



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**Síntesis, caracterización y evaluación
catalítica de compuestos de metales del
grupo 10 con ligantes fosfinito tipo
pinza PCP derivados del
n-dodecilresorcinol.**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O
P R E S E N T A:**

MOISÉS AGUSTÍN SOLANO PRADO



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal Prof. Graciela Edith Muller Carrera

Secretario Prof. David Morales Morales

1er. Suplente Prof. Margarita Chávez Martínez

2do. Suplente Prof. Rosa Isela del Villar Morales

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 3, Instituto de Química, Universidad
Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N. Ciudad
Universitaria. 04510 Coyoacan, México, D.F.

Asesor del tema:

Dr. David Morales Morales

Sustentante:

Moisés Agustín Solano Prado

*A los pilares que me sostienen en esta lucha
eterna que es la vida:*

*Mi madre: Inés Prado Martínez
Mi padre: Roberto Solano Juárez
Y mi hermano: Roberto Solano Prado*

RESULTADOS PRELIMINARES DE ESTE TRABAJO FUERON PRESENTADOS EN:

“3ª REUNIÓN DE LA ACADEMIA MEXICANA DE QUÍMICA ORGÁNICA 2007”, CEVIDE DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.

“SIMPOSIO INTERNO 2007 DEL INSTITUTO DE QUÍMICA”, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.

Y EN EL “3ER ENCUENTRO DE QUÍMICA INORGÁNICA (EQI) 2007”, EN GUANAJUATO.

Agradecimientos:

A mi madre por haber confiado en mí, darme siempre aliento y apoyo cuando nadie más lo hacía, por ser el ángel que todos queremos tener y a mí me tocó la fortuna de tenerla conmigo, la persona a la que más le debo en la vida, de la cual aprendí todo lo bueno que en mi persona hay.

A mi padre que me ha enseñado grandes lecciones de la vida, que siempre me apoyó de una u otra forma para continuar con mis proyectos, la persona más trabajadora que conozco.

A mi hermano, mi mejor amigo, el que siempre está cuando lo necesito, el que siempre me soporta, mi compañero de juegos desde la infancia, gracias por el apoyo y tu comprensión.

A mi segunda familia, mi tía María, mi tío José que en paz descansa, Víctor, Juan, Alma, Carmen, Natividad, Carlos y todos los que componen esa gran familia por apoyarme a mí y a mi familia cuando lo necesitamos.

A todos los miembros de mi familia en general tanto de mi madre y mi padre por ser lo más valioso que tengo.

A mi novia y amiga Paty por estar conmigo aceptándome tal cual soy, por entenderme, por quererme, por haber llegado a mi vida en un momento en el que más necesitaba a alguien a mi lado, por las fresas enchiladas (jejeje), por todo.

A mi asesor y amigo David Morales-Morales, por hacerme ver que el trabajo no está aislado de la diversión, por guiarme en este camino de la investigación.

A Elizabeth Gómez Pérez y Alejandro por haber complementado mis conocimientos de RMN, por su amistad y la alegría que me contagian.

A María Eugenia Costas Basín y Rodolfo Acevedo por ser mis amigos, haber participado en mi formación académica y alegrarme el día siempre que los veo.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Poncho, Zaragoza, Viviana, Valente, Jimbo, Alejandra, Basauri, Yunuem, Baldovino, Galos, Carlos (Puma), Héctor, Nini, Gabby, Jordy, Juan Manuel quienes me hicieron la vida del laboratorio muy amena y especialmente a Fabiola por enseñarme mucho de lo que necesité en el laboratorio para salir adelante, por animarme cuando ya daba todo por perdido, gracias fabis.

A mis amigos de primer semestre, Israel, Cravioto, Erandi, Lalo, Ahmed, Toño, Roxana, Sonia, Alicia, Virginia, Cintia, Miguel, Karlita, Maricarmen y Jennifer por brindarme su amistad incondicional.

A los Químicos por supuesto y empezamos con Lumivi, Poncho (otra vez), Víctor, Daniel Inge (casi químico), amiga Becky, Alvin, Paola, Alejandro (d2), Gina, Edgar, Alejandro (charan...), Daniel Talancón, Esteban, Karlita, Uriel, Ariel, George, Adriana (Mez.....), Adriana Vázquez, Súper Jessica, Alan, Hilda, Elisa, Elizabeth, Karen, Claudia, Tania, Mariana, Paulina, Bianka, Juan Carlos, Maria, Belmont, Beto, Lilian, Rudy, Walter, Erick, Roberto, Pilar, Ángel, Franz, Carmen, Areli y últimamente a Magda y Armando, por haber compartido las clases, las risas, las emociones y el gusto por la química.

A mis amigos de la facultad Karlita chinos, Alicia, Claudia, Montserrat, Marlene, Alfredo, Mayel, Cecilia y Tere por siempre tener un minuto para platicar y convivir.

A mis amigos Anaid, Fernando, Paulina, Alejandra, Angélica, Cecilia, Lalo, Julio, Flor, Araceli, Clemente, Jesús, Hugo, Yeni, Quilli, Yara, Ázael, y todos los que tal vez me faltaron, pero que sin lugar a dudas los estimo, gracias a todos!

Especial agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado mediante una beca y a través del proyecto J41206-Q. Asimismo a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el financiamiento otorgado mediante el proyecto IN114605.

*Que no se apague nunca lo que yo llevo adentro,
Quiero sentir que todo es nuevo, de nuevo,
Abrir el corazón sin miedo,
Quiero vivir cien veces la vida,
Que corra siempre en mis venas la adrenalina.*

LAD

Índice

Contenido

Índice.....	1
Símbolos y abreviaturas.....	4
Resumen.....	5
Lista de compuestos sintetizados.....	6
1. Introducción.....	7
2. Antecedentes	
2.1. Compuestos tipo pinza.....	10
2.2. Preparación de compuestos tipo pinza.....	11
2.3. Catálisis.....	14
2.4. Reacción de Mizoroki-Heck.....	15
2.5. Acoplamiento Suzuki-Miyaura.....	18
2.6. Otras reacciones de acoplamiento C-C.....	20
2.7. Parámetro de Hammett (σ).....	21
3. Objetivos e hipótesis	
3.1. Objetivos.....	23
3.2. Hipótesis.....	23
4. Resultados.	
Caracterización.	
4.1. Ligante [4-(<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅)C ₆ H ₃ {1,3-(OPPh ₂) ₂ }] (1).....	24
4.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H.....	24
4.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C{H ¹ }.....	26
4.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P{H ¹ }.....	27
4.2. Ligante [4-(<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅)C ₆ H ₃ {1,3-(OPPr ⁱ) ₂ }] (2).....	28
4.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H.....	29
4.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C{H ¹ }.....	30
4.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P{H ¹ }.....	31
4.3. Complejo [NiCl(3-(<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅)C ₆ H ₂ {2,6-(OPPh ₂) ₂ })] (3).....	32

4.3.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	33
4.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$	34
4.3.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$	35
4.3.4. Espectrometría de Masas.....	37
4.4. Complejo $[\text{PdCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPh}_2)_2\})]$ (4).....	38
4.4.1. Resonancia Magnética de ^1H	39
4.4.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$	40
4.4.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$	41
4.4.4. Espectrometría de Masas.....	42
4.5. Complejo $[\text{PtCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPh}_2)_2\})]$ (5).....	44
4.5.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	45
4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$	46
4.5.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$	47
4.5.4. Espectrometría de Masas.....	48
4.6. Complejo $[\text{NiCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\})]$ (6).....	50
4.6.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	51
4.6.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$	52
4.6.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$	53
4.6.4. Espectrometría de Masas.....	54
4.7. Complejo $[\text{PdCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\})]$ (7).....	56
4.7.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	56
4.7.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$	57
4.7.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$	58
4.7.4. Espectrometría de Masas.....	59
4.8. Complejo $[\text{PtCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\})]$ (8).....	61
4.8.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	61
4.8.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$	62
4.8.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$	63
4.8.4. Espectrometría de Masas.....	65
4.9. Catalisis.....	66
4.9.1. Reacción de Mizoroki-Heck.....	66
4.9.2. Reacción de Suzuki-Miyaura.....	69

5. Parte Experimental

5.1. Procedimientos generales.....	72
5.2. Instrumentación y reactivos.....	73
5.3. Síntesis de ligantes.....	74
5.3.1. Síntesis de $[4-(n-C_{12}H_{25})C_6H_3\{1,3-(OPPh_2)_2\}]$ (1).....	74
5.3.2. Síntesis de $[4-(n-C_{12}H_{25})C_6H_3\{1,3-(OPPr^i_2)_2\}]$ (2).....	75
5.4. Síntesis de complejos.....	75
5.4.1. Síntesis de $[NiCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPh_2)_2\})]$ (3).....	75
5.4.2. Síntesis de $[PdCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPh_2)_2\})]$ (4).....	76
5.4.3. Síntesis de $[PtCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPh_2)_2\})]$ (5).....	76
5.4.4. Síntesis de $[NiCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPr^i_2)_2\})]$ (6).....	76
5.4.5. Síntesis de $[PdCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPr^i_2)_2\})]$ (7).....	76
5.4.6. Síntesis de $[PtCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPr^i_2)_2\})]$ (8).....	77
5.5. Reacción de Mizoroki-Heck.....	77
5.6. Reacción de Suzuki-Miyaura.....	77
6. Conclusiones.....	79
7. Perspectivas.....	80
8. Referencias.....	81
9. Apéndices.....	83

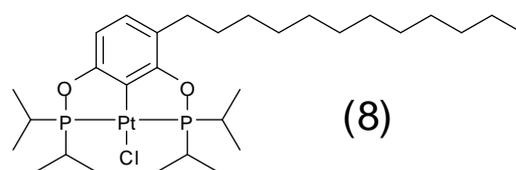
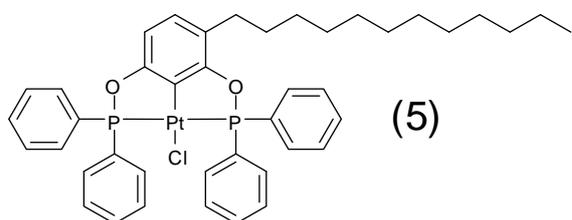
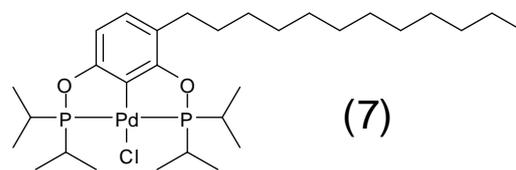
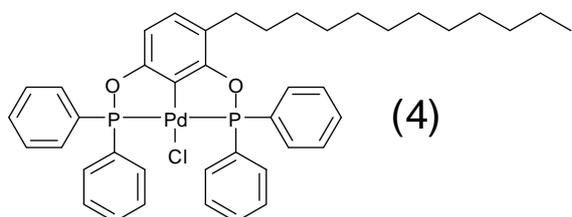
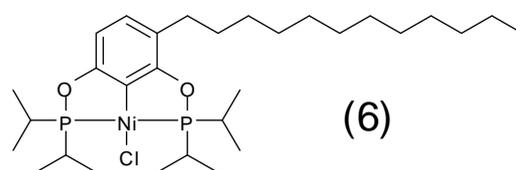
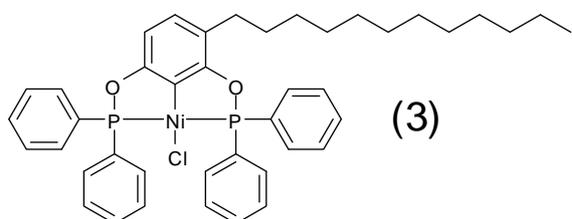
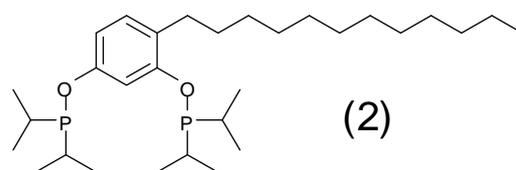
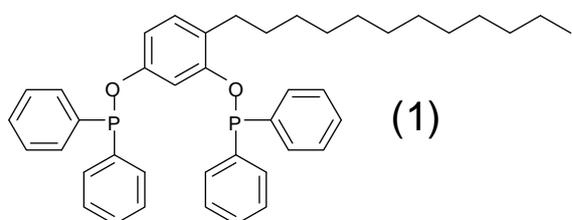
Símbolos y abreviaturas

DMF	N,N-dimetilformamida
EM	Espectrometría de masas
CG	Cromatografía de gases
IR	Infrarrojo
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN ³¹ P	Resonancia magnética nuclear de fósforo 31
X	Halógeno
COD	1,5-ciclooctadieno
Ph	Fenilo
Pr ⁱ	Isopropilo
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos (Fast Atom Bombardment)
M ⁺	Ión molecular
PM	Peso molecular
m/z	Relación masa / carga
ppm	Partes por millón
δ _H	Desplazamiento químico de ¹ H
δ _C	Desplazamiento químico de ¹³ C
δ _P	Desplazamiento químico de ³¹ P

Resumen

El presente trabajo de investigación describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos tipo pinza POCOP derivados del *n*-dodecilresorcinol con metales del grupo 10 (Ni, Pd y Pt). Así como la evaluación catalítica del compuesto [PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del tipo Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura.

Lista de compuestos sintetizados.



1. Introducción

Uno de los aspectos más importantes en la industria es y siempre ha sido la optimización de los procesos de síntesis con el fin de reducir los costos, minimizar el tiempo de producción y así obtener más ganancias. Una de las maneras de lograr esto, es utilizando catalizadores para minimizar la energía y el tiempo que requieren las reacciones químicas para dar lugar a los productos de interés.

Las reacciones de formación de enlaces C-C son herramientas ampliamente usadas en síntesis de compuestos con potencial actividad biológica, farmacológica o potencial aplicación en ciencia de los materiales. La formación de este tipo de enlaces, típicamente implica reacciones de sustitución nucleofílica aromática. Sin embargo, en la búsqueda de nuevas y más eficientes rutas de síntesis de este tipo de enlaces, los químicos sintéticos han hecho grandes avances al descubrimiento de reacciones de acoplamiento cruzado C-C mediadas por metales de transición, y de manera particular aquellas catalizadas por compuestos de paladio. De esta forma, hoy en día la comunidad química cuenta con una gran variedad de reacciones de este tipo entre las cuales se destacan las reacciones de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura y Sonogashira (**Figura 1**). De las cuales la reacción de Mizoroki-Heck ha sido denominada como piedra angular de la síntesis orgánica.

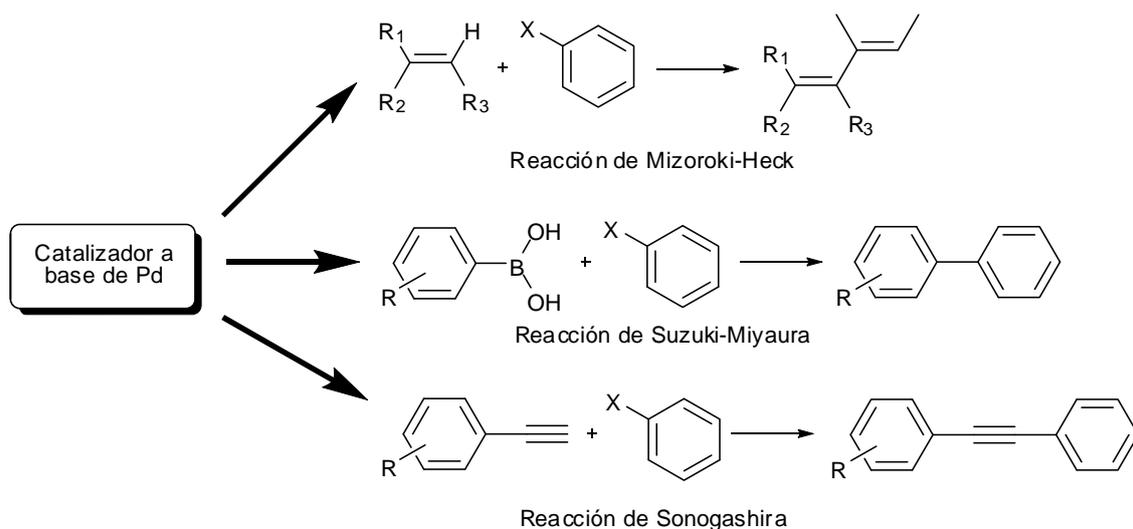


Figura 1. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd(II).

Estas reacciones generalmente se llevan a cabo en condiciones relativamente suaves, con tolerancia a una gran variedad de grupos funcionales. Sin embargo, existen también muchos sustratos orgánicos para los cuales estos métodos de síntesis no pueden ser aplicados. Algunos ejemplos de grupos funcionales con los que se tienen problemas son las amidas, las aminas, los alcoholes y los ácidos carboxílicos.

Una gran cantidad de informes en la literatura concuerda en que uno de los aspectos más importantes en la síntesis y optimización de las propiedades de los precursores catalíticos es la modulación fina de los efectos estéricos y electrónicos en los ligantes. Siendo este uno de los motivos principales del interés de la química orgánica, organometálica y catálisis homogénea en el desarrollo de metodologías que permitan la fácil obtención de ligantes que puedan en un momento dado ser racionalmente modificables.

Por todo lo anterior uno de los objetivos principales de nuestro grupo de investigación es el diseño y preparación de ligantes tipo pinza POCOP, así como el estudio de su reactividad frente a metales del grupo 10. Con el fin de obtener compuestos organometálicos que dada su bien conocida estabilidad térmica, permitan evaluar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C.

2. Antecedentes

2.1. Compuestos tipo pinza

La denominación de compuesto tipo pinza se refiere a un complejo constituido por un centro metálico **M** y un ligante orgánico coordinado de manera tridentada, de un enlace covalente organometálico **C-M** y dos enlaces de coordinación con los átomos donadores **D** del tipo **D-M** (**Figura 2**).

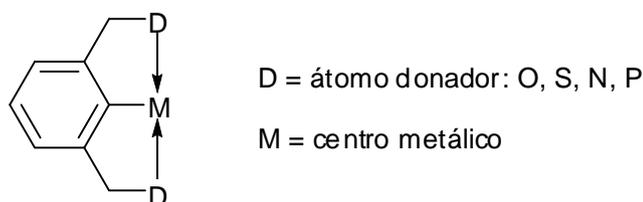
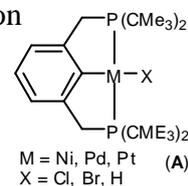


Figura 2. Esquema general de un compuesto tipo pinza.

A pesar del aparentemente simple esqueleto de estos ligantes hoy en día, podemos encontrar en la literatura gran variedad de complejos pinza. Siendo los más comunes los denominados $\text{NCN}^{[7]}$, $\text{SCS}^{[19]}$, $\text{CNC}^{[1]}$ y $\text{PCP}^{[13]}$.

Los primeros complejos derivados de metales de transición con ligantes tipo pinza aparecieron a mediados de la década de los años 70, cuando Moulton y Shaw sintetizaron en 1976^[2] el primer complejo difosfino tipo pinza (**A**).



Desde entonces, las propiedades electrónicas y estéricas de este tipo de ligantes pinza PCP han sido modificadas en la búsqueda de mayor estabilidad y como

consecuencia de inducir mayor reactividad a sus respectivos complejos metálicos. Esto se ha logrado, modificando los sustituyentes en el átomo donador fósforo en el presente caso (R_1 y R_2), el átomo eslabón (X y Y) ó incluyendo diversos sustituyentes R_3 en el anillo aromático (**Figura 3**).

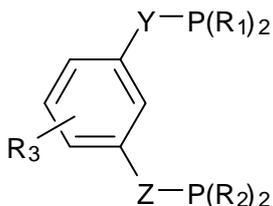


Figura 3. Esquema general de un ligante PCP.

En la actualidad los compuestos tipo pinza se sintetizan principalmente con propósitos catalíticos, tanto para su aplicación como para su estudio y mejor comprensión de los procesos que catalizan.

Sin embargo y como se verá en la siguiente sección, uno de los grandes problemas con el empleo de los compuestos tipo pinza PCP es a menudo su difícil síntesis. Por esto, en años recientes los compuestos fosfinito tipo pinza POCOP han adquirido gran importancia debido a su manera sencilla de síntesis siendo igual ó mucho más estables y reactivos que sus contrapartes los ligantes fosfino PCP.

2.2. Preparación de compuestos tipo pinza

La preparación de este tipo de compuestos se ha diversificado para encontrar métodos de síntesis más viables que den mejores rendimientos y requieran menos cuidados, entre los cuales destacan la adición oxidante^[3] (**Figura 4**), la

transmetalación^[4] (**Figura 5**), la ciclotransmetalación^[5] (**Figura 6**) y la metalación directa^[6] (**Figura 7**).

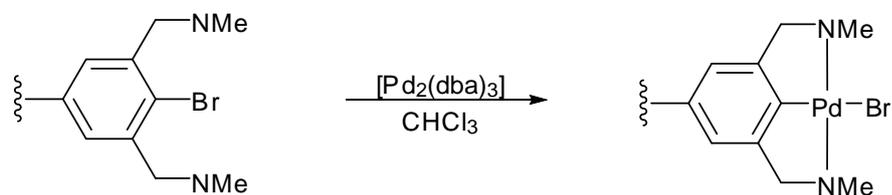


Figura 4. Síntesis de complejos pinza por adición oxidante.

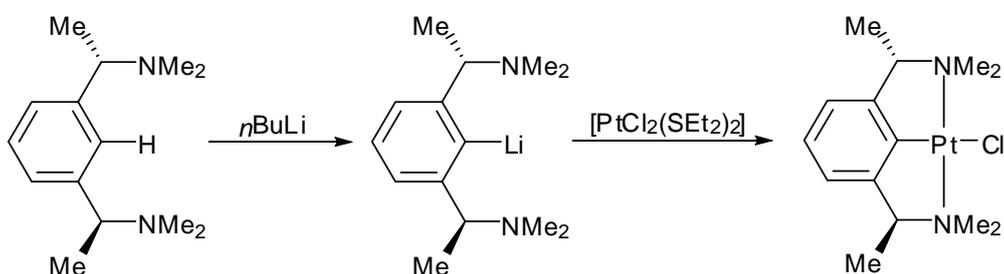


Figura 5. Síntesis de complejos pinza por transmetalación.

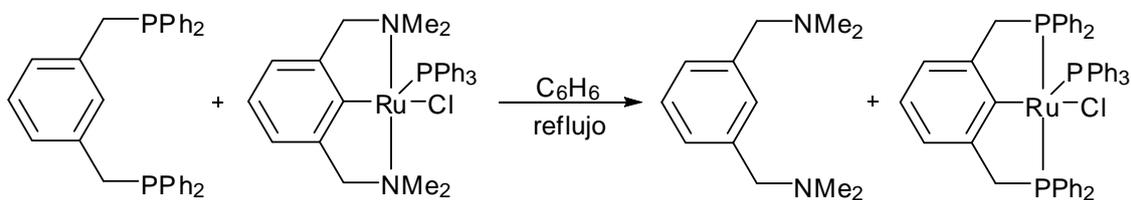


Figura 6. Síntesis de complejos pinza por ciclotransmetalación.

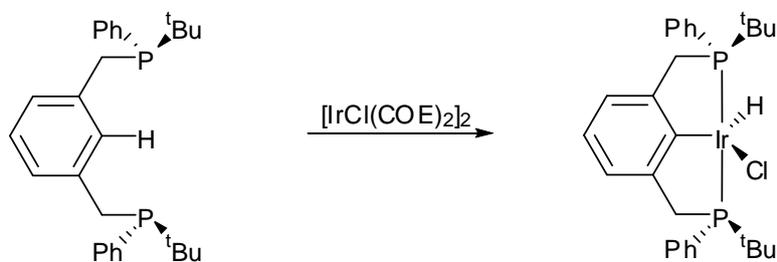


Figura 7. Síntesis de complejos pinza por metalación directa.

Una de las reacciones de síntesis que resalta es la propuesta por Uozumi^[7,17] (**Figura 8**), en que la introducción del átomo metálico es en una etapa intermedia de la reacción (vía adición oxidativa), para después introducir los grupos coordinantes laterales y dar lugar al compuesto pinza NCN ó PCP. Este método, da lugar a rendimientos casi cuantitativos de los correspondientes complejos tipo pinza NCN y PCP.

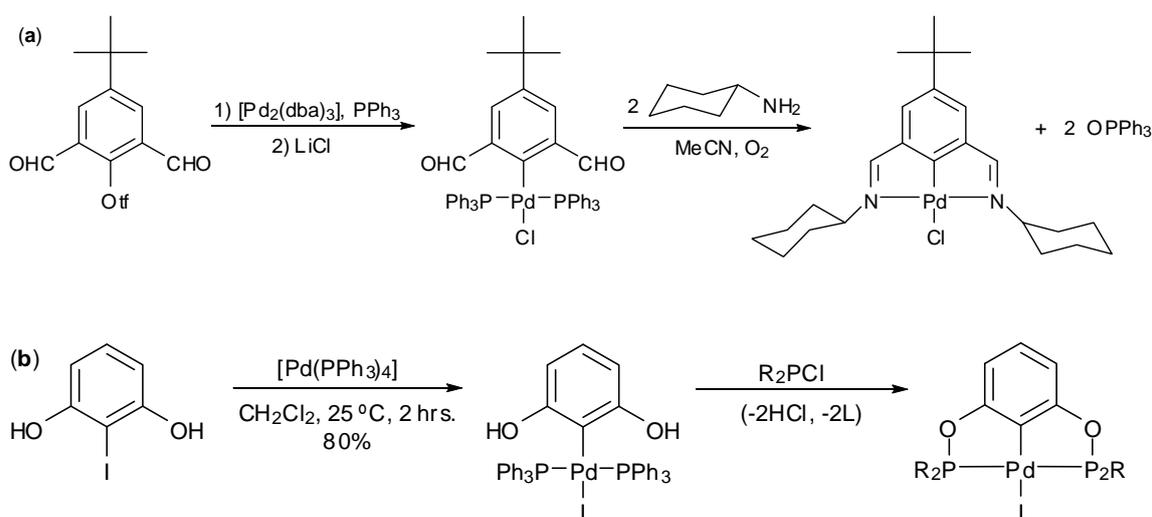


Figura 8. Síntesis de complejos pinza NCN (a) y PCP (b) por el método de Uozumi (reacción por ormado).

Por todo el interés que ha despertado este tipo de compuestos, en la literatura existe un gran número de publicaciones con éstos y otros métodos de síntesis, reportes de sus propiedades termodinámicas y su empleo como precursores catalíticos diversas reacciones de potencial importancia a nivel industrial. Además, estos compuestos han sido relevantes en otras áreas de la química, como la química supramolecular, química medicinal, nanociencia y más recientemente como sensores químicos para SO_2 ^[8].

2.3. Catálisis

Una reacción favorable, desde el punto de vista termodinámico puede efectuarse con lentitud a bajas temperaturas y, por lo tanto, carecer de valor para la síntesis. El aumento en la temperatura de la reacción puede acelerar de forma considerable el proceso, sin embargo el suministro de energía necesaria para ello resulta costoso y las altas temperaturas pueden inducir reacciones secundarias que reduzcan de forma considerable el rendimiento hacia el producto deseado. Un método más atractivo para incrementar la velocidad y el rendimiento de una reacción, es el uso de catalizadores.

Un catalizador es una especie que acelera una reacción a través de una ruta alternativa. Además, de que en el proceso se puede también mejorar la selectividad hacia el producto deseado, acelerando sólo una de las secuencias de reacción que se encuentran en posible competencia^[9].

En general, los catalizadores se clasifican como homogéneos cuando se encuentran en la misma fase que los reactivos y heterogéneos cuando se encuentran en diferentes fases. Ambos tipos de catalizadores presentan ventajas y desventajas notables. Por ejemplo, los catalizadores heterogéneos se separan con facilidad de los productos de reacción, pero suelen requerir presiones y temperaturas más elevadas. Lo anterior con frecuencia genera una mezcla de productos, es decir, su selectividad es baja. Por otro lado, la separación de catalizadores homogéneos del medio de reacción no siempre es fácil, siendo esta la desventaja principal de este tipo de especies, aunque funcionan a temperaturas y presiones muy por debajo de sus contrapartes heterogéneas y en general, su selectividad es bastante alta.

Por todo lo anterior y debido a que en general es más fácil estudiar las reacciones en disolución en sistemas homogéneos que en superficies de catalizadores heterogéneos. Y debido también a la facilidad con la que pueden modificar los catalizadores organometálicos y con esto, su actividad y selectividad, se prefieren los sistemas homogéneos^[10].

Así, muchos de los productos químicos importantes se producen comercialmente mediante reacciones catalizadas por compuestos organometálicos en fase homogénea. Por esto, en los últimos años el avance que ha tenido esta área de la química y su aplicación en catálisis ha sido muy importante, siendo prueba de ello la reciente premiación con el premio Nobel de Química de Noyori^[20] por su trabajo conjunto sobre la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores quirales y Grubbs^[21] por el desarrollo del método de metátesis olefínica en la química orgánica, hechos que han servido todavía más como motivación para los químicos sintéticos por el estudio de los compuestos organometálicos como catalizadores. Existen muchas reacciones catalizadas por compuestos organometálicos y como sustento para el presente trabajo a continuación se mencionan algunas de las más importantes para acoplamiento C-C.

2.4. Reacción de Mizoroki-Heck

Hace ya más de 35 años que se dieron a conocer los primeros reportes que hablan de esta reacción. Sin embargo, no fue sino hasta la década de los años 80 cuando el tema fue retomado dada la identificación del gran potencial de esta reacción en síntesis orgánica. Actualmente, la reacción de Mizoroki-Heck representa una de las piedras angulares en lo que a síntesis orgánica se refiere^[11].

La reacción de Mizoroki-Heck involucra la formación de un enlace C-C entre un halogenuro de arilo y α -olefinas (**Figura 10**). Para esta reacción, muchos catalizadores a base de paladio han sido evaluados y se han obtenido resultados satisfactorios con altos porcentajes en cuanto a rendimiento y selectividad.

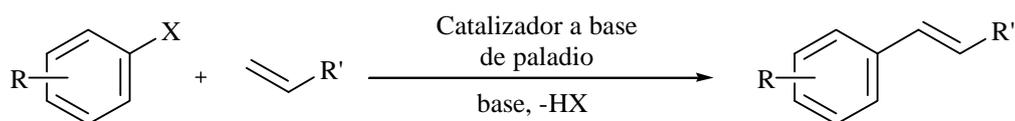


Figura 10. Reacción general de Mizoroki-Heck.

En general, el mecanismo de reacción (**Figura 11**) más aceptado para este proceso es el que involucra especies de Pd(0)/Pd(II). Normalmente, el empleo de compuestos de Pd(II) como precursores catalíticos es lo más común, y se asume que este compuesto se reduce a Pd(0) *in situ*. A continuación, ocurre un proceso de adición oxidativa del halobenceno, formando así un intermediario de Pd(II) (**b**). A este complejo se coordina la olefina, insertándose en el enlace Pd-Arilo (**d**) creando un nuevo enlace C-C, generando especies del tipo L_2PdHX (**e**). Generalmente, se ha propuesto que la base remueve el HX del paladio, restaurando el intermediario $L_2Pd(0)$ (**a**), aunque también se ha sugerido que el equilibrio entre las especies L_2PdHX y $L_2Pd(0)$ es tan rápido que no necesariamente se requiere una base para que el proceso ocurra^[12]. De tal forma que hasta la fecha el papel que desempeña la base no es completamente claro y su función sigue en debate.

