

# ACOPLAMIENTO DE ENLACE C-C MEDIANTE PALADIO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS LIGANDOS PIRIDINARILO

Zhang Alice (1), Serrano Torres Oracio (2)

<sup>1</sup> [Licenciatura de Biomédica, Paris V, France] | [zhang.alices@yahoo.fr]

<sup>2</sup> [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [oraciosinh@ugto.mx]

## Resumen

La funcionalización del acoplamiento de enlace C-C no era posible. Después 1978, dos científicos japoneses SUZUKI y MIYAURA descubrieron un metal que puede surtir efecto un comportarse como un catalizador y entonces crear este acoplamiento. En primer lugar, gracias al paladio, vamos a sintetizar y caracterizar tres nuevos ligandos piridinarios mediante el acoplamiento de enlace C-C. En segundo lugar, gracias a los experimentos anteriores, vamos a estudiar las reacciones de los nuevos ligandos frente a algunos complejos de paladio (II). Por fin vamos a caracterizar los nuevos compuestos mediante técnicas analíticas como la cromatografía en columna de gel de sílice o la filtración y también el espectroscopias comunes.

## Abstract

In the last decade, the discovery of the power of catalysis of the palladium was very helpful. Since 1978, two scientists SUZUKI and MIYAURA have discovered a metal which can be used as a catalyzer and then create a liaison. First of all, thanks to the palladium, we're going to synthesize and characterize three new pyridinaryl ligands by coupling C-C bond. Secondly, thanks to the ulterior experiments, we're going to study reactions of the new ligands against some complexes of palladium (II). Finally, we're going to characterize new compounds threwh analytics technics as column chromatography on silica gel or filtration and also common spectroscopic.

## Palabras Clave

Piridina; Paladio; Piridinario.

## INTRODUCCIÓN

La piridina es de fórmula bruta C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, es un compuesto heterocíclico simple y fundamental. Existe en líquido límpido, ligeramente amarillo y tiene un olor más fuerte. La piridina es esencial para servir efecto como un efector en la fabricación de los insecticidas, medicinas o aroma alimentarios [1]. La piridina es utilizando como un ligando. Es un compuesto aromático que tiene una reactividad diferente del benceno. Para hacer un acoplamiento de enlace C-C necesitamos entonces del paladio. El paladio fué descubriendo a través de Suzuki, gracias al paladio puede realizar un acoplamiento entre dos carbonos, lo que no puede hacer antes y sin este metal [2]. En este proyecto, no vamos a utilizar el Palladium puro sino el cis-Dimethyl(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)Palladio(II) (o (1)Pd(TMEDA)Me<sub>2</sub>). Antes, debemos pasar por 2 reacciones para sintetizar, ahora con el Paladio necesitamos solamente de una reacción. Por eso, vamos con el ayuda del palodio a sintetizar y caracterizar nuevos ligandos piridinario mediante el acoplamiento de enlace C-C, para entonces estudiar las reacciones de los nuevos ligandos y finalmente caracterizar los nuevos compuestos a través de diversas técnicas analíticas.

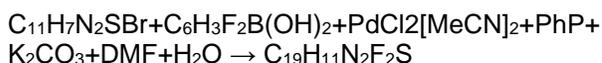
## MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar este proyecto, vamos a utilizar diversos materiales como las pipetas y propipetas para relevar las soluciones. Para pesar vamos a utilizar la balanza y una espátula. Para detectar la pureza del producto, una cromatografía de capa fina será necesario con la placa de sílica, y una lámpara de UV. Vamos a hacer filtraciones con el papel de filtración un embudo y un recipiente cuando hemos sintetizar el producto, vamos a coleccionar este producto. Una cromatografía en columna de gel de sílice será necesaria para tener lo que queremos. Estamos en una temperatura de 60°C. Las cantidades del producto se encuentran en la tabla 1.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) Sintetizar y caracterizar tres nuevos ligandos piridinario mediante el acoplamiento de enlace C-C catalizado por el paladio

La primera reacción es el AZ003



	R-Br	R-F <sub>2</sub>	H 2 O	PdCl <sub>2</sub> [MeCN] <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PhP	DMF
Masa	100 mg	80 mg		4 mg	94 mg	2.67 mg	
Volumen (mL)			1				2
Cantidad de moles	1	1.5	1	2%	2	3%	2

Tabla 1: Lo necesario para la reacción AZ003.

Podemos ver un cambio de color cuando añadimos el DMF, en efecto la solución se convirtió en negro. Entonces, hemos realizando 2 experimentos. Hemos dejamos la solución a 60 grados y después 1 hora, hemos hecho un CCM. Hemos hecho lo mismo para la otra solución, pero dejamos estas 2 horas. Los resultados son en bajo



Imagen 1: CCM con acetona 1

Utilizamos acetona para el eluante.

