



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS

**Método Fácil para la Síntesis de Compuestos Tipo Pinza 4-hidroxi
Sustituidos Derivados de Metales del Grupo 10**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FRANCISCO PICHAL CERDA



TUTOR: DR. DAVID MORALES MORALES 2011

JURADO EVALUADOR

Presidente:

Dr. Anatoly Yatsimirsky

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. José Francisco Delgado Reyes

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN

Vocal:

Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

Secretario:

Dr. Ivan Castillo Pérez

Instituto de Química, UNAM

Tutor de Tesis

Dr. David Morales Morales

Instituto de Química, UNAM

Sustentante

Q. Francisco Pichal Cerda

Instituto de Química, UNAM

Agradecimientos

Al Dr. David Morales Morales, amigo y asesor. Gracias por el apoyo profesional que me brindaste y por ayudarme a recuperar el piso donde está mi camino.

Al honorable jurado, por contribuir con su evaluación y consejos a la mejora y enriquecimiento de éste proyecto.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto (F58692) y a PAPIIT-UNAM por el proyecto (IN227008)

Al Dr. Rubén A. Toscano y el Dr. Iván Castillo, dos de mis mejores profesores.

Al personal académico y técnico del Instituto de Química.

A F@bi mi futura esposa, por su incondicional amor, apoyo y sincera amistad.

A mi abuelita Pachita, que en paz descanse, por su cariño y sus consejos que los llevo en mi corazón.

A mis hermanos, Abi y Rich.

A mi amigo Noel por compartir su tiempo y sus conocimientos conmigo. Tu ayuda fue invaluable y definitiva.

A mis compañeros del Lab-3 de química inorgánica con los que compartí espacio, tiempo y experiencia.

A las instituciones: UNAM, mi *Alma máter* y al Instituto de Química.

A ti madre mía, Virgen de los olvidados, ¡Gracias Santísima Muerte!

	<i>Pág.</i>
Índice	5
Índice de esquemas	8
Índice de figuras	9
Índice de tablas	10
Índice de gráficos	10
Abreviaturas empleadas	11
Resumen	13
Capítulo 1	
Introducción	15
Capítulo 2	
Antecedentes	21
Capítulo 3	
Objetivos e Hipótesis	49
Capítulo 4	
Obtención de compuestos tipo pinza [MCl{C ₆ H ₂ -4-OH-2,6-(O-PR ₂) ₂ }]	52
4.1 Resultados y discusión	53
4.2 Caracterización del compuesto (I)	53
4.2.1 Resonancia magnética multinuclear (¹ H, ³¹ P) del compuesto (I)	55
4.2.2 Resonancia magnética multinuclear (¹ H, ³¹ P) del compuesto (II)	58
4.2.3 Resonancia magnética multinuclear (¹ H, ³¹ P) del compuesto (III)	61
4.2.4 Caracterización del compuesto (IV)	64
4.2.5 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (IV)	65

4.2.6 Espectroscopía de I.R. del compuesto (IV)	66
4.2.7 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (IV)	67
4.2.8 Difracción de rayos-X del compuesto (IV)	69
4.2.9 Caracterización del compuesto (V)	72
4.2.10 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (V)	73
4.2.11 Espectroscopía de I.R. del compuesto (V)	74
4.2.12 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (V)	75
4.2.13 Difracción de rayos-X del compuesto (V)	77
4.2.14 Caracterización del compuesto (VI)	80
4.2.15 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (VI)	81
4.2.16 Espectrometría de I.R. del compuesto (VI)	82
4.2.17 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (VI)	83
4.2.18 Difracción de rayos-X del compuesto (VI)	85
4.2.19 Caracterización del compuesto (VII)	88
4.2.20 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (VII)	89
4.2.20 Espectrometría de I.R. del compuesto (VII)	90
4.2.21 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (VII)	91
4.2.22 Caracterización del compuesto (VIII)	93
4.2.23 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (VIII)	94
4.2.24 Espectrometría de I.R. del compuesto (VIII)	95
4.2.25 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (VIII)	96
4.2.26 Difracción de rayos-X del compuesto (VIII)	98
4.2.27 Caracterización del compuesto (IX)	101
4.2.28 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (IX)	102
4.2.29 Espectrometría de I.R. del compuesto (IX)	103
4.2.30 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (IX)	104
4.2.31 Difracción de rayos-X del compuesto (IX)	106
4.2.32 Caracterización del compuesto (X)	109
4.2.33 Espectrometría de masas (IE) del compuesto (X)	110
4.2.34 Espectrometría de I.R. del compuesto (X)	111
4.2.35 Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P) del compuesto (X)	113

Capítulo 5	
Análisis en estado sólido de las interacciones intermoleculares	116
Capítulo 6	
Evaluación catalítica	124
Capítulo 7	
Conclusiones	137
Capítulo 8	
Procedimiento experimental	139

Esquema 1. Ligantes y complejos tipo pinza	22
Esquema 2. Características de los complejos tipo pinza	23
Esquema 3. Ejemplos de complejos fosfinito tipo pinza	24
Esquema 4. Representación general de la reacción Mizoroki-Heck	25
Esquema 5. Ejemplos de complejos fosfino tipo pinza	25
Esquema 6. Reacción de obtención del compuesto $[PdCl\{C_6H_3-2,6-(OPPr^i_2)_2\}]$	26
Esquema 7. Ejemplo de compuesto fosfinito tipo pinza soluble en agua	26
Esquema 8. Representación general para acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura	27
Esquema 9. Ejemplo de fosfinito tipo pinza <i>p</i> -sustituido	27
Esquema 10. Método de introducción de ligante	28
Esquema 11. Compuestos con unidades disulfuros	29
Esquema 12. Formación de enlaces C-S catalizada por complejos de Pd	31
Esquema 13. Ejemplos de acoplamiento C-S	32
Esquema 14. Síntesis de compuestos tipo pinza de Ni	34
Esquema 15. Adición tipo Kharasch	34
Esquema 16. Síntesis de compuestos tipo pinza de Pt	35
Esquema 17. Reacción de hidroxilación del 1-propanol	35
Esquema 18. Ejemplo de compuestos tipo pinza empleados como sistema dendrimérico	36
Esquema 19. Ejemplo de síntesis de compuestos tipo pinza con sustituyente <i>para</i> -OH	37
Esquema 20. Sistema multimetálico con fragmentos de compuestos tipo pinza	38
Esquema 21. Ruta de síntesis para la obtención de compuestos tipo pinza funcionalizado en posición <i>para</i>	39
Esquema 22. Ruta de síntesis para la obtención de compuestos tipo pinza funcionalizado en posición <i>para</i>	40
Esquema 23. Derivados borados para acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura	41
Esquema 24. Ciclo catalítico en la reacción de Suzuki-Miyaura	43
Esquema 25. Selectividad de halogenuros en el acoplamiento Suzuki-Miyaura	44
Esquema 26. Síntesis de ácidos borónicos	44
Esquema 27. Síntesis de ácidos y ésteres borónicos	45
Esquema 28. Síntesis de ésteres borónicos	46
Esquema 29. Síntesis de ácido borónico a partir de pinacol	46
Esquema 30. Ejemplos de compuestos de importancia farmacéutica obtenidos a través de acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura	47
Esquema 31. Determinación del parámetro de Hammett	48

Figura 1. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2]$	55
Figura 2. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2]$	56
Figura 3. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2]$	58
Figura 4. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2]$	59
Figura 5. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2]$	61
Figura 6. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2]$	62
Figura 7. Espectro de masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	65
Figura 8. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	66
Figura 9. Espectro RMN ^1H del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	67
Figura 10. Espectro RMN ^{31}P de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	68
Figura 11. Difracción de R-X del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	70
Figura 12. Espectro de masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	73
Figura 13. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	74
Figura 14. Espectro de RMN ^1H de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	75
Figura 15. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	76
Figura 16. Difracción de R-X de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	77
Figura 17. Espectro de masas de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	81
Figura 18. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6(O-PBu}^t_2)_2\}]$	82
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	83
Figura 20. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	84
Figura 21. Difracción de R-X del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	85
Figura 22. Espectro de masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	89
Figura 23. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	90
Figura 24. Espectro de RMN ^1H de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	91
Figura 25. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	92
Figura 26. Espectro de masas de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	94
Figura 27. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	95
Figura 28. Espectro de RMN ^1H de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	96
Figura 29. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	97
Figura 30. Difracción R-X de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-O-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}][\text{PdCl}_2(\text{PPr}^i_2)_2]$	98
Figura 31. Espectro de masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	102
Figura 32. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	103
Figura 33. Espectro de RMN ^1H de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	104

Figura 34. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)\}]$	105
Figura 35. Difracción R-X de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)\}]$	106
Tabla 1. Parámetros de Hammett	48
Tabla 2. Datos cristalográficos de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	71
Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$	71
Tabla 4. Datos cristalográficos de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	79
Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	79
Tabla 6. Datos cristalográficos de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	87
Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	87
Tabla 8. Datos cristalográficos de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	100
Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$	100
Tabla 10. Datos cristalográficos de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)\}]$	108
Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)\}]$	108
Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace de los complejos I, II, III, VI y VII.	118
Tabla 13. Valores de distancias y ángulos de interacciones puentes de hidrógeno encontrados en el arreglo cristalino de los complejos IV, V, VI, IX y 1X.	121
Tabla 14. Reacción de ariltioeterificación de yodobenceno promovida por $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PR}_2)_2\}]$	125
Tabla 15. Alquil y aril tioeterificación de yodobenceno promovida por $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	126
Tabla 16. Evaluación de catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura	129
Tabla 17. Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura promovida por $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	131
Tabla 18. Evaluación de catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck	133
Tabla 19. Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck promovida por $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX)	135
Gráfica 1. Alquil y aril tioeterificación de yodobenceno promovida por $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	127
Gráfica 2. Acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura promovido por $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$	132
Gráfica 3. Acoplamiento C-C Mizoroki-Heck promovido por $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX)	136

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

C-C	Enlace carbono-carbono
R-X	Rayos-X
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CH₂Cl₂	Diclorometano
DMSO	Dimetilsulfoxido
ppm	Partes por millón
Å	Amstrongs
g	gramo
DMF	N,N-dimetilformamida
mg	Miligramo
IE	Impacto electrónico
PM	Peso molecular
°C	Grados celcius
RMN	Resonancia magnética nuclear
EM	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga
M⁺	Ión molecular
mL	Mililitro
Bu^t	<i>ter</i> -butilo
Prⁱ	<i>iso</i> -propilo
Φ	fenilo
Cy	ciclohexilo
δ	Desplazamiento químico
°	Grados
FAB⁺	De sus siglas en inglés " <i>Fast Atomic Bombardment</i> " (Bombardeo de átomos rápidos)
I.R	Infrarrojo
mmol	Milimol
ORTEP	Del acrónimo en inglés " <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i> " (Programa de Elipsoides térmicas de Oak Ridge)
P.f.	Punto de fusión
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
BBN	9-borabicyclo-(3.3.1)nonano
dba	dibencilidenacetona
TON	Número de ciclos catalíticos
DMAP	4-dimetilaminopiridina
COD	1,5-ciclooctadieno

RESUMEN

RESUMEN

A través de un método simple (Dos pasos) se sintetizó una serie de ligantes POCOP 4- hidroxí sustituidos del tipo $[C_6H_3-4-OH-2,6-(O-PR_2)_2]$ donde $R = \Phi, Pr^i, Bu^t$ y sus correspondientes derivados tipo pinza POCOP de Ni(II), Pd(II) y Pt(II), los cuales fueron caracterizados inequívocamente mediante diferentes técnicas espectroscópicas tales como IR, RMN 1H , RMN ^{31}P , cuando fue posible se utilizó difracción de R-X mediante la técnica de monocristal y espectrométricas (Masas, FAB⁺ e impacto electrónico).

Los compuestos obtenidos de Ni y Pd se utilizaron como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-C tipo Mizoroki-Heck y en reacciones de acoplamiento C-S (reacción de tioeterificación), respectivamente, observándose buenos rendimientos.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En nuestro grupo de investigación se ha manifestado pleno interés en conducir estudios en el diseño, preparación y exploración de las propiedades catalíticas de compuestos de metales de transición conteniendo ligantes tipo pinza, que por sus características estructurales y notable estabilidad térmica dan lugar a especies con potenciales aplicaciones en una amplia gama de transformaciones orgánicas. De esta forma, en este trabajo se describen métodos sintéticos sencillos para la obtención de novedosos complejos tipo pinza de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con los ligantes fosfinito POCOP derivados del fluoroglucinol, que conservan un grupo OH en la posición *para* al carbono *ipso*, lo cual convierte al complejo en un compuesto con un amplio potencial para su aplicación no sólo en catálisis, sino considerar su posible funcionalización para la síntesis de especies dendriméricas, así como su potencial estudio en ingeniería de cristales y química supramolecular.

Así, se propone una ruta de síntesis ingeniosa y fácil para llevar a cabo complejos tipo pinza POCOP *para*-hidroxi sustituidos. Esta ruta es simple comparada con otras rutas de síntesis propuestas para compuestos similares ya reportados por G. van Koten y colaboradores.

Además, con los compuestos a la mano, se llevará a cabo el estudio en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-C tipo Mizoroki-Heck y acoplamiento C-S (reacción de tioeterificación)

Diversas razones han motivado el estudio de estos sistemas entre las cuales son el hecho de haber demostrado ser versátiles en una amplia variedad de aplicaciones, desde sensores químicos^[1] a catalizadores extremadamente eficientes para la activación de enlaces químicos difíciles de activar^[2] así como en la síntesis de sistemas

¹ (a) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten. *Nature* 406 (2000) 970. (b) M. Albrecht, M. Lutz, A. M. M. Schreurs, E. T. H. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3997. (c) M. D. Meijer, R. M. J. K. Gebbink, G. van Koten. *Perspectives in Supramolecular Chemistry* 7 (2003) 375.

² (a) C. M. Jensen. *Chem. Commun.* (1999) 2443. (b) A. C. Albéniz, P. Espinet, B. Martín-Ruiz, D. Milstein. *Organometallics* 24 (2005) 3679. (c) D. W. Lee, C. M. Jensen, D. Morales-Morales. *Organometallics* 22 (2003) 4744. (d) D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. H. Wang, C. M. Jensen. *Organometallics* 20 (2001) 1144.

dendriméricos, nanomateriales^[3] y complejos metálicos con potenciales aplicaciones farmacéuticas.^[4]

Los compuestos tipo pinza de metales de transición como Ni(II) y Pd(II) han demostrado ser catalizadores eficientes en diversos procesos de síntesis en fase homogénea, no obstante se sabe que un catalizador en estas condiciones difícilmente se recupera y los productos de estos procesos son difíciles de separar del medio de reacción; sin embargo la presencia de un catalizador en fase homogénea puede influenciar la distribución inicial de los productos en una reacción química, permitiendo la formación preferencial de un producto que puede ser termodinámicamente menos estable que otro. Este fenómeno es conocido como selectividad. En particular los compuestos tipo pinza de metales de transición presentan diversas clases de selectividad en diferentes procesos catalíticos, como son quimioselectividad, regioselectividad y estereoselectividad. Estas características en un catalizador permiten estudiar en forma confiable el curso de un proceso sintético mediante el aislamiento de intermediarios que constituyen un mecanismo de reacción, el cual puede modificarse en función básicamente de la arquitectura del catalizador, a fin de optimizar el proceso. Debe mencionarse que en la catálisis heterogénea puede recuperarse casi íntegro el catalizador y los productos se separan fácilmente, teniendo el inconveniente de que se tienen mezclas racémicas de productos y difícilmente se puede proponer un mecanismo de reacción.

Es por estas razones que compuestos tipo pinza con grupos funcionales en la posición *para* al carbono *ipso* como el presentado en este trabajo son importantes ya que pueden funcionar como unidades de anclaje permitiendo soportar estas especies en matrices poliméricas y en minerales como la alúmina, brindando de esta forma la oportunidad de realizar estudios comparativos al respecto de las bondades reportadas para estos catalizadores tanto en un medio homogéneo como heterogéneo.

³ Ver por ejemplo (a) P. A. Chase, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4016. (b) A. Berger, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *Top. Organomet. Chem.* 20 (2006) 1.

⁴ (a) C. A. Kruithof, M. A. Casado, G. Guillena, M. R. Egmond, A. van der Kerk-van Hoof, A. J. R. Heck, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 6869. (b) D. Beccati, K. M. Halkes, G. D. Barema, G. Guillena, A. Carvalho de Souza, G. van Koten, J. P. Kamerling. *ChemBioChem* 6 (2005) 1196.

Así mismo este tipo de unidades pinza con grupos funcionales en la posición *para* al carbono *ipso* pueden considerarse como ligantes ditópicos y por sí mismas dar lugar a unidades bimetálicas cuyas propiedades catalíticas resultan de gran interés dado la potencial cooperación de estos centros.

Por otro lado, el descubrimiento de reacciones de acoplamiento cruzado dirigidas a la formación de enlaces carbono-carbono catalizadas por metales de transición se ha convertido en una piedra angular para los Químicos sintéticos, de tal forma que hoy en día muchos productos químicos importantes que se producen comercialmente mediante reacciones catalizadas por compuestos organometálicos. Ejemplos de estos acoplamientos cruzados C-C son las reacciones de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Sonogashira y Negishi (Figura A) entre otras variantes de acoplamiento cruzado que son mediadas por sistemas catalíticos a base de paladio. Cabe mencionar el trabajo hecho por Heck, Suzuki y Negishi quienes de manera independiente informaron el desarrollo de métodos de acoplamiento cruzado C-C, mismo que les valió la distinción con el Premio Nobel de química 2010^[5], debido a que hoy en día se encuentran entre los métodos más eficientes, simples y económicos para una amplia gama de productos de alto valor agregado.

⁵ http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/

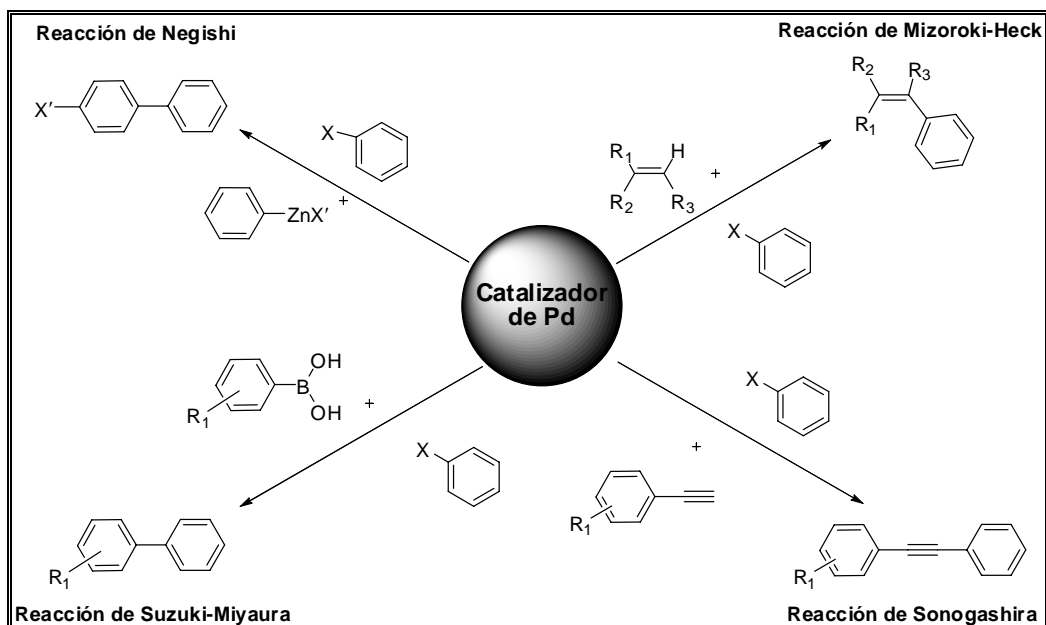


Figura A. Ejemplos de acoplamiento cruzado C-C mediados por Pd.

En general estas reacciones de acoplamiento cruzado C-C se llevan a cabo en condiciones de reacción suaves, en medio homogéneo y actúan selectivamente sobre ciertos grupos de interés sin afectar otros grupos funcionales que se encuentran presentes en las moléculas que intervienen en la reacción.

Si bien estas reacciones de acoplamiento C-C han sido usadas considerablemente en laboratorios de química orgánica, existen muchos sustratos orgánicos para los cuales no es factible la aplicación de las metodologías informadas hasta ahora, por lo que la investigación en esta área de la química resulta muy interesante.

También debido a lo anteriormente expuesto existen diversas arquitecturas en la estructura de los catalizadores reportados para reacciones de acoplamiento cruzado, que van desde sales como acetato de paladio y compuestos como $[Pd(dppf)Cl_2]$ (los catalizadores reportados en el acoplamiento cruzado contienen principalmente Pd aunque existen otros compuestos de Ru e Ir que producen rendimientos moderados) y otros catalizadores organometálicos, entre los que destacan los compuestos tipo pinza de Ni(II) y de Pd(II).

Los complejos tipo pinza que se han sintetizado hasta ahora, presentan diversos esqueletos, desde los muy básicos y aparentemente simples, hasta aquellos que implican métodos de síntesis complicados o que incluyen centros asimétricos con potencial aplicación en catálisis enantioselectiva. Hoy en día se conoce una amplia variedad de complejos tipo pinza que incluyen en sus estructuras carbenos heterocíclicos,^[6] NHCs, fosfinas, tióeteres,^[7] oxazolinas,^[8] etc.

La facilidad para modificar y modular las propiedades electrónicas y estéricas de estos ligantes y sus complejos se ha reflejado en el creciente empleo de estas especies en diferentes áreas de la química siendo esto particularmente cierto en el caso de la catálisis.^[9]

⁶ Hahn, F. E. Jahnke, M. C, Gómez-Benitez, V. Morales-Morales, D. *Organometallics*. 24 (2005) 6458.

⁷ Pollino, J. M. Weck, M. *Synthesis* No. 9 (2002) 1277.

⁸ Gerish, M. Krumper, J. R. Bergman, R. G. Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2002) 5818.

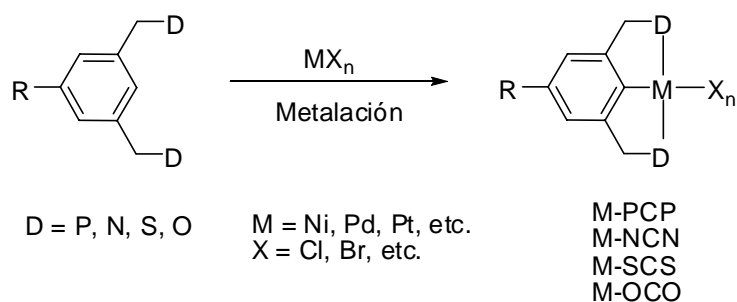
⁹ (a) M. E. van der Boom, D. Milstein. *Chem. Rev.* 103 (2003) 1759. (b) M. Albrecht, G. van Koten. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3750. (c) J. T. Singleton. *Tetrahedron* 59 (2003) 1837.

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

En el diseño y preparación de un compuesto con potencial aplicación catalítica es fundamental el poder controlar las propiedades del centro metálico mediante un ligante que constituya un sistema bien definido. Una buena estrategia para lograr este objetivo es la complejación del metal, vía quelación, donde dos o más átomos donadores en un mismo ligante se coordinan al centro metálico. En química organometálica, los complejos de metales de transición que presentan un enlace metal-carbono (M-C), pueden adquirir una estabilidad adicional resultando en la formación de metalaciclos.

Por otro lado en la última década una nueva generación de compuestos denominados “pinza”, ha llamado mucho la atención, debido a su alta estabilidad térmica y su excelente reactividad en una gran variedad de procesos catalíticos. Los complejos tipo pinza, están constituidos por un centro metálico y un ligante orgánico capaz de coordinarse de manera tridentada, generalmente a través de un átomo de carbono central y dos átomos donadores laterales (D); adquiriendo de esta manera el arreglo tipo pinza. Así, se han preparado un número importante de especies tipo pinza con nitrógeno, azufre y fósforo como átomos donadores. De esta manera, los complejos tipo pinza se clasifican de acuerdo a los átomos donadores presentes, es decir: fósforo (PCP), nitrógeno (NCN), azufre (SCS), oxígeno (OCO), etc. (Esquema 1)^[10]

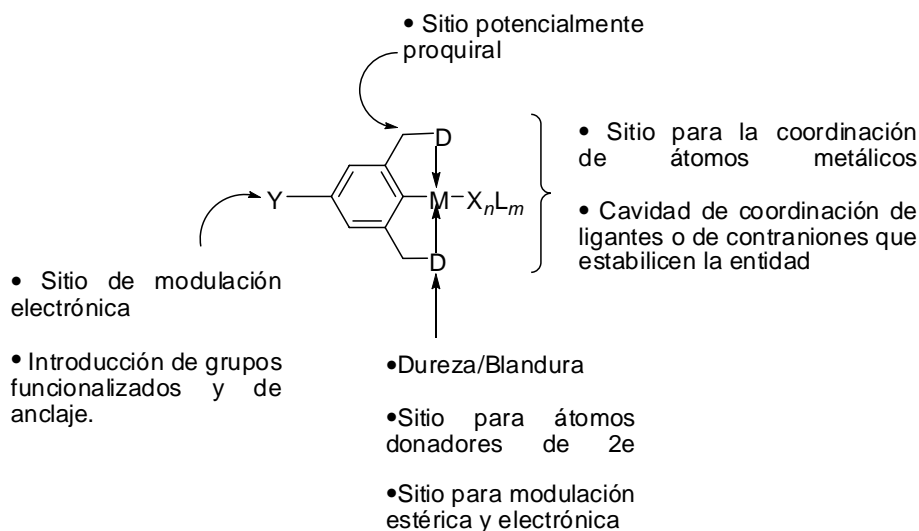


Esquema 1. Ligantes y complejos tipo pinza

Esta clase de ligantes permite, entre otras posibilidades, tener el control de propiedades como la dureza y blandura del átomo donador, además de permitir la

¹⁰ (a) *The Chemistry of Pincer Compounds* (Eds: D. Morales-Morales, C. M. Jensen. ELSEVIER. Amsterdam. (2007). (b) Morales-Morales, David. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 5 (2008) 141.

modulación fina de factores estéricos y electrónicos en los sustituyentes de dichos átomos. (Esquema 2)



Esquema 2. Características de los complejos tipo pinza.

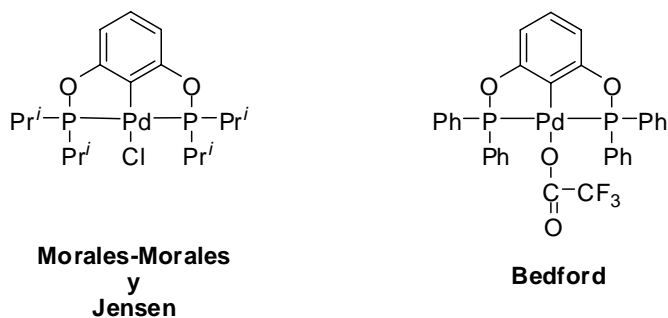
Los primeros complejos de metales de transición con ligantes tipo pinza aparecieron a mediados de los años 70, cuando Moulton y Shaw sintetizaron en 1976^[11] el primer complejo difosfino tipo pinza; estas especies llamaron mucho la atención debido a su particular modo de coordinación, desde entonces, este tipo de compuestos reciben comúnmente el nombre de complejos tipo pinza.

Sin embargo, uno de los inconvenientes sobre el uso de estos complejos ha sido, que algunas veces la síntesis de los ligantes y los complejos resulta difícil y tediosa. Una respuesta a este problema fue dado por Morales-Morales y Jensen^[12] y Bedford,^[13] quienes de manera independiente y prácticamente simultánea informaron en el año 2000 la síntesis de los primeros complejos fosfinito tipo pinza POCOP de Pd(II). (Esquema 3)

¹¹ C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 1020.

¹² D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta*, 958 (2000) 300.

¹³ B. Bedford, S. M. Drapper, P. N. Scully and S. L. Welch. *New. J. Chem.*, 24 (2000) 745.



Esquema 3

Desde entonces, los complejos fosfinito tipo pinza POCOP se han vuelto cada vez más importantes, debido a que en general exhiben las mismas características, que sus contrapartes fosfino, es decir son complejos robustos y térmicamente estables, aunque en general presentan una mejor actividad y mayor selectividad.

Ahora bien, debido al hecho que los ligantes y los complejos fosfinito tipo pinza POCOP inicialmente fueron sintetizados para ser usados en reacciones de acoplamiento C-C, la mayoría de la química de estos compuestos, ha sido dominada por la síntesis de varios derivados de paladio y su aplicación como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C. Recientemente, debido a la importancia que sus contrapartes fosfino han tenido en la deshidrogenación catalítica de alcanos,^[14] se ha puesto mayor atención en la síntesis de los correspondientes derivados de iridio; y no ha sido sino hasta hace un par de años que los derivados de platino, níquel, rodio y rutenio han sido sintetizados exitosamente, y su química, en muchos casos radicalmente diferente, comparada con sus contrapartes fosfino explorada.

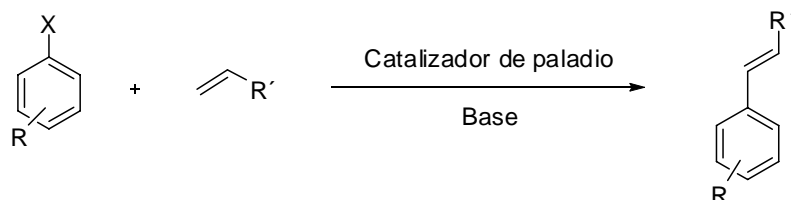
COMPLEJOS FOSFINITO POCOP DE PALADIO

Reacción de Mizoroki-Heck

Desde su descubrimiento en los años 60, la reacción de Heck se ha constituido como una poderosa herramienta en síntesis orgánica, hoy en día ha alcanzado estatus de

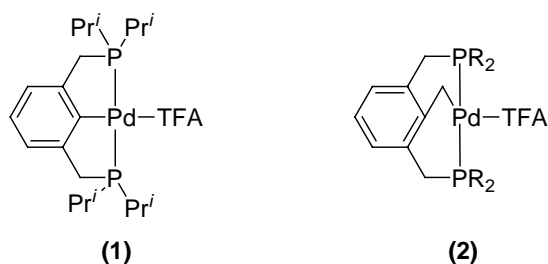
¹⁴ K. I. Goldberg, A. S. Golman (Eds). Activation and Functionalization of C-H Bonds. ACS Symposium Series 885. ACS. Washington, D.C. 2004.

piedra angular en la síntesis orgánica moderna.^[15] En general la reacción de Heck consiste en el acoplamiento de una α -olefina con un bromo o yodo derivado (Esquema 4). La mayoría de estos procesos son catalizados por derivados Pd(II) o Pd(0) en presencia de un exceso de $P\Phi_3$.



Esquema 4. Representación general de la reacción de Mizoroki-Heck

Desafortunadamente, los intermediarios de reacción formados durante el proceso catalítico son sensibles al oxígeno o inestables térmicamente, obstaculizando el proceso de acoplamiento. En años recientes, varios grupos de investigación han contribuido con importantes avances al desarrollo de esta reacción, obteniendo catalizadores con las características apropiadas de reactividad y estabilidad para llevar a cabo este proceso. Los resultados de estos experimentos han llevado a los investigadores a usar complejos *orto*-metalados, entre los cuales los ligantes tipo pinza representan una de los ejemplos más importantes. Milstein y colaboradores fueron los primeros en emplear complejos tipo pinza PCP-Pd(II) (**1,2**) (Esquema 5) en la reacción de acoplamiento tipo Mizoroki-Heck.^[16]



Esquema 5

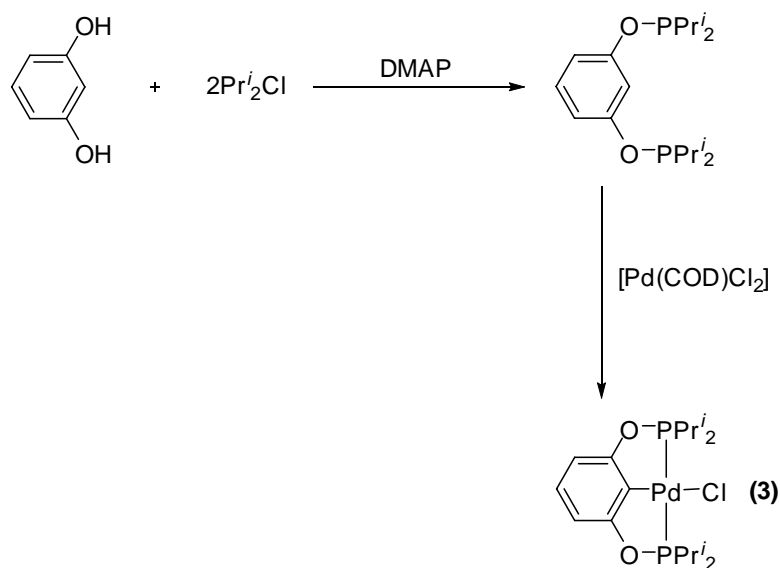
Milstein encontró que estos compuestos eran activos sin presentar descomposición a temperaturas de reacción mayores de 140 °C, por periodos de reacción de 300 horas o más. Empleando los catalizadores (**1,2**) Milstein logró la

¹⁵ (a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chem. Rev.* 100 (2000) 3009. (b) J. P. Corbet, G. Mignani. *Chem. Rev.* 106 (2006) 2651.

¹⁶ M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11687.

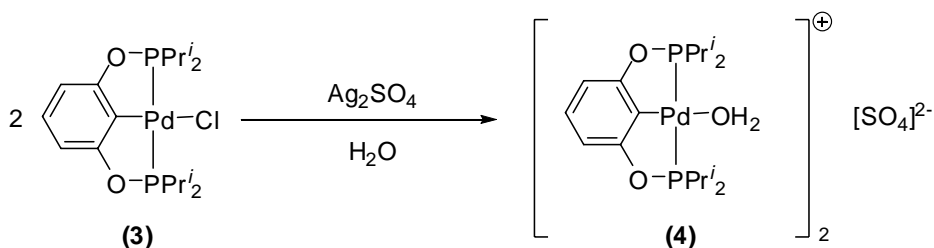
conversión total en los acoplamientos de yodobenceno con metilacrilato, usando *N*-metilpirrolidina (NMP) como disolvente y carbonato de sodio como base con un máximo de 500,000 ciclos (TON) para yodobenceno y de 132,900 para bromobenceno.

Inspirados en estos resultados Morales-Morales y Jensen^[12] sintetizaron un análogo al ligante tipo pinza PCP basado en fragmentos fosfinito con donadores *P* (Esquema 6). Los derivados de paladio de este ligante (**3**) han demostrado ser eficientes en el acoplamiento de clorobencenos.^[17]



Esquema 6

Más recientemente Ogo y colaboradores informaron la síntesis de complejos fosfinito tipo pinza POCOP de Pd(II) solubles en agua.^[18] Estos compuestos, fueron obtenidos al hacer reaccionar el compuesto (**3**) con Ag_2SO_4 en agua para producir el complejo (**4**). (Esquema 7)



Esquema 7

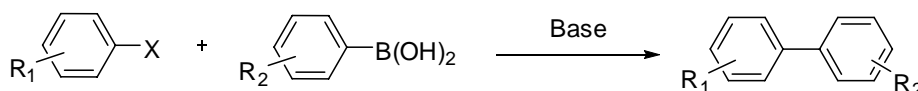
¹⁷ D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung and C. M. Jensen, *Chem. Commun.*, (2000) 1619.

¹⁸ S. Ogo, Y. Takebe, K. Uehara, T. Yamazaki, H. Nakai, Y. Watanabe and S. Fukuzumi, *Organometallics*. 25 (2006) 331.

Sin embargo, este compuesto resultó ser inactivo en reacciones de acoplamiento C-C (reacción de Heck) en agua a un pH de 10.5 entre el ácido 3-yodobenzoico y el ácido 3-bromobenzoico con el ácido 4-vinilbenzoico.

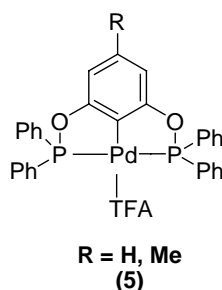
Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura

Los acoplamientos C-C tipo Suzuki-Miyaura^[19] consisten en la reacción de un halobenceno con ácidos arilborónicos en presencia de una base (Esquema 8).



Esquema 8. Representación general para acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura

De esta manera, complejos fosfinito tipo pinza POCOP de Pd(II) (**5**) (Esquema 9) se han empleado exitosamente por Bedford y colaboradores^[13] en acoplamientos de halogenuros arílicos con ácidos fenil borónicos, exhibiendo rendimientos cuantitativos en orden de 92,000 ciclos (TON). Estos complejos también son eficientes en acoplamientos de bromuros arílicos estéricamente impedidos.

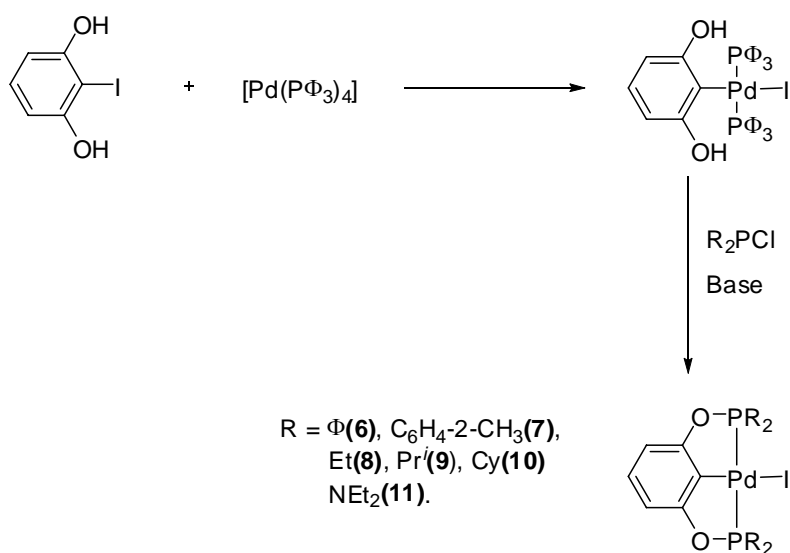


Esquema 9

El complejo (**4**) (Esquema 7) por ejemplo, también fue evaluado por Ogo y colaboradores en acoplamientos de tipo Suzuki-Miyaura de Ph_4BNa y los ácidos 3-yodo y 3-bromo benzoico en agua a un pH de 10.5. Alcanzando TONs de hasta 123,000 para el caso del ácido 3-yodobenzoico.^[18] Estos resultados son muy importantes ya que reflejan claramente que el ligante fosfinito y sus complejos no son sensibles al agua y que pueden resistir el medio básico.