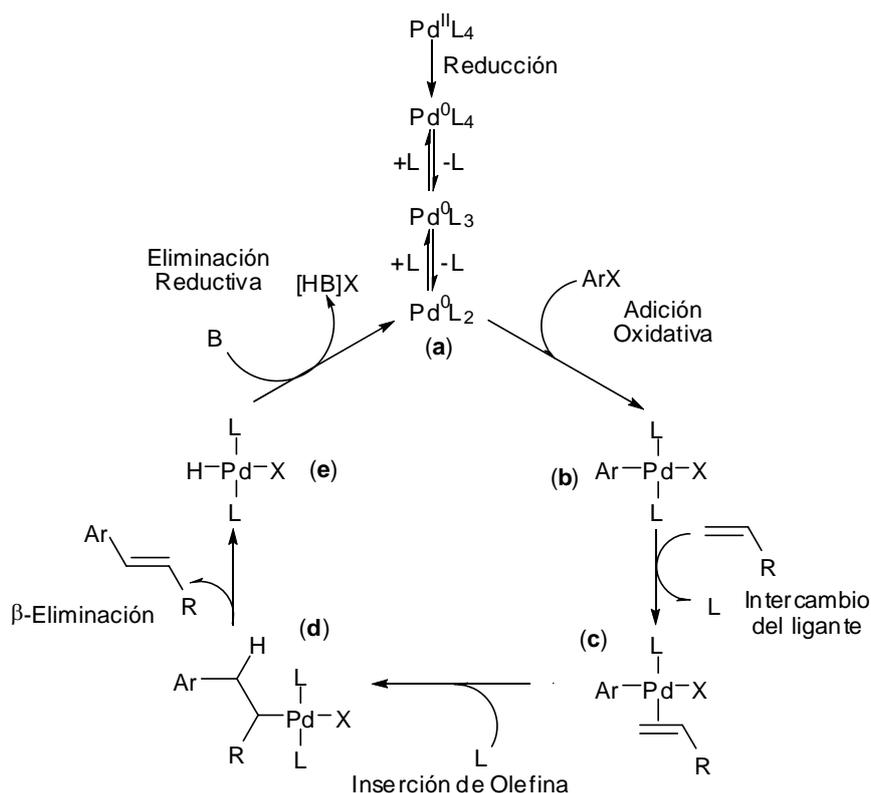


Figura 11. Ciclo catalítico para la reacción de Mizoroki-Heck con intervención de especies Pd(0)/Pd(II).

A pesar de que esta propuesta es la más aceptada, este no es el único mecanismo de reacción propuesto. Recientemente, Amatore y Jutand han obtenido evidencia experimental donde especies aniónicas están presentes en el ciclo^[12]. Por otra parte Jensen y Morales-Morales^[13] han propuesto un mecanismo de reacción alternativo que involucra especies de Pd(II) y Pd(IV). Estos mecanismos están aún en debate.

Uno de los usos más importantes que tiene esta reacción en la actualidad es la obtención de intermediarios en la síntesis del Naproxeno® (**Figura 9**).

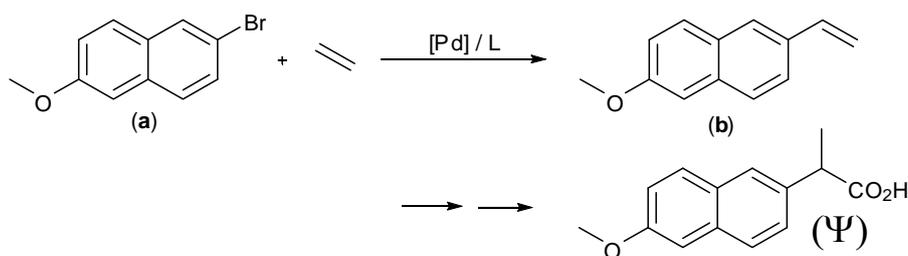


Figura 9. Síntesis del Naproxeno® (Ψ).

En esta síntesis, la reacción de 2-bromo-6-metoxi naftaleno (a) con etileno es catalizada por un compuesto de paladio. El producto 2-metoxi-6-vinil naftaleno (b), se somete posteriormente a una reacción de hidrocarboxilación catalizada por paladio, dando como producto final el Naproxeno (Ψ).

2.5. Acoplamiento Suzuki-Miyaura

Debido a su estabilidad al oxígeno y a la humedad, y debido también en gran parte a la cantidad de ácidos borónicos comercialmente disponibles, la reacción de Suzuki-Miyaura ha tenido un desarrollo importante en la última década para su aplicación en síntesis orgánica. Esta reacción se lleva a cabo entre electrófilos orgánicos con derivados de ácidos fenilborónicos para dar lugar a la formación de enlaces C-C (sp^2 - sp^2). La reacción típica da como producto bifenilos en presencia de una base y complejos de Pd como precursores catalíticos^[14] (**Figura 12**).

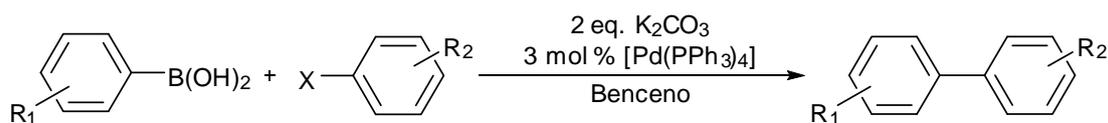


Figura 12. Reacción general de Suzuki-Miyaura.

Uno de los mecanismos de reacción reportados (**Figura 13**) para este proceso involucra especies de Pd(0)/Pd(II). En esta propuesta el precursor catalítico es típicamente un compuesto de Pd(II), que se reduce a Pd(0) en el seno de la reacción (**a**). Dando lugar a un proceso de adición oxidativa, donde al insertarse el halobenceno forma un intermediario de Pd(II) (**b**). Este último sufre entonces una sustitución para dar lugar al intermediario $L_2PdAr^1Ar^2$ (**c**) que al ocurrir una reacción de eliminación reductiva se forma el producto deseado y por consecuencia la regeneración del catalizador.

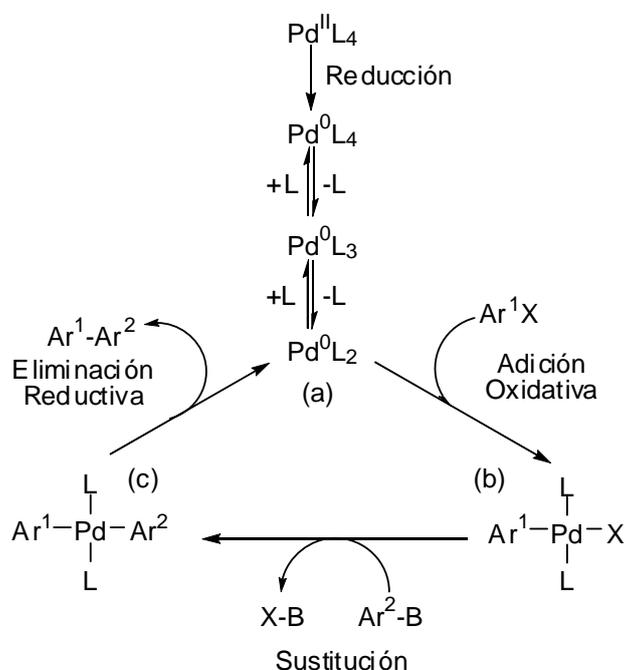


Figura 13. Ciclo catalítico para la reacción de Suzuki-Miyaura.

Dada la similitud del mecanismo de reacción que opera en este proceso con el de la reacción de Mizoroki-Heck, muchos de los precursores catalíticos empleados para esta también se han usado con éxito en esta reacción.

2.6. Otras reacciones de acoplamiento C-C

Además de las reacciones mencionadas anteriormente, existe una amplia variedad de reacciones de acoplamiento C-C mediadas por compuestos de paladio. De entre ellas destacan la reacción de Kumada (**Figura 14**), esta reacción involucra el acoplamiento de reactivos de Grignard con halocompuestos, en ausencia de base, además recientemente se ha demostrado que esta reacción también puede ser catalizada por derivados de Níquel.

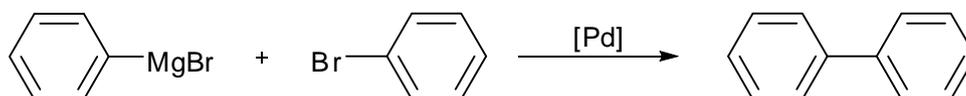


Figura 14. Reacción de Kumada

Por otro lado, la reacción de Sonogashira^[18] consiste en el acoplamiento $C_{sp}-C_{alquilo/ariilo}$ entre un halobenceno y derivados de acetileno (**Figura 15**).

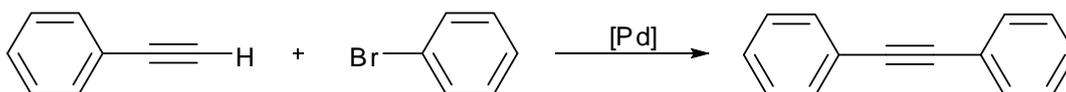


Figura 15. Reacción de Sonogashira

Una reacción similar a la de Sonogashira es el acoplamiento C-C tipo Stille aunque en este caso se emplean derivados de estaño, que dada la toxicidad de este metal, la reacción ha perdido popularidad en los últimos años (**Figura 16**).

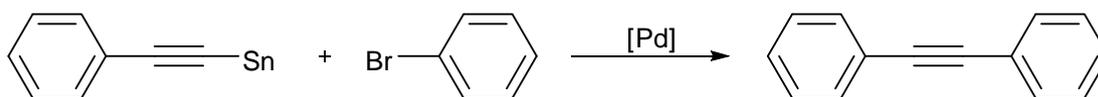


Figura 16. Reacción de Stille

2.7. 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 efectos electrónicos el sustituyente en posición *para* resalta, siendo posible cuantificar este efecto vía el parámetro de Hammett^[15].

El parámetro de Hammett (σ_x), cuantifica los efectos electrónicos en una reacción determinada a través de la determinación del efecto del grupo Z en la reactividad del grupo A (**Figura 17**). Este parámetro se determina en base a la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico.

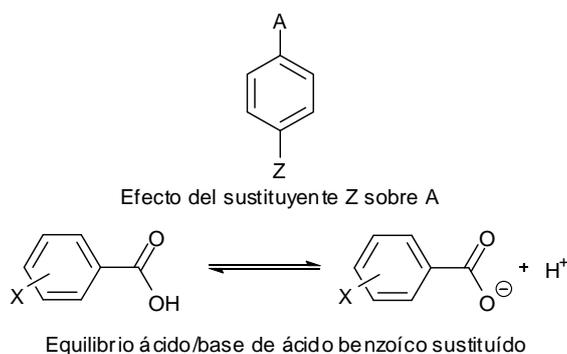


Figura 17. Determinación del parámetro de Hammett.

Estos valores de σ_x los determino 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 25⁰C y K_X es la constante correspondiente para el ácido benzoico sustituido en las posiciones *meta* o *para*^[15].

En la **Tabla 1** se muestran valores característicos del parámetro de Hammett relevante para el presente trabajo.

Tabla 1. Tabla de datos selectos del parámetro de Hammett.

Sustituyente	Valor de σ
-OCH ₃	-0.27
-CH ₃	-0.17
-H	0.0
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH ₃	0.5

3. Objetivos e Hipótesis

3.1. Objetivos

- Sintetizar y caracterizar los ligantes fosfinito tipo pinza POCOP [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (**1**) y [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPr^{*i*})₂}] (**2**).
- Sintetizar y caracterizar los complejos organometálicos tipo pinza POCOP [MCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] M = Ni (**3**), Pd (**4**), Pt (**5**) y [MCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPr^{*i*})₂})] M = Ni (**6**), Pd (**7**), Pt (**8**) a partir de los ligantes (**1**) y (**2**)
- Evaluar la actividad catalítica del complejo organometálico tipo pinza POCOP [PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] (**4**) como ejemplo representativo de las series en reacciones de acoplamiento C-C (Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura).

3.2. Hipótesis

Dada la experiencia del grupo de investigación se podrán sintetizar exitosamente tanto los ligantes fosfinito como los complejos organometálicos POCOP. Los complejos POCOP de Pd(II) presentaran una buena actividad como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento C-C.

4. Resultados.

Caracterización.

4.1. Ligante [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (1).

El ligante (1) se obtuvo como un líquido viscoso transparente, a partir de la reacción de 4-*n*-dodecilresorcinol y ClPPh₂ en presencia de Net₃ como base. Este producto es soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, diclorometano y acetona. El peso molecular del compuesto es: 646.78 g/mol con un rendimiento de 75.4 % en base al 4-*n*-dodecilresorcinol. Su síntesis se muestra a continuación (**Figura 18**) y se detalla en la parte experimental.

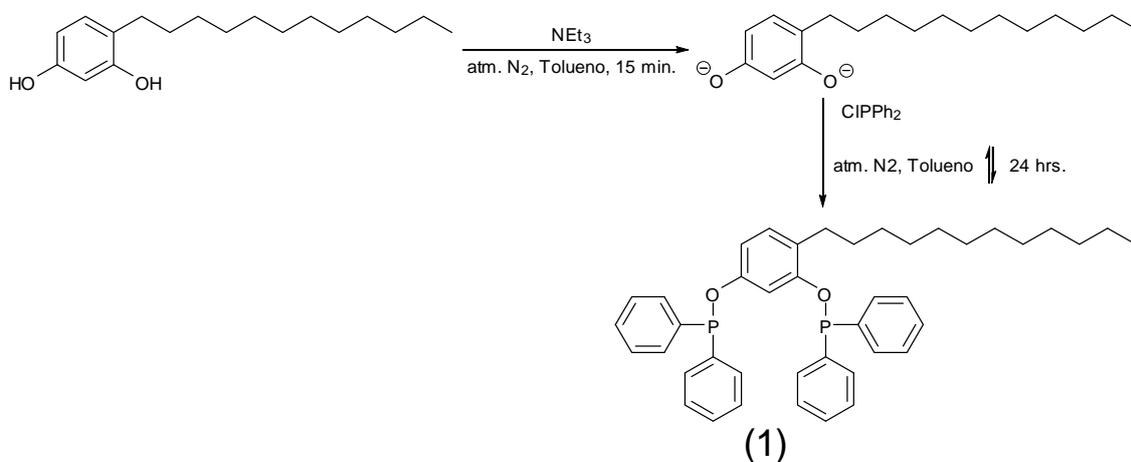


Figura 18. Síntesis del ligante fosfinito POCOP [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (1).

4.1.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H

En el espectro de RMN de ¹H de (1), (**Figura 19**) se observa una señal ancha en δ 0.85 ppm que corresponde al metilo terminal de la cadena alifática (a), en δ 1.20 ppm se

encuentra un multiplete de gran intensidad que corresponde a los metilenos de la cadena alifática (**b**), en δ 1.44 ppm se observa otra señal ancha que corresponde al metileno (**c**) que se encuentra a dos enlaces de distancia del anillo aromático. Finalmente en δ 2.50 ppm se encuentra una correspondiente al metileno (**d**) directamente unido al anillo aromático. Por otro lado, para la parte aromática del compuesto, de δ 6.60 a 6.70 ppm se observa un multiplete debido a los protones aromáticos (**e** y **f**), mientras que en δ 6.95 ppm se observa un multiplete asignado al protón *orto* (**g**) de la cadena alifática y por ultimo de δ 7.26 ppm a δ 7.72 ppm hay un multiplete debido a los protones (**h**) de los fenilos unidos al fósforo.

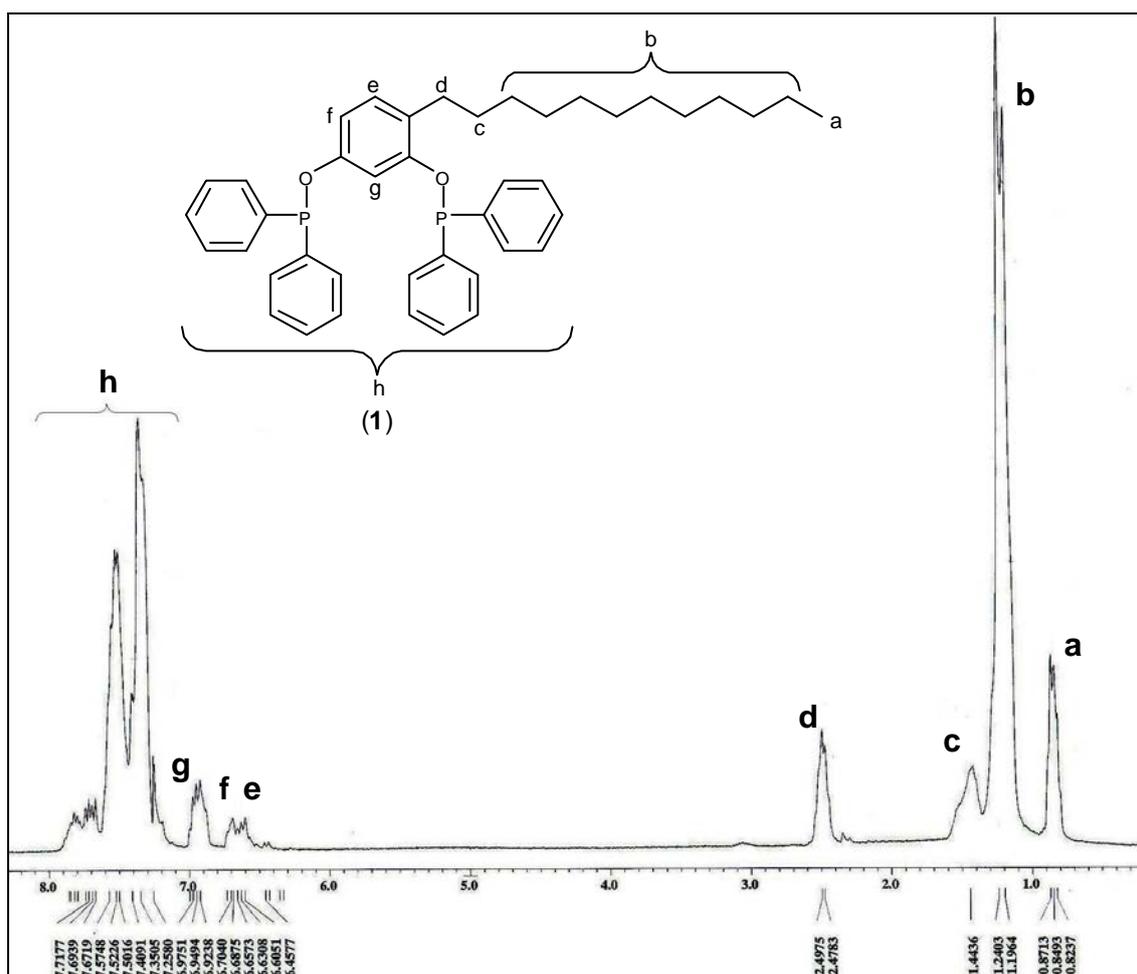


Figura 19. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del ligante (**1**).

4.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ de (**1**), (**Figura 20**) se observa una señal en δ 14.21 ppm que corresponde al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, en δ 22.77 ppm la señal corresponde al metileno (**b**) vecino al metilo terminal, de δ 29.45 a 30.68 ppm se encuentran múltiples señales debidas a los metilenos (**c**) de la cadena alifática, mientras que en δ 32.01 ppm se observa una señal debida al metilo (**d**) enlazado directamente al anillo aromático. Para la parte aromática del compuesto, se observa en δ 108.75 ppm la señal correspondiente al carbono (**e**), y en δ 112.38 ppm se encuentra la señal del carbono (**f**), mientras que para el carbono (**g**) la señal se observa en δ 130.75 ppm. Por último de δ 128.45 a 130.75 ppm se encuentran múltiples señales originadas por los carbonos (**h**) de los fenilos de los sustituyentes fosfina.

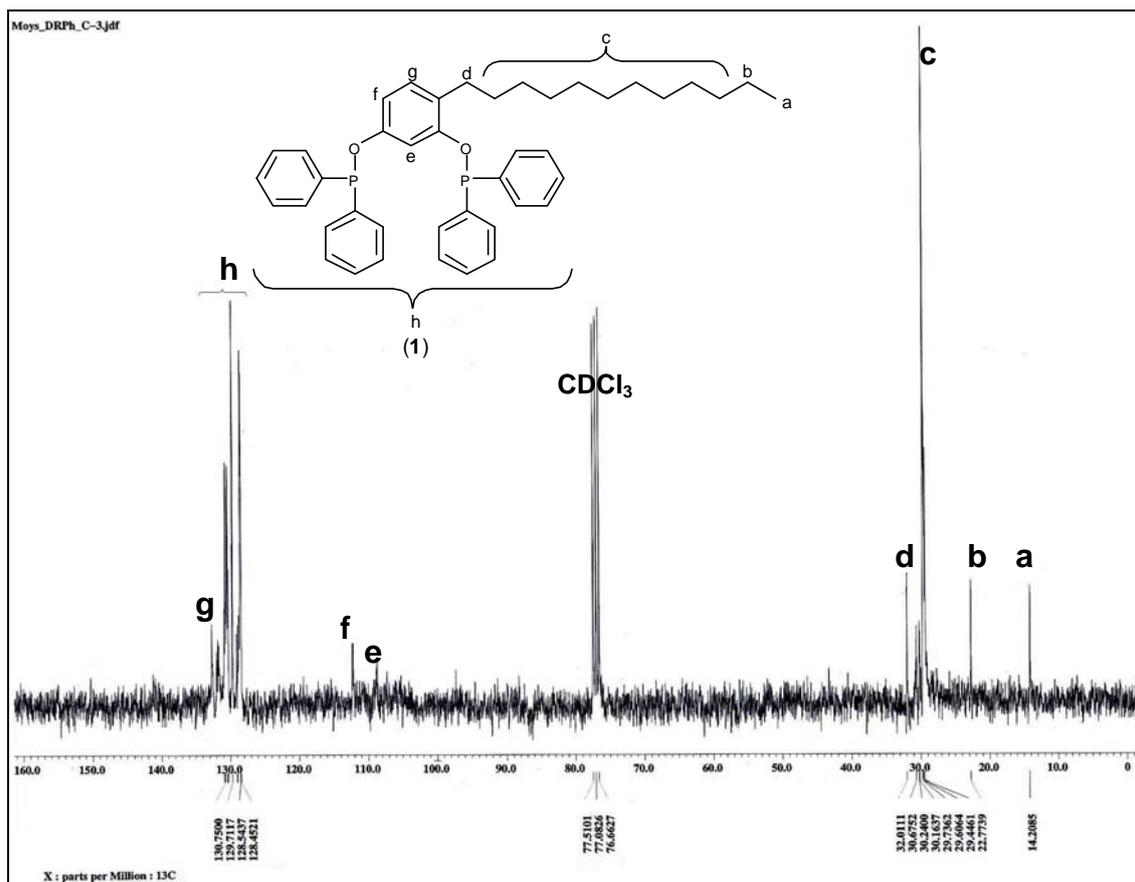


Figura 20. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del ligante (1).

4.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ de (1), (**Figura 21**) se observan dos señales debido a la presencia de dos fósforos no equivalentes magnéticamente. La señal en δ 110.35 ppm corresponde al fósforo (a) unido al oxígeno en posición *para* a la cadena alifática y en δ 111.28 ppm la señal corresponde al fósforo (b) unido al oxígeno situado en la posición *orto* a la cadena alifática, que es la causa de que esta señal se desplace a campo ligeramente mas bajo.

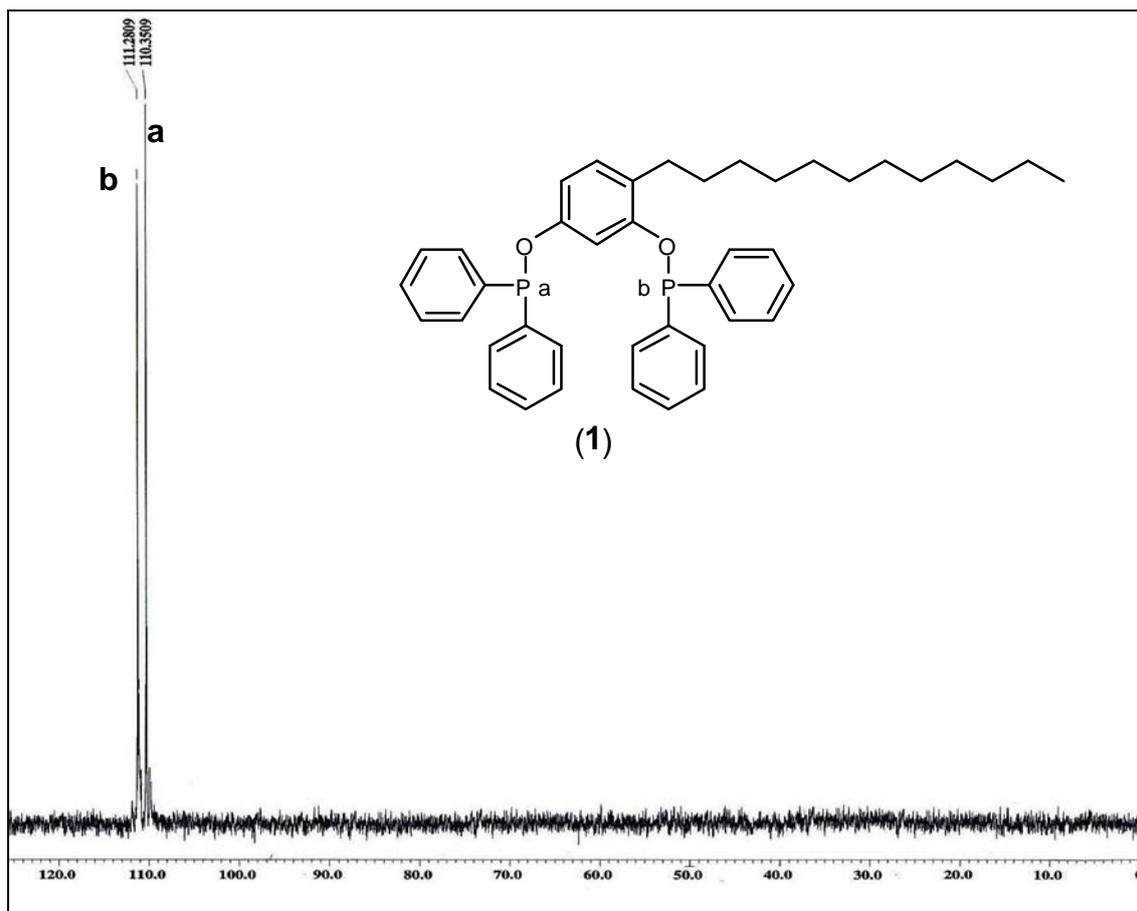


Figura 21. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz ; del ligante (1).

4.2. Ligante $[4\text{-}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\}]$ (2).

De la misma forma, el ligante (2) resulto ser un líquido viscoso transparente, es soluble en disolventes orgánicos comunes como lo son el tolueno, diclorometano y acetona. El peso molecular del compuesto es: 510.71 g/mol con un rendimiento de 82.6% en base al 4-*n*-dodecilresorcinol. Su síntesis se muestra a continuación (**Figura 22**) y las cantidades utilizadas se encuentran en la parte experimental.

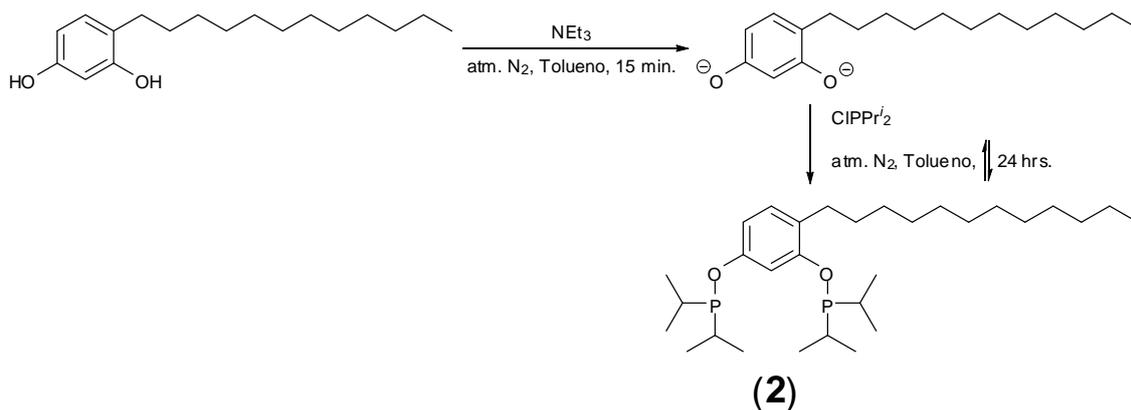


Figura 22. Síntesis del ligante fosfinito POCOP [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPr^{*i*})₂}] (**2**).

4.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H

En el espectro de RMN de ¹H de (**2**), (**Figura 23**) se observa una señal ancha en δ 0.87 ppm que corresponde al metilo Terminal (**a**) de la cadena alifática, entre δ 1.05 y 1.17 ppm se encuentra un multiplete ancho de gran intensidad que corresponde a los metilos (**b**) de los isopropilos, la señal en δ 1.25 ppm corresponde a los metilenos (**c**) de la cadena alifática, mientras que en δ 1.52 ppm se encuentra un multiplete ancho correspondiente al metileno (**d**) unido a dos enlaces de distancia al anillo aromático. Adicionalmente entre δ 1.84 y 1.91 ppm se observa un multiplete ancho debido a los protones (**e**) de los carbonos unidos al P y en δ 2.50 ppm se observa un triplete que corresponde a los protones (**f**) del carbono unido al anillo aromático. En la región correspondiente a protones aromáticos se encuentra una señal en δ 6.60 ppm que corresponde al protón (**g**) *orto* a los dos [OPPr^{*i*}]₂, mientras que en δ 6.92 ppm se observa una señal que corresponde al protón (**h**) *meta* a la cadena alifática. Finalmente en δ 7.09 ppm hay una señal que corresponde al protón (**i**) *orto* a la cadena alifática.

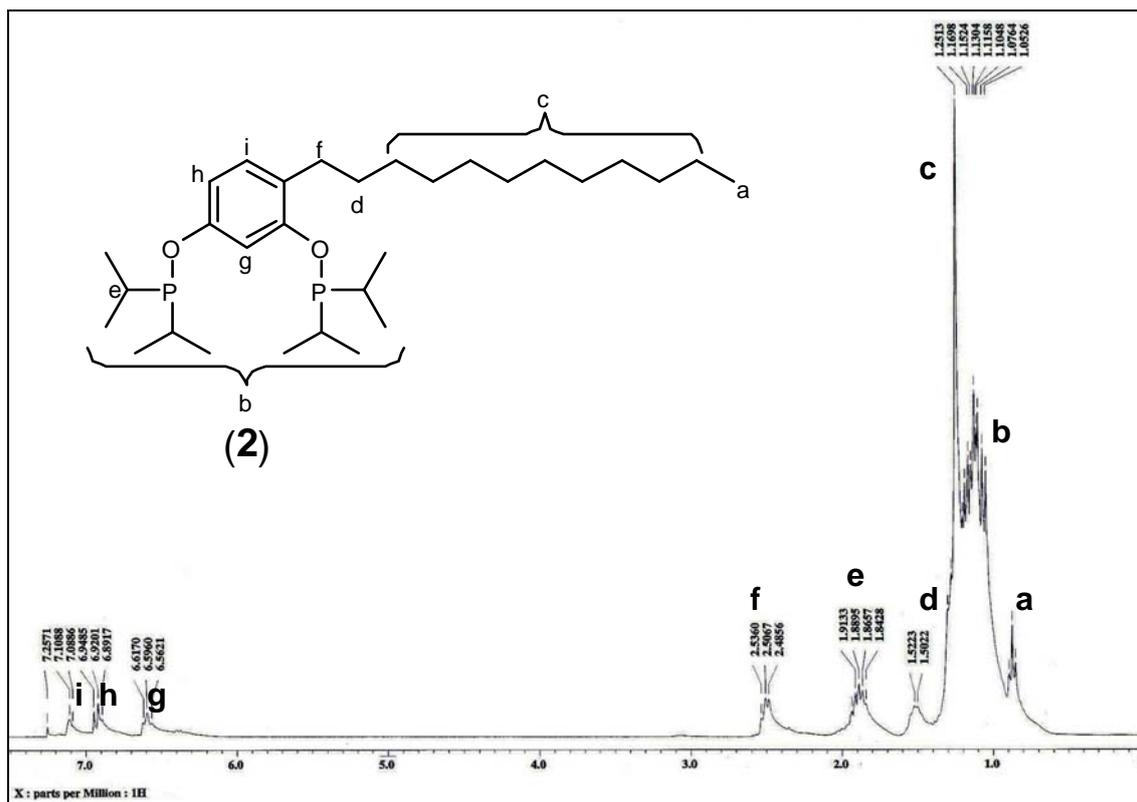


Figura 23. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del ligante (2).

4.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro RMN del ligante (2) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, (**Figura 24**) se observa una señal en δ 14.22 ppm que corresponde al metilo (**a**) terminal de la cadena alifática, entre δ 16.09 y 17.99 ppm se observan señales anchas que corresponden a los metilos (**b**) de los isopropilos, mientras que en δ 22.79 ppm se encuentra la señal correspondiente al metileno (**c**) unido al metilo terminal de la cadena alifática. Además en δ 28.29 ppm están las señales que corresponden a los carbonos (**d**) de los isopropilos, por otro lado, entre δ 29.46 y 29.99 ppm se presenta la señal debida a los metilenos (**e**) de la cadena alifática y en δ 32.02 ppm la señal correspondiente al metileno (**f**) unido directamente al anillo aromático. Con respecto a los carbonos de los anillos aromáticos en δ 107.17 ppm se observa el carbono (**g**), en δ 110.71 ppm la señal correspondiente al carbono (**h**) y en

δ 125.56 ppm la señal que muy probablemente corresponde al carbono (**i**) unido a la cadena alifática, finalmente la señal en δ 120.19 ppm fue asignada al carbono señalado como (**j**).

