(b) R. Chen, S.F. Mapoli, *J. Mol. Catal.* 193 (2003) 33.
- [7] C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.* 681 (2003) 82.
- [8] (a) C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V.M. Gonzáles, J.M. Pérez, A. Alvarez, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5181;
(b) A.G. Quiroga, J.M. Pérez, I. López-Solera, J.R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.* 41 (1998) 1399;
(c) J.D. Higgins, L. Neely, S. Fricker, *J. Inorg. Biochem.* 49 (1993) 149.
- [9] (a) J.M. Vila, T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, A. Castiñeiras, D. Lata, J.J. Fernández, A. Fernández, *J. Organomet. Chem.* 556 (1998) 21;
(b) A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J.M. Ortigueira, T. Pereira, J.J. Fernández, J.M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 1.
- [10] (a) F. Ortega-Jiménez, E. Gómez, P. Sharma, M.C. Ortega-Alfaro, R.A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 2104, and references cited therein;
(b) A. Carbayo, G. García-Herbosa, S. García-Granda, D. Miguel, *Inorg. Chim. Acta* 338 (2002) 260, and references cited therein.
- [11] (a) S. Pérez, R. Bosque, C. López, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.* 625 (2001) 67;
(b) J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Greña, A. Suárez, J.J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1999) 4193.
- [12] D. Vázquez-García, A. Fernández, J.J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J.M. Ortigueira, J.M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* 595 (2000) 199.
- [13] A. Fernández, P. Uria, J.J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, D. Vázquez-García, N.T. Pereira, J.M. Vila, *J. Organomet. Chem.* 620 (2001) 8.
- [14] A. Fernández, D. Vázquez-García, J.J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J.M. Ortigueira, J.M. Vila, *New J. Chem.* 26 (2002) 105, and references cited therein.
- [15] M.A. Pérez Rivera, R. Quijada Abarca, F. Ortega-Jiménez, C. Alvarez-Toledano, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2004, in press.
- [16] (a) T. Tsuji, in: L.A. Paquette (Ed.), *Encyclopedia for Organic Synthesis*, vol. 6, Wiley, UK, 1995, pp. 3872–3882;
(b) A.C. Albéniz, P. Spinnet, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. 6, Wiley, GA, USA, 1995, pp. 3023–3054.
- [17] S. Das, S.S. Pal, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 352, and references cited therein.
- [18] C. López, A. Caubet, S. Pérez, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.* 681 (2003) 82, and references cited therein.
- [19] X. Ribera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, E. Freisinger, M. Willermann, B. Lippert, *J. Organomet. Chem.* 629 (2001) 97.
- [20] F. Basolo, R.G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.* 4 (1962) 381.
- [21] F.C. Larsson, S.O. Lawsson, *Tetrahedron* 28 (1972) 5341.
- [22] R. Fusco, F. Sannicolò, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 90.
- [23] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Canalli, *J. Appl. Cryst.* 27 (1994) 435.
- [24] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Refinement of Crystal Structures, University of Goettingen, Germany.