



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**Síntesis y caracterización de ligantes tipo base de Schiff  
derivados de 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas  
cloradas. Un procedimiento novedoso para la obtención de  
compuestos tipo pinza POCOP no-simétricos**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

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

**Q. Jaime Alberto Rosas Ortiz**

**TUTOR  
Dr. David Morales Morales  
Instituto de Química, UNAM**

Ciudad de México, Mayo 2016



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**

Presidente

**Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens**

Facultad de Química, UNAM

Vocal

**Dra. Virginia Montiel Palma**

Centro de Investigaciones Químicas, UAEMorelos

Vocal

**Dr. José Guadalupe López Cortés**

Instituto de Química, UNAM

Vocal

**Dr. Matthew Joseph Asay**

Instituto de Química, UNAM

Secretario

**Dr. José Iván Castillo Pérez**

Instituto de Química, UNAM

Tutor

---

**Dr. David Morales Morales**

Instituto de Química, UNAM

Sustentante

---

**Q. Jaime Alberto Rosas Ortiz**

Instituto de Química, UNAM

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México-Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento a través del proyecto **IN201711-3** e **IN213214-3**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del proyecto **CB2010/154732** y por la beca otorgada (No. de Becario **308214**).

Al Dr. David Morales Morales por permitirme formar parte de su grupo de investigación y por dirigir el presente trabajo, por su apoyo, consejos y amistad.

A los miembros del jurado evaluador, la Dra. Noráh Barba, la Dra. Virginia Montiel, el Dr. José G. López, el Dr. Matthew Asay y el Dr. Iván Castillo por sus valiosas observaciones y sugerencias que ayudaron a enriquecer el presente trabajo.

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM; Q. Eréndira García-Ríos, a la M en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz y a la M en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso por los análisis de espectrometría de masas ESI-MS, a la Q. Roció Patiño-Maya por los análisis de IR, al I. Q. Luis Velasco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas DART-MS, y a la Q. María de la Paz Orta Pérez y a la M en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS) por los análisis elementales. A la M. en C. Virginia Gómez Vidales por los análisis de EPR. Al M. en C. Simón Hernández Ortega y al Dr. Marcos Flores Álamo (USAI-FQ) por la determinación de los análisis por difracción de rayos X de monocristal. A la Dra. Noráh Barba y al Dr. Horacio López por su apoyo en las mediciones de susceptibilidad magnética.

Al personal de la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, la Dra. Adela Rodríguez, la Q.F.B. Josefina Tenopala, el Lic. Jesús Gumaro Viacobo, la L. A. Mary Cruz Salazar, Ana María Núñez y Valeria Barrientos; al personal de la Sección Escolar de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, Patricia Vargas, Adriana Martínez y Dora Reyes por su apoyo con los trámites durante la maestría.

A mis compañeros del Laboratorio de Inorgánica 3, Roberto Pioquinto, Marco A. García, Eric Morales, Lucero González, Sharemy Gómez, Patricia Conelly, Ángel Ramos, Marco Villafán, Israel Moreno, Jair Ortega, Felipe López, Rebeca Osorio, Antonio Castillo, Edgar Marín, Hugo Salazar, Roberto Favela, Alejandra Sánchez, Alessandra Quiroz, Luis Enrique López, Leonardo Quiñones, Sac Nicté Gómez, Daniel Plaza, Erik Toledo, Rafael López y Carlos Contreras por su apoyo y amistad.

Este trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio No. 3 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química-UNAM, bajo la asesoría del Dr. David Morales Morales.

Parte de los resultados obtenidos fueron presentados en los siguientes congresos:

Simposio Interno del Instituto de Química 2015.

Cartel “*Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza de Ni(II) derivados de una imina clorada*”. Ciudad de México, 2015.

7° Encuentro de Química Inorgánica

Cartel “*Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza derivados de una imina clorada y metales del grupo 10*”. Saltillo, Coah., 2015.

Simposio 75 Aniversario del Instituto de Química

Cartel “*Synthesis and characterization of Schiff base type ligands derived from 2,4-dihydroxybenzaldehyde and chlorinated anilines. A novel procedure for obtaining non-symmetric POCOP pincer type compounds*”. Ciudad de México, 2016.

*A mis padres*  
*Cecilia y Jaime*

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
Acetona- $d_6$	Acetona deuterada
AcO <sup>-</sup>	Anión acetato
COD	1,5-ciclooctadieno
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear, en RMN
<sup>1</sup> He	Ciclohexilo
<sup>1</sup> Pe	Ciclopentilo
DART	Análisis directo en tiempo real (siglas en inglés), en MS
DMF	N,N'-Dimetilformamida
DMSO- $d_6$	Dimetilsulfóxido deuterado
ESI	Ionización por electronebulización, en MS
eV	Electrón-voltio
Et	Etilo
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear a múltiples enlaces (siglas en inglés), en RMN
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de cuanto simple (siglas en inglés), en RMN
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
[M]	Ión molecular
MS	Espectrometría de masas
Me	Metilo
<i>m/z</i>	Relación masa-carga
P. f.	Punto de fusión
<sup>i</sup> Pr	Isopropilo
ORTEP	Gráfico de elipsoides térmicos de Oak Ridge (siglas en inglés)
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN de <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de <sup>31</sup> P { <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado de protón
<sup>t</sup> Bu	<i>Ter</i> -butilo
t. a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
δ	Desplazamiento químico, en RMN

$\delta$	Vibración de flexión, en IR
$\Delta$	Diferencia, incremento
$\mu_B$	Magnetón de Bohr
$\nu$	Vibración de tensión, en IR
$\tilde{\nu}$	Número de onda
$\rho_{\text{cal}}$	Densidad calculada
$\approx$	Aproximadamente
$\angle$	Ángulo

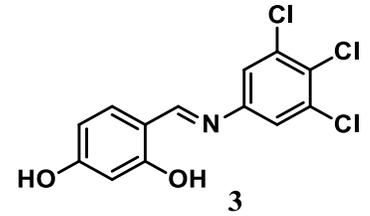
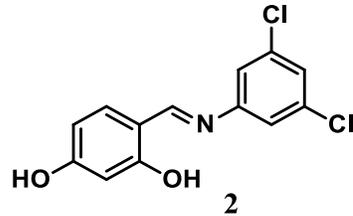
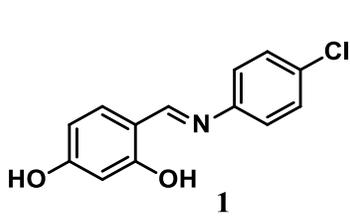
## RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de una serie de bases de Schiff derivadas de 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas cloradas. La versatilidad de estos compuestos permitió su posterior empleo para la obtención de compuestos de coordinación con metales del grupo 10 y como precursores para la obtención de ligantes tipo pinza y sus respectivos complejos de níquel, los cuales fueron caracterizados por diversas técnicas.

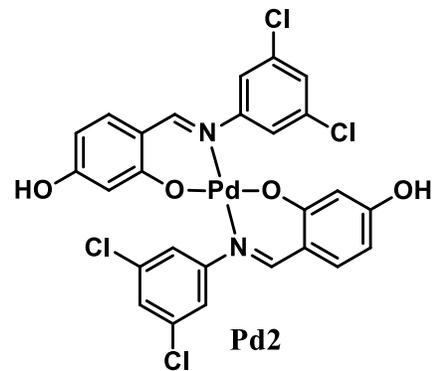
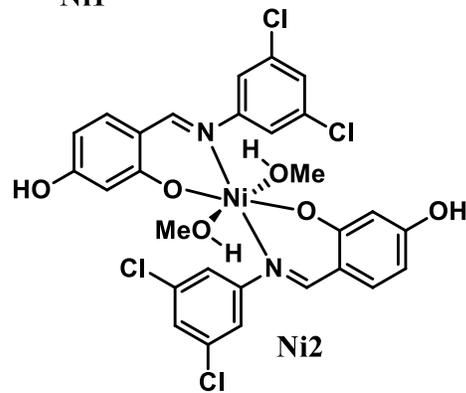
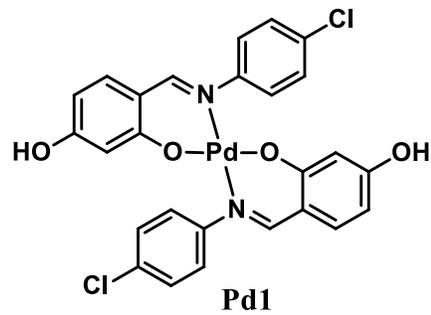
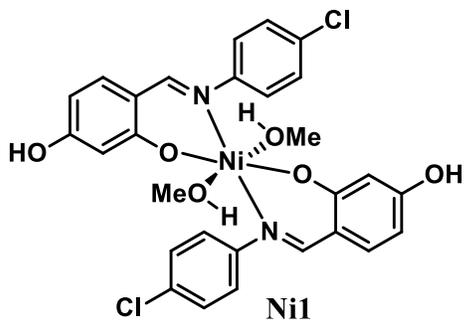
Los compuestos tipo pinza sintetizados presentan la característica especial de ser no simétricos lo cual fue corroborado por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y técnicas de difracción de rayos X de monocristal.

## COMPUESTOS SINTETIZADOS

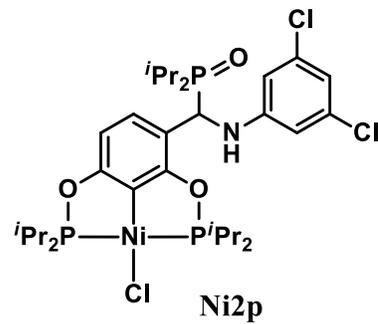
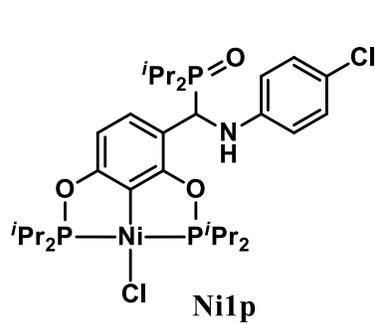
### Bases de Schiff



### Compuestos de coordinación



### Compuestos tipo pinza



# ÍNDICE

Introducción .....	1
<b>Capítulo 1 Antecedentes .....</b>	<b>3</b>
1.1 Bases de Schiff.....	4
1.2 Compuestos de coordinación a partir de bases de Schiff .....	6
1.2.1 Compuestos de níquel .....	6
1.2.2 Compuestos de paladio .....	9
1.3 Compuestos tipo pinza .....	13
1.3.1 Compuestos tipo pinza POCOP .....	16
1.3.2 Modulación de las propiedades de los ligantes pinza .....	17
1.3.3 Ligantes pinza no simétricos y sus complejos .....	22
<b>Capítulo 2 Objetivos y Justificación .....</b>	<b>29</b>
2.1 Objetivo general .....	30
2.1.1 Objetivos particulares .....	30
2.2 Hipótesis .....	30
2.3 Justificación .....	31
<b>Capítulo 3 Resultados y Discusión.....</b>	<b>32</b>
3.1 Iminas cloradas .....	33
3.1.1 Síntesis .....	33
3.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	34
3.1.3 Espectrometría de masas .....	39
3.1.4 Espectroscopía infrarroja.....	41
3.1.5 Difracción de rayos X de monocristal.....	43
3.2 Compuestos de coordinación .....	48
3.2.1 Síntesis .....	48
3.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	50
3.2.3 Susceptibilidad magnética .....	55
3.2.4 Espectrometría de masas .....	55

3.2.5 Espectroscopía infrarroja.....	59
3.2.6 Difracción de rayos X de monocristal.....	63
3.3 Compuestos tipo pinza .....	68
3.3.1 Síntesis .....	68
3.3.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	70
3.3.3 Espectroscopía infrarroja.....	79
3.3.4 Difracción de rayos X de monocristal.....	81
<b>Capítulo 4 Conclusiones.....</b>	<b>89</b>
<b>Capítulo 5 Sección experimental .....</b>	<b>91</b>
5.1 Material y reactivos .....	92
5.2 Instrumentos.....	92
5.3 Síntesis de iminas .....	92
5.4 Síntesis de compuestos de coordinación .....	94
5.5 Síntesis de ligantes fosfinito .....	95
5.6 Síntesis de compuestos tipo pinza.....	95
<b>Capítulo 6 Anexos .....</b>	<b>97</b>
Referencias .....	106

## Introducción

El control de las propiedades de los centros metálicos por medio de un sistema de ligantes bien definido es el objetivo principal de la química de coordinación y organometálica. En este sentido la quelatación, es decir la unión de un ligante a un metal a través de dos o más enlaces es un método usado a menudo para lograr dicho objetivo. Las características de los ligantes, tales como propiedades electrónicas y estéricas, pueden influir ampliamente en la naturaleza de las especies reactivas y dirigir el curso de la reacción. En efecto, en el área de la catálisis homogénea, una apropiada elección de ligantes es de suma importancia para la modulación de la actividad catalítica y estereoselectividad de los compuestos metálicos.<sup>1</sup>

Las bases de Schiff o iminas, ligantes generalmente quelatantes, son esenciales en el campo de la química de coordinación, especialmente por su fácil síntesis y su capacidad potencial para formar compuestos estables con un gran número de iones metálicos. Aunado a ello, el interés en las iminas puede ser explicado por su amplia distribución en sistemas biológicos y su aplicación en síntesis orgánica, catálisis, medicina, farmacia y análisis químicos.<sup>2</sup>

Los compuestos de coordinación de las bases de Schiff han sido empleados en catálisis tanto homogénea como heterogénea y han mostrado excelente capacidad catalítica en varias reacciones a altas temperaturas (>100 °C) aún en presencia de humedad.<sup>3</sup> En las reacciones de acoplamiento Heck–Mizoroki y Suzuki–Miyaura los ligantes basados en nitrógeno como las bases de Schiff han atraído la atención ya que presentan algunas ventajas como su estabilidad al aire, bajo costo y facilidad de manipulación comparados con sus homólogos fosfina.<sup>4</sup>

Por otra parte, los compuestos de metales de transición que contienen ligantes tipo pinza (llamados así por su particular modo de coordinación, también quelatante), han atraído un creciente interés debido a las inusuales propiedades de los centros metálicos conferidas por el ligante, entre las cuales destacan su robustez y estabilidad térmica. Estas características aunadas a la facilidad para modificar y modular las propiedades de dichos ligantes y sus complejos han atraído la atención de la comunidad química para múltiples aplicaciones, particularmente en el campo de la catálisis homogénea.<sup>1a,5</sup>

El interés en el estudio de los compuestos tipo pinza radica en su versatilidad y en las múltiples aplicaciones que se ha visto en diferentes áreas de la química desde sensores hasta

catalizadores extremadamente eficientes para la activación de enlaces químicos poco reactivos y de su uso como sintones para la síntesis de dendrímeros y nanomateriales hasta compuestos con potencial aplicación farmacéutica.<sup>6</sup>

Los complejos que poseen ligantes tipo pinza no simétricos han mostrado diferente reactividad y, en algunos casos mejorada, comparados con su contraparte simétrica. En ligantes donde las propiedades donadoras de los brazos laterales son significativamente diferentes, el donador más lábil puede separarse del centro metálico generando un sitio libre de coordinación para el sustrato mientras mantiene la estabilidad con los dos sitios coordinantes restantes mejorando así la actividad catalítica del compuesto.<sup>7</sup>

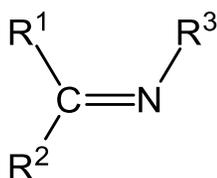
A pesar de las ventajas observadas en los compuestos pinza no simétricos su número es menor que el de sus análogo simétricos; esto en parte porque su preparación representa un reto considerable, siendo laborioso y requiriendo, generalmente, un gran número de pasos para introducir grupos o donadores distintos.<sup>8</sup>

Así, en este trabajo se presenta la síntesis de bases de Schiff derivadas de 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas cloradas las cuales actúan como ligante quelatante en la formación de compuestos de coordinación con metales del grupo 10. Adicionalmente, se presenta un nuevo método para obtener ligantes tipo pinza no simétricos empleando dichas iminas como precursor y, a partir de ellos, sus correspondientes compuestos con níquel.

**Capítulo 1**  
**ANTECEDENTES**

## 1.1 Bases de Schiff

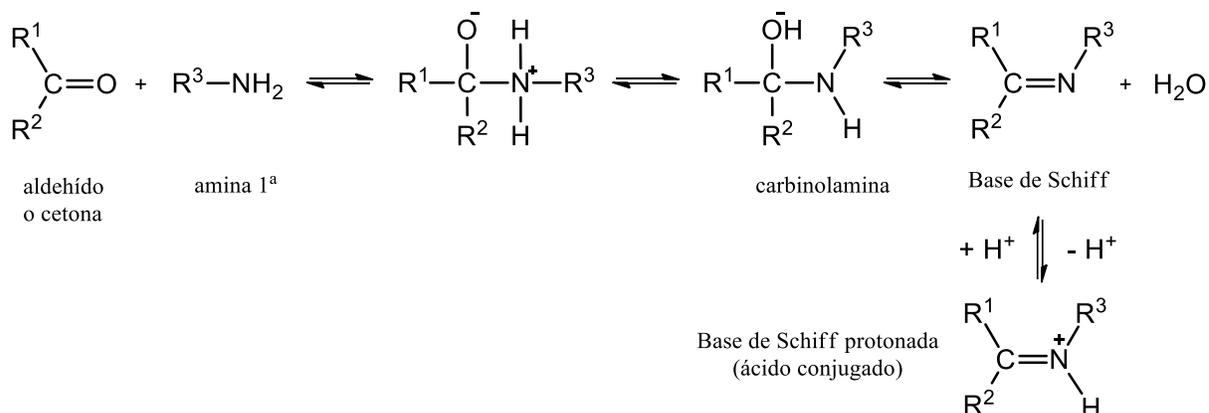
Las bases de Schiff son productos de condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos y fueron reportadas por primera vez por Hugo Schiff en 1864.<sup>9</sup> Estructuralmente, una base de Schiff (también conocida como imina o azometina) (Figura 1.1) es un análogo nitrogenado de un aldehído o una cetona en los cuales el grupo carbonilo (C=O) ha sido reemplazado por un grupo imino o azometino.<sup>10</sup>



$R^1, R^2$  y/o  $R^3$  = alquilo o arilo

Figura 1.1. Estructura general de una base de Schiff.

Hay varias vías de reacción para sintetizar bases de Schiff. La más común es una reacción de condensación, catalizada por un ácido, de una amina con un aldehído o cetona bajo condiciones de reflujo (Esquema 1.1). La primera etapa en esta reacción es un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de la amina sobre el carbono del grupo carbonilo resultando en un intermediario carbinolamina generalmente inestable. La reacción puede ya sea, regresar a los materiales de partida, o cuando el grupo hidroxilo es eliminado y se forma un enlace C=N, se obtiene la imina respectiva. Varios factores afectan la reacción de condensación, entre ellos el pH de la disolución y los efectos estéricos y electrónicos del compuesto carbonílico y la amina. En disoluciones ácidas la amina es protonada, por lo que no puede actuar como un nucleófilo y la reacción no procede. Además, en condiciones de reacción muy básicas la reacción está impedida ya que no hay suficientes protones disponibles para catalizar la eliminación del grupo hidroxilo de la carbinolamina. En general, los aldehídos reaccionan más rápidamente que las cetonas en las reacciones de condensación de bases de Schiff ya que el carbono en un grupo aldehído está menos impedido estéricamente; adicionalmente, el carbono extra de la cetona dona densidad electrónica y la hace menos electrofílica comparada con el aldehído.<sup>11</sup>



Esquema 1.1. Esquema general de formación de bases de Schiff.

La reacción de condensación entre aldehídos y aminas es realizada en diferentes condiciones de reacción y en diferentes disolventes. La presencia de agentes deshidratantes normalmente favorece la formación de bases de Schiff. El agua producida en la reacción puede ser removida del equilibrio usando una trampa de Dean Stark cuando la síntesis es llevada a cabo en tolueno o benceno. El etanol a temperatura ambiente o condiciones de reflujo, es un disolvente valioso para la preparación de estos compuestos.<sup>12</sup>

Varios estudios han mostrado que la presencia de un par libre de electrones en un orbital híbrido  $sp^2$  del átomo de nitrógeno del grupo azometino es de importancia química y biológica considerable. A causa de su preparación relativamente fácil, flexibilidad sintética y la propiedad especial del grupo C=N, las bases de Schiff son generalmente excelentes agentes quelatantes especialmente cuando grupos funcionales como -OH o -SH están presentes cerca del grupo azometino como para formar un anillo de cinco o seis miembros con el ión metálico.<sup>13</sup> Estos ligantes son capaces de estabilizar un gran número de metales en diferentes estados de oxidación, controlando el desempeño de tales metales en una gran variedad de transformaciones catalíticas. La versatilidad de los ligantes tipo bases de Schiff y las aplicaciones biológicas, analíticas e industriales de sus complejos han atraído la atención hacia investigaciones en esta área.<sup>10</sup>

Las bases de Schiff han sido utilizadas como pigmentos y colorantes, catalizadores, intermediarios en síntesis orgánica y como estabilizadores de polímeros.<sup>14</sup> Dichos compuestos también han mostrado un amplio rango de actividades biológicas, incluyendo antifúngica, antibacteriana, antimalárica, antiproliferativa, anti-inflamatoria, antiviral y antipirética.<sup>10,14,15</sup>

El grupo imina está presente en varios compuestos naturales, derivados naturales y productos sintéticos (Figura 1.2) y ha mostrado ser crítico para su actividad biológica.<sup>16</sup>

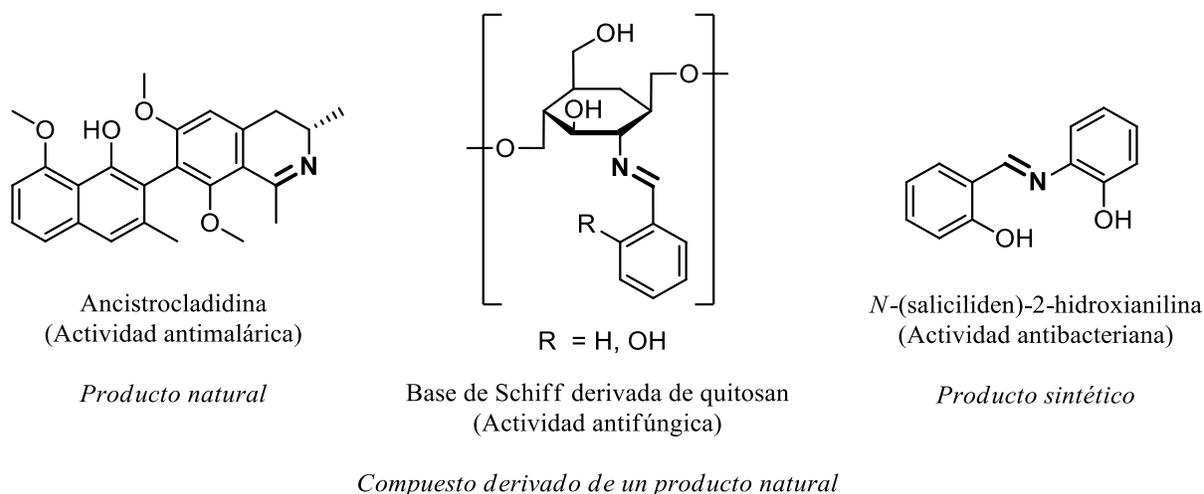


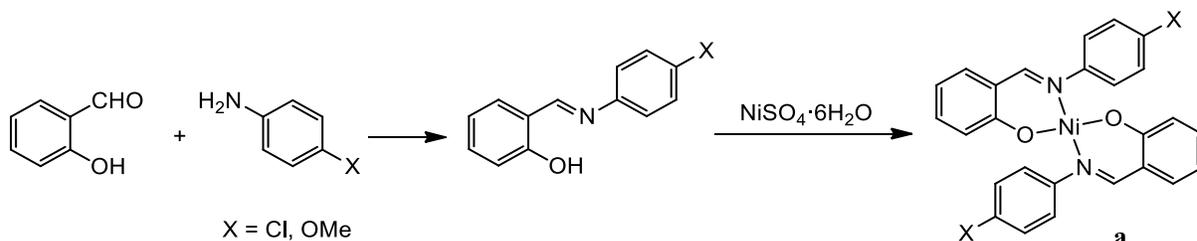
Figura 1.2. Ejemplos de bases de Schiff bioactivas.

## 1.2 Compuestos de coordinación a partir de bases de Schiff

Cuando una imina posee funcionalidades –OH o –SH próximos al grupo azometino puede actuar como ligante bidentado formando anillos quelato de seis miembros con un metal. Para el caso de metales del grupo 10 se ha reportado que se unen dos unidades del ligante a un centro metálico formando compuestos estables.

### 1.2.1 Compuestos de níquel

Para el caso de compuestos de níquel, se han reportado los complejos 2:1 partiendo de anilinas *para* sustituidas utilizando sulfato de níquel como precursor metálico (Esquema 1.2).<sup>17</sup> Tales compuestos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y ultravioleta.



Esquema 1.2 Síntesis de compuestos de coordinación derivados de anilinas *para* sustituidas.

También se han sintetizado bases de Schiff que poseen anillos naftaleno en su estructura ya sea en el fragmento anilina o aldehído. Los complejos **b** y **c** (Figura 1.3) fueron obtenidos a partir de cloruro de níquel; la coordinación bidentada del metal fue confirmada por la posición de las banda de vibración de tensión de los enlaces C=N y C–O así como la de los enlaces M–N y M–O en el espectro de infrarrojo de los mismos.<sup>18</sup> Los compuestos **d** se obtuvieron de la reacción de las iminas correspondientes con acetato de níquel y fueron analizados por difracción de rayos X de polvos.<sup>19</sup>

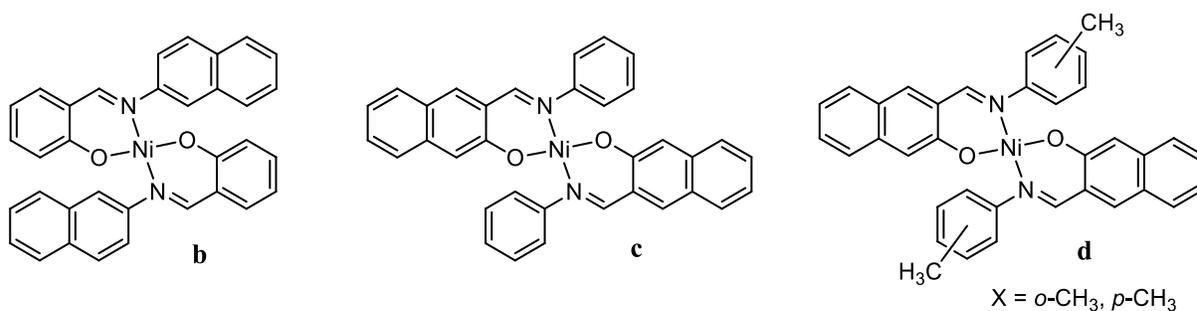
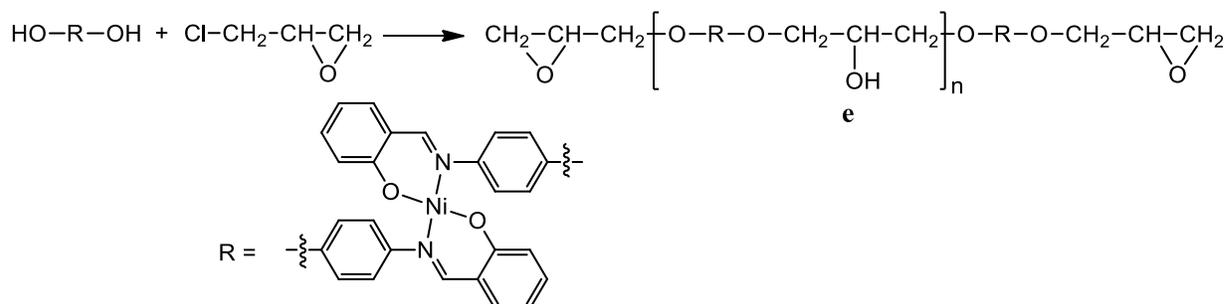


Figura 1.3. Compuestos de coordinación de iminas con anillos naftaleno en su estructura.

Algunos derivados de níquel han presentado actividad antimicrobiana. Ejemplo de ello es el estudio realizado por Ahamad y Nishat<sup>20</sup> quienes haciendo reaccionar un compuesto de coordinación de níquel con epíclorhidrina obtuvieron una resina epoxi (Esquema 1.3) la cual presentó una elevada estabilidad térmica así como una prometedora actividad antibacteriana y antifúngica. La quelatación reduce la polaridad en el ión metálico por una distribución parcial de su carga positiva con los grupos donadores y la posibilidad de deslocalización electrónica de los electrones  $\pi$  dentro todo el anillo quelato; tal proceso incrementa la naturaleza lipofílica del compuesto lo cual a su vez favorece la penetración a través de la pared de los microorganismos, por lo que los destruye de manera más efectiva.



Esquema 1.3. Síntesis de resina epoxi de níquel.

Otro compuesto de coordinación de níquel con actividad biológica fue el sintetizado por Xu y Zhu a partir de salicilaldehído yodosustituido y cloruro del metal (Figura 1.4) el cual fue caracterizado por IR, UV, ESI-MS y análisis elemental. Este compuesto mostró su mejor actividad contra las bacterias Gram positivas *Streptococcus faecalis*.<sup>21</sup>

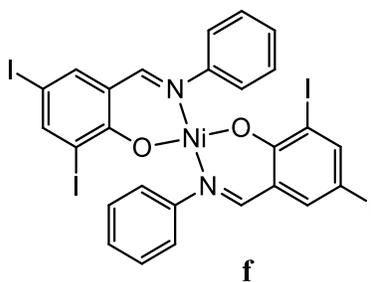
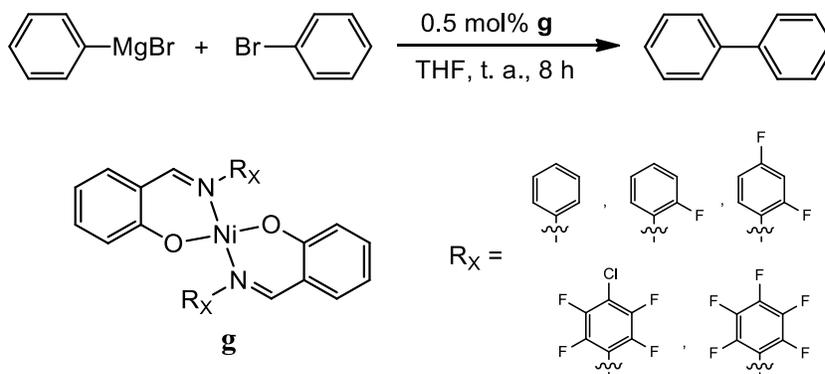


Figura 1.4. Compuesto de níquel con actividad antibacteriana.

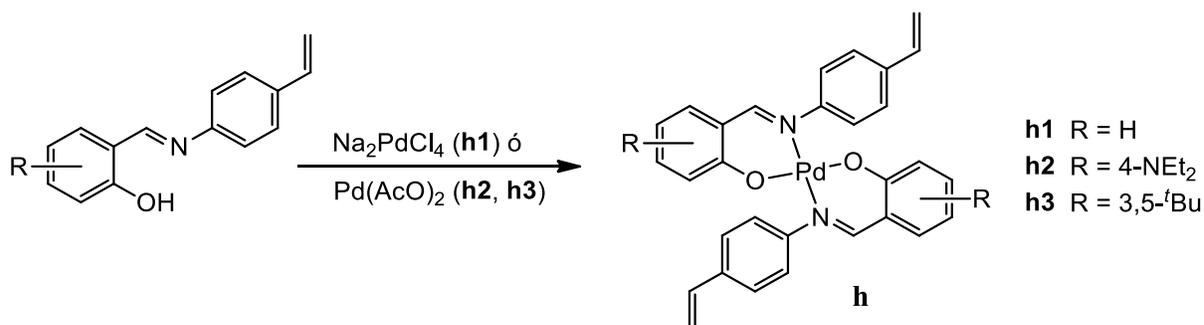
También se ha encontrado que los complejos de coordinación de bases de Schiff pueden actuar como catalizadores en reacciones de acoplamiento carbono-carbono. Un ejemplo es el trabajo reportado por Zhao *et al.* quienes partiendo de anilinas halogenosustituidas obtuvieron el compuesto **g** el cual fue aplicado en reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada (Esquema 1.4). El mejor rendimiento fue observado cuando los hidrógenos en la imina han sido sustituidos por flúor en su totalidad (97 %).<sup>22</sup>

Esquema 1.4. Reacción de acoplamiento de Kumada realizada por los complejos **g**.

### 1.2.2 Compuestos de paladio

De igual manera han sido reportados compuestos de coordinación 2:1 de bases de Schiff con paladio.

Kasumov<sup>23</sup> reportó la síntesis de los complejos **h** partiendo de dos diferentes fuentes de paladio,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  y  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (Esquema 1.5). Estos compuestos fueron caracterizados por RMN y espectroscopía infrarroja. La estructura de **h1** obtenida por difracción de rayos X de monocristal presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada en el centro metálico con los grupos salicilaldiminato en posición *trans*. Estos compuestos fueron diseñados con el objeto de generar nuevos complejos metálicos que contengan boro en su estructura por medio de la hidroboreción de los fragmentos insaturados terminales.

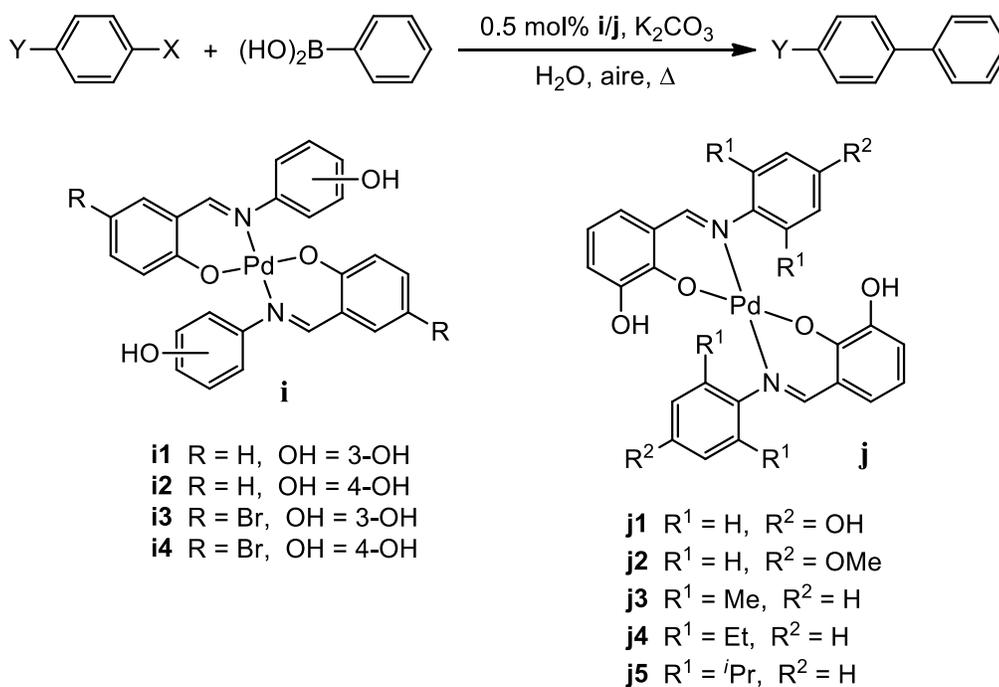


Esquema 1.5. Síntesis de compuestos de coordinación de paladio derivados de vinilanilinas.