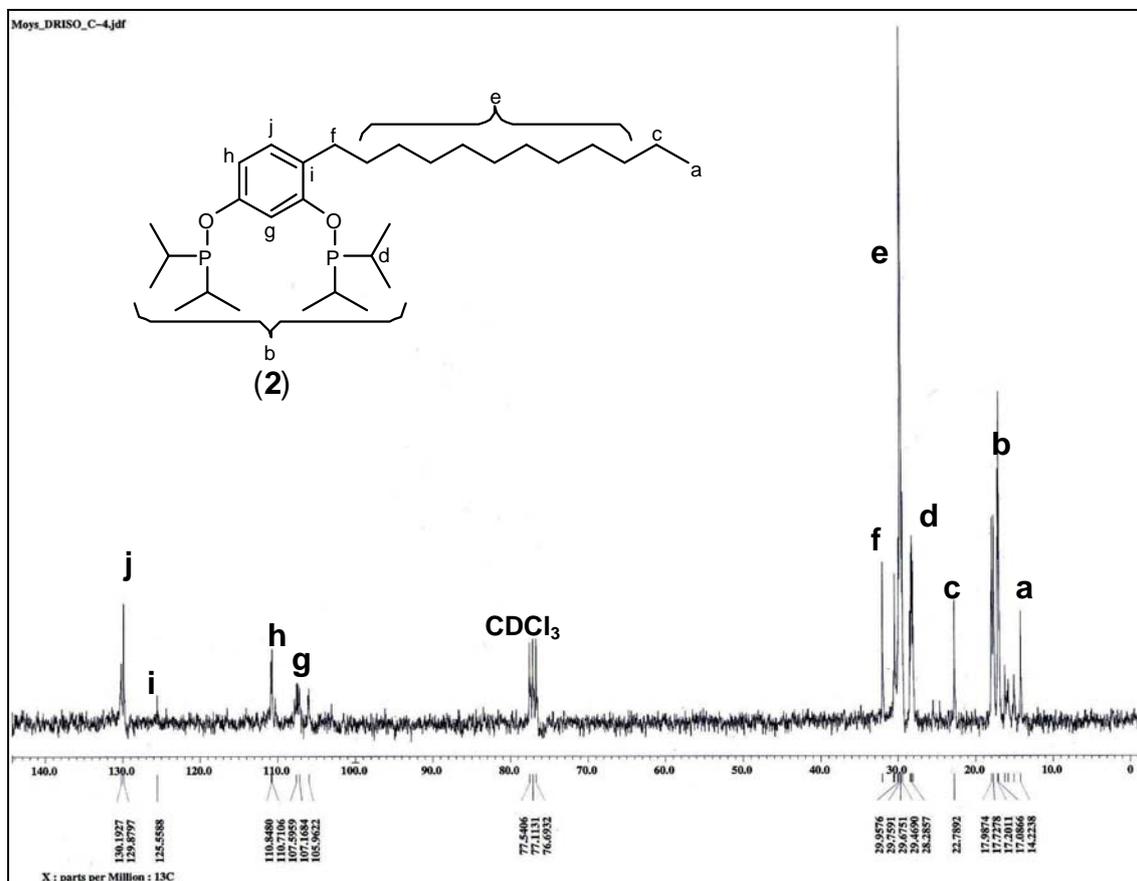


Figura 24. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del ligante (**2**).

4.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ del complejo (**2**), (**Figura 25**) se observan dos señales, debido a que los fósforos no son magnéticamente equivalentes por la influencia de la cadena alifática. La señal en δ 142.38 ppm corresponde al fósforo (**a**) unido al oxígeno en posición *para* a la cadena alifática, mientras que la señal en δ 149.42 ppm corresponde al fósforo (**b**) unido al oxígeno situado en la posición *orto* a la cadena alifática.

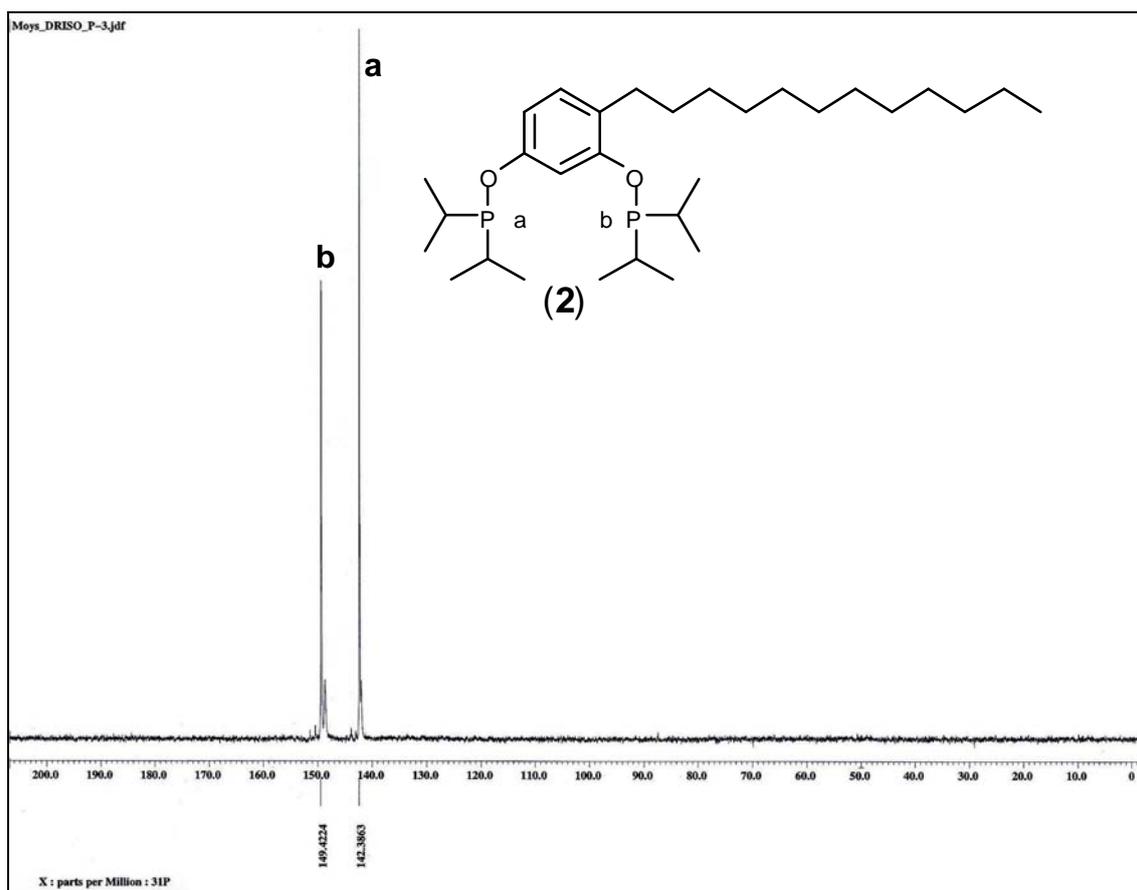


Figura 25. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del ligante (2).

Cabe señalar que debido a la alta sensibilidad de los ligantes al oxígeno y la humedad, no se pudieron obtener los correspondientes espectros de masas, ni el de infrarrojo.

4.3. Complejo $[\text{NiCl}_2(3\text{-}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_4\{2,6\text{-}(\text{OPh}_2)_2\})]$ (3).

El complejo (3) se obtuvo como un líquido viscoso transparente de color ámbar, esta especie es soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, diclorometano y acetona. El peso molecular del compuesto es: 739.92 g/mol con un rendimiento de 83.1 % en base a $[4\text{-}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-}(\text{OPh}_2)_2\}]$ (1). Su síntesis se muestra de

manera esquemática en la **Figura 26** y las cantidades usadas se presentan en la parte experimental de este trabajo.

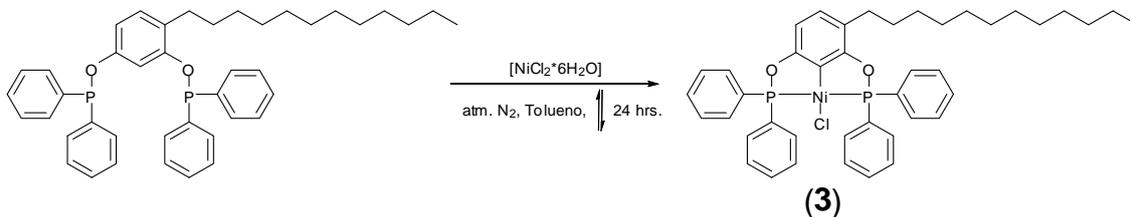


Figura 26. Síntesis del complejo fosfinito POCOP $[\text{NiCl}(\text{3}-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPh}_2)_2\})]$ (**3**).

4.3.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H de (**3**), (**Figura 27**) se observa un triplete en δ 0.87 ppm que corresponde al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, en δ 1.24 ppm se encuentra un multiplete de gran intensidad que corresponde a los metilenos (**b**) de la cadena alifática. Además, en δ 1.57 ppm se encuentra un multiplete que corresponde al metileno (**c**) a dos enlaces de distancia del anillo aromático, en δ 2.35 ppm se localiza un multiplete correspondiente al metileno (**d**) unido al anillo aromático. En la zona de los aromáticos, en δ 6.66 ppm se observa un multiplete debido al protón aromático (**e**) en posición *meta* respecto al Ni y en δ 6.95 ppm hay un multiplete ocasionado por el protón (**f**) *orto* a la cadena alifática, estos dos últimos se ven opacados por la gran cantidad de señales debidas a los protones (**g**) localizados entre δ 7.41 ppm y δ 7.77 ppm asignables a los protones de los grupos PPh_2 .

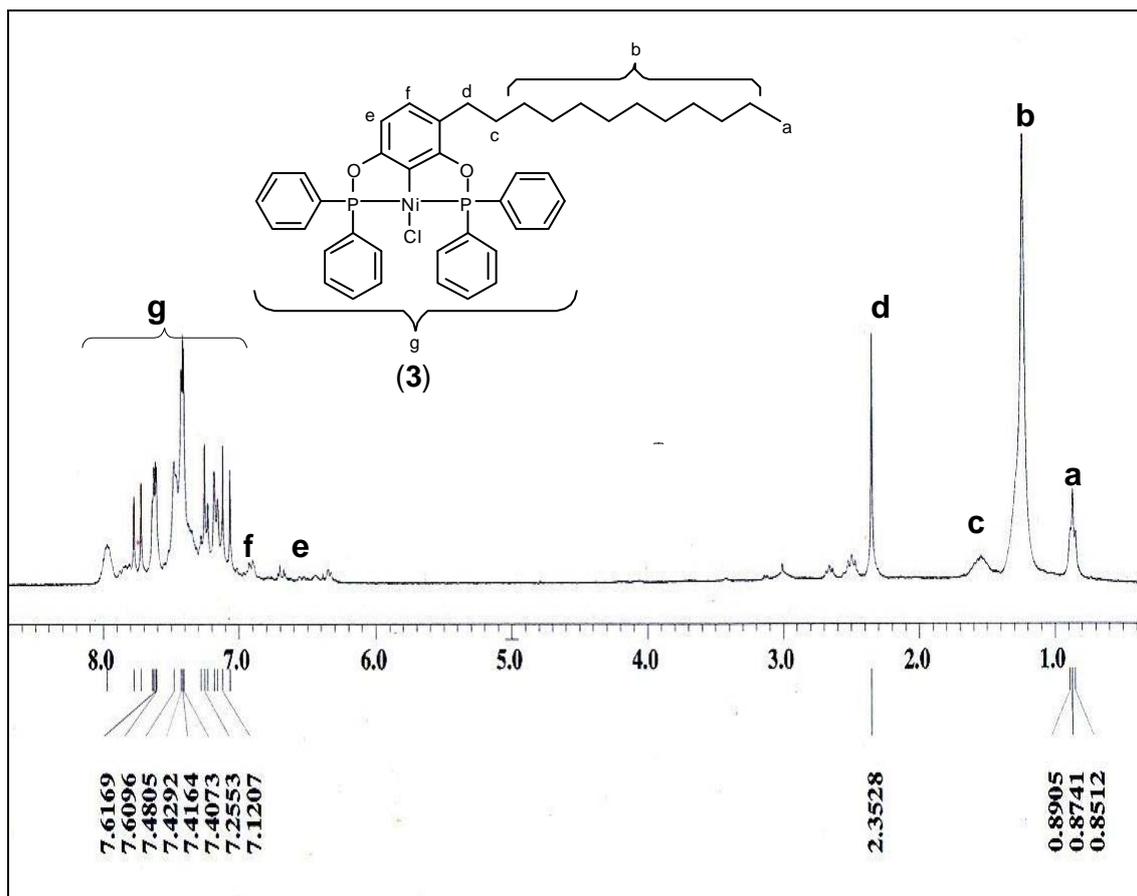


Figura 27. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del complejo (3).

4.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (3), (**Figura 28**) la señal en δ 14.22 ppm corresponde al metileno (a) que se encuentra al final de la cadena alifática, en δ 22.79 ppm se observa una señal correspondiente al metileno (b) vecino al metilo terminal, entre δ 29.45 y 29.78 ppm se encuentran varias señales debidas al resto de los metilenos (c) de la cadena alifática. Para finalizar con la zona alifática en δ 32.01 ppm se encuentra una señal correspondiente al metileno (d) unido al anillo aromático. En la zona de aromáticos se observan varias señales entre δ 128.45 y 130.75 ppm originadas

por los carbonos aromáticos (**e**) de los grupos PPh_2 . Resaltando en este espectro que no se observan señales debidas a los protones del resorcinol.

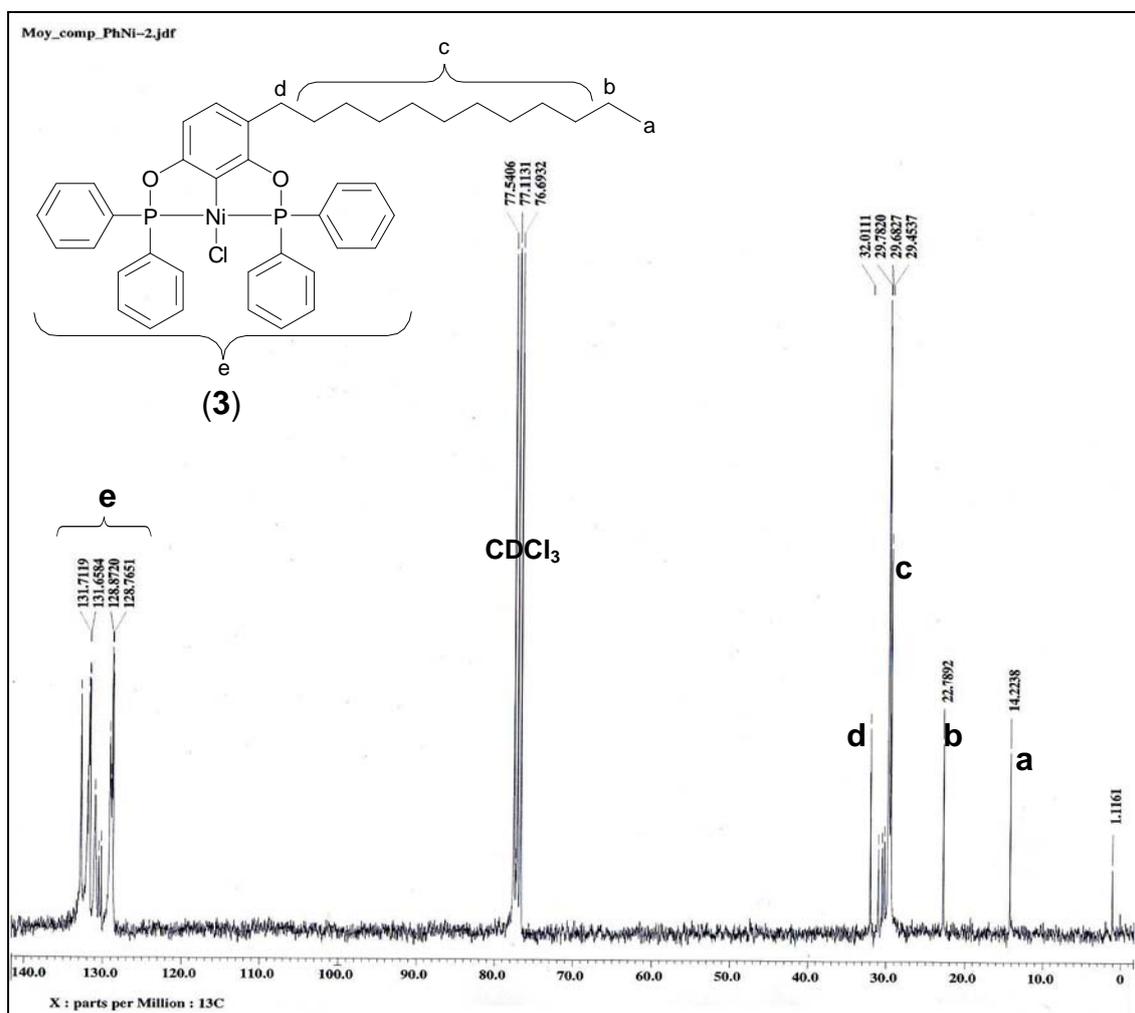


Figura 28. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del complejo (**3**).

4.3.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ para el complejo (**3**), (**Figura 29**) pueden notarse cuatro señales en δ 138.76 y δ 142.67 y en δ 143.18 y δ 147.08 ppm correspondientes a los fósforos (**a**) y (**b**) respectivamente.

Este tipo de espectro pertenece a un sistema AB de acoplamiento fuerte a dos enlaces de distancia, el cual origina espectros complejos donde $\Delta\nu_{A,B} \approx J_{A,B}$, por tal motivo se generan las señales que aquí aparecen, donde ${}^2J_{PaPb}$ y ${}^2J_{PbPa}$ tienen un valor de 474.88 Hz. Esto sucede al introducir el metal, ya que este sirve como una especie de puente electrónico y recorta la distancia entre fósforos de seis enlaces de distancia a solo dos, causando el efecto ya mencionado. El espectro completo puede verse en el **Apéndice I**.

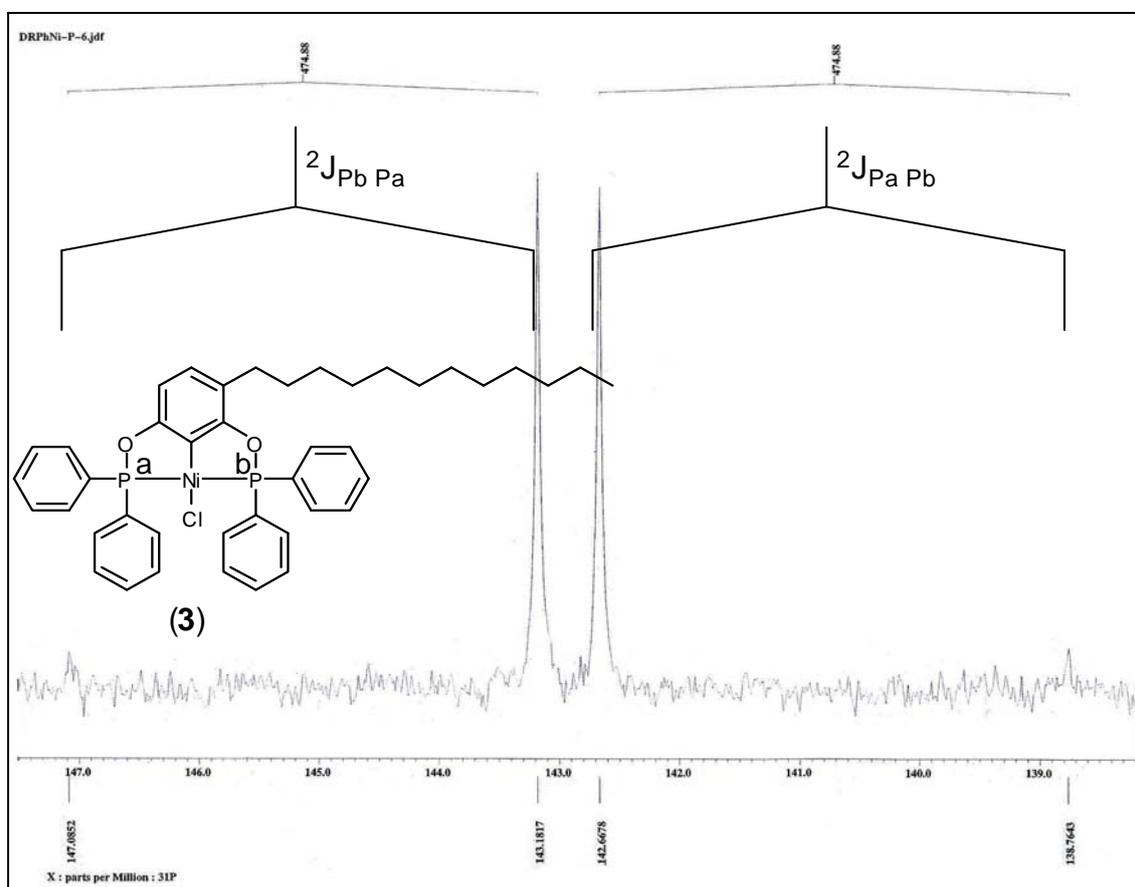


Figura 29. Espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz; del complejo (3).

4.3.4. Espectrometría de Masas

En este espectro se observan los picos correspondientes tanto el peso molecular (ión molecular) como fragmentos característicos del complejo **(3)**, (**Figura 30**).

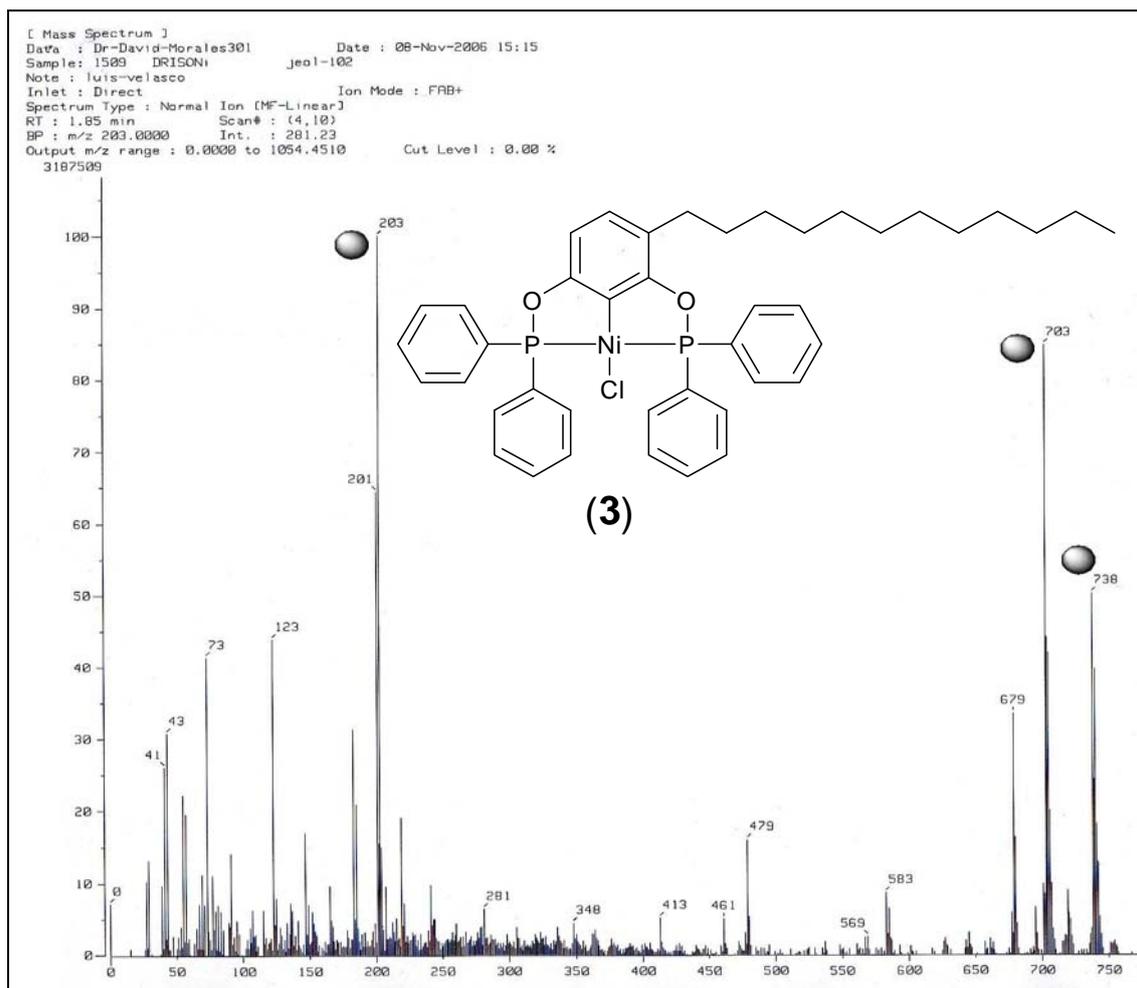
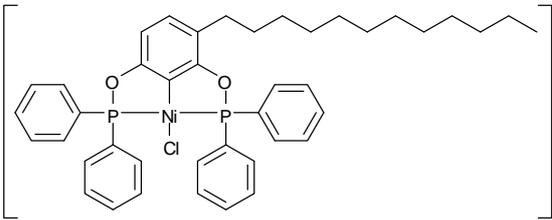
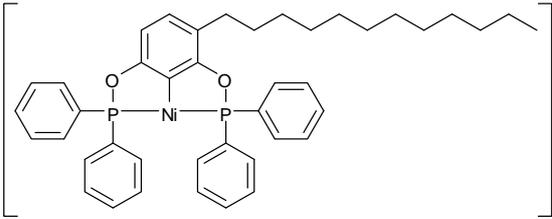
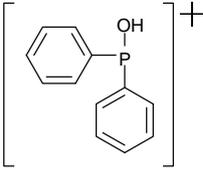


Figura 30. Espectro de masas del complejo **(3)**. Obtenido por la técnica de FAB⁺.

Tabla 2. Fragmentos característicos del complejo (3).

Fragmento identificado	Relación masa/carga (m/z)
	738
	703
	203

4.4. Complejo [PdCl(3-(n -C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] (4).

El complejo (4) se obtuvo como un líquido viscoso transparente de color ámbar, este complejo es soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, diclorometano y acetona. Su peso molecular es: 787.64 g/mol y se obtuvo con rendimiento de 79.7 % en base a [4-(n -C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (1). Su síntesis se muestra en la **Figura 31** y las cantidades utilizadas se detallan en la parte experimental.

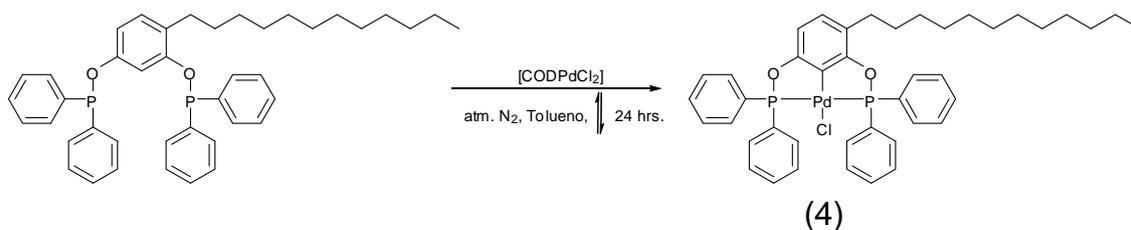


Figura 31. Síntesis del complejo fosfinito POCOP [PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] (4).

4.4.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H

En el espectro de RMN de ¹H del complejo (4), (**Figura 32**) se observa una señal en δ 0.86 ppm corresponde al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, en δ 1.23 ppm un multiplete de gran intensidad asignado a los metilenos (**b**) de la cadena alifática, mientras que en δ 1.59 ppm se observa un multiplete que corresponde al metileno (**c**) a dos enlaces de distancia del anillo aromático y en δ 2.66 ppm un triplete debido al metileno (**d**) unido al anillo aromático. En la región típica para protones aromáticos se observa entre δ 6.67 y 6.70 ppm un doblete debido al protón (**e**) en posición *meta* con respecto a la cadena alifática, y entre δ 6.89 y 6.92 ppm se encuentra un doblete ocasionado por el protón (**f**) *orto* a la cadena alifática. Por ultimo entre δ 7.48 ppm y δ 7.98 ppm se observan dos multipletes correspondientes a los protones aromáticos de los grupos fosfino PPh₂.

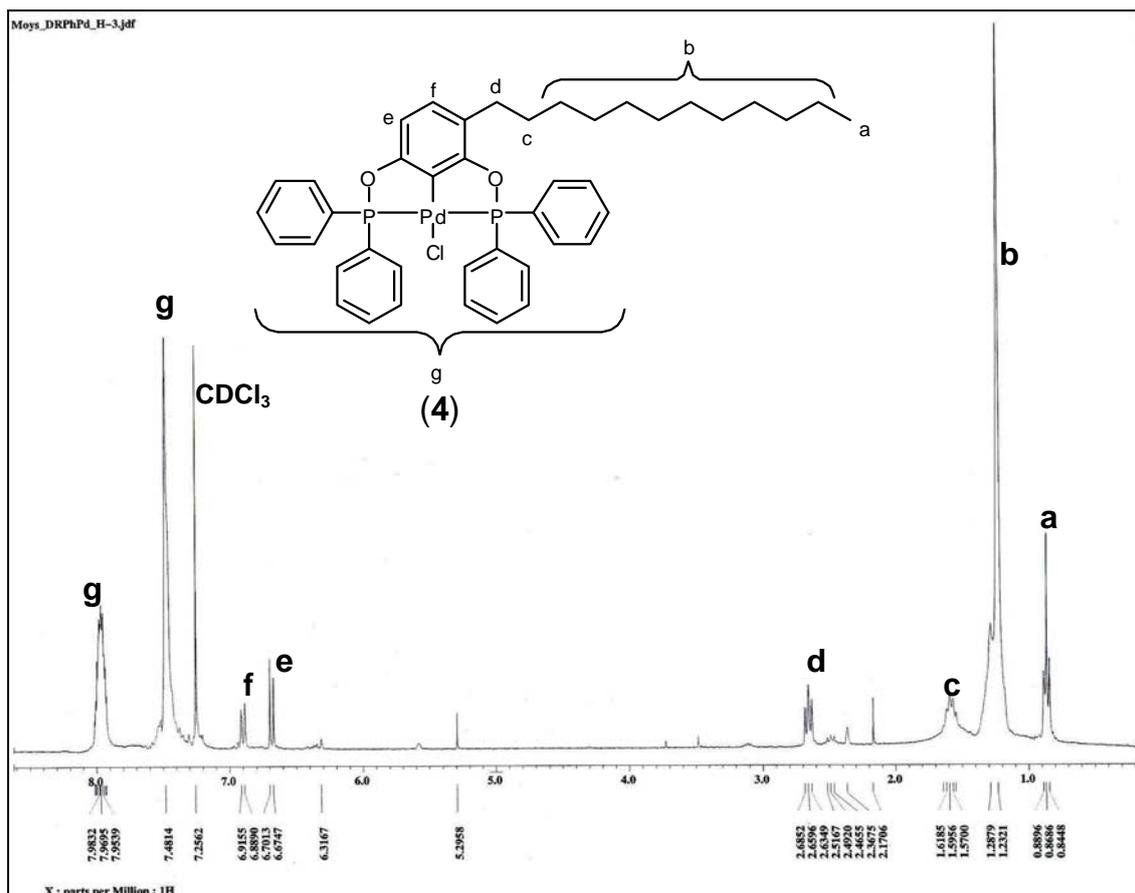


Figura 32. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del complejo (4).

4.4.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de (4), (**Figura 33**) se observa una señal en δ 14.22 ppm que corresponde al metilo terminal (a) de la cadena alifática, el singulete en δ 22.79 ppm corresponde al metileno (b) vecino al metilo terminal (a), entre δ 29.45 y 29.74 ppm se encuentra un grupo de señales debidas los metilenos (c) de la cadena alifática, mientras que la señal en δ 32.03 ppm es asignada al metileno (d) unido directamente al anillo aromático. En la zona de aromáticos se encuentra una señal en δ 107.23 ppm asignable al carbono (e) *meta* a la cadena alifática y la señal en δ 129.36

ppm corresponde al carbono (**f**) restante señalado como, finalmente entre δ 131.63 y 132.00 ppm se encuentran señales correspondientes a los carbonos (**g**) los grupos PPh_2 .