¹⁹ (a) A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147. (b) A. Suzuki. *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457

Avances recientes sobre el uso de complejos fosfinito tipo pinza POCOP en acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura, han sido reportados por Uozomi y colaboradores; adicionalmente proponen un nuevo método para la síntesis de complejos tipo pinza, denominado “*ruta de introducción del ligante*” siendo este método particularmente útil para la síntesis de complejos tipo pinza que tienen unidades voluminosas o químicamente inestables.^[20] Este procedimiento consiste en la reacción de adición oxidante de 2-yodoresorcinol a Pd(0) en el complejo [Pd(PΦ₃)₄]. Por lo tanto, una vez que la inserción del 2-yodoresorcinol sobre el centro metálico se ha llevado a cabo, los pasos siguientes se asemejan mucho al método tradicional descrito anteriormente para la síntesis de los ligantes fosfinito. Así, el producto de adición oxidante se hace reaccionar en una relación molar 1:2 con la clorofosfina correspondiente, en presencia de una base, para producir directamente el complejo tipo pinza POCOP. (Esquema 10)



Esquema 10

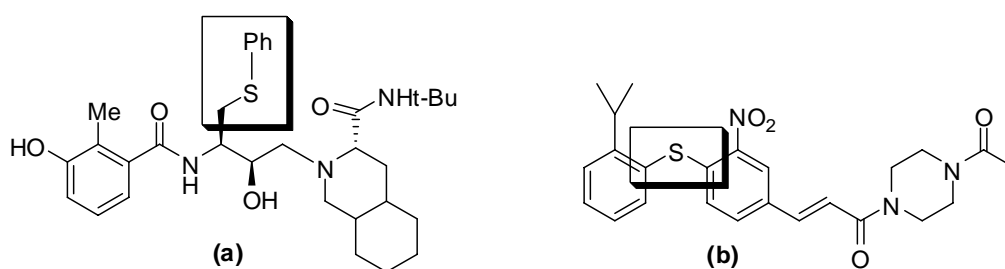
La serie de complejos (**6-11**) sintetizados por el “*método de introducción de ligante*” fueron probados en acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura de 4-bromoacetofenona y ácido fenilborónico, exhibiendo (TON) de 603 a 5790 siendo el valor más bajo y más alto los obtenidos para los complejos (**11**) y (**6**) respectivamente.

COMPLEJOS FOSFINITO POCOP DE NÍQUEL

²⁰ T. Kimura and Y Uozomi, *Organometallics*. 25 (2006) 4883.

Reacción de acoplamiento C-S (tioeterificación)

El desarrollo de métodos dirigidos a la formación de enlaces C-S, que al mismo tiempo sean eficientes y sencillos, ha despertado un interés creciente en el área de la síntesis orgánica.^[21] Particularmente resultando atractivos aquellos métodos que proporcionan rendimientos altos en la síntesis de diaril y alquil-ariltioeteres R-S-R. estos compuestos organosulfurados tienen gran relevancia en la síntesis orgánica, debido a su amplia aplicación como auxiliares en diversas secuencias sintéticas,^[22] por ejemplo, la inversión de la polaridad (cambio de reactividad), incremento en la acidez del enlace C-H y en la transferencia de quiralidad del azufre al carbono, etc.^[23] Adicionalmente, los sulfuros de arilo R-S-Ar son unidades estructurales que se encuentran frecuentemente en compuestos con actividad farmacológica^[24], por ejemplo, en ingredientes activos de medicamentos para el tratamiento de enfermedades como diabetes, Alzheimer y mal de Parkinson, etc. Además, se han aplicado otros derivados de manera exitosa como agentes antiinflamatorios^[25]. Ejemplos representativos se muestran en el esquema 11.



Esquema 11. Compuestos con unidades tíoeter. (a) inhibidor de la proteasa del VIH, (b) agente antiinflamatorio.

²¹ (a) S. V. Ley, A. W. Thomas. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003), 5400. (b) T. Kondo, T. Mitsudo. *Chem. Rev.* 100 (2000) 3205.

²² A. Thuillier, P. Metzner. *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, (1994).

²³ B. Zwanenburg, A. J. H. Klunder. *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur*, Elsevier, Amsterdam 1987.

²⁴ L. Liu, J. E. Stelmach, S. R. Natarajan, M-H. S. B. Chen, C. D. Schwartz, C. E. Fitzgerald, S. J. O'Keefe, D. M. Aller, D. M. Schmatz, J. B. Doherty. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 3979.

²⁵ G. Liu, J. R. Huth, E. T. Olejniczak, R. Mendoza, P. Devires, S. Leitza, E. B. Reilly, G. F. Okasinski, S. W. Fesik, T. W. von Geldern. *J. Med. Chem.* 44 (2001), 1202.

Los compuestos de metales de transición han contribuido notablemente en la optimización de los métodos sintéticos, generando así una variedad importante de reacciones dirigidas a la preparación de compuestos que contienen heteroátomos en su estructura^[26]. Se ha puesto considerable atención en los complejos de metales de transición conteniendo sulfuros, y su aplicación como modelos de sitios activos de metaloenzimas^[27] y catálisis sobre superficies metálicas^[28]. Sin embargo, raramente se han empleado como catalizadores en reacciones en donde los compuestos sulfuros sean parte fundamental del proceso catalítico, debido a la capacidad del azufre a actuar como inhibidor, ya que posee carácter fuertemente coordinante, conduciendo en la mayoría de los casos, a una ineficiencia total en los procesos catalíticos^[29].

Sin embargo se han utilizado compuestos que contienen azufre con gran aceptación, por ejemplo Migita y colaboradores en 1980 informaron reacciones de acoplamiento entre halogenuros de arilo y tioles usando como catalizador $[\text{Pd}(\text{P}\Phi_3)_4]$ y NaOBU^t como base en EtOH o DMSO^[30] (Esquema 12a). Posteriormente en 1996, el grupo de Zheng presentó el primer método general para la síntesis de arilsulfuros a partir de triflato de arilo usando catalizadores a base de paladio,^[31] (Esquema 12b). Por su parte, Schopfer y colaboradores propusieron un protocolo de síntesis similar, utilizando yoduro de arilo, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ y DPEPhos (Figura B) como ligante,^[32] (Esquema 12c)

²⁶ G. W. Parshall, S. D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Wiley, New York, 1992.

²⁷ J. M. Berg, R. H. Holm. *Metal Ions in Biology*, Ed. Spiro, T. G. Wiley, New York, (1982), Vol. 4.

²⁸ R. Angelici. *J. Acc. Chem. Res.* 21 (1998) 387.

²⁹ L. L. Hegedus, R. W. McCabe. *Catalyst Poisoning*, Marcel Dekker. New York, (1984).

³⁰ T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J-I. Shiobara, Y. Kato, M. Kusomi. *Bull. Chem. Jap. Soc.* 53 (1980) 1385.

³¹ T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J-I. Shiobara, Y. Kato, M. Kusomi. *Bull. Chem. Jap. Soc.* 53 (1980) 1385.

³² U. Schopfer, A. Schlapbach. *Tetrahedron*, 57 (2001) 3069.

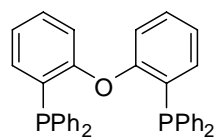
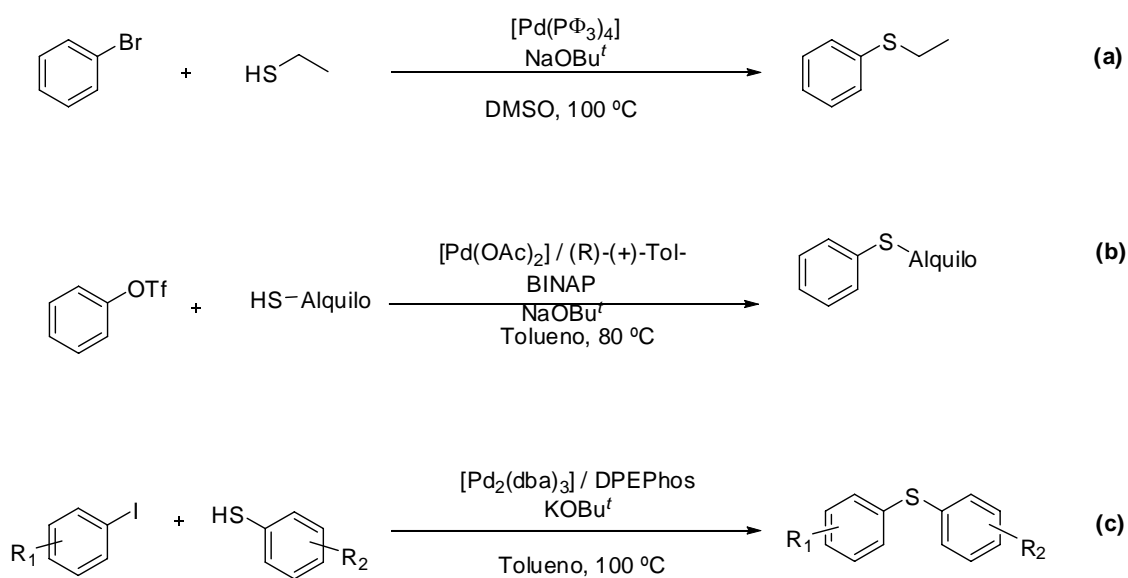


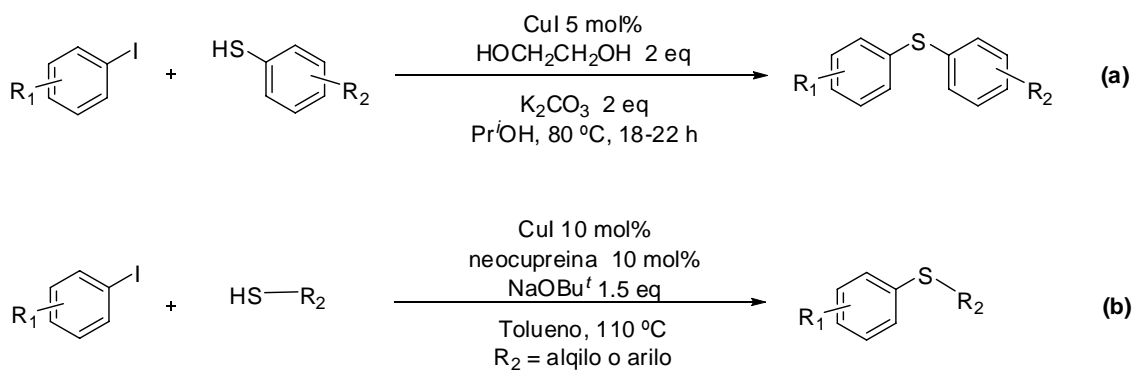
Figura B. DPEPhos



Esquema 12. Formación de enlaces C-S catalizada por complejos de Pd

Recientemente, Buchwald y Venkataraman,^[33] de manera independiente informaron métodos generales para la preparación de sulfuros a partir de yoduro de arilo y cantidades catalíticas de CuI en presencia de diversos aditivos aunque con tiempos de reacción prolongados. (Esquema 13)

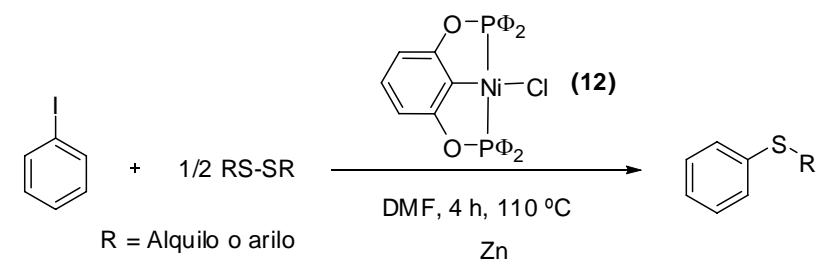
³³ (a) F. Y. Kwong, S. L. Buchwald. *Org. Lett.* 20 (2002) 3517. (b) C. G. Bates, R. K. Gujadhur, D. Venkataraman. *Org. Lett.* 16 (2002) 2803.



Esquema 13. Acoplamiento C-S. (a) Método de Buchwald, (b) Método de Venkataraman

Morales-Morales y colaboradores en 2006 informaron la síntesis y aplicaciones en catálisis del complejo fosfinito tipo pinza de níquel(II) (**12**).^[34] Este compuesto fue obtenido de manera muy sencilla, en buenos rendimientos, a partir de la reacción del ligante [C₆H₄-1,3-(OPΦ₂)₂] con [NiCl₂] bajo condiciones de reflujo en tolueno. Este compuesto color verde es estable al aire y a la humedad. Fue probado en reacciones de tioeterificación de yodobenceno, utilizando RS-SR como fuente de tiolatos. Se observó que el complejo POCOP fosfinito tipo pinza de níquel [NiCl{C₆H₃-2,6-(OPΦ₂)₂}] (**12**) cataliza con altos rendimientos el acoplamiento cruzado C-S (reacción de tioeterificación) de una amplia variedad de disulfuros, usando zinc como agente reductor.

³⁴ V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales. *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 5059.



Entrada	RS-SR	Rendimiento ^a
1		>99
2		>99
3		>99
4		>99
5		49 ^b
6		86 ^c

^aRendimientos determinados por GC-MS en base a C₆H₅I.

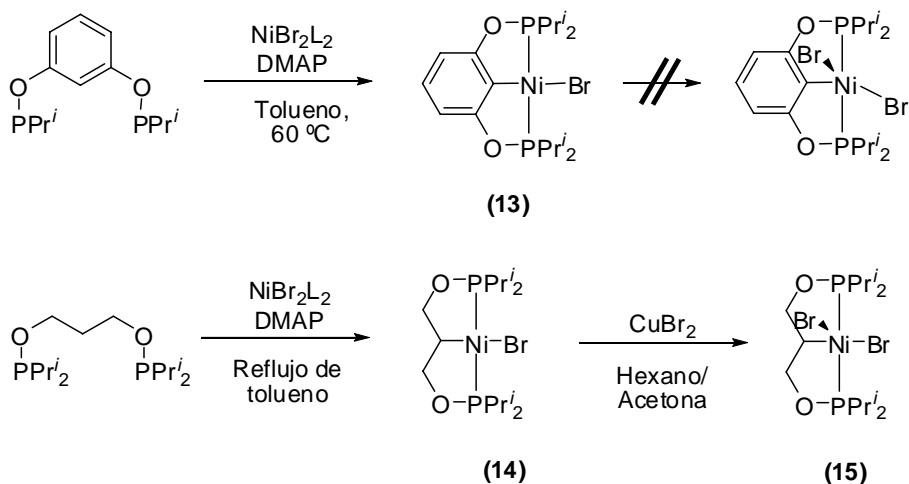
^bSe observa la formación de bifenilo en un 35 % de rendimiento.

^cSe observa la formación de bifenilo en un 8 % de rendimiento.

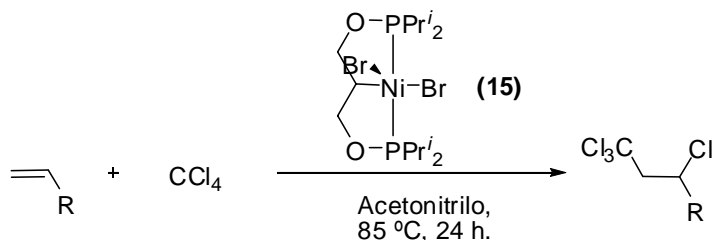
La reactividad de una variedad de disulfuros fue examinada bajo condiciones optimizadas, mostrando selectividades >99% para el disulfuro asimétrico correspondiente, excepto para los casos de di-*tert*-butildisulfuro y difenildisulfuro donde el rendimiento del producto deseado se reduce por la formación de bifenilo, producto del homo-acoplamiento C-C de yodobenceno. Este hecho, fue explicado en términos de los efectos estéricos de los sustituyentes en estos disulfuros.

Por otro lado en 2007 Zargarian y colaboradores informaron la síntesis de complejos tipo pinza POCOP de Ni(II) (**13**) y Ni(III) (**15**), (Esquema 14) basados en

ligantes fosfinito $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ y $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ ^[35]. El complejo **(15)** fue evaluado en la adición de CCl_4 a alquenos (reacción de Kharasch) (Esquema 15), promoviendo efectivamente estas adiciones para el caso de estireno, 4-metilestireno y metilmetacrilato.



Esquema 14



Esquema 15. Adición tipo Kharasch promovida por (15)

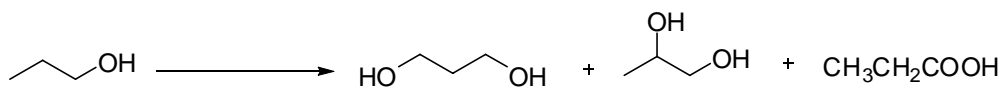
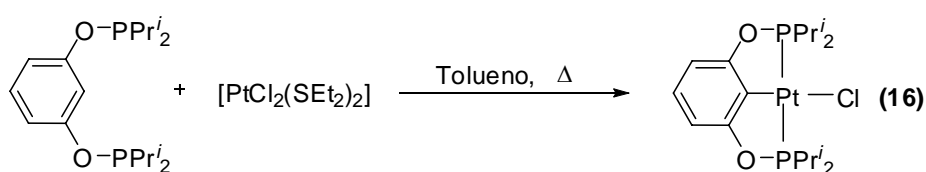
COMPLEJOS FOSFINITO POCOP DE PLATINO

La química de los complejos tipo pinza fosfinito POCOP de platino ha sido reportada recientemente y se limita al trabajo de Morales-Morales y Jensen.^[36] De este

³⁵ V. Pandarus, D, Zargarian. *Chem. Commun.* (2007) 978.

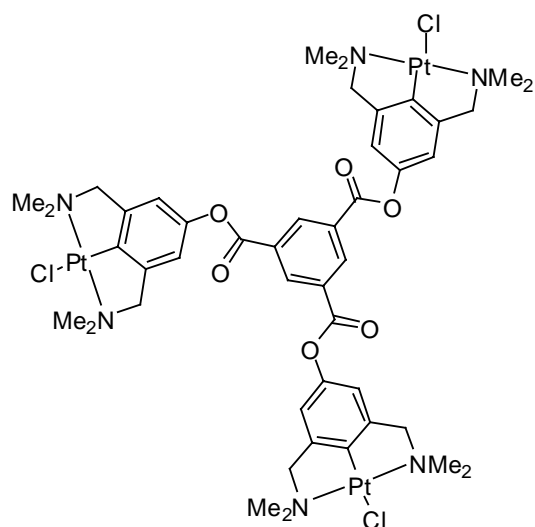
³⁶ Z. Wang, S. Sugiriarti, C. M. Morales, C. M. Jensen, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta.* 359 (2006), 1923.

modo, el nuevo complejo fosfito tipo pinza POCOP de Pt(II), [PtCl{C₆H₃-2,6-(OPPrⁱ₂)₂}] (**16**) fue preparado de la reacción del ligante [C₆H₄-1,3-(OPPrⁱ₂)₂] y [PtCl₂(SEt₂)₂] con buenos rendimientos, (Esquema 16) la estructura cristalina de (**16**) fue determinada a través del estudio de difracción de rayos-X. El complejo pinza de platino (**16**) fue probado como catalizador para la hidroxilación de 1-propanol a 1,3-propanediol en condiciones suaves (Esquema 17). La proporción del producto obtenido y el número de ciclos (TON) son comparables a los obtenidos con [PtCl₄]²⁻. No obstante, el complejo pinza (**16**) cataliza esta transformación, incluso al reemplazar [PtCl₄]²⁻ por CuCl₂ oxidante estequiométrico, más económico.



Síntesis y aplicaciones de compuestos tipo pinza *p*-hidroxi sustituidos

Otro aspecto importante de los compuestos pinza POCOP radica en el hecho de que pueden utilizarse para la formación de sistemas supramoleculares. Por ejemplo se han desarrollado sistemas multimetálicos que contienen tres complejos tipo pinza, en los cuales se estudia la comunicación electrónica entre los centros metálicos vía enlaces químicos. (Esquema 18)

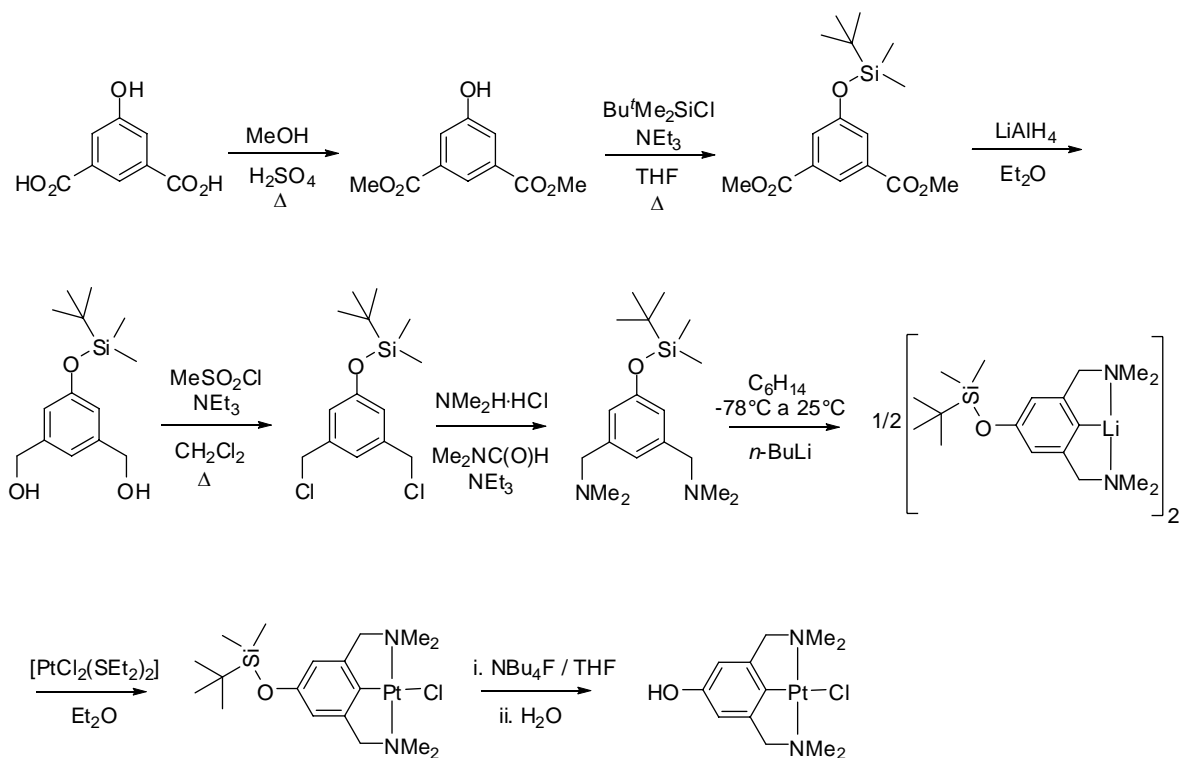


Esquema 18. Ejemplo de compuestos tipo pinza empleados como sistema dendriméricos

Debido a que el grupo funcional OH se encuentra posición *para* al carbono *ipso* del complejo, es posible enlazarse con alguna molécula que funcione como centro de ramificación para formar un sistema multimetálico.

Existen otros compuestos tipo pinza como los reportados por van Koten y colaboradores con una estructura NCN semejantes a los obtenidos en este trabajo. Sin embargo la ruta de síntesis que se reporta para los compuestos NCN de van Koten es larga y compleja, lo cual implica un gasto excesivo de energía y el uso de mayor cantidad de reactivos cuyo costo es elevado comparado con el costo de los reactivos usados en este proyecto.^[37] (Esquema 19)

³⁷ (a) P. J. Davies, D. M. Grove, G.van Koten, *Organometallics*.16 (1997) 800; (b) M. Albrecht, R. A. gossage, A. L. Spek, G. van Koten. *Chem.Commun.*(1998) 1003

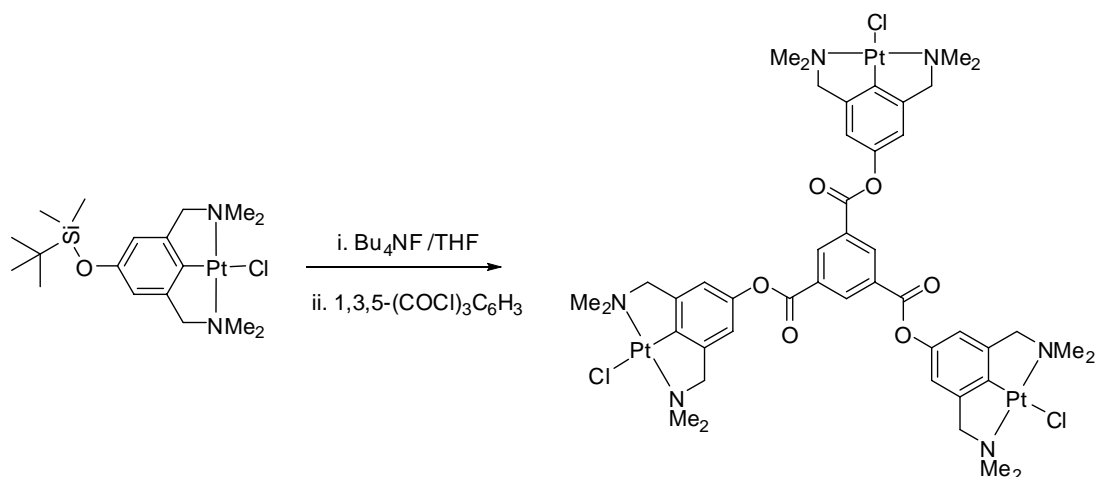


Esquema 19. Ejemplo de síntesis de compuestos tipo pinza con sustituyente *para* OH

Actualmente se explora la posibilidad de considerar los compuestos pinza como unidades monoméricas de arreglos supramoleculares más complejos para lo cual se sintetizan con ellos polímeros, dendrímeros^[38], o bien también se utilizan para ser soportados en sólidos minerales como la γ -alúmina. Estas unidades supramoleculares se utilizan como sensores^[39] para iones en disolución, para la fabricación de diodos emisores de luz (LED), para la fabricación de dispositivos con propiedades ópticas no lineales, etc. (Esquema 20)

³⁸ R. M. Gauvin, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein. *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 1382

³⁹ J. Hu, H. Xu, M-H. Nguyen, J. H. K. Yip. *Inorg. Chem.* 48 (2009) 9684.



Esquema 20. Sistema multimetalico con fragmentos de compuestos tipo pinza

Para poder utilizar los compuestos pinza derivados de un esqueleto aromático como unidades supramoleculares,^[40] se ha encontrado que es necesario que la posición *para* al carbono *ipso* esté funcionalizada con un grupo que permita ser ensamblado periódicamente para formar unidades más grandes o unirse a entidades supramoleculares preexistentes, como en el caso de la funcionalización de polímeros.

Dichos grupos funcionales pueden ser aminas que pueden formar enlaces tipo amida, ácidos carboxílicos que pueden formar enlaces éster o bien el grupo fenol que puede formar enlaces éter y éster principalmente, entre otros grupos.

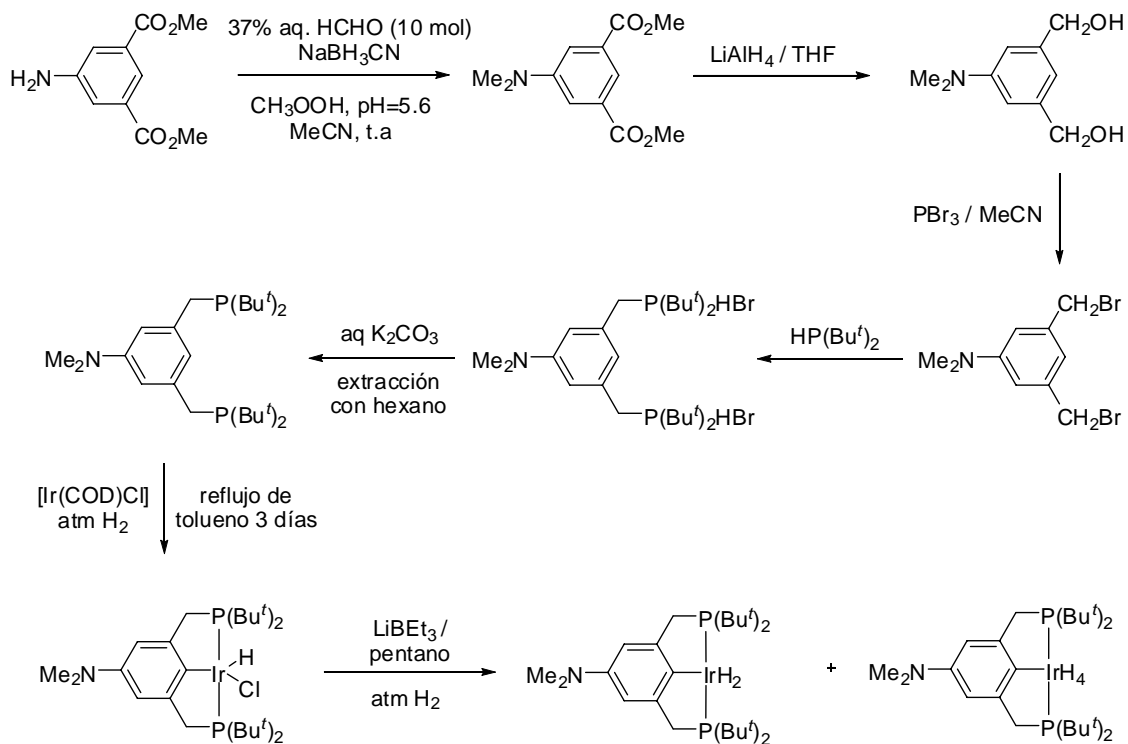
Para tener estos grupos funcionales en posición *para*^[41] al carbono *ipso* dentro del compuesto pinza, es necesario durante la síntesis del ligante y durante la síntesis del complejo, maniobrar de forma adecuada la protección de dichos grupos a fin de que no participen en reacciones parásitas y se pierdan al final del proceso de síntesis.^[42]

⁴⁰ G. Rodríguez, M. Albrecht, J. Schoenmaker, A. Ford, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5127

⁴¹ M. Q. Slagt, G. Rodríguez, M. M. P. Grutters, R. J. M. K. Gebbink, W. Klopper, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek. G. van Koten. *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1331

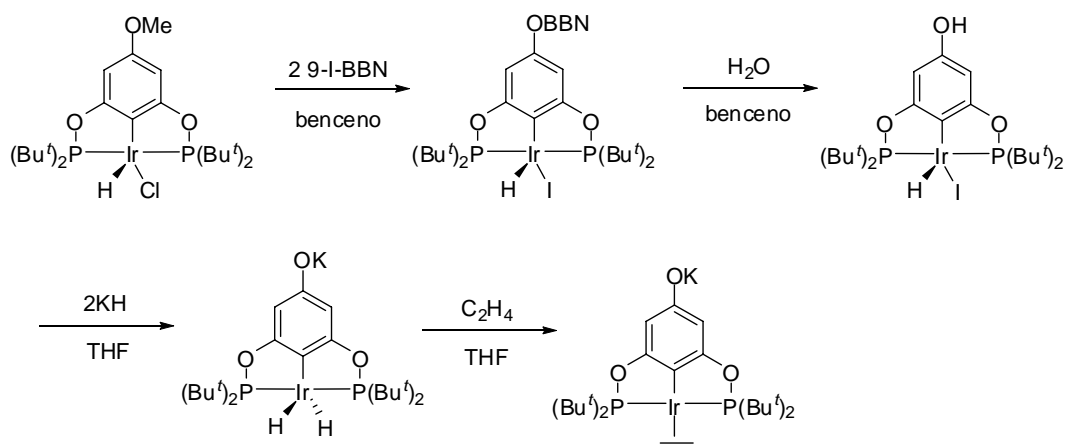
⁴² Z. Huang, M. Brookhart, A. S. Goldman, S. Kundu, A. Ray, S. L. Scott, B. C. Vicente. *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 188.

Estas operaciones de protección de grupos, a menudo implica largas marchas de síntesis y gasto de energía y reactivos.^[43] A continuación se muestran ejemplos de este tipo de metodologías.



Esquema 21. Ruta de síntesis para la obtención de compuestos tipo pinza funcionalizado en posición *para*

⁴³ N. C. Mehendale, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 2971



Esquema 22. Ruta de síntesis para la obtención de compuestos tipo pinza funcionalizado en posición *para*

En el caso de la catálisis se busca funcionalizar polímeros y minerales para comenzar a buscar y estudiar sistemas que contengan las bondades de la catálisis homogénea y heterogénea al mismo tiempo, en este caso complejos *p*-hidroxi sustituidos cobran una relevancia preponderante.

SÍNTESIS DE BIARILOS. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CATALIZADAS POR METALES DE TRANSICIÓN

Las reacciones de acoplamiento cruzado se han convertido en los últimos años en una importante metodología de síntesis, permitiendo la formación de enlaces C-C y C-heteroátomo a través de un procedimiento relativamente sencillo. Se trata de un tipo de reacciones catalíticas que siguen un mecanismo en el que en general participan tres especies reactivas:

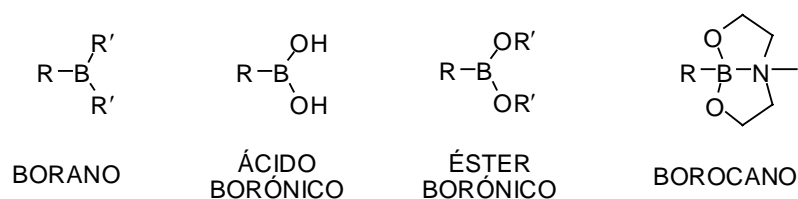
1. Compuestos organometálicos
2. Electrófilos orgánicos (halogenuros ó triflatos)
3. Catalizadores (basados en metales de transición)

Las condiciones de reacción son muy variables en función de los diferentes sustratos electrofílicos y organometálicos, una vez optimizadas estas metodologías proporcionan resultados excelentes dando lugar a una multitud de compuestos interesantes y de alto valor agregado.

Existen publicadas varias revisiones dedicadas a reacciones de metalación y acoplamiento con aplicaciones en química orgánica en general y más específicamente en química heterocíclica. El trabajo de Stanforth^[44] recoge numerosos ejemplos sobre las principales metodologías de acoplamiento. Más actuales son las revisiones realizadas por Lemaire y colaboradores^[45] y por Yus y colaboradores^[46].

Reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura aparece a principios de los años 80 y supuso una mejora importante en la química de los acoplamientos catalizados por paladio para la formación de enlaces arilo-arilo. Los ácidos borónicos son el sustrato habitual en esta reacción ($\text{ArB}(\text{OH})_2$) en pareja con los halogenuros de arilo o triflatos (ArX , X = Halógeno o Triflato), aunque también son utilizados ésteres de ácidos borónicos y alquilboranos. (Esquema 23)



Esquema 23. Derivados borados para acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura

Los reactivos borónicos presentan varias ventajas destacables frente a otros organometálicos. Toleran un amplio intervalo de grupos funcionales, halogenuros orgánicos, carbonilos, etc. La reactividad de los compuestos borónicos es en parte debido a la electronegatividad del átomo de boro (2.0). Este valor es muy próximo a la electronegatividad del carbono (2.5), y mucho mayor que las electronegatividades de litio, magnesio, o de la mayoría de metales de transición.

La segunda ventaja es la baja toxicidad tanto de los reactivos borónicos como de los productos secundarios que de ellos se derivan, especialmente comparándolos con los derivados de estaño. A pesar de que su preparación pueda no ser siempre sencilla, los

⁴⁴ S. P. Stanforth. *Tetrahedron*, 54 (1998) 263.

⁴⁵ J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 1359.

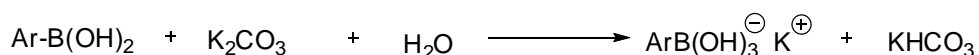
⁴⁶ R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.* 104 (2004) 2667.

compuestos borónicos suelen resultar productos estables, de fácil almacenaje, de manipulación sencilla y bajo riesgo, aspectos que han contribuido al rápido desarrollo de esta metodología convirtiéndola en una de las primeras elecciones a la hora de diseñar estrategias de acoplamiento en la síntesis de heteroarilos. Para la preparación de productos a gran escala el acoplamiento de Suzuki es preferible respecto al acoplamiento de Stille debido a la importante diferencia de toxicidad existente entre ambos.

Ciclo catalítico

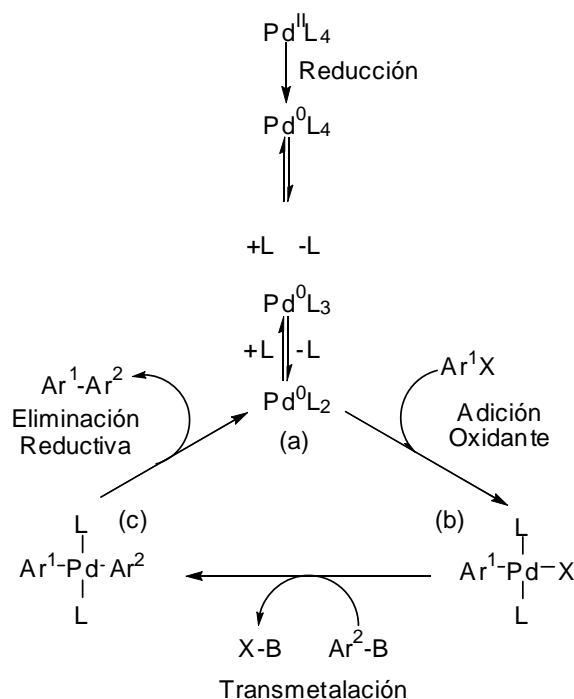
El mecanismo de la reacción de Suzuki es habitualmente descrito como un ciclo catalítico que incluye la secuencia de adición oxidante-transmetalación-eliminación reductiva, con algunas modificaciones específicas. Como sucede en otros acoplamientos uno de los factores limitantes de la reacción es la adición oxidante de los halogenuros de arilo sobre el paladio. La relativa reactividad de los halogenuros, está altamente influenciada por la proximidad de grupos electroattractores o electrodonadores.

En el acoplamiento de Suzuki-Miyaura, debido a la naturaleza del enlace C-B prácticamente covalente, la transmetalación de un reactivo organoborado para transferir el grupo orgánico no se puede producir sin la coordinación sobre el átomo de boro de una base cargada negativamente o de un fluoruro (F^-).



Está ampliamente aceptado que la transmetalación de compuestos organoborónicos con halogenuros de paladio requiere generalmente condiciones básicas^[47]. Este hecho plantea algunas limitaciones para aquellos substratos sensibles a medios básicos.

⁴⁷ N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 972.



Esquema 24. Ciclo catalítico para acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura

Inicialmente la baja nucleofilia del grupo orgánico adyacente al átomo de boro dificulta la transmetalación entre el compuesto organometálico y el halogenuro de organopaladio(II). Sin embargo la adición de una base incrementa la velocidad de la transmetalación.

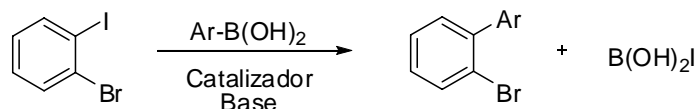
Los ácidos organoborónicos ($\text{Ar}_2\text{B}(\text{OH})_2$) no reaccionan por sí solos con el intermedio de paladio $\text{ArPd}(\text{II})\text{X}$, pero los hidroxiboratos formados en disolución alcalina ($\text{ArB}(\text{OH})_3^-$) producen la reacción de transmetalación con este intermediario.

Reactivos electrófilos

Los reactivos electrófilos más frecuentes en reacciones de acoplamiento cruzado son los halogenuros o triflatos de arilo. En el caso de los halogenuros el orden de reactividad decrece desde el yodo hasta el cloro, los fluoruros han sido muy poco empleados y sólo recientemente han cobrado importancia por la potencial aplicación en la activación del enlace C-F. Los cloruros de arilo, son interesantes debido a su bajo

costo y alta disponibilidad, poseen baja reactividad aunque en los últimos años se han encontrado catalizadores que mejoran los rendimientos de estos substratos^[48].