Un número considerable de compuestos de coordinación de paladio han sido utilizados como catalizadores de reacciones orgánicas de interés.<sup>3,24</sup>

El grupo de Westcott desarrolló dos grupos de compuestos de coordinación (*N*-arilsalicilaldiminato)paladio(II) utilizando acetato de dicho metal como materia prima. En un primer estudio el grupo preparó una serie de complejos **i** derivados de aminofenoles y examinó su habilidad para catalizar la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki–Miyaura (Esquema 1.6). No se observó actividad significativa con cloruros de arilo, sin embargo estos complejos catalizaron de manera efectiva el acoplamiento de bromuros y yoduros de arilo (Tabla 1.1).<sup>25</sup>

En un segundo estudio el grupo sintetizó complejos de paladio derivados de 2,3-dihidroxibenzaldehído y anilinas con sustituyentes alquilo (**j**). De manera similar, no se logró el acoplamiento de cloruros de arilo y se lograron rendimientos moderados para bromuros y yoduros de arilo (Tabla 1.1).<sup>26</sup>

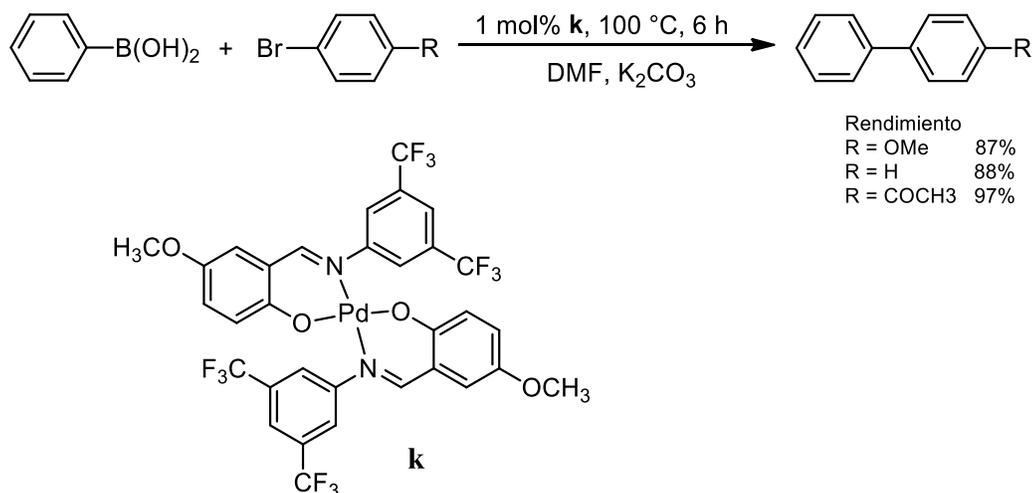


Esquema 1.6. Reacción de Suzuki-Miyaura promovida por compuestos de paladio.

Tabla 1.1. Reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizadas por complejos **i** y **j**.

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>i Rend (%)</b>	<b>j Rend (%)</b>
I	Me	>95	60
Br	Me	>95	60
Cl	Me	5	0
I	OMe	>95	75
I	F	>95	10

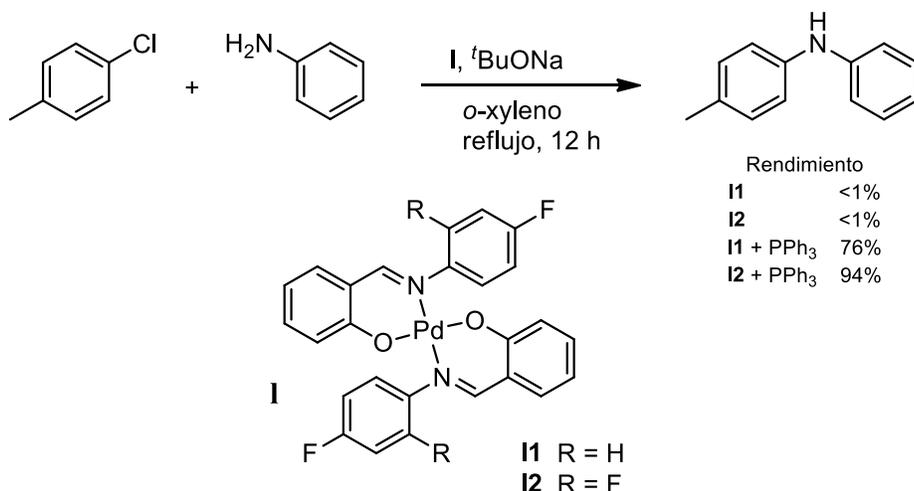
El complejo de coordinación **k** derivado de anilina con sustituyentes trifluorometilo fue sintetizado y caracterizado por diversas técnicas corroborándose la coordinación del ligante a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno. Su aplicación en la reacción de acoplamiento Suzuki–Miyaura mostró buenos rendimientos (entre 87 y 97%) (Esquema 1.7).<sup>27</sup>



Esquema 1.7. Reacción de Suzuki-Miyaura promovida por compuesto **k**.

Los compuestos de coordinación de paladio con bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y anilinas fluoradas han encontrado aplicación como catalizadores en varios tipos de reacciones.

Tao *et al.* reportaron un sistema mixto de ligantes trifenilfosfina-saliciladimina para la reacción de aminación de cloruros de arilo con anilinas para generar diarilaminas (Esquema 1.8). Ellos observaron una mayor actividad catalítica por el efecto sinérgico de los dos tipos de ligantes. Las ventajas de este sistema catalítico tales como la alta eficiencia, alta selectividad, el bajo costo y su relativa estabilidad al aire y la humedad indican un alto valor para aplicaciones industriales. Los ligantes con los grupos electrodeficientes en los anillos *N*-fenilo alcanzaron los mejores resultados; aun para cloruros de arilo estéricamente impedidos y desactivados se obtuvieron excelentes rendimientos.<sup>28</sup>



Esquema 1.8. Aminación de cloruros de arilo promovida por compuestos de coordinación de Pd y bases de Schiff.

Un estudio realizado por Kasumov *et al.* presenta la síntesis de ligantes fenoxi-imina estéricamente impedidos los cuales se derivan de salicilaldehído con sustituyentes *ter*-butilo voluminosos y anilinas fluoradas (Figura 1.5). El análisis por difracción de rayos X de monocristal mostró una geometría cuadrada ligeramente distorsionada en el átomo de paladio en tanto que por RMN se encontró que los átomos electroattractores de flúor en la estructura incrementan la protección magnética en todos los protones de los complejos. Tales compuestos exhibieron una moderada actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de nitrobenzono (bajo presión normal de H<sub>2</sub>, 760 Torr, en disolución de DMF a 25 °C) sin pérdida de actividad al menos durante dos semanas.<sup>29</sup>

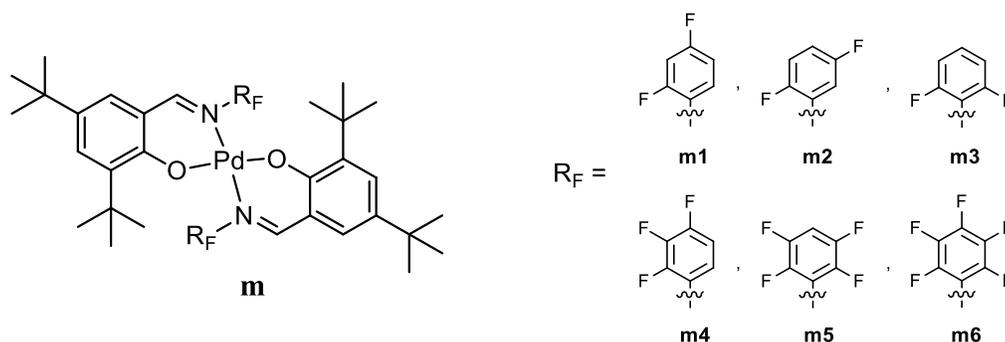


Figura 1.5. Compuestos de coordinación empleados para catalizar la reacción de hidrogenación de nitrobenzono.

### 1.3 Compuestos tipo pinza

En 1976 Moulton y Shaw<sup>30</sup> reportaron por primera vez un tipo de compuestos que posteriormente recibiría el nombre de “complejo pinza o compuesto pinza”.<sup>31</sup> El término “pinza” fue acuñado por van Koten en 1989;<sup>32</sup> éste se deriva de la palabra neerlandesa *tang*, la cual se refiere a una herramienta de uso común conocida como llave o llave inglesa. Por tanto, este término hace hincapié en la forma en que el ligante sujeta firmemente a un centro metálico.<sup>33</sup>

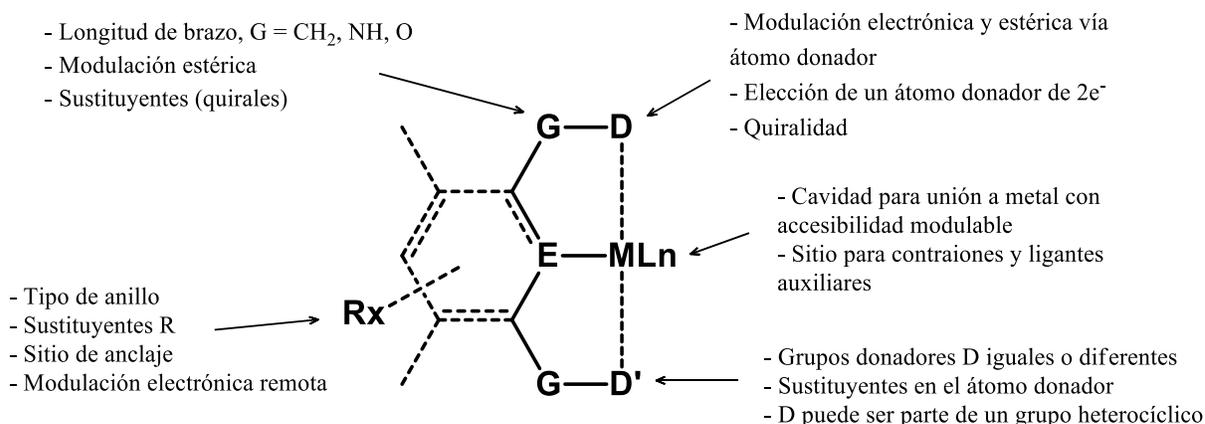


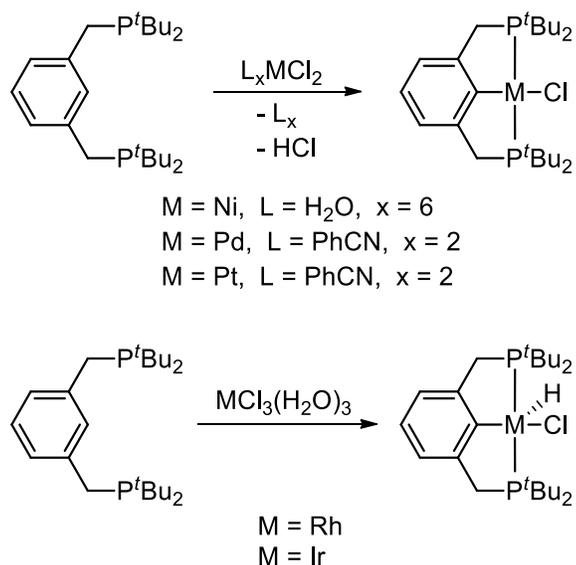
Figura 1.6. Estructura general de los compuestos tipo pinza y sus posibilidades de modificación.

La Figura 1.6 presenta la estructura básica de los compuestos tipo pinza. Hay que considerar dos elementos fundamentales en la estructura de este tipo de ligantes: a) un anillo de arilo o cadena alifática<sup>34</sup> el cual está unido de manera  $\sigma$  a un metal o metaloide dado ( $M$ ) y b) cadenas o anillos que incorporan átomos donadores que flanquean el enlace  $C-M$ . En su mayoría, especialmente en diseños de pinza iniciales (al término de la década de 1970 y comienzo de 1980), estos átomos donadores están en posición bencílica con respecto al anillo arilo, lo que brinda la posibilidad de formar dos metalociclos de cinco miembros fusionados. Estos anillos sirven además para estabilizar y proteger el enlace  $M-C$ . La capacidad para variar fácilmente el tipo de átomos donadores, los grupos adyacentes, ya sea en el átomo donador o dentro de los metalociclos y para incorporar sustituyentes remotos al centro metálico permite un alto nivel de control del ambiente en torno al metal. La variación directa de los efectos estéricos y electrónicos a través de los átomos coordinantes de los “brazos” del ligante pinza da lugar a una modulación remota significativa de la densidad electrónica en el metal, la cual también es

realizada por los grupos sustituyentes en el arilo. Estas posiciones también puede ser utilizadas para unir o anclar el ligante a superficies, polímeros, dendrímeros, etc..<sup>33,35</sup>

Desde el inicio se reconoció que la forma de coordinación potencialmente tridentada podía ser empleada para alterar y controlar las propiedades de los compuestos metálicos de una mejor forma en comparación con ligantes bidentados.

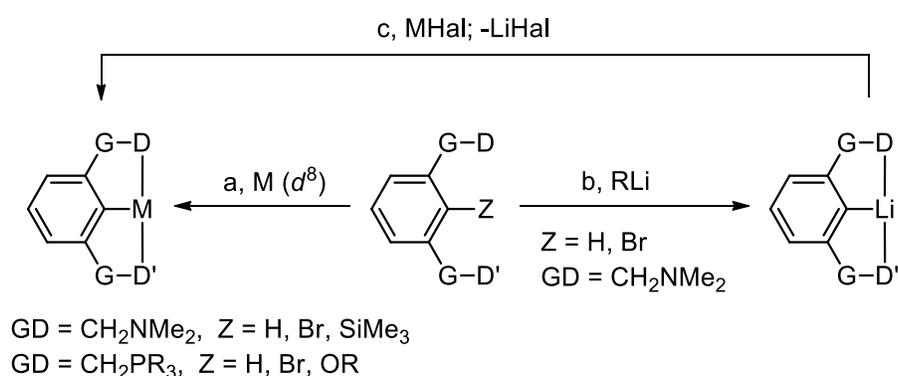
En una extensión a sus primeros estudios sobre activación C–H y *orto*-metalación de aril/alquil fosfinas mixtas voluminosas, Shaw consideró que una sustitución 1,3 con dos grupos  $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2$  voluminosos sobre un anillo bencénico resultaría en la activación C–H preferencial en la posición mutua *orto-orto* entre los grupo fosfina. La reacción de halogenuros metálicos de Ni, Pd, Pt, Rh o Ir en alcoholes o mezclas de agua y varios alcoholes resultaba en la activación C–H predicha y la formación de los complejos bisciclometalados. Para los metales del grupo del platino se formaron los complejos halogenuro PCP-M mientras que con Rh e Ir se generaron las especies hidruro PCP-MCl(H) (Esquema 1.9).<sup>36</sup>



Esquema 1.9. Síntesis de los complejos tipo pinza PCP originales realizada por Shaw.

La ruta para la síntesis de varios tipos de compuestos metálicos pinza DCD' depende enormemente de la naturaleza de los átomos donadores D y D'. En general, cuando al menos uno de los donadores es un átomo blando se observa la bisciclometalación directa y regioselectiva del ligante (ruta a, Esquema 1.10). Particularmente cuando  $D = D' = -\text{PR}_2$  o  $-\text{SR}$

y  $M = \text{metal } d^8$ , el correspondiente compuesto metálico pinza *mer*-DCD' puede ser obtenido en altos rendimientos. También en el caso cuando  $G-D$  representa  $C=N$  (imina u oxazolina) la bisciclometalación regioselectiva puede ser lograda (vía activación de enlace  $C-H$ ), pero en algunos casos se requiere la adición oxidativa mediante la ruptura de enlace  $C-Br$  para obtener mejores rendimientos. Para muchos de los ligantes pinza diamino NCN, la síntesis de los correspondientes complejos metálicos pinza requieren un proceso de dos etapas que implica la previa (frecuentemente *in situ*) síntesis del correspondiente reactivo pinza litiado seguido de una transmetalación (ruta b, Esquema 1.10).<sup>35</sup>



Esquema 1.10. Resumen de rutas de (ciclo)metalación y materiales de partida para algunos tipos de ligantes pinza DCD'.

Muchos de los compuestos metálicos pinza DCD' tienen una elevada estabilidad térmica (descomposición en calentamiento considerablemente por encima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) en comparación con los compuestos similares que tienen el mismo conjunto de grupos coordinantes D y C pero que no están unidos entre sí. Por otra parte, esta estabilidad térmica a menudo está acompañada con una estabilidad química sin igual del enlace  $\sigma$  central  $M-C$  y la coordinación tridentada, es decir, la interacción metal-ligante se retiene en las reacciones de complejos metálicos pinza con materiales tales como agua, ácidos débiles; pequeñas moléculas tales como  $CO$ ,  $SO_2$ , isocianuros, dihidrógeno, dihalogenuros; agentes oxidantes tales como oxígeno, yodobenceno, peróxidos; y agentes reductores tales como organolitiados o incluso sodio metálico.<sup>35</sup>

En un inicio, el esqueleto bastante simple exhibido por estos compuestos no anticipó la amplia variedad de posibles funcionalizaciones en la estructura principal del complejo. Hasta la fecha estos ligantes han sido modificados para incluir diferentes grupos donadores tales como

carbenos N-heterocíclicos, fosfinas, tioéteres, oxazolinas, fosfinitos, aminas, iminas, entre otros.<sup>37</sup>

### 1.3.1 Compuestos tipo pinza POCOP

Uno de los problemas que presentó inicialmente el uso de los compuestos tipo pinza fue la difícil síntesis de ligantes y en algunos casos, la dificultad inherente para activar el enlace C–H del ligante para formar sus complejos, llevando en ocasiones a la síntesis de ligantes que poseen halógenos o enlaces E–H (Figura 1.6) más ácidos para favorecer el proceso de adición oxidativa. Esto ha llevado al descubrimiento de una gran variedad de ligantes pinza más allá del esqueleto aromático PCP inicial.<sup>38</sup>

Una solución a este problema fue dada por Morales-Morales y Jensen<sup>39</sup> y por Bedford<sup>40</sup> casi simultáneamente en el año 2000, quienes reportaron independientemente la síntesis del primer complejo pinza fosfinito (POCOP) de paladio (Figura 1.7). Poco tiempo después Morales-Morales *et al.* reportaron el primer complejo POCOP-Ni (**r**)<sup>41</sup>, el cual fue obtenido por la reacción del ligante **q** con NiCl<sub>2</sub> bajo condiciones de reflujo de tolueno (Esquema 1.11). Desde entonces, estos ligantes y sus complejos han adquirido mayor importancia debido a que poseen las mismas características de robustez y estabilidad térmica y aún mejor reactividad comparados con sus análogos fosfina.

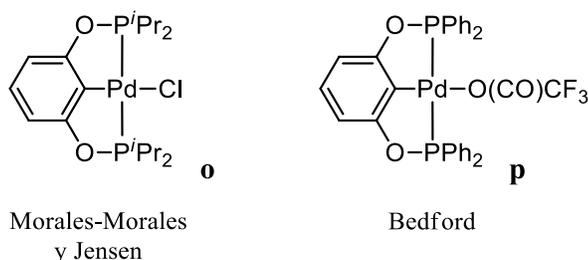
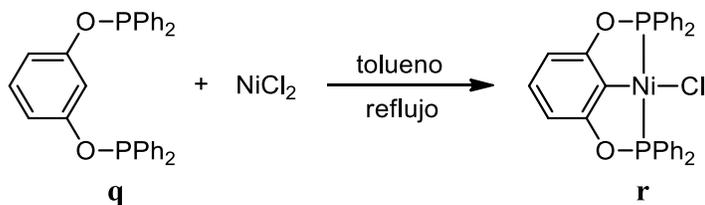
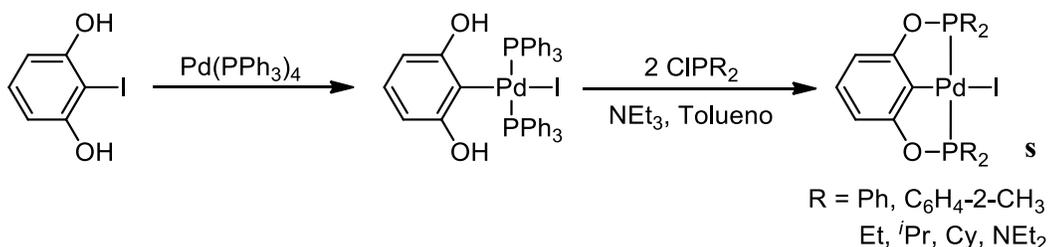


Figura 1.7. Primeros compuestos tipo pinza POCOP sintetizados.

Esquema 1.11. Síntesis del primer compuesto  $^{\text{Ph}}\text{POCO}^{\text{Ph}}\text{P-NiCl}$ .

Otro método para la síntesis de complejos POCOP de paladio el cual fue reportado por Uozumi<sup>42</sup>, involucra el uso de yodoresorcinol y complejos metálicos en bajo estado de oxidación para promover la adición oxidativa. Una variante de este método hace reaccionar directamente yodoresorcinol con el complejo metálico, el cual por una adición oxidativa produce un intermediario yoduro de metal arilo el cual reacciona posteriormente con clorofosfina en presencia de base para producir el complejo pinza deseado (Esquema 1.12).



Esquema 1.12. Procedimiento de Uozumi para la síntesis de complejos POCOP-PdI.

### 1.3.2 Modulación de las propiedades de los ligantes pinza

Los primeros complejos tipo pinza de níquel fueron basados en ligantes 1,3-bis-(fosfinometil) y 1,3-bis-(aminometil)fenilo.<sup>43</sup> Sin embargo, en años recientes han surgido importantes descubrimientos en la química de los complejos basados en nuevos ligantes relacionados tales como  $\text{PC}_{\text{sp}^3}\text{P}^{44}$ ,  $\text{POCOP}^{41,45}$  y  $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}^{45a,45b}$ ,  $\text{POCN}^{46}$ ,  $\text{PNP}^{47}$  y  $\text{NNN}^{48}$  los cuales han sido empleados para facilitar una gran variedad de transformaciones orgánicas. Tales hallazgos han subrayado la posibilidad de una modulación fina de la reactividad de tales complejos a través de modificaciones en los brazos laterales, los átomos donadores y el esqueleto del ligante.<sup>49</sup>

Una forma de hacer comparaciones de la densidad electrónica relativa en el metal es el análisis por voltametría cíclica. Van Koten ha reportado el estudio electroquímico de una serie de compuestos tipo pinza el cual provee importante información sobre los efectos electrónicos en tales especies; con esto se pudo corroborar que la fuerza donadora de los ligantes analizados sigue el siguiente orden:  $\text{Me}^{\text{c}}\text{NCN} > \text{iPrPCP}^- > \text{PhPCP} \gg \text{tpy}$  (Figura 1.8).<sup>50</sup>

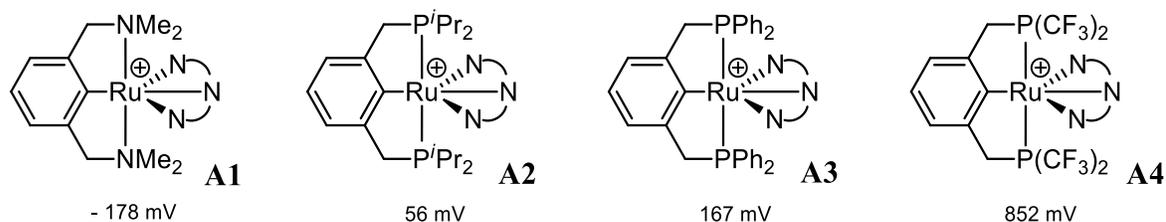


Figura 1.8. Comparación de potenciales redox de compuestos pinza de rutenio (valores de  $E_{1/2}$  vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

Recientemente Zargarian ha presentado datos de  $E_{1/2}[\text{Ni(II)/Ni(III)}]$  para compuestos PCP y POCOP análogos así como compuestos pinza alifáticos relacionados (Figura 1.9). El incremento de 350 mV en el potencial de oxidación entre los compuestos pinza alifáticos y los de base arilo es consistente con la mayor habilidad electrodonadora de  $\text{C}(sp^3)$  con respecto a  $\text{C}(sp^2)$  (**B** y **C**). La diferencia entre los complejos correspondientes PCP y POCOP (**C** y **D**) manifiesta el mayor efecto electroatractor de los ligantes POCOP. De forma interesante la adición de dos sustituyentes Cl en posición *meta* (**E**) da como resultado un incremento mínimo en el potencial de oxidación.<sup>44b,51</sup>

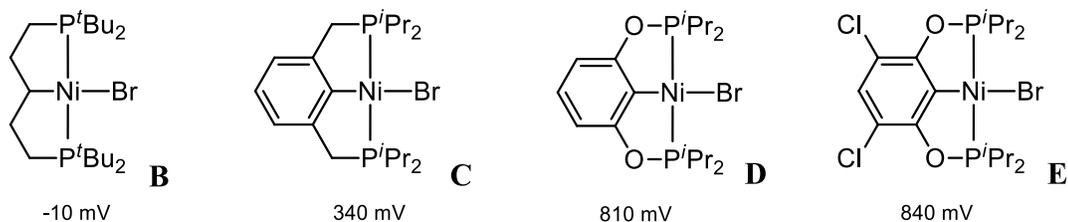


Figura 1.9. Comparación de potenciales redox de compuestos pinza de níquel (valores de  $E_{1/2}$  vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

Este grupo también realizó un estudio sistemático con el objeto de medir la influencia de los sustituyentes del anillo sobre la densidad electrónica del centro metálico a través de sus propiedades estructurales, espectrales y redox. Los estudios por difracción de rayos X de

monocristal revelaron enlaces Ni–Br ligeramente menores en los complejos que poseen sustituyentes 4-COOMe, menores enlaces Ni–P en aquellos con sustituyentes *ter*-butilo en las posiciones 3 y 4 y enlaces Ni–P más largos en los compuestos con sustituyentes *ter*-butilo en los donadores P laterales. Mediciones por voltametría cíclica mostraron que el potencial de oxidación de los complejos es afectada por los sustituyentes en el átomo de fósforo y en el anillo, la oxidación es un tanto más fácil con  $t\text{Bu}_2\text{PO}$  (vs  $t\text{Pr}_2\text{PO}$ ), OMe y Me (vs COOMe), y  $t\text{Bu}$  (vs Cl). Adicionalmente los potenciales de oxidación son afectados en mayor medida por los sustituyentes en posición 4 que aquellos en posiciones 3 y 5 del anillo aromático (Figura 1.10).<sup>49</sup>

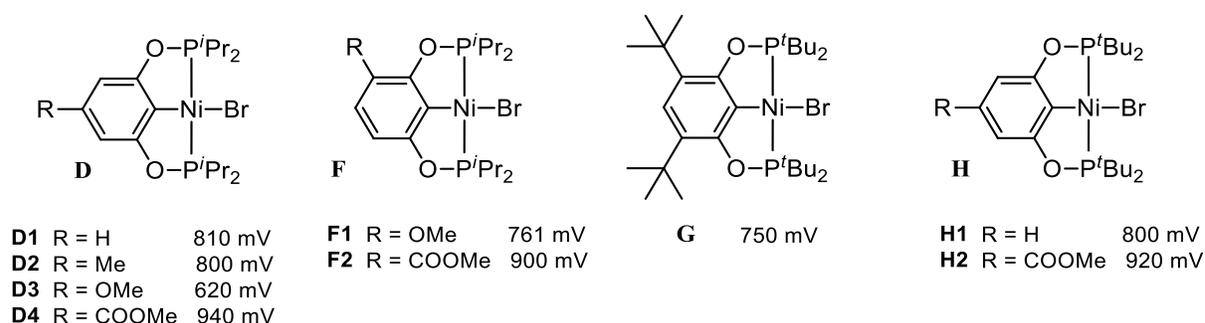
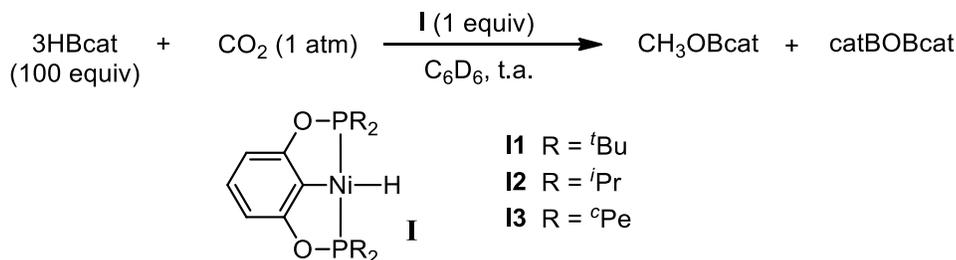
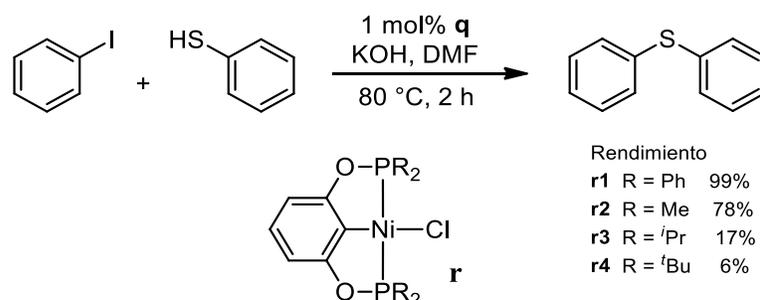


Figura 1.10. Comparación de potenciales redox de compuestos pinza de níquel sustituidos (valores de  $E_{1/2}$  vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ).

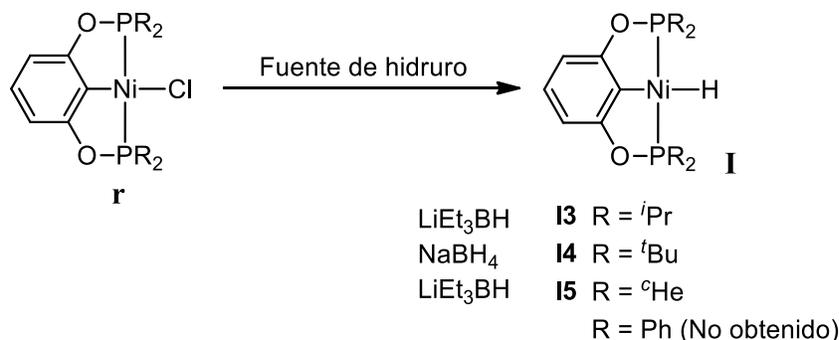
También se ha evaluado el efecto de las modificaciones estructurales en la reactividad de los compuestos tipo pinza.

En este contexto, el grupo de Guan ha estudiado la reactividad de  $(\text{POCOP})\text{Ni}(\text{H})$  como una función de los sustituyentes en los átomos de fósforo donadores en la reacción de reducción de dióxido de carbono a metóxido con catecolborano. Ellos encontraron que la reacción es catalizada más efectivamente por los complejos hidruro de níquel más estéricamente impedidos con grupos R voluminosos (Esquema 1.13).<sup>52</sup> Este grupo también comparó una serie de complejos  $(\text{POCOP})\text{NiCl}$  como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de yoduros de arilo y tioles en presencia de KOH encontrando que el mejor es aquel que posee grupos fenilo en el átomo de fósforo (Esquema 1.14).<sup>53</sup>

Esquema 1.13. Complejos hidruro de níquel promotores de la reducción de CO<sub>2</sub>.

Esquema 1.14. Tiolación de yodobenceno catalizada por complejos pinza de níquel.

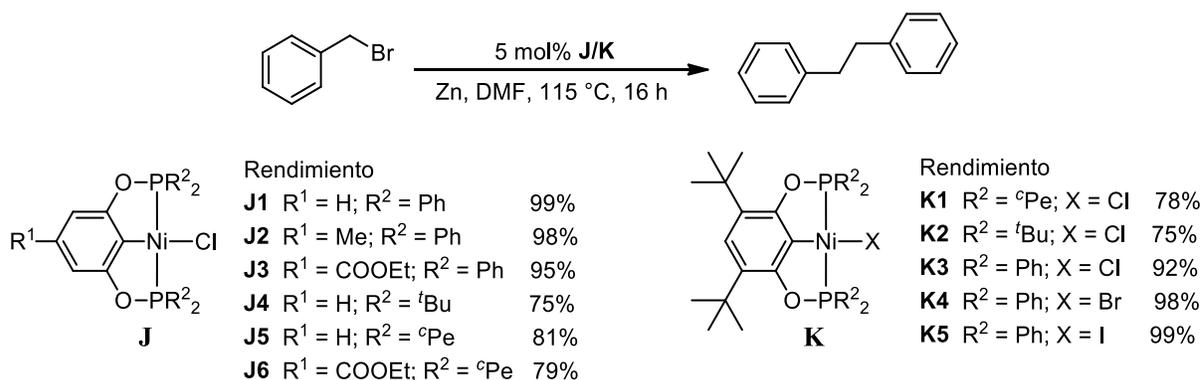
Otro análisis que confronta la reactividad de los grupos presentes en los átomos de fósforo laterales del compuesto tipo pinza es el realizado por Kemp. Este grupo preparó los compuestos hidruro **I** por el tratamiento de los precursores **r** con los agentes reductores apropiados. Sorpresivamente, aunque los precursores son bastante similares la conversión a los hidruros no fue tan sencilla y requirió diferentes hidruros para realizar tal transformación. El agente reductor común NaBH<sub>4</sub> fue efectivo únicamente en el complejo con sustituyentes *ter*-butilo (**I4**). La disolución super-hidruro (LiEt<sub>3</sub>BH en THF) fue requerida para preparar los derivados que poseen los sustituyentes isopropilo y ciclohexilo (**I3** e **I5**) (Esquema 1.15). Intentos para reducir el precursor con grupos fenilo únicamente originaron el ligante libre como producto identificable.<sup>54</sup>



Esquema 1.15. Preparación de complejos hidruro de níquel.

El estudio del impacto de los sustituyentes en el anillo sobre la estructura y reactividad de complejos PCP y POCOP-Ni ha empezado a atraer interés.

El grupo de Huang ha estudiado el homoacoplamiento de bromuro de bencilo por (R-POCOP<sup>R</sup>)NiX (X = Cl, Br, I) (**J** y **K**) para determinar la influencia de los sustituyentes en el anillo y en P en dicha reacción (Esquema 1.16). Se encontró que los sustituyentes en la posición *para* del anillo arilo tienen poco efecto sobre la actividad catalítica. Los compuestos con grupos funcionales electrodonadores y electroattractores en posición *para* presentaron rendimientos similares a aquellos sin sustituyentes (**J1**). La actividad catalítica fue sensible a los grupos fosfina donadores. Los compuestos con los donadores fosfina más ricos en densidad electrónica (**J4-J6**, **K1** y **K2**) dieron lugar a los productos de homoacoplamiento con rendimientos moderados.<sup>55</sup>



Esquema 1.16. Homoacoplamiento de bromuro de bencilo mediada por compuestos pinza de Ni.

### 1.3.3 Ligantes pinza no simétricos y sus complejos<sup>56</sup>

Típicamente los ligantes pinza presentan geometría  $C_{2v}$ , teniendo un átomo donador central y dos sustituyentes simétricos con grupos coordinantes. Recientemente un número considerable de ligantes que carecen de esta simetría han sido reportados, esto se puede lograr mediante la adición de sustituyentes al esqueleto principal del ligante pinza  $C_{2v}$  sin cambiar los grupos donadores, cambiando el grupo donador de uno de los brazos laterales o por combinación de ambas técnicas (Figura 1.11). Adicionalmente, en ligantes donde las propiedades donadoras de los brazos laterales son significativamente diferentes, el donador más lábil puede generar un sitio libre de coordinación que mejora la reactividad en el centro metálico mientras mantiene la estabilidad con las dos fracciones coordinantes restantes.

Los ligantes pinza no simétricos pueden ser clasificados en dos categorías principales:

- Ligantes con átomos donadores simétricos con sustitución no simétrica en el esqueleto (G y R).
- Ligantes con átomos donadores asimétricos ( $D^1 \neq D^2$ ) con esqueletos simétrico o asimétrico.

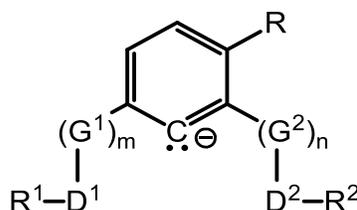


Figura 1.11. Estructura general de ligantes no simétricos de base arilo.

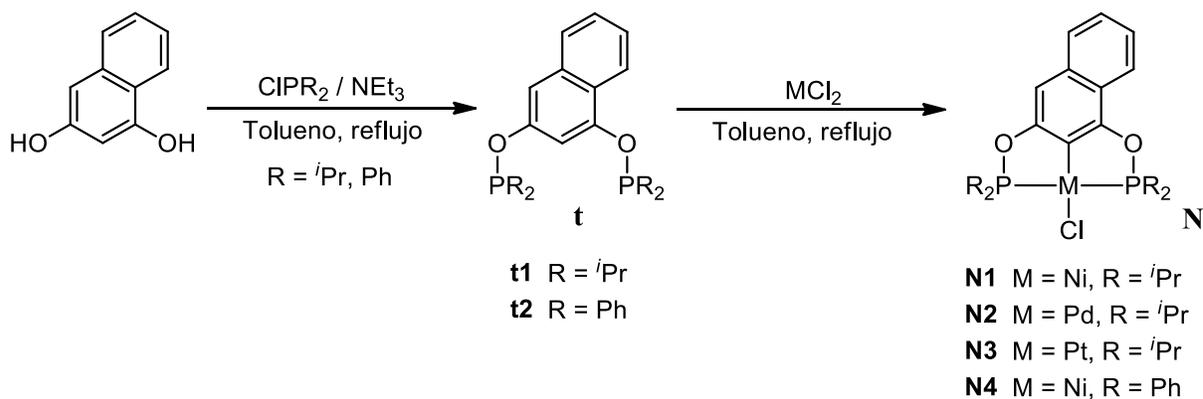
Por el enfoque de este trabajo se analizarán compuestos cuya asimetría se deriva de modificaciones en sustituyentes en el anillo (R), cambios en los conectores ( $G^1 \neq G^2$  y/o  $m \neq n$ ) y diferentes sustituyentes en los grupos donadores D ( $R^1 \neq R^2$ ).