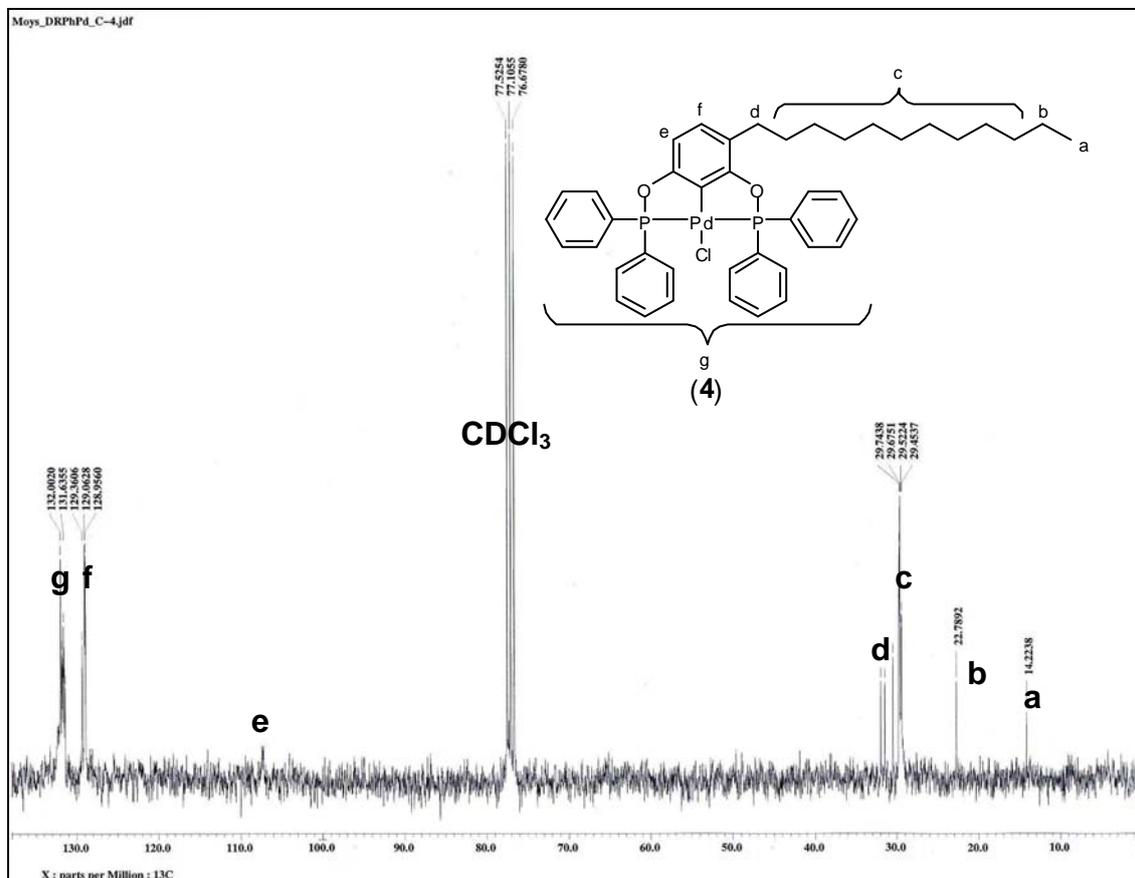


Figura 33. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del complejo (**4**).

4.4.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P

En el espectro RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ del compuesto (**4**), (**Figura 34**) se observan dos pares de señales en δ 138.75 y 142.65 y δ 143.17 y 147.09 ppm debidas al fósforo (**a**) y (**b**) respectivamente. Este espectro es similar al obtenido para el compuesto análogo con Ni (**3**) y por lo tanto, también presenta acoplamiento fuerte a dos enlaces de distancia en un sistema AB, donde $\Delta\nu_{A,B} \approx J_{A,B}$ con valores de $^2J_{\text{Pa-Pb}}$ y $^2J_{\text{Pb-Pa}}$ idénticos a su análogo con Ni de 474.88 Hz. El espectro completo puede verse en el **Apéndice II**.

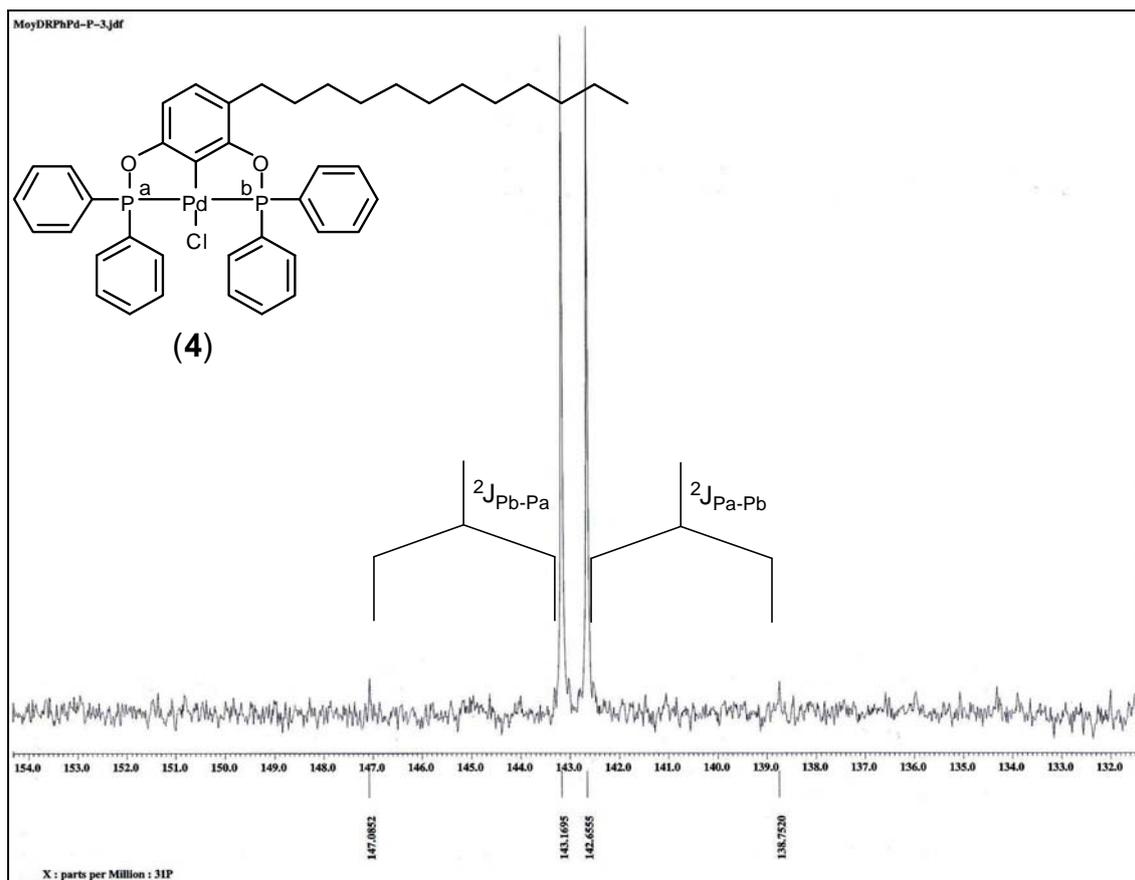


Figura 34. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del complejo (4).

4.4.4. Espectrometría de Masas

El espectro para este compuesto muestra picos con relación m/z correspondientes al ión molecular y algunos fragmentos característicos del complejo (4), (**Figura 35**).

[Mass Spectrum]
Data : Dr-David-Morales271 Date : 30-Jan-2007 19:57
Sample: 185 DRPhPd jeol-102
Note : Luis-Velasco
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 2.16 min Scan# : (3,14)
BP : m/z 751.0000 Int. : 250.70
Output m/z range : 0.0000 to 1559.4955 Cut Level : 0.00 %
2712332

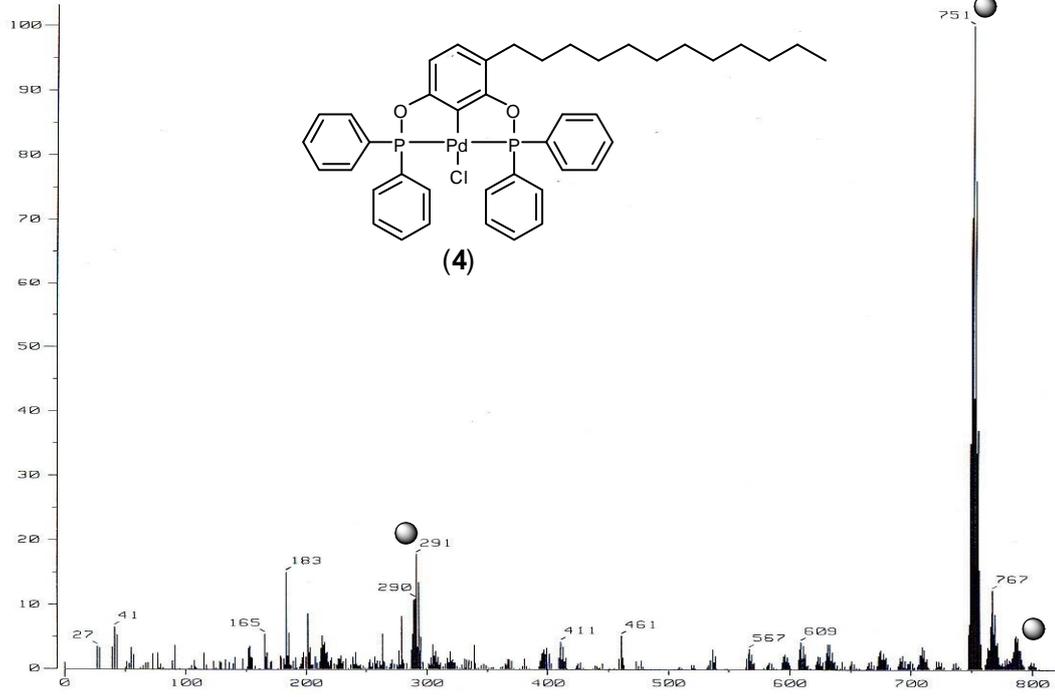
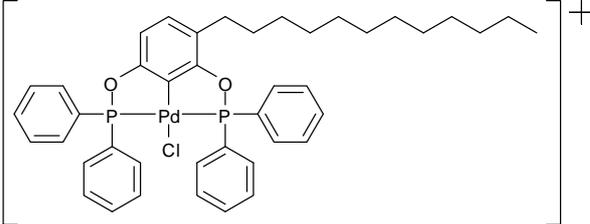
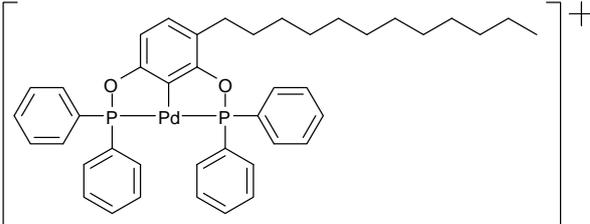
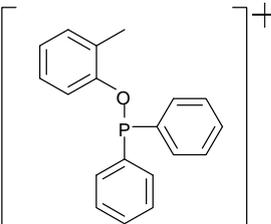


Tabla 3. Fragmentos característicos del complejo (4).

Fragmento identificado	Relación masa/carga (m/z)
	787
	751
	291

4.5. Complejo [PtCl(3-(n -C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] (5).

El complejo (5) se obtuvo como un líquido viscoso transparente, este es soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, diclorometano y acetona. El peso molecular del compuesto es: 876.30 g/mol con un rendimiento de 74.5 % en base a [4-(n -C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (1). El esquema de síntesis se muestra en la **Figura 36** y las cantidades de reactivos empleados se detallan en la parte experimental.

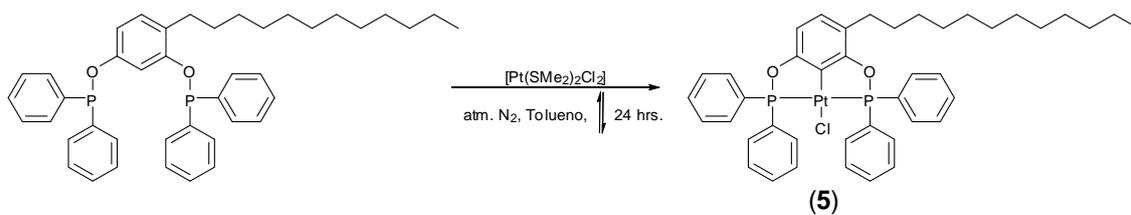


Figura 36. Síntesis del complejo fosfinito POCOP [PtCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPh₂)₂})] (**5**).

4.5.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H

En el espectro de RMN ¹H de (**5**), (**Figura 37**). En la región correspondiente a protones alifáticos se puede observar un triplete en δ 0.88 ppm correspondiente al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, un multiplete de gran intensidad que corresponde a los metilenos (**b**) de la cadena alifática se encuentra en δ 1.24 ppm, en δ 1.61 ppm se observa un multiplete asignado al metileno (**c**) a dos enlaces de distancia del anillo aromático, mientras que el triplete en δ 2.71 ppm correspondiente al metileno (**d**) unido al anillo aromático. Para la parte aromática del compuesto se encontró que entre δ 6.68 y 6.71 ppm se observa un doblete debido al protón (**e**) en posición *meta* a la cadena alifática, en δ 6.88 ppm un doblete ocasionado por el protón (**f**) *orto* a la cadena alifática y finalmente varias señales múltiples debido a los protones aromáticos (**g**) de los grupos PPh₂ entre δ 7.16 ppm a δ 8.00 ppm.

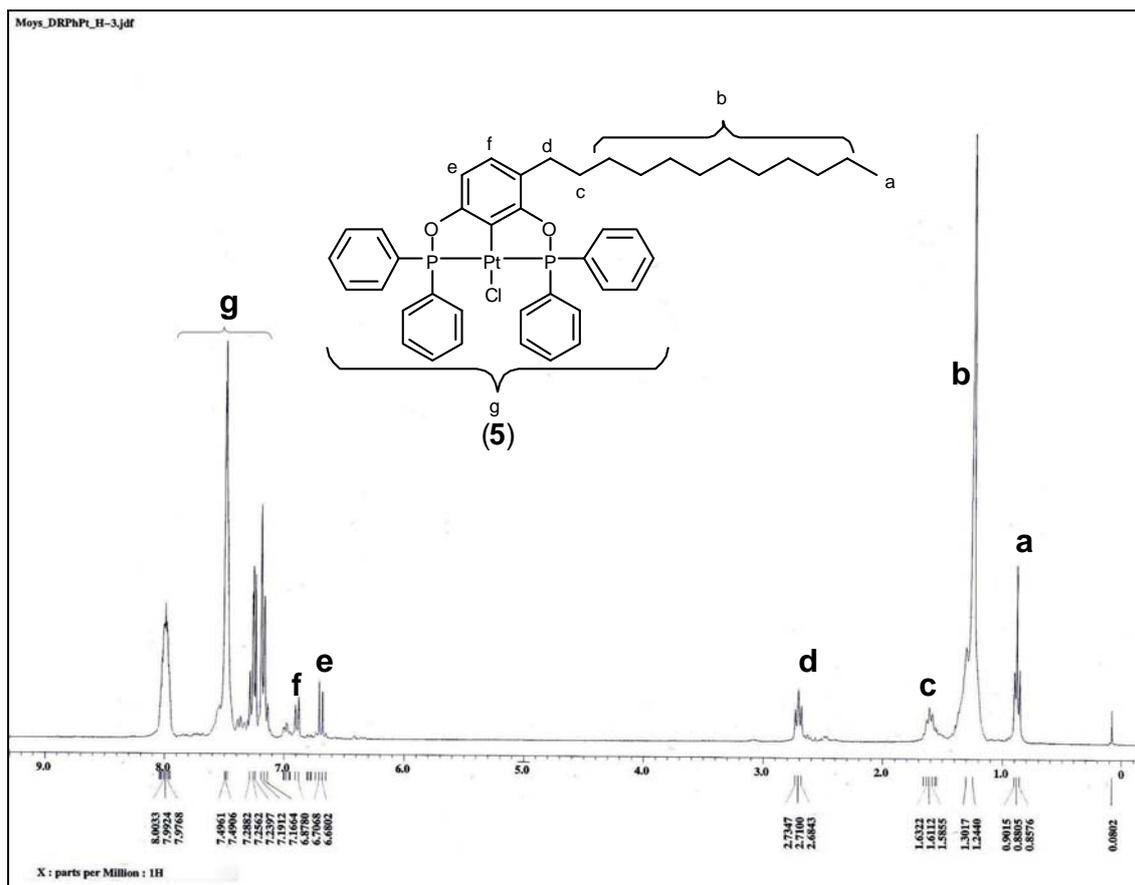


Figura 37. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del complejo (5).

4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$

El análisis del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ del complejo (5), (Figura 38) muestra señales para la parte alifática en δ 14.24 ppm correspondiente al metilo terminal (a) de la cadena alifática, en δ 22.79 ppm asignable al metileno (b) vecino al metilo terminal (a), entre δ 29.46 y 29.80 ppm varias señales debidas a los metilenos (c), mientras que la señal correspondiente al metileno (d) unido directamente al anillo aromático se encuentra en δ 32.05 ppm. En la zona típica de aromáticos se observa una señal en δ 122.82 ppm debida al carbono (e), la señal correspondiente al carbono

marcado como **(f)** se encuentra en δ 129.14 ppm y por último señales entre δ 128.33 y 132.05 ppm son asignadas a los carbonos **(g)** de los grupos PPh_2 .

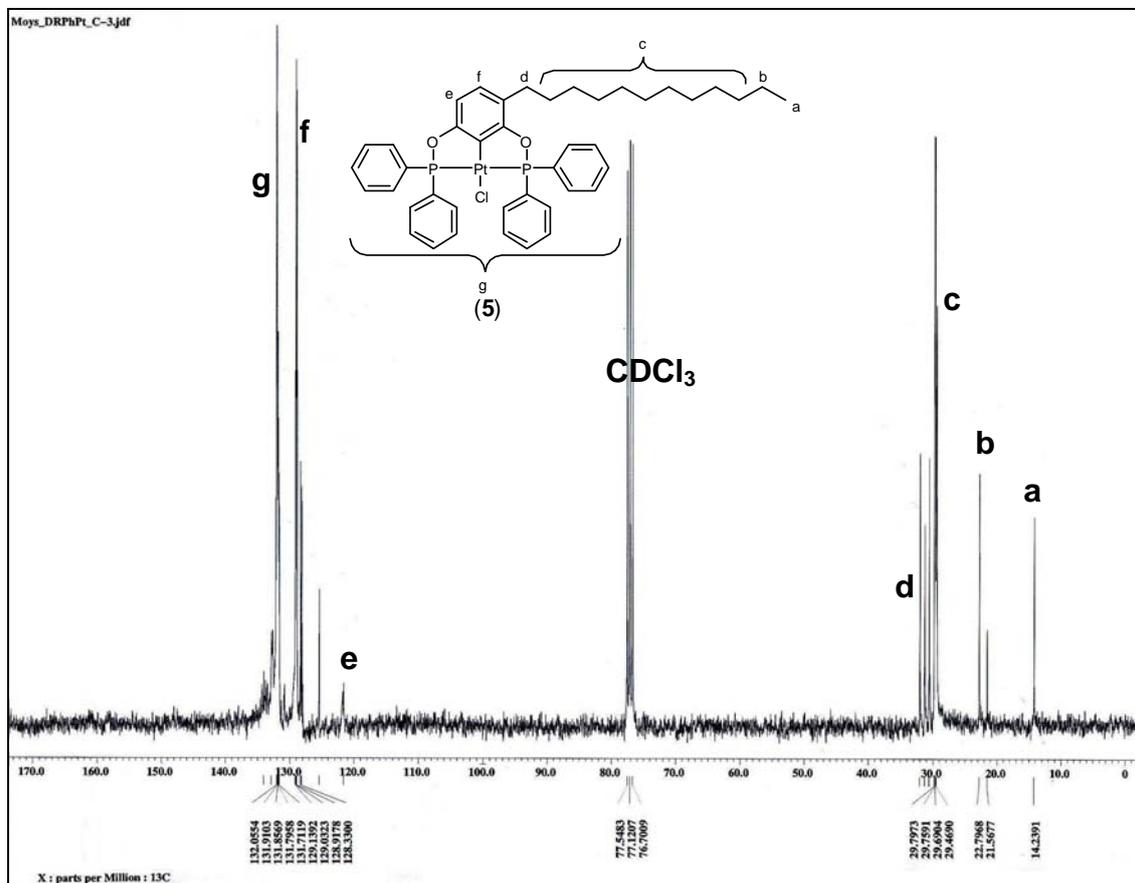


Figura 38. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del complejo (5).

4.5.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ del complejo (5), (**Figura 39**) se observan señales en δ 138.75 y 142.65 correspondientes al fósforo **(a)** y en δ 143.17 y 147.09 ppm correspondientes al fósforo **(b)**, donde las constantes de acoplamiento $^2J_{\text{Pa-Pb}}$ y $^2J_{\text{Pb-Pa}}$ tienen un valor de 473.39 Hz. Además se observan señales en δ 119.67 y 120.28 y en δ 146.08 y 146.67 ppm ocasionadas por el acoplamiento P-Pt. Los valores de las

constantes de acoplamiento $^1J_{Pa-Pt}$ y $^1J_{Pb-Pt}$ son de 1610 Hz. El espectro completo puede verse en el **Apéndice III**.

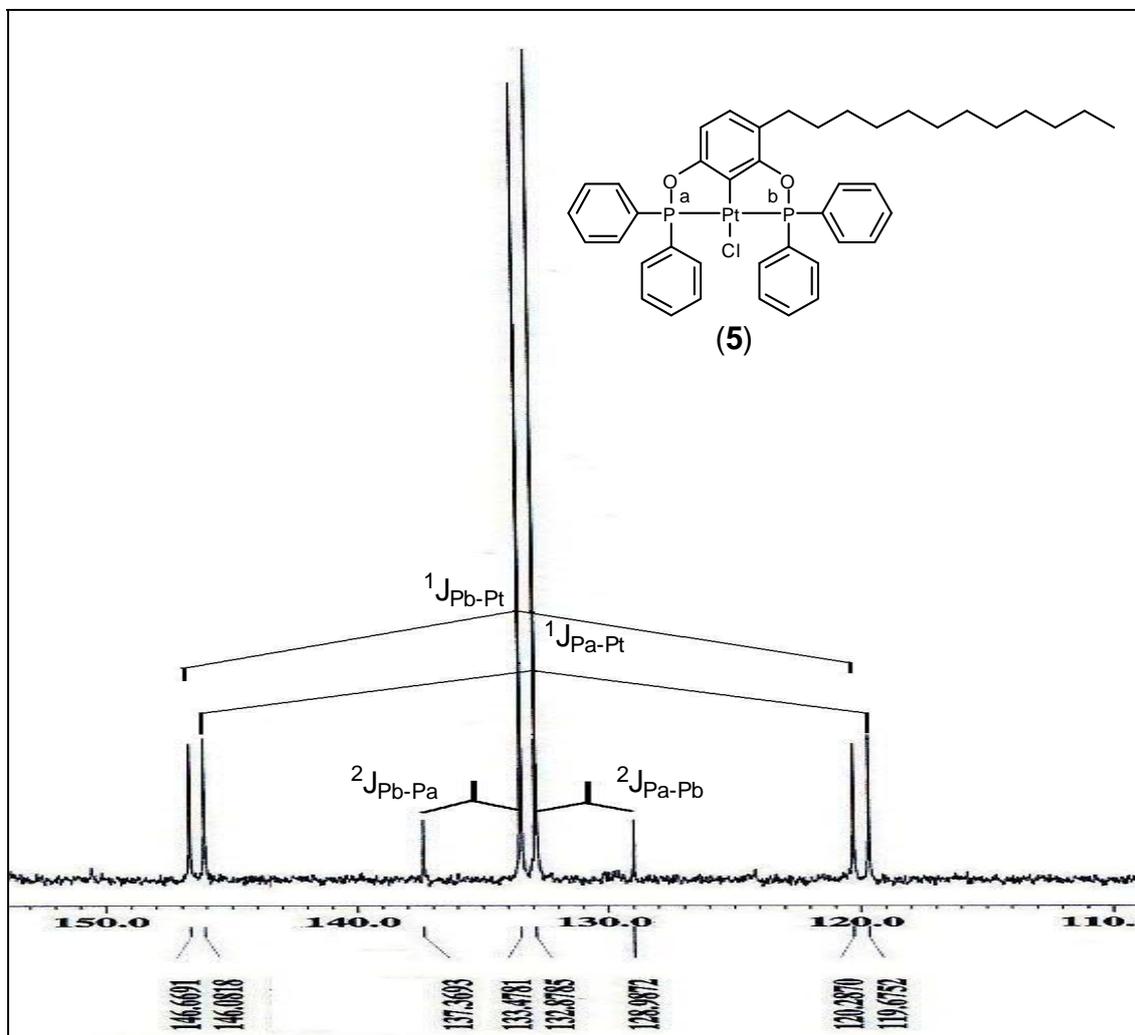


Figura 39. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz; del complejo (5).

4.5.4. Espectrometría de Masas

En el siguiente espectro (**Figura 40**) correspondiente al complejo (5) se observan señales con relación m/z correspondientes al ión molecular y algunos fragmentos característicos del complejo.

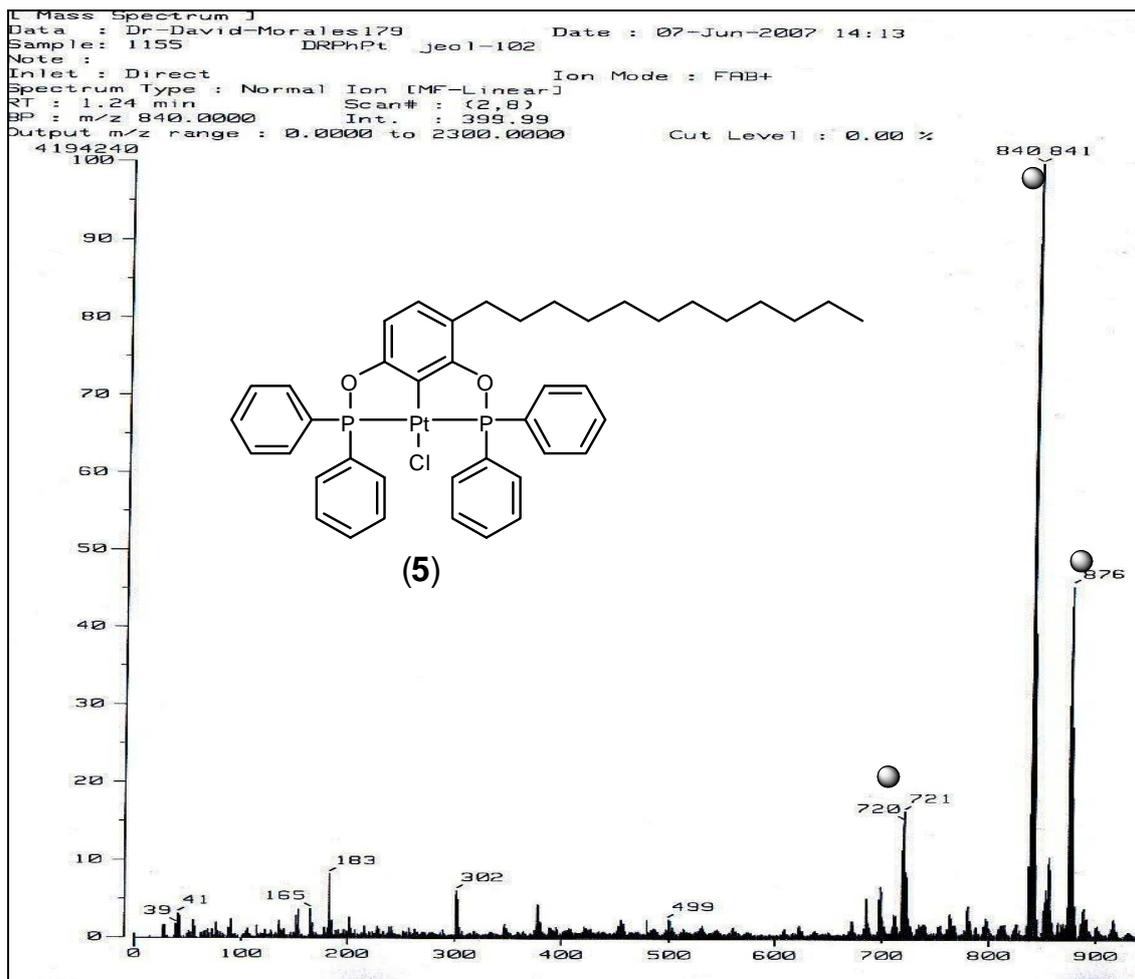
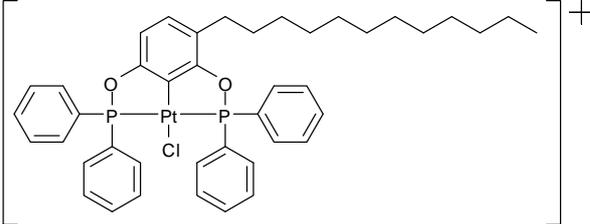
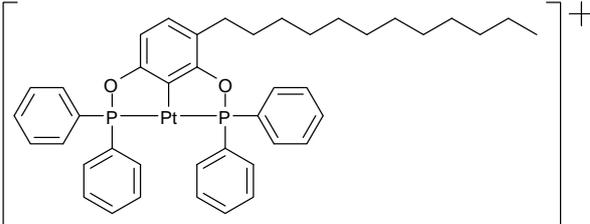
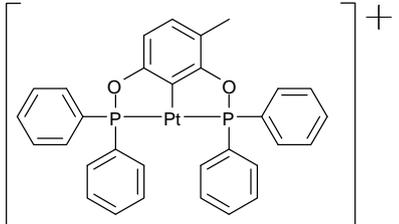


Tabla 4. Fragmentos característicos del complejo (5).

Fragmento identificado	Relación masa/carga (m/z)
	876
	841
	721

4.6. Complejo $[\text{NiCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-(OPPr}^i_2)_2\})]$ (6).

El complejo (6) se obtuvo como un líquido viscoso color ámbar, este producto es muy soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, cloroformo, diclorometano y acetona. El peso molecular es de 603.85 g/mol y su rendimiento fue del 91.4 % en base a $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ (2). Su síntesis se muestra a continuación en el siguiente esquema (**Figura 41**) y las cantidades de reactivos utilizadas se encuentran en la parte experimental.

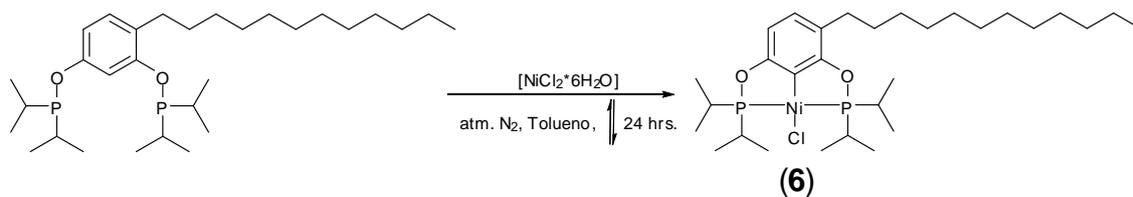


Figura 41. Síntesis del complejo fosfinito POCOP $[\text{NiCl}(3\text{-}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\})]$ **(6)**.

4.6.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H del complejo **(6)**, (**Figura 42**) el triplete en δ 0.86 ppm es asignado al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, el multiplete con mayor intensidad de δ 1.21 a 1.27 ppm es provocado por los metilenos (**b**) de la cadena alifática y traslapándose de δ 1.18 a 1.41 ppm se observa un multiplete correspondiente a los metilos (**c**) de los isopropilos, en δ 1.51 ppm un multiplete es asignable al metileno (**d**) unido a dos enlaces de distancia al anillo aromático, mientras que entre δ 1.98 y 2.02 ppm aparecen las señales de los protones del carbono (**e**) de los isopropilos, existe en δ 2.48 ppm un triplete correspondiente a los protones (**f**) del carbono unido al anillo aromático. Para la zona aromática de la molécula en estudio se observa en δ 6.41 ppm una señal que corresponde al protón (**g**) *meta* a la cadena alifática, por último en δ 6.87 ppm se observa al protón (**h**) *orto* a la cadena alifática.