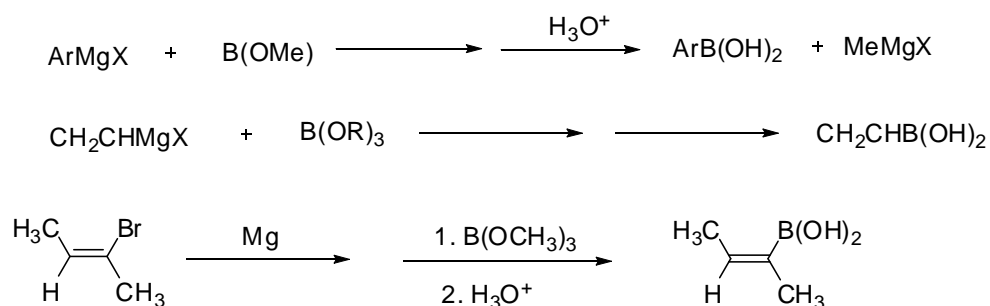
La diferencia de reactividad entre los distintos halogenuros puede utilizarse para proporcionar selectividad en electrófilos polihalogenados. La diferencia de velocidad en la adición oxidativa entre el yodo y el bromo permite realizar un acoplamiento sobre un enlace C-I en presencia de un enlace C-Br^[49]. (Esquema 25)



Esquema 25. Selectividad de halogenuros en reacciones tipo Suzuki-Miyaura

Preparación de derivados borónicos

El método clásico para la preparación de ácidos arilborónicos y 1-alquenilborónicos o sus ésteres, es por reacción de compuestos organolitiados o reactivos de Grignard con trialquilboratos. Este procedimiento es válido para la producción de grandes cantidades mediante una manipulación relativamente sencilla. La reacción consta de dos etapas, en primer lugar la formación del organomagnesiano u organolitiado correspondiente, y en segundo lugar la transmetalación con el trialquilborato para obtener el derivado borónico deseado. (Esquema 26)

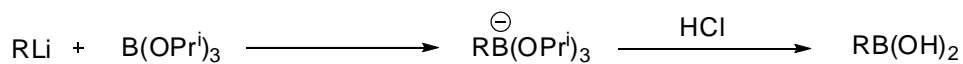


Esquema 26. Síntesis de ácidos borónicos

⁴⁸ A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 4176.

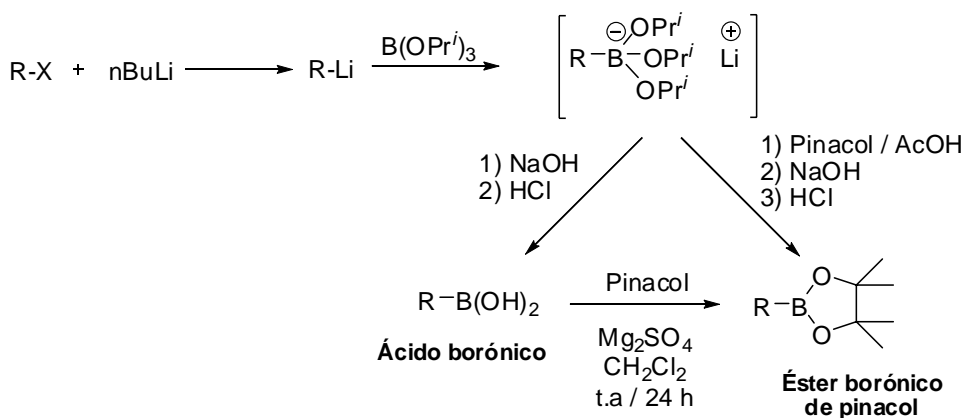
⁴⁹ A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999), 4369.

En la segunda etapa puede darse el caso de alquilación múltiple, problema que se puede resolver usando trisisopropil borato que es, de los alquilboratos disponibles, el que mejores rendimientos proporciona.



R = alquilo, arilo, 1-alquenilo, 1-alquinilo

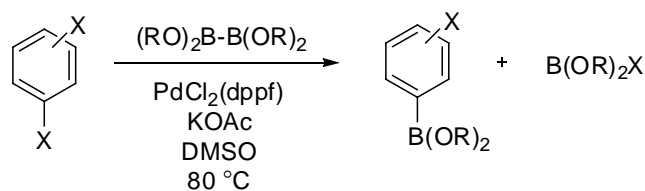
Los ésteres borónicos se preparan generalmente, bien por un procedimiento similar al de los ácidos, variando el tratamiento posterior del intermedio borónico obtenido por transmetalación, o bien a partir de los ácidos preformados por una reacción sencilla de esterificación. (Esquema 27)



Esquema 27. Síntesis de ácidos y ésteres borónicos

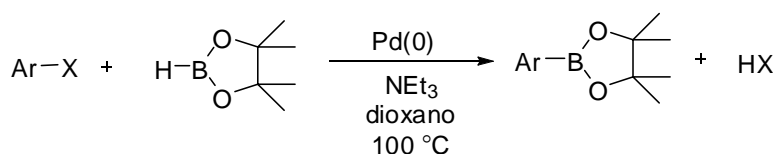
Hay ejemplos de ésteres arilborónicos obtenidos de forma directa a partir de halogenuros de arilo por medio de un acoplamiento cruzado con reactivos alcoxidiborónicos^[50]. Este tipo de reactivos son comerciales pero poseen un precio elevado que hace que la estrategia sea poco rentable.

⁵⁰ T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics*, 15 (1996) 713.



Esquema 28. Síntesis de ésteres borónicos

Más recientemente, se ha empleado con éxito el reactivo pinacolborano, por un método similar para la síntesis de ésteres borónicos de pinacol^[51]. (Esquema 29)



Esquema 29. Síntesis de ácido borónico derivado de pinacol

Condiciones de reacción

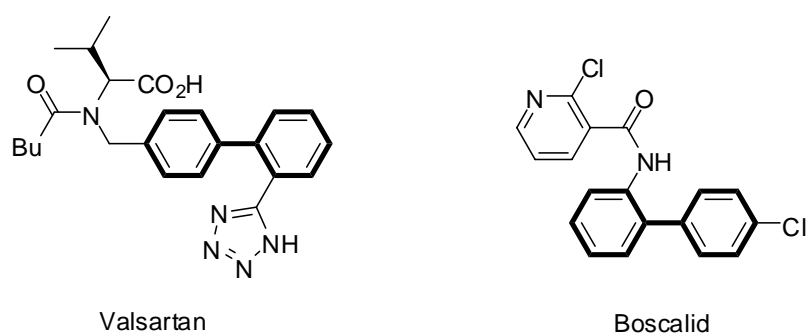
La reacción de Suzuki-Miyaura puede realizarse con distintas bases, disolventes y catalizadores, generalmente requiere calentamiento (60-120°C aprox.), aunque existen bastantes ejemplos a temperatura ambiente. El tiempo de reacción es muy variable y puede ir desde escasos minutos hasta más de 12 horas, e incluso días, dependiendo de los substratos. La correcta selección de cada uno de estos factores puede repercutir considerablemente en los resultados.

Dentro del ciclo catalítico la base juega un papel fundamental en los acoplamientos de Suzuki-Miyaura. Han sido utilizadas distintas bases en ensayos de Suzuki-Miyaura, como carbonato sódico y potásico, fosfatos, hidróxidos, alcóxidos, etc. Estas bases pueden usarse en disolución acuosa, o como suspensión en dioxano o DMF, y su elección está condicionada por las propiedades particulares de cada substrato. Disolventes comunes en reacciones de Suzuki-Miyaura son dioxano, DMF, metanol, dimetoxietano, tolueno o THF.

Es indudable que la reacción de Suzuki-Miyaura se ha convertido en una poderosa técnica para la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, los cuales

⁵¹ M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, 65 (2000) 164.

habitualmente son utilizados en productos de química fina de investigación, desarrollo y descubrimiento en laboratorios farmacéuticos. En varios casos se ha reducido a la operación comercial, por ejemplo en la producción de Valsartan, un inhibidor de la angiotensina II, producido por Novartis para el tratamiento de la hipertensión y la insuficiencia cardiaca congestiva, y de Boscalid, un fungicida producido por BASF para la protección de cultivos. (Esquema 30)



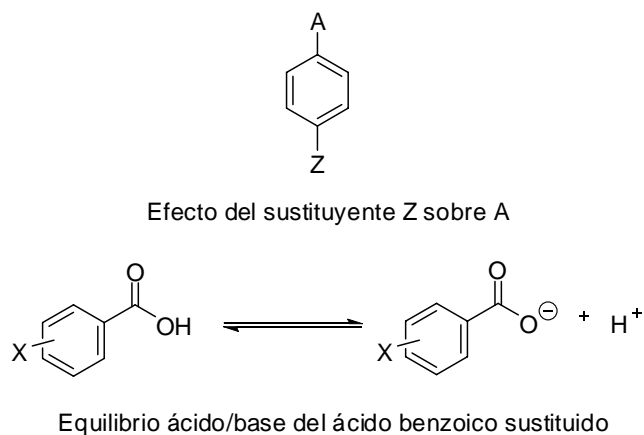
Esquema 30. Ejemplos de compuestos de importancia farmacéutica obtenidos a través de acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura

Parámetro de Hammett

En las reacciones de acoplamiento C-C existen varios factores que repercuten en la eficiencia del catalizador para la formación de productos. Estos factores están estrechamente relacionados con el ciclo catalítico y en general, tienden a ser determinantes. Entre estos factores destaca el ejercido por los sustituyentes presentes en el halobenceno y desde el punto de vista de estudio de factores electrónicos el sustituyente en posición *para* resalta, siendo posible cuantificar este efecto vía el parámetro de Hammett^[52].

El parámetro de Hammett (σ_x) "cuantifica" los efectos electrónicos en una reacción determinada a través del efecto del grupo Z en la reactividad del grupo A (Esquema 31). Este parámetro se determina en base a la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico.

⁵² C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem. Rev.* 91 (1991) 165.



Esquema 31. Determinación del parámetro de Hammett

Estos valores de (σ_x) (Tabla 1) los determinó Hammett tomando como referencia las constantes de ionización del ácido benzoico de la siguiente manera:

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

donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25 °C y K_x es la constante correspondiente para el ácido benzoico sustituido en las posiciones *meta* o *para*.

Tabla 1. Parámetros de Hammett.

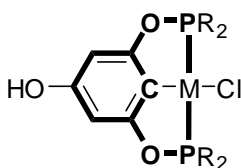
Sustituyente	Valor de σ
-NH ₂	-0.66
-OCH ₃	-0.27
-CH ₃	0.17
-H	0.0
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH ₃	0.5
- CN	0.66
- NO ₂	0.78

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVOS

Objetivo general:

1. Sintetizar y caracterizar compuestos fosfinito tipo pinza POCOP de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) derivados de fluoroglucinol que puedan conservar su grupo funcional OH en la posición *para* al carbono *ipso* del complejo, usando una técnica sencilla que no involucre procedimientos complejos de protección para conservar dicho grupo *p*-OH-POCOP.



Objetivos particulares:

1. Evaluar la actividad catalítica de los complejos tipo pinza *p*-OH-POCOP obtenidos en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-C tipo Mizoroki-Heck y C-S (reacción de tioeterificación).
2. Estudiar en estado sólido las posibles interacciones no covalentes de los complejos tipo pinza *p*-OH-POCOP, cuando se ha posible la determinación de su estructura por técnicas de difracción de rayos-X de cristal único.

HIPÓTESIS

Teniendo en cuenta que existen diversas arquitecturas de compuestos pinza de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) que han demostrado ser eficientes catalizadores, será posible el diseño y fácil síntesis de complejos tipo pinza, con grupos OH en la posición *para* al carbono *ipso* del complejo que actúan como unidades de ensamble para formar estructuras supramoleculares más sofisticadas.

Estos complejos serán buenos catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C y C-heteroátomo; además de que en estado sólido estos complejos podrán actuar como sintones interesantes para su estudio en estado sólido.

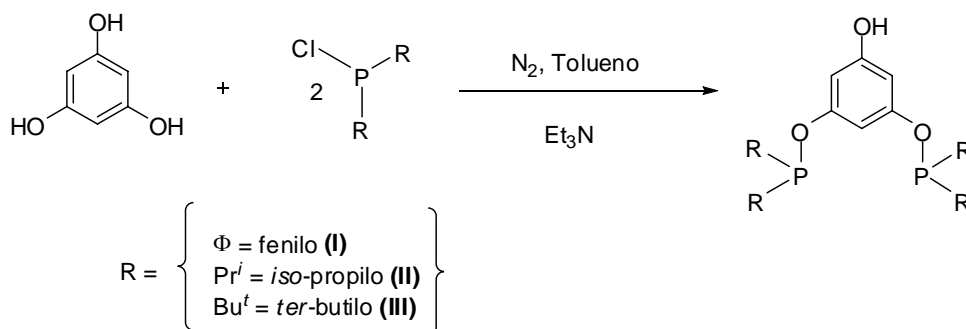
RESULTADOS

RESULTADOS

Como se refirió en los antecedentes uno de los objetivos de este trabajo consiste en la síntesis y caracterización de los ligantes POCOP fosfinito tipo pinza *p*-hidroxi sustituidos, derivados de fluoroglucinol.

El interés en estos compuestos no es fortuito, ya que dichos compuestos con metales de transición, poseen un extraordinario balance de estabilidad y reactividad que puede ser controlado mediante modificaciones sistemáticas sobre el ligante. Las características estructurales y electrónicas de los ligantes son modificadas de tal manera que permitan un ajuste “fino” en las propiedades químicas del complejo resultante.

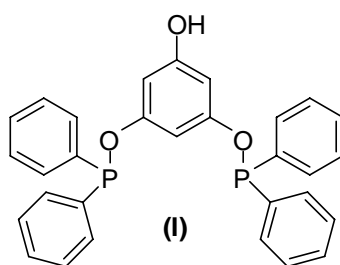
Así se obtuvieron los ligantes **I-III** a través de la siguiente ruta de síntesis: La reacción se lleva a cabo al hacer reaccionar fluoroglucinol y 2 equivalentes de la correspondiente clorofosfina en reflujo de tolueno por 12 horas en atmósfera inerte en presencia de Et₃N como base.



El ligante [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PΦ₂)₂] (I):

El compuesto [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PΦ₂)₂] se obtuvo como un aceite blanquecino con un rendimiento de 83.8% en base al fluoroglucinol. El compuesto obtenido fue caracterizado a través de resonancia magnética nuclear RMN de ¹H y ³¹P{¹H}.

No se realizó otro tipo de caracterización debido a que este tipo de compuestos son inestables al aire y descomponen. Sin embargo el análisis por RMN es concluyente respecto a la estructura y pureza del compuesto.



Espectro RMN ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligante $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2]$ (I):

En 7.3 ppm se observa una señal fina correspondiente al protón fenólico, adicionalmente en el intervalo entre δ 7.4 y 7.8 se encuentran las señales debidas a los protones aromáticos, tanto de los fragmentos de las fosfinas como aquellos del anillo bencénico que soporta el ligante (Figura 1). Mientras que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2) se observa una señal singulete a δ 111 ppm como corresponde por ser ambos núcleos de fósforo equivalentes. La ausencia de cualquier otra señal en este espectro es también indicativo de la pureza con la cual el ligante fue obtenido, por lo que puede ser empleado como se obtiene en el paso siguiente de metalación.

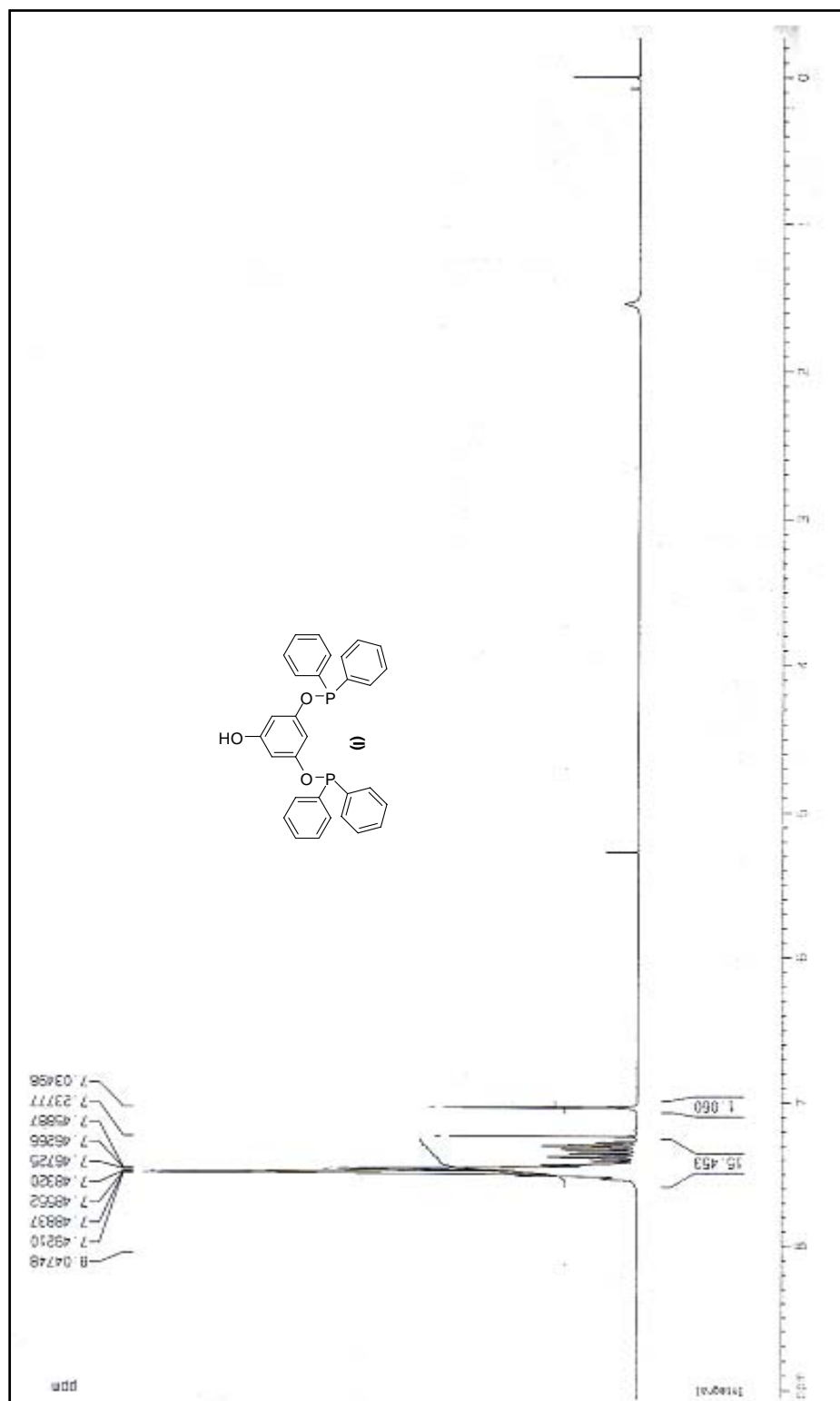
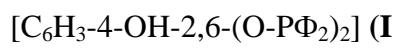


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del ligante



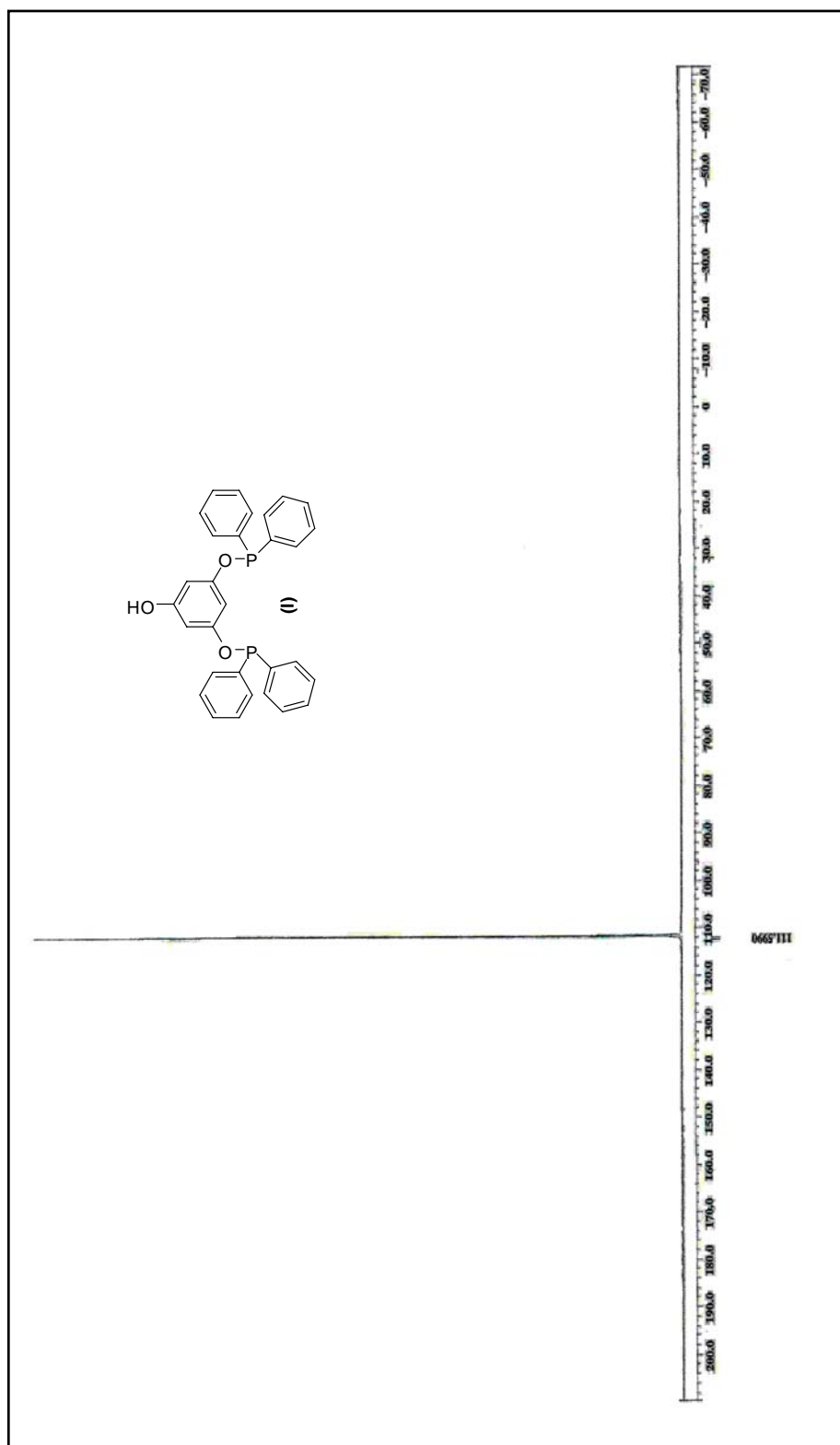
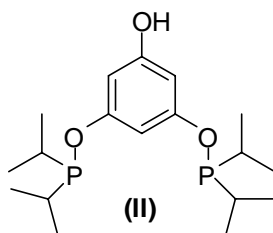


Figura 2. Espectro RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 25°C, 121 MHz) del ligante
 $[C_6H_3-4-OH-2,6-(O-P\Phi_2)_2]$ (I)

Ligante [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PPrⁱ)₂]₂ (II):

El compuesto [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PPrⁱ)₂]₂ se obtuvo como un aceite de color ámbar con un rendimiento de 79.5% en base al fluoroglucinol. El compuesto (II) fue caracterizado a través de resonancia magnética nuclear RMN de ¹H y ³¹P{¹H}. Al igual que su contraparte de fenilos (I) debido a la sensibilidad a la humedad y atmósfera oxidante de este ligante no se realizaron pruebas posteriores de caracterización.



Espectro de RMN ¹H y ³¹P{¹H} del ligante [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PPrⁱ)₂]₂ (II):

En el espectro de RMN de ¹H (Figura 3) se observa un singulete en δ 6.5 ppm correspondiente al protón fenólico del OH, adicionalmente en δ 1 ppm se observan las señales correspondientes a los grupos metilo y CH a δ 1.8 ppm debidas a los grupos *iso*-propilo. Como fue el caso para su homólogo con fenilos el espectro de RMN de ³¹P{¹H} (Figura 4) sólo exhibe una señal en δ 148 ppm congruente con ambos núcleos de fósforo equivalentes y mostrando que el ligante tiene una pureza adecuada como para ser empleado en la posterior reacción de metalación.

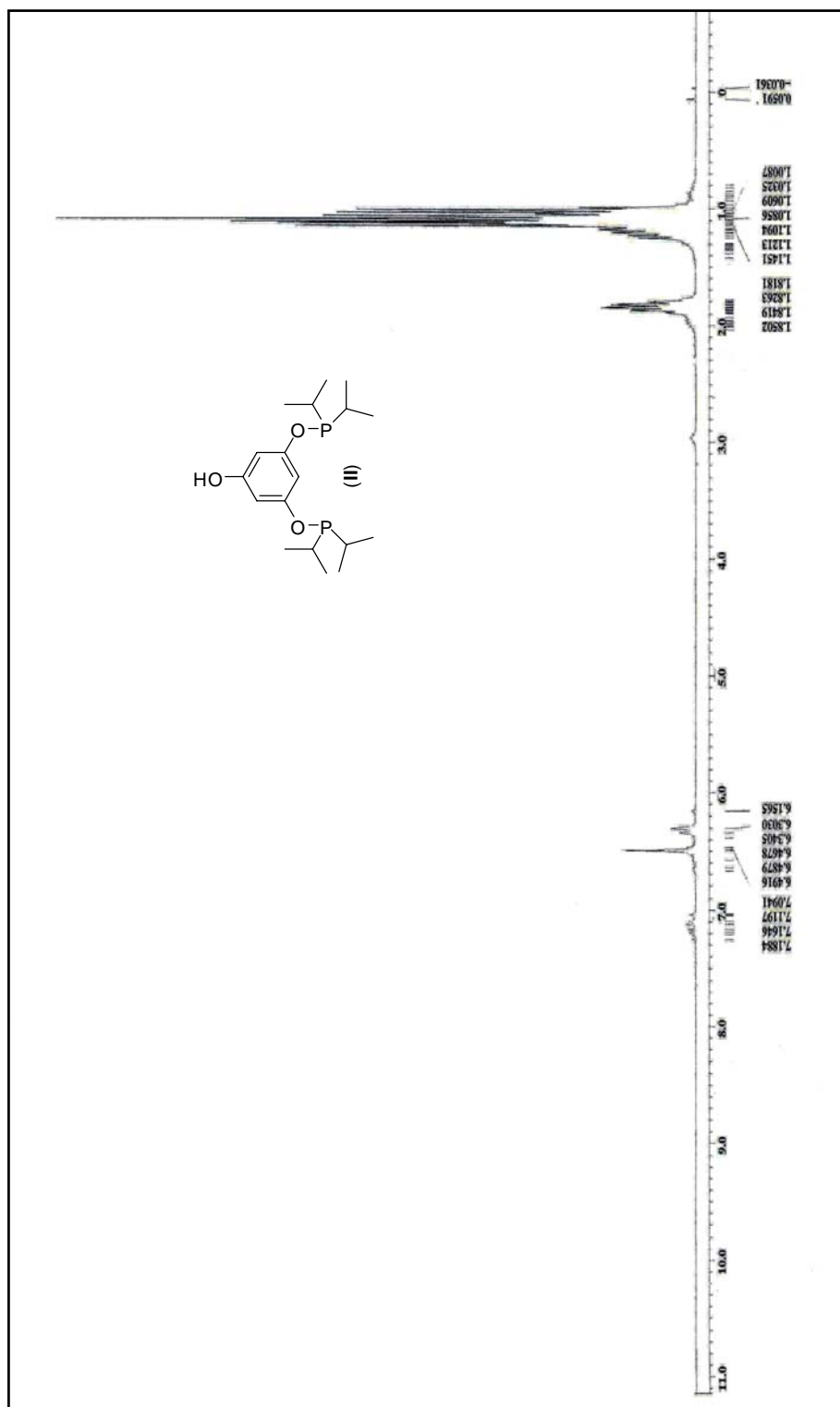


Figura 3. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del ligante
 [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PPrⁱ)₂] (**II**)

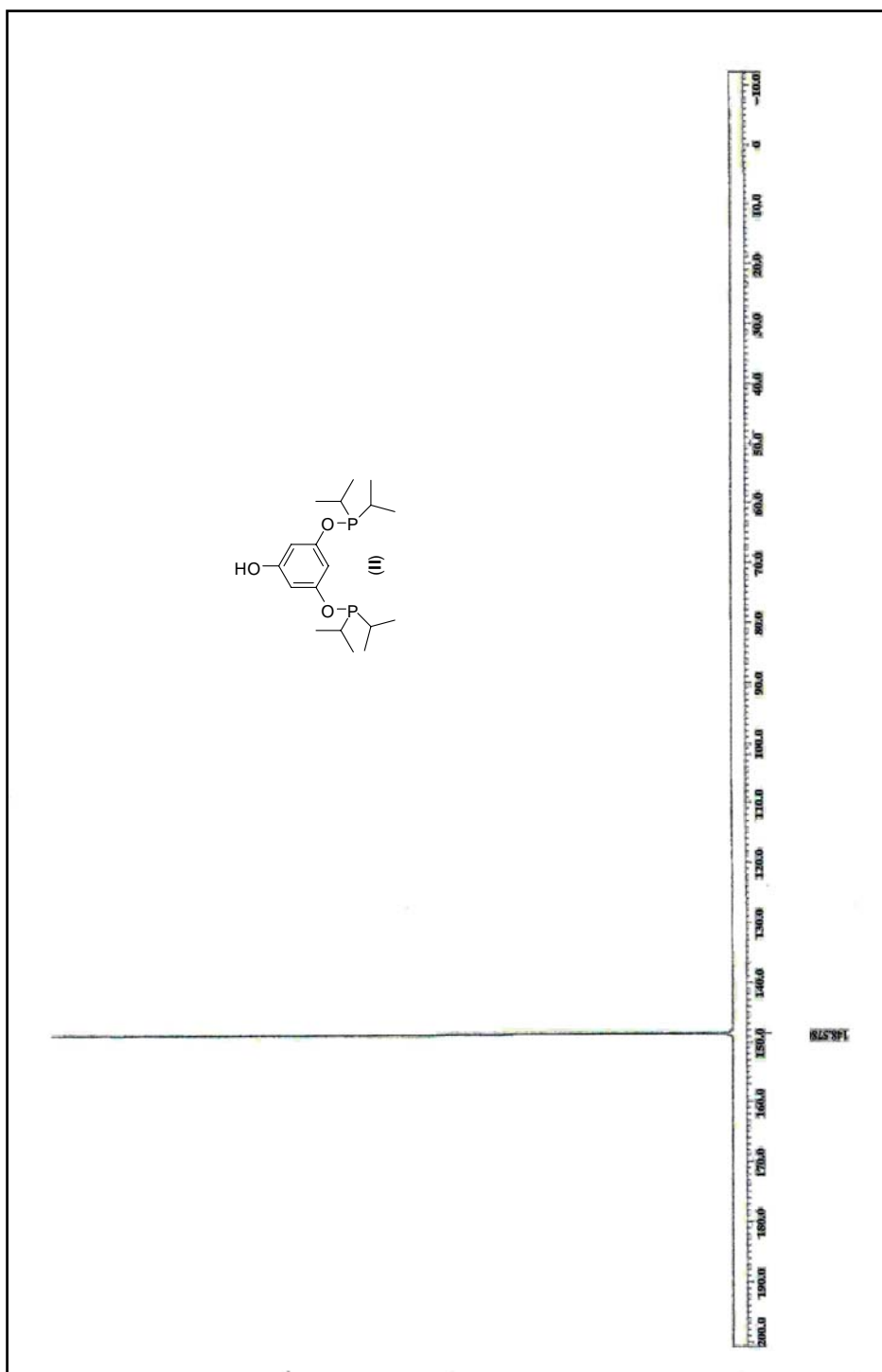
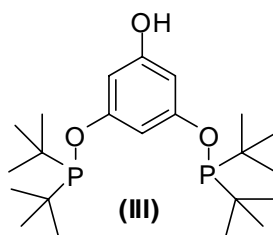


Figura 4. Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 25°C, 121 MHz) del ligante $[C_6H_3-4-OH-2,6-(O-PPr^i_2)_2]$ (II)

Ligante obtenido [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PBu^t₂)₂] (III):

El compuesto [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PBu^t₂)₂] (III) se obtuvo como un aceite color blanco con un rendimiento de 84% en base al fluoroglucinol. El compuesto obtenido fue caracterizado a través de resonancia magnética nuclear RMN de ¹H y ³¹P{¹H}. Al igual que sus análogos de fenilos (I) e *iso*-propilos (II) y debido a la sensibilidad a la humedad y atmósfera oxidante de este ligante no se realizaron pruebas de caracterización adicional.



Espectro de RMN ¹H y ³¹P{¹H} del ligante [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PBu^t₂)₂] (III):

Como en los casos anteriores, para este ligante el análisis por RMN, a un δ de 6.6 ppm se observa la señal correspondiente al protón fenólico, mientras que a δ de 7.3 ppm se nota la señal debida a los protones aromáticos del anillo de la pinza, además entre 0.8 y 1 ppm se observa un multiplete producto de los grupos metilo de la *ter*-butil fosfina. Una vez más tanto la identidad del ligante como su pureza quedan confirmadas con la presencia en el espectro de RMN de ³¹P de un singlete en δ 146 ppm.

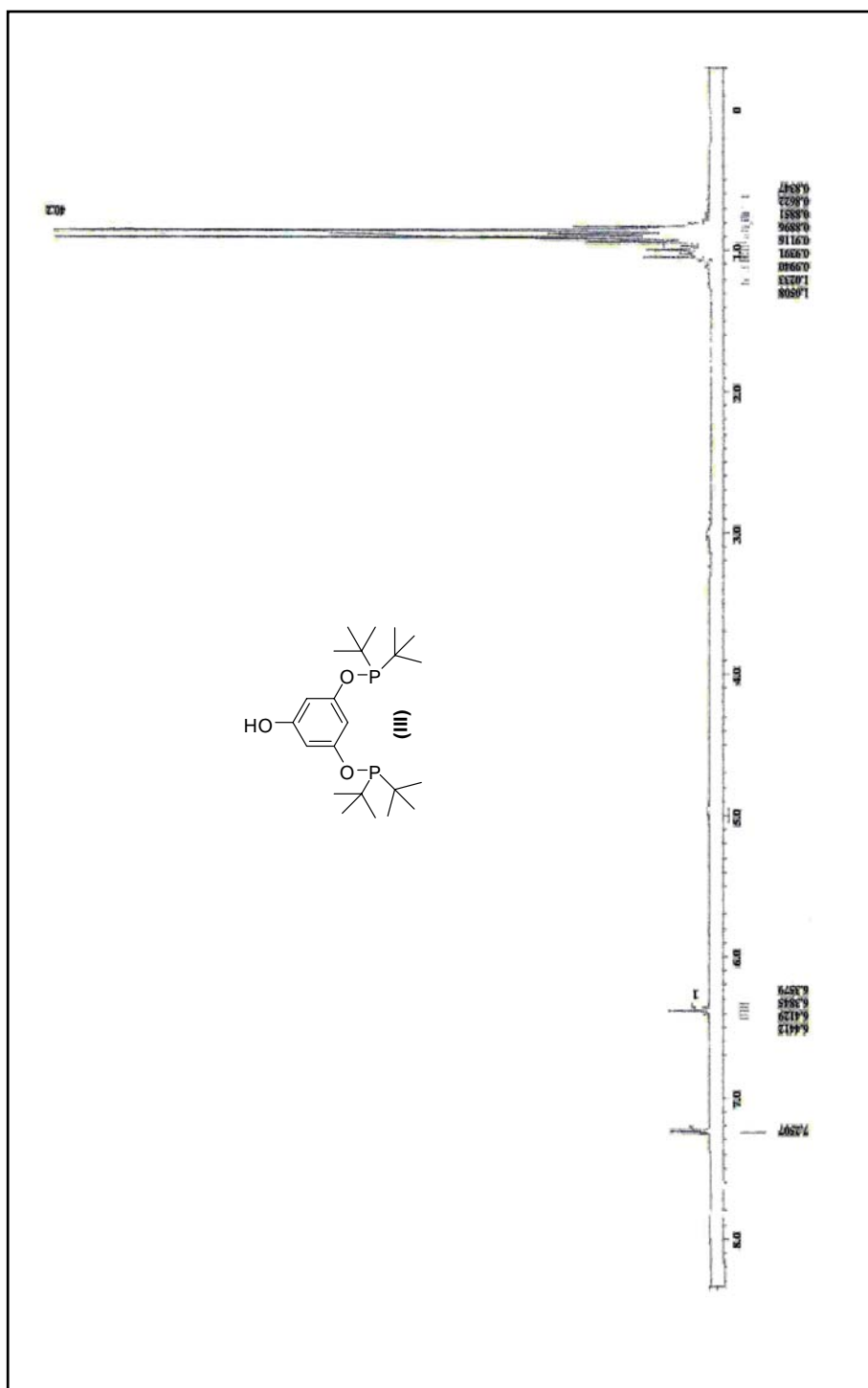


Figura 5. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del ligante
 [C₆H₃-4-OH-2,6-(O-PBu^t₂)₂] (**III**)

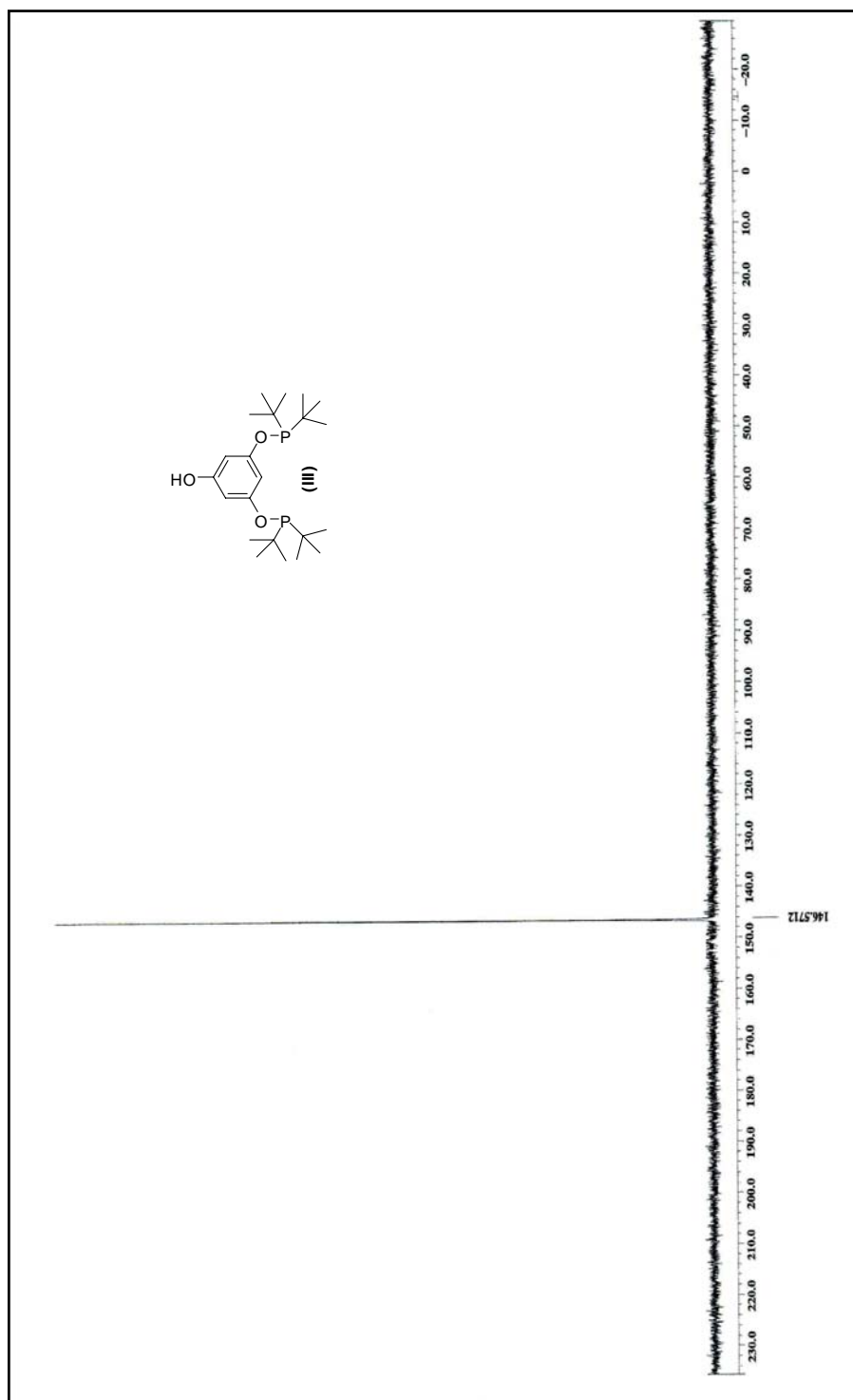
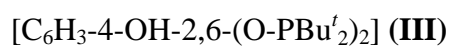


Figura 6. Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del ligante



Los desplazamientos químicos observados en ^{31}P son congruentes con la capacidad donadora de los ligantes siendo el menos donador el que contiene los sustituyentes

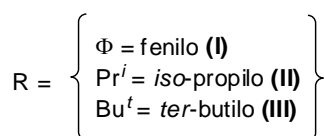
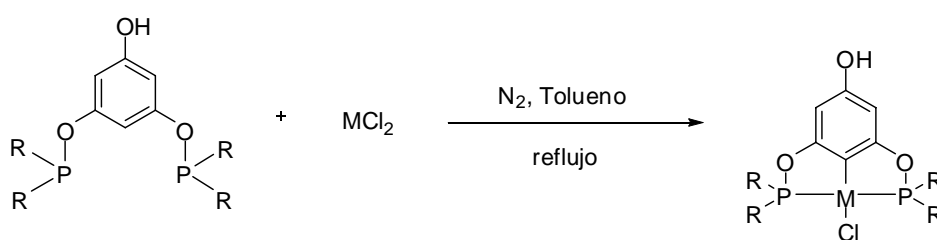
fenilos, y en orden creciente de capacidad donadora se encuentran los ligantes **(II)** y **(III)** conteniendo los sustituyentes *iso*-propilo y *ter*-butilo respectivamente

En RMN ^{31}P aparecen para Φ un δ 111 ppm, Pr^i un δ 148 ppm y para Bu^t un δ 146 ppm

Síntesis de los complejos pinza del tipo $[\text{MCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-PR}_2)_2\}]$:

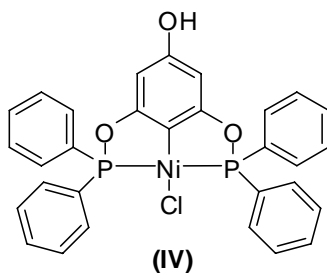
Complejos de Níquel

Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ **(IV)**



M= Ni, Pd; Pt

Para el compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ **(IV)** se obtuvo a través de la reacción del ligante $[\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2]$ **(I)** con NiCl_2 en tolueno en condiciones de reflujo, como un sólido microcristalino color verde olivo con un rendimiento de 72 % en base al NiCl_2 y un punto de fusión de 325-327 °C.