Los compuestos pinza PCP y POCOP son la base de un número considerable de sistemas no simétricos.

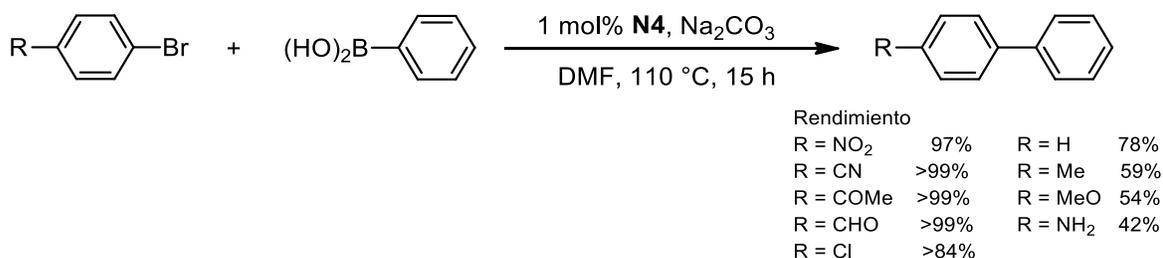
Un ejemplo de cómo generar la asimetría deseada del ligante POCOP es el ligante **t** el cual se sintetiza de forma fácil a partir de naftoresorcinol, base y cloruro de fosfina. La adición de la sal metálica lleva a la obtención de los complejos pinza respectivos (**N**) (Esquema 1.17). La

naturaleza no simétrica del ligante y sus complejos fue mostrada por experimentos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y por técnicas de difracción de rayos X de monocristal.

Adicionalmente, se realizaron estudios de la actividad catalítica de **N4** mostrando que dicho complejo es muy eficiente y robusto en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura de ácido fenilborónico con diferentes bromobencenos *para* sustituidos (Esquema 1.18). El mejor porcentaje de conversión se presenta cuando se tienen sustituyentes electroattractores en el bromobenceno. Una característica atractiva de estos complejos es su fácil síntesis a partir de materiales económicos y disponibles comercialmente.<sup>57</sup>



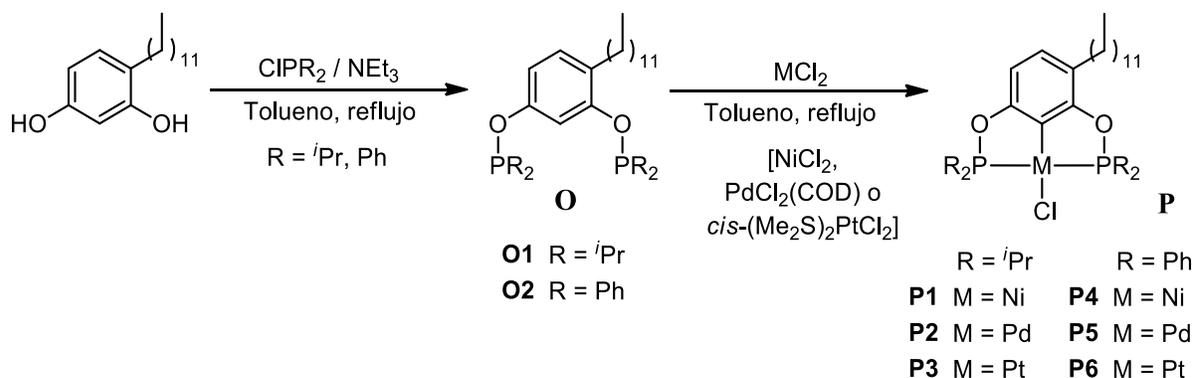
Esquema 1.17. Síntesis de complejos con base resorcinol.



Esquema 1.18. Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizada por **N4**.

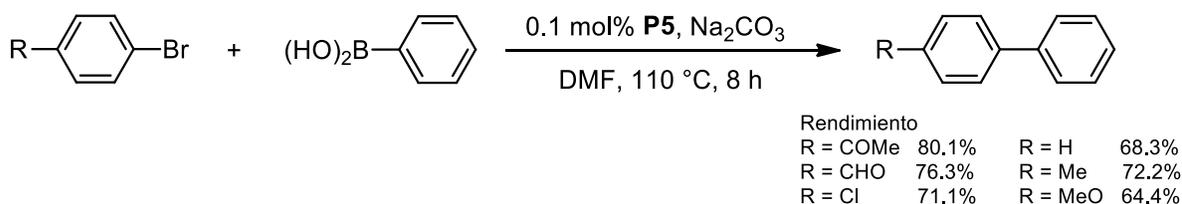
La nula habilidad para colocar grupos diferentes en la fosfina de los ligantes POCOP ha hecho que se sinteticen estos compuestos con sustituyentes en posiciones más remotas para lograr obtener la especie no simétrica. La sustitución en la posición 3 del anillo aromático es posible y bastante simple si el derivado resorcinol apropiado puede ser obtenido. Así, el compuesto **O** es sintetizado a partir del 4-*n*-dodecilresorcinol y trietilamina con la posterior

adición de la clorofosfina correspondiente. Este a su vez se hace reaccionar con la sal metálica correspondiente bajo reflujo de tolueno para obtener los complejos tipo pinza **P** (Esquema 1.19).

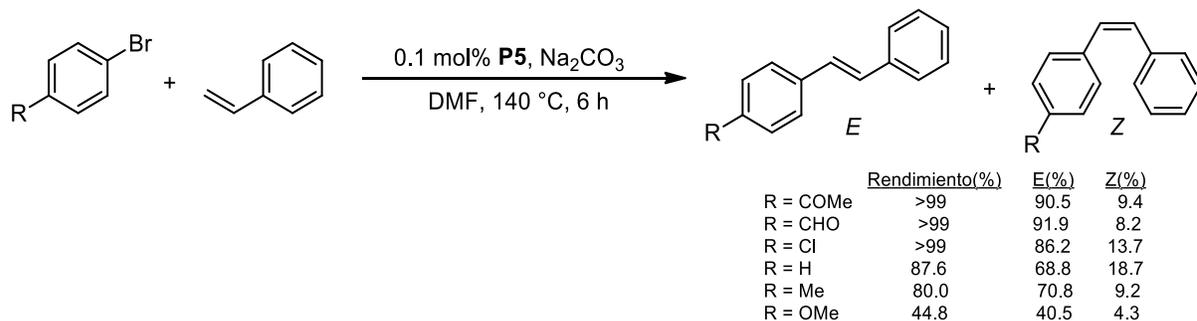


Esquema 1.19. Síntesis de ligantes POCOP no simétricos derivados de 4-*n*-dodecilresorcinol y sus complejos.

**P5** fue utilizado como catalizador en reacciones de acoplamiento cruzado Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura. En la mayoría de los casos la conversión procede cuantitativamente excepto aquellos donde el anillo aromático posee sustituyentes electrodonadores (Esquema 1.20). Para la reacción de Heck-Mizoroki se observó una preferencia en la obtención del producto *E* sobre el *Z* (Esquema 1.21).<sup>37</sup>



Esquema 1.20. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por el compuesto **P5**.

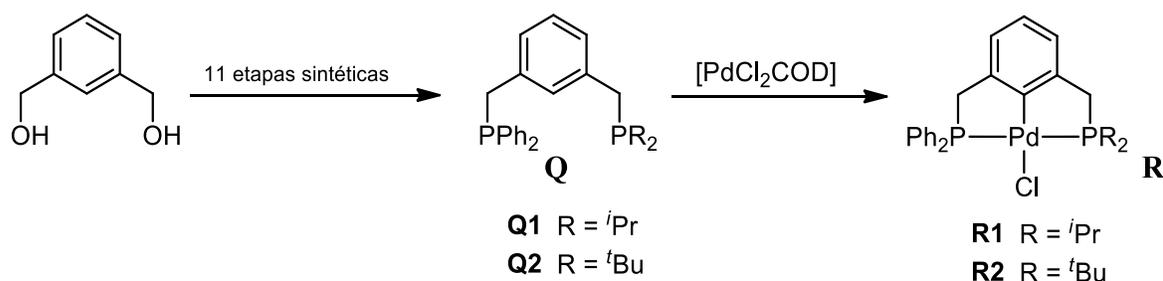


Esquema 1.21. Reacción de Heck-Mizoroki promovida por **P5**.

Dada la longitud de la cadena hidrocarbonada unida al anillo aromático de los complejos **P**, la potencial formación de agregados puede ser considerado como un factor de estabilización para las especies en disolución por lo que mejora la reactividad de las mismas durante el proceso catalítico.

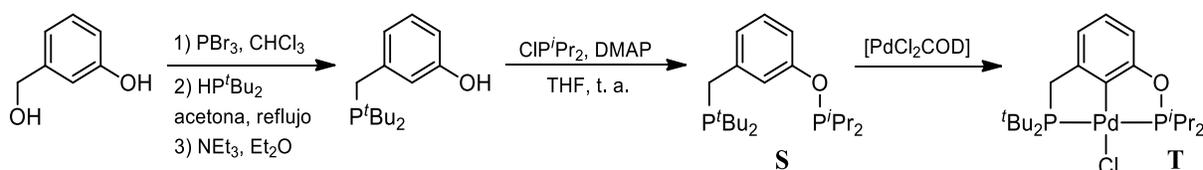
Otros ligantes con sustituyentes en el anillo aromático que originan la asimetría en los compuestos tipo pinza que fueron reportados por el grupo de Zargarian ya han sido mencionados en la sección 2.3 (**F**). La naturaleza no simétrica de los mismos fue corroborada por experimentos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y difracción de rayos X de monocristal.<sup>49</sup>

Para generar especies no simétricas, los ligantes PCP pueden ser modificados colocando grupos diferentes en las fosfinas como lo realizaron Jensen *et al.*. El problema es que este sistema requiere una síntesis ardua (11 pasos) muy por encima de su contraparte simétrica, aunque una vez sintetizado se une fácilmente a metales (Esquema 1.22). Se realizaron pruebas catalíticas de estos complejos en reacciones de acoplamiento cruzado Heck-Mizoroki; sin embargo, únicamente **R1** (5 mol %) mostró ser activo en el acoplamiento de yodobenceno con estireno (80 %).<sup>58</sup>



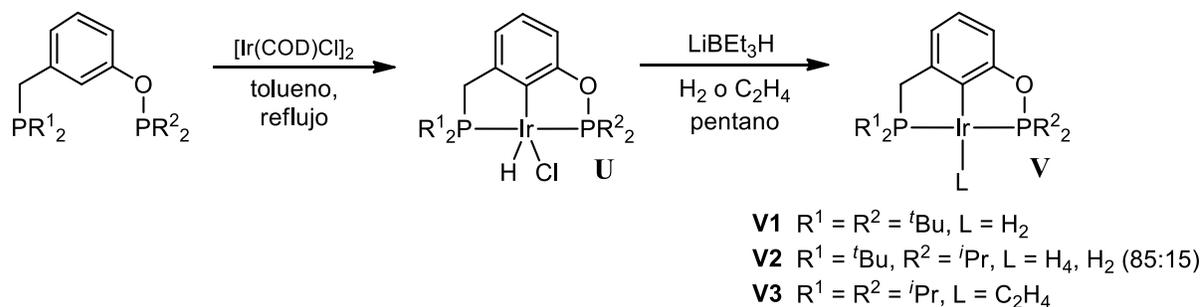
Esquema 1.22. Síntesis de complejos PCP no simétricos de paladio.

La asimetría también se puede obtener utilizando conectores con funcionalidades diferentes ( $G^1 \neq G^2$ ); por ejemplo, la combinación de ligantes PCP y POCOP en la misma estructura. Eberhard *et al.* reportaron la obtención del ligante **S** y su complejo de paladio. La síntesis de los ligantes PCOP es ligeramente más difícil que los PCP y POCOP pero permanece considerablemente fácil; se pueden obtener a partir de alcohol 3-hidroxibencílico disponible comercialmente en sólo tres pasos (Esquema 1.23).<sup>59</sup>



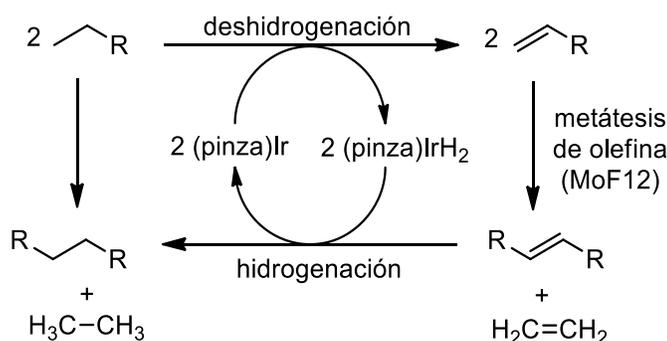
Esquema 1.23. Síntesis del ligante PCOP y su complejo de paladio.

Diez años después el grupo de Goldman sintetizó el mismo tipo de ligante con una metodología análoga (variando únicamente la base utilizada). Ellos obtuvieron los complejos de iridio **U** y **V** (Esquema 1.24) para utilizarlos como cocatalizadores en metátesis de alcanos en tándem con catalizadores de metátesis de olefinas (MoF12<sup>\*</sup>) (Esquema 1.25). La idea de su síntesis surgió del hecho de que tanto los complejos PCP como los POCOP catalizan tal reacción con velocidades similares. Aunque la ruta es similar presentan estados estacionarios diferentes por lo que la etapa determinante de la reacción es diferente para cada catalizador; para PCP la hidrogenación del alqueno en el ciclo es relativamente lenta y la deshidrogenación del alcano [incluyendo la disociación de olefina para dar el fragmento activo, (pinza)Ir] es relativamente rápido; mientras que para el catalizador POCOP sucede lo contrario. Así, si se tuvieran especies con propiedades intermedias, la velocidad se vería aumentada. En efecto, se encontró que el complejo híbrido fosfina-fosfinito **V1** cocataliza la metátesis  $\approx 4$  y 8 veces más rápido que sus análogos fosfina y fosfinito, respectivamente y proporciona mayor número de conversiones totales. Para disminuir el impedimento estérico de los complejos fosfina-fosfinito se sintetizó el precursor catalítico **V2** el cual exhibe velocidades catalíticas cuatro veces mayores que **V1** y 32 veces más rápido que (<sup>t</sup>Bu<sup>4</sup>POCOP)Ir.<sup>60</sup>



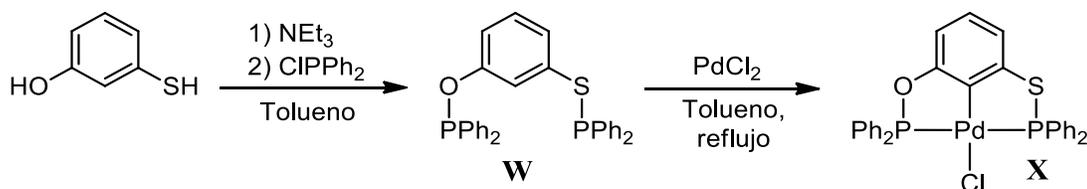
Esquema 1.24. Síntesis de los complejos (PCOP)IrHCl y su reducción a precursores catalíticos.

\* Mo(NAr)(CHCMe<sub>2</sub>Ph)-[OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ar = 2,6-<sup>i</sup>PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)



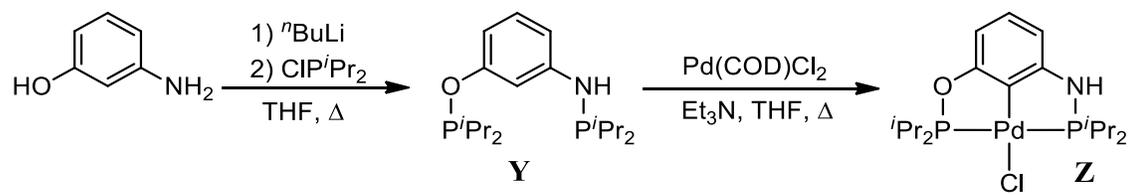
Esquema 1.25. Catálisis de metátesis de alcanos en tándem con metátesis de olefinas vía deshidrogenación-hidrogenación.

Otro ejemplo de esta generación de asimetría es la síntesis del ligante **W**, la cual describe una alternativa muy simple para la síntesis de un compuesto tipo pinza cambiando el grupo conector entre el anillo aromático y el átomo de fósforo donador, combinado un átomo duro (oxígeno) y uno blando (azufre) (Esquema 1.26). El análisis por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **X** mostró dos señales dobles debido a que los átomos de fósforo no son equivalentes. Este complejo resultó ser un mejor y más rápido catalizador que su análogo fosfinito simétrico  $\text{Ph}_2\text{POCOP-PdCl}$  (100% contra 76% aun duplicando el tiempo de reacción) en la reacción de Suzuki-Miyaura de bromobenceno con ácido fenilborónico bajo las mismas condiciones.<sup>61</sup>



Esquema 1.26. Síntesis de ligante POCSP y su complejo de paladio.

Una variación similar fue realizada para obtener el ligante PCONP **Y** el cual es sintetizado a partir de 3-aminofenol, en él uno de los conectores es un átomo de oxígeno y el otro es un grupo NH (Esquema 1.27). El complejo **Z** mostró ser robusto a oxígeno y agua similar a los complejos PCP-PdCl análogos a pesar de la presencia de enlaces P-N.<sup>62</sup>



Esquema 1.27. Síntesis de ligante POCNP y su complejo de paladio.

## **Capítulo 2**

# **OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN**

## 2.1 Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y caracterización estructural de una serie de compuestos de coordinación y complejos tipo pinza derivados de iminas con sustituyentes cloro y metales del grupo 10.

### 2.1.1 Objetivos particulares

- Realizar la síntesis de iminas derivadas del 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas cloradas.
- Sintetizar compuestos de coordinación a partir de las iminas obtenidas con metales del grupo 10.
- Sintetizar compuestos tipo pinza POCOP no simétricos de níquel derivados de las iminas preparadas.
- Analizar el efecto del número de átomos de cloro en la estructura sobre las propiedades electrónicas de los compuestos obtenidos; asimismo, la variación en las propiedades del ligante al unirse al centro metálico por medio de técnicas como IR y RMN.
- Obtener cristales adecuados para su análisis por difracción por rayos X de monocristal de los complejos sintetizados para identificar la geometría y longitudes de enlaces en tona al centro metálico. Además, determinar el papel que desempeñan los grupos funcionales presentes en los compuestos sobre su arreglo supramolecular.

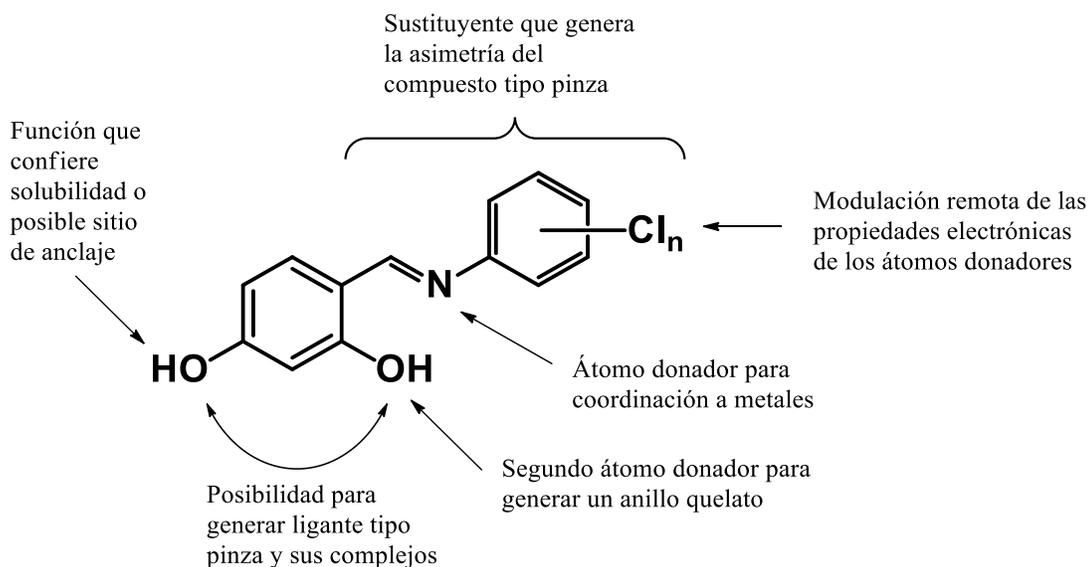
## 2.2 Hipótesis

Será posible sintetizar y caracterizar estructuralmente una serie de compuestos de coordinación y complejos tipo pinza derivados de iminas con sustituyentes cloro y metales del grupo 10. Los compuestos de coordinación de paladio y los tipo pinza servirán como catalizadores de la reacción de Suzuki-Miyaura. Los compuestos tipo pinza al ser no simétricos presentarán mayor actividad catalítica que su contraparte simétrica debido a que uno de los enlaces P–M será más lábil.

## 2.3 Justificación

Este trabajo parte del diseño de la base de Schiff la cual se empleará como ligante. Así, en su estructura se conjuntaron los siguientes elementos:

- Un grupo funcional con un átomo de nitrógeno que pueda coordinarse a centros metálicos.
- Una función hidroxilo cercana al nitrógeno imínico para que el compuesto pueda actuar como ligante quelatante.
- Un segundo grupo hidroxilo en la estructura que le confiera solubilidad en disolventes próticos polares a la imina y a los complejos que forme.
- Dos grupos hidroxilo en posición *meta* mutua que permitan la sustitución de sus hidrógenos por una fosfina para obtener un ligante pinza POCOP y sus respectivos complejos.
- Un sustituyente imina en uno de los costados del fragmento resorcinol que genere, en caso de obtenerse, un complejo tipo pinza no simétrico. Como se mencionó previamente, un ligante pinza no simétrico presenta, a menudo, mayor reactividad que su contraparte simétrica debido a que uno de los enlaces con los átomos donadores es más lábil.
- Sustituyentes cloro remotos para analizar su efecto sobre las propiedades electrónicas del complejo.

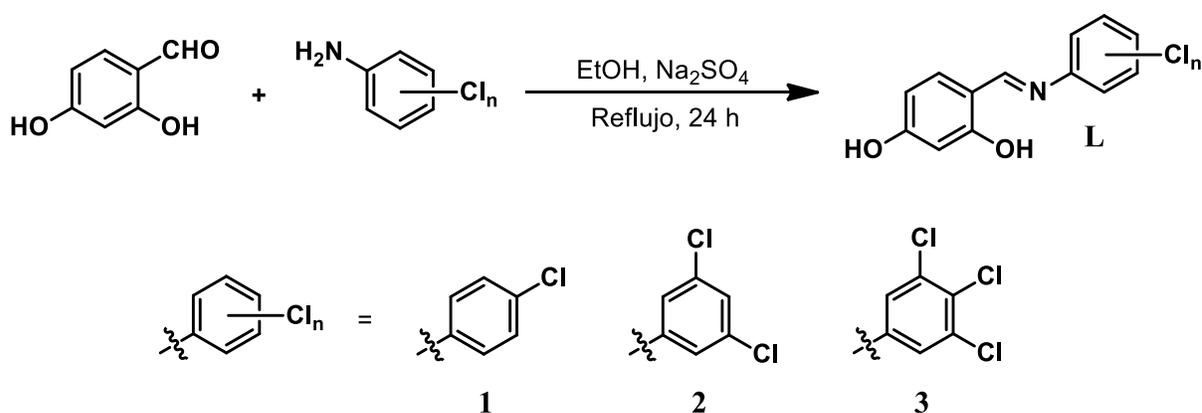


**Capítulo 3**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3.1 Iminas cloradas

#### 3.1.1 Síntesis

Las iminas cloradas (**L**) se obtuvieron por la reacción equimolar del 2,4-dihidroxibenzaldehído con la anilina clorada correspondiente utilizando etanol como medio de reacción durante 24 h de reflujo; esto tomando en consideración la síntesis de compuestos análogos previamente reportados en la literatura.<sup>13,63</sup> Dado que se trata de una reacción de condensación se agregó sulfato de sodio anhidro para capturar el agua formada (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Síntesis de iminas cloradas **L**.

Tabla 3.1. Punto de fusión y rendimiento de iminas **L**.

<b>L</b>		<b>P. f. (°C)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Color</b>
	<b>1</b>	127–128	92	amarillo
	<b>2</b>	133–134	94	verde olivo
	<b>3</b>	148–149	95	amarillo

Estos compuestos se obtuvieron como sólidos con puntos de fusión por encima de 120 °C con rendimientos superiores al 90% (Tabla 3.1).

Las bases de Schiff cloradas **L (1–3)** obtenidas fueron caracterizadas por resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X de monocristal.

### 3.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

El espectro de la imina **1** muestra dos señales anchas a campo bajo que corresponden a los protones de los grupos hidroxilo; el más desprotegido ( $\delta$  13.13 ppm), debido al puente de hidrógeno que establece con el grupo azometino<sup>27</sup> (como se pudo corroborar por difracción de rayos X, analizado más adelante) corresponde a Ha, mientras que Hb aparece en  $\delta$  9.27 ppm. La señal simple en  $\delta$  8.77 ppm que integra para un protón nos confirma la formación de la base de Schiff ya que está en el intervalo reportado para protones de tipo imínico.<sup>64</sup> Se observaron tres señales dobles traslapadas en un rango de  $\delta$  7.35–7.50 ppm que integran para cinco protones; con apoyo de un experimento de correlación heteronuclear HSQC (incluido en el capítulo Anexos) se pudo determinar que corresponden a H11 (7.45 ppm,  $^3J_{H11,H10} = 8.9$  Hz), H5 (7.42 ppm,  $^3J_{H5,H4} = 8.8$  Hz) y H10 (7.38 ppm,  $^3J_{H10,H11} = 8.9$  Hz). La señal observada como doble de dobles en  $\delta$  6.49 ppm que integra para un protón corresponde a H4 y esta multiplicidad se debe al acoplamiento con los protones H5 ( $^3J_{H4,H5} = 8.4$  Hz) y H2 ( $^4J_{H4,H2} = 2.4$  Hz). Finalmente, la señal en  $\delta$  6.40 ppm que integra para un protón corresponde a H2 y se observa como doble por su acoplamiento con H4 ( $^4J_{H2,H4} = 2.4$  Hz) (Figura 3.1 y Tabla 3.2).

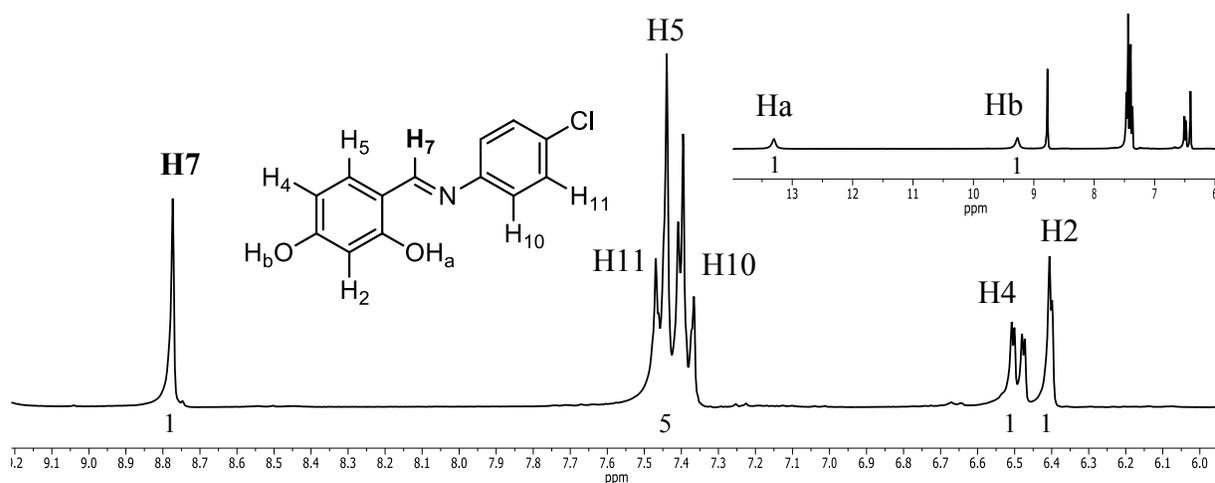


Figura 3.1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de imina **1** (Acetona- $d_6$ , 300 MHz, t. a.).

Tabla 3.2. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **1–3** (en acetona- $d_6$ ).

L	H2 <sup>d</sup>	H4 <sup>dd</sup>	H5	H7	H10	H11	H12	Ha	Hb
 <b>1</b>	6.40	6.49	7.42 <sup>d*</sup>	8.77	7.38 <sup>d*</sup>	7.45 <sup>d*</sup>	–	13.13	9.27
 <b>2</b>	6.41	6.51	7.45 <sup>d</sup>	8.81	7.37 <sup>d</sup>	–	7.33 <sup>t</sup>	12.87	–
 <b>3</b>	6.40	6.51	7.45 <sup>d</sup>	8.84	7.60	–	–	12.82	9.43

d – señal doble, t – señal triple, dd – señal doble de doble, \* – señal traslapada.

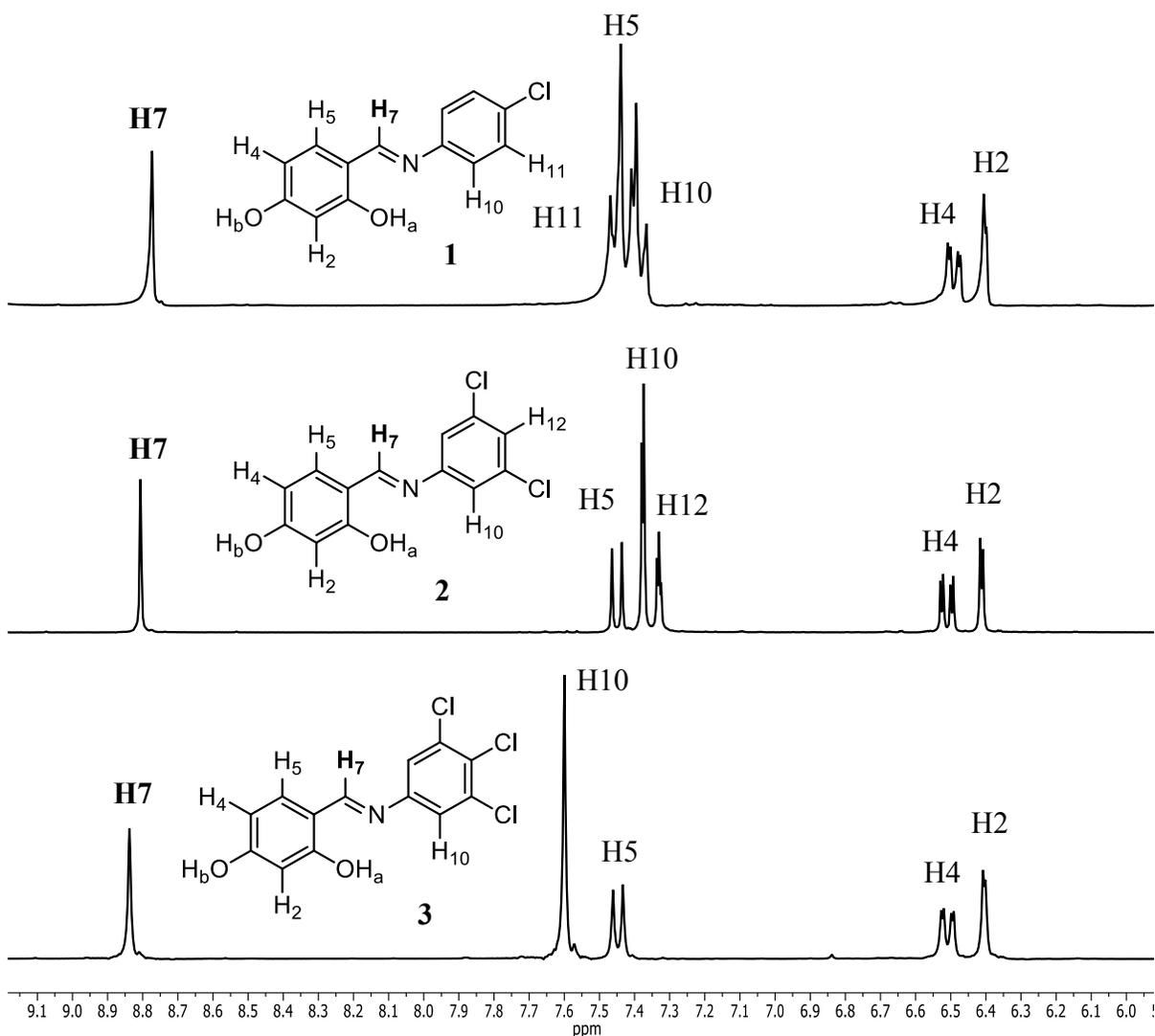


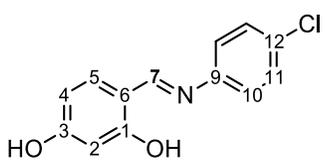
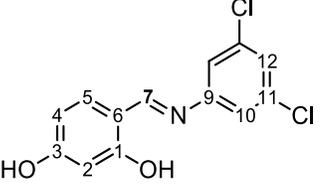
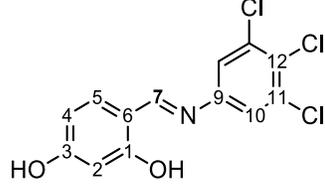
Figura 3.2. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de iminas **n** (Acetona- $d_6$ , 300 MHz, t. a.).

Las bases de Schiff **2** y **3** también presentaron las señales anchas correspondientes a los protones de los grupos hidroxilo. Se observa un sutil desplazamiento hacia frecuencias mayores de la señal correspondiente al protón imínico conforme aumenta el número de átomos de cloro en la estructura ya que éste, dada su alta electronegatividad, ejerce un efecto desprotector. Un efecto más pronunciado se presenta en H10. Los protones aromáticos del fragmento resorcinol (H2 y H4) permanecen prácticamente invariables (Tabla y Figura 3.2).

La espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1** mostró once señales. Aquella en  $\delta$  164.4 ppm concuerda con los desplazamientos observados en otros átomos de carbono de grupos imino.<sup>64</sup>

Las señales cercanas ( $\delta$  164.6 y 163.5 ppm) corresponden a los carbonos unidos a oxígeno, su desplazamiento químico a campo bajo se deriva de la alta electronegatividad de este último. La señal observada en  $\delta$  148.6 ppm también se encuentra a frecuencia alta y dada su intensidad corresponde al carbono cuaternario unido al nitrógeno del grupo imino (C9) el cual ejerce un efecto desprotector. Por otro lado la señal presente en  $\delta$  135.7 ppm corresponde al C5 por su intensidad y porque, como se puede observar en el espectro de correlación heteronuclear HSQC (Anexos), correlaciona con H5. Mientras que la señal en  $\delta$  132.0 ppm dada su baja intensidad y a que no presenta correlación con algún protón corresponde al carbono unido al átomo de cloro. Las señales en  $\delta$  130.5 y 123.7 ppm debido a su intensidad, a que correlacionan con los protones H11 y H10 y al efecto desprotector del átomo de cloro sobre el primero, corresponden a C11 y C10, respectivamente. La señal ubicada en  $\delta$  113.5 ppm ya que no muestra correlación alguna y dada su baja intensidad corresponde al carbono unido al carbono del grupo imino. Por último, las señales observadas en  $\delta$  108.8 y 103.5 ppm al correlacionar con los protones 4 y 2 corresponden a C4 y C2, respectivamente (Tabla y Figura 3.3).

Tabla 3.3. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1–3** (en acetona- $d_6$ ).