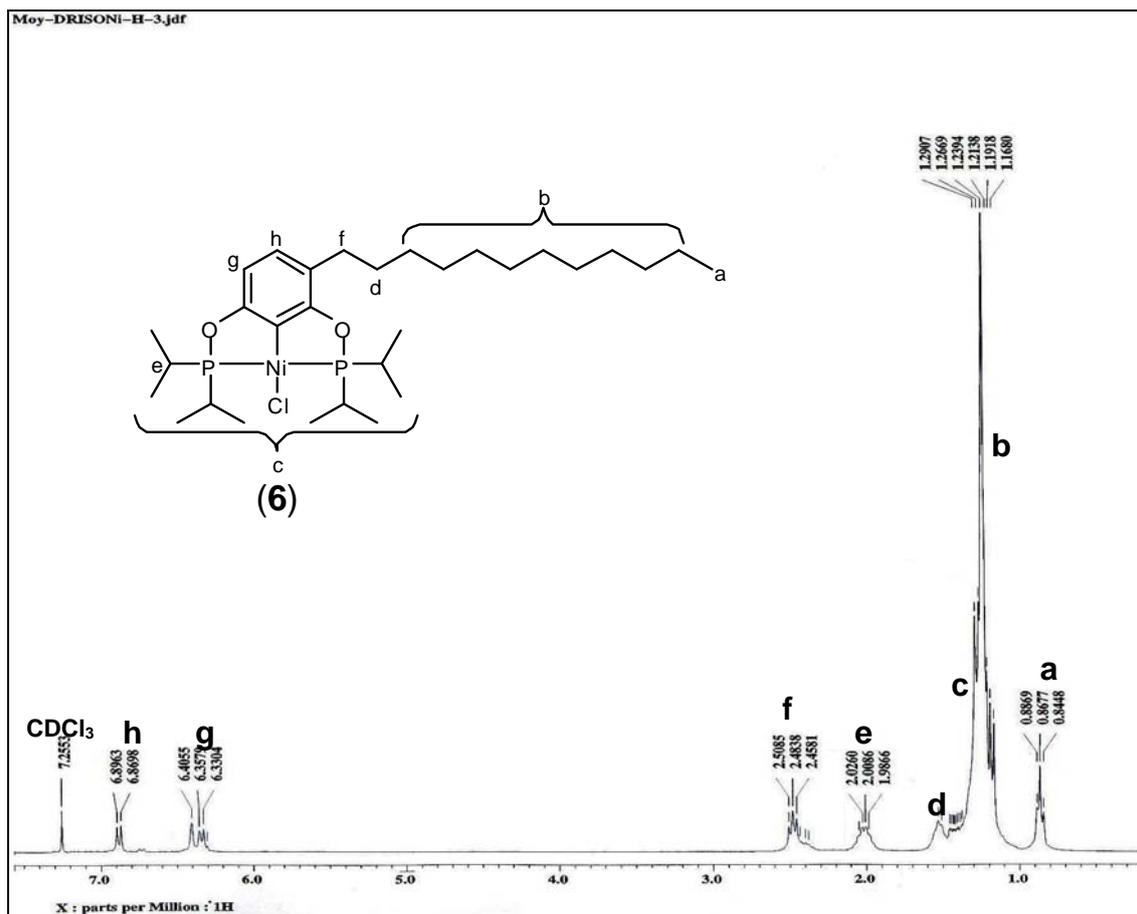


Figura 42. Espectro de RMN ¹H en CDCl₃ a 25 °C, 300 MHz; del complejo (6).

4.6.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C{H¹}

Así mismo en el espectro de RMM de ¹³C{H¹} de compuesto (6), (Figura 43) se asigna la señal en δ 14.22 ppm al metilo terminal (a) de la cadena alifática, de δ 15.04 a 16.21 ppm las señales corresponden a los metilos (b) de los isopropilos, mientras el metileno (c) unido al metilo terminal (a) de la cadena alifática se encuentra en δ 22.78 ppm, de δ 29.47 a 30.25 ppm aparecen las señales que correspondientes a los metilenos (d) de la cadena alifática, la señal observada en δ 32.02 ppm es asignada al metileno (e) unido directamente a la cadena alifática. En la zona típica aromática del compuesto se observa en δ 103.02 ppm la señal correspondiente al carbono (f), en δ 106.96 ppm la

señal corresponde al carbono (g), en δ 120.06 ppm aparece el carbono cuaternario (h) unido a la cadena alifática, en δ 130.31 ppm la señal es asignada al carbono (i). Además de observan señales en δ 155.10 ppm y en δ 155.43 ppm asignables a los carbonos restantes (j) y (k).

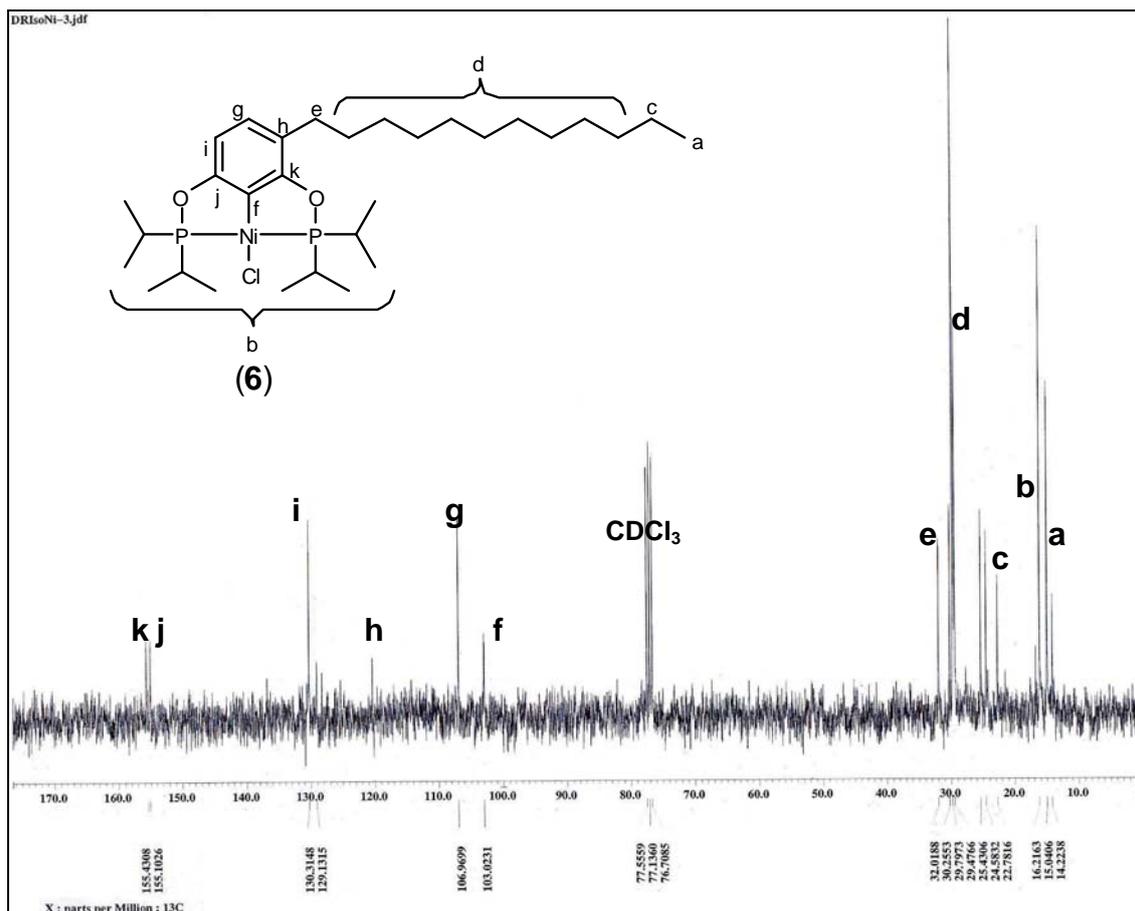


Figura 43. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del complejo (6).

4.6.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ de (6), (Figura 44) se observan cuatro señales debido a que los fósforos no son magnéticamente equivalentes debido a la cadena alifática y utilizando al níquel como puente electrónico, reducen la distancia entre fósforos de seis

enlaces de distancia a solo dos, provocando que estos se acoplen. Las señales en δ 180.79 y 183.46 ppm corresponde al fósforo (a), en δ 184.21 y 186.88 ppm las señales se asignan al fósforo (b). Los valores de las constantes son para ${}^2J_{\text{Pa-Pb}}$ y ${}^2J_{\text{Pb-Pa}}$ de 324.53 Hz. El espectro completo puede verse en el **Apéndice IV**.

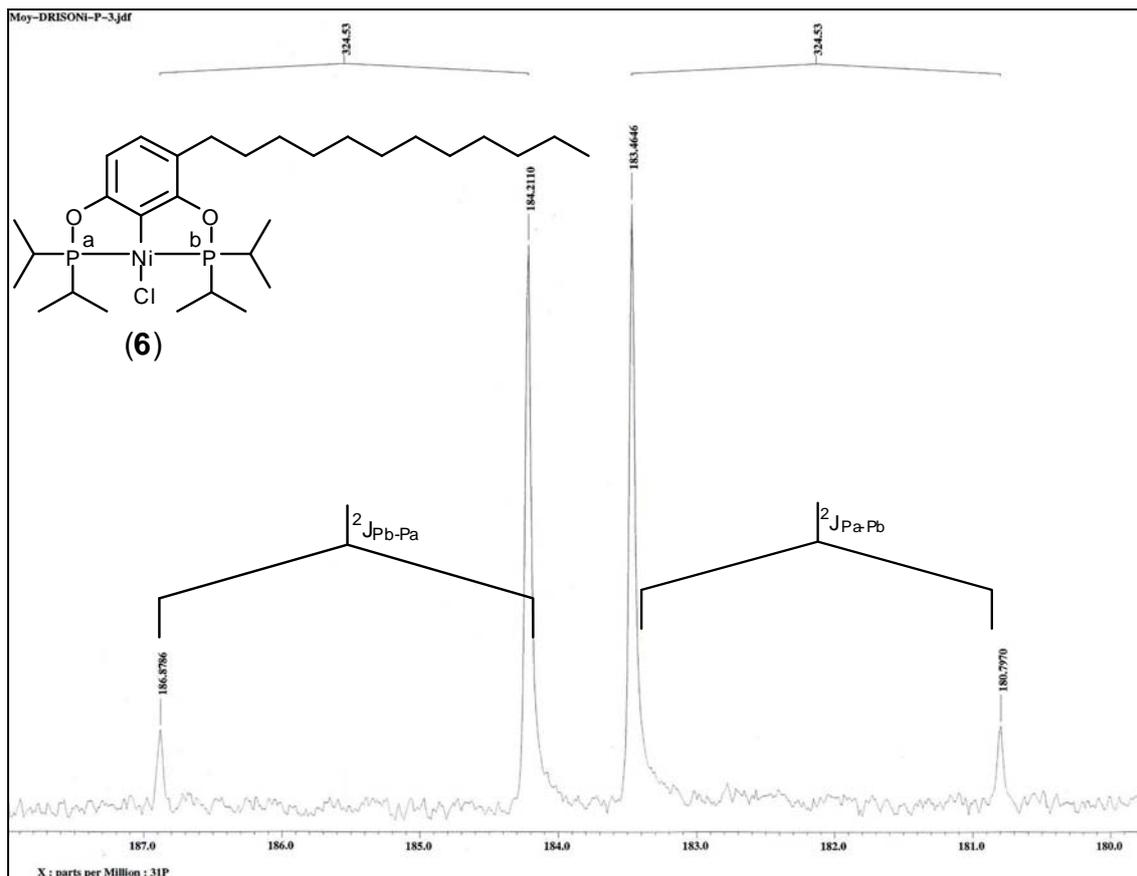
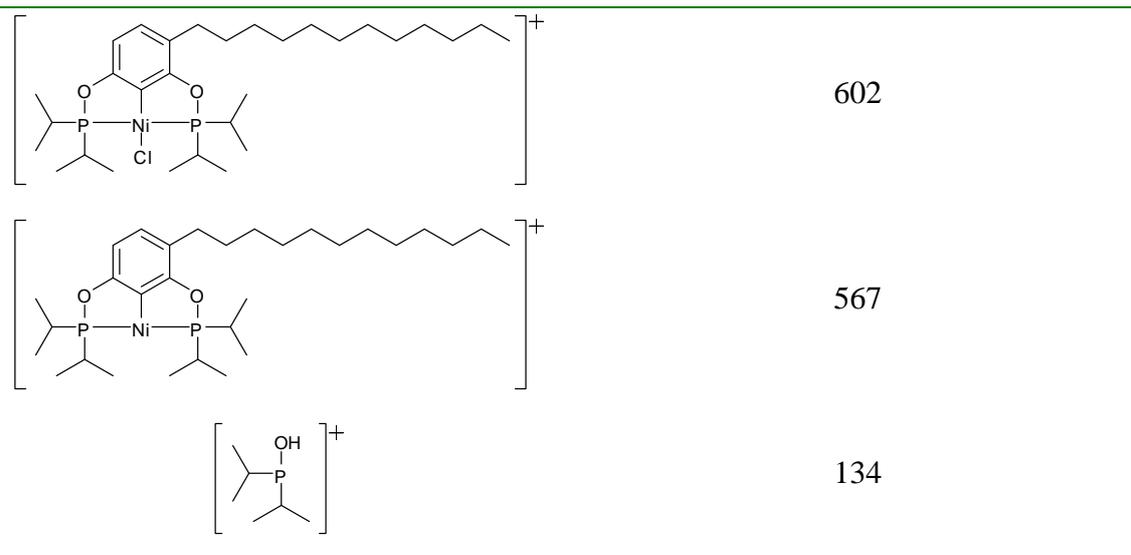
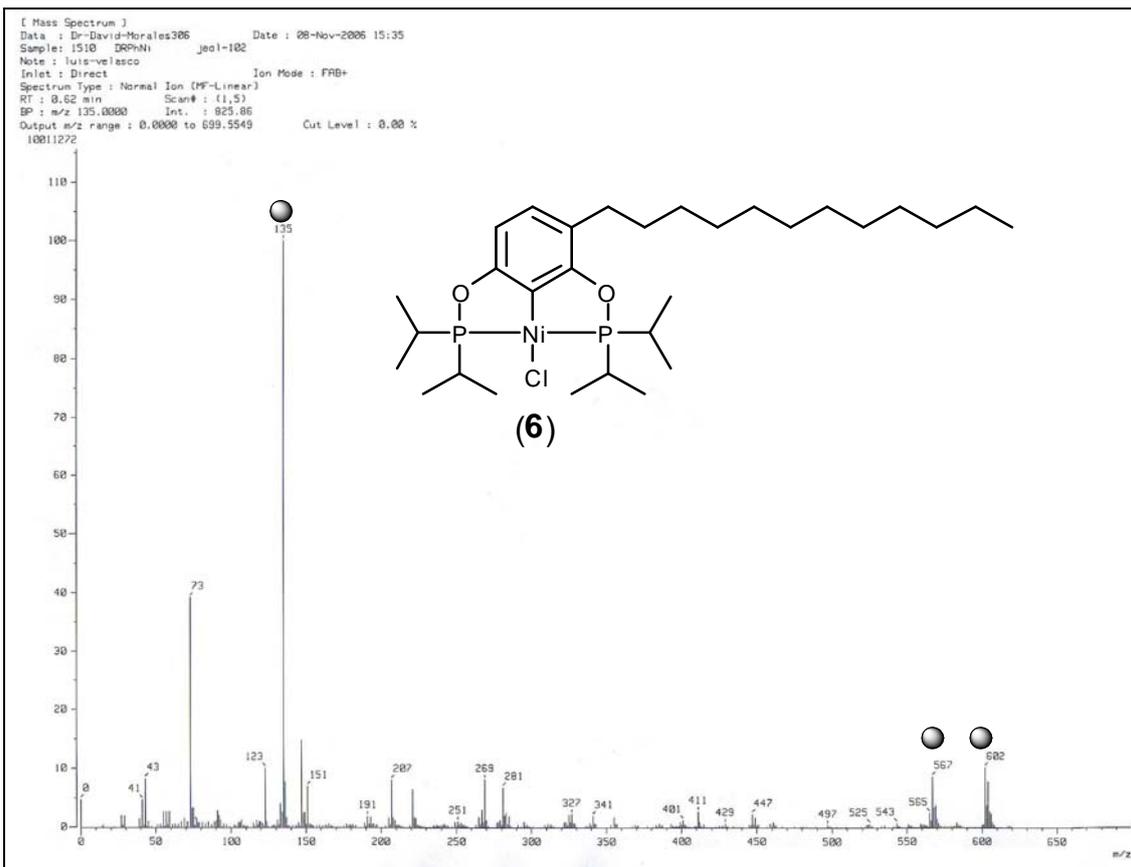


Figura 44. Espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz; del complejo (6).

4.6.4. Espectrometría de Masas

En el siguiente espectro aparece el peso molecular (ión molecular) y fragmentos característicos del complejo (6), (**Figura 45**).



4.7. Complejo $[\text{PdCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\})]$ (**7**).

El compuesto organometálico (**7**) se obtuvo como un líquido viscoso de color ámbar, es soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, diclorometano, cloroformo y acetona. El peso molecular del compuesto es 651.58 g/mol y se obtuvo con un rendimiento de 86.5 % en base a $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\}]$ (**2**). El esquema siguiente muestra de manera esquemática en la **Figura 46** y las cantidades utilizadas se detallan en la parte experimental.

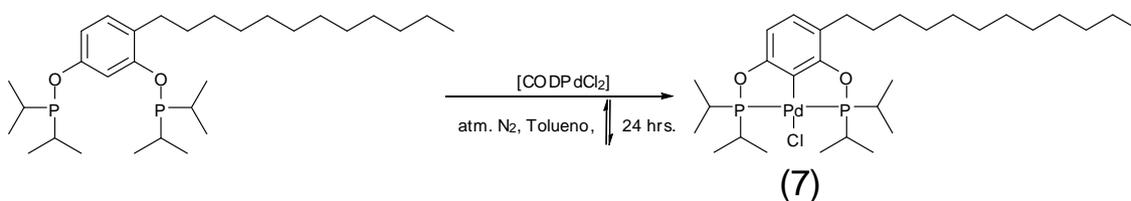


Figura 46. Síntesis del complejo fosfinito POCOP $[\text{PdCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\})]$ (**7**).

4.7.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

El espectro de RMN de ^1H del complejo (**7**), (**Figura 47**) muestra triplete en δ 0.86 ppm correspondiente al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, un multiplete de gran intensidad de δ 1.24 a 1.27 ppm que corresponde a los metilenos (**b**) de la misma cadena alifática, y traslapado de δ 1.27 a 1.41 ppm se observan varias señales asignadas a los metilos (**c**) de los isopropilos, en δ 1.51 ppm se encuentra un multiplete debido al metileno (**d**) unido a dos enlaces de distancia al anillo aromático, las señales de δ 2.11 a 2.22 ppm corresponden a los protones los metinos (**e**) de los isopropilos, los protones (**f**) aparecen en δ 2.48 ppm. La zona aromática del compuesto presenta entre δ 6.44 y 6.47

ppm un doblete correspondiente al protón (**h**) *meta* a la cadena alifática y finalmente entre δ 6.76 y 6.78 ppm se observa un doblete debido al protón (**g**) *orto* a la cadena alifática.

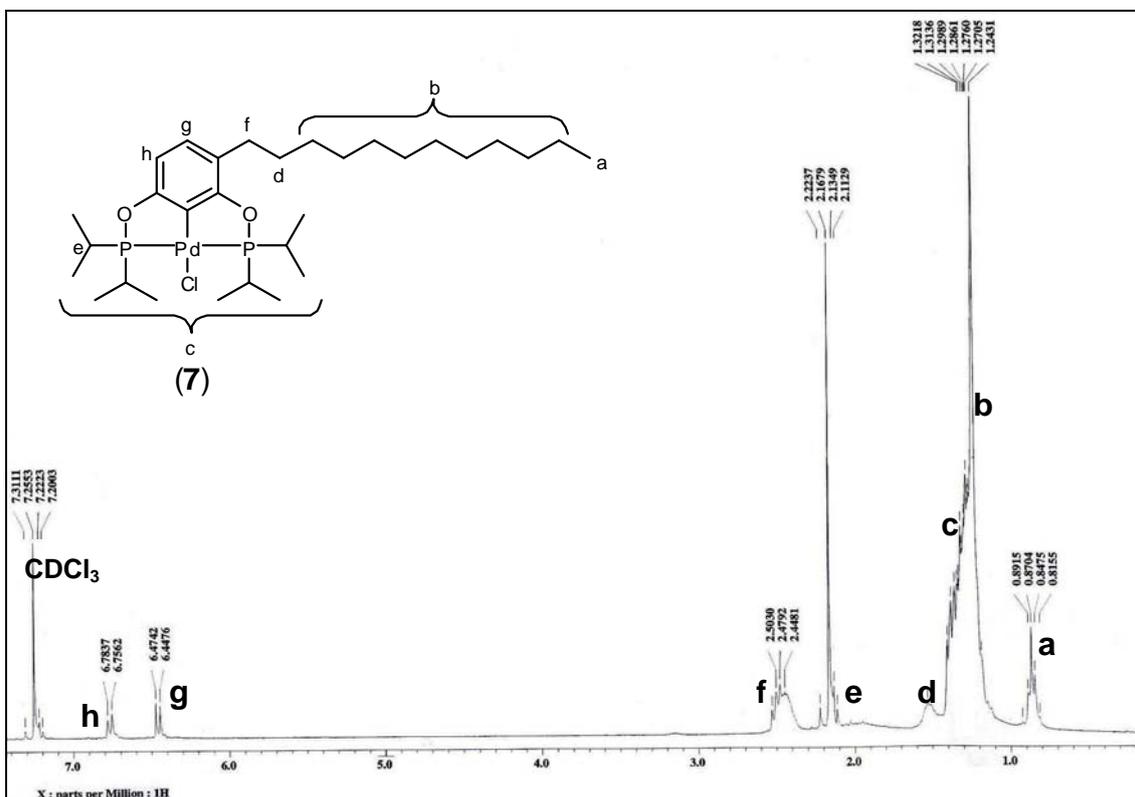


Figura 47. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del complejo (7).

4.7.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$

En el espectro del complejo (7) de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$, (**Figura 48**) se encuentra una señal en δ 14.06 ppm correspondiente al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, entre δ 16.62 y 18.30 ppm se encuentran varias señales correspondientes a los metilos (**b**) de los isopropilos, el metileno (**c**) unido al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática se encuentra en δ 22.68 ppm, mientras que entre δ 29.08 y 30.31 ppm las señales corresponden a los metilenos (**d**) de la cadena alifática, la señal en δ 105.57 ppm es

asignada al metileno (**e**) unido a la cadena alifática de manera directa. En la región típica aromática se identifica una señal en δ 105.57 ppm correspondiente al metileno (**f**), en δ 120.60 ppm la señal es asignada al carbono (**g**) unido al paladio, mientras que la señal en δ 128.77 ppm corresponde a el carbono (**h**).

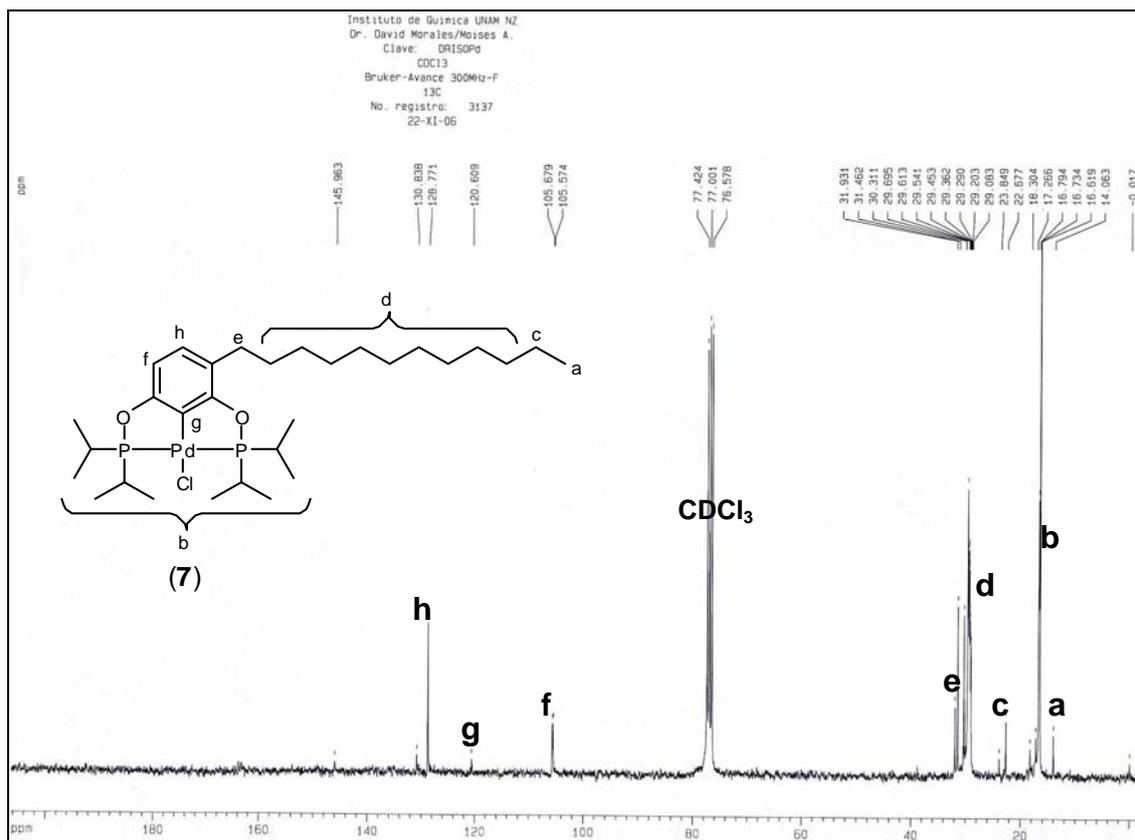


Figura 48. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del complejo (7).

4.7.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ de (7), (Figura 49) presenta varias señales esto debido a que los fósforos no son magnéticamente equivalentes entre si por la diferencia causada por la cadena alifática. Las señales en δ 182.71 y 186.11 ppm son asignadas a un doblete del fósforo (**a**), y el doblete en δ 186.65 y 190.03 ppm

corresponde al fósforo (**b**). Estos dobletes son causados por el acoplamiento P-P a dos enlaces de distancia. Las constantes de acoplamiento ${}^2J_{\text{Pa-Pb}}$ y ${}^2J_{\text{Pb-Pa}}$ tienen un valor de 412.36 Hz. El espectro completo puede verse en el **Apéndice V**.

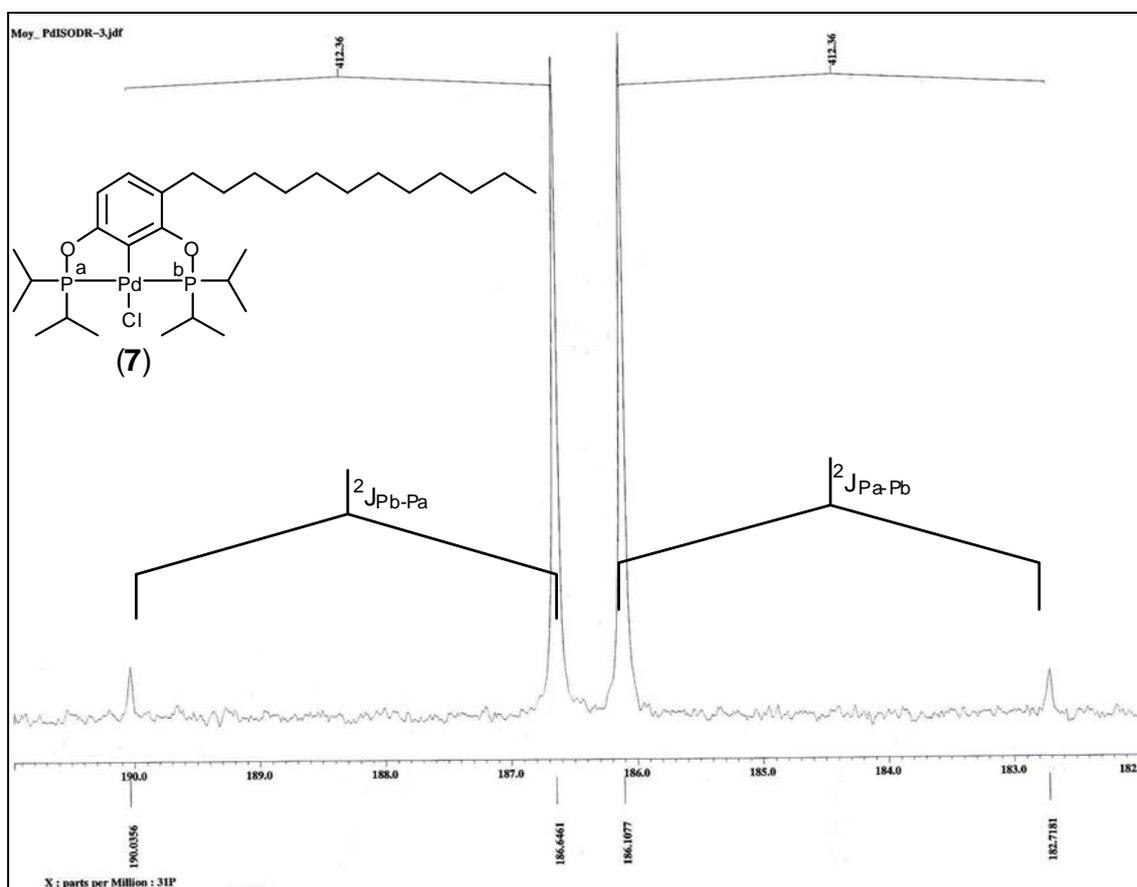
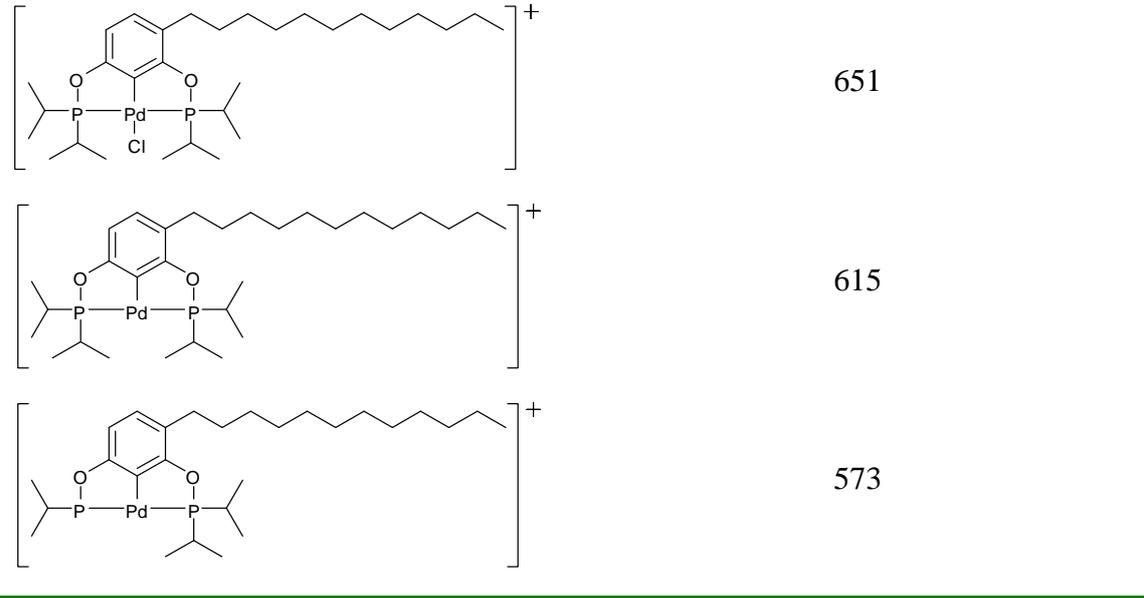
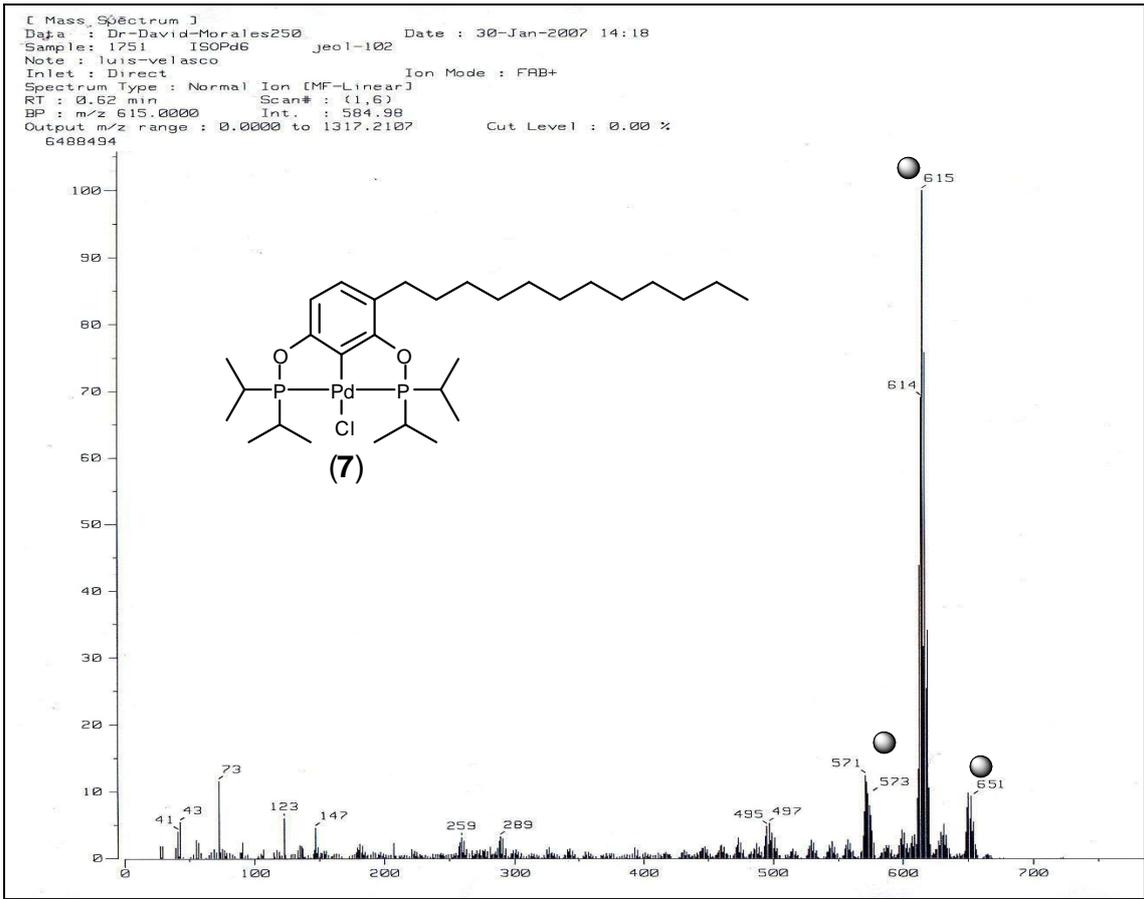


Figura 49. Espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz; del complejo (7).