Caracterización del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ **(IV):**

Espectrometría de masas del compuesto [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PΦ₂)₂}] (IV)

Para este compuesto el peso molecular es de 587.6 g/mol, del cual por espectrometría de masas se obtiene un ión molecular M⁺ de 588 m/z, el pico base está en 586 m/z con un patrón isotópico congruente con el calculado teóricamente, mientras que el pico en 551 m/z se puede asignar a la pérdida de un ligante Cl.

A pesar de que generalmente para compuestos organometálicos se prefiere el análisis por espectrometría de masas por la técnica FAB⁺, aparentemente estos compuestos son suficientemente volátiles como para resistir la ionización por este método dando lugar a espectros en los cuales no se puede observar picos congruentes debidos al complejo, por lo cual se decidió llevar cabo los análisis por impacto electrónico (IE), una técnica de ionización más suave (comparar 70 eV para IE vs 8-15 eV en FAB⁺) obteniéndose mejores resultados como se puede advertir del espectro en la figura 7

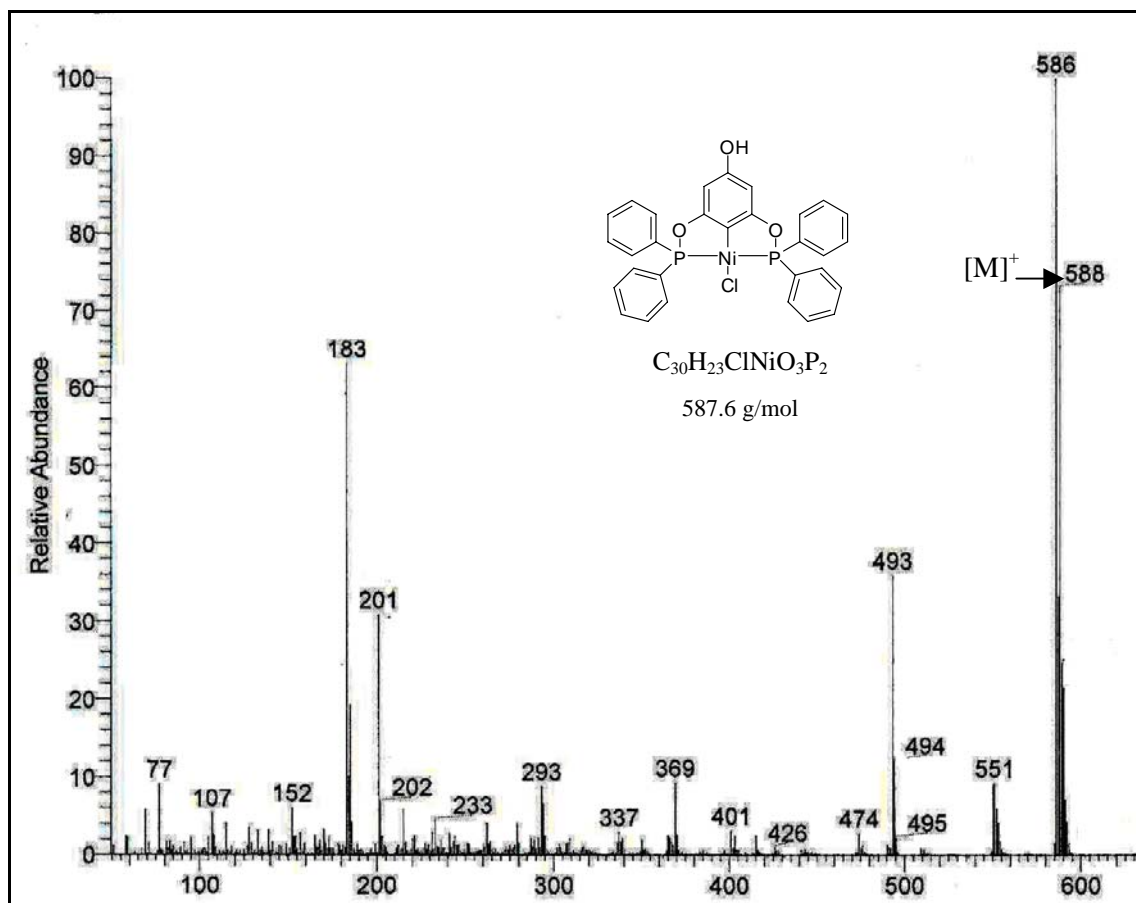


Figura 7. Espectro de masas (IE) del compuesto $[NiCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-P\Phi_2)_2\}](IV)$

Espectro de IR de $[NiCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-P\Phi_2)_2\}](IV)$

En 3293 cm^{-1} se observa claramente la banda de vibración correspondiente al grupo OH, otras bandas correspondientes a vibraciones C-H aromáticas se encuentran en 3051 cm^{-1} y 3074 cm^{-1} y en 1103 cm^{-1} y a 1016 cm^{-1} las bandas correspondientes a las vibraciones C-O (Figura 8).

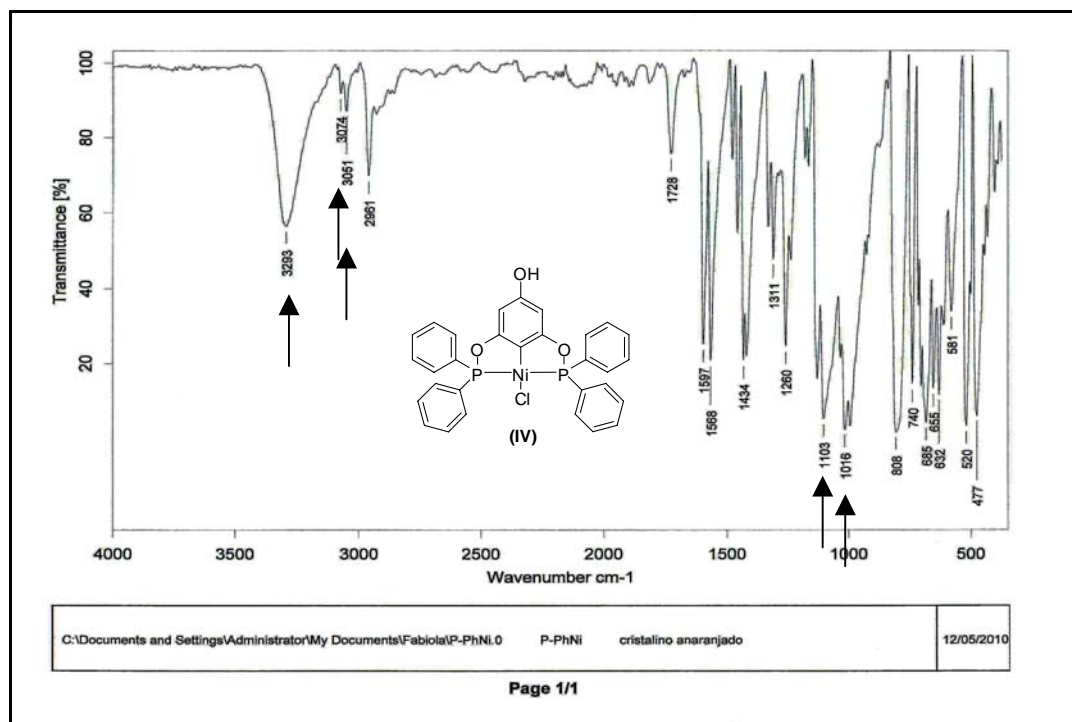


Figura 8. Espectrometría de IR mediante la técnica de ATR del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (IV)

Espectro RMN ^1H y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (IV):

El espectro RMN de ^1H muestra una señal en un δ 6.9 ppm característica del protón de OH como una señal fina, y ligeramente por arriba de este valor a campo más bajo se pueden observar señales correspondientes a los protones aromáticos entre δ de 7.4 ppm.

En $\delta = 188$ ppm en el espectro de ^{31}P (Figura 10) se nota una señal como un singlete congruente con un solo tipo de núcleos de fósforo como era de esperarse para el compuesto (IV) debido a la simetría de la molécula.

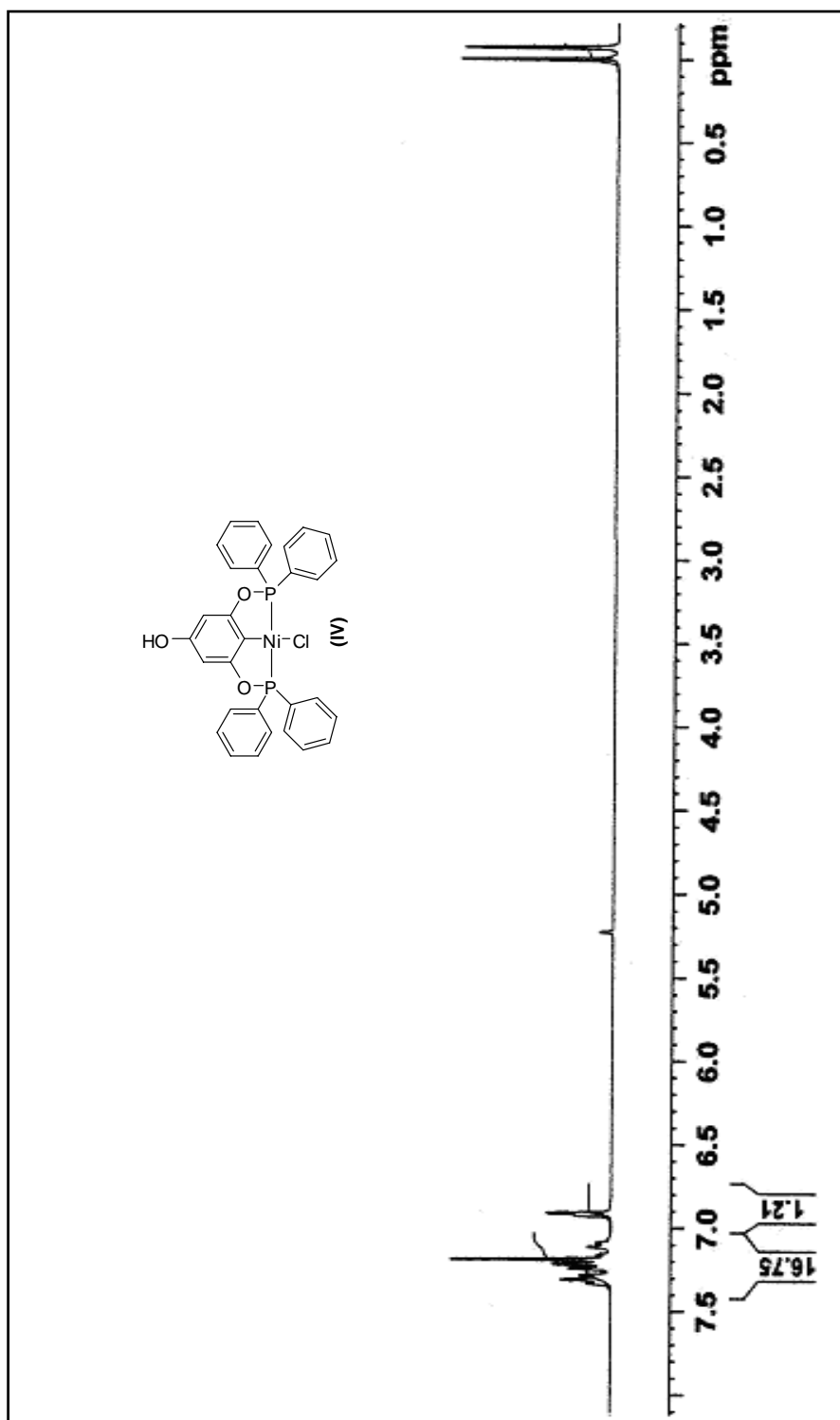
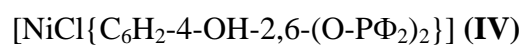


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del compuesto



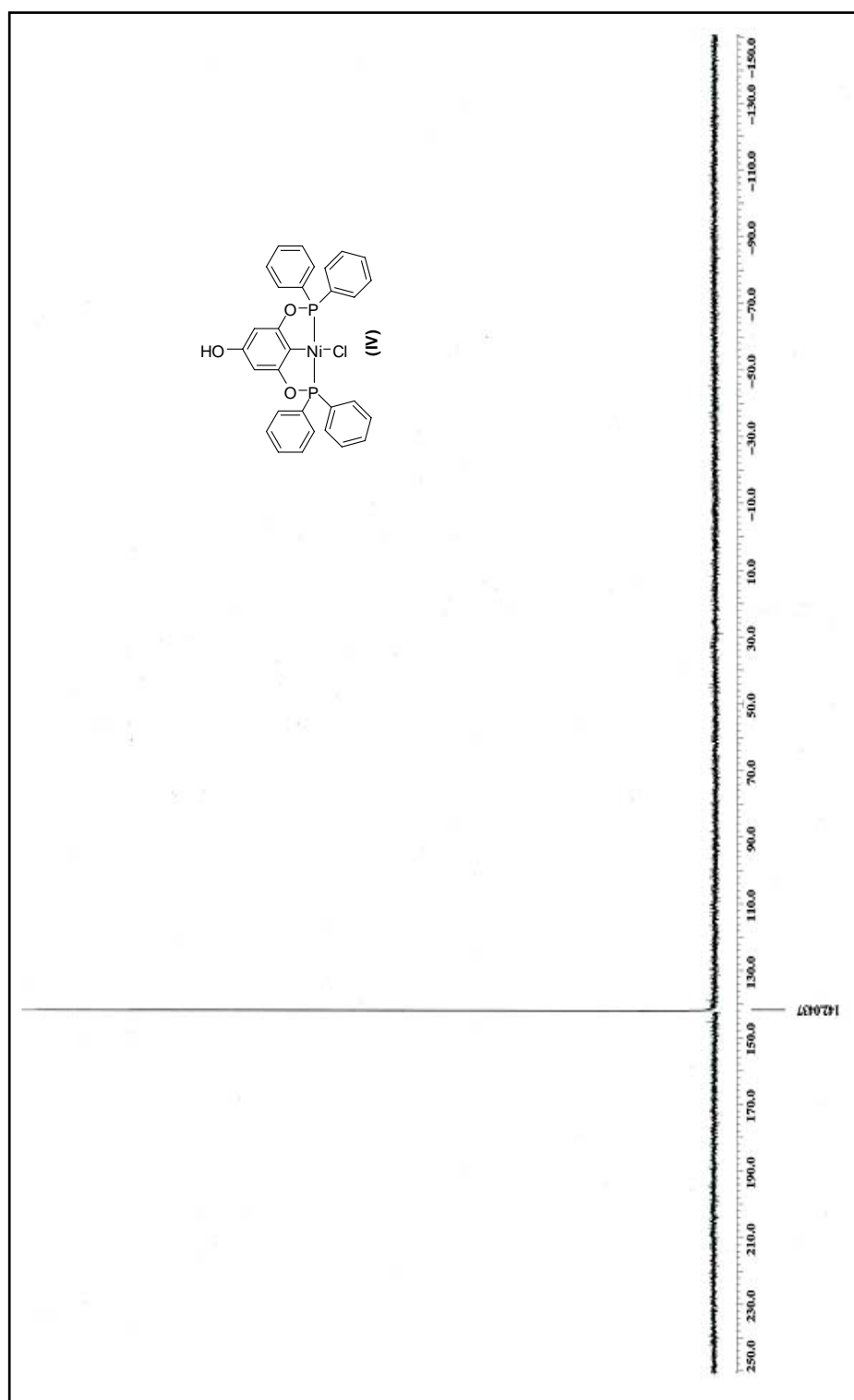
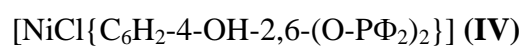
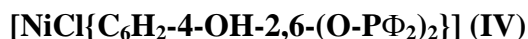


Figura 10. Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del compuesto



Análisis de difracción de R-X de cristal único para el compuesto



Cristales de color amarillo con las características adecuadas para su análisis por difracción de R-X se obtuvieron de una disolución de diclorometano (IV) por evaporación lenta del disolvente.

De los resultados obtenidos se observa la geometría de un plano cuadrado ligeramente distorsionado, con el ligante orgánico coordinado de manera tridentada, a través de dos enlaces con los átomos de fósforo de los grupos fosfinito y un enlace organometálico M-C del carbono *ipso* del ligante y completando la esfera de coordinación un átomo de cloro se enlaza de forma covalente al metal (Figura 11).

De manera importante, se nota que efectivamente la estructura cuenta con el grupo hidroxilo libre en la posición deseada, es decir en posición *para* con respecto al carbono *ipso* del ligante pinza.

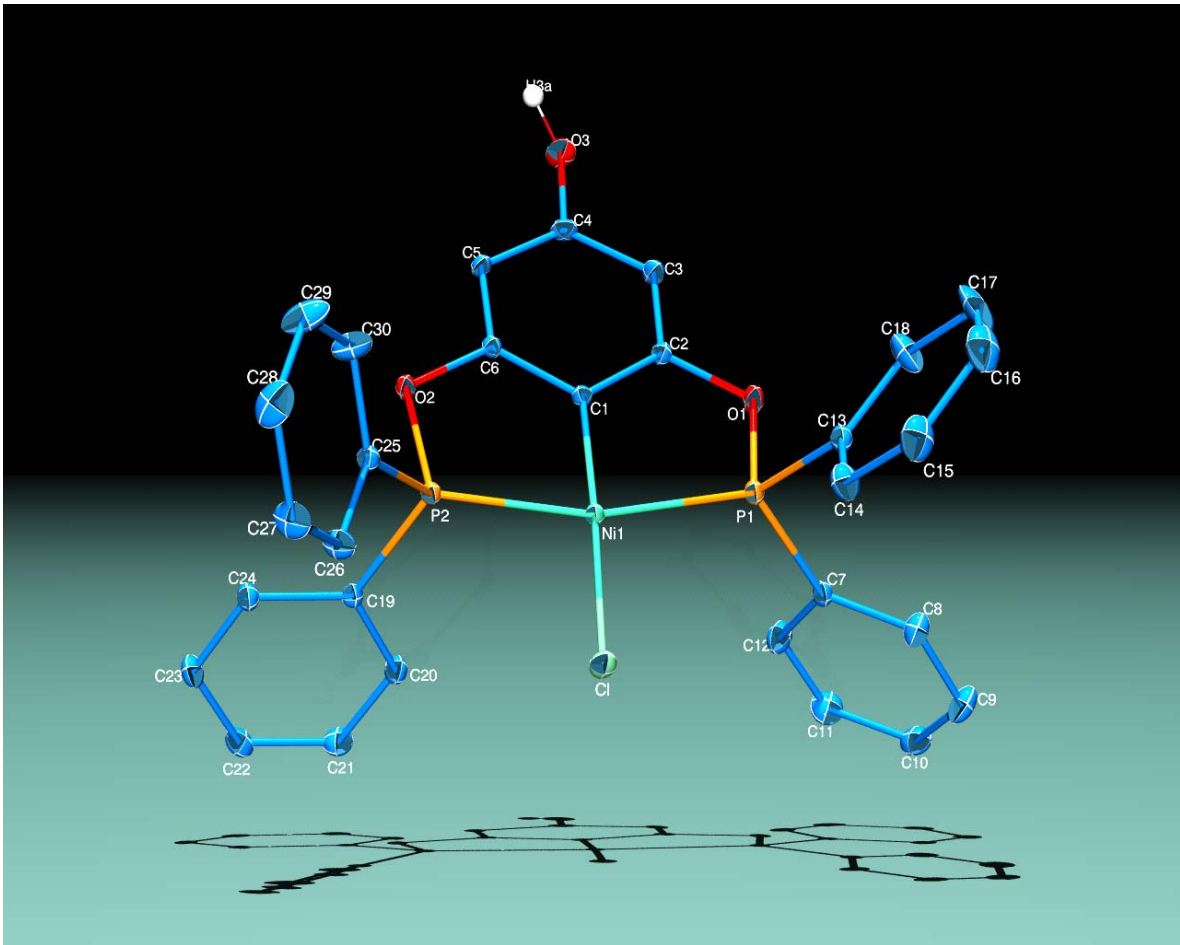
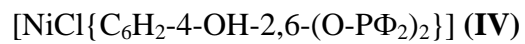


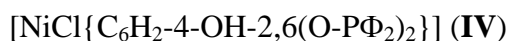
Figura 11. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Otros datos relevantes a la estructura del compuesto **(IV)** se presentan a continuación en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Datos cristalográficos del compuesto [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PΦ₂)₂}] (**IV**)

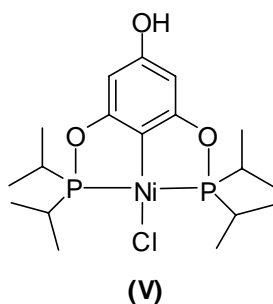
Fórmula química	C ₃₀ H ₂₃ Cl Ni O ₃ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Constantes de celda	
a (Å)	15.125(2)
b (Å)	10.058(1)
c (Å)	17.403(2)
α,β,γ (°)	90, 90.493 (2), 90
V (Å ³)	2647.4(5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.474
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.986
F (000)	1208
Tamaño (mm)	0.40 x 0.12 x 0.06
Rango de θ (°)	2.34 a 25.36
Índice de rangos	-18<=h<=18, -12<=k<=12, -20<=l<=20
Reflexiones colectadas	21292
Reflexiones independientes	4842 [R(int) = 0.0756]
Corrección	Empírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0632, wR2 = 0.0843

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Ni(1)-C(1)	1.880(3)	C(1)-Ni(1)-P(2)	81.80(9)
Ni(1)-P(2)	2.1594(9)	P(2)-Ni(1)-P(1)	163.47(3)
Ni(1)-P(1)	2.1765(9)	C(1)-Ni(1)-Cl	177.38(9)
Ni(1)-Cl	2.2038(9)	P(2)-Ni(1)-Cl	95.94(3)
P(1)-O(1)	1.644(2)	O(1)-P(1)-C(7)	100.98(13)

Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V)

El compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V) se obtuvo de manera similar a su análogo con fenilos a partir de la reacción estequiométrica entre el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2]$ (II), como un sólido microcristalino color verde olivo con un rendimiento de 83 % respecto al NiCl_2 a 110°C en tolueno y un punto de fusión de $235\text{-}236^\circ\text{C}$.



Caracterización del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V)

Espectrometría de masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V)

Este valor es congruente con el peso molecular esperado para $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V) que es de 451.53 g/mol , del cual por el análisis de espectrometría de masas en la modalidad de impacto electrónico del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V) muestra un ión molecular M^+ de 452 m/z .

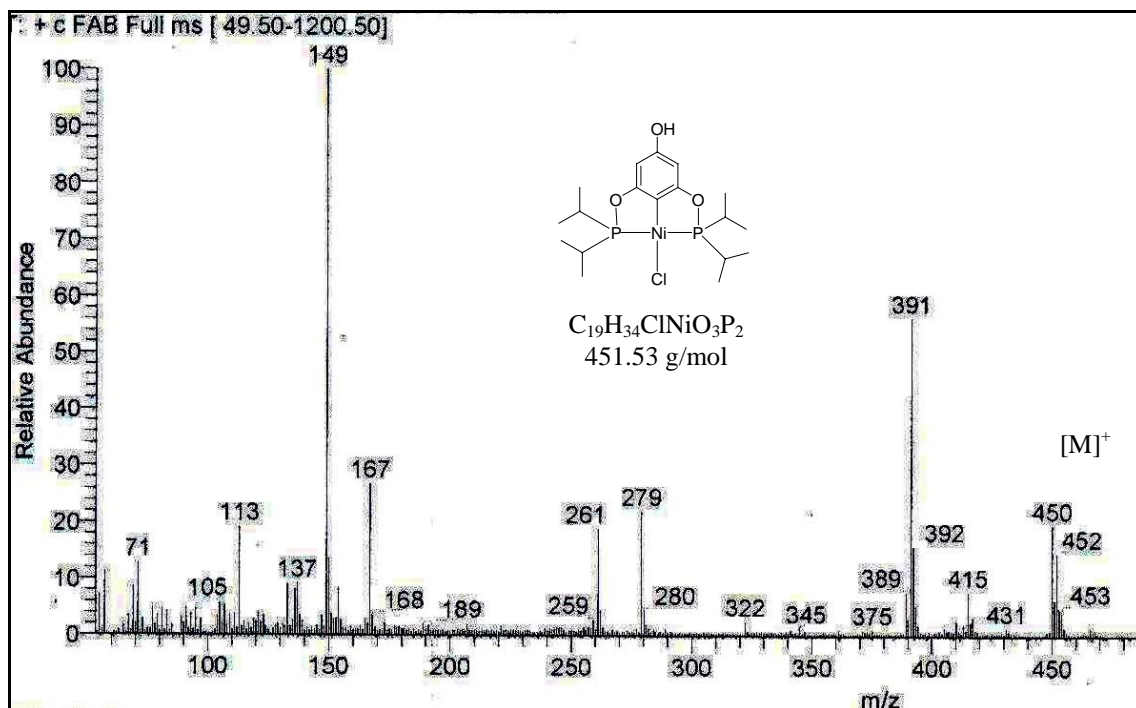
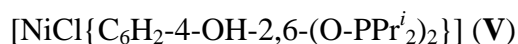


Figura 12. Espectrometría de masas (IE) del compuesto



En el espectro (Figura 13) se notan otros picos relevantes, aunque resalta por su analogía el observado en 415 m/z que corresponde a la pérdida del ligante Cl⁻

Espectro de IR del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}] (\text{V})$

El análisis por espectroscopía de infrarrojo de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}] (\text{V})$ muestra una señal intensa en 3285 cm⁻¹ indicativa de la presencia del grupo OH, mientras que las señales correspondientes a las vibraciones C-H aromático se pueden observar en 2929 cm⁻¹, mientras que las vibraciones C-H de alcano se observan en 2870 cm⁻¹, en 1598 cm⁻¹ se notan vibraciones C-C aromático y en 805 cm⁻¹ y 997 cm⁻¹ aquellas señales correspondientes a las vibraciones C-O (Figura 13).

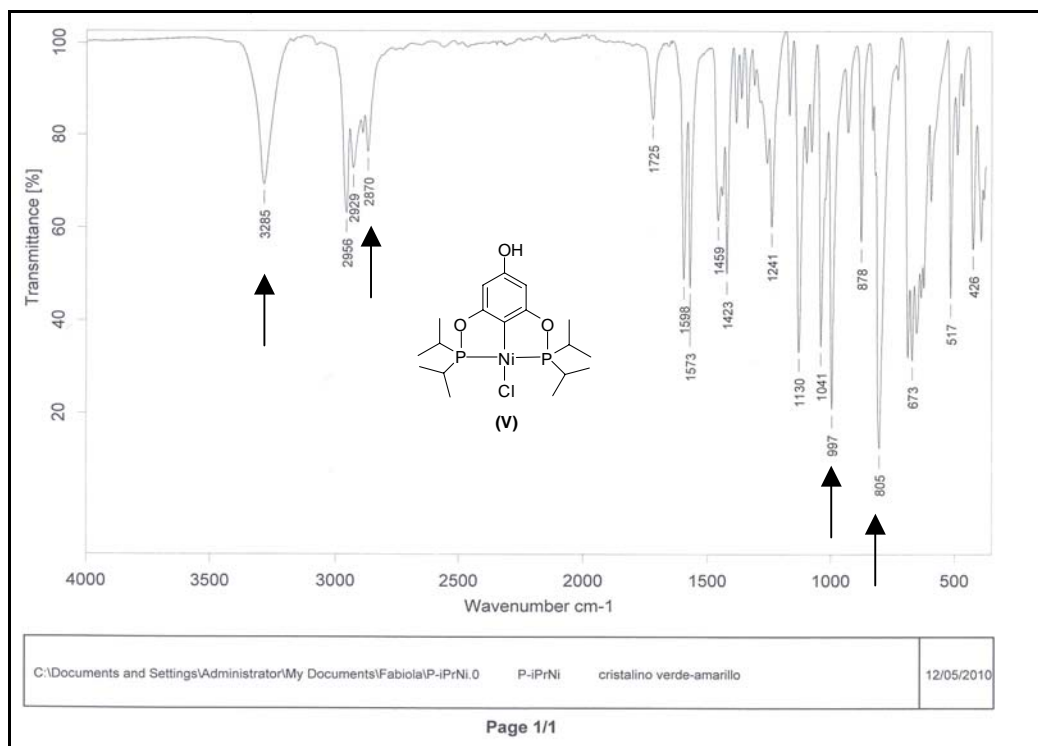
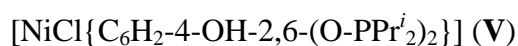


Figura 13. Espectro de I.R mediante la técnica de ATR del compuesto



Espectro de RMN ^1H y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i\text{)}_2\}] \text{ (V)}$

El espectro RMN ^1H de este compuesto (Figura 14) muestra un singulete en δ 8 ppm como una señal fina característica del grupo OH, además se observan dos señales que corresponden a los H aromáticos en δ 7.4 y 7.6 ppm. Alrededor de δ de 1.3 ppm se observan señales asignables a los CH_3 de los grupos Bu^i presentes en las fosfinas y en aproximadamente 2.4 se observan las señales correspondientes a los grupos CH.

En este caso también en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{31}P (Figura 15) se observa una señal fina en 187 ppm como es de esperarse al tener en la molécula fósforos equivalentes.

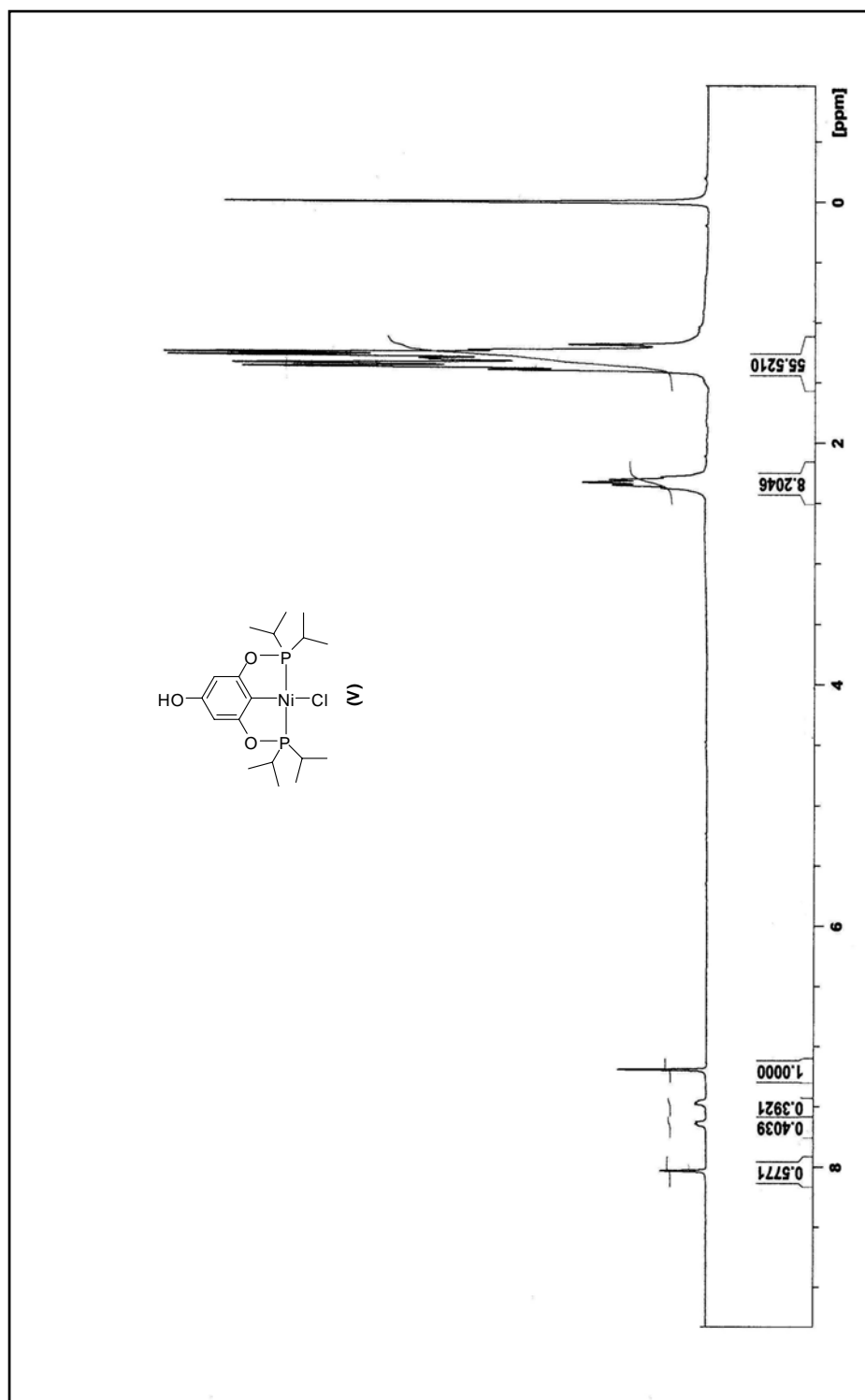


Figura 14. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PPrⁱ)₂}] (V)

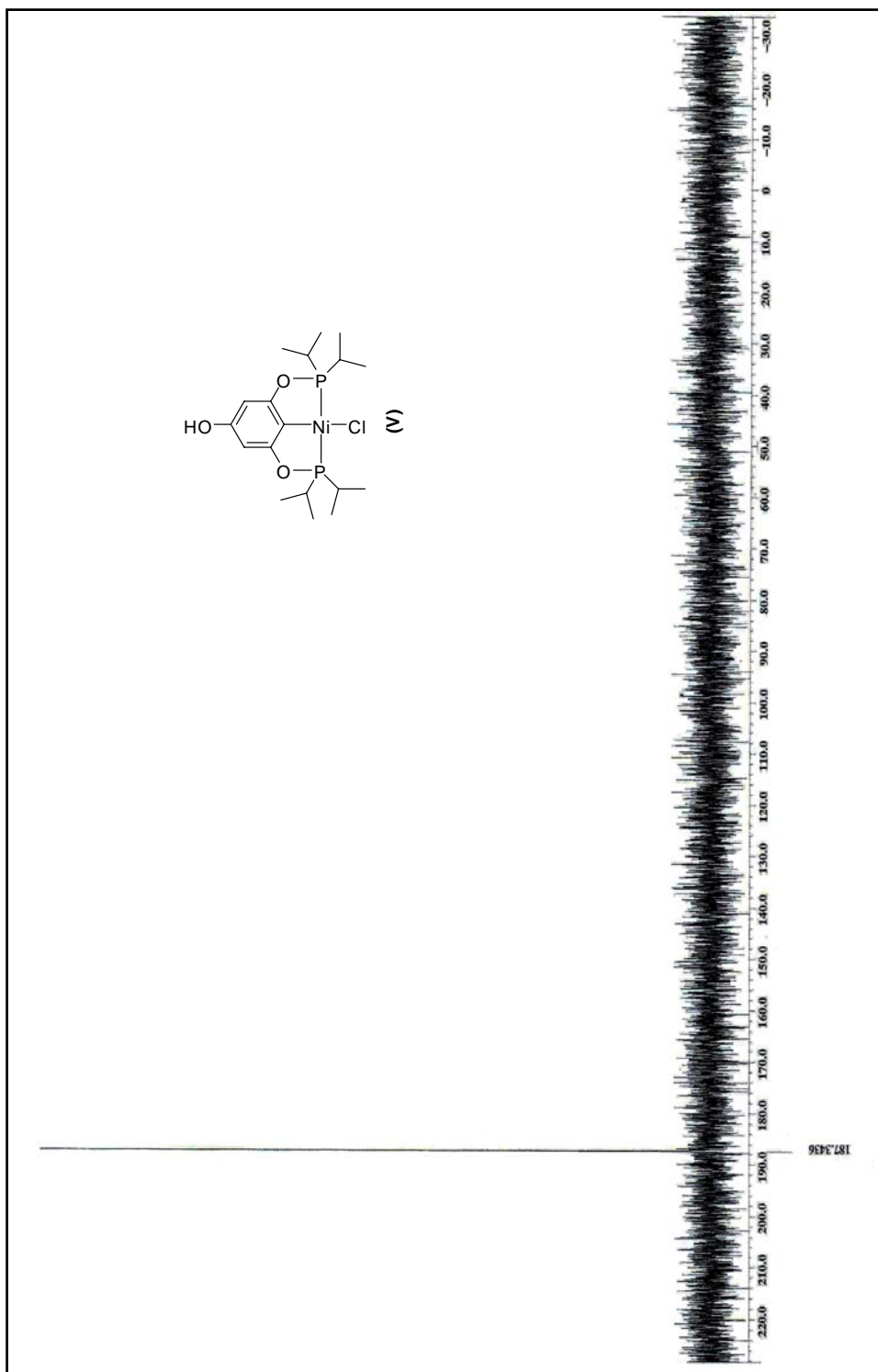
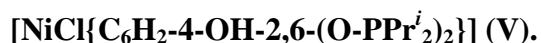


Figura 15. Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PP}^i\text{r}_2)_2\}]$ (V)

Análisis por difracción de R-X de cristal único para el compuesto



Se obtuvieron cristales verde-amarillentos por evaporación lenta de una disolución de diclorometano saturada del complejo.