<b>n</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>C1</b>	164.6	164.7	164.7
<b>C2</b>	103.5	103.6	103.5
<b>C3</b>	163.5	164.2	164.2
<b>C4</b>	108.8	109.1	109.1
<b>C5</b>	135.7	136.3	136.3
<b>C6</b>	113.5	113.4	113.3
<b>C7</b>	164.4	166.2	166.3
<b>C9</b>	148.6	152.5	149.7
<b>C10</b>	123.7	121.1	122.9
<b>C11</b>	130.5	136.2	134.9
<b>C12</b>	132.0	126.3	128.2

Los espectros de los compuestos **2** y **3** igualmente mostraron señales debidas al carbono característico del grupo imino en aproximadamente  $\delta$  166 ppm. En este caso, al igual que en el espectro de  $^1\text{H}$ , se observó una ligera desprotección de dicho núcleo al aumentar el número de átomos de cloro en la estructura. La asignación de señales se hizo con el apoyo de espectros DEPT 135, de correlación heteronuclear HSQC y HMBC y homonuclear COSY los cuales pueden ser consultados en el capítulo Anexos.

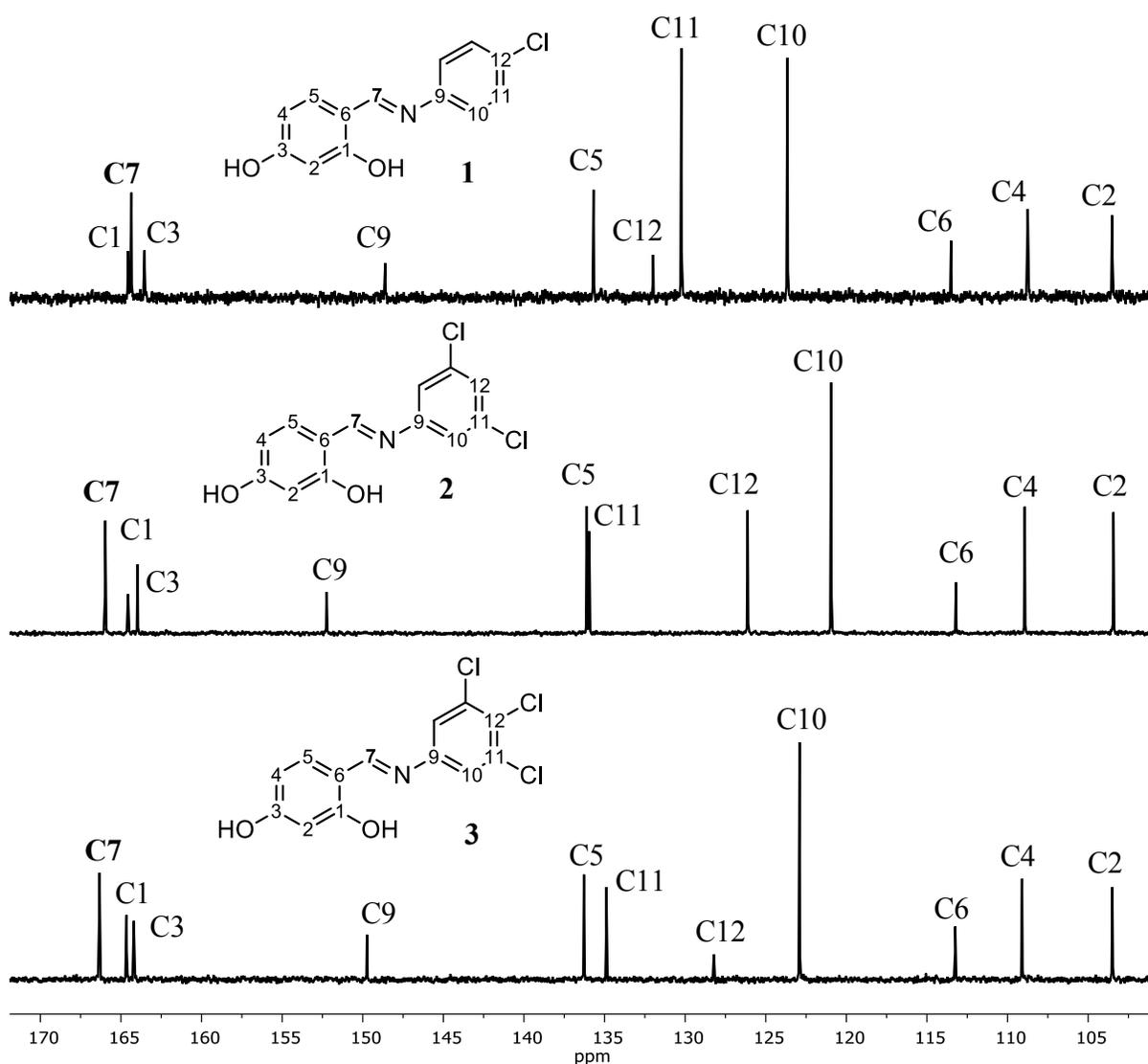


Figura 3.3. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de iminas **L** (Acetona- $d_6$ , 75.6 MHz, t. a.).

### 3.1.3 Espectrometría de masas

Se realizó el análisis por espectrometría de masas DART<sup>+</sup> de las bases de Schiff obtenidas. El espectro de **1** mostró su pico base en 248 *m/z* en cual corresponde a la masa protonada de la imina. El patrón de abundancia isotópica experimental concuerda con el calculado (Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter<sup>65</sup>) lo cual corrobora la presencia del compuesto propuesto. En su espectro también se pudo observar la pérdida de la fracción aldehído por lo que se detectó la anilina protonada en 128 *m/z* (Figura 3.4). El análisis de **2** y **3** también mostró la imina protonada como pico base del espectro y la fragmentación a la anilina respectiva (Figuras 3.5 y 3.6).

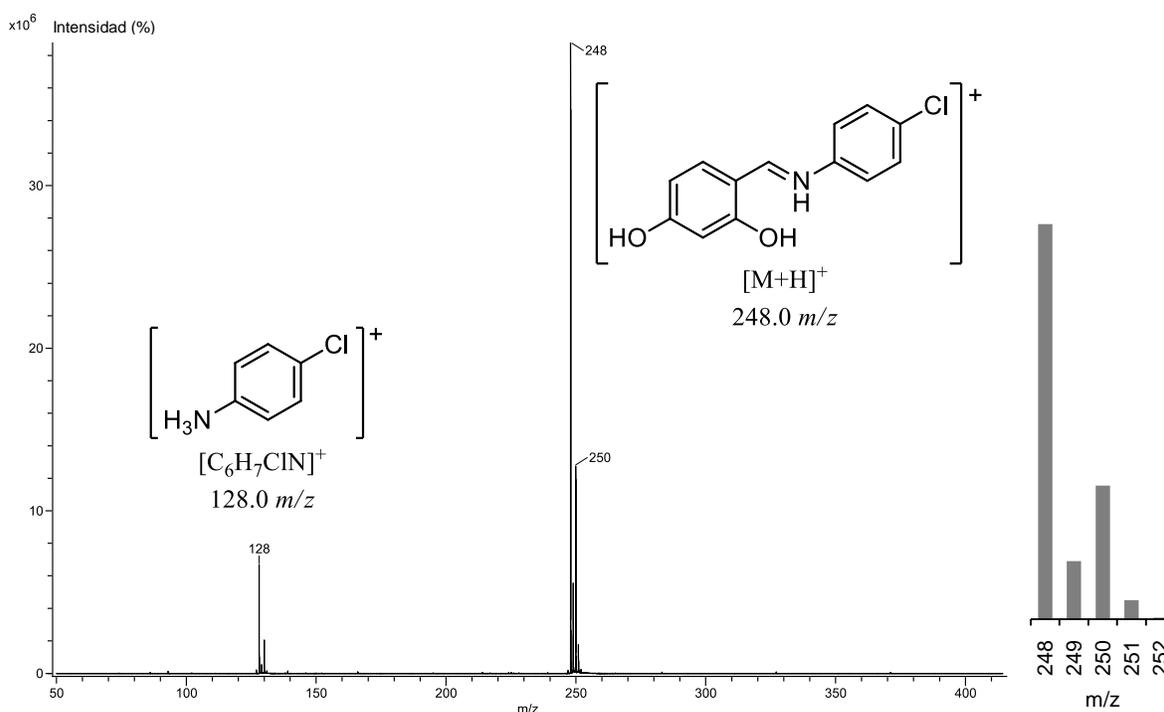


Figura 3.4. Espectro de masas DART<sup>+</sup> de **1** (izq.) y patrón de abundancia isotópica de [M+H]<sup>+</sup> calculado (der.).

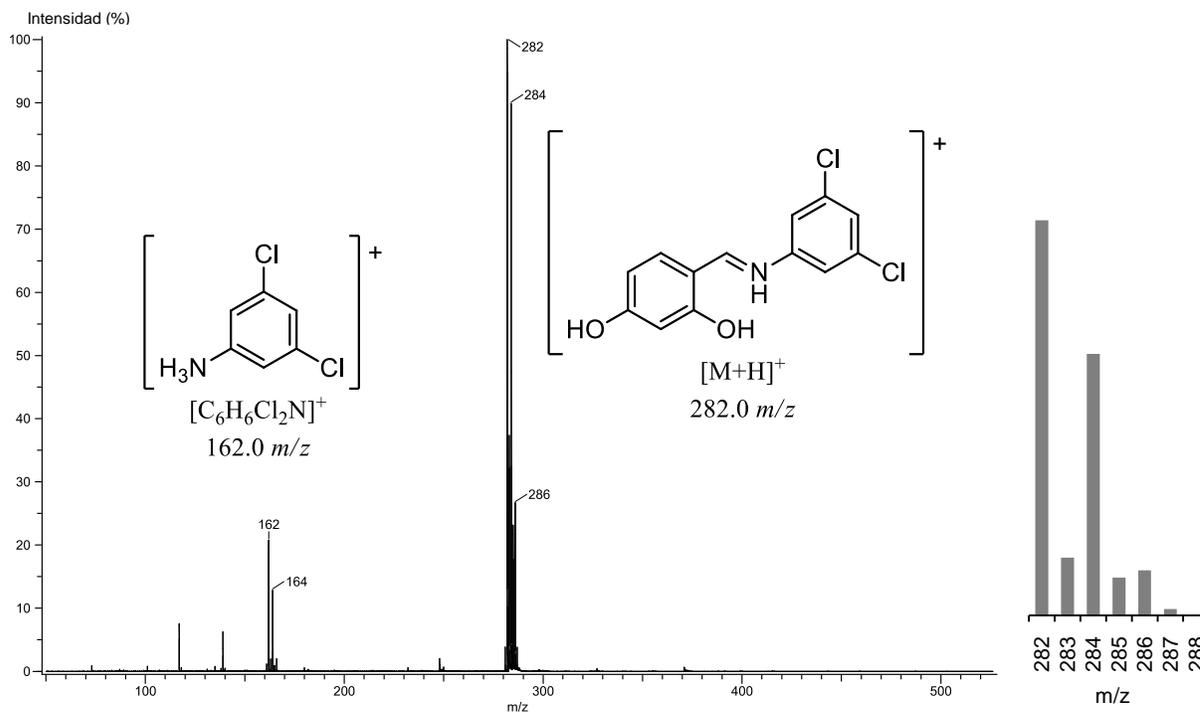


Figura 3.5. Espectro de masas DART<sup>+</sup> de **2** (izq.) y patrón de abundancia isotópica de  $[M+H]^+$  calculado (der.).

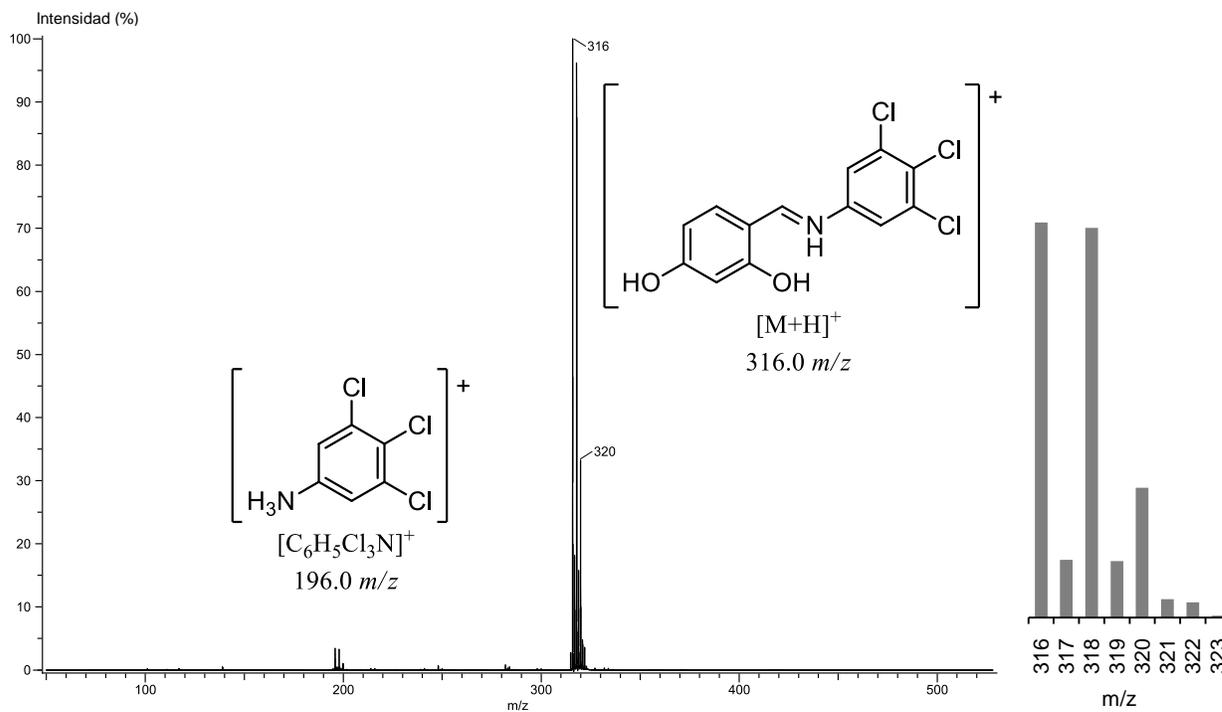
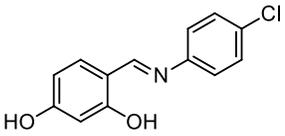
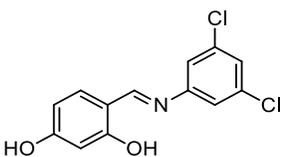
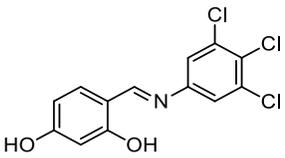


Figura 3.6. Espectro de masas DART<sup>+</sup> de **3** (izq.) y patrón de abundancia isotópica de  $[M+H]^+$  calculado (der.).

### 3.1.4 Espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo de los compuestos **1–3** mostró la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  característico de las bases de Schiff en aproximadamente  $\tilde{\nu}$  1615  $\text{cm}^{-1}$  <sup>64</sup> lo cual corrobora la presencia de este compuesto (Tabla 3.4 y Figuras 3.7–3.9). Se observa que la presencia de diferente número de átomos de cloro en la estructura no tuvo un efecto significativo en la energía del enlace C=N de las iminas. También se pudo apreciar la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  en  $\tilde{\nu} \approx 1200$  y 800  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Tabla 3.4. Bandas observadas en el espectro de IR de iminas **L** ( $\tilde{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , pastilla de KBr).

<b>L</b>	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	
	<b>1</b>	1615	1198	795
	<b>2</b>	1614	1197	801
	<b>3</b>	1611	1208	804

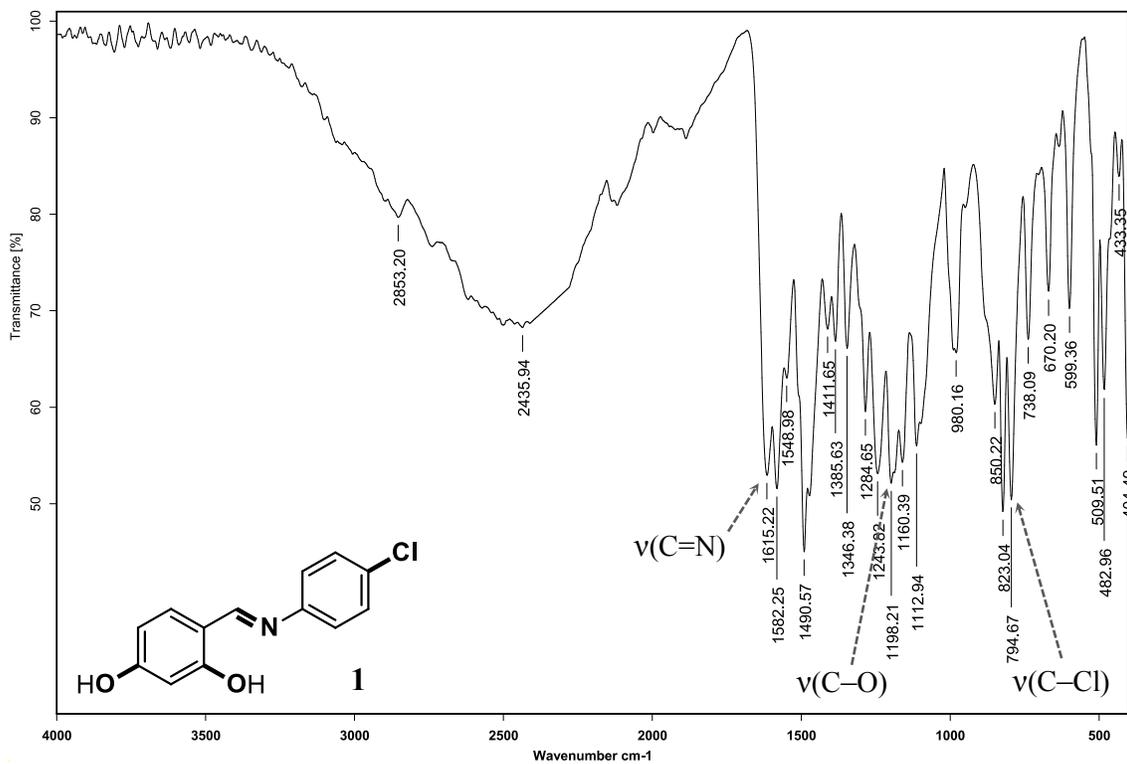


Figura 3.7. Espectro de IR de 1 (pastilla de KBr).

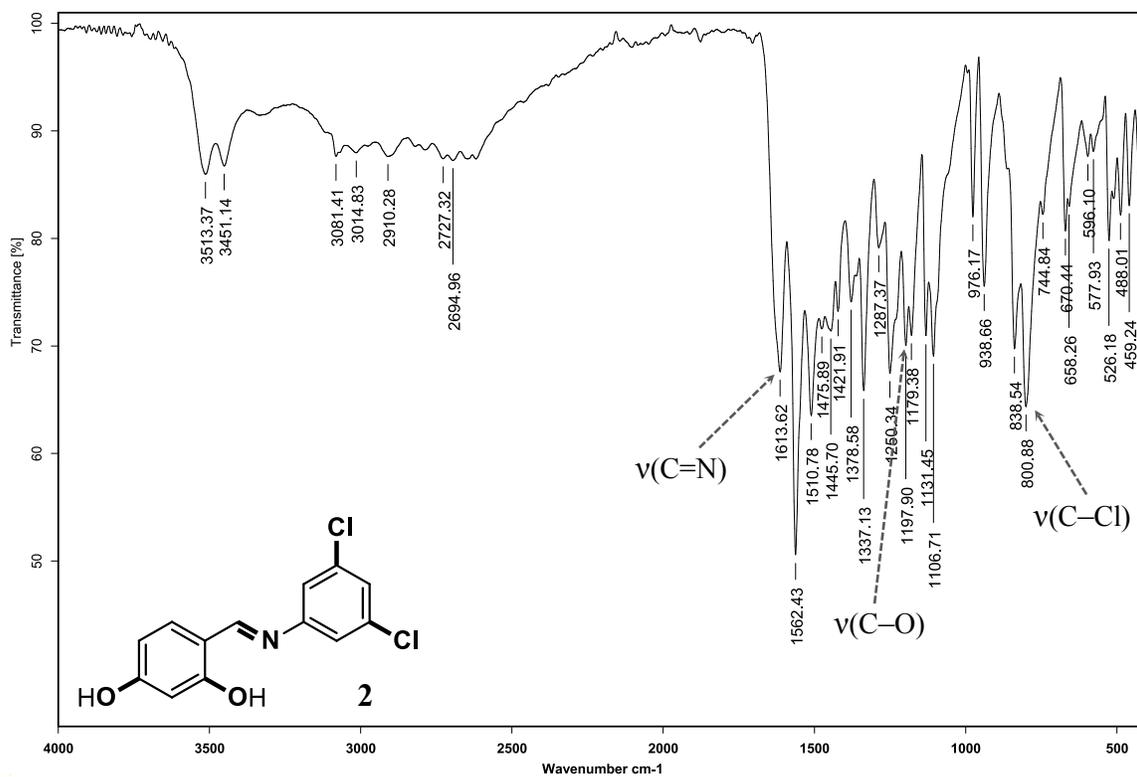
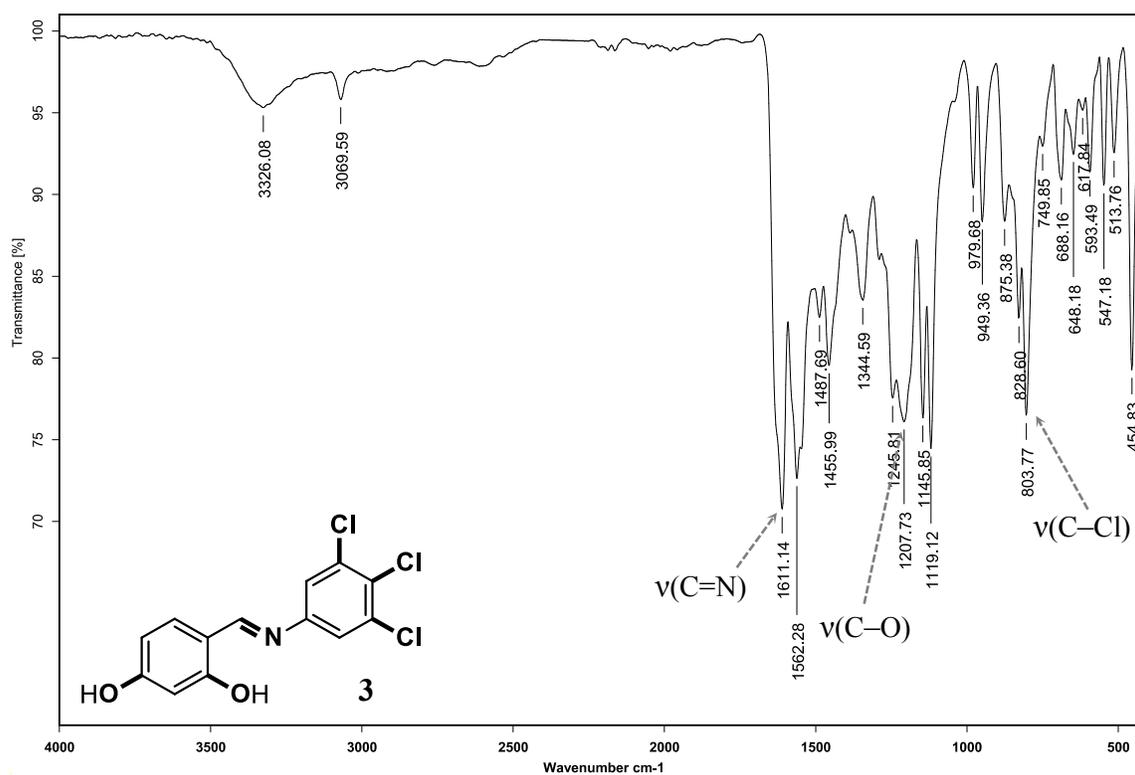


Figura 3.8. Espectro de IR de 2 (pastilla de KBr).

Figura 3.9. Espectro de IR de **3** (pastilla de KBr).

### 3.1.5 Difracción de rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales adecuados para realizar el análisis por difracción de rayos X de **1** el cual permitió determinar la estructura molecular y cristalina del mismo. Este compuesto cristaliza en un sistema trigonal con grupo espacial  $R\bar{3}$ . La unidad asimétrica está compuesta por una molécula de la imina y la celda contiene cuatro unidades de la misma (Figura 3.11). Los datos cristalográficos correspondientes se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.5. Datos cristalográficos de la estructura del compuesto **1**.

Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl N O <sub>2</sub>
M (g/mol)	247.67
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\bar{3}$
a (Å)	21.974(2)
b (Å)	21.974(2)
c (Å)	13.7819(9)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	120
V (Å <sup>3</sup> )	5763.4(13)
Z	18
$\rho_{\text{cal}}$ (mg/m <sup>3</sup> )	1.284
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.287
F(000)	2304
Tamaño del cristal (mm)	0.350 × 0.090 × 0.080
Rango de $\theta$ (°)	3.651 a 29.517
Reflexiones colectadas	9862
Reflexiones independientes	3132 (0.0451)
Índice final de R[I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0630, wR <sub>2</sub> = 0.1615
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.1113, wR <sub>2</sub> = 0.1825
No. de reflexiones	3132
No. de parámetros	160
$\Delta$ >max, $\Delta$ <min (e. Å <sup>-3</sup> )	0.513, -0.468

La Figura 3.10 muestra la estructura molecular del compuesto **1** e incluye la numeración empleada en tanto que la Tabla 3.6 incluye la longitud de algunos enlaces relevantes del mismo. La distancia C(7)–N(1) es de 1.319(3) Å, similar a la encontrada en compuestos salicilaldimina análogos.<sup>26,66</sup> Ésta es menor que la distancia C(8)–N(1) a causa del carácter de enlace doble del primero. La distancia C(1)–O(1) es menor que la C(3)–O(2) debido a que el primero tiene una contribución de doble enlace C=O considerable. La longitud de 1.399(3) Å del enlace C(6)–C(7) (intermedia entre 1.54 y 1.34 Å de un enlace sencillo y uno doble, respectivamente<sup>67</sup>) da cuenta de una marcada contribución de la forma enamina (C=CH–NH) en estado sólido (Tabla 3.6). El compuesto presenta una conformación prácticamente plana originada por la

deslocalización electrónica en toda su estructura, siendo de tan solo  $6.8^\circ$  el ángulo formado entre los planos de los anillos aromáticos.

Tabla 3.6. Longitudes de enlace representativas del compuesto **1** (Å).

C(7)–N(1)	1.319(3)
C(8)–N(1)	1.422(3)
C(6)–C(7)	1.399(3)
C(1)–O(1)	1.302(3)
C(3)–O(2)	1.342(3)
C(11)–Cl(1)	1.737(3)

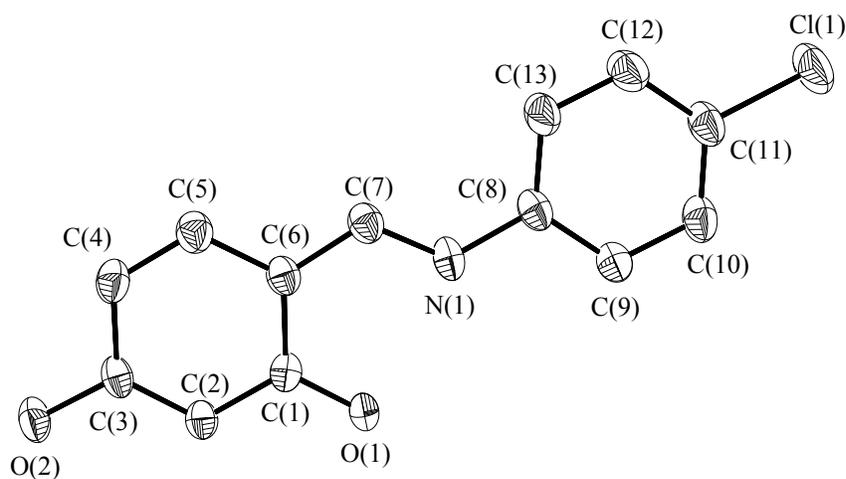


Figura 3.10. Representación ORTEP al 50 % de probabilidad de la estructura molecular de **1**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

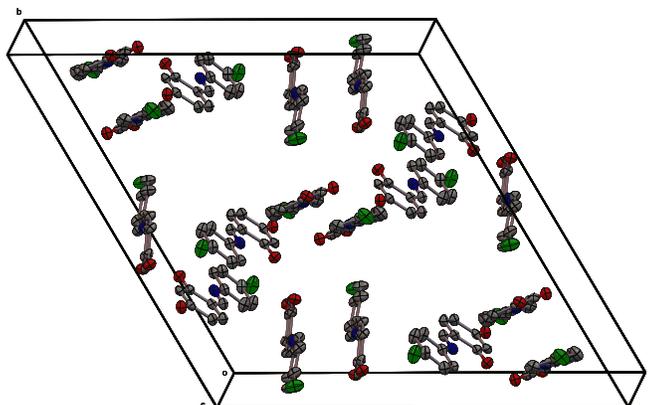


Figura 3.11. Celda unitaria del compuesto **1**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

La geometría *E* que presenta el compuesto da origen a un puente de hidrógeno intramolecular de fuerza media<sup>68</sup> entre O1 y el átomo de nitrógeno, a 1.822 Å de distancia y con un ángulo de 143.9° formando un anillo de seis miembros por lo que se asigna el descriptor S(6)<sup>‡,69</sup>. También se establecen enlaces de hidrógeno intermoleculares de mayor fuerza entre los grupos hidroxilo de la fracción resorcinol los cuales dan origen a una cadena helicoidal de moléculas [descriptor C(6) (patrón de cadenas de seis átomos)] (Figura 3.12). Un tercer tipo de puente de hidrógeno débil es el que se establece entre los anillos clorados del compuesto originando un anillo de ocho miembros con dos aceptores y dos donadores de hidrógeno, cuyo descriptor es R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) (Figura 3.13). Las características de estas interacciones se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 3.7. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura cristalina de **1**.

Interacción A–H···B	d (H···B) (Å)	d (A···B) (Å)	∠ (A–H···B) (°)	Fuerza
O1–H···N	1.822	2.585	143.9	Media
O2–H···O1	1.666	2.579	175.4	Media
C10–H···Cl1	2.839	3.679	147.8	Débil

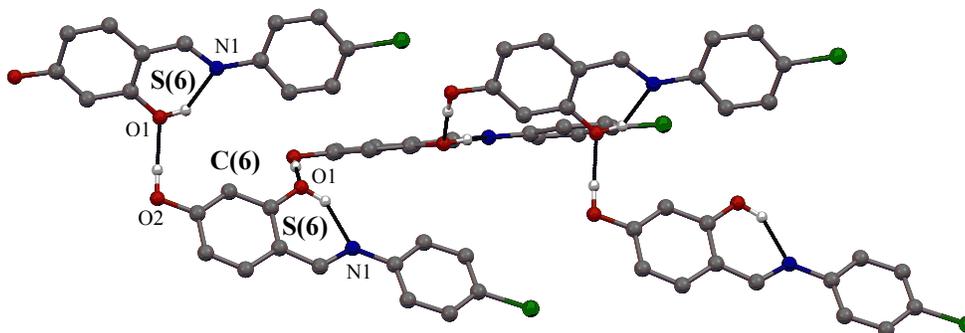


Figura 3.12. Puentes de hidrógeno O–H···N y O–H···O en la estructura cristalina de **1**.

<sup>‡</sup> El descriptor de interacciones por puentes de hidrógeno en estructuras cristalinas puede escribirse de forma general como  $G_d^a(n)$  en el que *G* representa uno de cuatro patrones simples que pueden ser cadenas (**C**), anillos (**R**), patrones unidos por puentes de hidrógeno intramoleculares (**S**) y otros patrones finitos (**D**). El subíndice *d* designa el número de donadores de puentes de hidrógeno en el patrón y el superíndice *a* denota el número de aceptores (los cuales son omitidos en caso de ser igual a 1); finalmente, *n* indica el número total de átomos, incluyendo hidrógeno en el patrón.

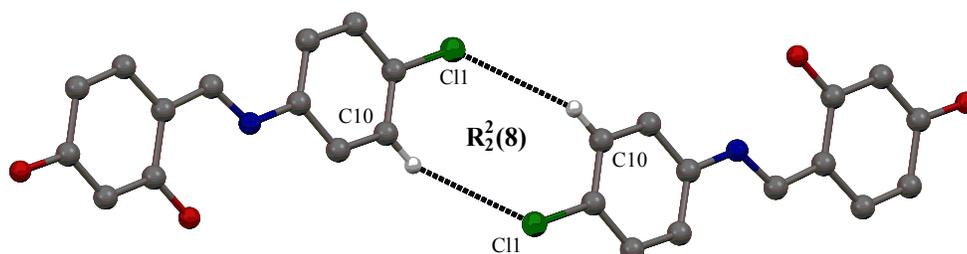


Figura 3.13. Puentes de hidrógeno C-H...Cl observados en la estructura cristalina de 1.

Adicional a los puentes de hidrógeno, la estructura del cristal también se ve estabilizada por interacciones  $\pi$ - $\pi$  paralelo desplazadas<sup>70</sup> entre los anillos aromáticos de la fracción resorcinol y de la fracción anilina a una distancia de 3.704 Å y un ángulo de 74.6° entre centroides (Figura 3.14).

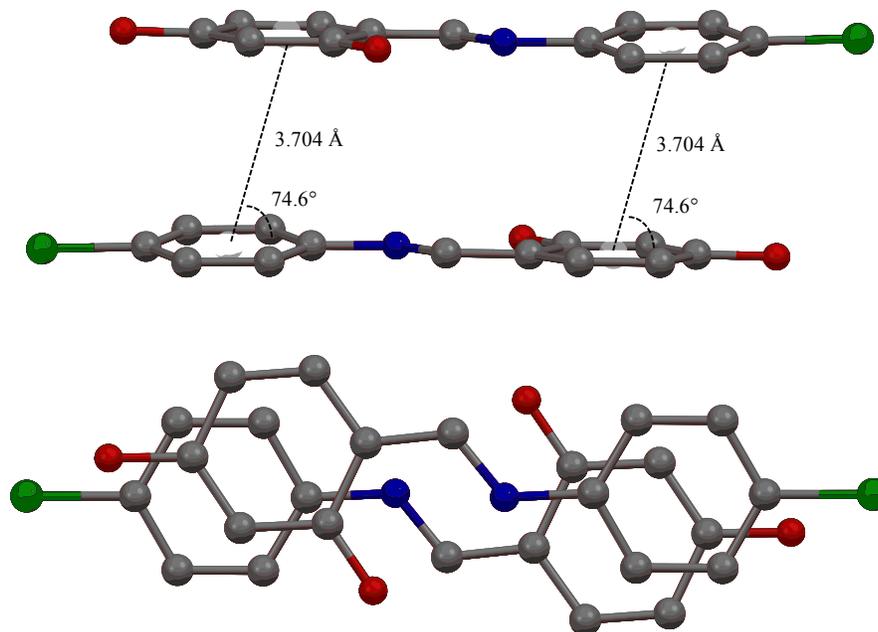


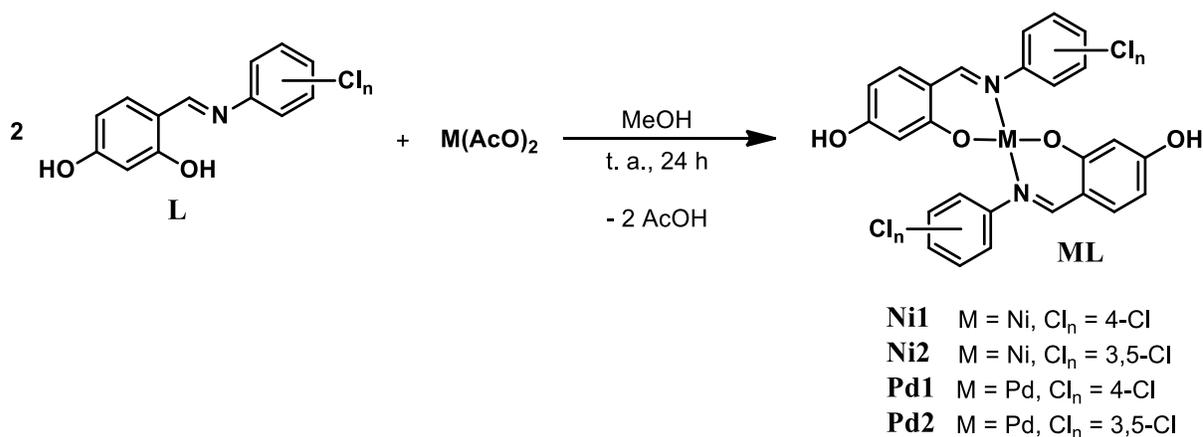
Figura 3.14. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  presentes en 1, vista lateral (arriba) y superior (abajo).