4.7.4. Espectrometría de Masas

Para el espectro del complejo (7) se presentan tanto el peso molecular (ión molecular) como fragmentos comunes de la molécula (**Figura 50**).



4.8. Complejo [PtCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPr^{*i*})₂})] (**8**).

El complejo (**8**) se obtuvo como un líquido viscoso transparente de color verde muy claro, es soluble en disolventes orgánicos comunes como tolueno, cloroformo, diclorometano y acetona. El peso molecular del compuesto es: 846.66 g/mol y se obtuvo con un rendimiento de 71.2 % en base a [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPr^{*i*})₂}] (**2**). En la **Figura 51** se muestra el esquema de su síntesis.

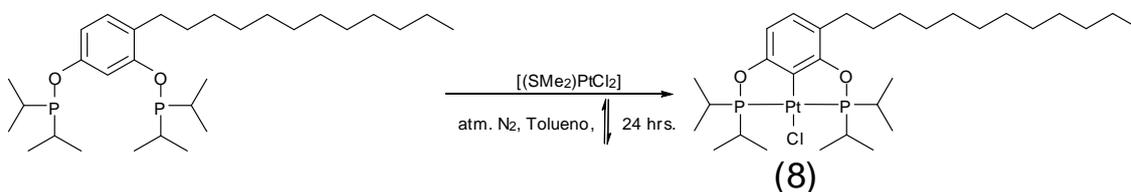


Figura 51. Síntesis del complejo fosfinito POCOP [PtCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPPr^{*i*})₂})] (**8**).

4.8.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H

En el espectro de RMN de ¹H de (**8**), (**Figura 52**) para la parte alifática se observa un triplete en δ 0.87 ppm que corresponde a el metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, de δ 1.20 a 1.27 ppm un multiplete de gran intensidad es asignado a los metilenos (**b**) de la cadena alifática, traslapándose otro multiplete correspondiente a los metilos (**c**) de los isopropilos entre δ 1.27 y 1.45 ppm, mientras que en δ 1.53 ppm se encuentra un multiplete atribuido al metileno (**d**) unido a dos enlaces de distancia al anillo aromático y entre δ 2.17 y 2.24 ppm un multiplete asignado a los metinos (**e**) de los isopropilos, en δ 2.51 ppm se observa un multiplete que correspondiente a los protones (**f**). Por otro lado en la zona aromática se encuentra en δ 6.47 ppm una señal que corresponde al

protón (**g**) *meta* a la cadena alifática y por último la señal en δ 6.87 ppm es asignada al protón (**h**) *orto* a la cadena alifática.

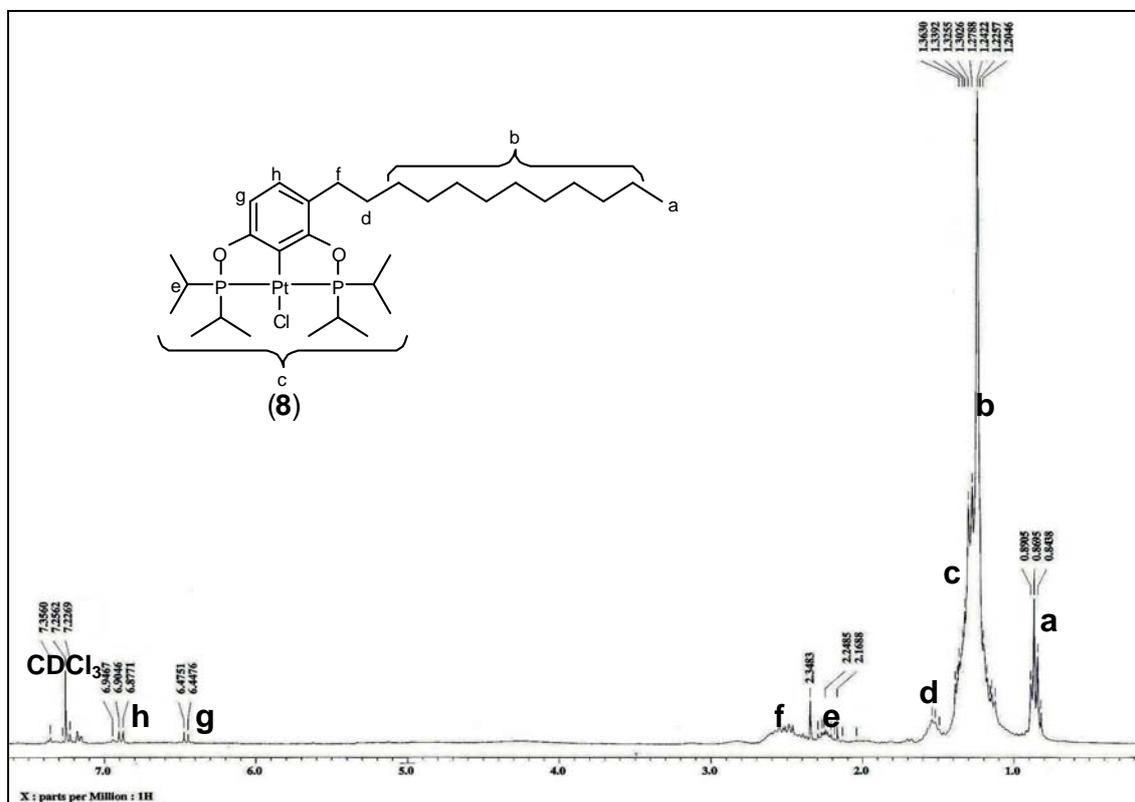


Figura 52. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz; del complejo (**8**).

4.8.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$

En el espectro siguiente de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ del complejo (**8**), (**Figura 53**) se observa una señal en δ 14.22 ppm correspondiente al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, la señal entre δ 15.86 y 16.96 ppm es asignada a los metilos (**b**) de los isopropilos, en δ 22.79 ppm se encuentra el metileno (**c**) unido al metilo terminal (**a**) de la cadena alifática, por otro lado entre δ 29.46 y 30.48 ppm se encuentran las señales asignables a los metilenos (**d**) de la cadena alifática, para terminar la parte alifática en δ 32.02 ppm se observa la señal del metileno (**e**) unido directamente a la cadena alifática.

Para la zona típicamente aromática del compuesto se observa una señal en δ 103.07 ppm del carbono (**f**) unido al platino, en δ 106.82 ppm la señal se asigna al carbono (**g**), la señal correspondiente al carbono (**h**) para al platino se encuentra en δ 130.37 ppm, y por ultimo en δ 145.07 ppm la señal es asignable a alguno de los carbonos (**i**) unidos directamente al oxígeno.

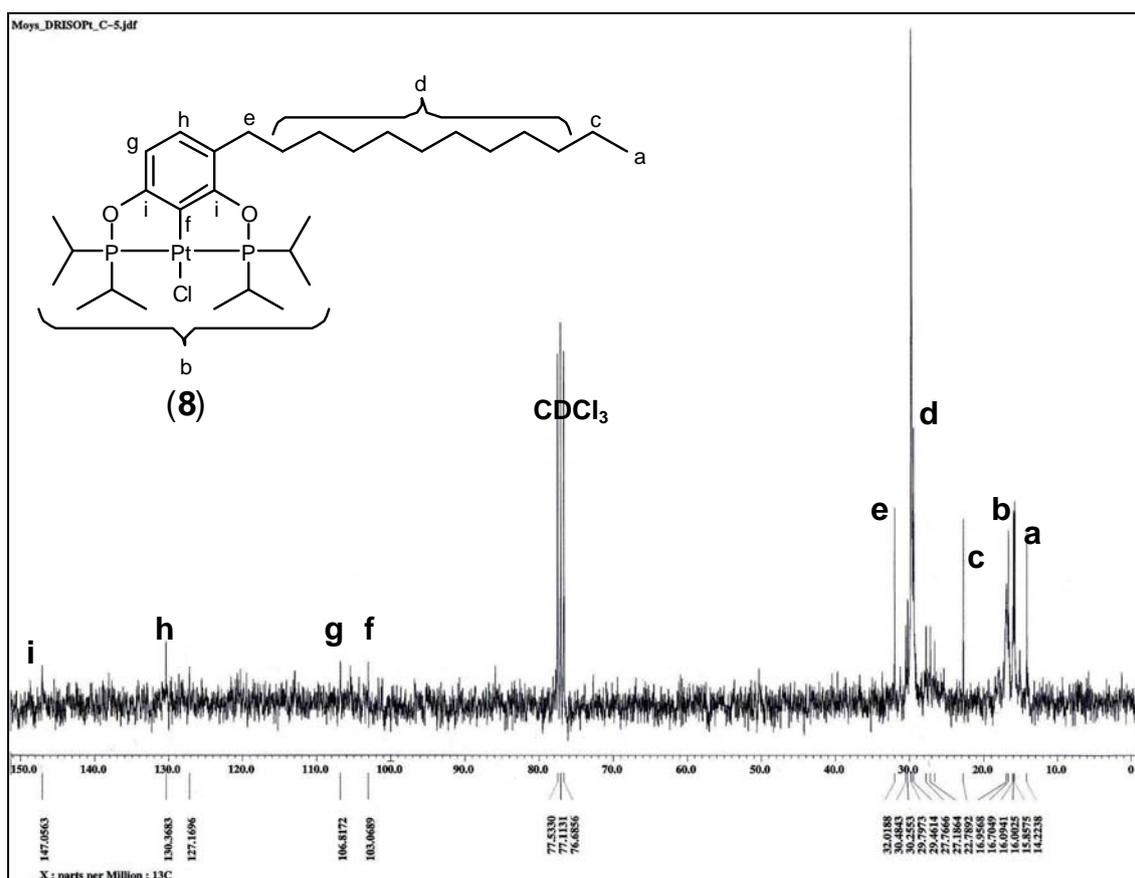


Figura 53. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 75 MHz; del complejo (**8**).

4.8.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ del compuesto (**8**), (**Figura 54**) se observa un doblete en δ 169.86 y 173.27 ppm y un doblete más en 173.87 y 177.28 ppm correspondientes a los fósforos (**a**) y (**b**) respectivamente, la constante de acoplamiento

de este sistema ${}^2J_{\text{Pb-Pa}}$ tiene un valor de 415.34 Hz y para ${}^2J_{\text{Pa-Pb}}$ de 413.85 Hz. Al introducir el platino (spin = $1/2$), este sirve como puente electrónico reduciendo la distancia de seis a dos enlaces de distancia entre fósforo y fósforo, además se acopla al fósforo dando señales en δ 160.64 y 161.25 ppm y en δ 185.89 y 186.49 ppm esto se debe a que el experimento solo se desacopló de protón pero no de Pt. El espectro completo puede verse en el **Apéndice VI**.

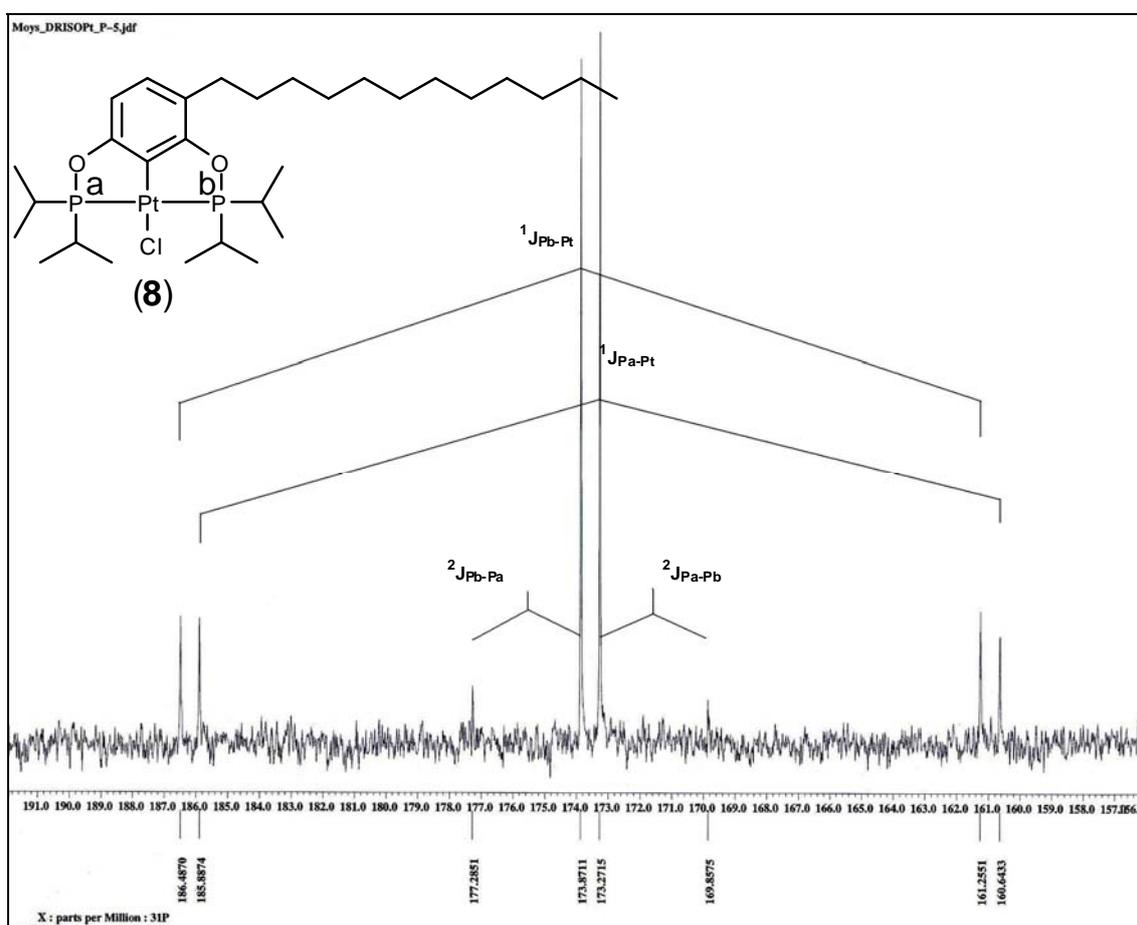
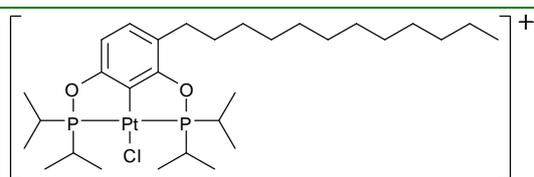
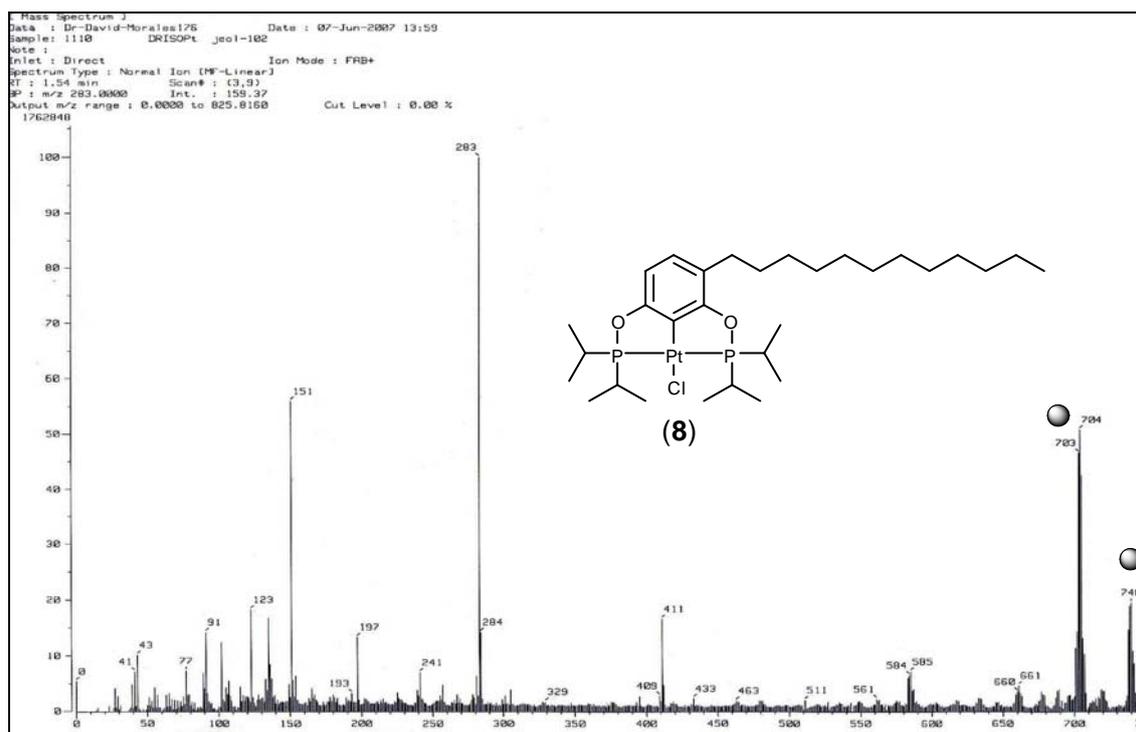


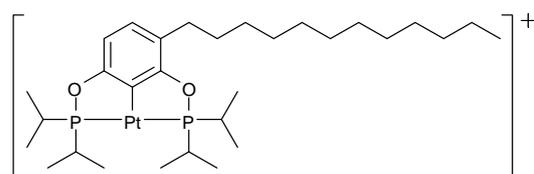
Figura 54. Espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz; del complejo (8).

4.8.4. Espectrometría de Masas

Para el complejo (8) se presentan tanto el peso molecular (ión molecular) como fragmentos característicos de la molécula en el espectro siguiente (Figura 55).



740



604

4.9. Catálisis

Con el propósito de encontrar utilidad a los complejos sintetizados, se evaluó el compuesto (4) en dos de las más empleadas reacciones de acoplamiento cruzado C-C la reacción de Mizoroki-Heck y el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.

4.9.1. Reacción de Mizoroki-Heck

Como ejemplo representativo para la evaluación catalítica de la serie de compuestos sintetizados, se utilizó el compuesto (4) como precursor catalítico en la reacción de Mizoroki-Heck (**Figura 56**).

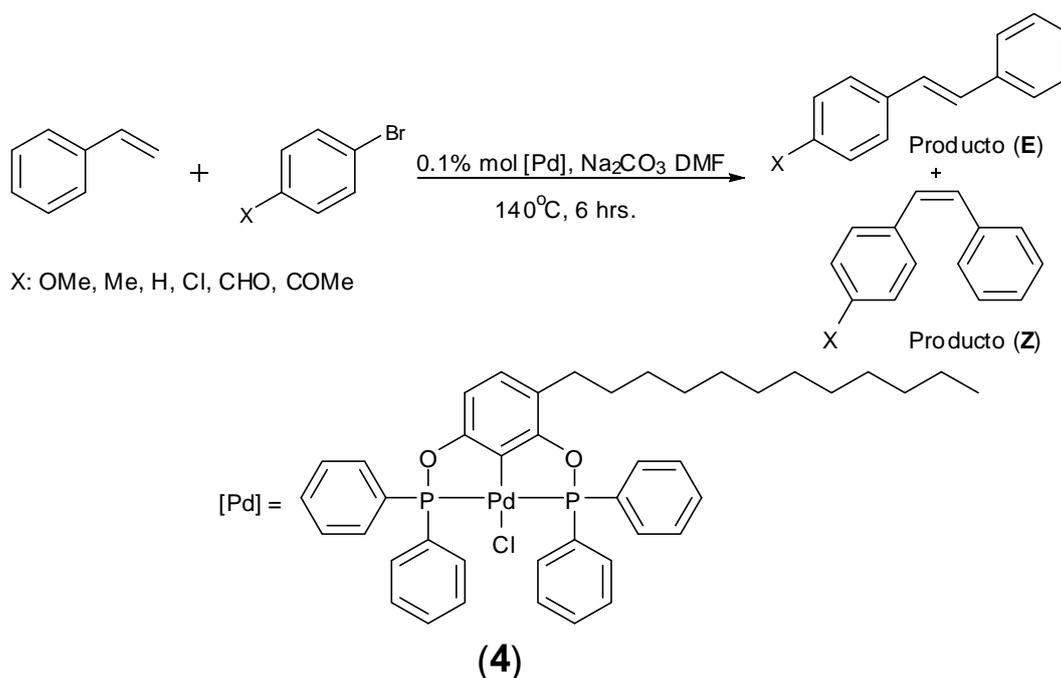
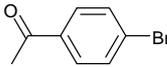
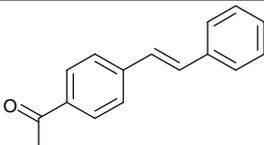
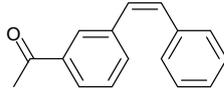
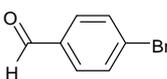
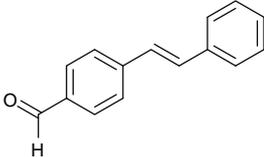
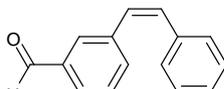
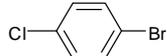
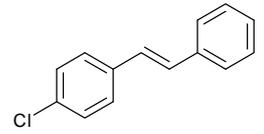
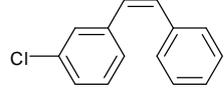
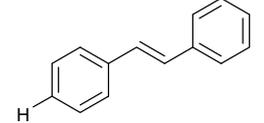
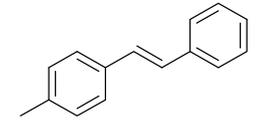
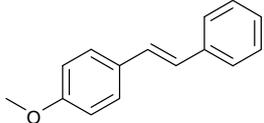
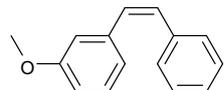


Figura 56. Esquema general de la reacción de Mizoroki-Heck catalizada por (4).

En esta reacción se emplearon diferentes bromobencenos *para*-sustituídos, con el fin de observar el potencial efecto de los sustituyentes en la posición *para* del

bromobenceno en los porcentajes de conversión y selectividad. Los resultados obtenidos de estos experimentos se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Conversión de bromobencenos a estilbenos mediada por el complejo (4).

Sustrato	Producto (E)*	Producto (Z)*	% Conversión Total*
	 90.5%	 9.4%	100%
	 91.9%	 8.2%	100%
	 86.2%	 13.7%	100%
	 68.8%	 18.7%	87.6%
	 70.8%	 9.2%	80.0%
	 40.5%	 4.3%	44.8%

* Los rendimientos fueron determinados por CG-EM y están en base al bromobenceno remanente.

En la tabla anterior se observa una clara preferencia a formar el producto E, ya que debido a los efectos estéricos presentes en la molécula, este es el producto más favorecido y estable.

Una forma más fácil de observar estos resultados es mediante el estudio del **Gráfico 1**, donde se observa que a medida que aumenta el carácter electrodonador del grupo *para*-sustituyente del bromobenceno este presenta un mejor rendimiento en la conversión total a estilbenos.

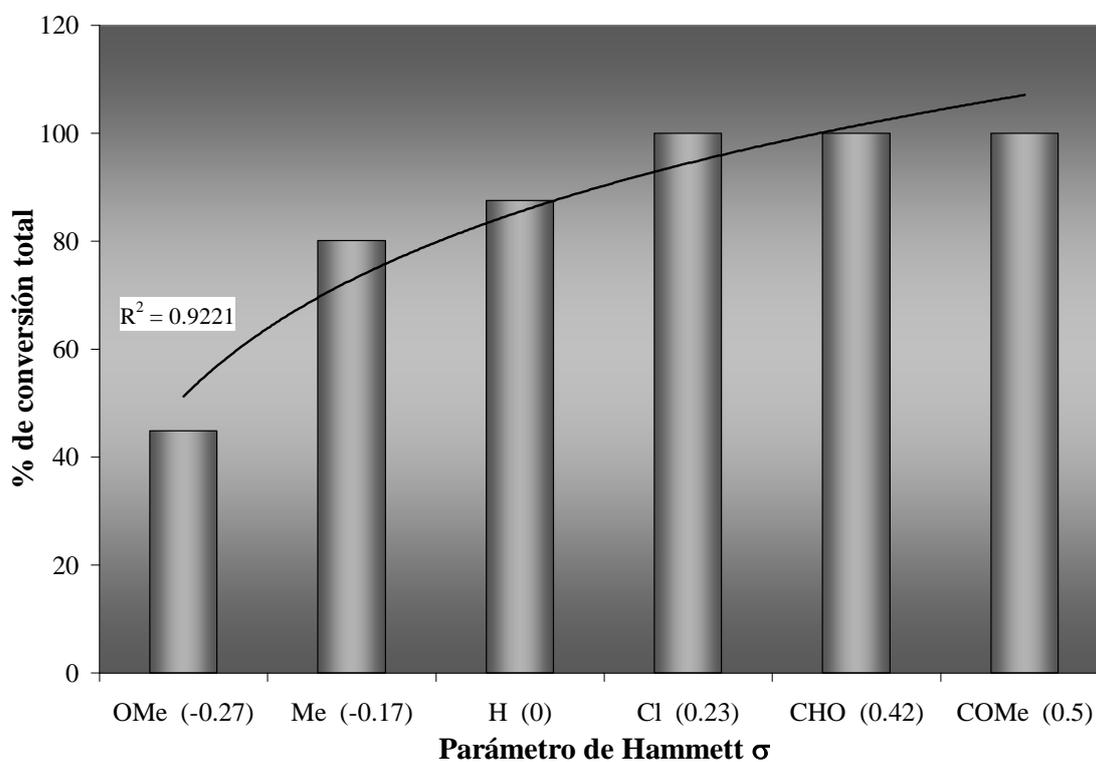


Gráfico 1. Porcentaje de conversión total vs. Parámetro de Hammett (σ).

4.9.2. Reacción de Suzuki-Miyaura

Para esta reacción también se utilizó el compuesto (4) como precursor catalítico (Figura 57).

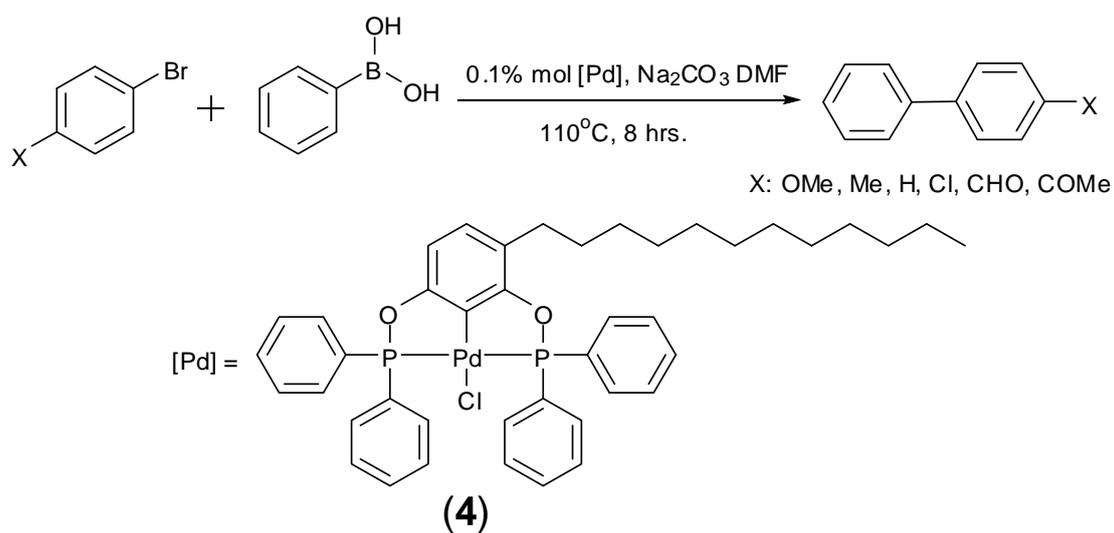
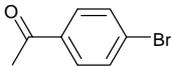
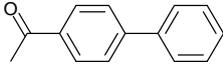
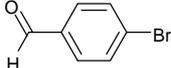
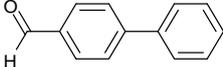
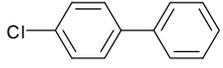
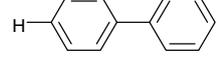
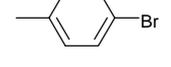
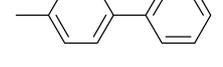
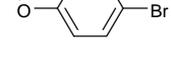
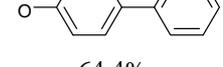


Figura 57. Esquema general de los acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura catalizadas por (4).

De la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura se obtiene como producto bifenilos. En la **Tabla 9** se presentan los resultados obtenidos de estos experimentos, apreciándose el efecto que tiene el sustituyente en la posición *para* del bromobenceno sobre los porcentajes de conversión total.

Tabla 9. Conversión de bromobencenos a bifenilos mediada por el complejo (4).

Sustrato	% Conversión total*
	 80.1%
	 76.3%
	 71.1%
	 68.3%
	 72.2%
	 64.4%

* Los rendimientos fueron determinados por CG-EM y estos en base al bromobenceno remanente.

De manera similar a lo que ocurre en la reacción de Mizoroki-Heck, en el **Gráfico 2** se puede observar de mejor manera el efecto que causa el sustituyente en la posición *para* del bromobenceno en los rendimientos totales. La tendencia que se observa es que, para sustituyentes electroattractores como el OMe, la conversión es escasa, pero a medida que el carácter electrodonador de los sustituyentes se incrementa el rendimiento también en una relación prácticamente lineal.