El segundo día, podemos ver cristales en bajo del vaso, entonces, podemos decir que hemos hecho producto. Con estas soluciones, una filtración se hace sobre columna. Con una pipeta, ponemos algodón y sílice para separar el producto. Sobre la columna utilizamos solamente el flotante para extracto. La incubación es con arena a los 80°C. Cristales se pueden ver. Para controlar utilizamos un RMN pero no podemos concluir porque hay un problema, no podemos ver un carbón. La RMN se hace con hexanos.

b) Estudiar las reacciones de los nuevos ligandos frente a algunos complejos de Pd(II)



Imagen 2: Resultados de las reacciones 1.

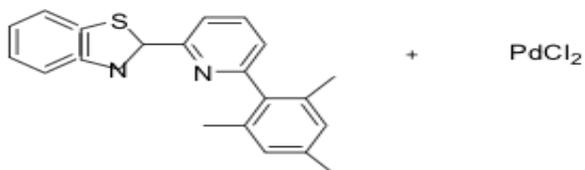


Imagen 3: Ecuación de la reacción AZ012

<b>Cantidad mol</b>	de 0.17 mmol	0.17 mmol
<b>Masa</b>	50 mg	30 mg
<b>Peso molecular</b>	294 g.mol <sup>-1</sup>	176.4 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Equivalencia</b>	1	1

Tabla 2: AZ 012

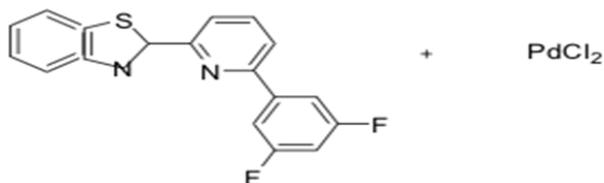


Imagen 3: Ecuación de la reacción AZ013

<b>Cantidad mole</b>	de 0.15 mmol	0.15 mmol
<b>masa</b>	50 mg	27 mg
<b>Peso molecular</b>	323 g.mol <sup>-1</sup>	176.4 g.mol <sup>-1</sup>
<b>equivalencia</b>	1	1

Tabla 3: AZ 013

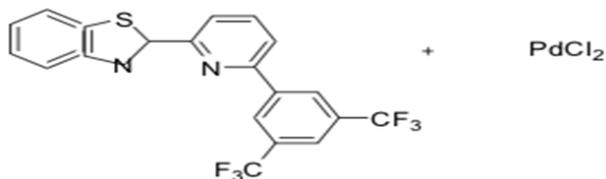


Imagen 3: Ecuación de la reacción AZ014

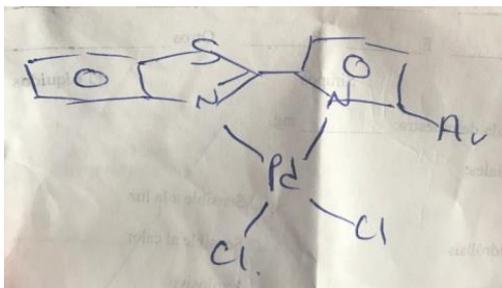
<b>Cantidad de mole</b>	0.12 mmol	0.12 mmol
<b>Masa</b>	50 mg	21 mg
<b>Peso molecular</b>	423.4 g.mol <sup>-1</sup>	176.4 g.mol <sup>-1</sup>

**Tabla 4: AZ 014**

Como las reacciones actúan de manera diverso, hemos hecho diferente forma para tratar estos. Por ejemplo, para la reacción AZ 013, hemos hecho una filtración con los sólidos. Entonces hemos pesando el sólido y pesa 0.21g. Para AZ 014, hemos calentando a 130°C y todo 1 hora extraemos la solución y le pongo en una pipeta en cristal porque se ponemos la solución en el eppendorf, se descompone. Podemos ver 2 fases; una naranja y una otra verde.

### b) Caracterizar los nuevos compuestos mediante técnicas analíticas y espectroscopia comunes

Hemos realizando una reacción como el AZ013 pero con el DMF en lugar del DMSO. Esta reacción permítenos a caracterizar el complejo. Tenemos una solución de color naranja con un precipitado negro. Dejamos esta reacción mezclar doce horas a 140°C. Tenemos 40mg de sólidos con la técnica de filtración.



## CONCLUSIONES

Por fin, podemos ver que el piridinarilo se liga con el paladio y ayuda la enlace de C-C. Ho visto, que los reacciones con el paladio necesita más cuidado, porque se pone más paladio que de PhP , la reacción no funciona. Mi trabajo no funciona porque cuando hecho una vez más la reacción, porque no visto muy bien el proyecto sobre el RMN, he hecho un error sobre las cantidades de producto y las reacciones no funcionan tan bueno que los primeros. Pero, para las otras reacciones, he hecho un bueno experimentos.

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a Oracio SERRANO para recibirme tan tarde, también para su ayuda y más. Gracias a Martín por su ayuda y su inteligencia sin él no hubiera podido algunas reacciones. Gracias al equipo por su buen humor y su gentileza.

## REFERENCIAS

[1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Pyridine>

[2] Curso de Oracio