## 3.2 Compuestos de coordinación

Dada la presencia de dos grupos donadores cercanos (O, N) en las bases de Schiff fue posible obtener los compuestos de coordinación con níquel y paladio.

### 3.2.1 Síntesis

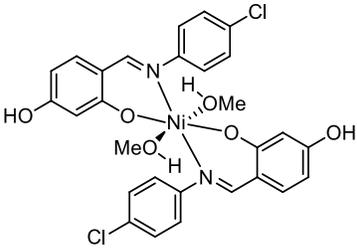
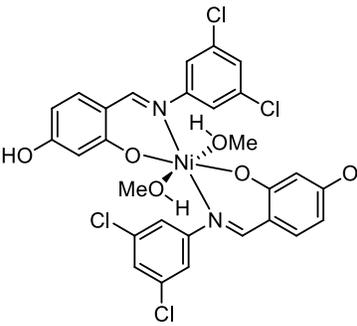
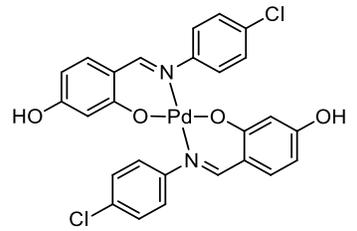
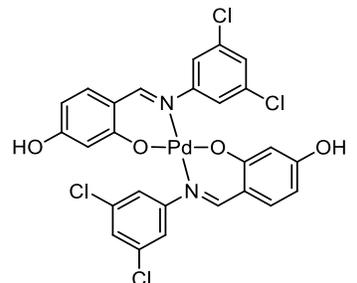
Por medio de la reacción de dos equivalentes de imina y un equivalente de acetato del metal respectivo se obtuvieron los compuestos de coordinación **ML**. Se empleó metanol como disolvente manteniendo la reacción durante 24 h a temperatura ambiente, esto con base en metodología reportada previamente<sup>19,28,29,66</sup> (Esquema 3.2). Se utilizó acetato ya que este anión es una base fuerte que al abstraer el protón del grupo hidroxilo de la base de Schiff da origen a su ácido conjugado que tiene un carácter débil (ácido acético,  $pK_a = 4.76^{71}$ ); así, la formación del complejo se verá favorecida por una reacción ácido-base.



Esquema 3.2. Síntesis de compuestos de coordinación **ML**.

Tales complejos se obtuvieron como sólidos, los de paladio con puntos de fusión por encima de 300 °C y los de níquel descomponen por encima de 250 °C; con rendimientos que oscilan entre 62 y 78% (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. Punto de fusión y rendimiento de compuesto de coordinación **ML**.

<b>ML</b>	<b>P. f. (°C)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Color</b>	
	<b>Ni1</b>	258–259 <sup>d</sup>	62	verde olivo
	<b>Ni2</b>	270–271 <sup>d</sup>	62	verde olivo
	<b>Pd1</b>	313–314	65	amarillo mostaza
	<b>Pd2</b>	303–304	78	amarillo mostaza

d – descomposición.

### 3.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$  del compuesto de coordinación **Pd1** mostró una mejor resolución de señales que el de la imina **1** lo cual fue más notable en la región de  $\delta \approx 7.5$  ppm. La señal ancha en  $\delta 9.99$  ppm que integra para dos protones corresponde a los hidrógenos de los grupos hidroxilo, la señal simple en  $\delta 7.81$  ppm que integra igualmente para dos protones pertenece a los hidrógenos de los grupos imino. Aparecen tres señales dobles en  $\delta 7.44$  ( $^3J_{\text{H11,H10}} = 8.6$  Hz),  $7.30$  ( $^3J_{\text{H10,H11}} = 8.6$  Hz) y  $7.23$  ( $^3J_{\text{H5,H4}} = 8.8$  Hz) ppm que integran para dos, cuatro y cuatro protones las cuales pertenecen a H11, H10 y H5, respectivamente. En  $\delta 6.04$  ppm aparece una señal doble de dobles ( $^3J_{\text{H4,H5}} = 8.8$  Hz,  $^4J_{\text{H4,H2}} = 2.3$  Hz) que integra para dos protones y corresponde a H4. Finalmente, la señal doble ( $^4J_{\text{H2,H4}} = 2.3$  Hz) en  $\delta 5.41$  ppm que integra para dos protones corresponde a los hidrógenos en posición *orto* a ambos grupos hidroxilo (Tabla 3.9 y Figura 3.15).

Tabla 3.9. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos de coordinación **PdL** y su precursor imina **L** (en  $\text{DMSO-}d_6$ ).

	<b>1</b>	<b>Pd1</b>	<b>2</b>	<b>Pd2</b>
<b>H2<sup>d</sup></b>	6.32	5.41	6.31	5.45
<b>H4<sup>dd</sup></b>	6.42	6.04	6.43	6.08
<b>H5</b>	7.44 <sup>d*</sup>	7.23 <sup>d</sup>	7.45 <sup>*</sup>	7.26 <sup>d</sup>
<b>H7</b>	8.79	7.81	8.84	7.90
<b>H10</b>	7.34 <sup>d*</sup>	7.30 <sup>d</sup>	7.45 <sup>*</sup>	7.42 <sup>d</sup>
<b>H11</b>	7.47 <sup>d*</sup>	7.44 <sup>d</sup>	—	—
<b>H12</b>	—	—	7.45 <sup>*</sup>	7.59 <sup>t</sup>
<b>Ha</b>	13.27	—	12.82	—
<b>Hb</b>	10.40	9.99	10.44	10.10

d – señal doble, t – señal triple, dd – señal doble de doble, \* – señal traslapada.

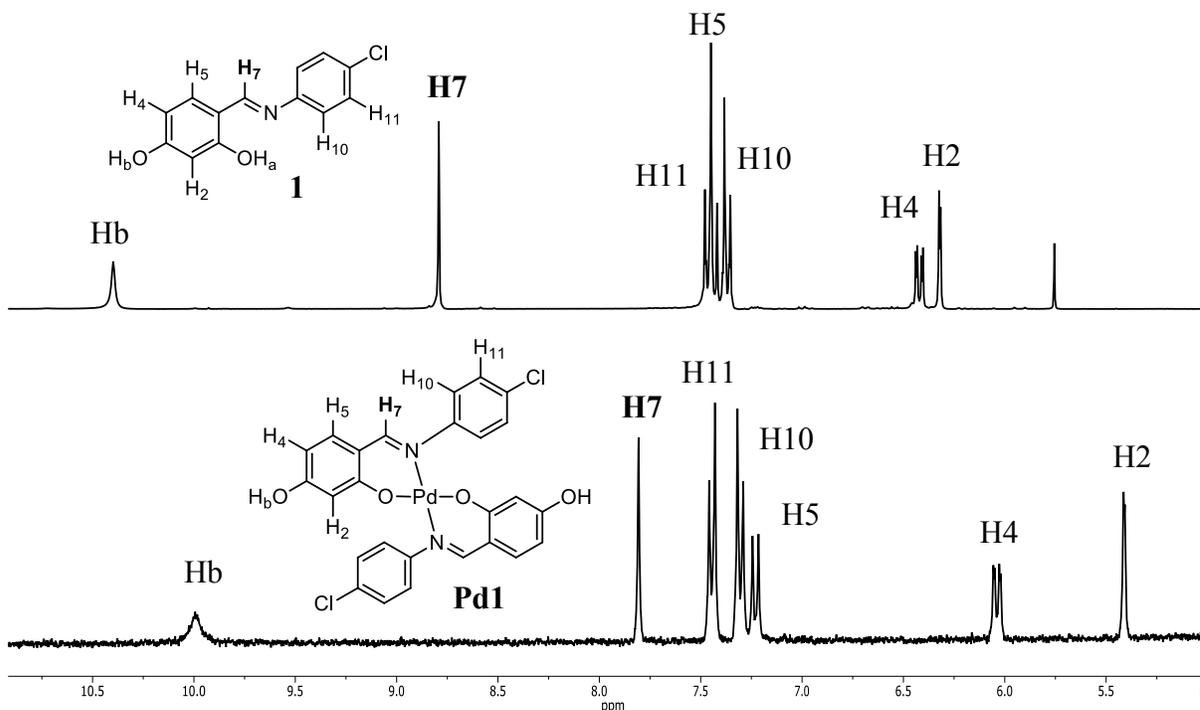


Figura 3.15. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **1** y **Pd1** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz, t. a.).

Destaca el hecho de que las señales de H7 y H2 se encuentren a menores frecuencias que en el ligante libre ( $\Delta\delta \approx -1$  ppm) lo cual da cuenta de una protección que ejerce la presencia del metal sobre los mismos debido a que se encuentran a tres enlaces de los átomos que lo coordinan (N y O, respectivamente). El efecto desprotector inicialmente ejercido por estos átomos electronegativos se ve disminuido porque su densidad electrónica ahora está comprometida en el enlace hacia el metal. La variación en desplazamiento químico indica que los electrones  $\pi$  del grupo azometino son atraídos hacia los orbitales  $d$  del paladio.<sup>4</sup> Los protones Hb, H4 y H5 también experimentan protección pero en menor grado ( $\Delta\delta \approx -0.4$  ppm).

El mismo efecto de protección de los protones H7 y H2 se observa en el complejo **Pd2** (Tabla 3.9 y Figura 3.16). El desplazamiento a campo alto del protón imínico al coordinarse al metal ha sido reportado en compuestos análogos.<sup>23,29,66,72</sup>

La desaparición de la señal ancha del grupo hidroxilo en aproximadamente 13 ppm en el espectro del complejo indica la pérdida de dicho protón y es congruente con un segundo sitio de coordinación al metal a través del átomo de oxígeno.

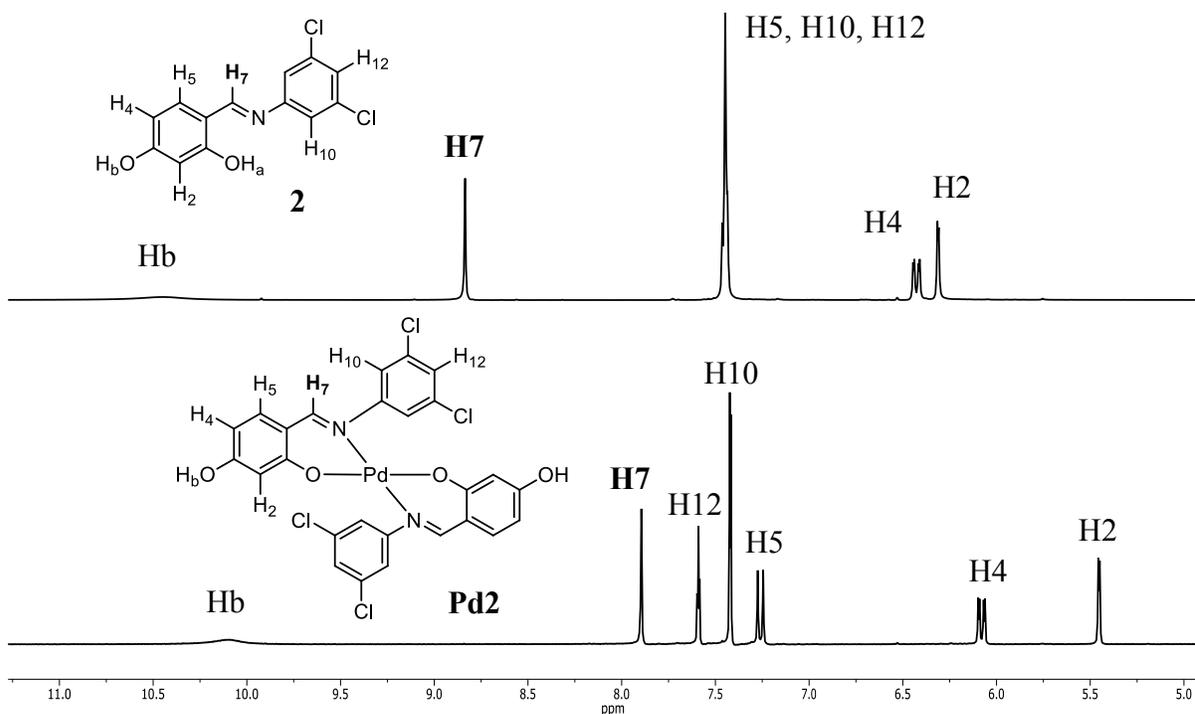
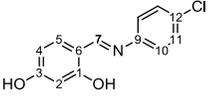
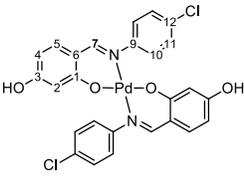
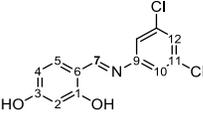
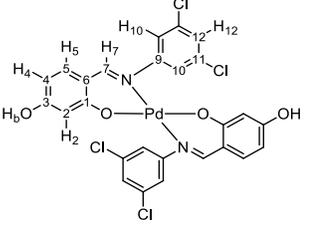


Figura 3.16. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **2** y **Pd2** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz, t. a.).

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **Pd2** mostró señales con desplazamientos a mayor frecuencia de los carbonos C1, C3, C5 y C10 y a menor del carbono C7 en el complejo respecto de la imina. Esta protección del carbono imínico, similar a lo observado en el espectro de protón (H7), se debe a que la densidad electrónica del átomo de nitrógeno se encuentra formando el enlace de coordinación con el centro metálico (Tabla 3.10 y Figura 3.17). Tal efecto ha sido observado en compuestos análogos previamente reportados.<sup>27</sup> La asignación de señales se hizo con apoyo de experimentos de correlación heteronuclear HSQC y HMBC (Anexos).

A causa de la baja solubilidad del compuesto **Pd1**, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , no se lograron observar las doce señales esperadas. La asignación de las señales C1 y C7 se hizo por analogía con el complejo **Pd2** (Tabla 3.10 y Figura 3.18).

Tabla 3.10. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto de coordinación **Pd2** y su precursor imina (en  $\text{DMSO-}d_6$ ).

				
	<b>1</b>	<b>Pd1</b>	<b>2</b>	<b>Pd2</b>
<b>C1</b>	163.2	165.9 <sup>p</sup>	163.2	165.9
<b>C2</b>	102.4	99.5	102.4	103.2
<b>C3</b>	162.8	nd	162.9	164.7
<b>C4</b>	108.1	103.4	108.3	107.0
<b>C5</b>	134.6	137.5	134.9	137.3
<b>C6</b>	112.0	113.5	111.9	113.6
<b>C7</b>	162.9	161.8 <sup>p</sup>	165.0	162.5
<b>C9</b>	147.2	148.1	151.2	151.2
<b>C10</b>	122.9	126.9	120.3	124.4
<b>C11</b>	129.3	127.7	134.6	133.0
<b>C12</b>	130.3	130.0	125.2	125.3

p – señal probable, nd – señal no detectada.

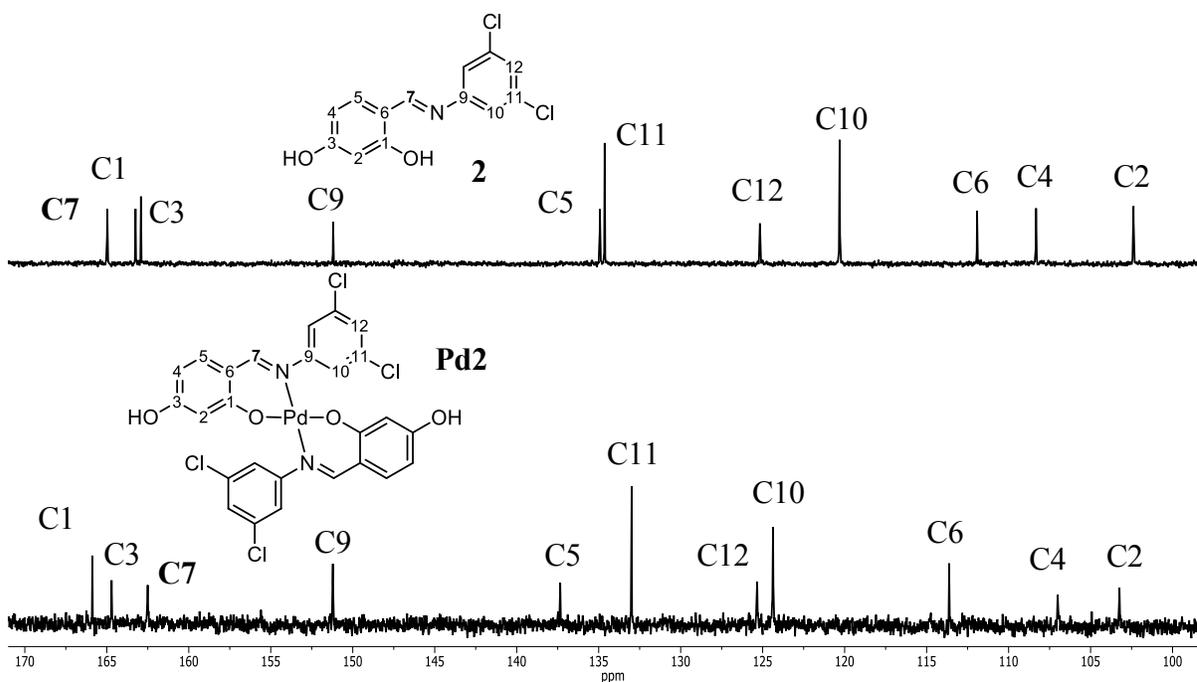


Figura 3.17. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **2** y **Pd2** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 75.6 MHz, t. a.).

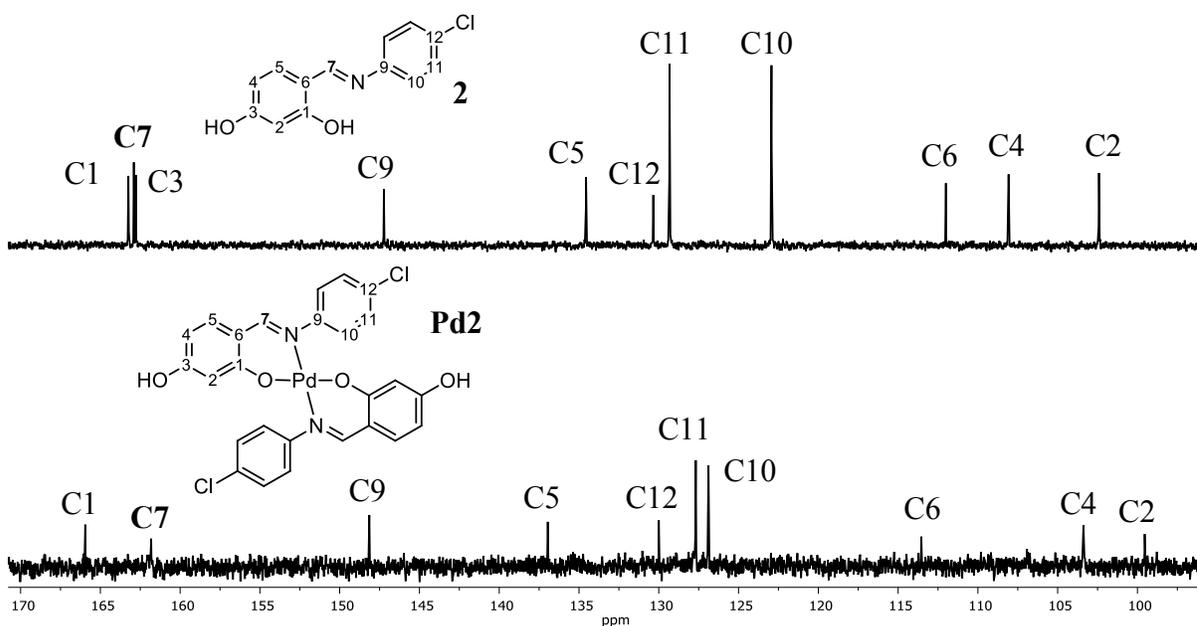


Figura 3.18. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1** y **Pd1** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 75.6 MHz, t. a.).

La baja solubilidad y la naturaleza paramagnética de los complejos de níquel no permitieron su análisis por esta técnica.

### 3.2.3 Susceptibilidad magnética

Debido a que no se pudo realizar el análisis por resonancia magnética nuclear de los compuestos de coordinación de níquel se realizó la medición de su susceptibilidad magnética la cual demostró la naturaleza paramagnética de dichos compuestos.

El análisis dio como resultado un momento magnético de  $3.18 \mu_B$  para **Ni1** y  $3.15 \mu_B$  para **Ni2**. Estos valores sugieren que en ambos compuestos el níquel se encuentra hexacoordinado y presenta una geometría octaédrica.<sup>73</sup> Por ello se propone que el níquel se encuentra coordinado a dos ligantes imina y dos moléculas de metanol (disolvente de reacción); con esta geometría y número de coordinación el compuesto posee dos electrones no apareados cuyo valor de momento magnético calculado es  $2.83 \mu_B$ , aproximado al experimental.

Esta coordinación de dos ligantes bidentados y dos moléculas de disolvente a un centro metálico Ni(II) ha sido reportada con anterioridad.<sup>74</sup>

La geometría tetraédrica en el centro metálico se considera poco probable ya que ha sido observada en complejos tetracoordinados de níquel(II) únicamente con disolventes no coordinantes.<sup>73,75</sup>

### 3.2.4 Espectrometría de masas

Los compuestos de coordinación **ML** fueron analizados por espectrometría de masas ESI<sup>-</sup>. El espectro de **Ni1** mostró un pico en  $551.9 m/z$  el cual corresponde al ion molecular del complejo menos un protón sin las moléculas de metanol. El pico base en  $246.2 m/z$  derivado de la fragmentación representa la masa de la imina libre (**1**) con la pérdida de un protón (Figura 3.19). Al comparar el patrón de abundancia isotópica experimental de  $[M-H]^-$  con el calculado podemos confirmar la presencia del complejo (Figura 3.20).

El análisis de **Ni2** presenta el ion molecular menos un protón sin las moléculas de metanol como pico base del espectro en  $619.1 m/z$  el cual está en concordancia con su patrón isotópico calculado (Figuras 3.21 y 3.22). Los compuestos de paladio también presentaron  $[M-H]^-$  como pico base del espectro (Figuras 3.23 y 3.24).

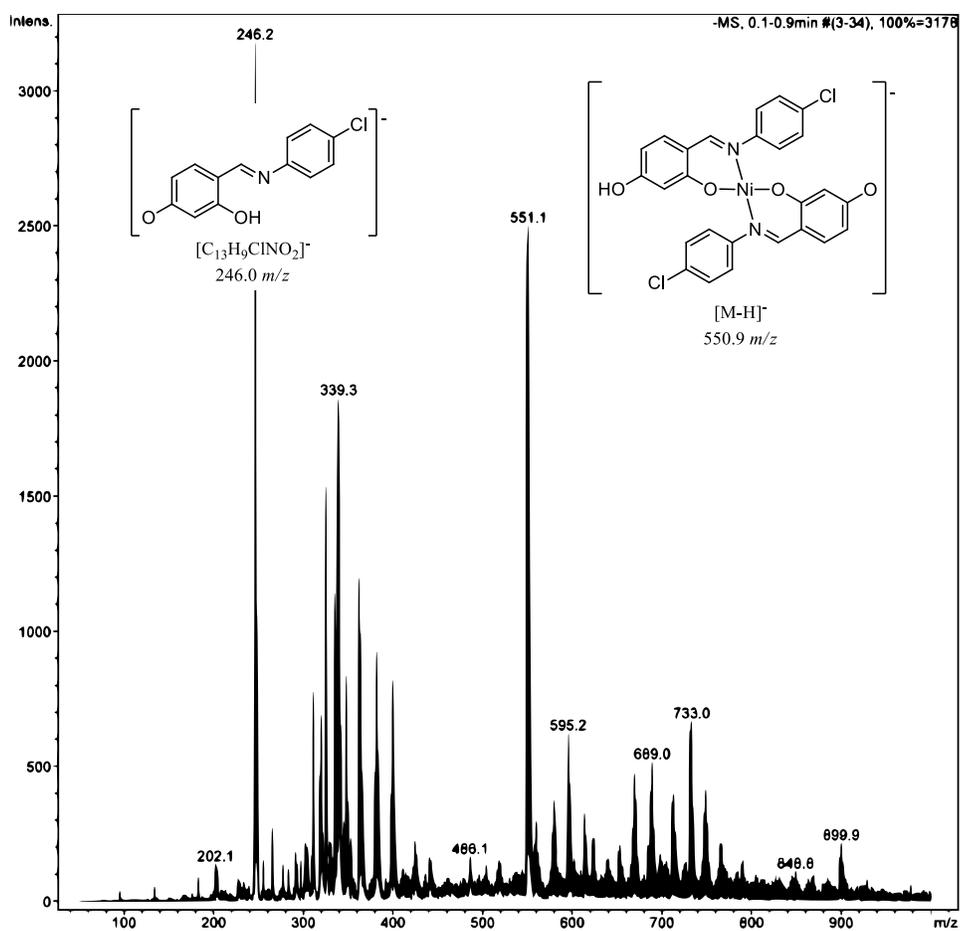


Figura 3.19. Espectro de masas ESI<sup>-</sup> de Ni1.

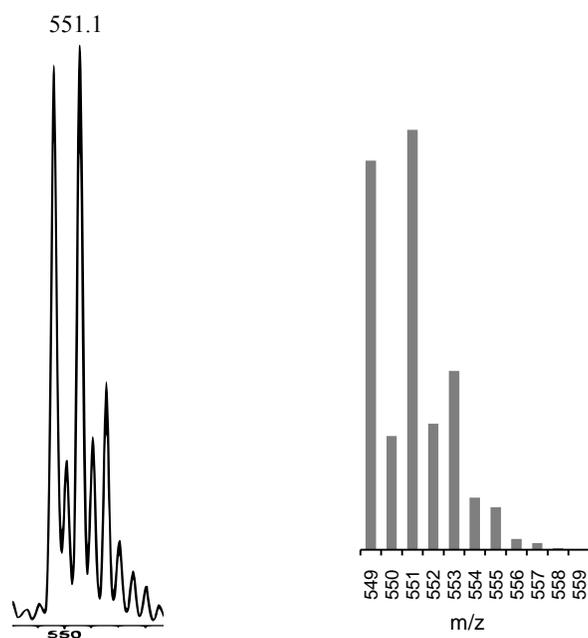


Figura 3.20. Patrón de abundancia isotópica de  $[M-H]^-$  de Ni1 experimental (izq.) y calculado (der.)

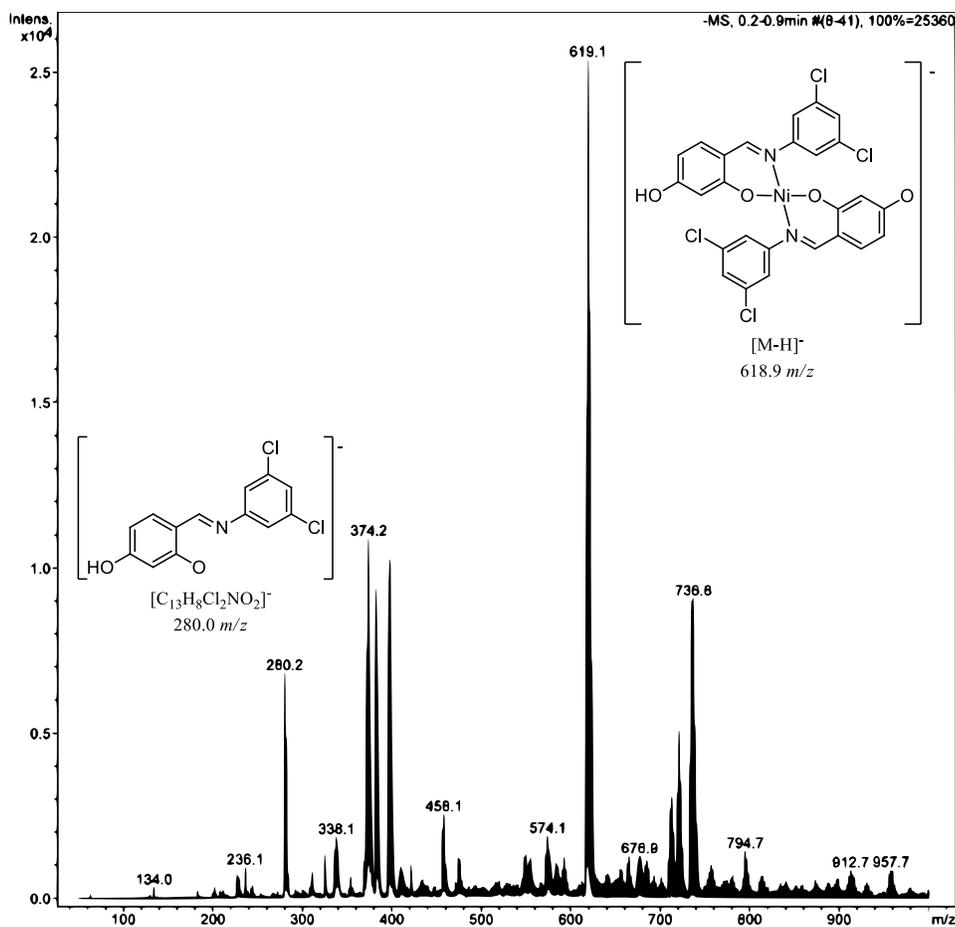


Figura 3.21. Espectro de masas ESI<sup>-</sup> de Ni<sub>2</sub>.

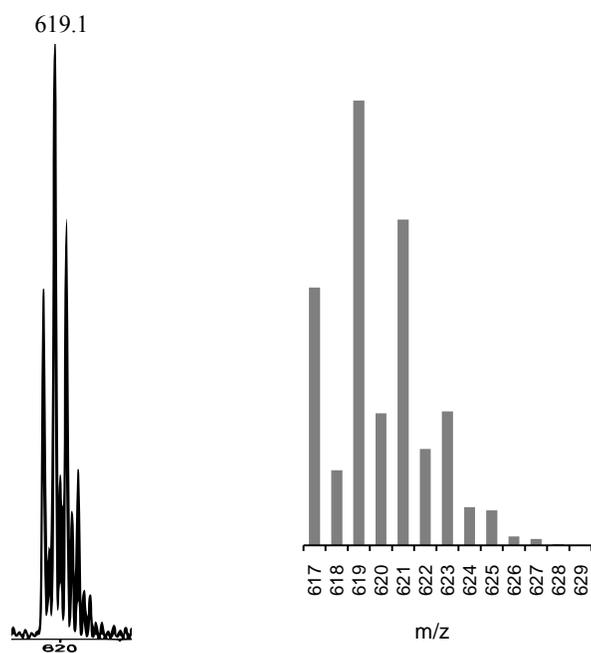


Figura 3.22. Patrón de abundancia isotópica de  $[M-H]^-$  de Ni<sub>2</sub> experimental (izq.) y calculado (der.).

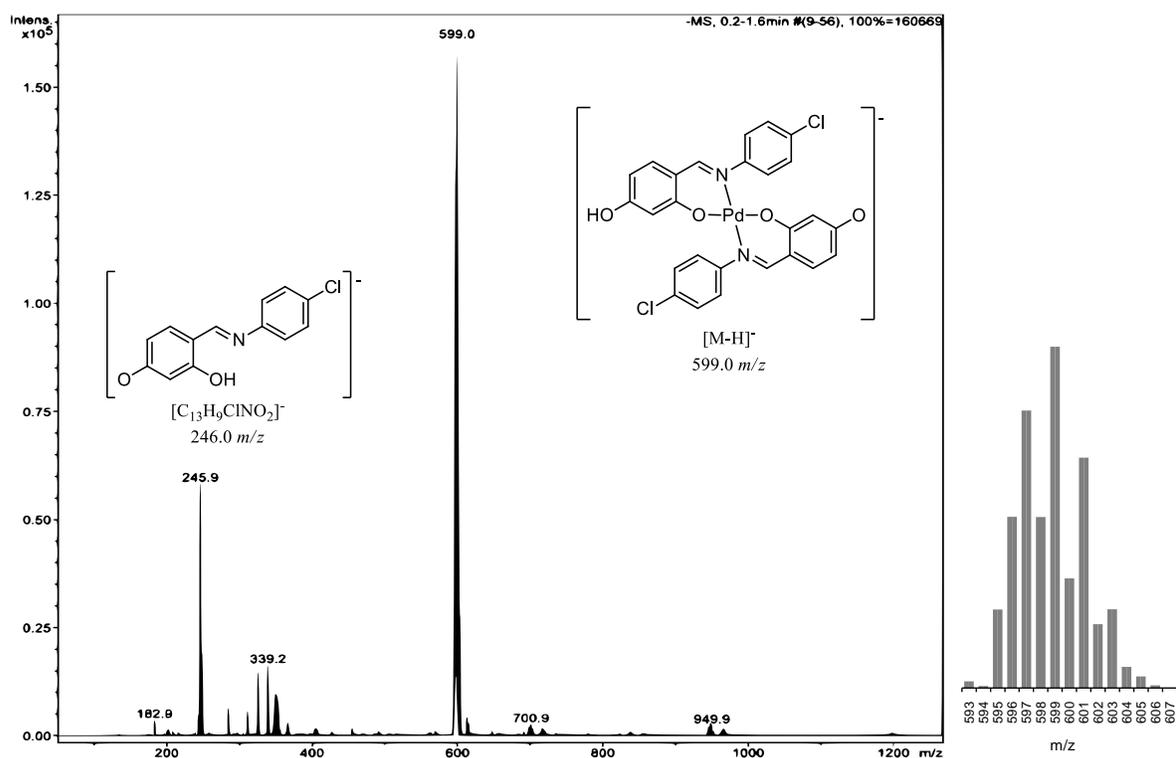


Figura 3.23. Espectro de masas ESI<sup>-</sup> (izq.) y patrón de abundancia isotópica de  $[M-H]^-$  (der.) de **Pd1**.

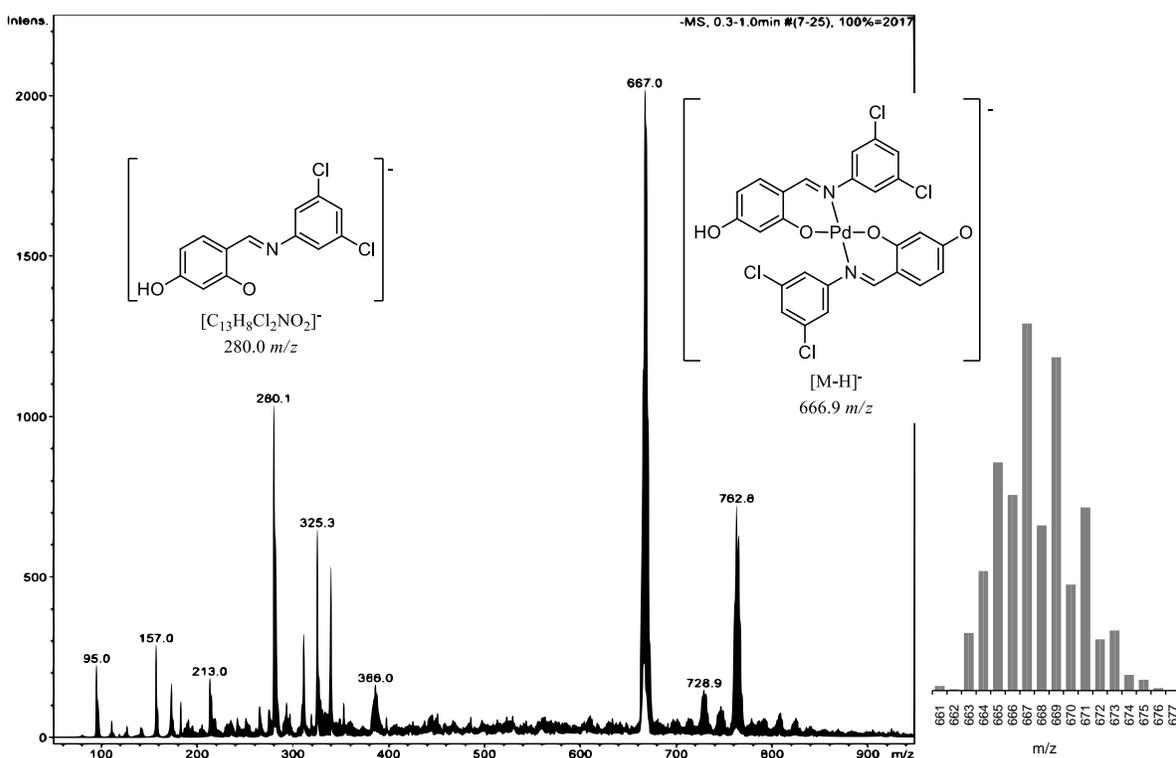


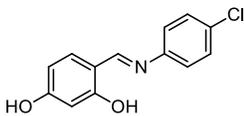
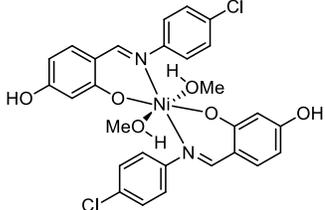
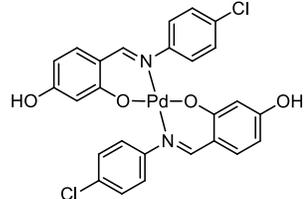
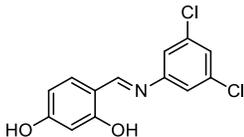
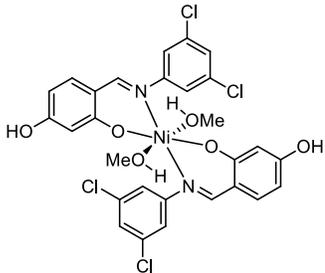
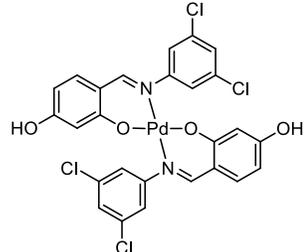
Figura 3.24. Espectro de masas ESI<sup>-</sup> (izq.) y patrón de abundancia isotópica de  $[M-H]^-$  (der.) de **Pd2**.