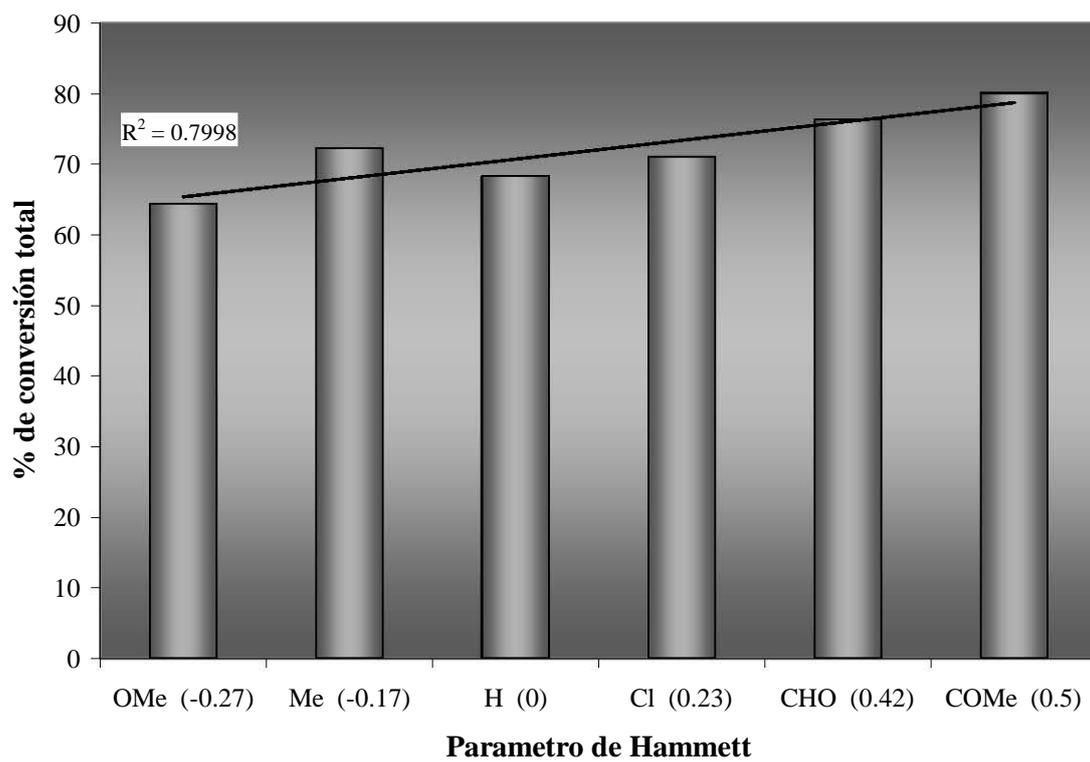


Gráfico 2. Porcentaje de conversión total vs. Parámetro de Hammett (σ).

5. Parte Experimental

5.1. Procedimientos generales

El trabajo experimental para el desarrollo de esta tesis se efectuó en el laboratorio 3 de la sección de Química Inorgánica del Instituto de Química en la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los procedimientos experimentales para la síntesis tanto de ligantes como de complejos organometálicos se realizó en una línea doble de vacío/gas inerte, utilizando N_2 como gas inerte, que consta de (1) una bomba de vacío, (2) una trampa que sirve como condensador con un Dewar que contiene N_2 líquido, (3) una llave de paso general para el vacío, (4) múltiples llaves tanto de vacío como de gas inerte, (5) purga para revisar el flujo de gas inerte (N_2), (6) llave de paso general para el gas inerte y (7) el tanque de N_2 (**Figura 58**).

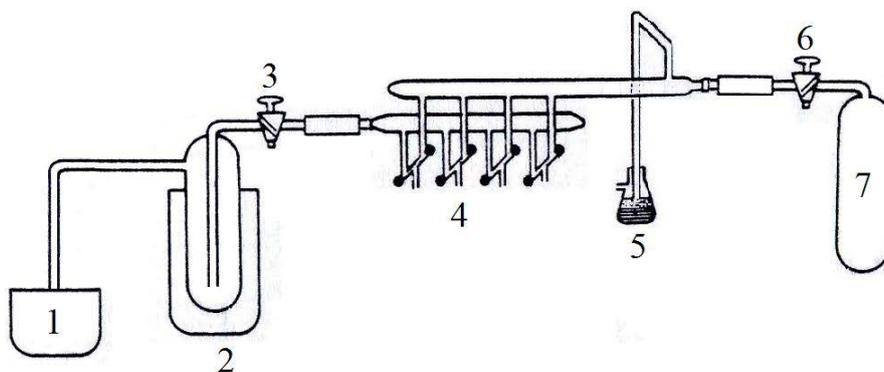


Figura 58. Esquema de línea doble de vacío/gas inerte.

Para el filtrado de los ligantes se utilizó la técnica de filtrado con cánula la cual esta compuesta de (1) una entrada de gas inerte, para ejercer presión positiva y lograr que el líquido circule por la cánula, (2) el líquido que se desea filtrar y en un extremo de la cánula obstruir con algún tipo de filtro (papel filtro en este caso), (3) la cánula, (4) el

matraz en donde se recibe el filtrado y (5) una salida de gas para así obtener la diferencia de presiones necesaria para la filtración y transferencia de un matraz al otro (Figura 59).

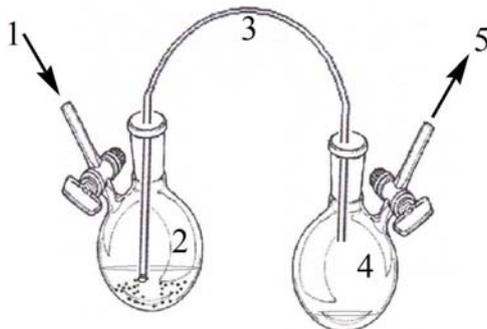


Figura 59. Filtrado de líquidos en atmósfera inerte, técnica de cánula.

5.2. Instrumentación y reactivos

Para el análisis de RMN se empleó un espectrómetro JEOL GX300 a 300 MHz para ^1H , 121 MHz para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y 282 MHz para $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y utilizando en todos los casos CDCl_3 como disolvente.

Para el análisis de espectrometría de masas se empleó un espectrómetro JEOL JMS-SX102A aplicando la técnica de bombardeo electrónico FAB^+ para todos los compuestos.

Para el análisis de espectroscopía de infrarrojo se utilizó un equipo Nicolet-Magna 750 FT-IR utilizando la técnica de pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} .

Los análisis de mezclas de reacción obtenidos de los experimentos de catálisis se llevaron a cabo en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de

masas AGILENT Technologies 6890N Network GC System – AGILENT Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector. Con una columna DB-1MS de 30m.

Los reactivos *n*-dodecilresorcinol, NiCl*6H₂O, Et₃N, CH₂Cl₂, cloro-difenilfosfina, cloro-diisopropilfosfina, Na₂CO₃, ácido fenilborónico, estireno y DMF fueron adquiridos comercialmente en Aldrich Chemical Co., Merk ó J. T. Baker. El [(COD)PdCl₂] fue preparado conforme a lo reportado^[22]. El tolueno fue secado acorde con lo informado en la literatura^[23].

5.3. Síntesis de ligantes

Los ligantes (1) y (2) fueron sintetizados utilizando el mismo procedimiento experimental, como ejemplo representativo se detalla el procedimiento para la obtención del ligante [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (1).

5.3.1 Síntesis de [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (1).

Se colocan en un matraz Schlenk 400 mg de 4-*n*-dodecilresorcinol (1.436 mmol) y 30 mL de tolueno seco, se pone en agitación y se agrega gota a gota 0.4 mL de NEt₃ (2.873 mmol). La mezcla resultante se deja en agitación por 15 min. y al cabo de este tiempo se agrega gota a gota 0.51 mL de cloro-difenilfosfina (2.873 mmol). La mezcla se pone a reflujo por 24 hrs. con agitación continua. Al término de este tiempo, la disolución se filtra por cánula, y el filtrado se evapora al vacío para dar lugar a un líquido viscoso sensible al oxígeno y humedad.

5.3.2 Síntesis de $[4-(n-C_{12}H_{25})C_6H_3\{1,3-(OPPr^i)_2\}]$ (**2**).

El ligante (**2**) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental que (**1**). Las cantidades usadas fueron 400 mg de 4-*n*-dodecilresorcinol (1.436 mmol), 30 mL de tolueno seco, 0.4 mL de NEt_3 (2.873 mmol) y 0.45 mL de cloro-diisopropilfosfina (2.873 mmol).

5.4. Síntesis de los complejos

Los complejos (**3**), (**4**), (**5**), (**6**), (**7**) y (**8**) fueron sintetizados utilizando el mismo procedimiento experimental, como ejemplo representativo se describe de una manera detallada la síntesis del complejo $[NiCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPh_2)_2\})]$ (**3**).

5.4.1. Síntesis de $[NiCl(3-(n-C_{12}H_{25})C_6H_2\{2,6-(OPh_2)_2\})]$ (**3**).

En un matraz Schlenk se adiciona 170.75 mg de $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ (0.72 mmol) y 10 mL de tolueno anhidro con agitación. Posteriormente se le añade a esta disolución gota a gota una disolución de 464.6 mg de $[4-(n-C_{12}H_{25})C_6H_3\{1,3-(OPPh_2)_2\}]$ (0.72 mmol) en 20 mL de tolueno anhidro. La mezcla de reacción resultante se pone a reflujo por 24 hrs. Al cabo de este tiempo, la disolución es filtrada por gravedad y el precipitado lavado con dos porciones de 5 mL de CH_2Cl_2 . la disolución resultante es evaporada al vacío, para dar lugar al complejo (**3**) como un aceite de color ámbar.

5.4.2. Síntesis de $[\text{PdCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-(OPh)}_2\})] \text{ (4)}$.

El compuesto (4) se obtuvo de manera análoga al complejo (3), utilizando 204.95 mg de $[\text{CODPdCl}_2]$ (0.72 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 464.6 mg de $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-(OPPh)}_2\}]$ (0.72 mmol) y 10 mL de CH_2Cl_2 .

5.4.3. Síntesis de $[\text{PtCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-(OPh)}_2\})] \text{ (5)}$.

El compuesto (5) se obtuvo de la misma forma que el complejo (3). Utilizando 280.32 mg de $[\text{Pt}(\text{SMe}_2)_2\text{Cl}_2]$ (0.72 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 464.6 mg de $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-(OPPh)}_2\}]$ (0.72 mmol) y 10 mL de CH_2Cl_2 .

5.4.4. Síntesis de $[\text{NiCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-(OPr}^i)_2\})] \text{ (6)}$.

El compuesto (6) se sintetizó de manera análoga a (3). Empleando 170.75 mg de $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (0.72 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 366.85 mg de $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-(OPPr}^i)_2\}]$ (0.72 mmol) y 10 mL de CH_2Cl_2 .

5.4.5. Síntesis de $[\text{PdCl}(3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_2\{2,6\text{-(OPr}^i)_2\})] \text{ (7)}$.

Para el compuesto (7) se realizó la síntesis conforme a (3). Utilizando 204.95 mg de $[\text{CODPdCl}_2]$ (0.72 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 366.85 mg de $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{C}_6\text{H}_3\{1,3\text{-(OPPr}^i)_2\}]$ (0.72 mmol) y 10 mL de CH_2Cl_2 .

5.4.6. Síntesis de [PtCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPr^{*i*})₂})] (**8**).

El compuesto (**8**) se obtuvo de la misma forma que (**3**). Tomando 280.32 mg de [Pt(SMe₂)₂Cl₂] (0.72 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 366.85 mg de [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPr^{*i*})₂}] (0.72 mmol) y 10 mL de CH₂Cl₂.

5.5. Reacción de Mizoroki-Heck

En cada tubo de reacción se colocaron 3x10⁻³ g (0.1% mol) de PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPh₂)₂})] (**4**) (3.808x10⁻³ mmol), 0.403 g de Na₂CO₃ (3.808 mmol), 0.437 mL de estireno (3.808 mmol) y 3 mL de DMF. Posteriormente se adicionó el *para*-bromobenceno correspondiente en cada tubo, 0.476 mL de 4-bromoanisol (3.808 mmol), 0.651 g de 4-bromotolueno (3.808 mmol), 0.401 mL de bromobenceno (3.808 mmol), 0.729 g de 4-clorobromobenceno (3.808 mmol), 0.709 g de 4-bromobenzaldehído (3.808 mmol) y 0.758 g de 4-bromoacetofenona (3.808 mmol). Los tubos así preparados se colocan en un baño de aceite precalentado a 140 °C y se dejan con agitación por 6 hrs. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción resultante se dejó que se enfriaran, hasta alcanzar la temperatura ambiente y posteriormente se diluye con 3 mL de CH₂Cl₂ y se toma una alícuota de 1 mL que es filtrada a través de celita para su posterior análisis por CG-EM.

5.6. Reacción de Suzuki-Miyaura

En cada tubo de reacción se colocaron 3x10⁻³ g (0.1% mol) de PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPh₂)₂})] (**4**) (3.808x10⁻³ mmol), 0.403 g de Na₂CO₃ (3.808 mmol),

0.464 g de ácido fenilborónico (3.808 mmol) y 3 mL de DMF. Posteriormente se adicionó el *para*-bromobenceno correspondiente en cada tubo, 0.476 mL de 4-bromoanisol (3.808 mmol), 0.651 g de 4-bromotolueno (3.808 mmol), 0.401 mL de bromobenceno (3.808 mmol), 0.729 g de 4-clorobromobenceno (3.808 mmol), 0.709 g de 4-bromobenzaldehído (3.808 mmol) y 0.758 g de 4-bromoacetofenona (3.808 mmol). Los tubos así preparados se colocan en un baño de aceite precalentado a 110 °C y se dejan con agitación por 8 hrs. Al cabo de este tiempo la mezcla de reacción resultante se dejó que alcance la temperatura ambiente y se diluye con 3 mL de CH₂Cl₂ y se toma una alícuota de 1 mL que es filtrada a través de celita para su posterior análisis por CG-EM.

6. Conclusiones

Se sintetizaron ocho nuevos compuestos, dos ligantes de formula [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPh₂)₂}] (**1**) [4-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₃{1,3-(OPPr^{*i*})₂}] (**2**) y cinco complejos de formula [NiCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPh₂)₂})] (**3**), [PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPh₂)₂})] (**4**), [PtCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPh₂)₂})] (**5**), [NiCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPr^{*i*})₂})] (**6**), [PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPr^{*i*})₂})] (**7**) y [PtCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPr^{*i*})₂})] (**8**).

Los compuestos se caracterizaron por RMN ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} y EM FAB⁺.

El complejo [PdCl(3-(*n*-C₁₂H₂₅)C₆H₂{2,6-(OPh₂)₂})] (**4**) resulto ser muy activo como precursor catalítico en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, como lo son la reacción de Mizoroki-Heck en la cual a 6 hrs. y 140 °C con tres de los sustratos la conversión fue de 100%. Los resultados fueron excelentes comparados con el compuesto [PdCl(C₆H₃{2,6-(OPPr^{*i*})₂})] reportado en 2000 por Morales-Morales y Jensen^[13] logrando rendimientos arriba de 99 % en tiempos mucho mas cortos. En el caso de la reacción de Suzuki-Miyaura a condiciones relativamente suaves 8 hrs. y 110 °C el compuesto (**4**) es más eficiente que el compuesto [Pd(TFA)(C₆H₃{2,6-(OPPr^{*i*})₂})] reportado por Bedford^[16] logrando mejores rendimientos en tiempos de reacción mas cortos.

El grupo unido al bromobenceno en posición *para* es un factor crucial en el rendimiento, ya que al estar presente un grupo electroatractor en esa posición los rendimientos son mayores, favoreciendo el acoplamiento C-C.

7. Perspectivas

Se espera que en el futuro inmediato se realicen pruebas catalíticas con el resto de los complejos sintetizados en otras reacciones de acoplamiento C-C. Además de realizar experimentos en otros tipos de acoplamientos cruzados como lo son C-N (Hartwig-Buchwald) y C-S (tiolacion) para evaluar y explotar las virtudes catalíticas de este tipo de compuestos.

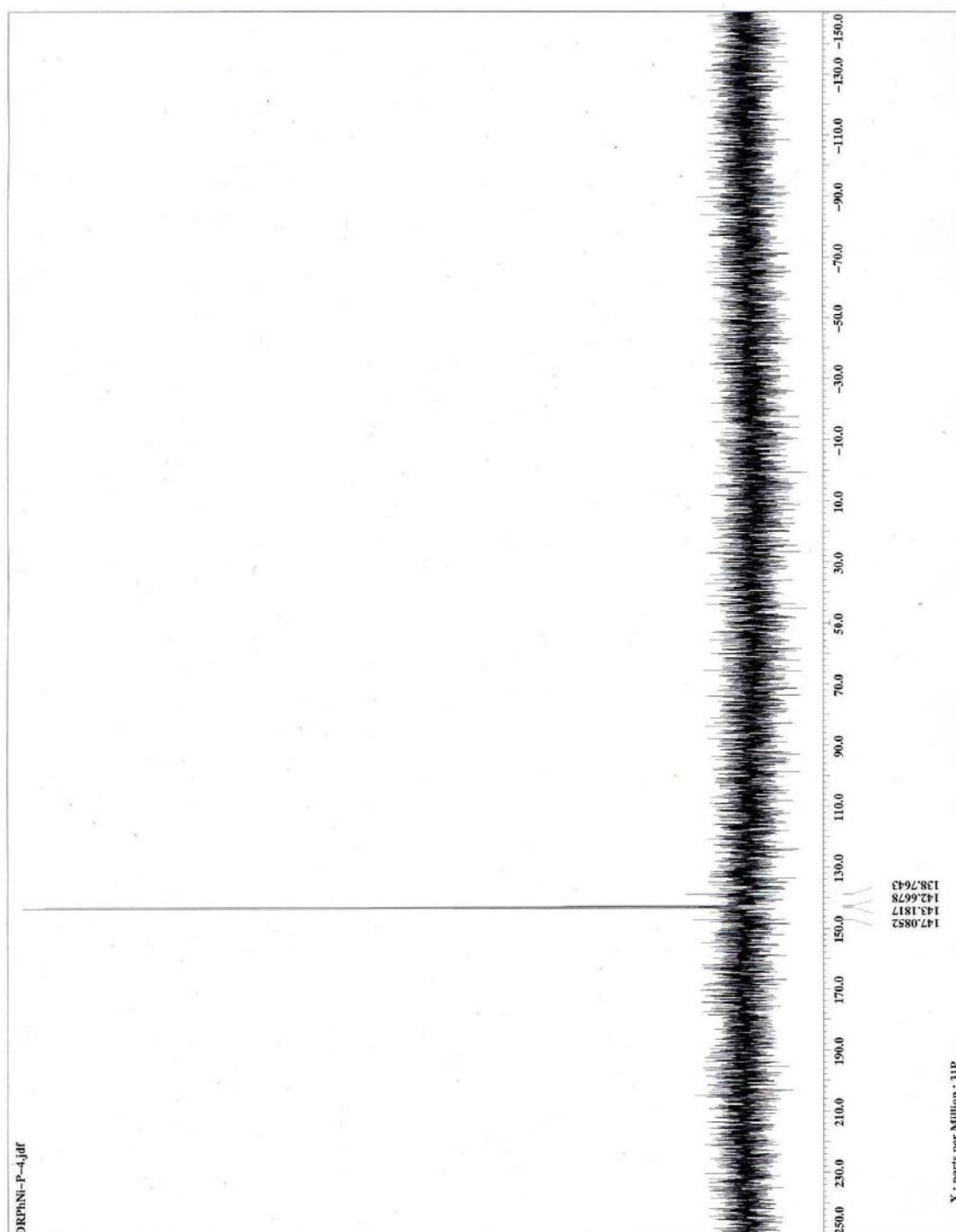
Los compuestos pinza tienen un futuro promisorio por todas las aplicaciones que estos ya tienen, por esto se espera que este trabajo inspire a otros para continuar con la búsqueda de un complejo pinza todavía más fácil de sintetizar, barato y muy activo en diversas transformaciones orgánicas de potencial importancia industrial.

8. Referencias

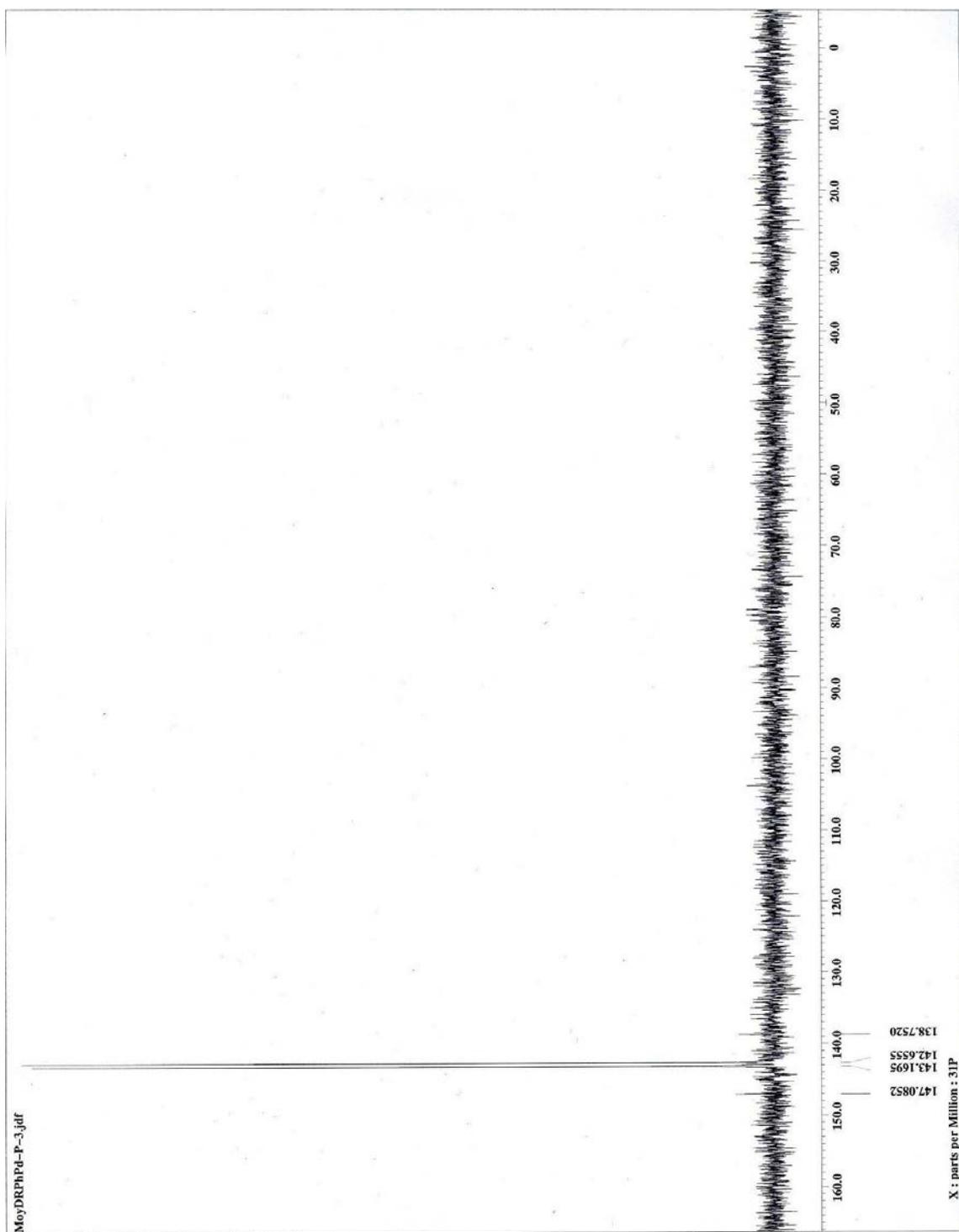
1. Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751.
2. Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
3. Zwanenburg, B.; Klunder, A. J. H. *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur*, Elsevier, Amsterdam **1987**.
4. a) Liu, L.; Stelmach, J.E.; Natarajan, S. R.; Chen, M. H.; Singh, S. B.; Schwartz, C. D.; Fitzgerald, C. E.; O'Keefe, S. J.; Zaller, D. M.; Schmatz, D. M.; Doherty, J. B.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3979. b) Kaldor, S. W.; Kalish, V. J.; Davies II, J. F.; Shetty, B. V.; Fritz, J. E.; Appelt, K.; Burges, J. A.; Campanale, K. M.; Chirgadze, N. Y.; Clawson, D. K.; Dressman, B. A.; Hatch, S. D.; Khalil, D.A.; Kosa, M. B.; Lubbenhusen, P. P.; muesing, M. A.; Patick, A. K.; Reich, S. H.; Su, K. S.; Tatlock, J. H. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3979.
5. a) Liu, G.; Huth, J. R.; Olejniczak, E. T.; Mendoza, R.; De Vires, P.; Leitz, S.; Reilly, E. B.; Okasinski, G. F.; Fesik, S. W.; von Geldern, T. W. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 1202. b) Nielsen, S. F.; Nielsen, E. Q.; Olsen, G. M.; Liljefors, T.; Peters, D. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2217.
6. Thuillier, A.; Metzner, P.; *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1994**.
7. a) Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Wiley, New York, **1992**. b) Hegedus, L. S. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds.: Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 12. c) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds: Cornils, B.; Herrmann W. A., Wiley-VCH, 2nd ed., Weinheim, **2002**, Vols. 1–3. d) *Transition Metals for Organic synthesis*, Eds: Beller M.; Bolm C., Wiley-VCH, New York, **1998**, Vols 1-2. e) *Application of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*, Eds.: Brandsma, L.; Vasilevsky, S. F.; Verkruijsse, H. D., Springer, New York, **1998**.
8. Berg, J. M.; Holm, R. H. *Metal Ions in Biology*, Ed.: Spiro, T. G.; Wiley, New York, **1982**, Vol. 4.
9. *Organometallics: A Concise Introduction*, Eds.: Salzer, A.; Elschenbroich, C., 2nd ed. VCH Publishers Inc. New York, **1992**, pp 11, 410.

10. *Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad*, Eds.: Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., 4ed. Oxford University Press Harla, México, **1997**, 749.
11. Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338.
12. Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.
13. a) Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Chem Commun.*, **2000**, 1619. b) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Rendón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *300-302*, 958.
14. a) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147. b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
15. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R.W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
16. (a) French, C. M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12434. (b) French, C. M.; Ben-David, Y.; Weiner, L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7128.
17. Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics*. **2006**, *25*, 4883.
18. Batey, R. A.; Shen, M.; Lough, A. J. *Org. Lett.* **2002**, 1411.
19. Kanbara, T.; Okada, K.; Yamamoto, T.; Ogawa, H.; Inoue, T. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1860.
20. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/index.html
21. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/index.html
22. *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallics Synthesis. Inorganic Synthesis*. Vol. 28. Edited by Robert. J. Angelici. John Wiley & Sons **1990**. United States p. 61.
23. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of laboratory Chemicals*. 3rd. Ed., Pergamon, Press, Great Britain, **1998**, 248.

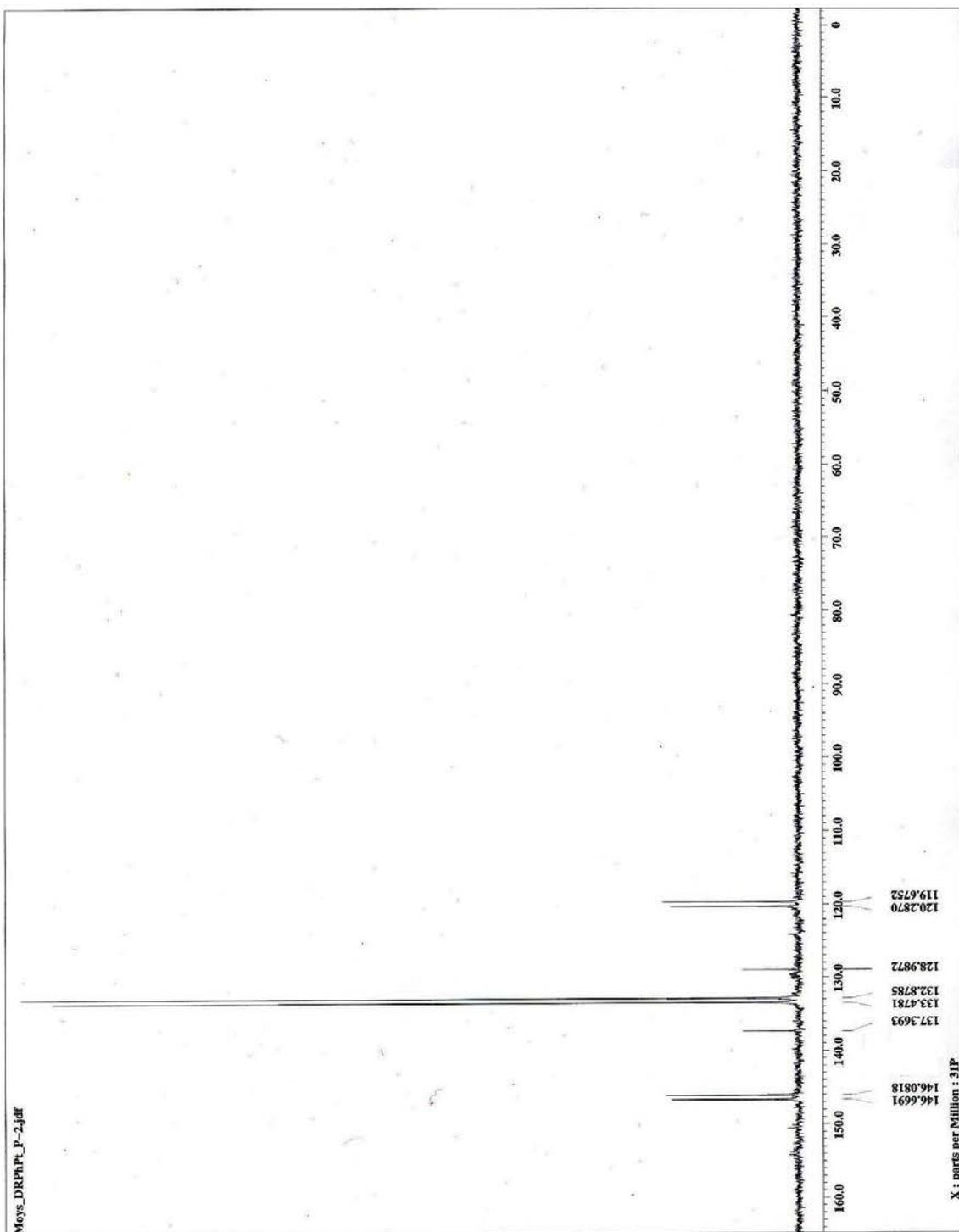
Apéndices.



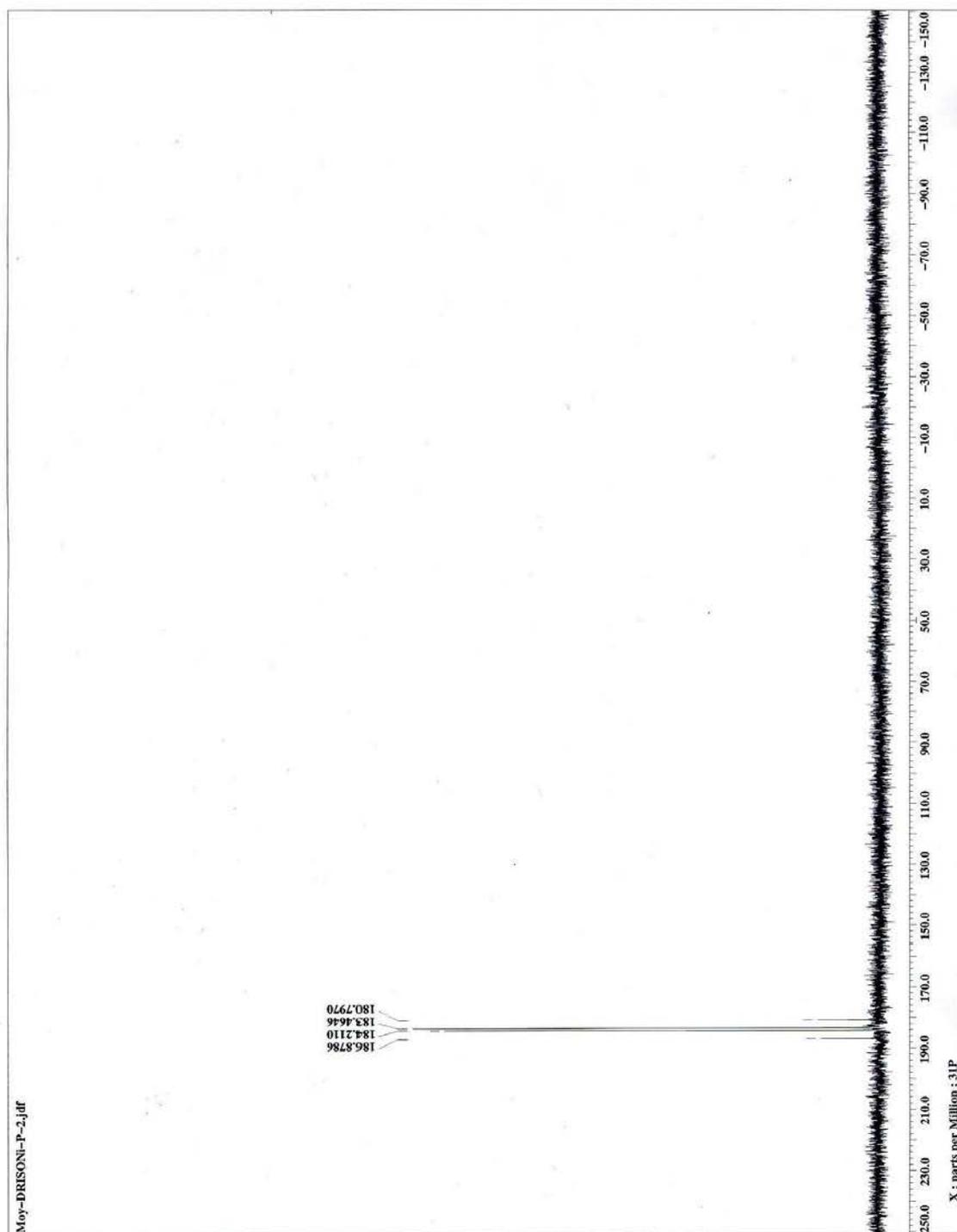
Apéndice I. Espectro completo de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del complejo (3).