Al igual que el derivado de fenilos $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (IV), esta especie exhibe también una geometría plano cuadrado distorsionada alrededor del átomo de Ni, presentando el ligante coordinado de manera tridentada en la forma típica de un compuesto pinza con dos átomos de fósforo en posición *trans* uno al otro y el característico enlace Ni-C organometálico y completando el cuadrado un ligante cloruro *trans* al carbono Ni-C (Figura 16).

Nuevamente digno de mencionar la presencia del grupo OH libre en la posición *para* al carbono *ipso* del compuesto organometálico, confirmando de manera inequívoca la estructura del complejo $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (V).

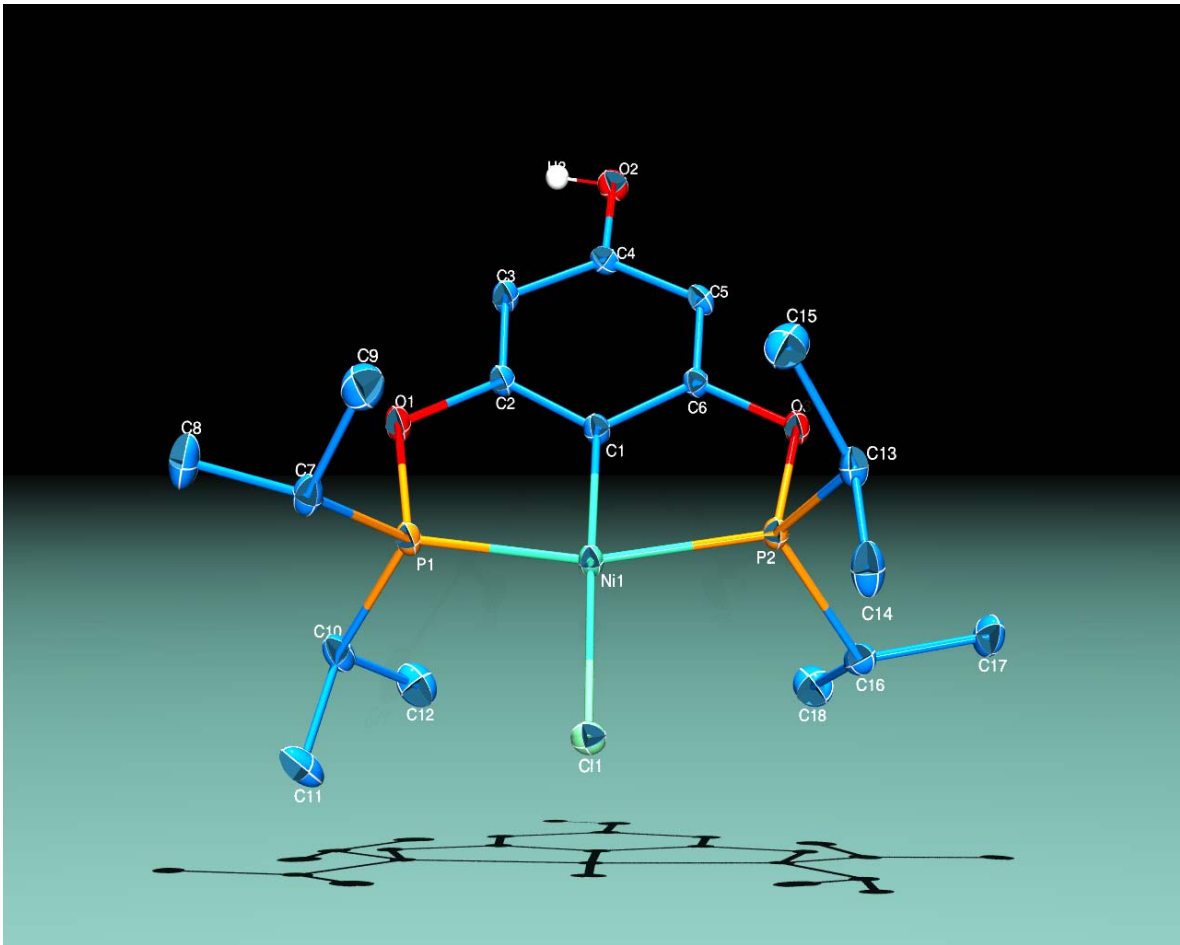
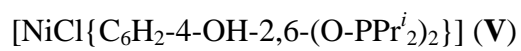


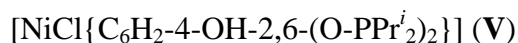
Figura 16. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Datos relevantes al respecto de esta estructura incluyendo ángulos y distancias de enlace se presentan en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4 cristalográficos del compuesto [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PPrⁱ₂)₂}] (V)

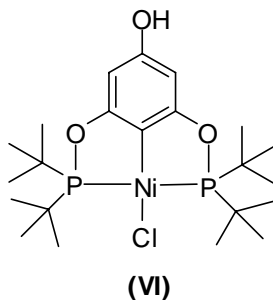
Fórmula química	C ₁₈ H ₃₁ Cl Ni O ₃ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Constantes de celda	
a (Å)	12.2454(14)
b (Å)	14.3018(16)
c (Å)	14.9082(17)
α,β,γ (°)	71.876(2), 69.050(3), 71.933(3)
V (Å ³)	2258.4(4)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.328
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.132
F (000)	952
Tamaño (mm)	0.408 x 0.258 x 0.106
Rango de θ (°)	1.83 a 25.37
Índice de rangos	-13<=h<=14, -16<=k<=17, 0<=l<=17
Reflexiones colectadas	8225
Reflexiones independientes	8230 [R(int) = 0.0393]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1118

Tabla 5 Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Ni(1)-C(1)	1.881(4)	C(1)-Ni(1)-P(2)	81.65(11)
Ni(1)-P(2)	2.1565(11)	C(1)-Ni(1)-P(1)	82.00(12)
Ni(1)-P(1)	2.1641(11)	P(2)-Ni(1)-P(1)	163.49(4)
Ni(1)-Cl(1)	2.2068(11)	C(1)-Ni(1)-Cl(1)	173.51(12)
P(1)-O(1)	1.646(3)	P(2)-Ni(1)-Cl(1)	97.45(4)

Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (VI)

El compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (VI) se obtuvo de manera análoga a los complejos (IV) y (V) vía activación C-H a través de la reacción entre el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2]$ (III) y NiCl_2 en condiciones de reflujo usando tolueno como disolvente, como un sólido microcristalino color verde olivo con un rendimiento de 89 % en base a NiCl_2 y un punto de fusión de 265°C - 267°C .



Caracterización del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (VI)

Espectrometría de masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (VI)

El peso molecular es de 507.64 g/mol, del cual por espectrometría de masas se obtiene un ión molecular M^+ de 508 m/z (80%) que tiene un pico base de 506 m/z, con una pérdida detectable del ligante cloruro por el pico observado en 471 m/z (40%), de 471 m/z a 413 m/z pérdida de Ni y a 299 m/z pérdida de 2 grupos *ter*-butilo.

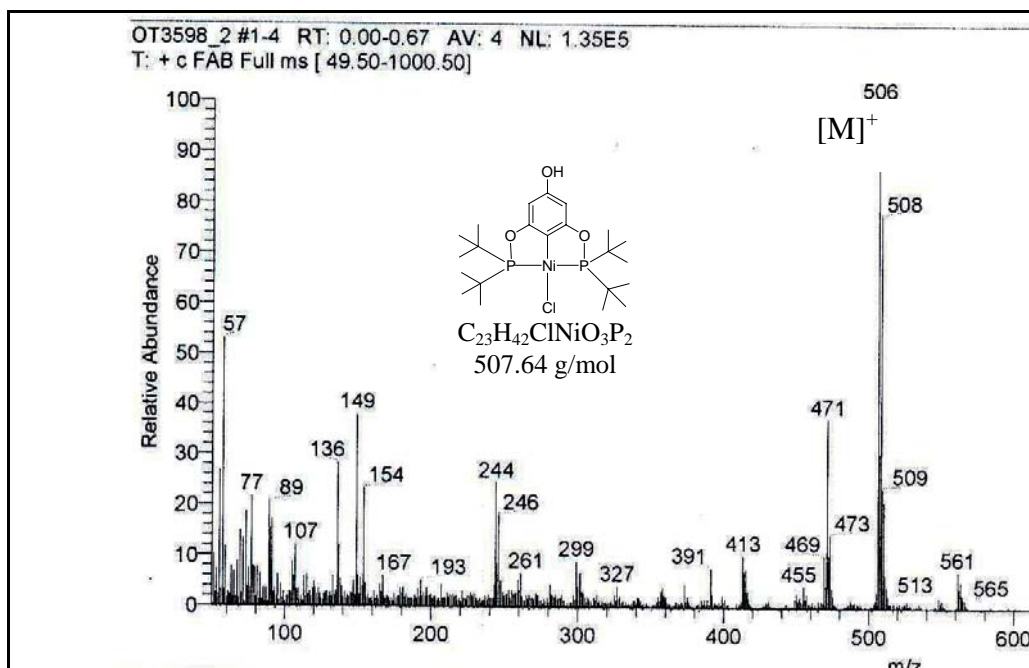
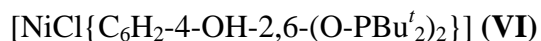


Figura 17. Espectrometría de masas (IE) del compuesto



Espectro de IR del compuesto $[NiCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-PBu^t_2)_2\}] \text{ (VI)}$

Al igual que los compuestos (IV) y (V), en el espectro IR del presente complejo se observa en 3424 cm^{-1} la banda de vibración correspondiente al grupo OH, las vibraciones C-H aromáticas se encuentran en 2962 cm^{-1} , mientras que en 2901 cm^{-1} y 2869 cm^{-1} se encuentran las vibraciones C-H de alcanos, por otra parte se encuentra en una frecuencia de 798 cm^{-1} y 999 cm^{-1} en la región de huella dactilar las vibraciones C-O.

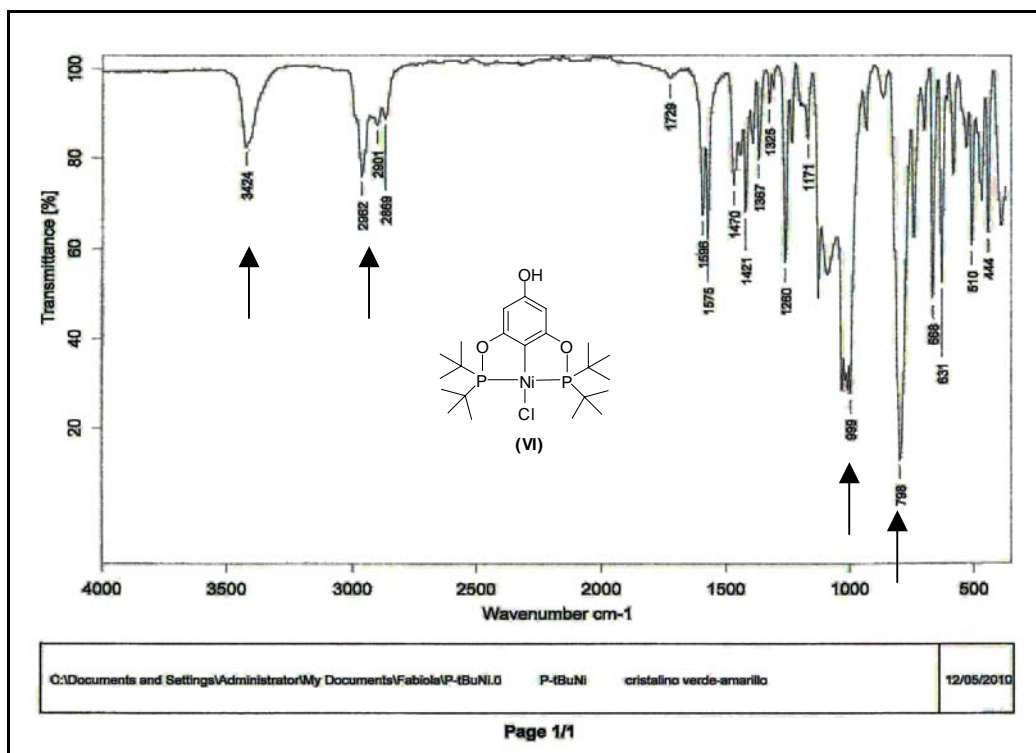
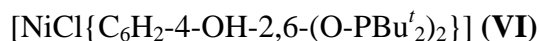


Figura 18. Espectro de IR mediante la técnica de ATR del compuesto



Espectro de RMN ^1H y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}'_2)_2\}] \text{ (VI)}$.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 19) se pueden notar claramente las señales esperadas para este compuesto, por un lado la señal en δ 6 ppm correspondiente al protón de OH libre del compuesto, además dos picos con integrales adecuada entre un δ 7.4 y 7.6 ppm correspondiente a los protones aromáticos, además una señal intensa entre un δ 1.5 ppm que exhiben la presencia de los metilos de los grupos *ter*-butilos en el complejo bajo análisis. De manera complementaria, el análisis del espectro de RMN de ^{31}P (Figura 20) para este compuesto sólo presenta un singulete en δ 189.8 ppm indicativo de un solo tipo de núcleos de fósforo que está de acuerdo con la estructura propuesta para el compuesto (VI), además la presencia única de esta señal, nos indica que el compuesto esta puro.

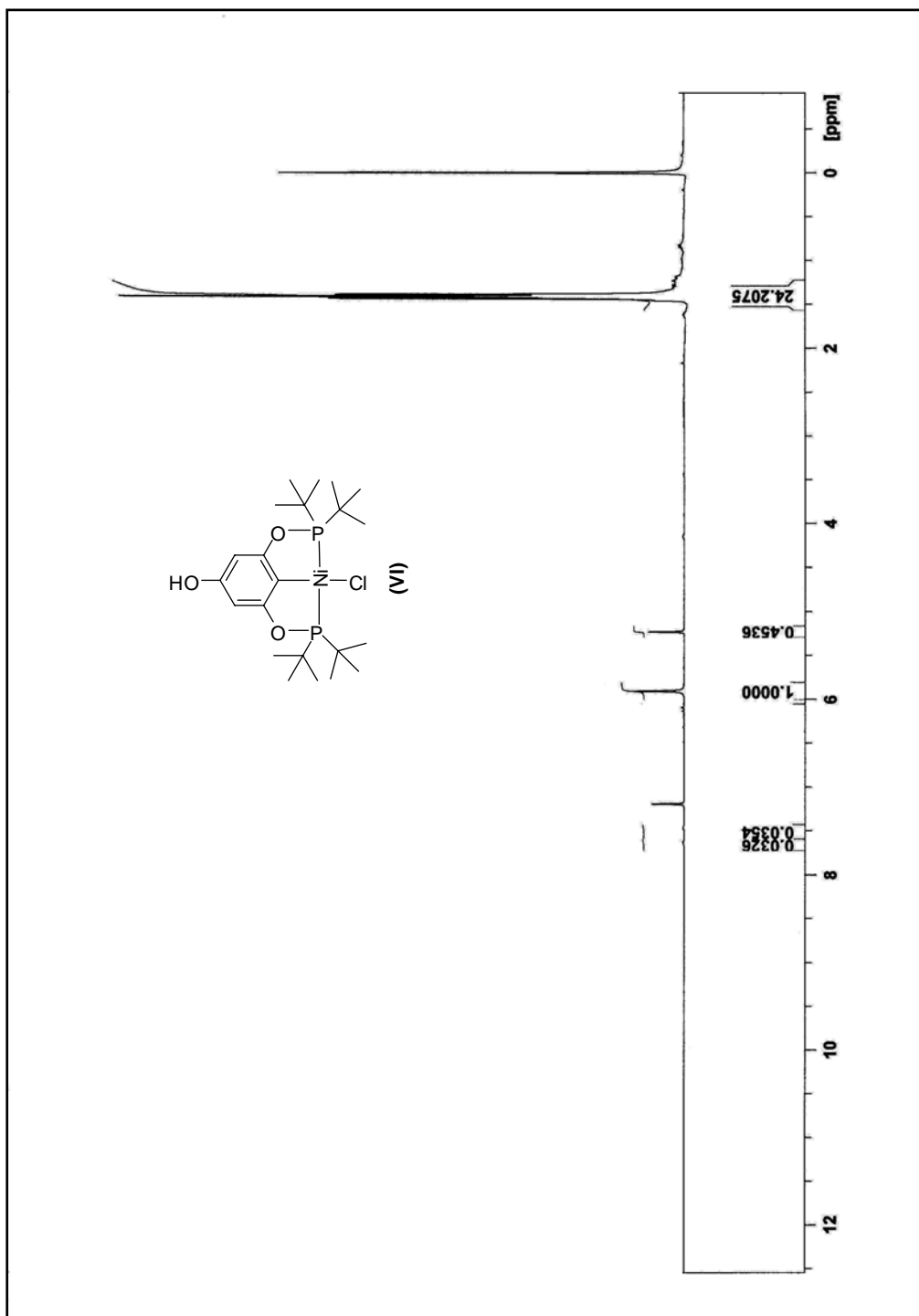


Figura 19. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}'_2)_2\}]$ (VI)

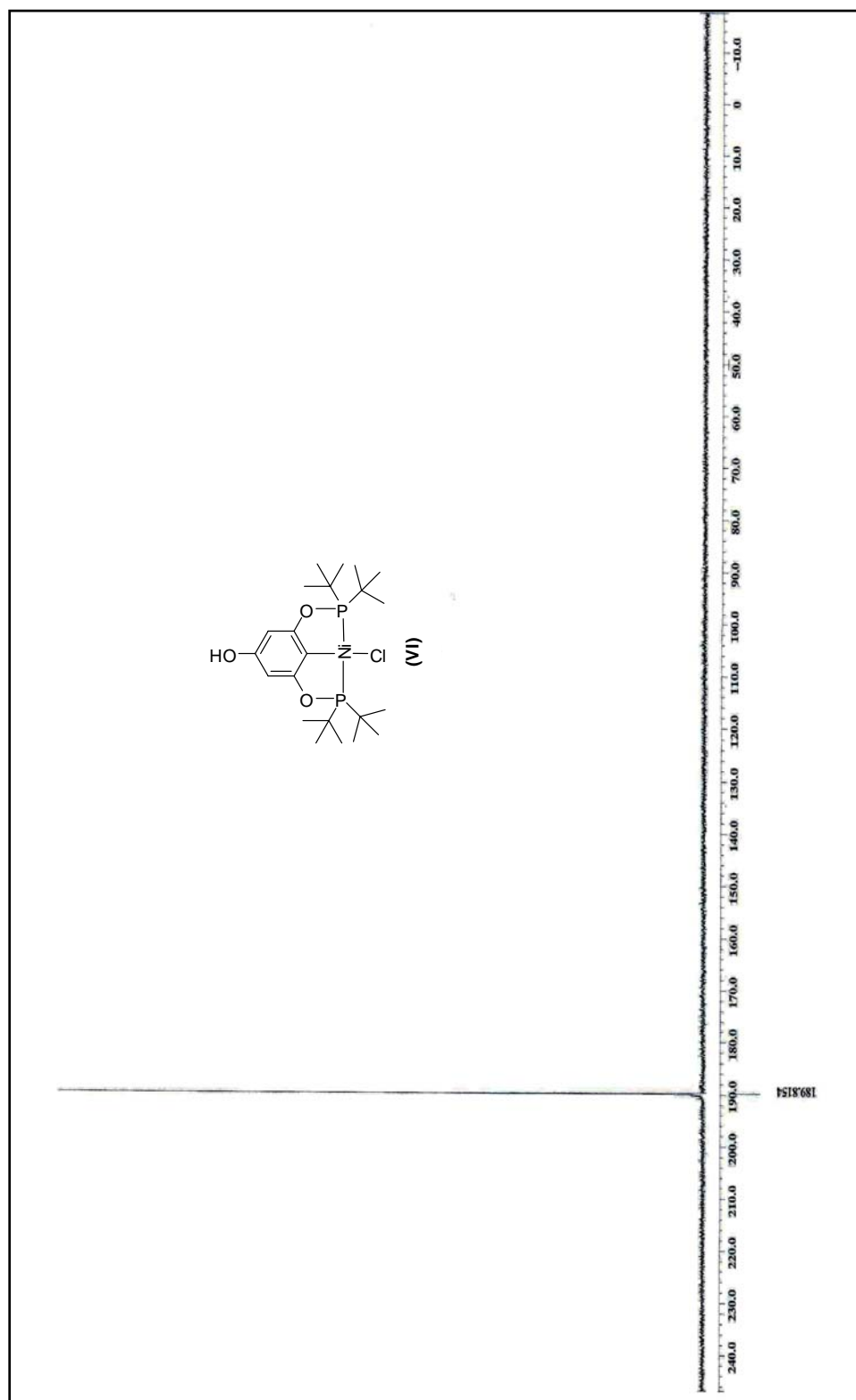
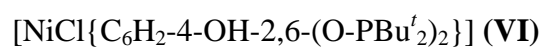


Figura 20. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del compuesto



Análisis por difracción de R-X de cristal único para el compuesto [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t)₂}] (VI)

Esta especie se sintetizó a través de un procedimiento similar al empleado para la obtención de los compuestos análogos (IV) y (V), a partir del ligante [C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t)₂] (III) y NiCl₂.

De una disolución saturada de [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t)₂}] (VI) en diclorometano se obtienen cristales de color verde con las características adecuadas para su análisis por difracción de R-X.

El análisis de los resultados muestra al centro de Ni (II) en una geometría cuadrada plana, habiéndose logrado la metalación del Ni al anillo aromático del ligante, el centro de Ni(II) se encuentra flanqueado además por dos átomos de fósforo que de esta forma le dan la característica coordinación tridentada tipo pinza al ligante. La esfera de coordinación del metal es completada por un ligante Cl *trans* al carbono *ipso* unido al metal (Figura 21).

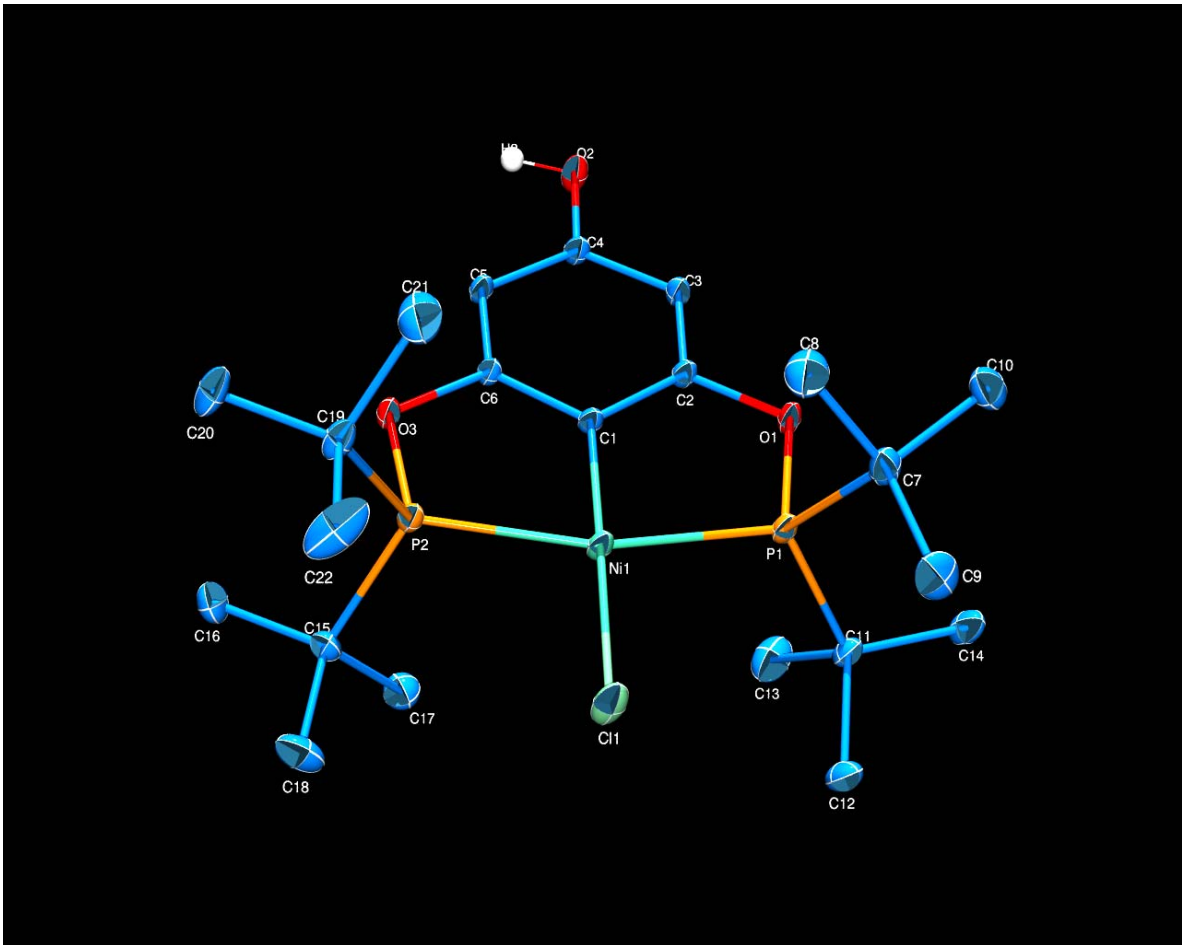
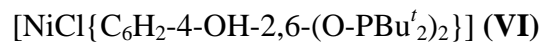


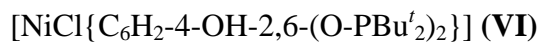
Figura 21. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Información relevante a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6 Datos cristalográficos del compuesto [NiCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t₂)₂}] (**VI**)

Fórmula química	C ₂₂ H ₃₉ Cl Ni O ₃ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Constantes de celda	
a (Å)	10.1590(11)
b (Å)	20.230(2)
c (Å)	13.9587(15)
α,β,γ (°)	90, 102.917(2), 90
V (Å ³)	2796.1(5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.206
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.922
F (000)	1080
Tamaño (mm)	0.286 x 0.248 x 0.162
Rango de θ (°)	1.80 a 25.38
Índice de rangos	1.80 a 25.38
Reflexiones colectadas	22468
Reflexiones independientes	5122 [R(int) = 0.0540]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1195

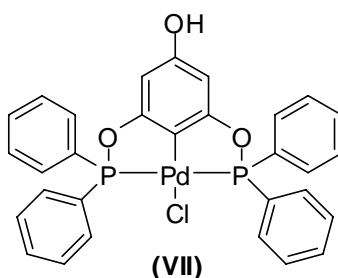
Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace [°]	
Ni(1)-C(1)	1.887(3)	C(1)-Ni(1)-P(2)	81.79(9)
Ni(1)-P(2)	2.1817(8)	C(1)-Ni(1)-P(1)	81.71(8)
Ni(1)-P(1)	2.1837(9)	P(2)-Ni(1)-P(1)	163.48(3)
Ni(1)-Cl(1)	2.2141(9)	C(1)-Ni(1)-Cl(1)	179.25(9)
P(1)-O(1)	1.652(2)	P(2)-Ni(1)-Cl(1)	97.48(4)

Complejos de paladio.

Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII)

El compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII) se obtuvo a través de un procedimiento similar al empleado para la síntesis del compuesto análogo de Ni(II) (IV) a partir del ligante (I) y PdCl_2 . Del producto crudo por par de disolventes CH_2Cl_2 -pentano da lugar a un sólido monocristalino color crema en un 91.3% de rendimiento en base a PdCl_2 . Este compuesto presenta un punto de fusión de 300°C .



Caracterización del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII)

Espectrometría de masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII)

El peso molecular es de 635.32 g/mol , del cual por espectrometría de masas se obtiene un ión molecular M^+ de 636 m/z , y en 599 m/z se observa la pérdida de un ligante cloro.

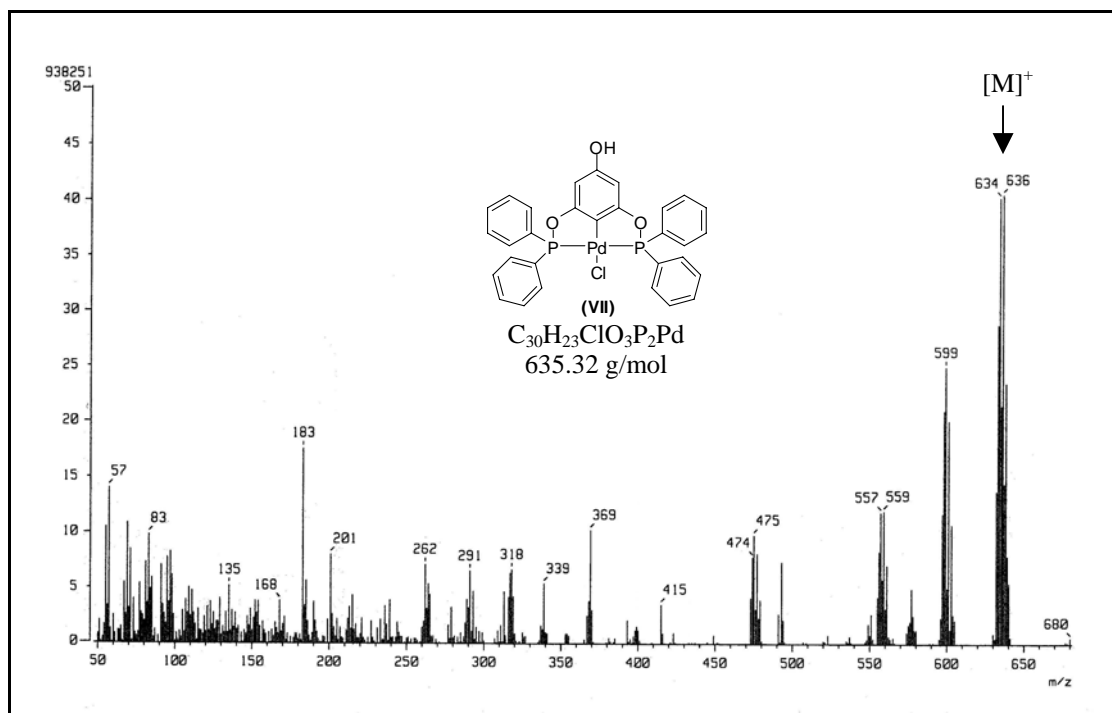


Figura 22. Espectro de masas (IE) del compuesto $[PdCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-P\Phi_2)_2\}]$ (VII)

Espectro de IR del compuesto $[PdCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-P\Phi_2)_2\}]$ (VII)

Como es de esperarse esta especie presenta características muy similares cuando es analizado por espectroscopía de infrarrojo identificando, bandas importantes como la presente en 3258 cm^{-1} correspondiente al grupo OH, así como aquellas asociadas a las vibraciones C-H aromáticas que se encuentran en 3054 cm^{-1} además en 966 y 1019 cm^{-1} vibraciones C-O de los fragmentos fosfinito.

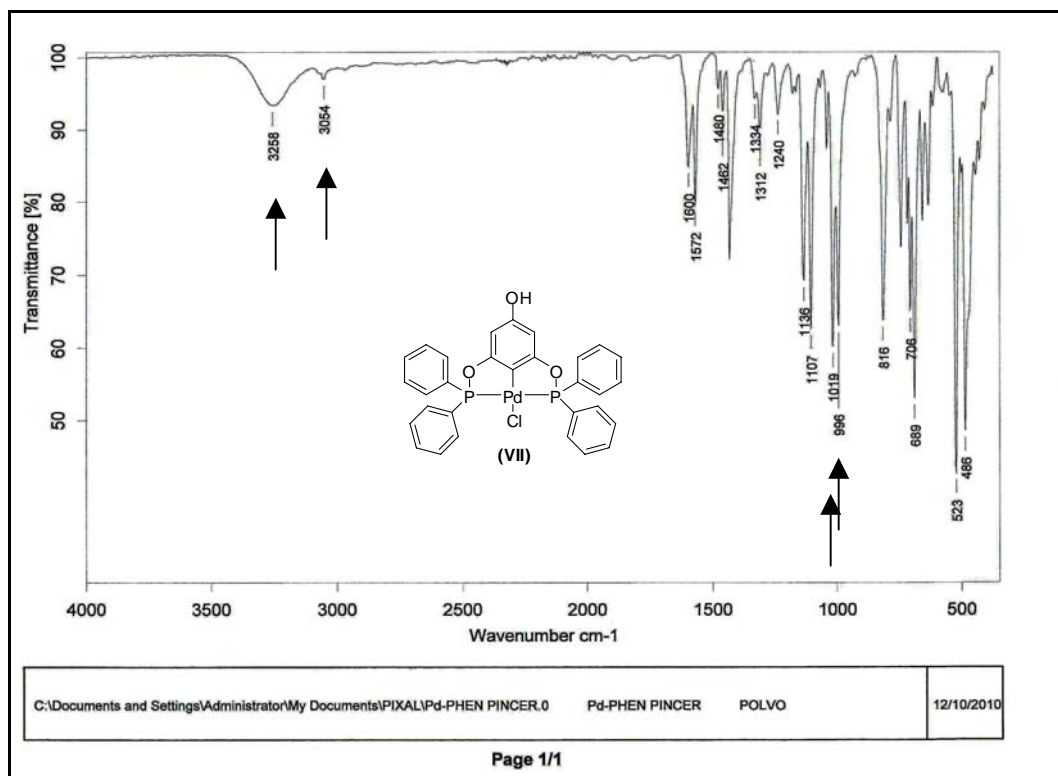


Figura 23. Espectro de I.R mediante la técnica de ATR del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII)

Espectro de RMN ^1H y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII):

El espectro RMN ^1H de este compuesto es muy sencillo dada la naturaleza de los sustituyentes sobre los átomos de fósforo con señales características en la zona típica de los aromáticos y resaltando la señal en δ de 6.8 ppm correspondiente al protón fenólico que es congruente con la estructura propuesta.

Más informativo resulta el análisis por RMN de ^{31}P donde se observa un singulete $\delta = 144$ ppm típico de estos sistemas donde los dos núcleos de fósforo se encuentran mutuamente *trans* y son magnética y químicamente equivalentes, la presencia de esta única señal también es indicativa de la pureza con la que se ha obtenido el compuesto.