### 3.2.5 Espectroscopía infrarroja

Los compuestos **ML** fueron analizados por espectroscopía infrarroja. En el espectro de **ML** se observó la banda de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a un número de onda menor que en las respectivas iminas ( $\Delta\tilde{\nu} \approx -15 \text{ cm}^{-1}$ ) (Tabla 3.11 y Figuras 3.25–3.28). Al coordinarse la base de Schiff al metal origina que el enlace del grupo imino se debilite debido a que la densidad del átomo de nitrógeno se orienta hacia el metal. La disminución de la frecuencia del enlace posterior a la complejación indica la coordinación del nitrógeno del grupo azometino al metal y puede ser explicado por la donación de los electrones del nitrógeno a los orbitales *d* vacíos del átomo metálico.<sup>76</sup> Una disminución similar se ha observado en complejos análogos anteriormente reportados [en capítulo Antecedentes **b** ( $\Delta\tilde{\nu} = -20 \text{ cm}^{-1}$ ) y **c** ( $\Delta\tilde{\nu} = -60 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>18</sup>, **h** ( $\Delta\tilde{\nu} = -25 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>23</sup>, **i** ( $\Delta\tilde{\nu} \approx -25 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>25</sup>, **j** ( $\Delta\tilde{\nu} \approx -20 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>26</sup>, **k** ( $\Delta\tilde{\nu} = -28 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>27</sup>, **m** ( $\Delta\tilde{\nu} \approx -15 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>29</sup>].

También se puede observar una muy sutil disminución de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ( $\Delta\tilde{\nu} \approx -4 \text{ cm}^{-1}$ ) lo cual es congruente con la coordinación al centro metálico. Esta disminución, aunque más pronunciada ha sido reportada para otros compuestos [**b** ( $\Delta\tilde{\nu} = -20 \text{ cm}^{-1}$ ) y **c** ( $\Delta\tilde{\nu} = -40 \text{ cm}^{-1}$ )].<sup>18</sup>

Tabla 3.11. Bandas observadas en el espectro de IR de complejos **ML** ( $\tilde{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ ).

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	
	<b>1</b>	1615	1198
	<b>Ni1</b>	1565	1195
	<b>Pd1</b>	1600	1193
	<b>2</b>	1614	1197
	<b>Ni2</b>	1601	1193
	<b>Pd2</b>	1600	1178

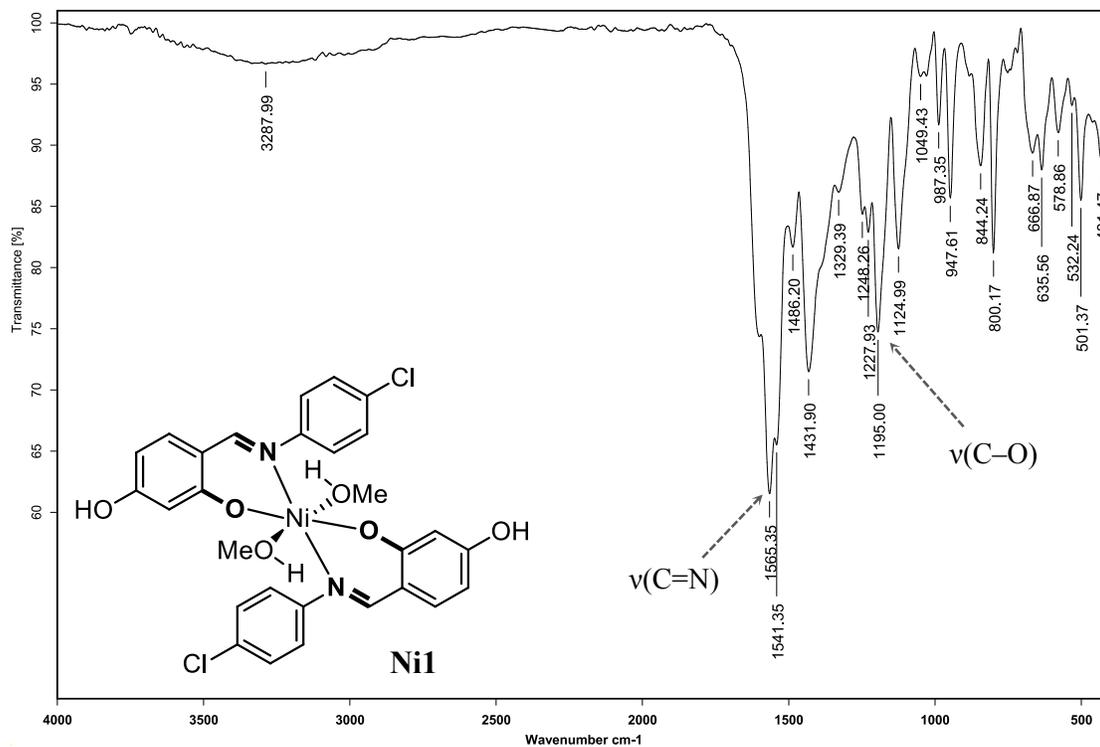


Figura 3.25. Espectro de IR de Ni1 (pastilla de KBr).

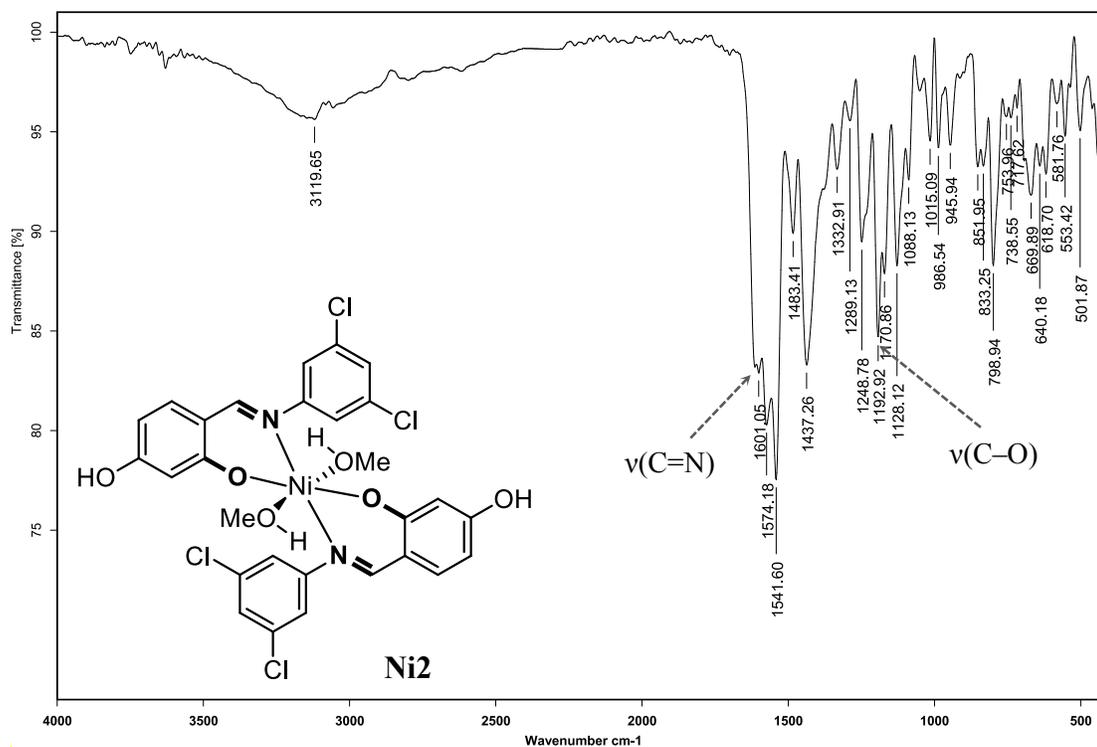


Figura 3.26. Espectro de IR de Ni2 (pastilla de KBr).

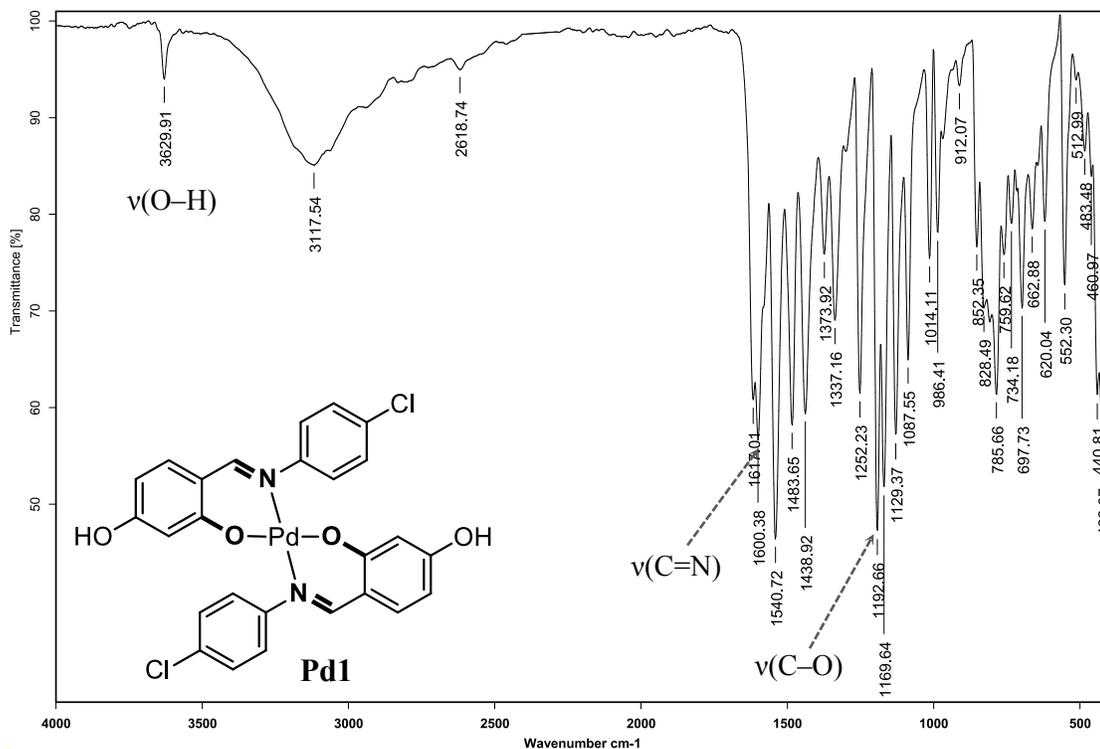


Figura 3.27. Espectro de IR de Pd1 (pastilla de KBr).

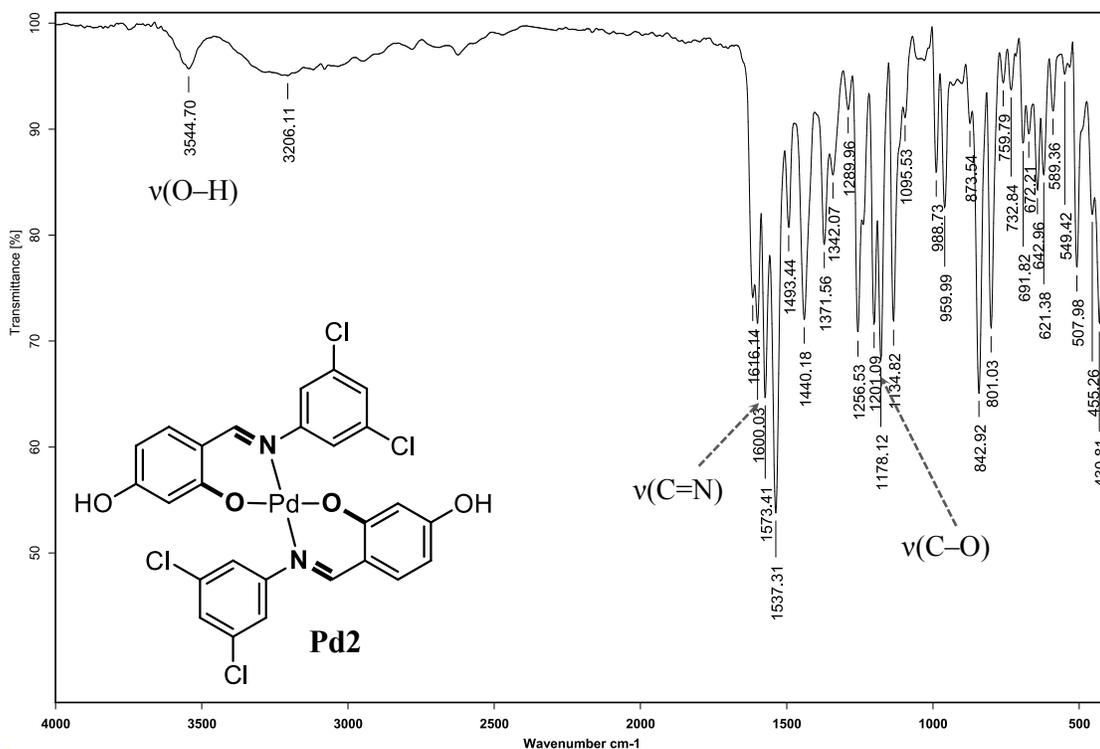


Figura 3.28. Espectro de IR de Pd2 (pastilla de KBr).

### 3.2.6 Difracción de rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales adecuados para realizar el análisis por difracción de rayos X del compuesto de coordinación **Pd1**. Dicho compuesto cristaliza en un sistema monoclinico con grupo espacial  $C2/c$ . La unidad asimétrica está compuesta por la mitad del complejo (un ligante imina unido al átomo de paladio) y la celda contiene cuatro unidades del compuesto (Figura 3.30). Los datos cristalográficos correspondientes se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.12. Datos cristalográficos de la estructura del complejo **Pd1**.

Fórmula	$C_{27} H_{22} Cl_2 N_2 O_5 Pd$
M (g/mol)	631.76
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$C2/c$
a (Å)	29.075(4)
b (Å)	7.9476(10)
c (Å)	11.0668(14)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	96.883(2)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2538.9(6)
Z	4
$\rho_{cal}$ (mg/m <sup>3</sup> )	1.653
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.983
F(000)	1272
Tamaño del cristal (mm)	0.395 × 0.098 × 0.078
Rango de $\theta$ (°)	2.658 a 25.330
Reflexiones colectadas	6929
Reflexiones independientes	2308 (0.1260)
Índice final de R[I>2 $\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0428, wR_2 = 0.0894$
Índice R (todos los datos)	$R_1 = 0.0654, wR_2 = 0.1024$
No. de reflexiones	2308
No. de parámetros	176
$\Delta > \max, \Delta < \min$ (e. Å <sup>-3</sup> )	0.549, -0.563

El análisis muestra que la molécula es centrosimétrica. El ligante actúa como bidentado mediante un enlace de coordinación por el nitrógeno imínico y un enlace covalente a través de

oxígeno dando origen a un metalociclo de seis miembros. En el compuesto dos unidades de imina se encuentran unidas al centro metálico en posición *trans* (Figura 3.29).

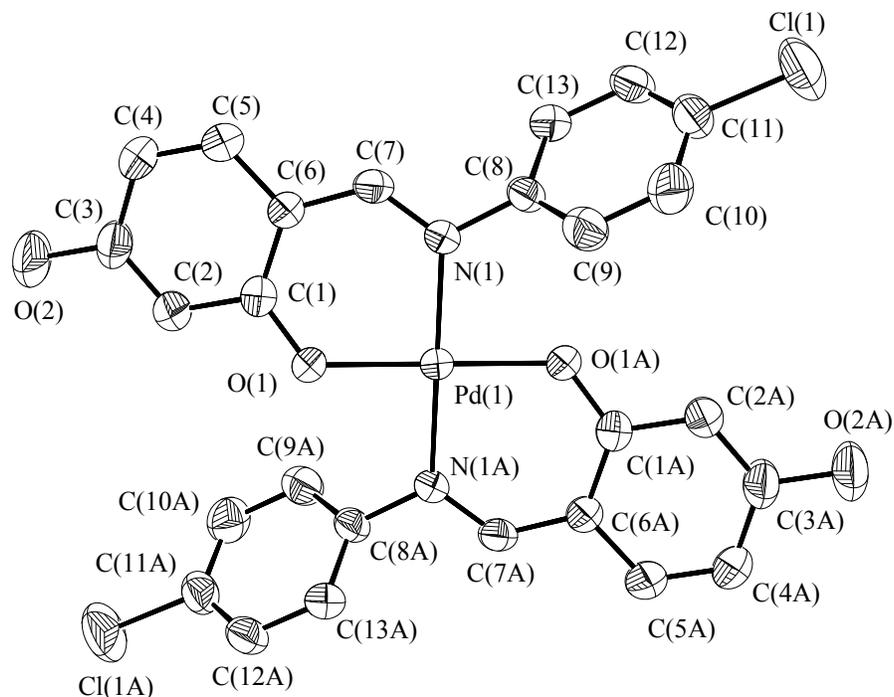


Figura 3.29 Representación ORTEP al 50 % de probabilidad de la estructura molecular de **Pd1**. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente de cristalización (MeOH) han sido omitidos por claridad.

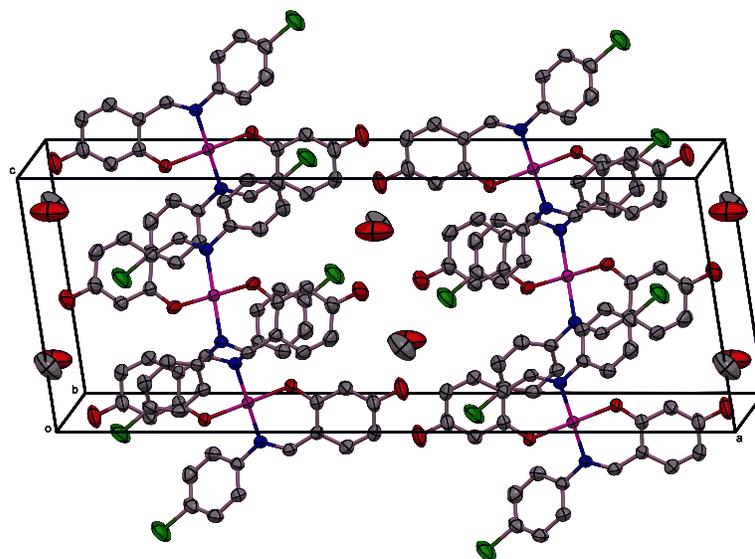


Figura 3.30. Celda unitaria del compuesto **Pd1**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Los ángulos O–Pd–N son muy próximos a 90° en tanto que los ángulos O–Pd–O y N–Pd–N son de 180° dando como resultado una geometría cuadrada en torno al centro metálico (Tabla 3.13). Las distancias Pd(1)–O(1) y Pd(1)–N(1) son muy similares a las encontradas en compuestos de coordinación análogos (en capítulo Antecedentes **h1**<sup>23</sup>, **i2**<sup>25</sup>, **j3**<sup>26</sup> y **m6**<sup>29b</sup>).

El enlace C(7)–N(1) experimenta una disminución respecto al ligante libre [1.294(4) y 1.319(3) Å, respectivamente] mientras que el enlace C(1)–O(1) aumenta de forma sutil [de 1.311(4) a 1.302(3) Å]. Al igual que en la imina, hay una marcada contribución de la forma enamina en el ligante con una distancia de 1.417(5) Å en el enlace C(6)–C(7).

Tabla 3.13. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) representativas del compuesto **Pd1**.

Pd(1)–O(1)	1.968(2)
Pd(1)–O(1A)	1.968(2)
Pd(1)–N(1)	2.024(3)
Pd(1)–N(1A)	2.024(3)
C(1)–O(1)	1.311(4)
C(7)–N(1)	1.294(4)
C(3)–O(2)	1.363(5)
C(6)–C(7)	1.417(5)
C(8)–N(1)	1.441(4)
C(11)–Cl(1)	1.736(4)
O(1)–Pd(1)–O(1A)	180.0
N(1)–Pd(1)–N(1A)	180.0
N(1)–Pd(1)–O(1)	91.58(11)
N(1)–Pd(1)–O(1A)	88.42(11)
O(1)–Pd(1)–N(1A)	88.42(11)
O(1A)–Pd(1)–N(1A)	91.58(11)
C(7)–N(1)–C(8)–C(13)	55.1(4)

Como resultado de la coordinación, el ligante pierde su planaridad siendo de 49.0° el ángulo entre los planos que forman los anillos de las fracciones resorcinol y anilina y de 55.1(4)° el ángulo diedro C(7)–N(1)–C(8)–C(13). El anillo de la fracción resorcinol se encuentra

semicoplanar al plano N(1)–Pd(1)–O(1) con un ángulo de 15.0° mientras que el anillo clorado mantiene un ángulo de 61.9° con el mismo.

Se observó la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares de fuerza media<sup>68</sup> entre los oxígenos de los grupos hidroxilo a una distancia de 2.422 Å los cuales dan origen a ciclos de cuatro miembros [R<sub>2</sub><sup>2</sup>(4) (anillos de cuatro miembros en los que participan dos aceptores y dos donadores de puentes de hidrógeno)]<sup>69</sup> y cadenas de doce átomos en el compuesto [C(12)] (Figura 3.31 y Tabla 3.14). La estructura cristalina también se estabilizada por enlaces de hidrógeno establecidos con el metanol (disolvente de cristalización); se presenta la interacción entre los grupos hidroxilo del metanol y los del complejo a 2.210 Å con un ángulo de 115.7° (Figura 3.32). Adicionalmente, se establece un tercer puente de hidrógeno de tipo débil en el cual participan los metilos del disolvente como donadores y los átomos de cloro del complejo como aceptores (Figura 3.33).

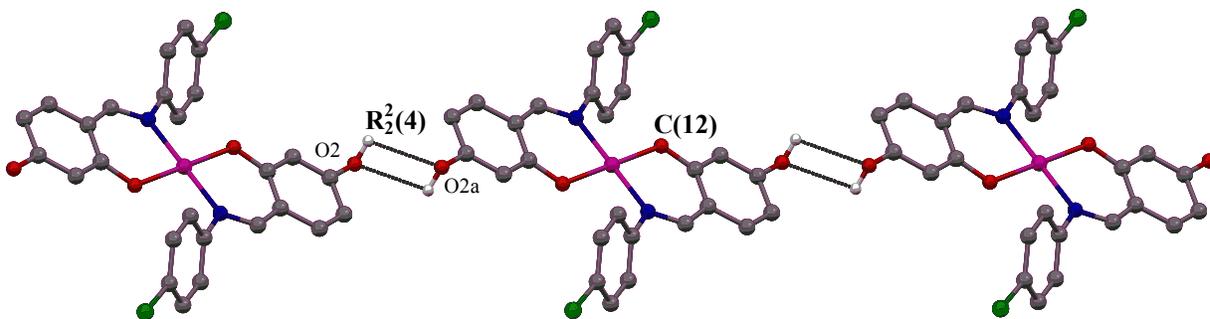


Figura 3.31. Puentes de hidrógeno intermoleculares O2–H···O2a observados en **Pd1**. Los átomos de hidrógeno que no participan en el enlace han sido omitidos por claridad.

Tabla 3.14. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura cristalina de **Pd1**.

Interacción A–H···B	d (H···B) (Å)	d (A···B) (Å)	∠ (A–H···B) (°)	Fuerza
O2–H···O2a	2.422	2.727	101.9	Media
O3–H···O2	2.210	2.683	115.7	Media
C14–H···Cl1	2.698	3.642	167.9	Débil

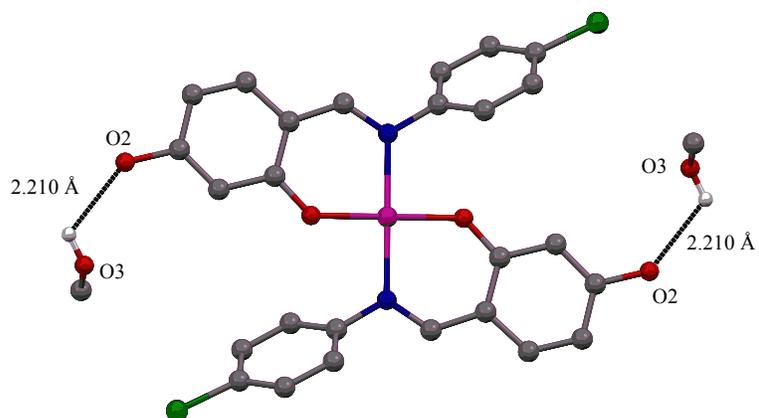


Figura 3.32. Enlaces de hidrógeno intermoleculares O3–H···O2 presentes en **Pd1**.

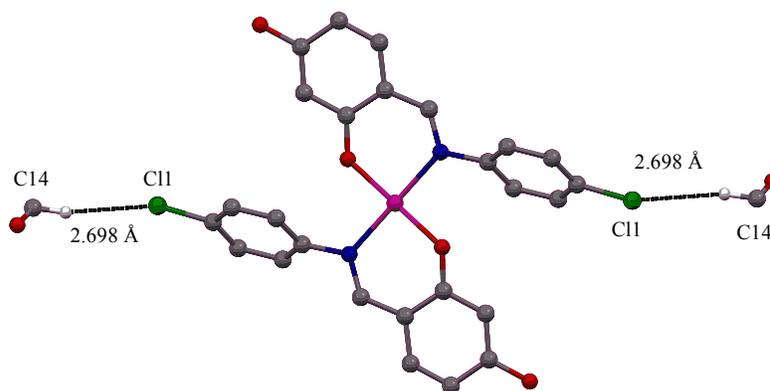


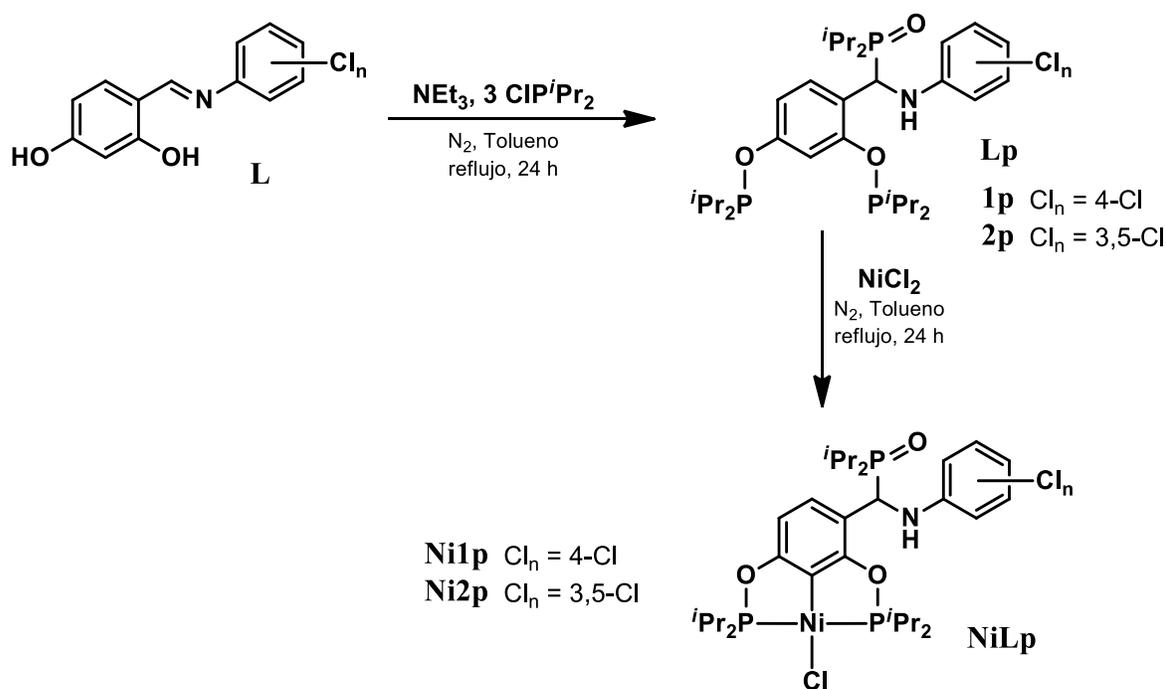
Figura 3.33. Puentes de hidrógeno intermoleculares C14–H···Cl1 establecidos en **Pd1**.

### 3.3 Compuestos tipo pinza

La iminas sintetizadas presentan gran versatilidad ya que, aunado a la forma de actuar como ligante bidentado a través de oxígeno y nitrógeno, la presencia de dos grupos hidroxilo en posición *meta* mutua les permite actuar como precursores para la síntesis de ligantes tipo pinza POCOP.

#### 3.3.1 Síntesis

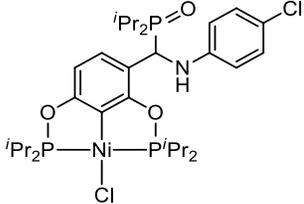
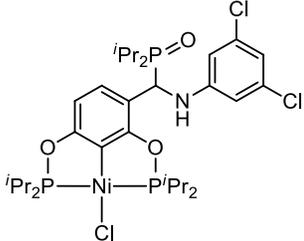
La síntesis del complejo tipo pinza se realizó en dos etapas. En un primer paso se adicionó la base trietilamina a la imina clorada para abstraer los protones de los grupos hidroxilo, posteriormente se adicionó la clordiisopropilfosfina para generar el ligante fosfito **Lp**. El segundo paso es la adición del cloruro de níquel anhidro al ligante para obtener el compuesto organometálico **NiLp**. Ambas reacciones se realizan utilizando un reflujo de tolueno durante 24 h (Esquema 3.3). Se utilizó el procedimiento previamente reportado por nuestro grupo de trabajo.<sup>37,57a,61</sup>



Esquema 3.3. Síntesis de compuestos pinza **NiLp**.

El ligante fosfinito **Lp** fue generado *in situ*, no fue aislado y únicamente se analizó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Los complejos de níquel fueron obtenidos con rendimientos moderados y poseen puntos de fusión superiores a 200 °C (Tabla 3.15).

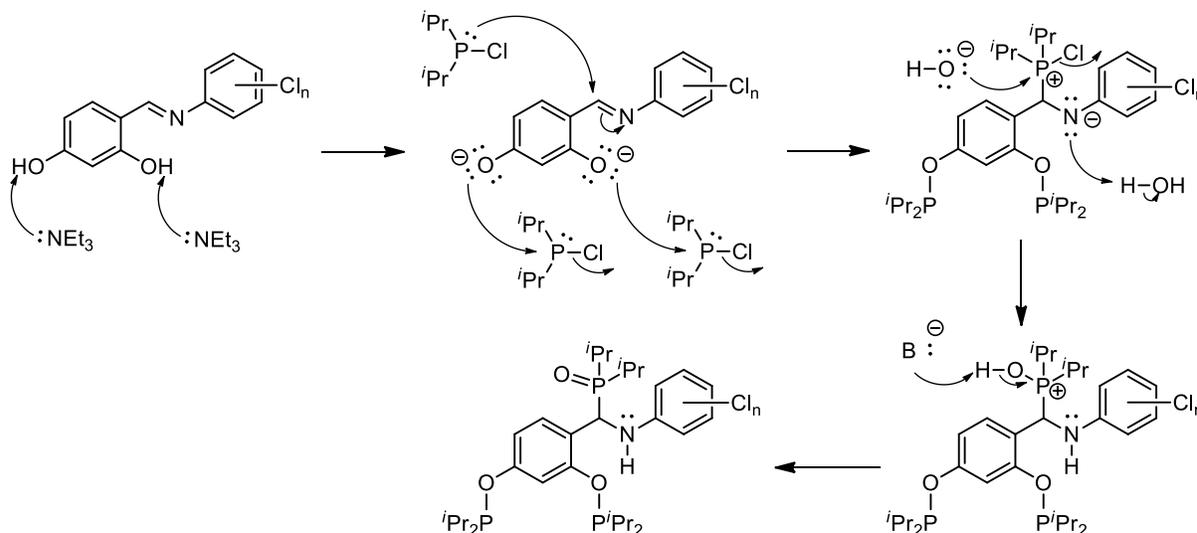
Tabla 3.15. Punto de fusión y rendimiento de complejos pinza **NiLp**.

	P. f. (°C)	Rendimiento (%)	Color
	224–226	47	amarillo
	214–216	46	amarillo

La presencia del grupo óxido de fosfina del compuesto pinza **NiLp** no se había contemplado en el diseño de su estructura, únicamente se previó la unión de dos unidades de fosfina para formar el ligante POCOP. Por tal motivo se propone un mecanismo de reacción para la formación de ligante fosfinito **Lp** (Esquema 3.4).

Inicialmente en la reacción se adicionaron dos equivalentes de clorodiisopropilfosfina pero se observó la formación del enlace C–P (función óxido de fosfina), por lo que se decidió aumentar la cantidad a tres equivalentes. Debido a que el grupo funcional azometino está polarizado es un buen electrófilo susceptible de ataques nucleofílicos sobre el átomo de carbono como sucede con los grupos carbonilo.<sup>77</sup> La clorodialquilfosfina al tener un grupo saliente actúa como electrófilo reaccionando con el fenolato (formado por la adición de la base); sin embargo, al tener el par de electrones libre en el átomo de fósforo puede también actuar como nucleófilo atacando al carbono imínico.<sup>78</sup> Por tanto, se propone que ambas reacciones suceden simultáneamente y entran en competencia (como se observó cuando se utilizó dos equivalentes

de esta fosfina). Una vez formado el enlace P–C la especie reacciona con trazas de agua posiblemente presentes en el medio para dar origen a los grupos amina y óxido de fosfina finales.



Esquema 3.4. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de **Lp**.

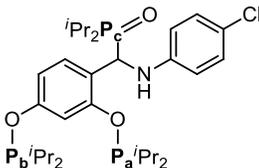
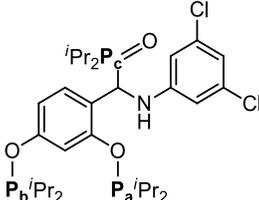
Otra probable vía es la reacción de la clordialquilfosfina con trazas de agua presentes en el medio para formar el óxido de dialquilfosfina<sup>79</sup> el cual realiza un ataque nucleofílico sobre el carbono del grupo imino para generar los dos grupos funcionales finales. No obstante, esta ruta se considera menos viable ya que, como se ha reportado en la literatura, para que se lleve a cabo la reacción de una imina y un óxido de dialquilfosfina se requiere la acción de un catalizador.<sup>80</sup>

### 3.3.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Como se mencionó previamente, el ligante **Lp** fue analizado por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Su espectro mostró tres señales: dos a mayor frecuencia ( $\delta \approx 150$  ppm) que corresponden a los átomos de tipo fosfinito y otra a campo alto ( $\delta \approx 60$  ppm) que pertenece al grupo óxido de fosfina<sup>81</sup> (Tabla 3.16 y Figura 3.34). La presencia de estas dos señales a campo bajo revela la no equivalencia de los átomos de fósforo derivada del sustituyente imina en posición *orto* a uno de ellos. Aquella a menor frecuencia corresponde a **Pa** debido a la protección que experimenta por su proximidad a la función óxido de fosfina; esto tomando en consideración el desplazamiento químico de C1

y C3, a los que se encuentran unidos los oxígenos del grupo fosfito, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y el espectro de correlación heteronuclear HMBC de complejo **Ni2p** (analizados más adelante). El desplazamiento de las señales de tipo fosfito es consistente con las observadas en complejos análogos.<sup>39,49,57a,82</sup>

Tabla 3.16. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **Lp**.