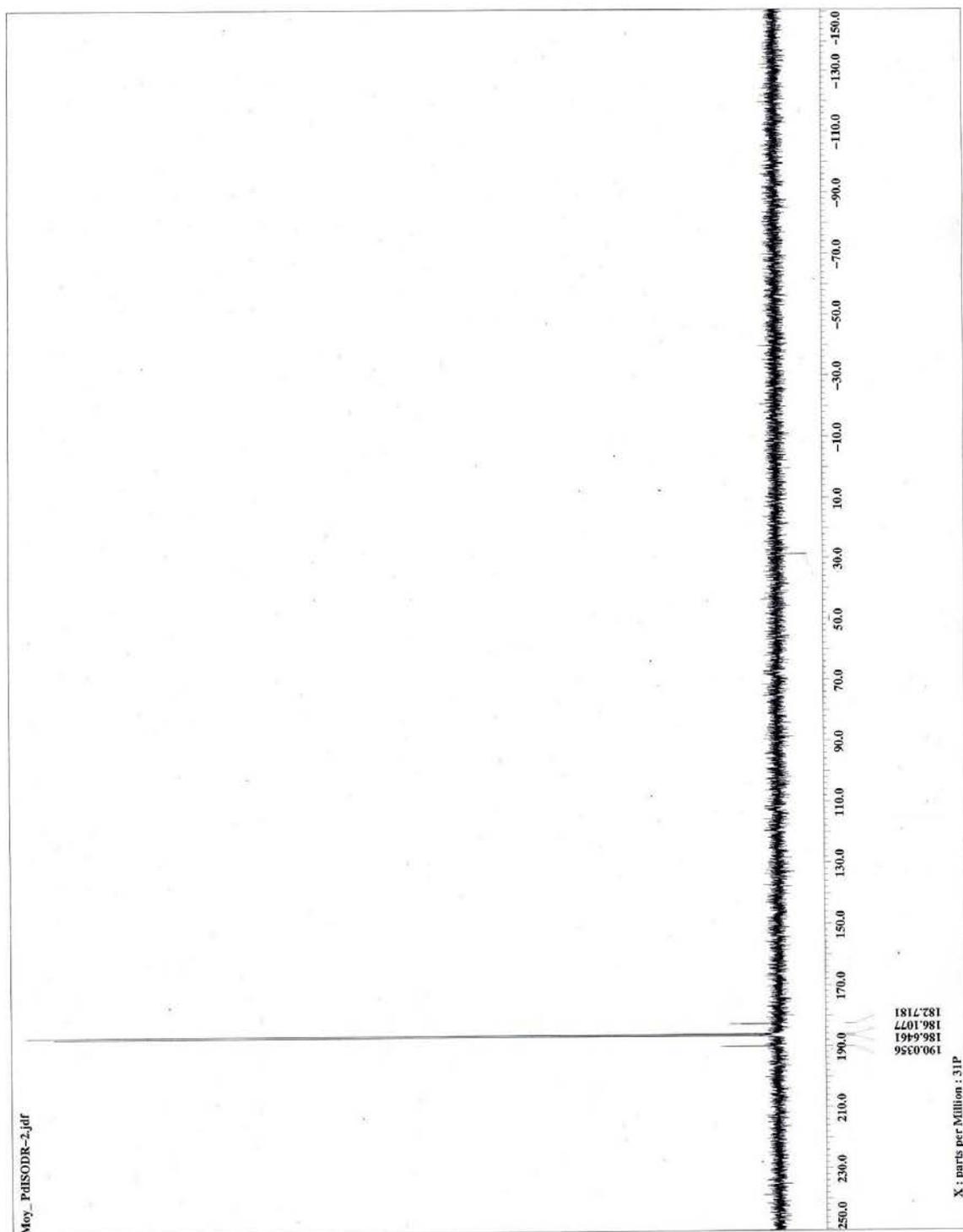
Apéndice II. Espectro completo de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del complejo (4).



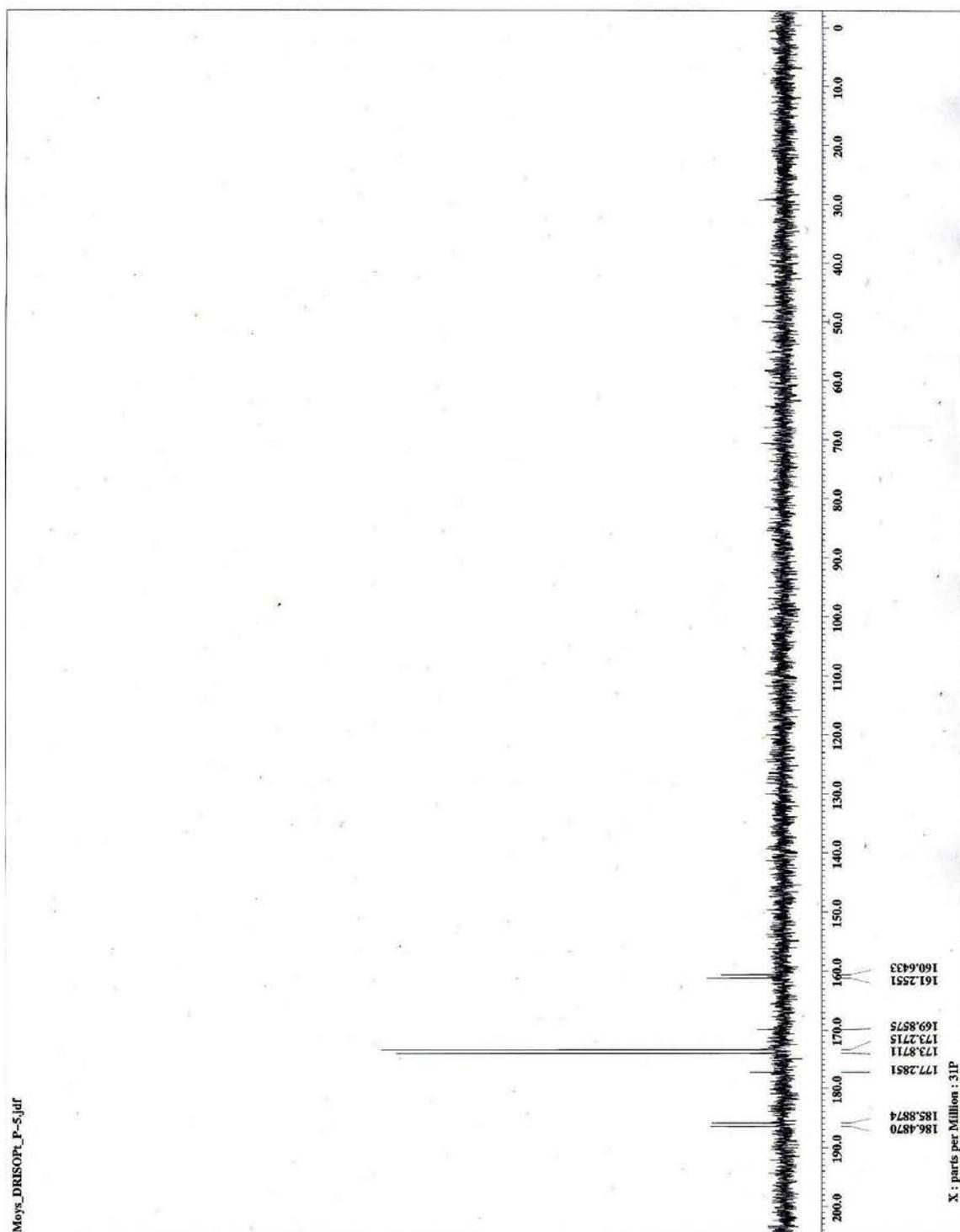
Apéndice III. Espectro completo de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del complejo (5).



Apéndice IV. Espectro completo de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del complejo (6).

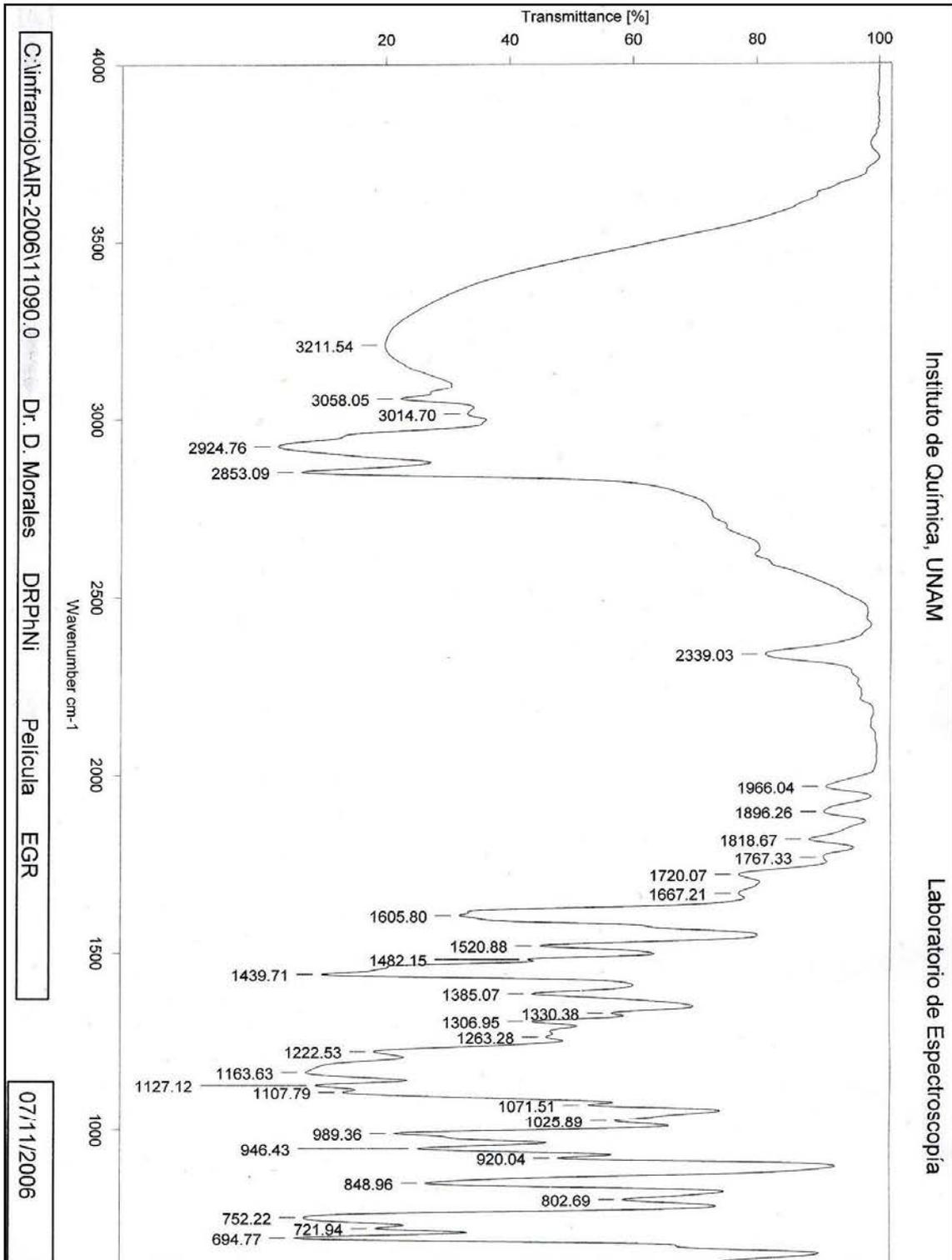


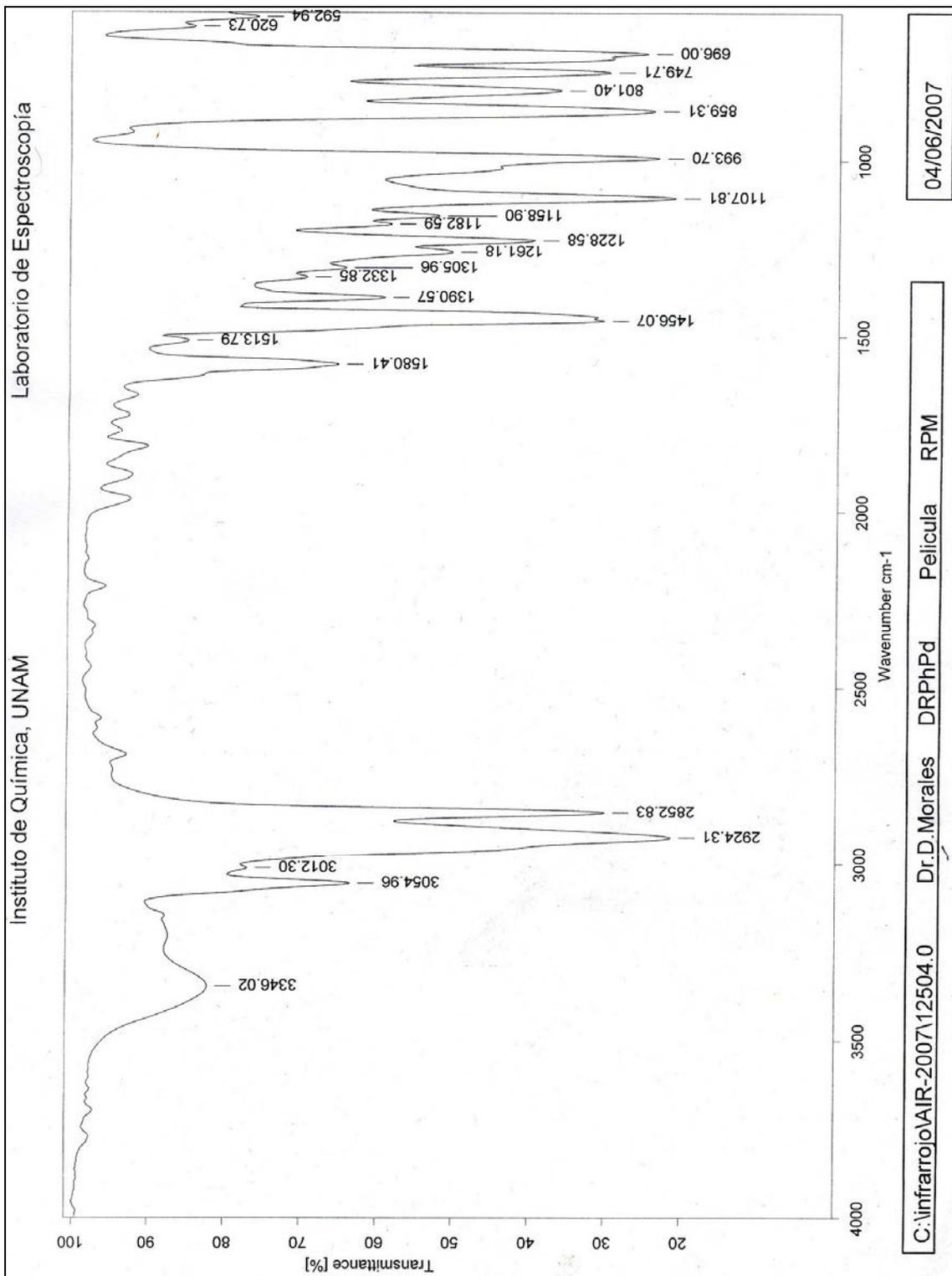
Apéndice V. Espectro completo de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz; del complejo (7).



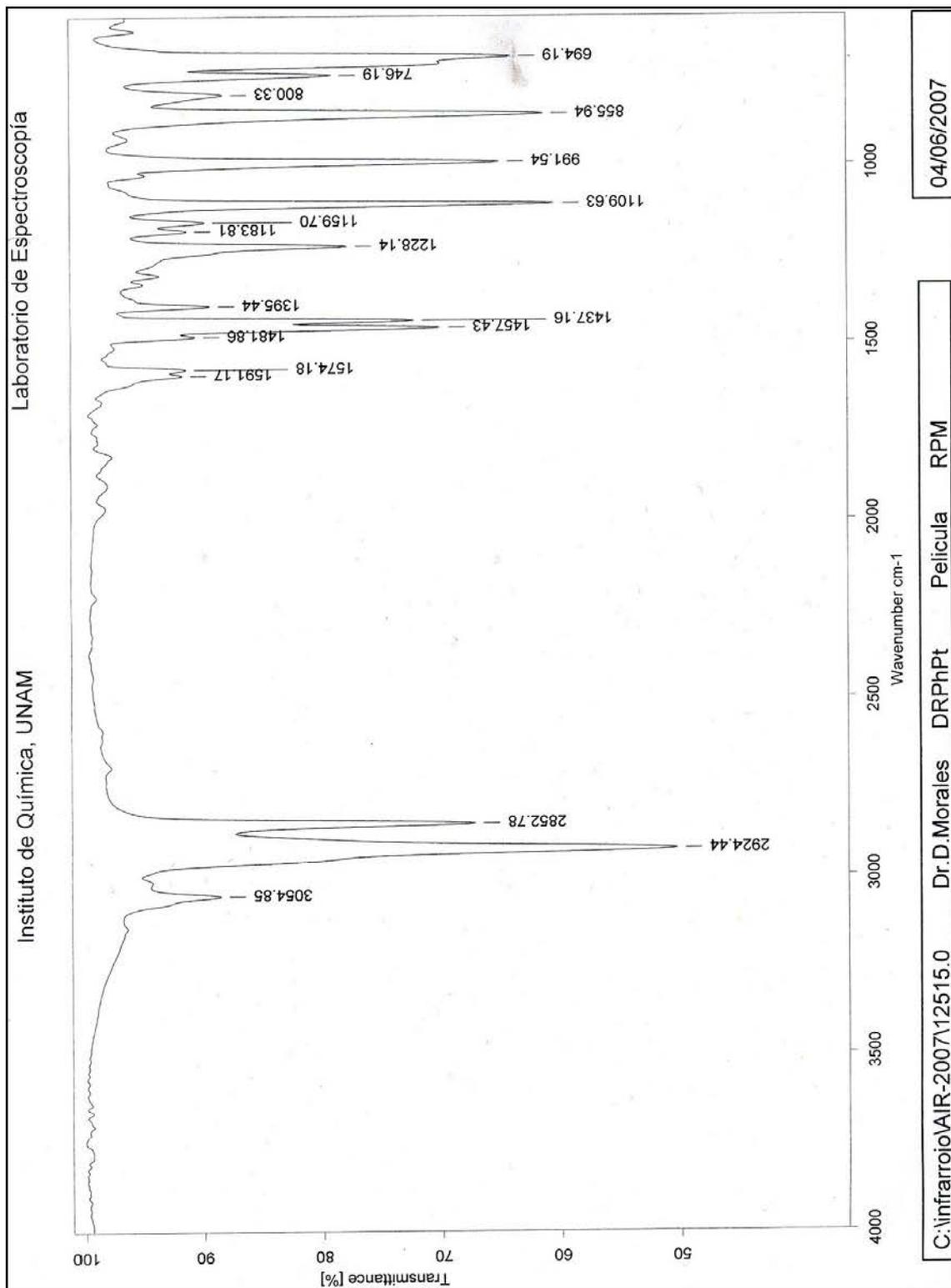
Apéndice VI. Espectro completo de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz; del complejo (8).

Apéndice VII. Espectro de Infrarrojo en película a 25° C del complejo (3).



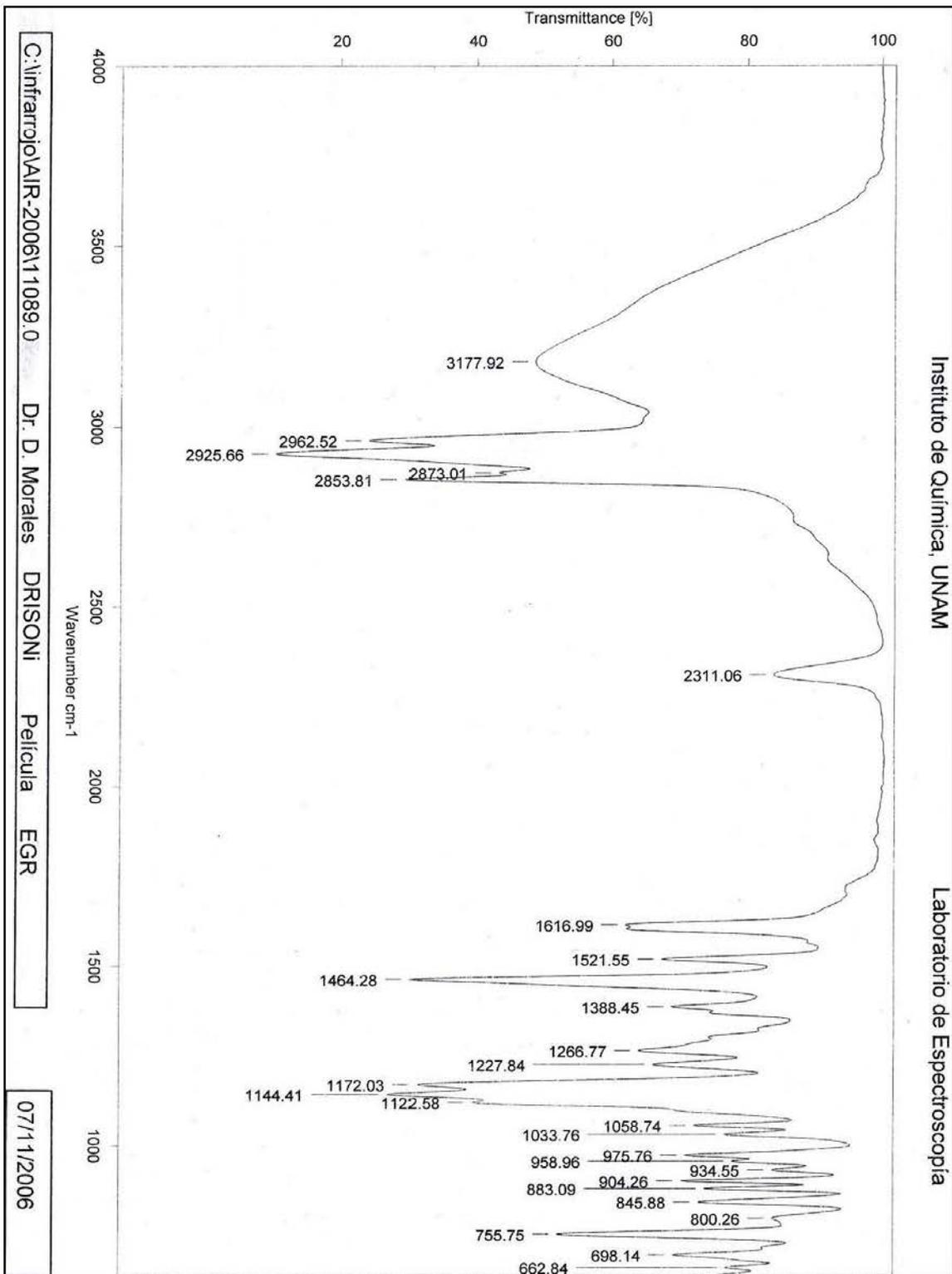


Apéndice VIII. Espectro de Infrarrojo en película a 25° C del complejo (4).

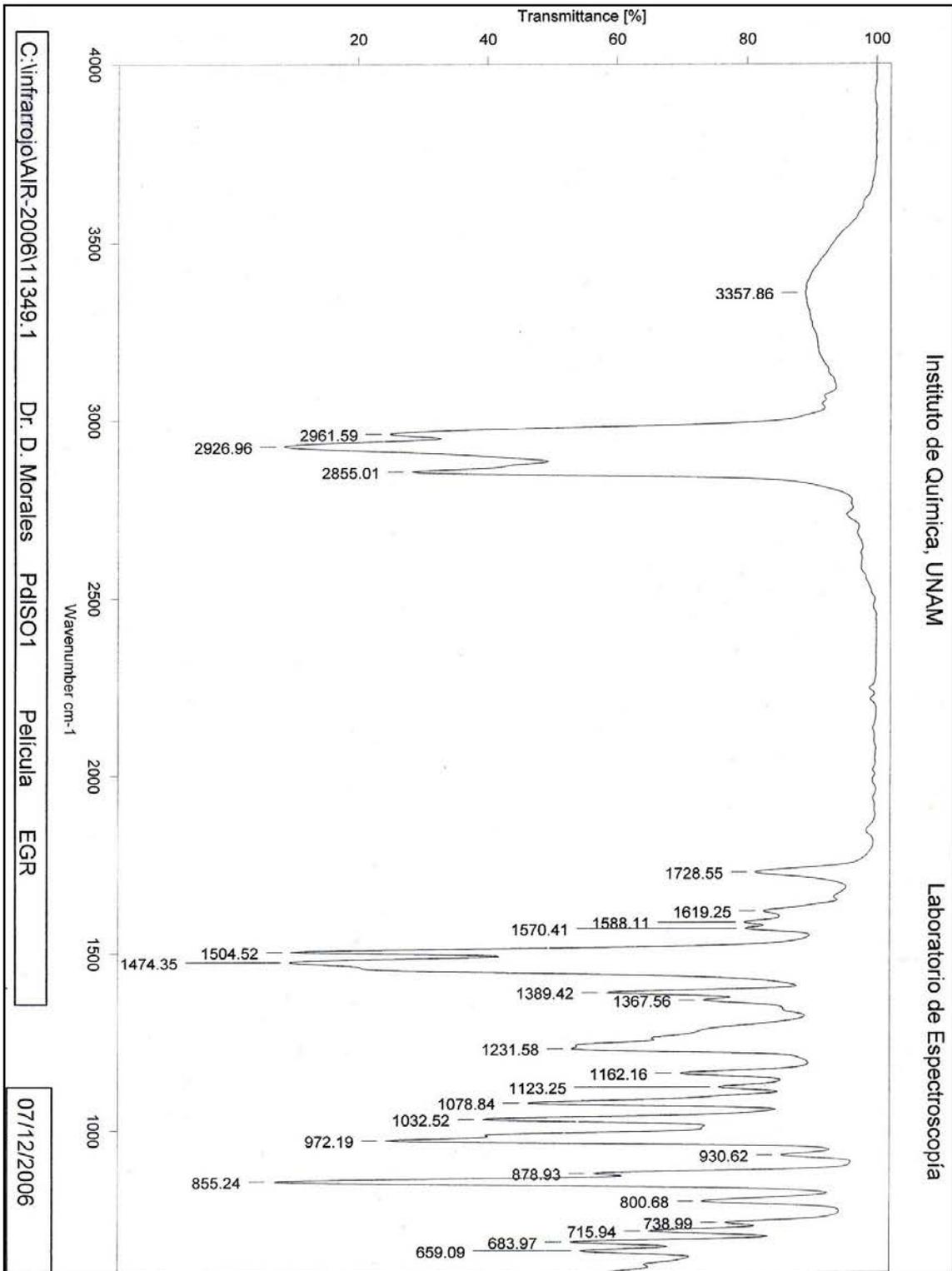


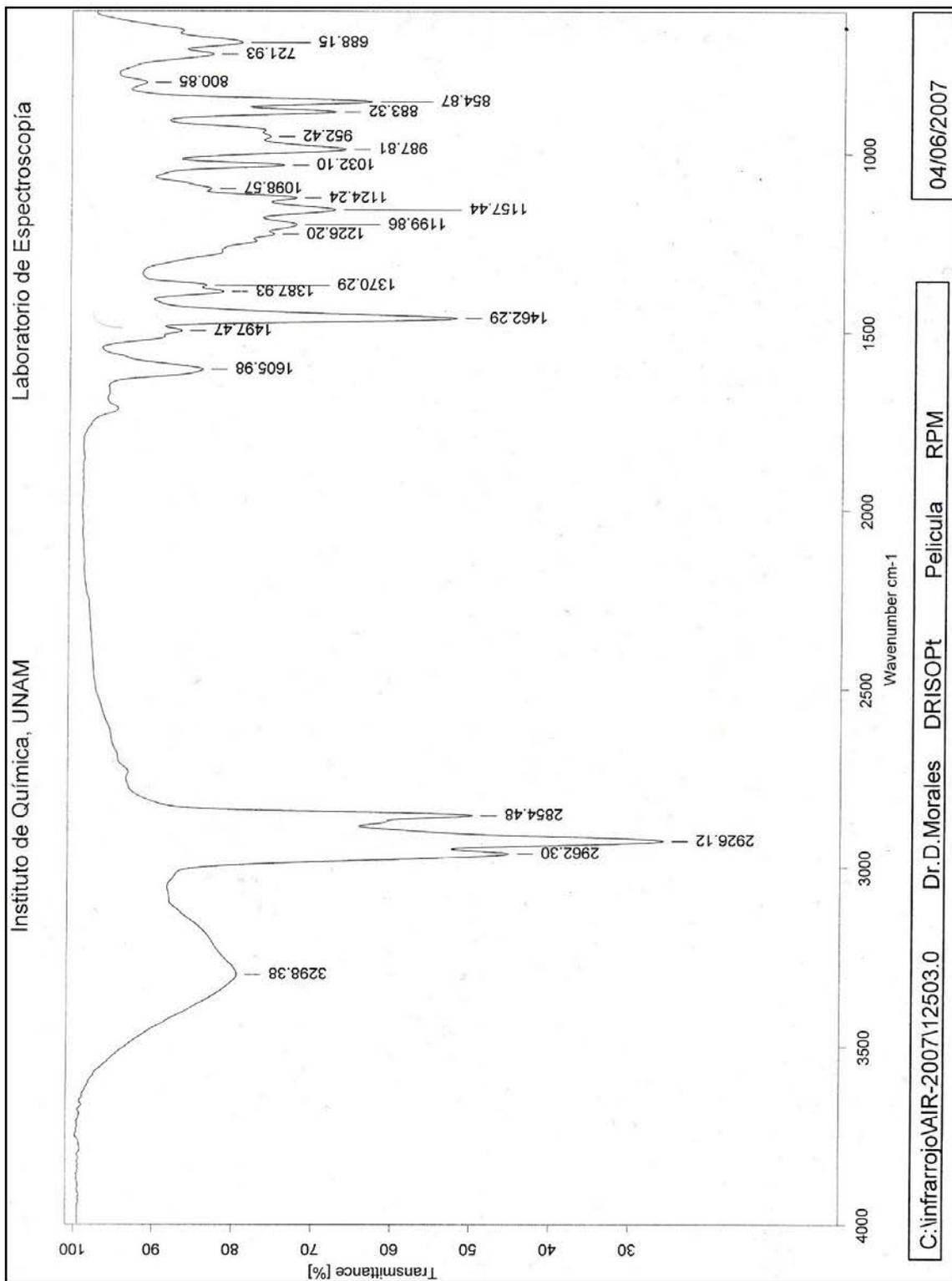
Apéndice IX. Espectro de Infrarrojo en película a 25° C del complejo (5).

Apéndice X. Espectro de Infrarrojo en película a 25° C del complejo (6).



Apéndice XI. Espectro de Infrarrojo en película a 25° C del complejo (7).





Apéndice XII. Espectro de Infrarrojo en película a 25° C del complejo (8).