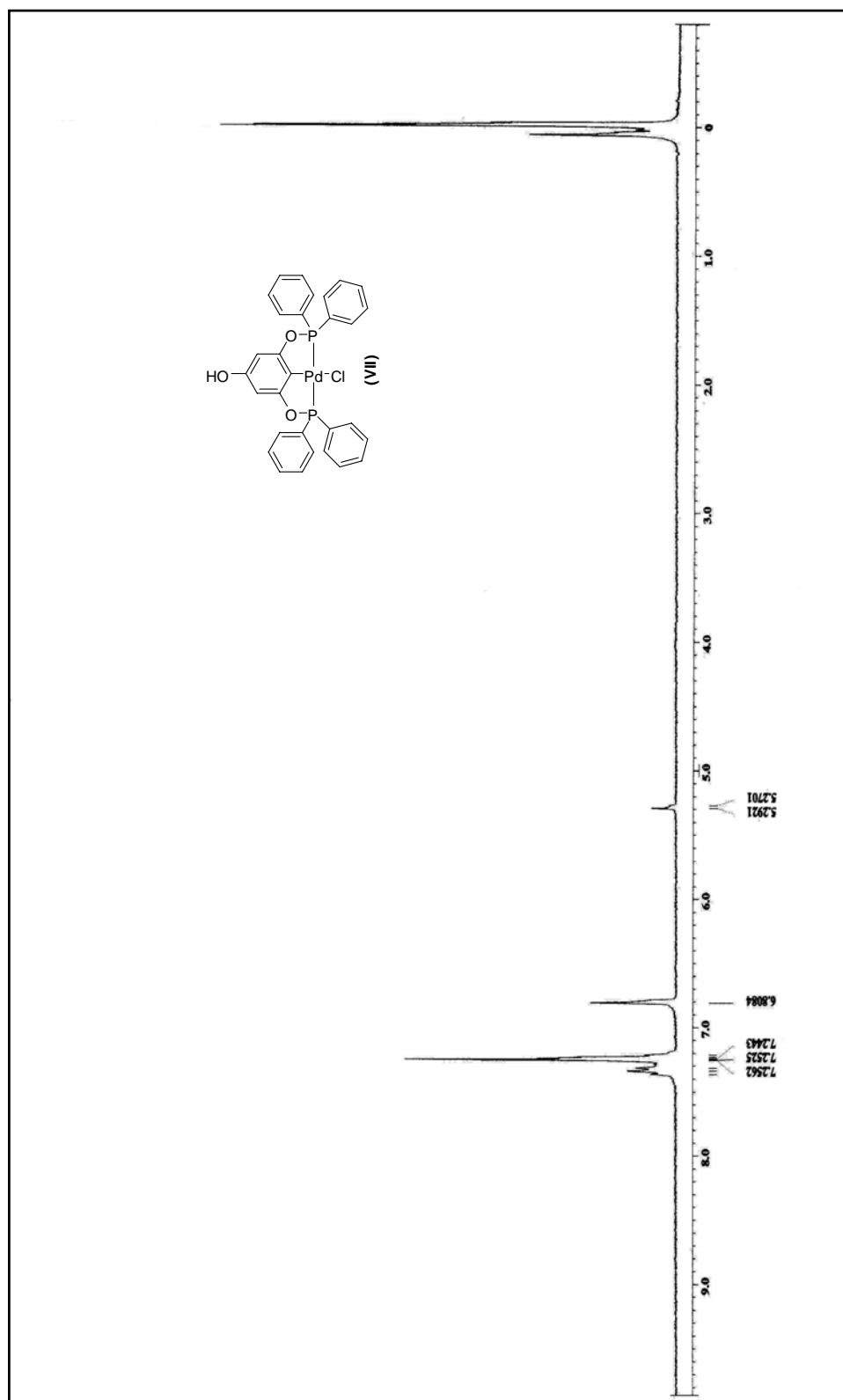


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPh}_2)_2\}]$ (VII)

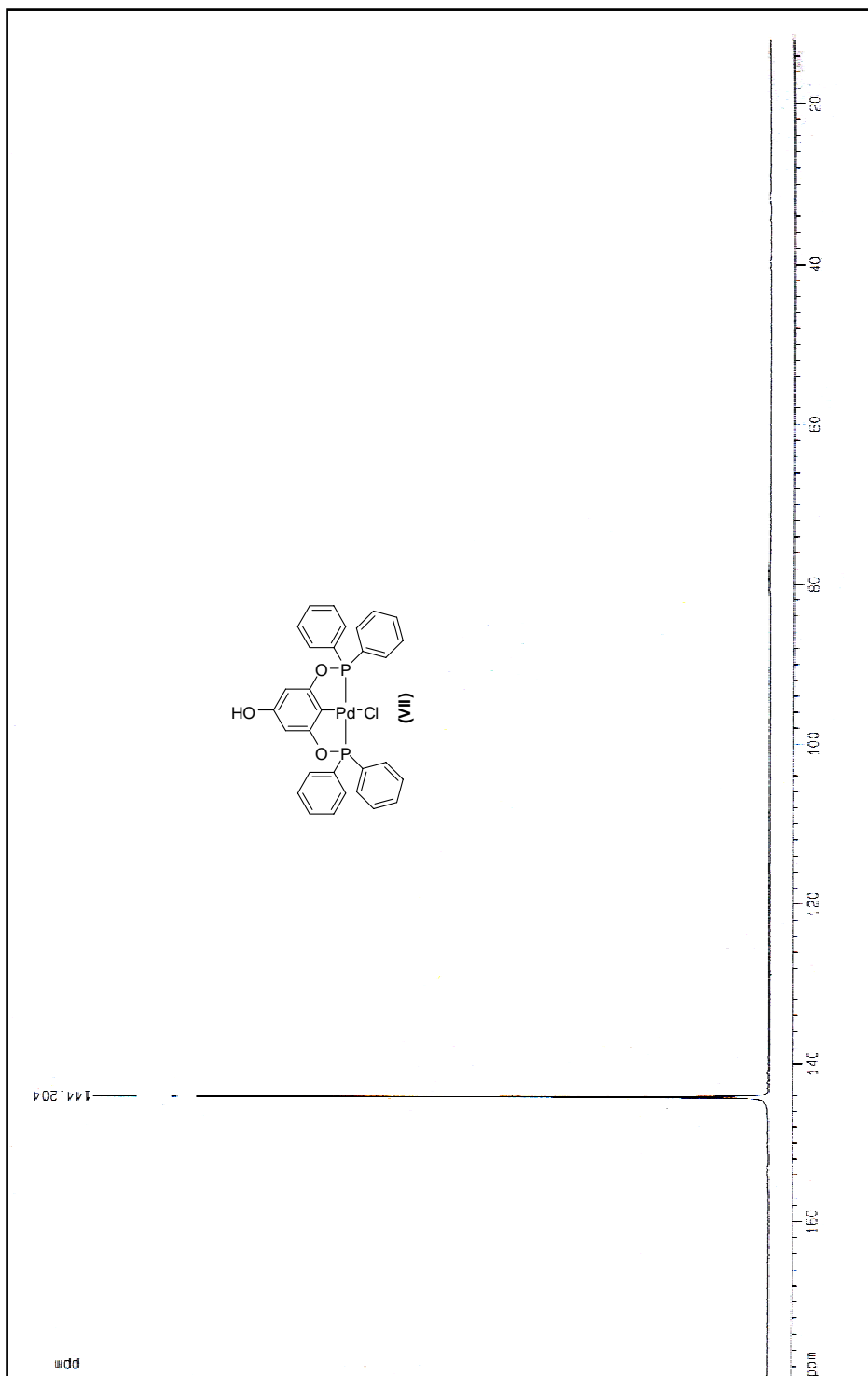
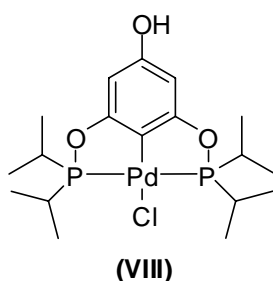


Figura 25. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del compuesto
 $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-P}\Phi_2)_2\}]$ (VII)

Diversos intentos por obtener cristales con características adecuadas para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal resultaron fallidos, sin embargo toda la evidencia obtenida por las diferentes técnicas espectroscópicas es congruente con la estructura propuesta.

Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (VIII)

El compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (VIII) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental a partir del ligante (II) y PdCl_2 , como un sólido microcristalino de color amarillo tenue, con un rendimiento de 26.3 % en base a PdCl_2 y con un punto de fusión de 230 °C.



Caracterización del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (VIII)

Espectrometría de masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (VIII):

El análisis por espectrometría de masas en su modalidad de impacto electrónico de este compuesto, también exhibe como se ha mostrado hasta ahora similitudes con las especies analizadas previamente, en términos del patrón de fragmentación, exhibiendo los picos correspondientes al ión molecular en 500 (65%) m/z y aquel debido a la pérdida del ligante cloruro en 465 (30%) m/z . El valor correspondiente al ión molecular se encuentra de acuerdo con la estructura propuesta para el complejo (VIII), sin embargo a diferencia de los otros espectros de masas analizados hasta ahora, éste presenta picos de baja intensidad a mayores valores de peso molecular, que en un momento dado podrían ser indicativos de la presencia de alguna impureza o bien que la molécula está descomponiendo a lo largo del experimento y reorganizándose en sistemas de mayor peso molecular, pero al ser el primer análisis necesitamos reforzar con otras técnicas como se muestra más adelante.

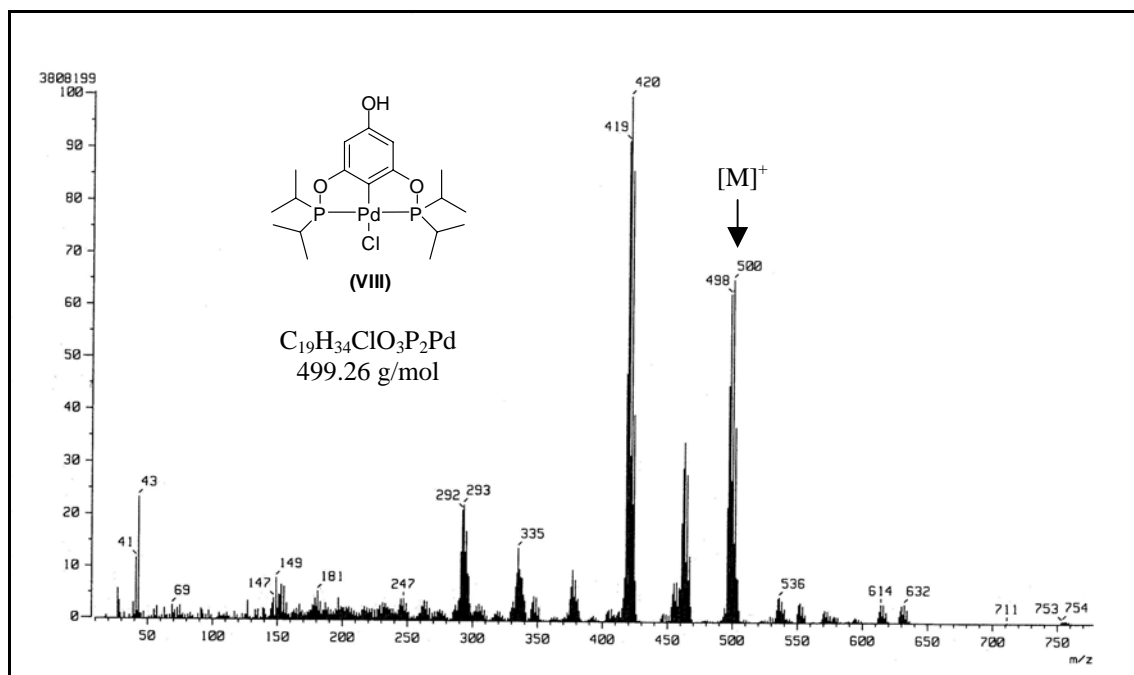
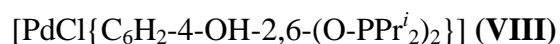


Figura 26. Espectro de masas (IE) para el compuesto



Espectro de IR del compuesto $[PdCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-PPr^i_2)_2\}]$ (VIII):

El análisis por infrarrojo presenta un patrón muy similar hasta el ahora observado para otros complejos, con la banda correspondiente a la presencia del OH libre en 3219 cm^{-1} , así como las vibraciones C-H aromáticas observadas en 2961 cm^{-1} , las de C-O en 878 y 998 cm^{-1} , así como algunas correspondientes a vibraciones C-H de alcano en 2869 cm^{-1} .

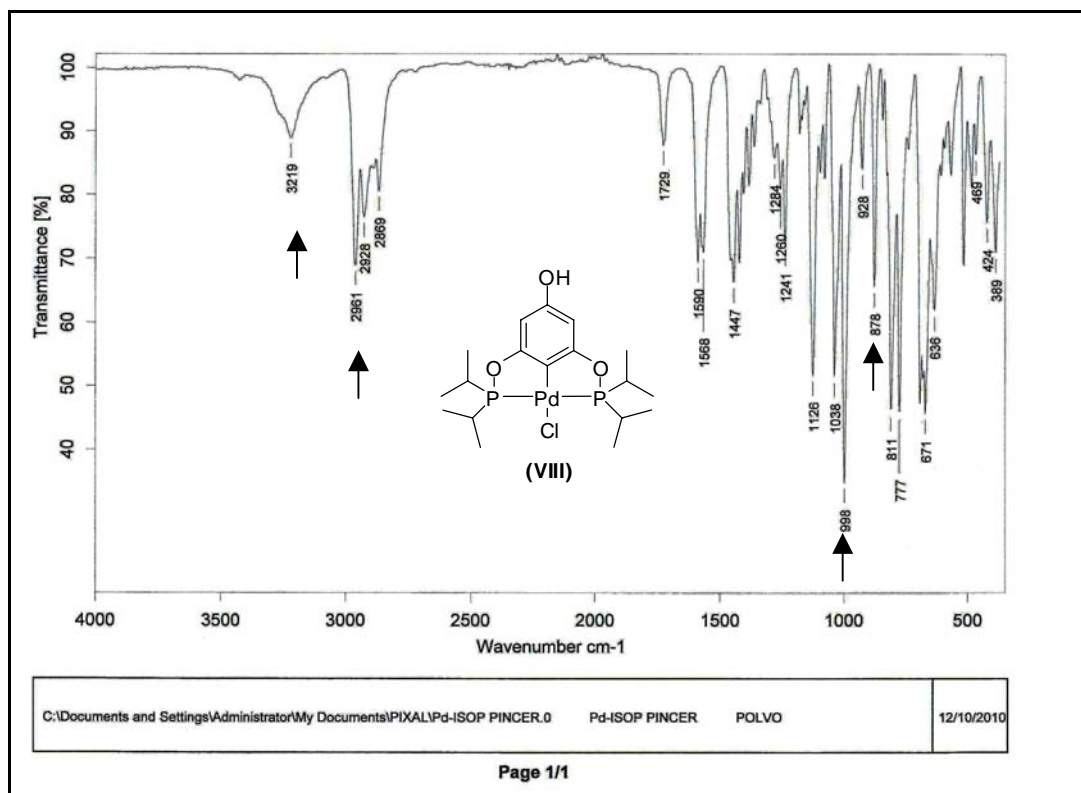
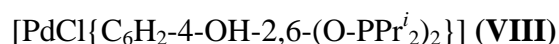


Figura 27. Espectro de I.R mediante la técnica de ATR.del compuesto



Espectro de RMN ¹H y RMN ³¹P{¹H} de [PdCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PPⁱ)₂}] (VIII):

En el espectro de resonancia magnética de ¹H se observa claramente un multiplete en δ = 1.2-1.4 ppm correspondientes a los protones de los metilos presentes en los grupos *iso*-propilos de la fosfina, además a campo bajo se observa otro multiplete entre δ = 2.3 y 2.4 ppm señales que corresponden a los grupos metino del *iso*-propilo, además se observa una señal clara y fina correspondiente al OH fenólico δ = 6.7 ppm y por último se observan señales en la zona típica de aromáticos entre 7.4 y 7.6 ppm correspondientes a los protones restantes del ligante tipo pinza.

Sin embargo, al igual que en el caso del espectro de masas este espectro de RMN de ¹H no luce tan limpio como todos los casos examinados en este trabajo, nuevamente esto es indicativo de la posible presencia de alguna impureza en la muestra.

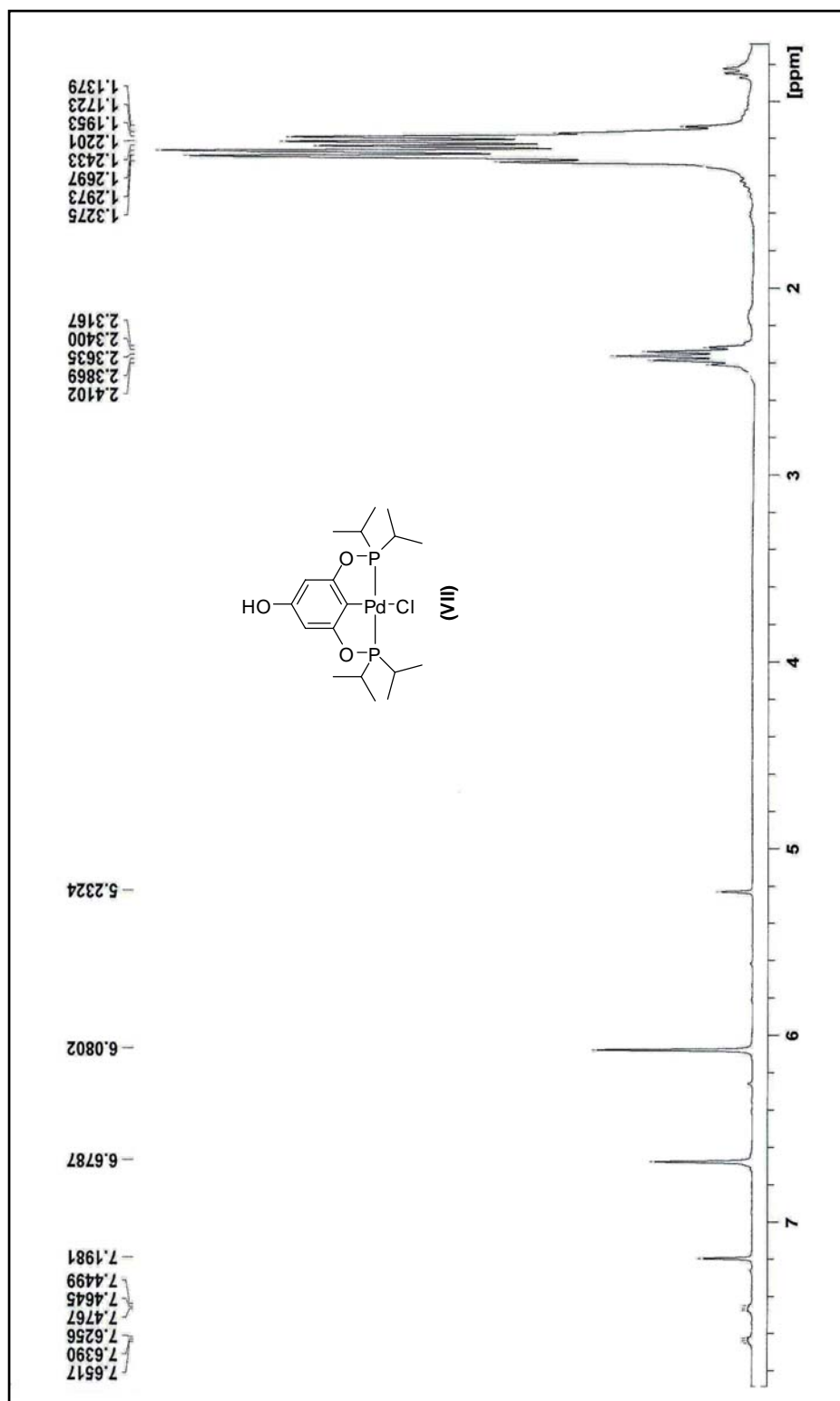
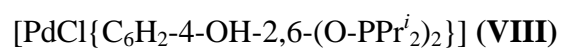


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del compuesto



En este caso el espectro de RMN de ^{31}P resulta también muy informativo, observándose la señal esperada para la estructura propuesta con un singulete en $\delta = 188.46$ ppm, sin embargo también reobservan dos señales más en el espectro, una en $\delta = 188.8$ ppm y una más de aproximadamente $\delta = 136$ ppm lo cual confirma la presencia de impurezas en la muestra.

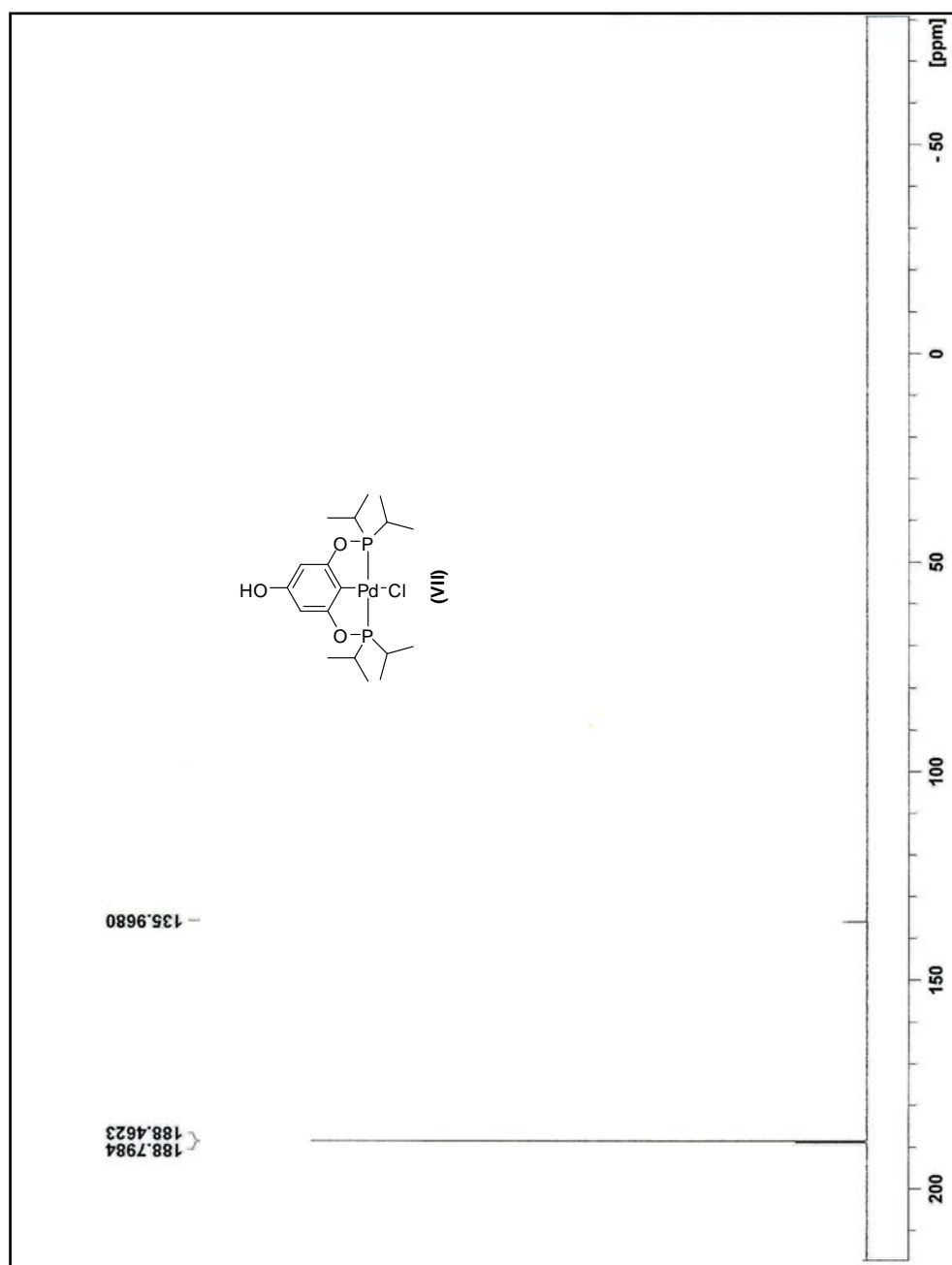
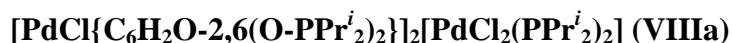


Figura 29. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PP}^i\text{r}_2)_2\}]$ (VIII)

Análisis por difracción de R-X de cristal único para el compuesto

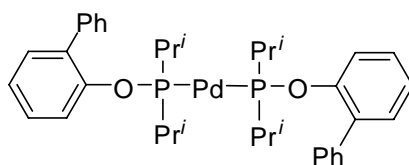


Diversos intentos por purificar el compuesto vía cristalización dieron lugar a la obtención de cristales amarillos con las características adecuadas para poder realizar los estudios de difracción de rayos-X de cristal único y de esta manera confirmar la estructura del compuesto (VIII). Sin embargo, una vez realizado el análisis, para nuestra sorpresa no se obtiene el compuesto tipo pinza, sino un compuesto trinuclear de Pd(II) que se muestra en la Figura 30.

La presencia de este compuesto se puede racionalizar en términos de que debido a que la ClPPr^i_2 es una fosfina más básica que el derivado de fenilos $\text{ClP}\Phi_2$, al momento de llevar a cabo la síntesis del ligante la reacción no resulta al 100% generando pequeñas cantidades del ligante trisustituido que en presencia de paladio da lugar primeramente a la formación del compuesto tipo pinza, y el brazo de fosfinito restante posteriormente reacciona con más paladio para servir como puente entre dos unidades pinza y así generar la especie trinuclear. Este resultado lejos de ser negativo nos permite visualizar la posibilidad de generar el ligante trisustituido de manera específica y ex profeso sintetizar estas unidades trinucleares, cuya posterior funcionalización en los cloros de las unidades pinza puede dar lugar a la formación de cadenas todavía más largas con potenciales aplicaciones en química de materiales.

Además este compuesto concuerda perfectamente con lo observado en RMN de ^{31}P donde la señal en $\delta = 188.8$ ppm correspondería a las fosfinas mutuamente *trans* y equivalentes de las unidades pinza del compuesto trinuclear, mientras que la señal en aproximadamente $\delta = 136$ ppm correspondería a los fósforos unidos al paladio que sirve de eslabón para conectar las dos pinzas. Esto concuerda con especies similares informadas por Bedford^[53] y colaboradores, del tipo:

⁵³ R. B. Bedford, S. L. Hazelwood (néé Welch), P. N. Horton, M. B. Hursthouse. *Dalton Trans.* (2003) 4164.



Cuyo desplazamiento químico para los fósforos se encuentra en $\delta = 142.1$ ppm. Adicionalmente la relación entre estas dos señales es aproximadamente 2:1 lo que también esta de acuerdo con la R. B. Bedford, S. L. Hazelwood (neé Welch), P. N. Horton, M. B. Hursthouse. *Dalton Trans.* (2003) 4164. estructura esperada.

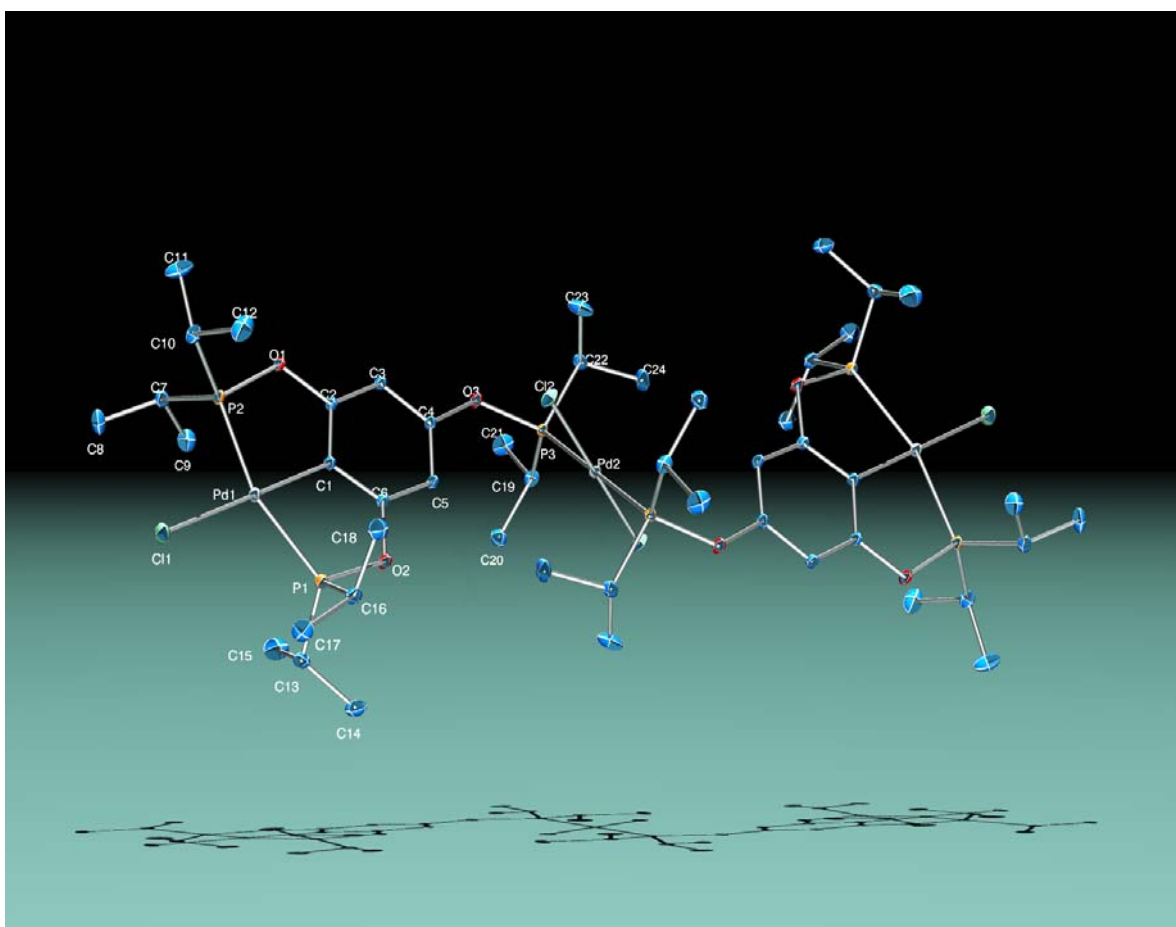
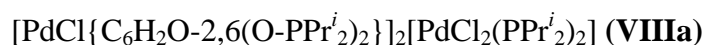


Figura 30. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto

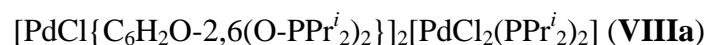


Datos relevantes a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace seleccionados son presentados en las Tablas 8 y 9

Tabla 8 . Datos cristalográficos del compuesto [PdCl{C₆H₂O-2,6(O-PPrⁱ₂)₂}]₂[PdCl₂(PPrⁱ₂)₂] (**VIIIa**)

Fórmula química	C ₄₉ H ₉₀ C ₁₆ O ₆ P ₆ Pd ₃
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P -1
Constantes de celda	
a (Å)	7.9138(6)
b (Å)	11.2031(8)
c (Å)	19.0994(14)
α,β,γ (°)	95.2600(10), 98.5580(10), 94.2120(10)
V (Å ³)	1660.9(2)
Z	1
Densidad (mg/m ³)	1.493
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.230
F (000)	762
Tamaño (mm)	0.382 x 0.302 x 0.132
Rango de θ (°)	1.83 a 25.38
Índice de rangos	-9<=h<=9, -13<=k<=13, -22<=l<=22
Reflexiones colectadas	23049
Reflexiones independientes	6088 [R(int) = 0.0254
Corrección	Semi-empírica
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²

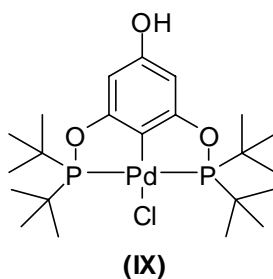
Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace del compuesto



Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pd(1)-C(1)	1.985(2)	C(1)-Pd(1)-P(2)	79.76(7)
Pd(1)-P(2)	2.2692(7)	C(1)-Pd(1)-P(1)	80.33(7)
Pd(1)-P(1)	2.2772(7)	P(2)-Pd(1)-P(1)	160.09(2)
Pd(1)-Cl(1)	2.3676(7)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	179.46(8)
P(1)-O(2)	1.6511(18)	P(2)-Pd(1)-Cl(1)	100.16(3)

Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX)

El compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental a partir del ligante (III) y PdCl_2 , a reflujo sobre tolueno como disolvente, obteniéndose por recristalización en CH_2Cl_2 un sólido microcristalino de color blanquecino, con un rendimiento de 81 % en base a PdCl_2 y con un punto de fusión de 201 °C.



Caracterización del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX)

Espectrometría de masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX):

Se conoce que el peso molecular del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX) es 570.40 g/mol, lo cual coincide con el ión molecular M^+ en 570 m/z. El pico base en 43 m/z correspondiente a un fragmento C_3H_7^+ , también se observa un pico a 552 m/z que puede asignarse a pérdida de H_2O^+ y en 517 m/z puede asignarse a la pérdida del ligante Cl.

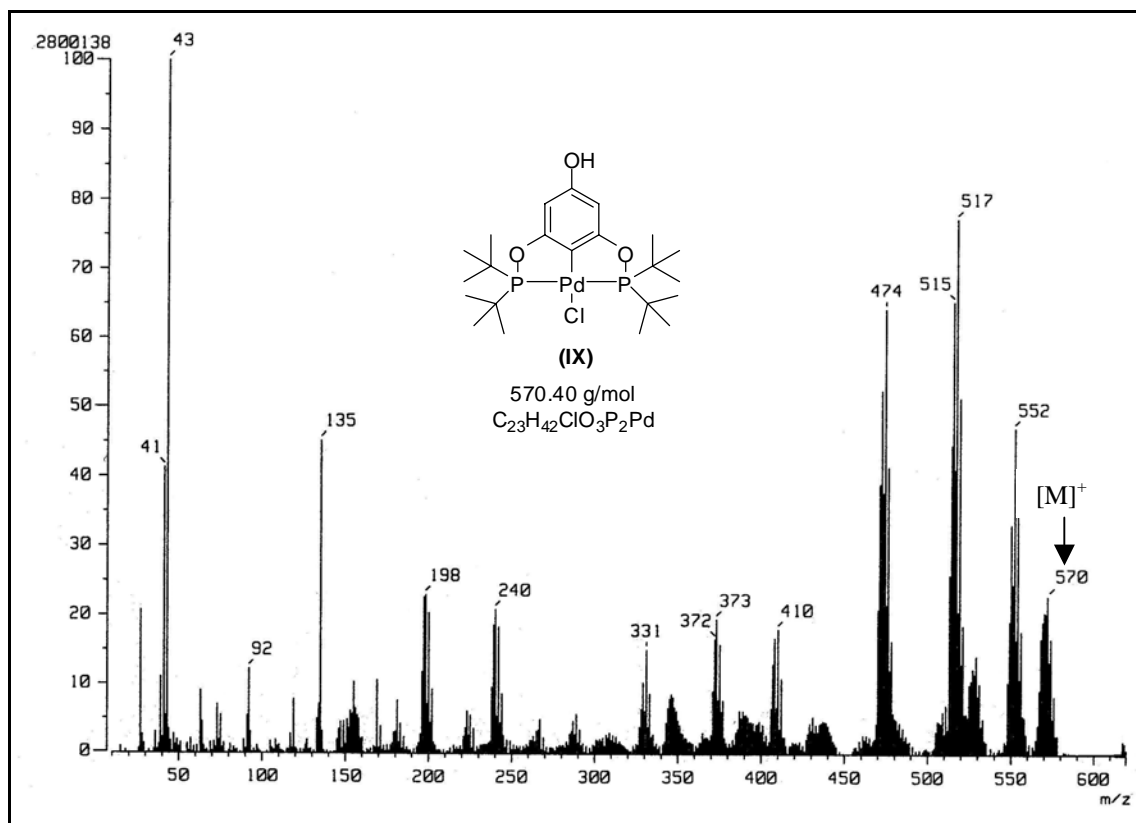


Figura 31. Espectro de masas (IE) del compuesto $[PdCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-PBu^t)_2\}]$ **(IX)**

Espectro de IR del compuesto $[PdCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-PBu^t)_2\}]$ **(IX)**

En 3274 cm^{-1} se observa la banda de vibración correspondiente al grupo OH, las vibraciones C-C aromáticas se pueden asignar en 2928 cm^{-1} y en 2870 cm^{-1} . En 841 cm^{-1} y 1005 cm^{-1} vibraciones C-O y en 2962 se notan las vibraciones C-H.

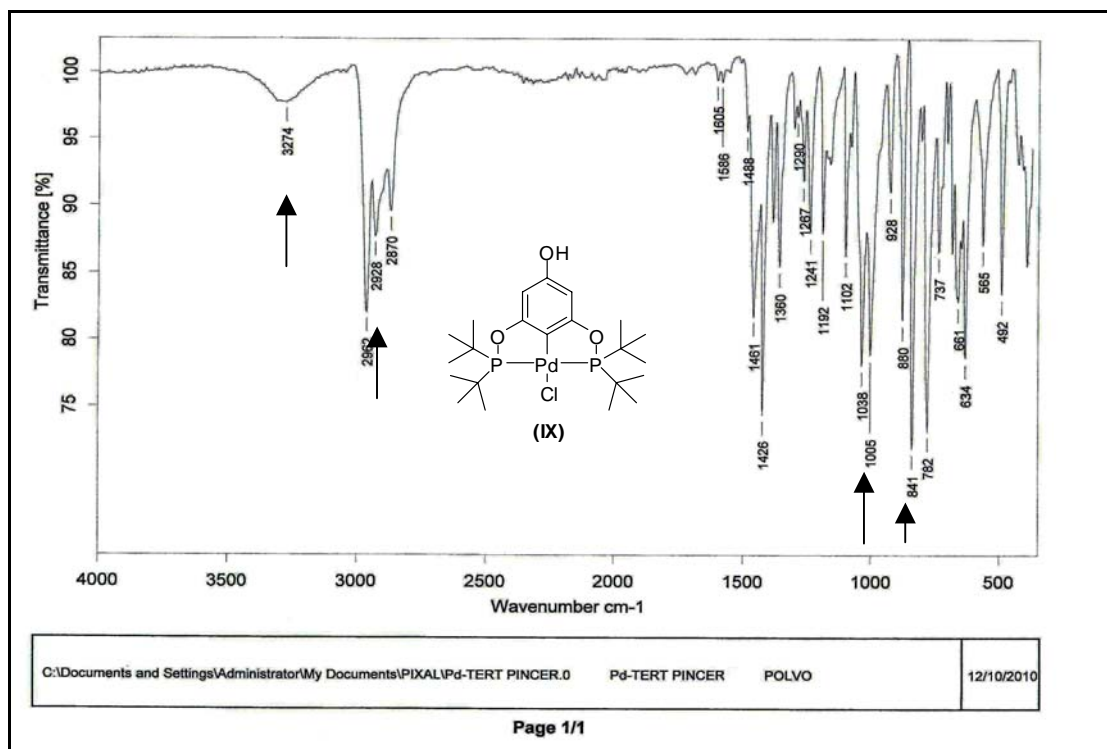
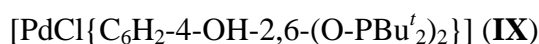


Figura 32. Espectro de I.R mediante la técnica de ATR del compuesto



Espectro de RMN ^1H y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (IX):

En el espectro de resonancia magnética de ^1H se observa claramente un multiplete centrado entre 1.2-1.4 ppm correspondientes a los protones de los metilos presentes en los grupos *ter*-butilos del fosfinito, además es posible observar la señal clara y fina correspondiente del OH fenólico en casi 6.7 ppm y por último se observa una señal correspondiente a los protones del anillo aromático de la pinza en 7.01 ppm.

En el espectro de RMN de ^{31}P se observa una señal en 193 ppm que corresponde a los fósforos simétricos equivalentes en la molécula. Esta señal singlete revela la pureza del compuesto.