$\delta$ fosfito <b>Lp</b>	
	<b>1p</b> 144.2, 154.6, 66.6
	<b>2p</b> 147.9, 154.7, 62.6

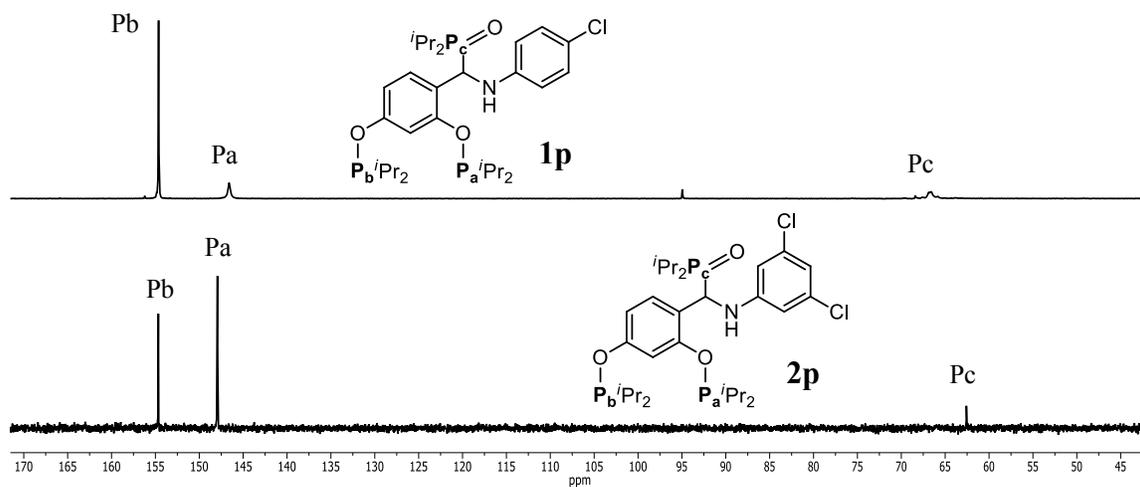


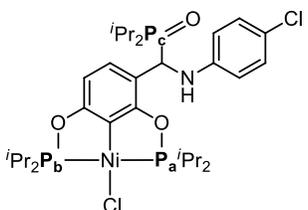
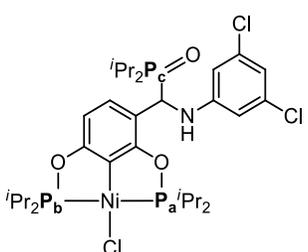
Figura 3.34. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de ligantes fosfito **Lp** ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz, t. a.).

Asimismo, el análisis por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos tipo pinza mostró tres señales; sin embargo, las correspondientes a los grupos fosfito se desplazan a mayor frecuencia con

respecto al ligante libre ( $\Delta\delta \approx 40$  ppm como se ha reportado en complejos de fósforo<sup>83</sup>), esto se debe a la desprotección que experimenta el átomo de fósforo al ceder su densidad electrónica para formar el enlace de coordinación con el metal. De este par, la que se encuentra a menor frecuencia corresponde a **Pa** a causa de su cercanía al grupo óxido de fosfina como ocurre en el ligante libre.

Adicionalmente, estas señales se observaron dobles pero con una relación de intensidad distinta a la 1:1:1:1 convencional (Tabla 3.16 y Figura 3.35). Se muestran dobles por el acoplamiento entre sí de ambos fósforos a dos enlaces con una constante de acoplamiento  ${}^2J_{P,P} = 326$  Hz; esta magnitud es consistente con un arreglo *trans* de dichos átomos.<sup>83</sup>

Tabla 3.17. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **NiLp**.

	$\delta$ (ppm)	${}^2J_{P,P}$ (Hz)
	185.5, 189.2, 57.2	326.6
	185.8, 190.0, 57.5	326.4

El espectro exhibe un sistema AB con “efecto tejado”. Tal efecto es observado en sistemas en los cuales la diferencia entre las frecuencias de Larmor (en Hz) de los espines nucleares es mucho mayor en magnitud que la constante de acoplamiento entre ellos. Esto origina que las señales centrales aumenten en intensidad y las de los extremos disminuyan.<sup>83,84</sup>

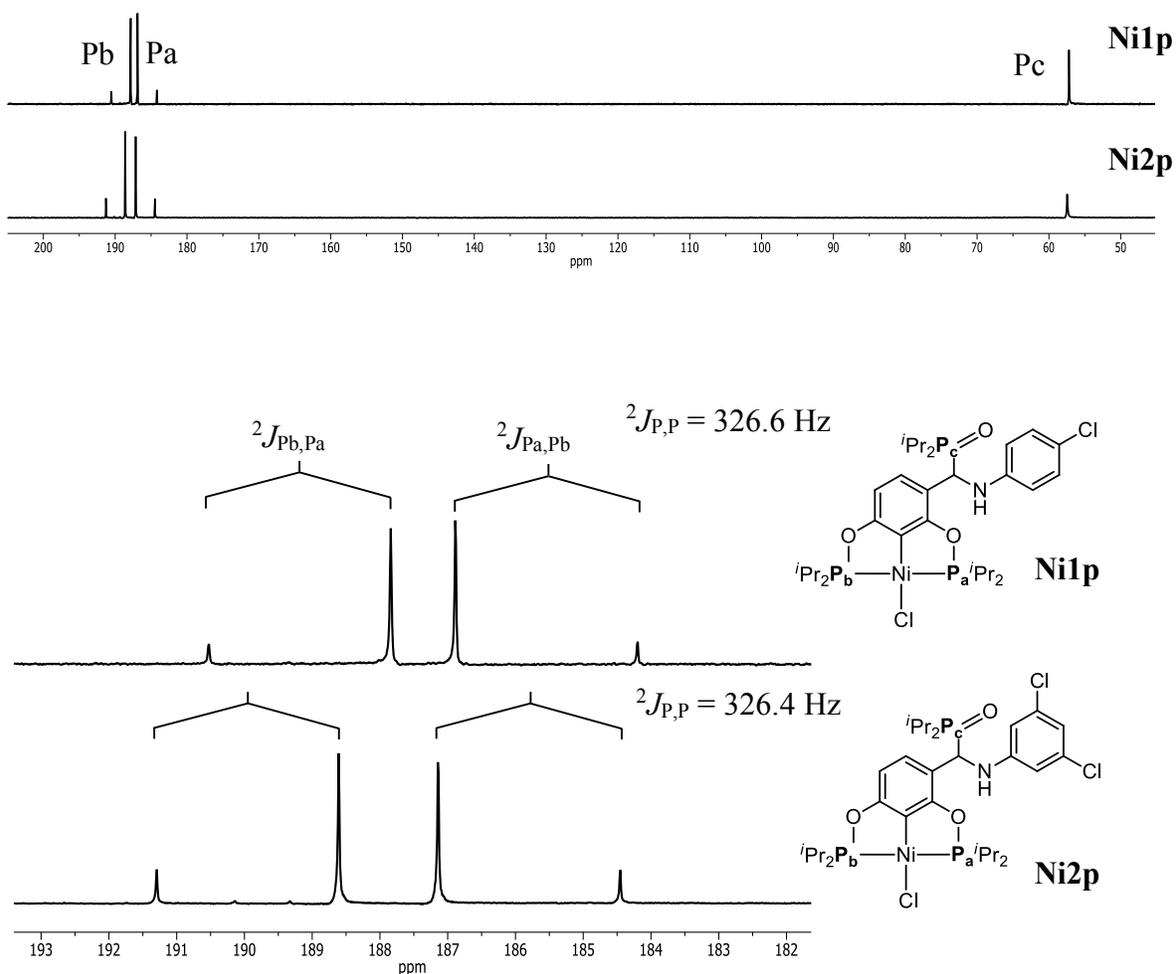


Figura 3.35. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de complejos **NiLp** ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz, t. a.).

El espectro de **Ni1p** presenta una relación de diferencia de frecuencia y constante de acoplamiento,  $\Delta\nu/{}^2J_{\text{P,P}}$ , de 1.4 que provoca una intensidad relativa 1:6:6:1 de las señales mientras que para **Ni2p**  $\Delta\nu/{}^2J_{\text{P,P}} = 1.6$  y la intensidad, 1:5:5:1. Este patrón de señales y la magnitud de constantes de acoplamiento ha sido observado en complejos no simétricos análogos<sup>85</sup> [En capítulo Antecedentes **F1** ( ${}^2J_{\text{P,P}} = 318 \text{ Hz}$ ), **F2** ( ${}^2J_{\text{P,P}} = 323 \text{ Hz}$ )<sup>49</sup>, **N1** ( ${}^2J_{\text{P,P}} = 327 \text{ Hz}$ )<sup>57b</sup>, **P1** ( ${}^2J_{\text{P,P}} = 324 \text{ Hz}$ )<sup>37</sup>].

La presencia de dos señales para los fósforos de tipo fosfinito implica que estos núcleos son química y magnéticamente distintos y constituye una evidencia de la asimetría de los compuestos tipo pinza **NiLp**.

Tabla 3.18. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **NiLp**.

	<b>Ni1p</b>	<b>Ni2p</b>
<b>H4<sup>d</sup></b>	6.40	6.41
<b>H5<sup>d</sup></b>	7.18	7.22
<b>H7</b>	4.87	4.86
<b>H8</b>	5.21	5.85
<b>H10</b>	6.52 <sup>d</sup>	6.50
<b>H11</b>	7.02 <sup>d</sup>	–
<b>H12</b>	–	6.6
<b>H13a,b<sup>m</sup></b>	2.4	2.4
<b>H13c<sup>m</sup></b>	1.8	1.8
<b>H14<sup>m</sup></b>	1.3	1.4

d – señal doble, m – señal múltiple.

El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  de **Ni1p** presentó cuatro señales dobles a campo bajo. La que aparece en  $\delta$  7.18 ppm ( $^3J_{\text{H5,H4}} = 8.3$  Hz) que integra para un protón corresponde a H5, se ve desplazada hasta esta región por su proximidad al grupo óxido de fosfina. Aquella en  $\delta$  7.02 ppm ( $^3J_{\text{H11,H10}} = 8.2$  Hz) que integra para dos protones pertenece a H11 y se deslaza a mayor frecuencia que H10 a causa de su cercanía al átomo de cloro. Una señal que se muestra como doble en  $\delta$  6.52 ppm ( $^3J_{\text{H10,H11}} = 8.2$  Hz) que también integra para dos protones corresponde al protón en posición *orto* al grupo amino. La siguiente también observada como doble en  $\delta$  6.40 ppm que integra para un protón corresponde a H4, el cual se acopla con H5 ( $^3J_{\text{H4,H5}} = 8.3$  Hz). La señal ancha que integra para un protón con un desplazamiento químico de 5.21 ppm se identifica como el protón de la función amina. Otra señal observada en  $\delta$  4.87 ppm que integra para un protón corresponde al hidrógeno que se encuentra sobre el mismo carbono que el grupo óxido. A campo alto aparecen señales múltiples pertenecientes a los protones de los grupos isopropilo. Aquella múltiple en  $\delta$  2.4 ppm corresponde a los metinos del isopropilo de los dos

grupos fosfinito, la observada en  $\delta$  1.8 ppm, a los metinos del óxido de fosfina en tanto que aquella en  $\delta$  1.3 ppm pertenece a los protones metilénicos del compuesto. Éstas se presentan como múltiples debido al acoplamiento de tales protones con los adyacentes y con el átomo de fósforo próximo (Tabla 3.18 y Figura 3.36).

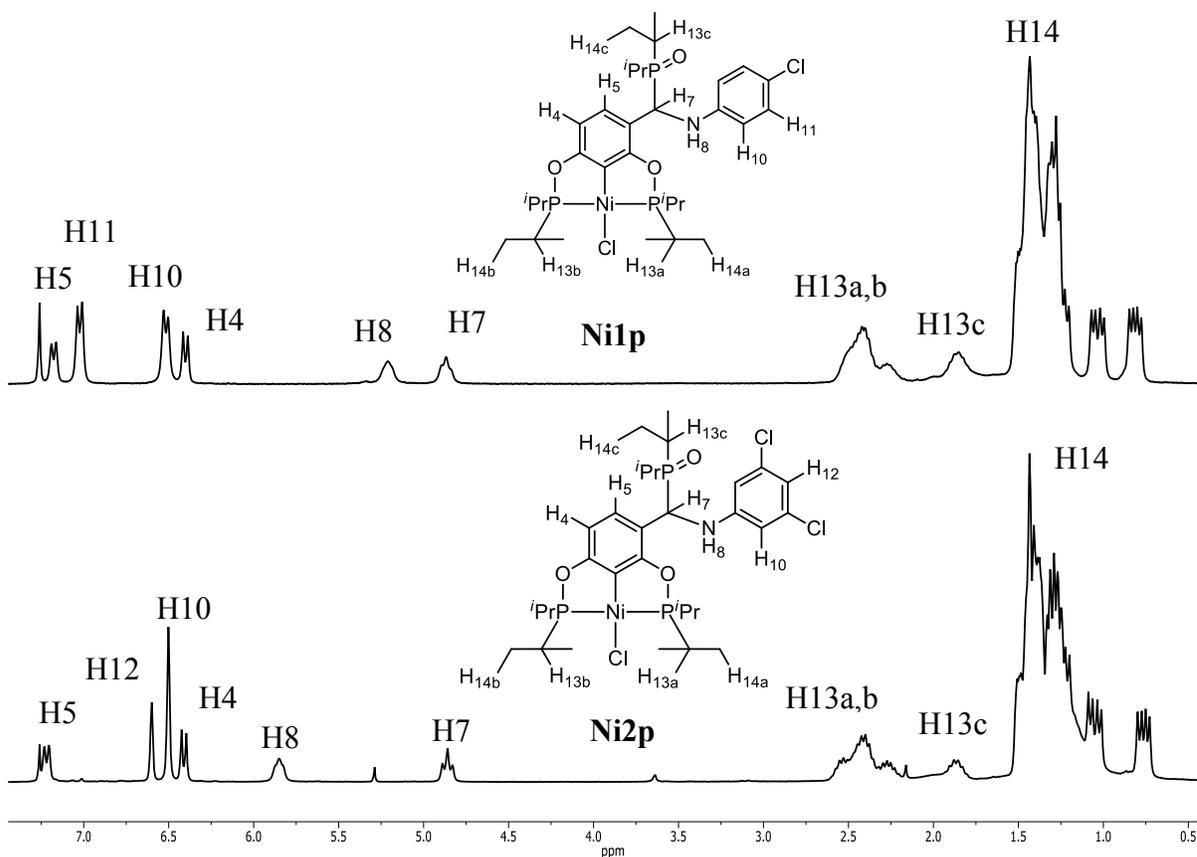


Figura 3.36. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H de complejos NiLp (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, t. a.).

El patrón de señales de la fracción imina es similar al observado en su precursor, pero destaca la ausencia del protón H2 lo cual corrobora el hecho de que éste ha sido reemplazado por el metal. Otras dos señales que llaman la atención son las correspondientes a H8 y H7 las cuales dan cuenta del proceso de reducción sufrido por el grupo azometino.

En las bases de Schiff, H7 se observó en  $\delta \approx 8.8$  ppm; sin embargo, en el complejo disminuye su desplazamiento químico considerablemente ( $\Delta\delta \approx 4$  ppm) porque la reducción del grupo azometino implica la disminución inherente en la electronegatividad de los átomos que lo conforman; así, dicho protón pasa de encontrarse unido a un carbono  $sp^2$  a uno  $sp^3$  de menor electronegatividad. Se aprecia que los protones H4, H5, H10 y H11 también se encuentran a

menor frecuencia que en la imina **1** lo cual puede ser atribuido al mismo argumento. La señal del protón H8 que aparece en el espectro de los complejos y no en el de la imina es otra prueba de la formación del grupo amina.

El espectro de **Ni2p** mostró un patrón de señales similar al de su precursor **2** y presentó un desplazamiento de los protones del fragmento resorcinol (H4 y H5) semejante al de **Ni1p**. No obstante, la señal del grupo amina se observa desplazada a frecuencias mayores debido al efecto desprotector de un átomo de cloro más en su estructura.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto pinza **Ni1p** presentó dos señales dobles a campo bajo (por estar unidas a un átomo de alta electronegatividad); las más desprotegida ( $\delta$  168.6 ppm) corresponde a C3 y se observa doble a causa de su acoplamiento a dos enlaces con el átomo de fósforo de tipo fosfinito ( $^2J_{\text{C3,Pb}} = 9.7$  Hz); la señal en  $\delta$  165.2 ppm pertenece al otro carbono unido a oxígeno y por la misma razón se observa doble ( $^2J_{\text{C1,Pa}} = 8.9$  Hz) (Tabla 3.19 y Figura 3.37). El segundo aparece a menor frecuencia por el efecto protector del grupo sustituyente con funciones óxido de fosfina y amina; esto se pudo determinar mediante un experimento de correlación heteronuclear HMBC del complejo **Ni2p** (incluido en capítulo Anexos) en el cual se observó la correlación a tres enlaces de C1 con H7. En  $\delta$  144.7 ppm se observa una señal doble (dado su acoplamiento con el fósforo del óxido con  $^2J_{\text{C9,Pc}} = 10.4$  Hz), que corresponde al carbono *ipso* a nitrógeno. Mientras que en  $\delta$  129.1 ppm aparecen dos señales traslapadas las cuales, mediante un experimento de correlación HSQC, se pudo determinar que pertenecen a C5 y C11.

En  $\delta$  125.0 ppm se presenta una señal triple aparente (doble de doble) ( $^2J_{\text{C2,Pa}} = 21.8$  Hz y  $^2J_{\text{C2,Pb}} = 21.1$  Hz) que corresponde a C2 y da evidencia de la coordinación  $\sigma$  de este átomo al centro metálico; no se observa la misma constante de acoplamiento que generaría una señal triple debido a que los átomos de fósforo con los que se encuentra acoplado a dos enlaces de distancia son químicamente distintos; estos valores de desplazamiento químico y constante de acoplamiento son similares al reportado previamente en compuestos tipo pinza.<sup>49,51,53</sup>

Tabla 3.19. Desplazamientos químicos ( $\delta$ , en ppm) de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **NiLp**.

	<b>Ni1p</b>	<b>Ni2p</b>
<b>C1</b>	168.6 <sup>d</sup>	168.7 <sup>d</sup>
<b>C2</b>	125.0 <sup>ta</sup>	125.2 <sup>ta</sup>
<b>C3</b>	165.2 <sup>d</sup>	165.3 <sup>d</sup>
<b>C4</b>	107.0	107.0 <sup>d</sup>
<b>C5</b>	129.1 <sup>*</sup>	129.1 <sup>d</sup>
<b>C6</b>	114.3 <sup>d</sup>	113.9 <sup>d</sup>
<b>C7</b>	46.8 <sup>d</sup>	46.4 <sup>d</sup>
<b>C9</b>	144.7 <sup>d</sup>	148.1 <sup>d</sup>
<b>C10</b>	114.4	111.4
<b>C11</b>	129.1 <sup>*</sup>	135.5
<b>C12</b>	122.4	117.5
<b>C13</b>	$\approx 27^m$	$\approx 27^m$
<b>C14</b>	$\approx 16^m$	$\approx 16^m$

d – señal doble, ta – señal triple aparente, m – señal múltiple, \* – señal traslapada.

Además, en  $\delta$  122.4 y 114.4 ppm aparecen las señales del carbono *ipso* al átomo de cloro y el que se encuentra en posición *orto* al grupo amino, respectivamente. Se presenta una señal doble ( $^2J_{\text{C}_6,\text{Pc}} = 8.7$  Hz) traslapada con C10 perteneciente a C6 el cual se acopla con Pc. La señal doble ( $^2J_{\text{C}_4,\text{Pb}} = 11.0$  Hz) en  $\delta$  107.0 ppm corresponde a C4.

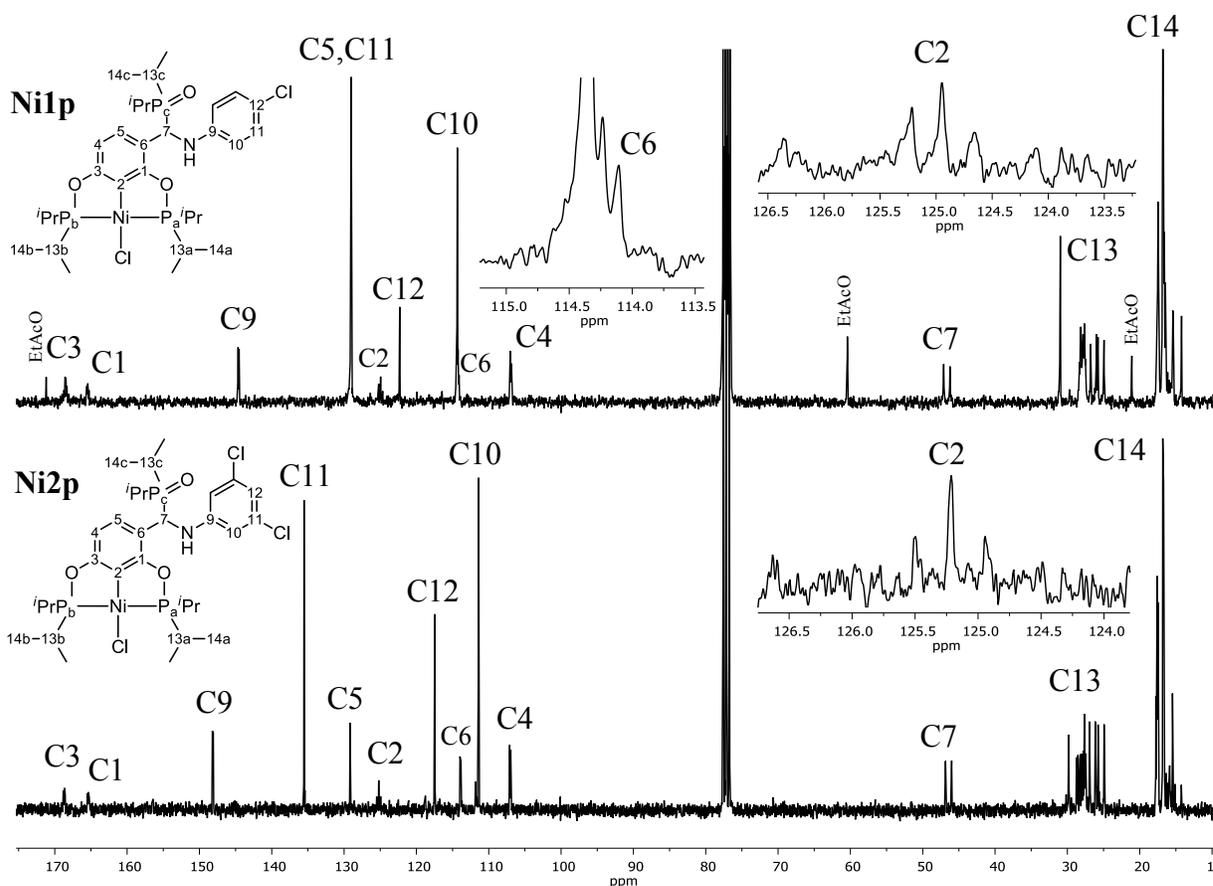


Figura 3.37. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Ni1p** ( $\text{CDCl}_3$ , 75.6 MHz, t. a.).

La señal que evidencia la reducción de la función imina aparece en  $\delta$  46.8 ppm a mucho menor frecuencia que en su precursor **1** (C1  $\delta$  164.4 ppm), por el cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$ ; también prueba la unión de un átomo de fósforo de óxido de alquifosfina ya que se observa doble y presenta una constante de acoplamiento de mayor magnitud originada por acoplamiento carbono-fósforo a un enlace ( $^1J_{\text{C7},\text{Pc}} = 65.6$  Hz), similar a la observada en óxidos de fosfina alifáticos.<sup>64,86</sup>

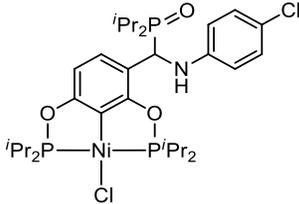
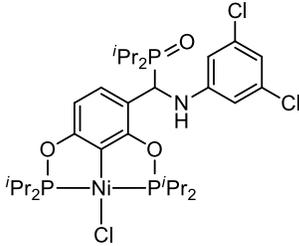
A campo alto aparecen las señales correspondientes a los metinos ( $\delta \approx 27$  ppm) y metilos ( $\delta \approx 16$  ppm) de los grupos isopropilo las cuales se observan múltiples a causa de su acoplamiento con los átomos de fósforo contiguos.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Ni2p** se observaron desplazamientos químicos, multiplicidades y constantes de acoplamiento similares. Para C2 se encontraron las constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{C2},\text{Pa}} = 21.4$  Hz y  $^2J_{\text{C2},\text{Pb}} = 20.6$  Hz mientras que para C7,  $^1J_{\text{C7},\text{Pc}} = 64.5$  Hz.

### 3.3.3 Espectroscopía infrarroja

El análisis por espectroscopía infrarroja de **NiLp** mostró las bandas de vibración de estiramiento y flexión del enlace N–H característico de aminas secundarias en  $\tilde{\nu}$  3235 y 1585  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; esto confirma la reducción del grupo imina. También se observaron las vibraciones  $\nu(\text{P–O})$  y  $\nu(\text{P=O})$  en  $\tilde{\nu}$  1234 y 1153  $\text{cm}^{-1}$  <sup>64,87</sup>, prueba de la formación de las funciones fosfito y óxido de fosfina, respectivamente. Por último, la vibración  $\nu(\text{Ni–C})$  en  $\tilde{\nu}$  497  $\text{cm}^{-1}$  <sup>88</sup> comprueba la coordinación del ligante (Tabla 3.20 y Figuras 3.38 y 3.39).

Tabla 3.20. Bandas observadas en el espectro de IR de complejos **NiLp** ( $\tilde{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , pastilla de KBr).

	$\nu(\text{N–H})$	$\delta(\text{N–H})$	$\nu(\text{P–O})$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{Ni–C})$
	3235	1585	1234	1153	497
	3250	1584	1233	1152	499

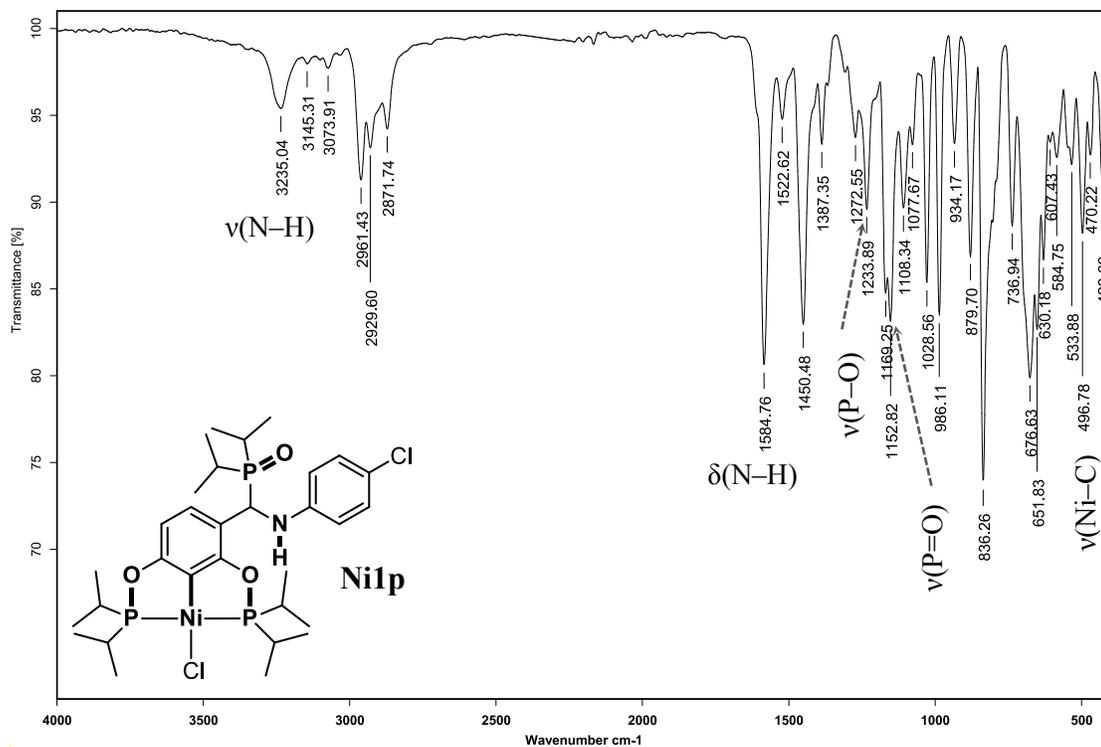


Figura 3.38. Espectro de IR de Ni1p (pastilla de KBr).

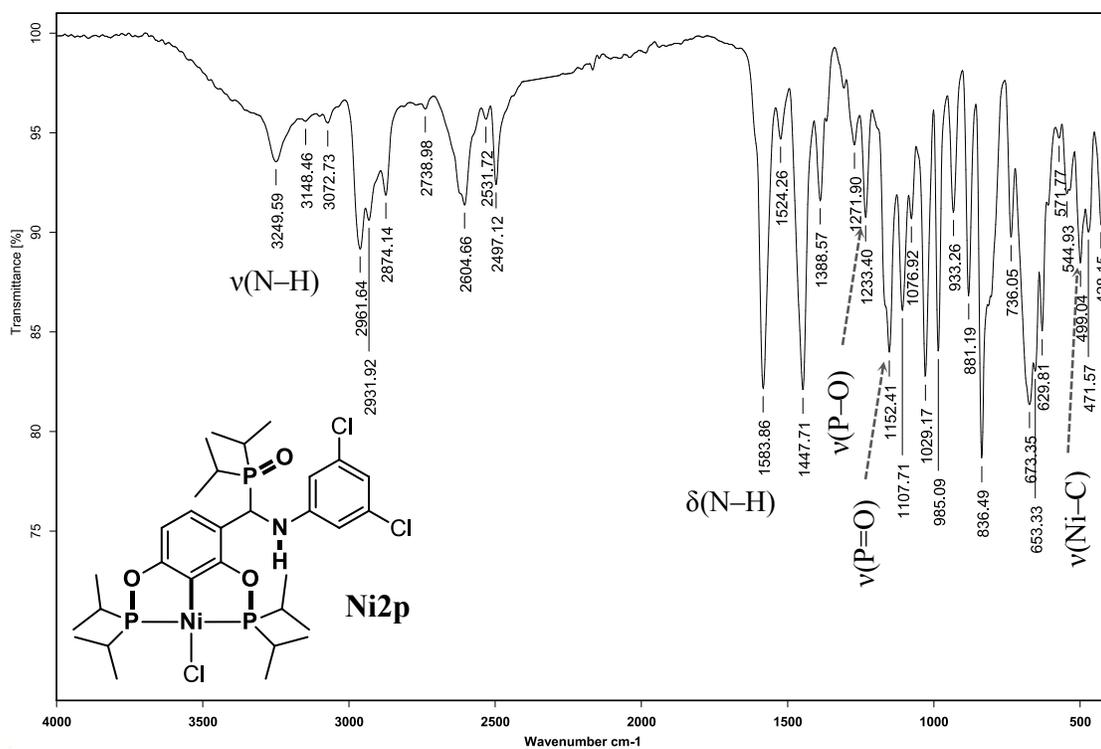


Figura 3.39. Espectro de IR de Ni2p (pastilla de KBr).

### 3.3.4 Difracción de rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales adecuados para realizar el análisis por difracción de rayos X de monocristal de **NiLp** lo cual permitió determinar la estructura molecular y cristalina de dichos compuestos. Ambos compuestos mostraron un sistema cristalino triclinico con grupo espacial  $P\bar{1}$ . La unidad asimétrica de **Ni1p** está compuesta por dos moléculas del compuesto y una de disolvente (DMSO) y la celda contiene una unidad. Por otra parte, la unidad asimétrica de **Ni2p** la compone una molécula de complejo mientras que la celda contiene dos unidades (Figura 3.41). Los datos cristalográficos de ambos compuestos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.21. Datos cristalográficos de la estructura de los compuestos **NiLp**.

	<b>Ni1p</b>	<b>Ni2p</b>
Fórmula	C <sub>64</sub> H <sub>106</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>6</sub> S	C <sub>31</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>3</sub> N Ni O <sub>3</sub> P <sub>3</sub>
M (g/mol)	1492.60	741.68
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	12.0041(8)	11.8248(4)
b (Å)	13.4414(8)	13.5987(4)
c (Å)	13.9648(4)	13.6771(4)
$\alpha$ (°)	96.566(4)	81.0290(9)
$\beta$ (°)	96.252(4)	85.6237(9)
$\gamma$ (°)	116.181(6)	67.0981(9)
V (Å <sup>3</sup> )	1976.5(2)	2000.86(11)
Z	1	2
$\rho_{\text{cal}}$ (mg/m <sup>3</sup> )	1.254	1.231
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.805	0.833
F(000)	790	780
Tamaño del cristal (mm)	0.510 × 0.410 × 0.220	0.382 × 0.251 × 0.220
Rango de $\theta$ (°)	3.488 a 25.681	2.070 a 25.354
Reflexiones colectadas	39265	32702
Reflexiones independientes	7507 (0.0333)	7303 (0.0900)
Índice final de R[I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0561, wR <sub>2</sub> = 0.1702	R <sub>1</sub> = 0.0465, wR <sub>2</sub> = 0.1287
Índice R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0663, wR <sub>2</sub> = 0.1808	R <sub>1</sub> = 0.0532, wR <sub>2</sub> = 0.1348
No. de reflexiones	7507	7303
No. de parámetros	417	446
$\Delta$ >max, $\Delta$ <min (e. Å <sup>-3</sup> )	2.128, -0.610	0.553, -0.542

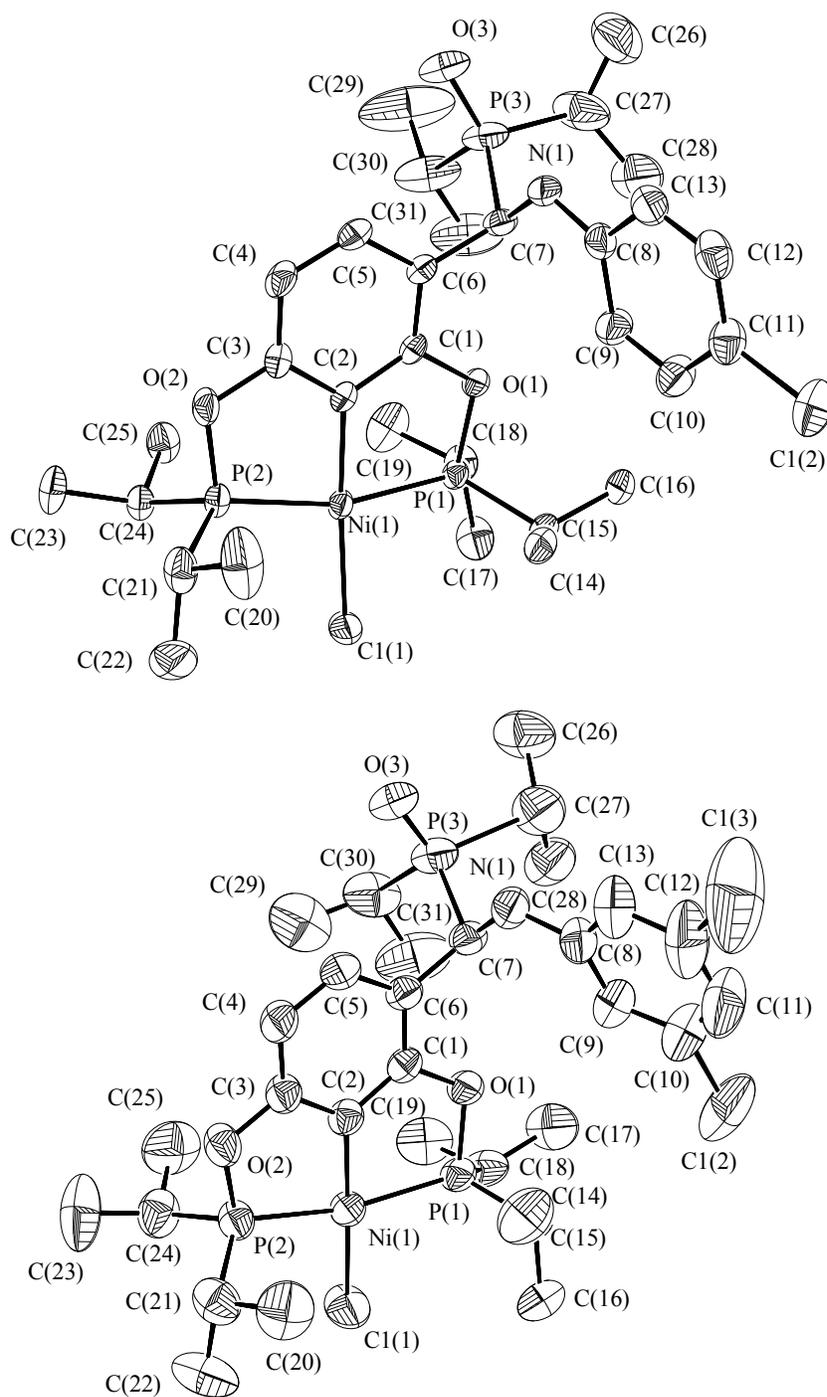


Figura 3.40. Representación ORTEP de la estructura de **Ni1p** (arriba) y **Ni2p** (abajo) al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (y las moléculas de disolvente, DMSO, en el caso de **Ni1p**) han sido omitidos por claridad.