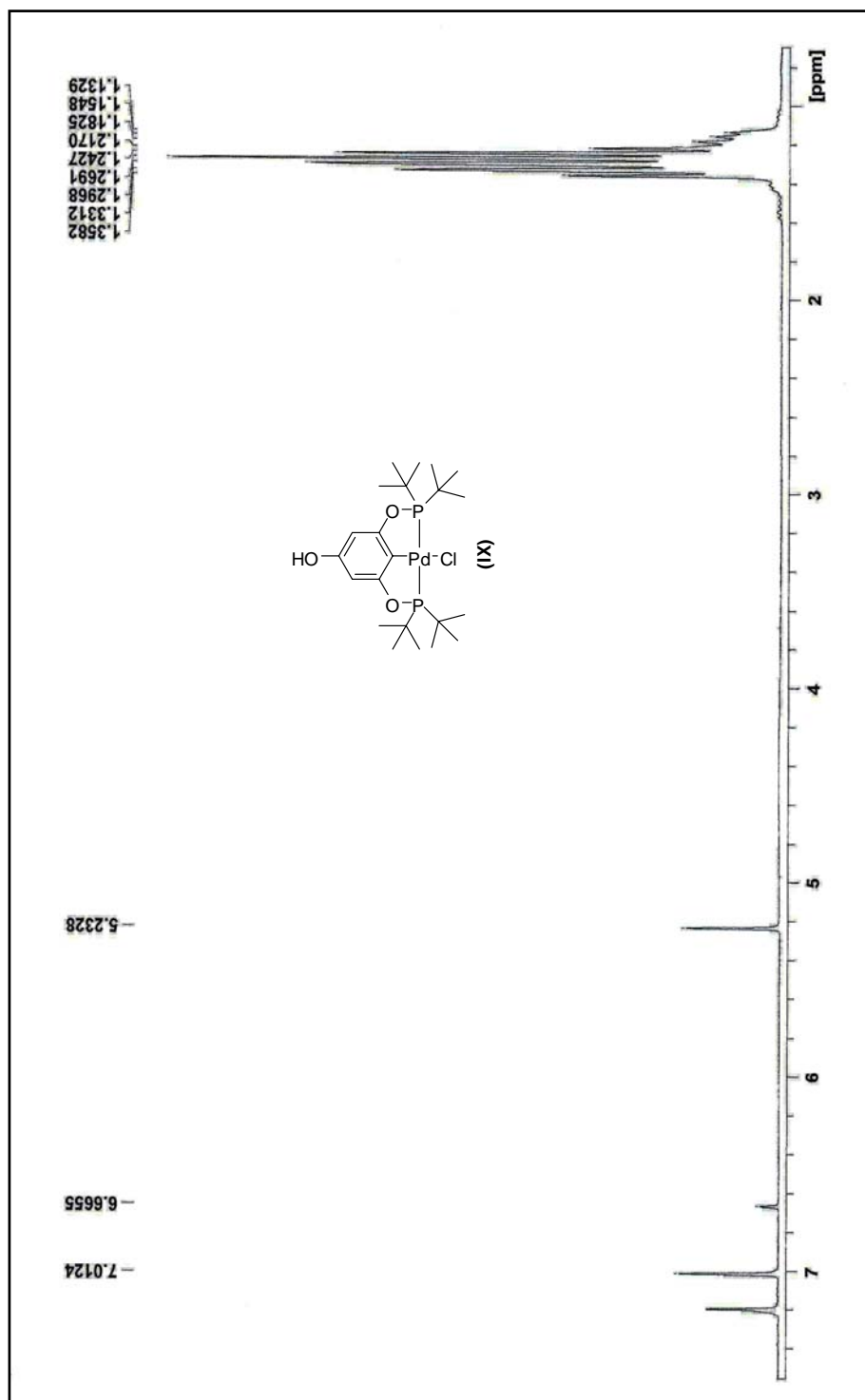


Figura 33. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto [PdCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t₂)₂}] (**IX**)

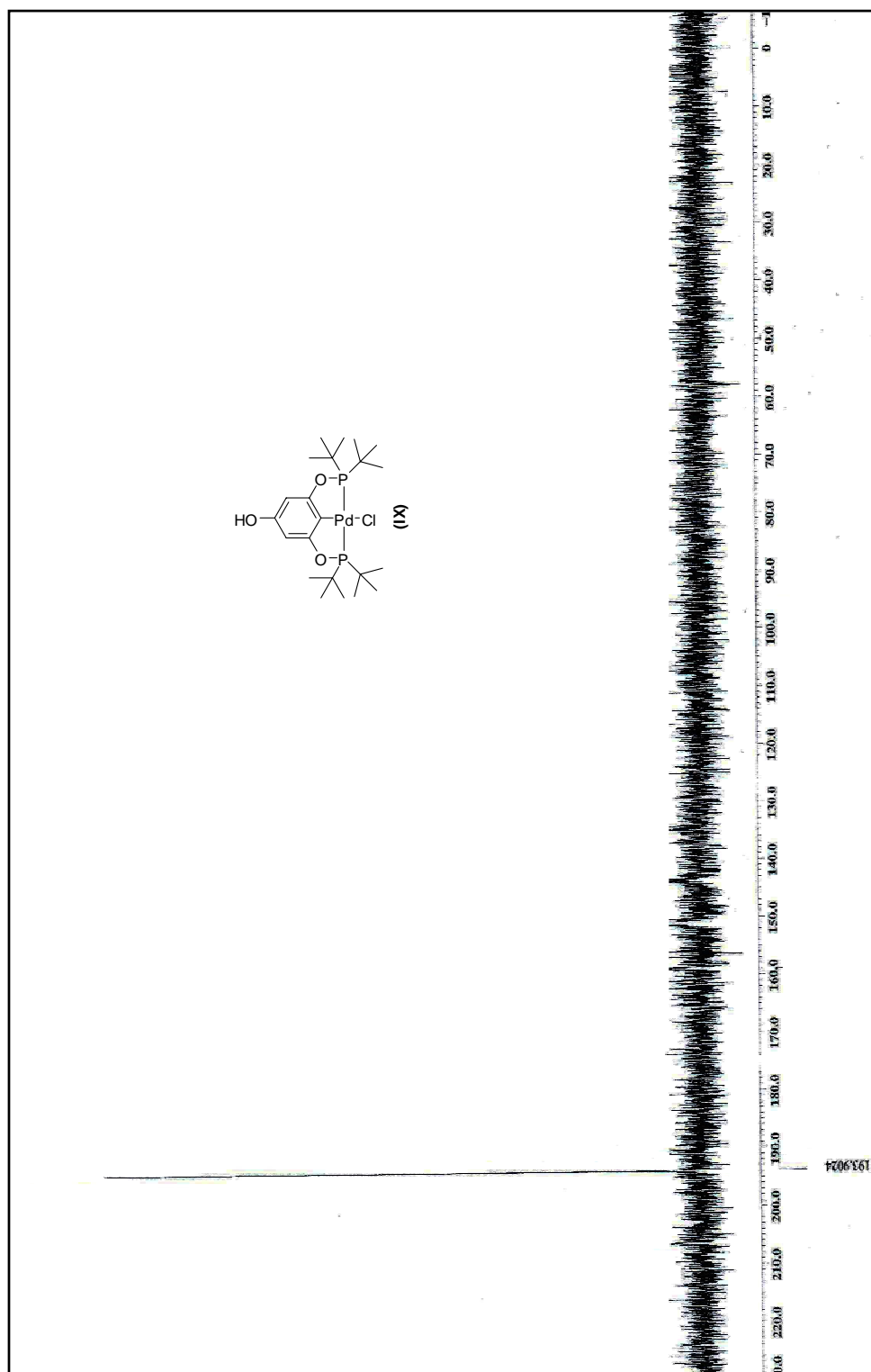


Figura 34. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del compuesto
 $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (**IX**)

Análisis por difracción de R-X de cristal único para el compuesto [PdCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t)₂}] (IX)

De una disolución saturada de [PdCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(O-PBu^t)₂}] (IX) en diclorometano se obtienen cristales de color blanquecino con las características adecuadas para su análisis por difracción de R-X.

El análisis de los resultados muestra al centro de Pd (II) en una geometría cuadrada plana, habiéndose logrado la metalación del Pd al anillo aromático del ligante, el centro de Pd(II) se encuentra flanqueado además por dos átomos de fósforo que de esta forma le dan la característica coordinación tridentada tipo pinza al ligante. La esfera de coordinación del metal es completada por un ligante Cl *trans* al carbono *ipso* unido al metal (Figura 35).

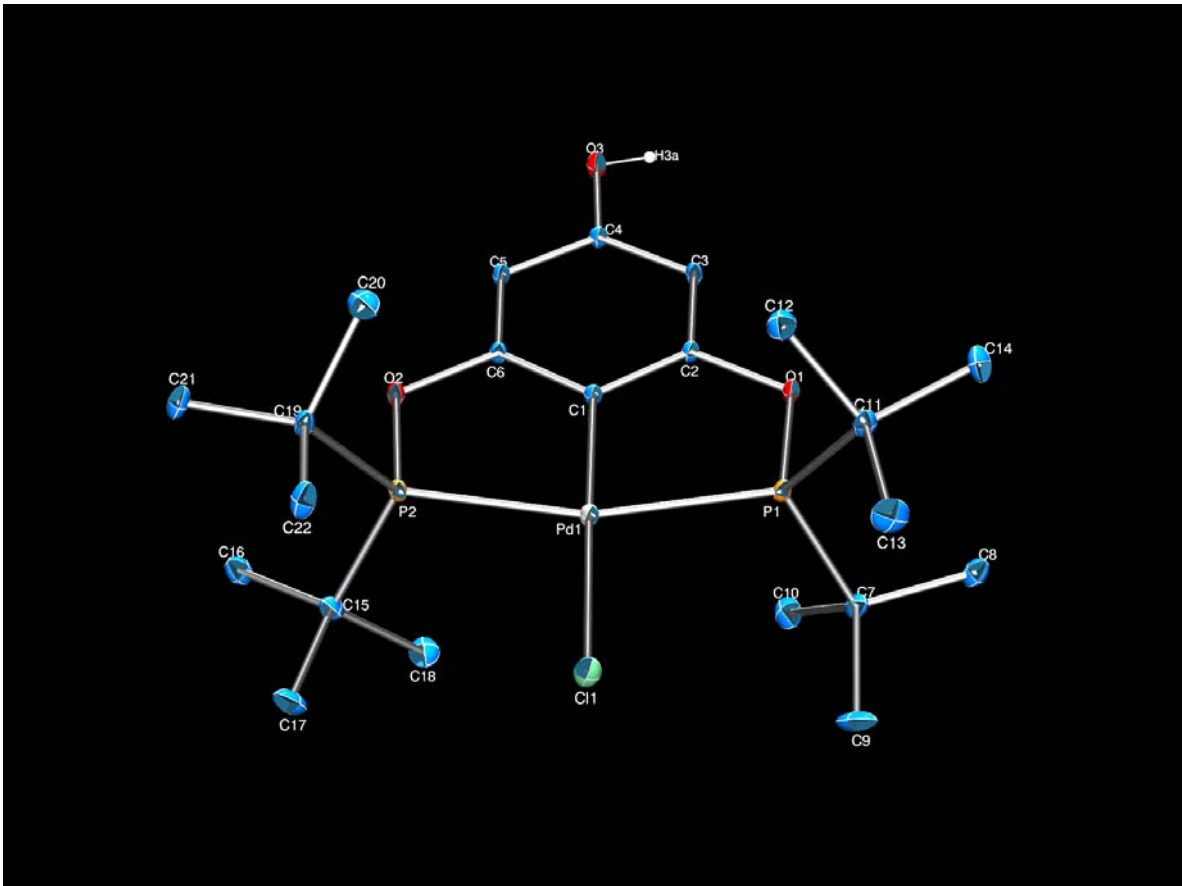
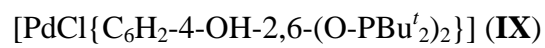
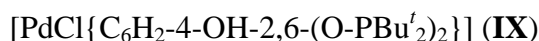


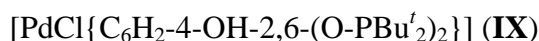
Figura 35. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Datos relevantes a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace seleccionados se presentan en las Tablas 10 y 11.

Tabla 10 .Datos cristalográficos del compuesto

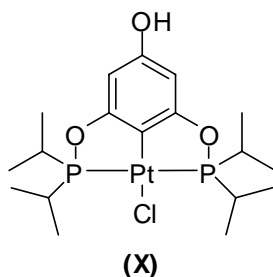
Fórmula química	C _{22.50} H ₄₀ C ₁₂ O ₃ P ₂ Pd
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Constantes de celda	
a (Å)	10.2871(8)
b (Å)	20.3321(16)
c (Å)	14.0048(11)
α,β,γ (°)	90, 104.3960(10), 90
V (Å ³)	2837.2(4)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.399
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.975
F (000)	1236
Tamaño (mm)	0.426 x 0.374 x 0.264
Rango de θ (°)	2.00 a 25.34
Índice de rangos	-12<=h<=12, -24<=k<=24, -16<=l<=16
Reflexiones colectadas	23107
Reflexiones independientes	5187 [R(int) = 0.0337]
Corrección	Semi-empírica
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²

Tabla 11 .Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pd(1)-C(1)	1.990(3)	C(1)-Pd(1)-P(1)	79.91(8)
Pd(1)-P(1)	2.2887(8)	C(1)-Pd(1)-P(2)	79.77(8)
Pd(1)-P(2)	2.2930(8)	P(1)-Pd(1)-P(2)	159.67(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3893(9)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	179.03(8)
P(1)-O(1)	1.647(2)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.15(3)

Síntesis de $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (**X**)

El compuesto $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (**X**) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental a partir del ligante (**II**) y PtCl_2 , a reflujo sobre tolueno como disolvente, obteniéndose por recristalización en CH_2Cl_2 un sólido microcristalino de color blanquecino, con un rendimiento de 70 % en base a PtCl_2 y con un punto de fusión de 217-219 °C.



Caracterización del compuesto $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)_2\}]$ (**X**)

Espectrometría de masas del compuesto $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-O-PPr}^i_2)_2\}]$ (**X**):

En el análisis por espectrometría de masas se puede observar que el peso molecular del compuesto $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-O-PPr}^i_2)_2\}]$ (**X**), que es de 587.92 g/mol, coincide con el ión molecular M^+ y con el pico base en 588 m/z. En 587 m/z se nota una señal que puede asignarse a la pérdida de H y seguida en 552 m/z se ve un pico asociado con la pérdida del ligante cloro. Existen señales relevantes y periódicas correspondientes a los picos de 552 m/z a 509 m/z, 509 m/z a 466 m/z, 466 m/z a 423 m/z y 423 m/z a 380 m/z, donde pueden observarse pérdidas de fragmentos isopropilo.

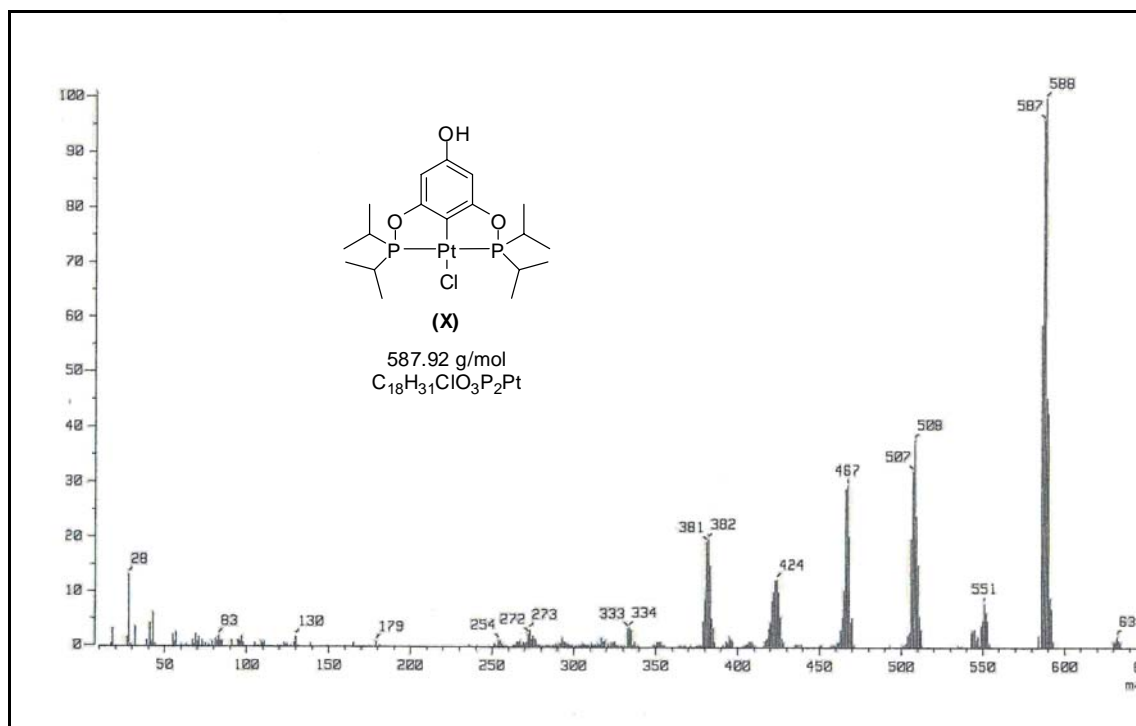


Figura 36. Espectro de masas (IE) del compuesto $[PtCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-PPr^i)_2\}]$ (X)

Espectro de IR del compuesto $[PtCl\{C_6H_2-4-OH-2,6-(O-PPr^i)_2\}]$ (X):

El análisis por infrarrojo presenta semejanza con los otros complejos análogos de Ni y Pd, observándose la banda correspondiente a la presencia del OH en 3254 cm^{-1} , así como las vibraciones C-H aromáticas observadas en 2956 cm^{-1} , también algunas correspondientes a vibraciones C-H de alcano entre 2871 cm^{-1} y 2931 cm^{-1} . Las bandas de vibración de C-O pueden observarse en 992 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} y 1133 cm^{-1} .

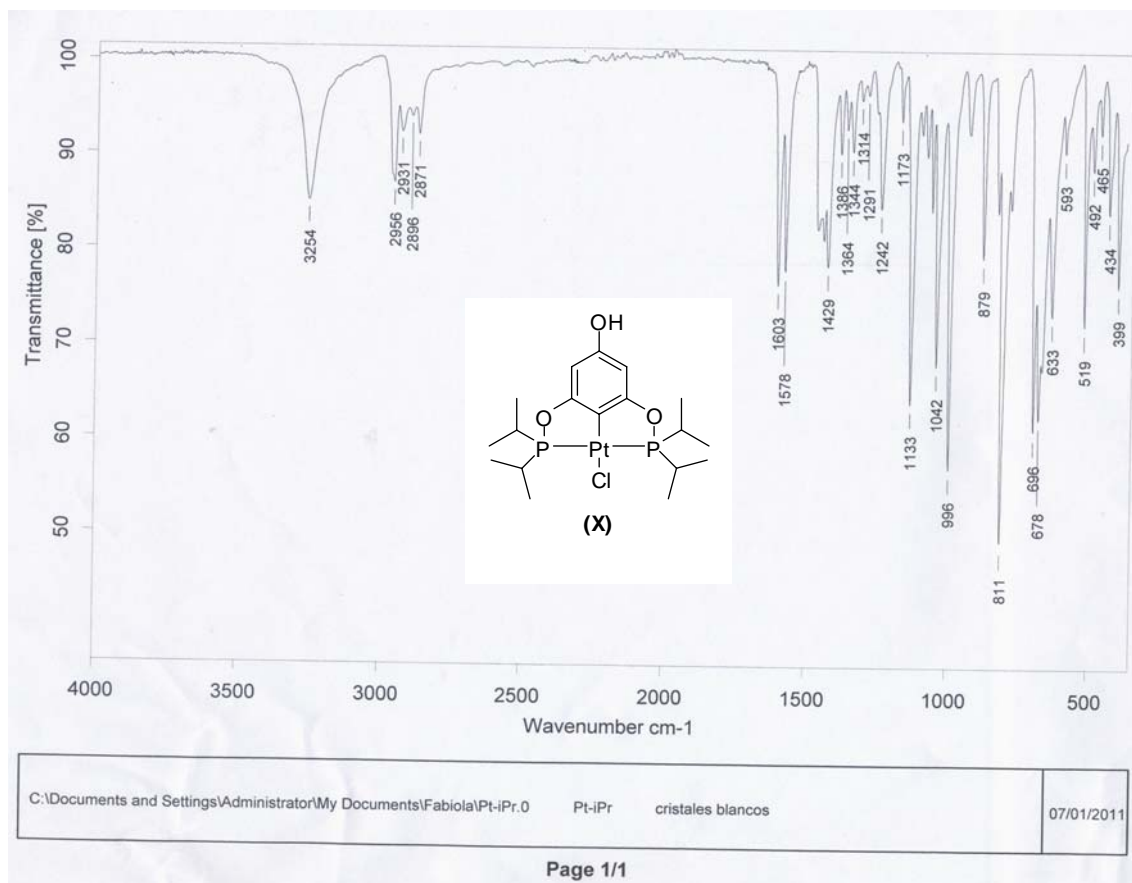
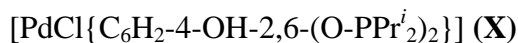


Figura 37. Espectro de I.R mediante la técnica de ATR.del compuesto



Espectro de RMN ^1H y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i_2)\}_2] \text{ (X)}$:

En el espectro de resonancia magnética de ^1H se observa claramente un multiplete en $\delta = 1.2\text{-}1.4$ ppm correspondientes a los protones de los metilos presentes en los grupos *iso*-propilos de la fosfina, además a campo bajo se observa otro multiplete entre $\delta = 2.45$ ppm, señales que corresponden a los grupos metino del *iso*-propilo, además se observa una señal clara y fina correspondiente al OH fenólico $\delta =$ ppm y por último se observan señales en la zona típica de aromáticos entre 7.4 y 7.6 ppm correspondientes a los protones restantes del ligante tipo pinza.

En el espectro de RMN ^{31}P se observa una señal en $\delta = 175.6$ ppm y sus respectivos satélites de Pt en $\delta = 163$ ppm y $\delta = 188$ ppm, dado el acoplamiento los cuales son

típicos en éste tipo de compuestos dado el acoplamiento P-Pt. Dado que no existen señales adicionales en el espectro puede notarse que el compuesto es de gran pureza.

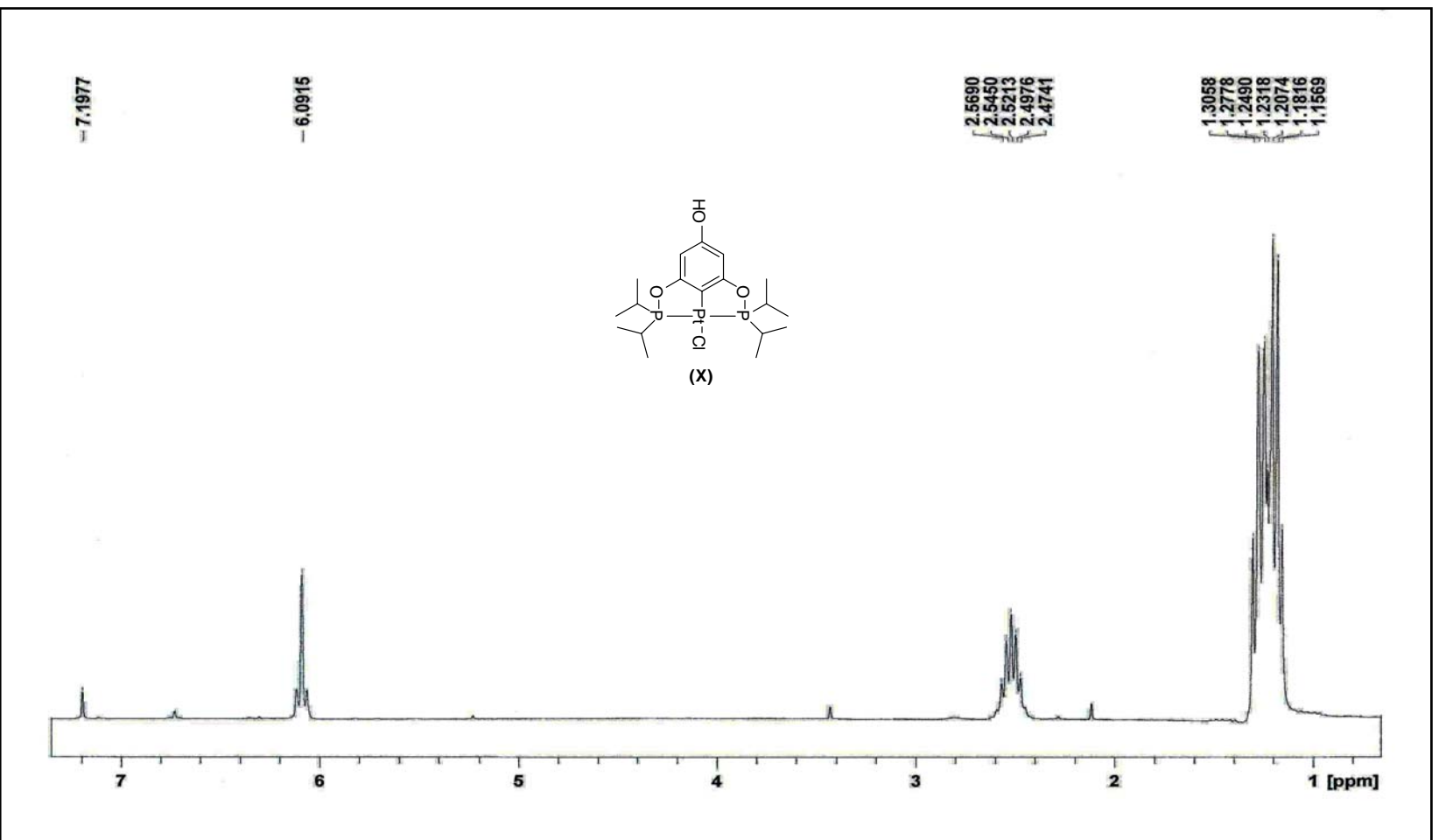


Figura 38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25°C , 300 MHz) del compuesto $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PPr}^i)_2)]$ (X)

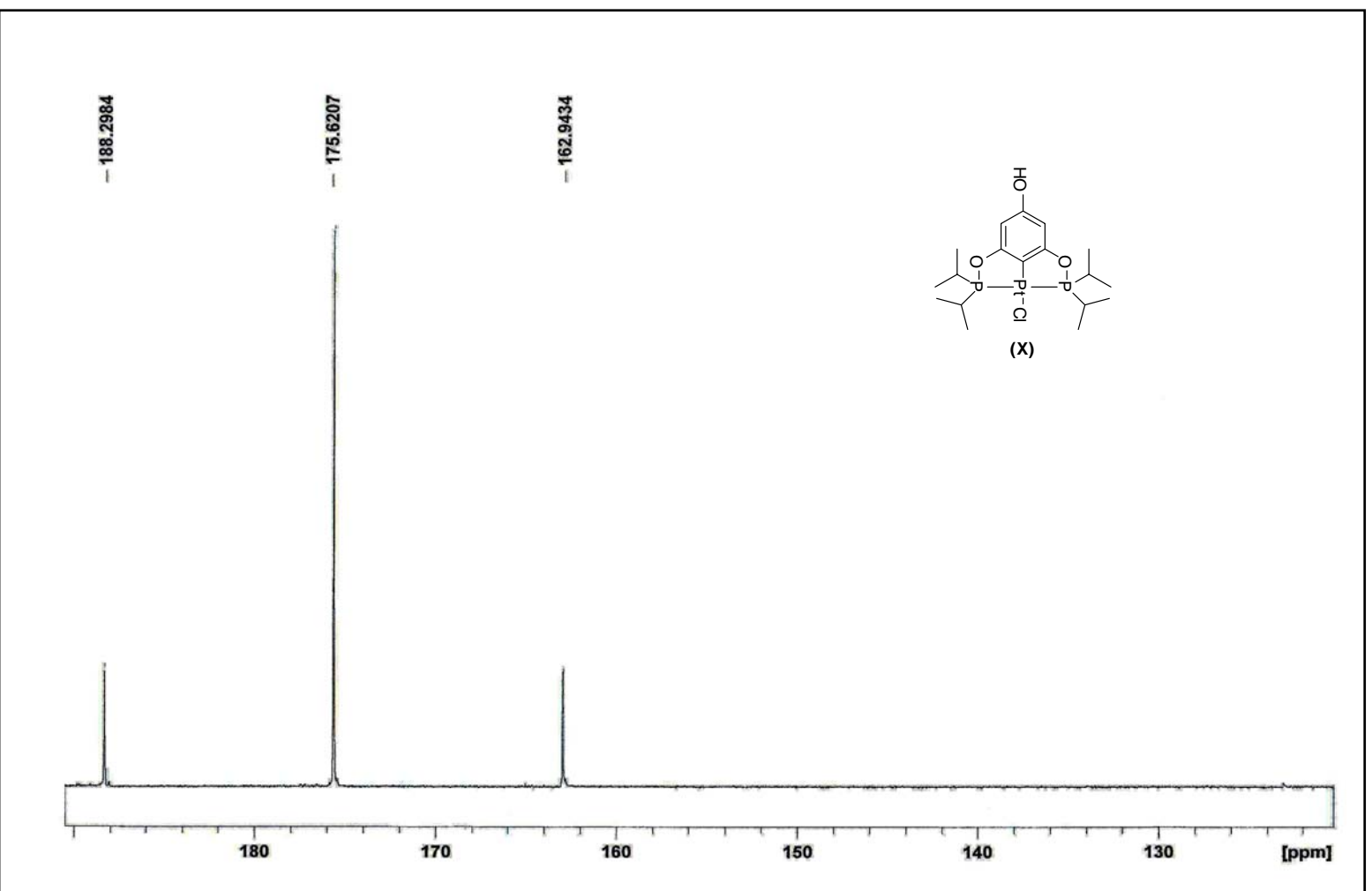


Figura 39. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 121 MHz) del compuesto $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PP}^i\text{)}_2\}]$ (**X**)

Perspectiva general del análisis cualitativo

No obstante que cada una de las técnicas espectroscópicas y espectrométricas de caracterización de sustancias provee de forma individual datos sobre la identidad de los compuestos, es el conjunto sinérgico de todas las evidencias analíticas, el que nos permite la elucidación total de la existencia y estructura de los complejos sintetizados.

La evidencia más fuerte tomada en cuenta de la espectrometría de masas es el ión molecular, el cual correlaciona directamente la cantidad que representa el peso molecular de cada compuesto.

En cuanto a las vibraciones tomadas en cuenta de la espectroscopía de IR, se nota por arriba de 3200 cm^{-1} la vibración de OH.

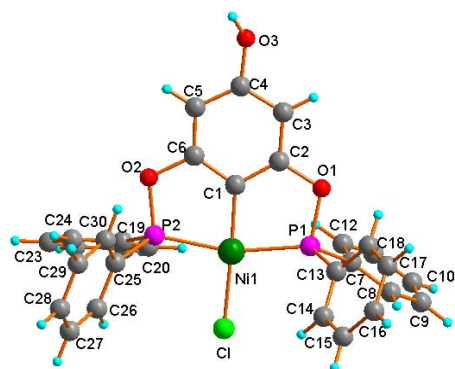
Los espectros de RMN en el caso del núcleo de ^{31}P evidencian una señal tipo singulete debida a la simetría de la molécula de los complejos por encima de 140 ppm. En el caso de los espectros de RMN ^1H , la señal de protón fenólico aparece en 6 para los complejos de terbutilo y arriba de 7.5 en el caso de isopropilo y fenilo.

Los cristales de los complejos fueron obtenidos de una disolución de diclorometano, los cuales al ser analizados mediante la técnica de difracción de R-X de monocristal son la prueba contundente, inequívoca e irrefutable de la naturaleza y existencia de los compuestos sintetizados.

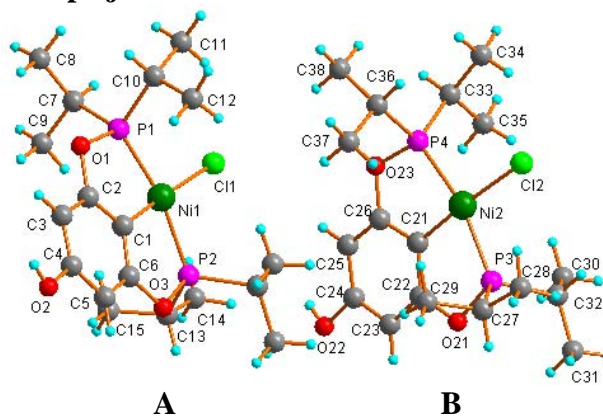
*ANÁLISIS EN ESTADO
SÓLIDO DE LAS
INTERACCIONES
INTERMOLECULARES DE
LAS ESTRUCTURAS
CRISTALINAS OBTENIDAS EN
EL PRESENTE TRABAJO.*

De los complejos IV, V, VI, IX y X se obtuvieron cristales adecuados para realizar el estudio estructural por difracción de rayos-X de monocristal. Las representaciones moleculares son presentadas en la Figura 37.

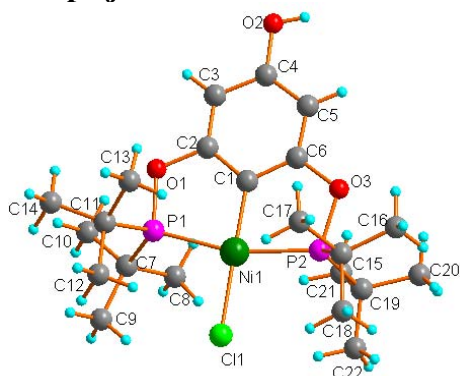
Complejo IV



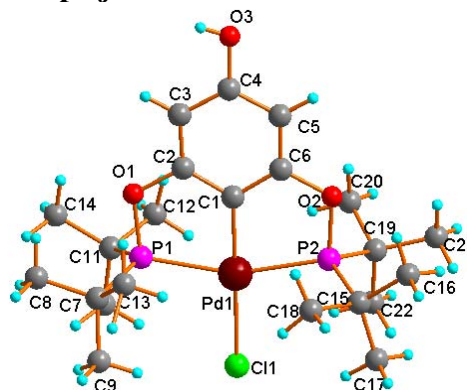
Complejo V



Complejo VI



Complejo IX



Complejo 7

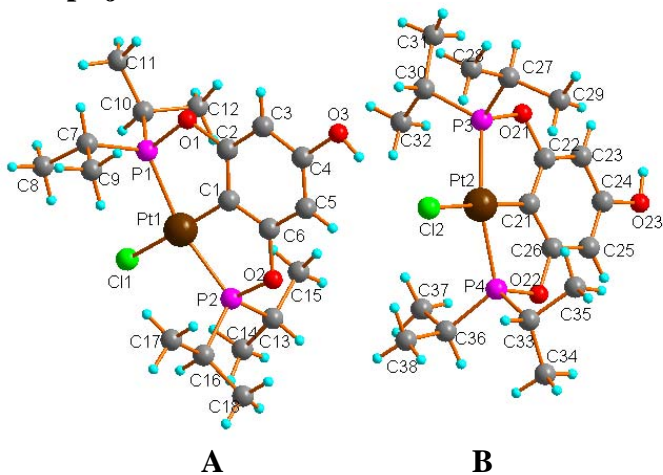


Figura 37. Representación molecular de los complejos **IV**, **V**, **VI**, **IX** y **X** obtenida por difracción de rayos-X de monocristal.

En los complejos **V** y **X** se observó la presencia de dos moléculas cristalográficamente distintas. El complejo **IX** presentó moléculas de CH₂Cl₂ en desorden dentro del arreglo cristalino, también presenta uno grupo *iso*-propilo en desorden.

En los complejos **IV**, **V** y **VI** se tiene como centro metálico el átomo de Ni con un número de coordinación de cuatro y una geometría de cuadrado plano. La esfera de coordinación del átomo central está formada por dos átomos de fósforo, un átomo de cloro y un átomo de carbono. En el complejo **IX** como átomo central encontramos al Pd y en el complejo **X** el átomo de Pt, presentando ambos núcleos geometría similar a los complejos de Ni. Las distancias y ángulos de enlace de los átomos unidos al centro metálico se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de los complejos **I**, **II**, **III**, **VI** y **VII**.

	Complejo IV	Complejo V	Complejo VI	Complejo IX	Complejo X
M-C (Å)	1.881(3)	1.881(4) 1.875(4)	1.887(3)	1.991(3)	1.981(7) 1.993(8)
M-P1 (Å)	2.1764(9)	2.1641(13) 2.1665(12)	2.1838(9)	2.2887(9)	2.258(2) 2.263(2)
M-P2 (Å)	2.1593(9)	2.1564(12) 2.1570(12)	2.1817(9)	2.2930(9)	2.266(2) 2.258(2)
M-Cl (Å)	2.2038(9)	2.2068(12) 2.2024(13)	2.2140(12)	2.3893(12)	2.3807(19) 2.377(2)
∠P1MC (°)	81.83(9)	81.99(13) 82.16(13)	81.71(9)	79.91(9)	80.3(2) 80,6(2)
∠CMP2 (°)	81.79(9)	81.67(13) 81.60(13)	81.79(9)	78.79(9)	80.5(2) 80.4(2)
∠P2MCl (°)	95.94(3)	97.45(4) 96.54(5)	97.48(4)	101.17(4)	101.24(2) 97.64(8)
∠CIMP1 (°)	100.49(3)	99.05(5) 99.71(5)	99.02(4)	99.15(3)	98.02(7) 101.41(8)

Complejo IV M=Ni, **V** M=Ni, **VI** M=Ni, **IX** M=Pd, **X** M=Pt

En el arreglo cristalino de los complejos **IV**, **VI** y **IX** se observan cadenas generadas por las interacciones O-H...Cl. Para los complejos **VI** y **IX** las cadenas están a lo largo de la diagonal al plano *ac*, y para el complejo **IV** las cadenas están a lo largo del eje *b* (Figura 38).

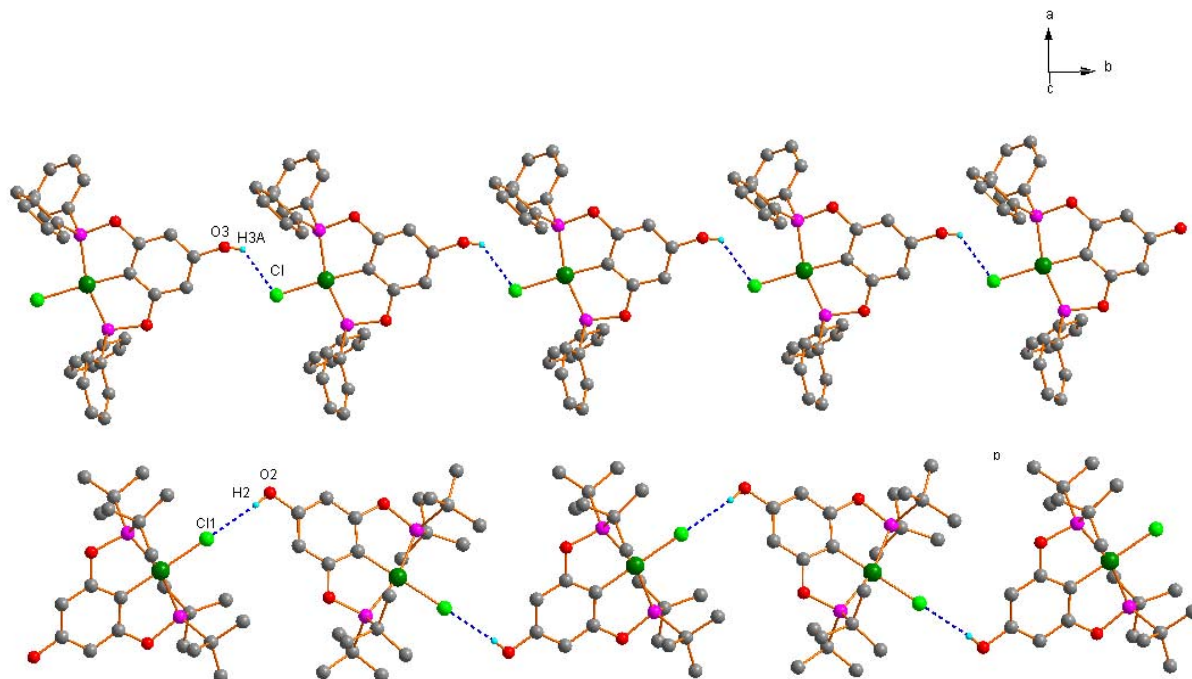


Figura 38. Cadenas formadas por interacciones O-H...Cl en los complejos **IV** y **VI**. Los átomos de hidrógeno son omitidos por claridad.

Las cadenas en los complejos **VI** y **IX** se unen a través de interacciones de enlace de hidrógeno débil C-H...O formando un arreglo laminar (Figura 39). Los complejos **VI** y **IX** presentan datos cristalográficos y arreglos en estado sólido similares, difieren en el átomo metálico central que es Ni para el primero y Pd para el segundo, y además en que el complejo **IX** presenta en su red cristalina moléculas de CH₂Cl₂ en desorden.

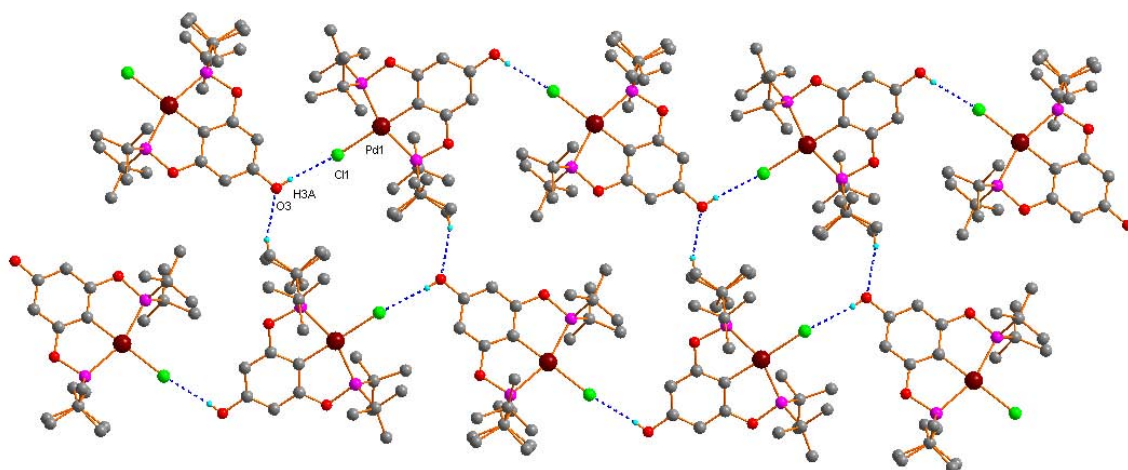


Figura 39. Arreglo laminar del complejo **IX**, los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

En el complejo **V** el arreglo cristalino se encuentra estabilizado por interacciones de enlaces de hidrógeno O-H...Cl y C-H...O formando ciclos de 7 miembros. Las interacciones O-H...Cl se forman entre la molécula **A** y **B**, generando así cadenas a lo largo del eje *c* (Figura 40), estas cadenas al unirse por enlaces de hidrógenos débiles C-H...O forman un arreglo en 2D (Figura 41).

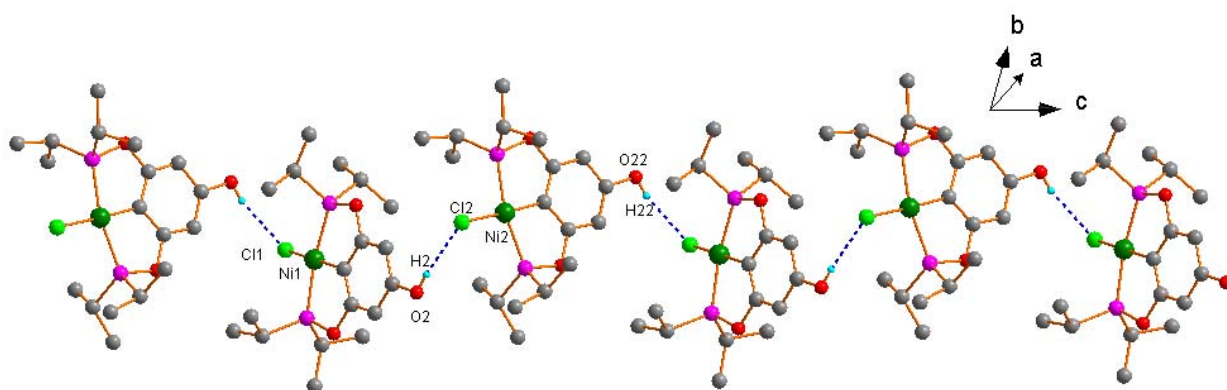


Figura 40. Cadenas formadas a lo largo del eje *c* por interacciones O-H...Cl. Los átomos de hidrógeno son omitidos por claridad.

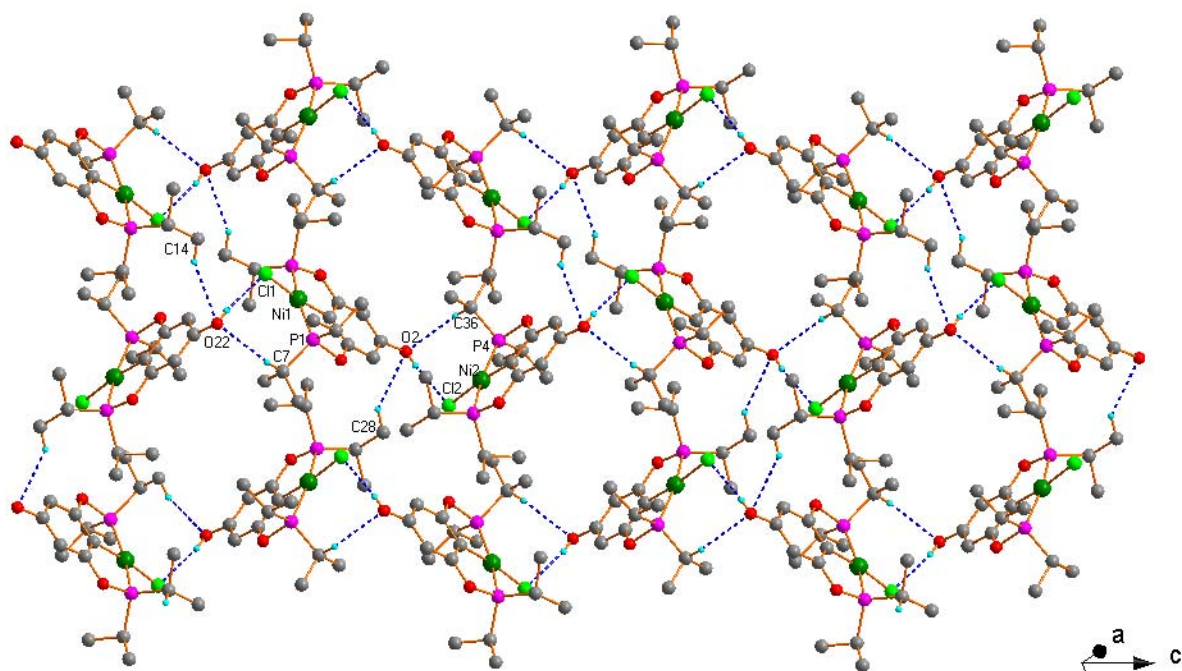


Figura 41. Arreglo en 2D del complejo **V**. Los átomos de hidrógeno son omitidos para una mejor apreciación del arreglo.

El complejo **X** es isoestructural con el complejo **V**, ya que presentan tanto datos cristalográficos como arreglo en estado sólido similares.

En la Tabla 13 se presentan los valores de las distancias y ángulos de las interacciones puente de hidrógeno encontradas en los arreglos de los complejos **I**, **II**, **III**, **VI** y **VII**, estos valores corresponden a los reportados en la literatura.^[54]

Tabla 13. Valores de distancias y ángulos de interacciones puentes de hidrógeno encontrados en el arreglo cristalino de los complejos **IV**, **V**, **VI**, **IX** y **X**.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)
Complejo IV				
O3-H3A...Cl	0.86(2)	2.47(4)	3.127(3)	134
Complejo V				
O2-H2...Cl2	0.78(5)	2.40(5)	3.171(3)	174
O22-H22...C11	0.78(4)	2.41(4)	3.177(3)	168
C36-H36...O2	0.980(5)	2.552(3)	3.433(6)	149
C28-H28C...O2	0.961(5)	2.694(3)	3.492(6)	140
C7-H7...O22	0.980(4)	2.628(3)	3.531(5)	153
C14-H14B...O22	0.960(5)	2.704(3)	3.576(6)	151

⁵⁴ (a) A. Kovács, Z. Varga. *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 710. b) R. G. Desiraju. *Chem. Commun.* (2005) 2995.

Complejo VI				
O2-H2...C11	0.82(4)	2.44(4)	3.238(3)	166
C20-H20C...O2	0.96	2.731	3.719	149
Complejo IX				
O3-H3A...C1	0.73(4)	2.43(4)	3.156(3)	175
C8-H8A...O3	0.96(2)	2.627(3)	3.53(2)	156
Complejo X				
O3-H3A...C12	0.84(5)	2.31(6)	3.144(6)	108
O23-H23A...C11	0.86(6)	2.30(6)	3.132(6)	166
C30-H30...O3	0.98	2.57	3.448(11)	149

Para el análisis de las estructuras y elaboración de las imágenes fueron utilizados los programas Mercury^[55] y Diamond.

⁵⁵ Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3
(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>)

EVALUACIÓN CATALÍTICA

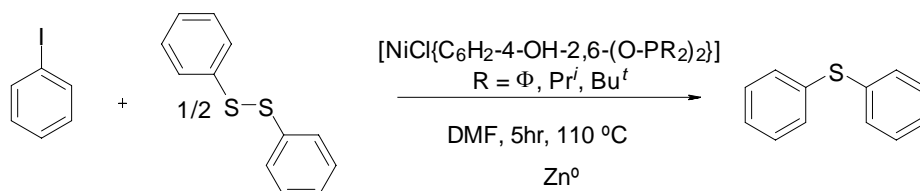
EVALUACIÓN CATALÍTICA

Como primera aproximación se evaluó la serie de los complejos de fórmula general $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PR}_2)_2\}]$ donde $\text{R} = \Phi, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$, en reacciones de acoplamiento cruzado C-S (reacción de tioeterificación) tomando como reacción modelo el acoplamiento de yodobenceno y fenildisulfuro en presencia de zinc elemental como agente reductor y 3 mg de cada compuesto tipo pinza 4-hidroxifosfinito de Ni(II) en una concentración de 0.005 mmol, con el objetivo de escoger el mejor catalizador del grupo, así como observar la influencia del grupo donador de la fosfina en la actividad catalítica.

Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo de vidrio tipo Schlenk, en atmósfera saturada de nitrógeno, en donde se introduce un equivalente del respectivo yodobenceno, 0.5 equivalentes de $\Phi\text{-S-S-}\Phi$ y 3 mg del correspondiente catalizador de níquel, que se adiciona disuelto en N,N'-dimetilformamida (DMF), además se agrega un exceso (2.45 mmol) de zinc metálico como agente reductor (la presencia de Zn^0 es imprescindible debido a que en su ausencia la reacción no procede). La mezcla de reacción fue calentada a 110 °C y después de 6 horas el sustrato orgánico fue separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su identificación y cuantificación, siendo analizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

Los resultados obtenidos indican que el complejo que da lugar al rendimiento más pobre para la formación de difenilsulfuro es el compuesto (**IV**) con un rendimiento de 67.35%, mientras que el complejo que resultó ser el más activo es el (**VI**), con un rendimiento de 83.45% (Tabla 12). Por lo tanto el compuesto (**VI**) fue utilizado para realizar las reacciones posteriores utilizando diferentes disulfuros.

En todas las reacciones los rendimientos fueron calculados en base al yodobenceno residual.



Arilthioeterificación de yodobenceno

Tabla 14. Reacción de arilthioeterificación de yodobenceno promovida por

$[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PR}_2)_2\}]$ $\text{R} = \Phi, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$

Compuesto	Conversión (%)
<p>IV</p>	67.35
<p>V</p>	74.67
<p>VI</p>	83.45

Posteriormente se llevó a cabo la evaluación de una serie de disulfuros, siguiendo la metodología anteriormente descrita.

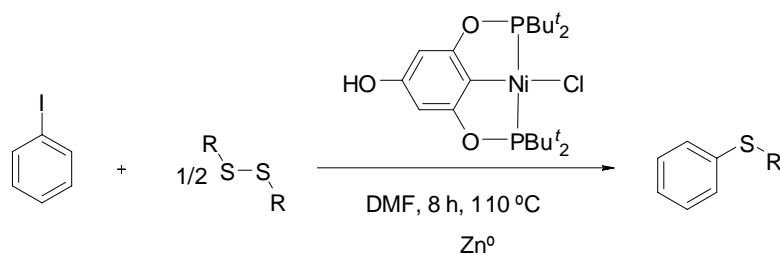
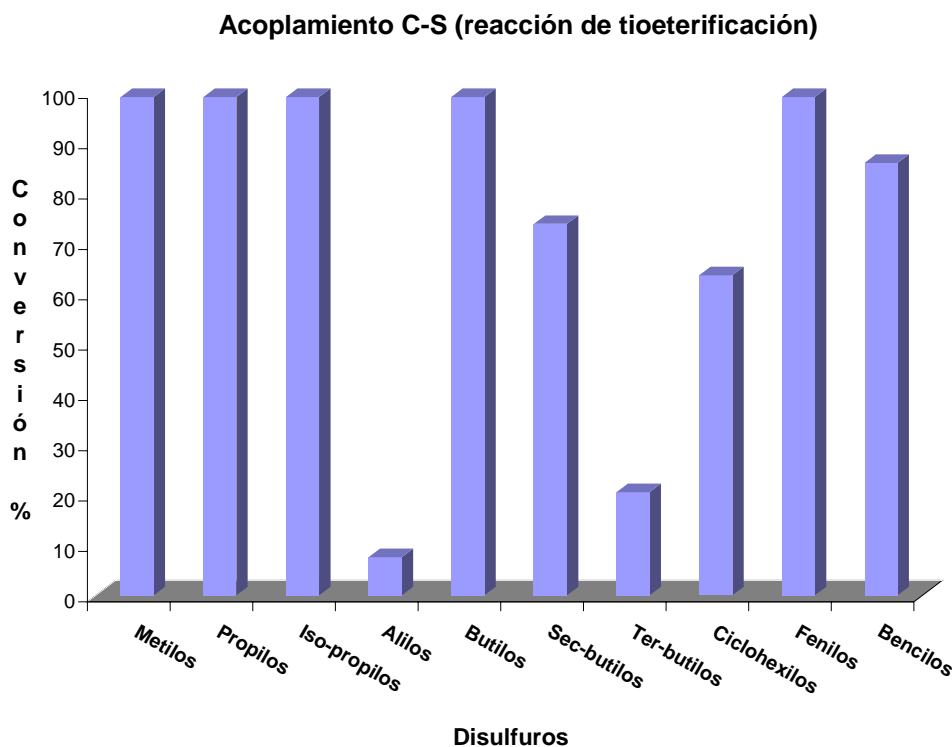


Tabla 15. Alquil y aril tioeterificación de yodobenceno promovida por
 $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (VI)

Entrada	RS-SR	Conversión (%)
1		>99
2		>99
3		>99
4		7.6
5		>99
6		73.8
7		20.5
8		63.6
9		>99
10		85.9

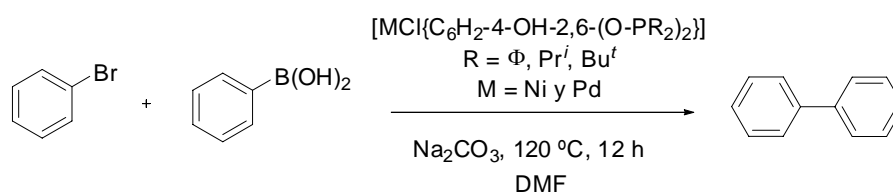


Gráfica 1. Alquil y aril tioeterificación de yodobenceno promovida por $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t\text{)}_2\}]$ (VI)

De los resultados obtenidos es posible observar que la presencia del grupo OH en posición *para* de los compuestos tipo pinza evaluados en las reacciones de acoplamiento C-S (reacción de tioeterificación) empobrece la actividad del catalizador aumentando los tiempos de reacción como puede observarse al compararse con su análogo fosfinito tipo pinza $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6(O-P}\Phi\text{)}_2\}]$ informado por Morales^[34] y colaboradores en 2006 pasando de 4 a 8 horas.

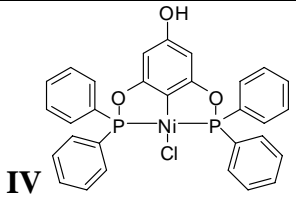
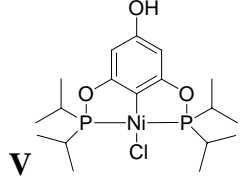
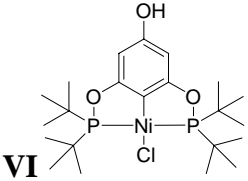
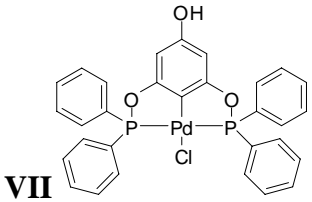
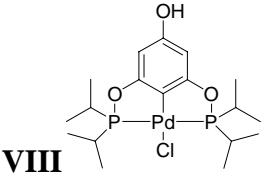
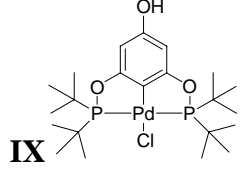
Por otro lado se llevó a cabo la evaluación de la serie completa de complejos $[\text{MCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PR}_2\text{)}_2\}]$ donde $\text{R} = \Phi$, Pr^i , Bu^t y $\text{M} = \text{Ni}$ y Pd en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, utilizando como reacción modelo bromobenceno y ácido fenilborónico en presencia de Na_2CO_3 como base y 3 mg de catalizador en relación de 1 mol%. Las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente del bromobenceno, 1 ácido fenil borónico, 1.1 equivalentes de Na_2CO_3 y catalizador en relación a 1 mol% el cual se adiciona disuelto en 3 mL de N,N'-dimetilformamida (DMF). El tubo se cierra herméticamente, es sumergido en un baño de aceite de silicón y la mezcla de reacción se calentó a 120 °C. Después de 12 horas, el sustrato orgánico

fue separado, tomando una alícuota para su identificación y cuantificación usando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).



Reacción modelo tipo Suzuki-Miyaura

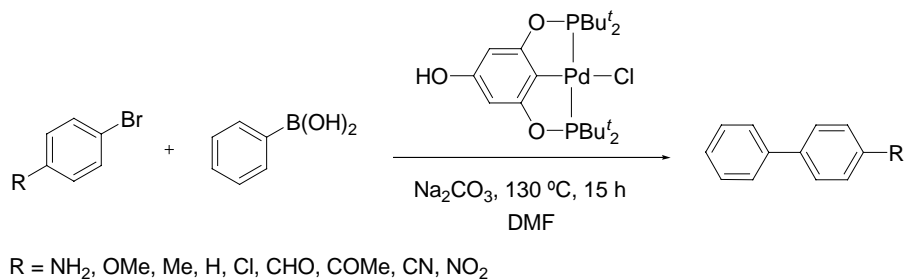
Tabla 16. Evaluación de catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura

Compuesto	Conversión (%)
<p>IV</p> 	trazas
<p>V</p> 	trazas
<p>VI</p> 	trazas
<p>VII</p> 	37.6
<p>VIII</p> 	33.6
<p>IX</p> 	48.3

Los resultados obtenidos muestran que para todos los complejos de níquel se forman trazas de bifenilo, demostrando así la casi nula actividad catalítica para llevar a cabo la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura.

Por otro lado los compuestos de Pd (**VII**) y (**VIII**) presentaron moderada actividad catalítica, siendo el complejo (**IX**), el mejor catalizador por lo cual este

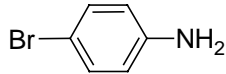
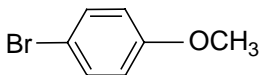
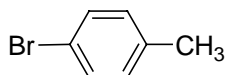
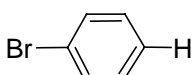
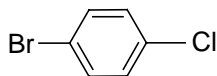
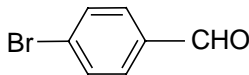
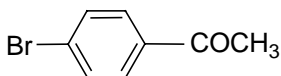
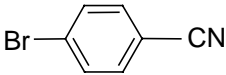
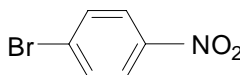
complejo fue elegido para llevar a cabo las siguientes reacciones en donde se evaluaron diferentes bromo bencenos *para*-sustituídos con la finalidad de observar la influencia electro-donadora a través del parámetro de Hammett.

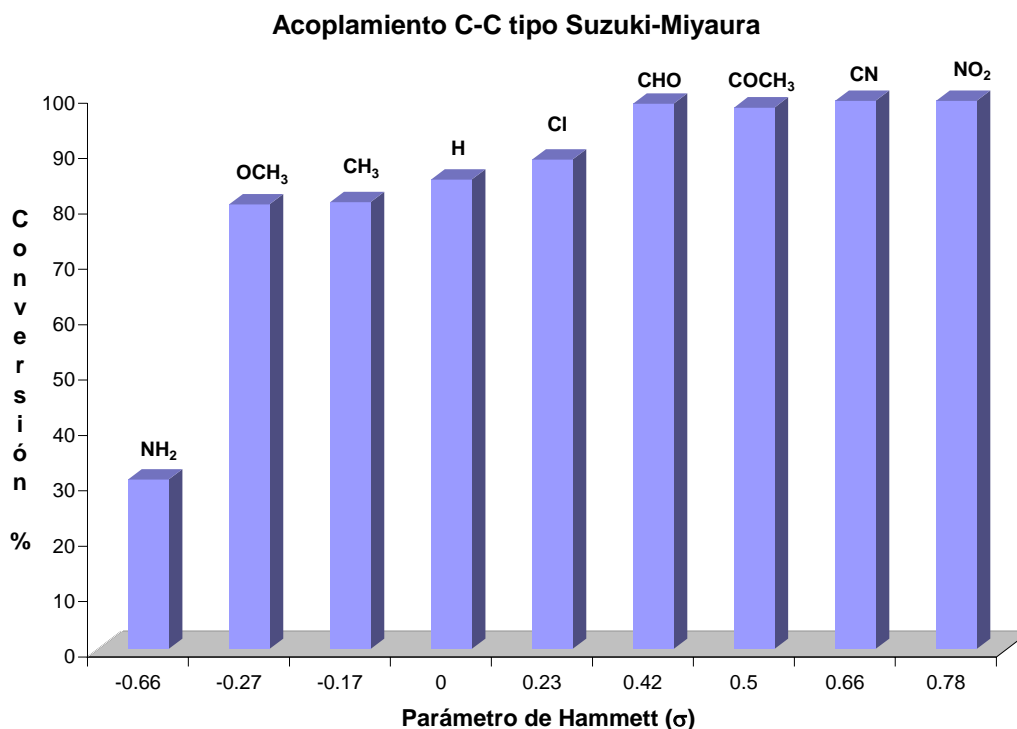


Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura

Como se observa en la tabla siguiente, se puede afirmar de manera general que el catalizador (**IX**) presenta buena actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, estos resultados, muestran que en general cuando se encuentra presente un grupo electroattractor en la posición *para* del anillo aromático del halobenceno, los rendimientos aumentan considerablemente, favoreciendo el proceso de acoplamiento C-C.

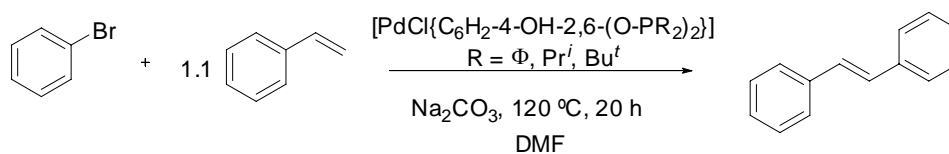
Tabla 17. Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura promovida por
 $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (**IX**)

Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión (%)
	-0.66	30.6
	-0.27	80.3
	-0.17	80.7
	0	84.8
	0.23	88.4
	0.42	98.5
	0.5	97.8
	0.66	>99
	0.78	>99



Gráfica 2. Acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura promovido por
 $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t\text{)}_2\}]$ (**IX**)

Además se realizó la evaluación de la serie de complejos $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PR}_2\text{)}_2\}]$ donde $\text{R} = \Phi, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$ en reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, utilizando como reacción modelo bromobenceno y estireno en presencia de Na_2CO_3 como base y 3 mg de catalizador en relación de 1 mol%. Las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente del bromobenceno, 1 equivalente de ácido estireno, 1.2 equivalentes de Na_2CO_3 y catalizador en relación a 1 mol% el cual se adiciona disuelto en 3 mL de N,N'-dimetilformamida (DMF). El tubo se cierra herméticamente, es sumergido en un baño de aceite de silicón y la mezcla de reacción se calentó a 120 °C. Después de 20 horas, el sustrato orgánico fue separado, tomando una alícuota para su identificación y cuantificación usando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM)

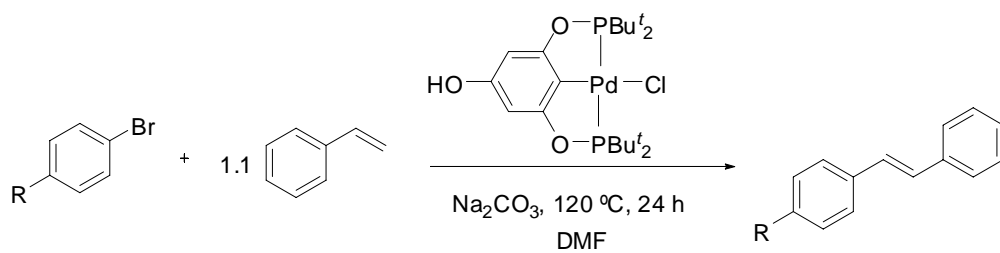


Reacción modelo tipo Mizoroki-Heck

Tabla 18. Evaluación de catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck

Compuesto	Conversión (%)
<p>VII</p>	47.5
<p>VIII</p>	49.6
<p>IX</p>	53.1

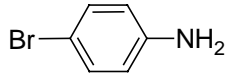
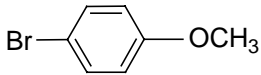
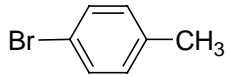
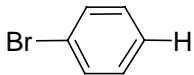
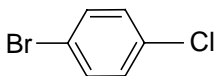
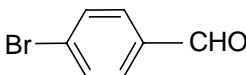
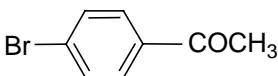
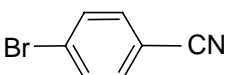
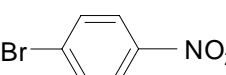
De los resultados mostrados en la Tabla 18, los compuestos de Pd (**VII**) y (**VIII**) presentaron menor actividad catalítica, siendo el complejo (**IX**), el catalizador que presenta mayor actividad, por lo cual este complejo fue elegido para llevar a cabo las siguientes reacciones en donde al igual que en los acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura se evaluaron diferentes bromo bencenos *para*-sustituídos con la finalidad de observar la influencia electro-donadora a través del parámetro de Hammett. Los siguientes acoplamientos se llevaron a 24 horas con el objetivo de incrementar el rendimiento de las reacciones.

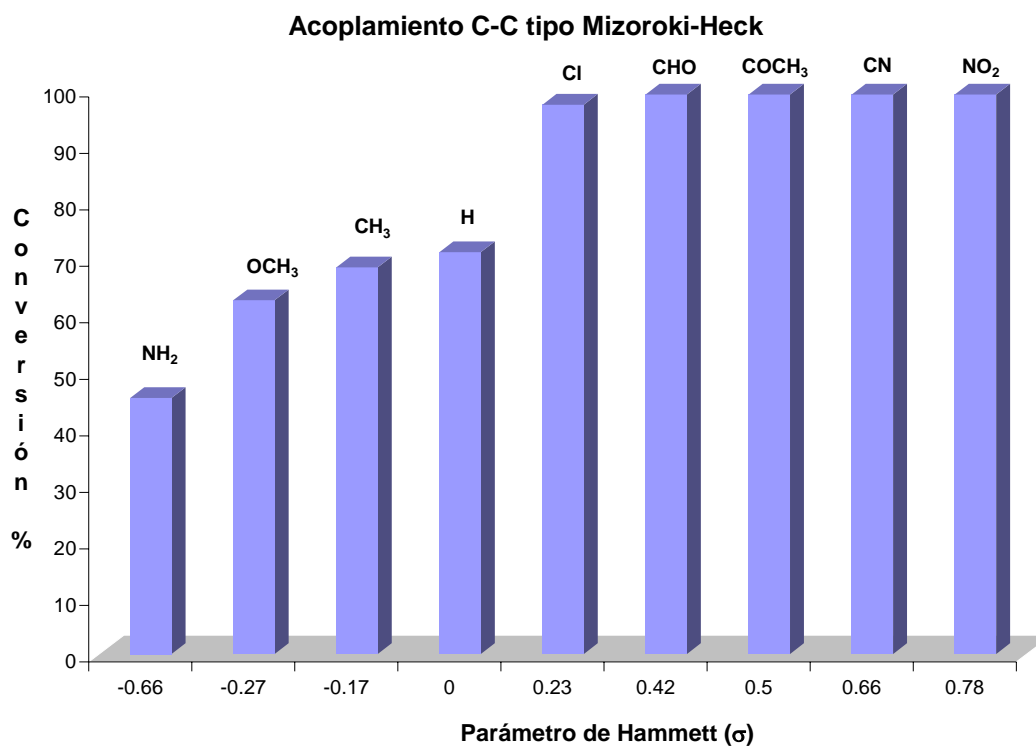


R = NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, COMe, CN, NO₂

Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Mizoroki-Heck

Tabla 19. Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck promovida por
 $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (**IX**)

Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión (%)
	-0.66	45.3
	-0.27	62.6
	-0.17	68.4
	0	71.1
	0.23	97.2
	0.42	>99
	0.5	>99
	0.66	>99
	0.78	>99



Gráfica 3. Acoplamiento C-C Mizoroki-Heck promovido por $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (**IX**)

En los resultados mostrados en la Tabla 19 se puede apreciar que el complejo tipo pinza fosfinito POCOP $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(O-PBu}^t_2)_2\}]$ (**IX**) lleva a cabo eficientemente el acoplamiento tipo Mizoroki-Heck entre bromobencenos *para*-sustituídos y estireno y que a medida que aumenta el carácter electroattractor del grupo en posición *para* del bromobenceno, las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck se ven favorecidas.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Los compuestos de Ni(II) y Pd(II) fueron examinados como potenciales catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-S, C-C tipo Suzuki-Miyaura y C-C tipo Mizoroki-Heck respectivamente exhibiendo resultados aceptables en todos los casos.
- Cabe destacar que una vez perfeccionada la ruta de síntesis para los compuestos obtenidos, tal y como se reporta en éste trabajo, se denota la sencillez y la eficiencia, debida al limitado número de pasos que se requieren para obtener los complejos reportados, con altos rendimientos, usando materias primas baratas, fácilmente accesibles y condiciones de reacción que implican un bajo costo energético.
- El logro principal en la síntesis de los compuestos pinza aquí presentados es que se pudo mantener libre el grupo funcional OH en posición *para* al carbono *ipso* del complejo, el cual en trabajos previamente reportados de compuestos pinza con arquitectura semejante a los aquí obtenidos, tenía que protegerse la posición *para* al carbono *ipso* del grupo funcional durante las marchas de su síntesis y se requerían varios pasos para reactivar dicha posición.
- Sin embargo en la síntesis de la pinza donde se tiene como ligante el fosfinito con Prⁱ reveló que la basicidad del fosfinito es fundamental en la potencial generación de ligantes trifosfinito.
- Ahora bien en cuanto a la evaluación catalítica hecha hasta ahora de los compuestos tipo pinza 4-hidroxi sustituidos se puede afirmar de manera general que no son tan activos como sus análogos, sin embargo esto puede ser debido a su solubilidad en los disolventes empleados en la catálisis o a su potencial capacidad de asociación, ya que el -OH fenólico del complejo, el cuál se disocia en medio básico dando lugar al ión fenóxido, que es un nucleófilo fuerte puede interferir en los procesos catalíticos particularmente en el acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura y en el acoplamiento cruzado C-C tipo Mizoroki-Heck, por lo que pruebas catalíticas se llevarán a cabo en agua, con el fin de ver si éste fragmento potencialmente hidrofílico puede ser empleado en procesos “verdes” con vistas a emplear fuentes alternativas de energía como las microondas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material y reactivos:

Tanto las reacciones de síntesis de los complejos como las reacciones de catálisis de acoplamiento C-C y C-S, se llevaron a cabo en material de vidrio ALDRICH, el cual tiene que secarse previamente en la estufa. Se usaron barras de agitación magnética recubiertas con teflón.

Todos los disolventes utilizados (tolueno, dimetilformamida, diclorometano, isopropanol, acetona) fueron adquiridos comercialmente de J. T. Baker. El tolueno se destila en presencia de sodio y benzofenona como indicador y el diclorometano se destila en presencia de hidruro de sodio.

Los reactivos NiCl₂, los cloruros de las diferentes fosfinas (difeníl, diisopropil y diterbutil fosfinas), la trietilamina, ácido fenilborónico, bromobenzenos *para*-sustituídos, cloroformo deuterado, carbonato de sodio, hidruro de sodio, Silica Gel disulfuros (RS-SR), zinc elemental, fueron adquiridos de ALDRICH Chemicals and Co., El fluoroglucinol fue adquirido de Fluka. Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron excepto los disolventes que hubo que secar.

Instrumentos y equipo de análisis y caracterización:

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de los ligantes [C₆H₃-4-OH-2,6-(OPR₂)₂] donde R= Ph, Prⁱ, Bu^t y de los compuestos [MCl{C₆H₂-4-OH-2,6-(OPR₂)₂}] (donde M es Ni, Pd y Pt) se realizaron en un equipo Bruker-Avance(F), ¹H a 300 MHz y ³¹P a 121 MHz y en un equipo Jeol GX300 ¹H a 300 MHz y ³¹P a 121 MHz.

Los experimentos de Espectrometría de Masas, para los complejos se realizaron por análisis de iones positivos por impacto electrónico (IE) y mediante análisis de iones positivos por Bombardeo de Átomos Rápidos (Xe a 3 keV) (FAB⁺) en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A en una diferencia de potencial de 10 kV; se utilizó una Matriz de alcohol *p*-Nitrobencílico (NOBA). Los experimentos de análisis elemental se

determinaron en un aparato Perkin Elmer 240, los puntos de fusión se determinaron tomando muestras de los compuestos en tubos capilares en un aparato MEL-TEMP reportados sin corrección. Los análisis por cromatografía de gases con acoplamiento a espectrometría de masas (CG-EM) se realizaron en un aparato Agilent 6890N GC con una columna capilar de DB-1MS de 30m acoplada a un aparato Agilent 5793 Inert Mass Selective Detector. Los experimentos de difracción de R-X de monocristal se midieron a 291 K en un difractómetro de R-X Bruker SMART APEX CCD equipado con tubo de R-X de Molibdeno ($\lambda=0.71073$ Armstrong). El detector se coloca a 4.837 cm del cristal. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson utilizando el programa SHELXS-97.

Procedimiento representativo para la síntesis de los ligantes [C₆H₂-4-OH-2,6-(OPR₂)₂] donde R= Φ , Prⁱ, Bu^t.

Se tomará como ejemplo la síntesis del ligante [C₆H₃OH-2,6(OPPrⁱ)₂].

Se toma como cálculo base 1 mL del cloruro de la fosfina PCIPrⁱ₂ cuya masa molar es de 152.61 g/mol y su densidad es de 0.959 g/ml, para la cual se calculan 0.959 g de masa que equivalen a 0.0063 mol. Con esta cantidad de PCIPrⁱ₂ se requieren 0.0021 mol de fluoroglucinol cuya masa molar es de 126.11 g/mol equivalentes a 0.2648 g. Se toman 2.4 equivalentes de la amina respecto al fluoroglucinol que son 0.0050 mol, con masa molar de 101.19 g/mol que equivalen a 0.51g, con densidad de 0.726 g/mL equivalente a 0.7025 mL.

Se coloca el fluoroglucinol en un matraz Schlenk seco y se purga con N₂ para tener un medio con atmósfera inerte libre de O₂ y humedad, posteriormente se agregan 50 ml de tolueno seco, se pone en agitación y se le agrega la Et₃N inyectando con jeringa sobre una septa colocada en la boquilla del matraz, y se pone el sistema en calentamiento durante 30 minutos. El sistema se deja enfriar a temperatura ambiente y se agrega poco a poco la fosfina inyectando con jeringa a través de una septa colocada en la boquilla del matraz sin interrumpir el flujo de nitrógeno. Se calienta a reflujo durante 12 horas.

Se filtra con cánula bajo atmósfera de nitrógeno de un matraz Schlenk a otro previamente pesado y se evapora para registrar un rendimiento tentativo para el cálculo estequiométrico para la reacción posterior para la síntesis del complejo.

Procedimiento representativo para la síntesis de los complejos $[MCl(C_6H_2-4-OH-2,6(OPR_2)_2)]$ donde $R = \Phi, Pr^i, Bu^t$ y $M = Ni, Pd$ y Pt .

Para un rendimiento aproximado de 86 % en la reacción anterior se consideran 0.0043 mol de ligante. Como la reacción de formación del complejo es 1:1 respecto al ligante se toman 0.0043 mol de la sal del metal correspondiente sea Ni, Pd o Pt (Las sales son $NiCl_2$, $PdCl_2$ y $PtCl_2$).

Se disuelve el ligante en tolueno bajo atmósfera de nitrógeno y se le agrega la sal del metal que irá reaccionando paulatinamente en un tiempo estimado de 12 horas.

Procedimiento para efectuar el proceso catalítico de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-S (reacción de eterificación) y C-C tipo Mizoroki-Heck

Descripción del protocolo para el proceso de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura

Se efectúan reacciones de acoplamiento cruzado de forma preliminar entre ácido fenilborónico y bromobenceno en presencia de cada uno de los tres catalizadores de Pd y los tres catalizadores de Ni, usando como disolvente dimetilformamida en calentamiento y agitación durante 24 horas en tubos de catálisis, esto con el fin de obtener el catalizador más eficiente, es decir el que provee mayor cantidad del producto de acoplamiento C-C.

Para los acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente (0.4830 mmol) de bromobencenos 1 equivalente de ácido fenilborónico, 1.1 equivalentes (1.2558 mmol) de Na_2CO_3 y (3 mg, 1 mol%) del correspondiente catalizador en 3 mL de DMF a una temperatura de 120 °C por 12 horas. Al cabo de este tiempo las mezclas de reacción fueron analizadas y cuantificadas por cromatografía de gases acoplada a masas (CG/EM)

Una vez seleccionado el catalizador, se procede a efectuar con este la reacción de acoplamiento para diferentes derivados *para* sustituidos de bromobenceno, a fin de obtener una correlación entre el parámetro de Hammett de los diversos derivados halogenados y el rendimiento de la reacción de acoplamiento cruzado.

Descripción del protocolo para el proceso de acoplamiento cruzado C-S (reacción de eterificación)

Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo de vidrio tipo Schlenk, en atmósfera saturada de nitrógeno, en donde se introduce un equivalente del respectivo yodobenceno, 0.5 equivalentes de R-S-S-R y 3 mg del correspondiente catalizador de níquel, que se adiciona disuelto en N,N'-dimetilformamida (DMF), además se agrega un exceso (2.45 mmol) de zinc metálico. La mezcla de reacción fue calentada a 110 °C y después de 8 horas el sustrato orgánico fue extraído y separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su identificación y cuantificación, siendo analizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

Posteriormente se realizó el acoplamiento C-S con la serie completa de disulfuros, empleando la misma metodología que en la reacción modelo que se describió en el Capítulo 6.

Descripción del protocolo para el proceso de acoplamiento cruzado C-C tipo Mizoroki-Heck

Se efectúan reacciones de acoplamiento cruzado de forma preliminar entre estireno y bromobenceno en presencia de cada uno de los tres catalizadores de Pd, usando como disolvente dimetilformamida en calentamiento y agitación durante 20 horas en tubos de catálisis, esto con el fin de obtener el catalizador más eficiente, es decir el que provee mayor cantidad del producto de acoplamiento C-C.

Para los acoplamientos tipo Mizoroki-Heck las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente (0.4830 mmol) de bromobencenos 1 equivalente de estireno, 1.2 equivalentes (1.2558 mmol) de Na₂CO₃ y (3 mg, 1 mol%) del correspondiente catalizador en 3 mL de DMF a

una temperatura de 120 °C por 20 horas. Al cabo de este tiempo las mezclas de reacción fueron analizadas y cuantificadas por cromatografía de gases acoplada a masas (CG/EM)

Una vez seleccionado el catalizador, se procede a efectuar con este la reacción de acoplamiento para diferentes derivados *para*-sustituídos de bromobenceno, a fin de obtener una correlación entre el parámetro de Hammett de los diversos derivados halogenados y el rendimiento de la reacción de acoplamiento cruzado.