Los resultados revelan que el ligante fosfinito se comporta como tridentado y se enlaza de forma meridional mediante dos enlaces de coordinación a través de los átomos de fósforo en posición *trans* entre sí y un enlace organometálico por el carbono *orto* a ambos grupos fosfinito dando origen a dos metalociclos fusionados de cinco miembros, característico de los compuestos pinza. La esfera de coordinación es completada por un átomo de cloro que se une de forma covalente al metal en posición *trans* al carbono organometálico (Figura 3.40).

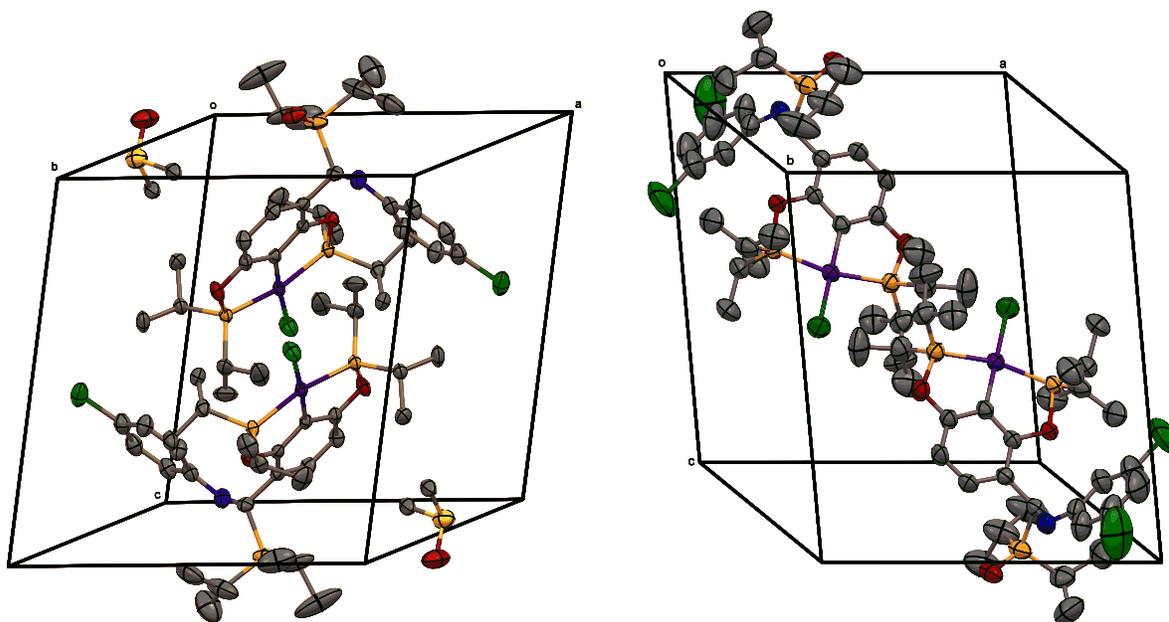


Figura 3.41. Celda unitaria de **Ni1p** (izq.) y **Ni2p** (der.).

Se observa que los ángulos C–Ni–P disminuyen mientras que los P–Ni–Cl aumentan en la misma proporción ( $\approx 8^\circ$ ) respecto al ángulo recto manteniendo la planaridad en torno al centro metálico. El ángulo C–Ni–Cl es un poco menor que  $180^\circ$  mientras que P–Ni–P es muy similar. Por tanto, el compuesto presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada en torno al átomo de níquel (Tabla 3.22).

En el compuesto **Ni1p** se observa que el enlace Ni(1)–P(1) es menor que Ni(1)–P(2) debido al efecto que tienen las funciones óxido de fosfina y amina sobre la densidad del átomo de fósforo, esta diferencia de distancias ha sido observada en compuestos pinza no simétricos (Compuestos **N<sup>57</sup>**, **T<sup>59</sup>** en capítulo Antecedentes); sin embargo, en **Ni2p** esta diferencia es

mínima. Las distancias del metal a los átomos de carbono y cloro es prácticamente la misma para ambos compuestos.

Tabla 3.22. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) representativas de los compuestos **NiLp**.

	<b>Ni1p</b>	<b>Ni2p</b>
Ni(1)–P(1)	2.1432(10)	2.1532(7)
Ni(1)–P(2)	2.1633(10)	2.1577(7)
Ni(1)–Cl(1)	2.1903(10)	2.1903(8)
Ni(1)–C(2)	1.876(3)	1.876(2)
C(1)–O(1)	1.396(4)	1.397(3)
O(1)–P(1)	1.657(2)	1.6538(17)
C(3)–O(2)	1.390(5)	1.390(3)
O(2)–P(2)	1.654(3)	1.6495(18)
C(7)–N(1)	1.449(5)	1.441(3)
C(7)–P(3)	1.839(4)	1.847(2)
P(3)–O(3)	1.489(3)	1.487(2)
C(8)–N(1)	1.383(5)	1.381(4)
C(10)–Cl(2)	–	1.745(5)
C(11)–Cl(2)	1.748(5)	–
C(12)–Cl(3)	–	1.745(5)
P(1)–Ni(1)–P(2)	163.81(3)	163.81(3)
C(2)–Ni(1)–Cl(1)	175.50(8)	175.50(8)
C(2)–Ni(1)–P(1)	82.19(7)	82.22(7)
C(2)–Ni(1)–P(2)	82.22(7)	82.19(7)
P(1)–Ni(1)–Cl(1)	98.35(3)	97.53(3)
P(2)–Ni(1)–Cl(1)	97.53(3)	98.35(3)
C(1)–C(6)–C(7)–H(7)	1.4	0.3
C(1)–C(6)–C(7)–N(1)	120.8(4)	120.4(3)
C(1)–C(6)–C(7)–P(3)	116.5(4)	119.0(2)

Este análisis revela de forma inequívoca la asimetría de los compuestos tipo pinza **NiLp** sintetizados.

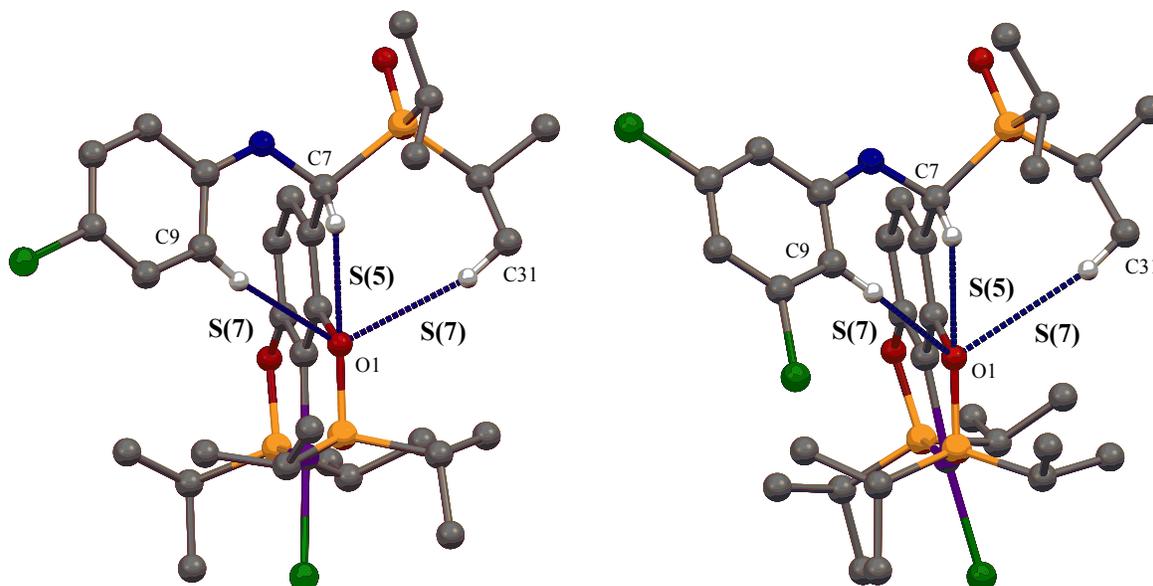


Figura 3.42. Puentes de hidrógeno intramoleculares presentes en **Ni1p** (izq.) y **Ni2p** (der.). Los átomos de hidrógeno que no participan en los enlaces han sido omitidos por claridad.

Se presentan tres puentes de hidrógeno intramoleculares en los compuestos pinza **NiLp**. Un enlace de fuerza media<sup>68</sup> se establece entre el carbono que soporta el grupo óxido y el oxígeno del grupo fosfinito cercano formando un anillo de cinco miembros, a esta interacción se asigna el descriptor S(5) (anillos intramoleculares de cinco miembros).<sup>69</sup> Este enlace determina la conformación de la molécula provocando que el ángulo diedro C(1)–C(6)–C(7)–H(7) sea prácticamente 0° y los de C1 a N1 y P3, 120°. La conformación de las fracciones óxido de fosfina y anilina también se ve influenciada por los enlaces de hidrógeno débiles que forman con el mismo átomo de oxígeno [ambos S(7) (anillos intramoleculares de siete miembros)]. El enlace C9–H···O1 origina que los anillos aromáticos permanezcan prácticamente perpendiculares siendo de 105° el ángulo entre los planos formados por los mismos (Figura 3.42 y Tabla 3.23).

Tabla 3.23. Puentes de hidrógeno establecidos en la estructura cristalina de NiLp.

<b>Interacción D–H···A</b>	<b>d (H···A) (Å)</b>	<b>d (D···A) (Å)</b>	<b>∠ (D–H···A) (°)</b>	<b>Fuerza</b>
<b>Ni1p</b>				
C7–H···O1	2.33	2.844(4)	111.0	Media
C9–H···O1	2.53	3.455(5)	164.8	Débil
C31–H···O1	2.62	3.558(7)	160.2	Débil
N1–H···O3a	2.03(2)	2.903(4)	165(5)	Media
C13–H···O3a	2.57	3.266(5)	130.4	Débil
C25–H···Cl1a	2.89	3.751(5)	147.7	Débil
C23–H···Cl1a	2.99	3.826(5)	144.3	Débil
C19–H···O4a	2.39	3.319(10)	159.0	Débil
C32–H···S1a	2.96	3.849(9)	150.8	Débil
<b>Ni2p</b>				
C7–H···O1	2.360	2.854	110.5	Media
C9–H···O1	2.776	3.588	146.47	Débil
C28–H···O1	2.859	3.769	158.7	Débil
N1–H···O3a	2.049(12)	2.921(3)	167.1	Media
C13–H···O3a	2.560	3.231	129.3	Débil
C18–H···Cl1a	2.921	3.697	136.9	Débil
C23–H···Cl1a	2.987	3.874	154.2	Débil

El arreglo cristalino también mostró puentes de hidrógeno intermoleculares. Se observaron puentes de hidrógeno bifurcados<sup>89</sup> en los que participa el oxígeno de la función óxido como aceptor y, simultáneamente, el átomo nitrógeno (enlace de fuerza media) y el carbono en posición *orto* al grupo amino (enlace débil) como donadores dando origen a dos ciclos de seis miembros [ $R_2^1(6)$ ] y anillos de diez miembros [ $R_2^2(10)$  (dos aceptores y dos donadores enlace de hidrógeno)] entre los mismos (Figura 3.43).

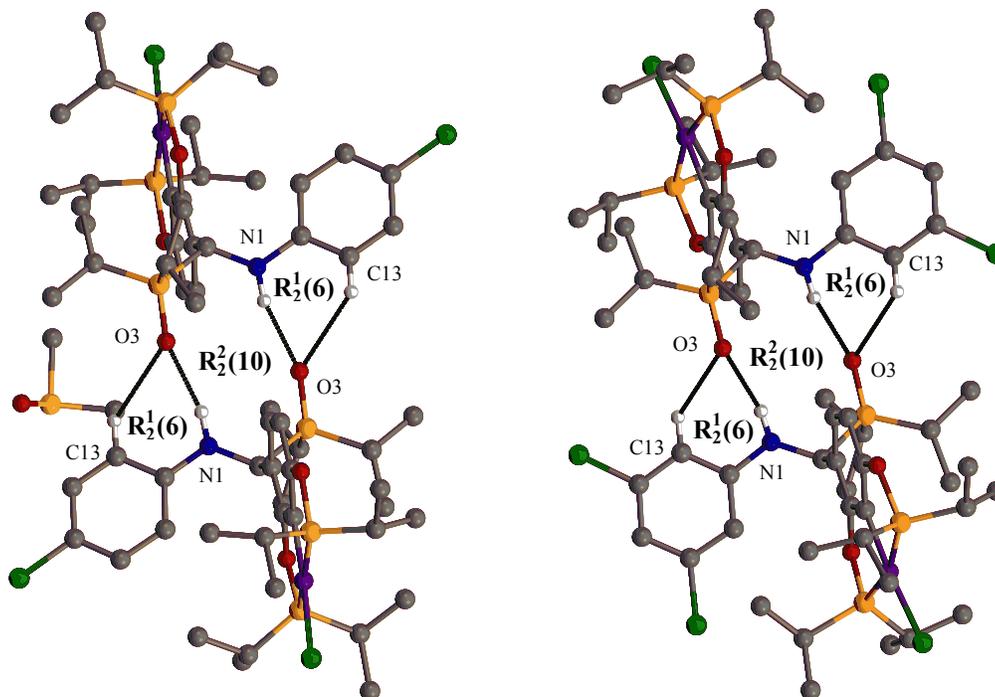


Figura 3.43. Puentes de hidrógeno intermoleculares N1–H $\cdots$ O3a y C13–H $\cdots$ O3a observados en **Ni1p** (izq.) y **Ni2p** (der.). Los átomos de hidrógeno que no participan en los enlaces han sido omitidos por claridad.

En el compuesto **Ni1p** se presenta un segundo tipo de puente de hidrógeno bifurcado en el que participan los grupos metilo de un grupo fosfinito como donadores y el átomo de cloro unido al centro metálico como aceptor formando dos anillos de seis miembros [ $R_2^1(6)$ ] y uno de doce miembros entre ambos [ $R_2^2(12)$ ] (Figura 3.44). Adicionalmente, en dicho compuesto se establecen puentes de hidrógeno con las moléculas de disolvente de cristalización (DMSO) a 2.39 Å y 159° y estas a su vez entre sí [ $R_2^2(6)$  (anillos de seis miembros con dos aceptores y dos donadores de hidrógeno)], siendo ambos de tipo débil (Figura 3.45).

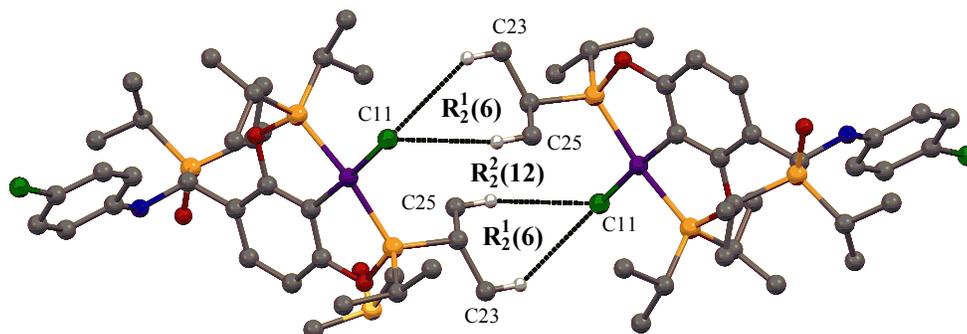


Figura 3.44. Interacciones intermoleculares C–H $\cdots$ Cl en **Ni1p**.

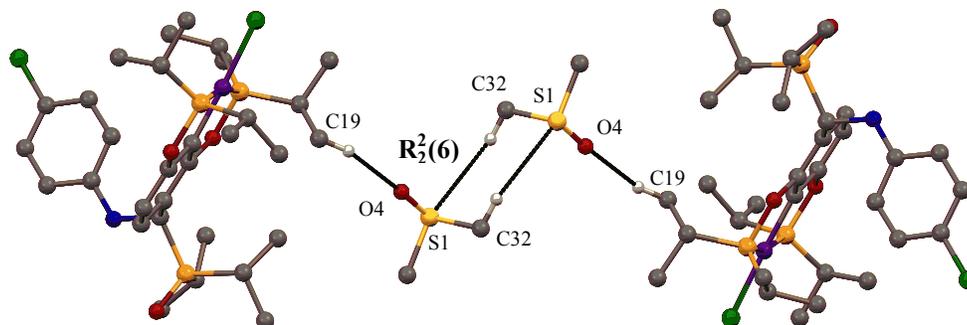


Figura 3.45. Enlaces de hidrógeno intermoleculares C19–H···O4a y C32–H···S1a en Ni1p.

El complejo Ni2p se agrupa en dímeros mediante puentes de hidrógeno C18–H···Cl1a que forman anillos de diez miembros [R<sub>2</sub><sup>2</sup>(10)]. En un segundo nivel se observa la formación de cadenas de los dímeros anteriores a través de las interacciones C23–H···Cl1a las cuales forman, como en Ni1p, anillos de doce miembros [R<sub>2</sub><sup>2</sup>(12)] (Figura 3.46).

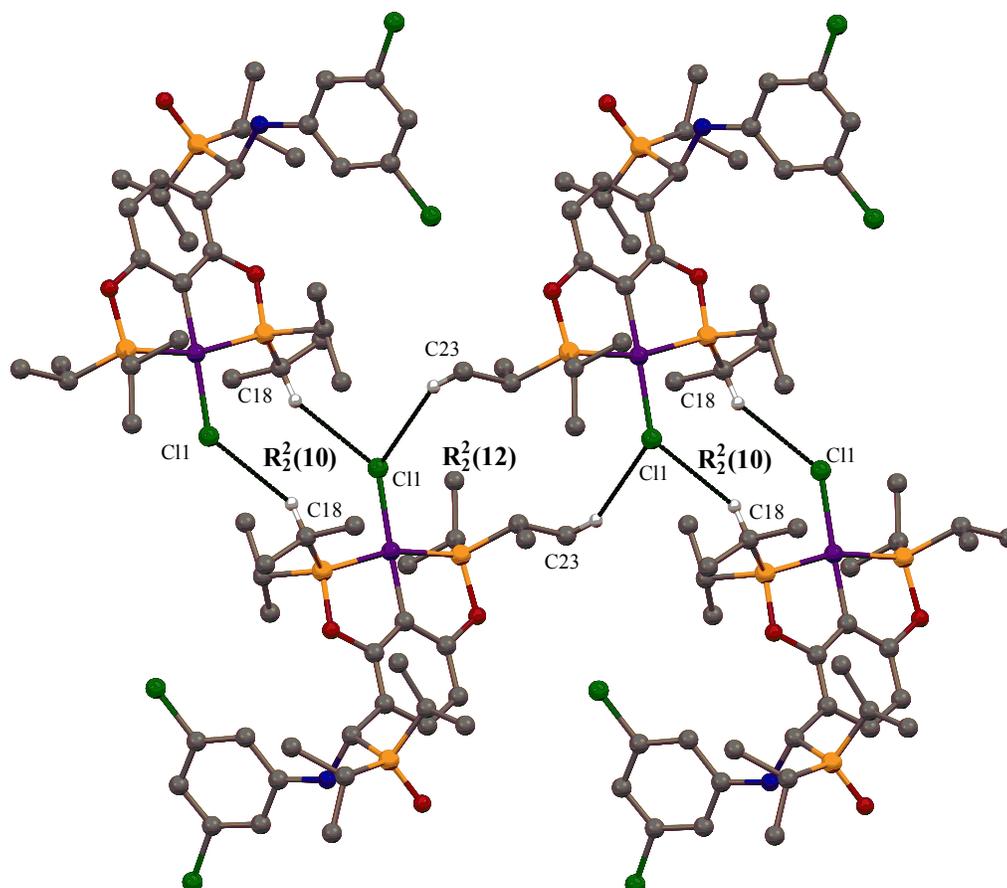


Figura 3.46. Puentes de hidrógeno intermoleculares C–H···Cl establecidos en Ni2p.

**Capítulo 4**  
**CONCLUSIONES**

Se sintetizaron y caracterizaron por diferentes técnicas tres bases de Schiff (**L**) derivadas de 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas cloradas. En ellas se observó que el número de átomos de cloro influye, aunque de manera sutil, en las propiedades electrónicas del grupo imino. Mediante el análisis por difracción de rayos X de monocristal se determinó que el compuesto **1** presenta una estructura plana y establece puentes de hidrógeno intra e intermoleculares e interacciones  $\pi$ - $\pi$  que generan su arreglo tridimensional.

Estas iminas mostraron ser versátiles debido a los grupos funcionales presentes en su estructura ya que pueden actuar directamente como ligantes o servir como precursores para la síntesis de ligantes tipo pinza.

Estas bases de Schiff se utilizaron como ligantes para obtener compuestos de coordinación de níquel (**NiL**) y paladio (**PdL**) los cuales fueron caracterizados por diversas técnicas observándose que la coordinación disminuye la densidad electrónica sobre los átomos donadores y sobre los átomos cercanos. Se observó que las iminas se unen de forma bidentada a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno formando anillos quelato de seis miembros. Estos compuestos se forman por la unión de dos bases de Schiff a un centro metálico. En el caso del compuesto **Pd1** se encontró que presenta una geometría cuadrada en torno al centro metálico y que la coordinación ocasiona la pérdida de la planaridad del ligante imina.

Adicionalmente, estas iminas fueron utilizadas como precursores para la síntesis de dos ligantes tipo pinza (**Lp**) y sus respectivos complejos de níquel (**NiLp**), lo cual representa una nueva metodología para la obtención de compuestos tipo pinza no simétricos. La asimetría de dichos compuestos fue determinada por RMN y comprobada de por difracción de rayos X de monocristal.

Los compuestos **NiLp** exhiben una geometría cuadrada ligeramente distorsionada en torno al centro metálico y en ellos se establecen puentes de hidrógeno intramoleculares que determinan la conformación del mismo, así como intermoleculares que dan lugar a su arreglo cristalino.

**Capítulo 5**  
**SECCIÓN EXPERIMENTAL**

## 5.1 Material y reactivos

Las reacciones de síntesis de los ligantes y complejos tipo pinza fueron realizadas en atmósfera inerte utilizando línea doble de vacío-dinitrógeno con material y procedimientos tipo Schlenk convencionales. Los disolventes fueron secados usando procedimientos establecidos y destilados bajo atmósfera de dinitrógeno inmediatamente antes de su uso.

Los reactivos 2,4-dihidroxibenzaldehído, anilinas cloradas, trietilamina, cloruro de níquel hexahidratado, clordiisopropilfosfina, acetato de níquel tetrahidratado fueron obtenidos comercialmente de Sigma-Aldrich Co. LLC. Los compuestos fueron usados como fueron recibidos sin mayor purificación, con excepción de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  el cual fue secado previamente. Los disolventes tolueno, etanol, metanol, hexano, acetato de etilo utilizados son grado reactivo.

## 5.2 Instrumentos

Los análisis de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fueron realizados en un equipo Bruker Avance III 300. La espectrometría de masas DART (Análisis directo en tiempo real) fue efectuada en un equipo Jeol AccuTOF JMS T100LC. Los análisis de difracción de rayos X de monocristal se realizaron en un equipo Bruker Smart Apex II equipado con radiación de Mo ( $\lambda=0.7173 \text{ \AA}$ ), detector bidimensional CCD y dispositivo de baja temperatura. La espectroscopía infrarroja se llevó a cabo en un equipo FT-IR Bruker Tensor 27.

Los puntos de fusión fueron determinados con un equipo Electrothermal. Adicionalmente se utilizó un evaporador rotatorio Büchi R210 y una balanza analítica Ohaus Explorer Pro con precisión de 0.1 mg.

## 5.3 Síntesis de iminas

**Imina 1.** Se colocaron 138 mg (1 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído y 127 mg (1 mmol) de 4-cloroanilina en un matraz redondo, se agregó 40 mL etanol y un poco de sulfato de sodio. La mezcla se hizo reaccionar a reflujo durante 24 h. Se evaporó en disolvente, se redisolvió en un volumen mínimo de diclorometano caliente y se adicionó hexano frío para provocar la precipitación del producto. Se filtró a vacío obteniéndose un sólido amarillo. Rend. 92%.

P. f. 127–128 °C. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, acetona- $d_6$ ,  $\delta$ ): 13.13 (br s, 1H, Ha), 9.27 (br s, 1H, Hb),

8.77 (s, 1H, H7), 7.45 (d,  $^3J_{H11,H10} = 8.9$  Hz, 2H, H11), 7.42 (d,  $^3J_{H5,H4} = 8.8$  Hz, 1H, H5), 7.38 (d,  $^3J_{H10,H11} = 8.9$  Hz, 2H, H10), 6.49 (dd,  $^3J_{H4,H5} = 8.4$  Hz,  $^4J_{H4,H2} = 2.4$  Hz, 1H, H4), 6.40 (d,  $^4J_{H2,H4} = 2.4$  Hz, 1H, H2) ppm. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.6 MHz, acetona- $d_6$ ,  $\delta$ ): 164.6 (C1), 164.4 (C7), 163.5 (C3), 148.6 (C9), 135.7 (C5) 132.0 (C12), 130.5 (C11), 123.7 (C10), 113.5 (C6), 108.8 (C4), 103.5 (C2) ppm. DART<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 248.0 [M+H]<sup>+</sup> (100 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 1615 (C=N), 1582, 1491, 1243, 1198 (C–O), 1112, 823, 795 (C–Cl), 509, 483, 404  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calc. para  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ : C, 63.04; H, 5.66; N, 4.07. Encontrado: C, 61.82; H, 5.42; N, 4.34.

**Imina 2.** Reacción de 138 mg (1 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído y 162 mg (1 mmol) de 3,5-dicloroanilina. Sólido verde olivo. Rend. 94%.

P. f. 133–134 °C. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, acetona- $d_6$ ,  $\delta$ ): 12.87 (br s, 1H, Ha), 8.81 (s, 1H, H7), 7.45 (d,  $^3J_{H5,H4} = 8.5$  Hz, 1H, H5), 7.37 (d,  $^4J_{H10,H12} = 1.9$  Hz, 2H, H10), 7.33 (d,  $^4J_{H12,H10} = 1.9$  Hz, 1H, H12), 6.51 (dd,  $^3J_{H4,H5} = 8.5$  Hz,  $^4J_{H4,H2} = 2.3$  Hz, 1H, H4), 6.41 (d,  $^4J_{H2,H4} = 2.3$  Hz, 1H, H2) ppm. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.6 MHz, acetona- $d_6$ ,  $\delta$ ): 166.2 (C7), 164.7 (C1), 164.2 (C3), 152.5 (C9), 136.3 (C5) 126.3 (C12), 136.2 (C11), 121.1 (C10), 113.4 (C6), 109.1 (C4), 103.6 (C2) ppm. DART<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 282.0 [M+H]<sup>+</sup> (100 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3513, 1614 (C=N), 1562, 1510, 1337, 1250, 1198 (C–O), 1107, 839, 801 (C–Cl)  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calc. para  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2$ : C, 55.34; H, 3.22; N, 4.96. Encontrado: C, 53.79; H, 3.36; N, 4.88.

**Imina 3.** Reacción de 138 mg (1 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído y 196 mg (1 mmol) de 3,4,5-tricloroanilina en mezcla de disolvente etanol-tolueno 1:1. Sólido amarillo. Rend. 94%.

P. f. – °C. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, acetona- $d_6$ ,  $\delta$ ): 12.82 (br s, 1H, Ha), 9.43 (br s, 1H, Hb), 8.84 (s, 1H, H7), 7.60 (s, 2H, H10), 7.45 (d,  $^3J_{H5,H4} = 8.5$  Hz, 1H, H5), 6.51 (dd,  $^3J_{H4,H5} = 8.5$  Hz,  $^4J_{H4,H2} = 2.3$  Hz, 1H, H4), 6.40 (d,  $^4J_{H2,H4} = 2.3$  Hz, 1H, H2) ppm. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.6 MHz, acetona- $d_6$ ,  $\delta$ ): 166.3 (C7), 164.7 (C1), 164.2 (C3), 149.7 (C9), 136.3 (C5), 134.9 (C11), 128.2 (C12), 122.9 (C10), 113.3 (C6), 109.1 (C4), 103.5 (C2) ppm. DART<sup>+</sup>-MS ( $m/z$ ): 316.0 [M+H]<sup>+</sup> (100 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3326, 1611 (C=N), 1562, 1456, 1208 (C–O), 1146, 1119, 829, 804 (C–Cl), 455  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.4 Síntesis de compuestos de coordinación

Compuesto **Ni1**. Se colocaron 31 mg (0.12 mmol) de acetato de níquel tetrahidratado y 15 mL de metanol en un matraz Erlenmeyer y se agitó durante 30 min, posteriormente se adicionó lentamente una disolución de 62 mg (0.25 mmol) de la imina **1** en 15 mL de metanol. La reacción se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Se evaporó el disolvente, se realizaron lavados con éter etílico y se filtró a vacío obteniéndose como producto un sólido verde olivo. Rend. 62 %.

P. desc. 258–259 °C. ESI<sup>-</sup>-MS (*m/z*): 550.9 [M–H]<sup>-</sup> (78 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3288, 1565 (C=N), 1541, 1432, 1195 (C–O), 1125, 948, 800, 501 cm<sup>-1</sup>.

Compuesto **Ni2**. Reacción de 31 mg (0.12 mmol) de acetato de níquel tetrahidratado y 70 mg (0.25 mg) de la imina **2**. Sólido verde olivo. Rend. 62%.

P. desc. 270–271 °C. ESI<sup>-</sup>-MS (*m/z*): 619.1 [M–H]<sup>-</sup> (100 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3120, 1601 (C=N), 1574, 1542, 1437, 1193 (C–O), 1128, 799, 670 cm<sup>-1</sup>.

Compuesto **Pd1**. Reacción de 28 mg (0.12 mmol) de acetato de paladio y 62 mg (0.25 mg) de la imina **1**. Sólido amarillo mostaza. Rend. 65%.

P. f. 127–128 °C RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 9.99 (br s, 2H, Hb), 8.71 (s, 2H, H7), 7.44 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H11,H10</sub> = 8.6 Hz, 4H, H11), 7.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H10,H11</sub> = 8.6 Hz, 4H, H10), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H5,H4</sub> = 8.8 Hz, 2H, H5), 6.04 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H4,H5</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H4,H2</sub> = 2.3 Hz, 2H, H4), 5.41 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H2,H4</sub> = 2.3 Hz, 2H, H2) ppm. RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75.6 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 165.9 (C1), 161.8 (C7), 148.1 (C9), 137.0 (C5) 130.0 (C12), 127.7 (C11), 126.9 (C10), 113.5 (C6), 103.4 (C4), 99.5 (C2) ppm. ESI<sup>-</sup>-MS (*m/z*): 599.0 [M–H]<sup>-</sup> (100 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3629, 3118, 1617, 1600 (C=N), 1541, 1483, 1439, 1252, 1193 (C–O), 1170, 1129, 786, 698, 441, 422 cm<sup>-1</sup>. Anal. Calc. para **Pd1** + 1 AcOH, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd: C, 50.97; H, 3.36; N, 4.25. Encontrado: C, 50.17; H, 3.40; N, 4.21.

Compuesto **Pd2**. Reacción de 28 mg (0.12 mmol) de acetato de paladio y 70 mg (0.25 mg) de la imina **2**. Sólido amarillo mostaza. Rend. 72%.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 10.10 (br s, 2H, Hb), 7.90 (s, 2H, H7), 7.59 (t, <sup>4</sup>*J*<sub>H12,H10</sub> = 1.9 Hz, 2H, H12), 7.42 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H10,H12</sub> = 1.9 Hz, 4H, H10), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H5,H4</sub> = 8.8 Hz, 2H, H5), 6.08 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H4,H5</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H4,H2</sub> = 2.2 Hz, 2H, H4), 5.45 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H2,H4</sub> = 2.2 Hz, 2H, H2) ppm. RMN

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.6 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 165.9 (C1), 164.7 (C3), 162.5 (C7), 151.2 (C9), 137.3 (C5), 125.3 (C12), 133.0 (C11), 124.4 (C10), 113.6 (C6), 107.0 (C4), 103.2 (C2) ppm. ESI $^-$ -MS ( $m/z$ ): 666.9  $[\text{M}-\text{H}]^-$  (100 %). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3545, 1616, 1600 (C=N), 1573, 1537, 1440, 1256, 1201, 1178 (C-O), 1135, 843, 801, 508, 431  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5 Síntesis de ligantes fosfinito

Ligante fosfinito **1p**. En un matraz tipo Schlenk bajo atmósfera de dinitrógeno se adicionaron 124 mg (0.5 mmol) de la imina **1**, 40 mL de tolueno recién destilado y 0.18 mL (1.2 mmol) de trietilamina. La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó 0.24 mL (1.5 mmol) de clordiisopropilfosfina y la reacción se mantuvo a reflujo durante 24 h. Se permitió que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se filtró el producto a través de una cánula bajo atmósfera de dinitrógeno. El filtrado fue analizado por RMN de  $^{31}\text{P}$ .

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 154.6 (s, Pb), 144.2 (s, Pa), 66.6 (s, Pc) ppm.

Ligante fosfinito **2p**. Reacción de 141 mg (0.5 mmol) de imina **2**.

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 154.7 (s, Pb), 147.9 (s, Pa), 62.6 (s, Pc) ppm.

### 5.6 Síntesis de compuestos tipo pinza

Compuesto **Ni1p**. Al ligante **1p** filtrado previamente se adicionó 65 mg (0.5 mmol) de cloruro de níquel anhidro y se hizo reaccionar por 24 h a reflujo de tolueno manteniendo la atmósfera de dinitrógeno. El producto se filtró a vacío, se evaporó el disolvente y se separó por cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de 1:4 de acetato-hexano. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido amarillo. Rend. 47%.

P. f. 224–226 °C. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 189.2 (d,  $^2J_{\text{Pb,Pa}} = 326.6$  Hz, Pb), 185.5 (d,  $^2J_{\text{Pa,Pb}} = 326.6$  Hz, Pa), 57.2 (s, Pc) ppm. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.18 (d,  $^3J_{\text{H5,H4}} = 8.3$  Hz, 1H, H5), 7.02 (d,  $^3J_{\text{H11,H10}} = 8.2$  Hz, 2H, H11), 6.52 (d,  $^3J_{\text{H10,H11}} = 8.2$  Hz, 2H, H10), 6.4

(dd,  $^3J_{H4,H5} = 8.3$  Hz, 1H, H4), 5.21 (br s, 1H, H8), 4.87 (m, 1H, H7), 2.4 (m, H13a,b), 1.8 (m, H13c), 1.3 (m, H14). RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75.6 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 168.6 (d,  $^2J_{C3,Pb} = 9.7$  Hz, C3), 165.2 (d,  $^2J_{C1,Pa} = 8.9$  Hz, C1), 144.7 (d,  $^3J_{C9,Pc} = 10.4$  Hz, C9), 129.1 (C5), 129.1 (C10), 134.9 (tv,  $^2J_{C2,Pa} = 21.8$  Hz,  $^2J_{C2,Pb} = 21.1$  Hz, C2), 122.4 (C12), 114.4 (C11), 114.3 (d,  $^2J_{C6,Pc} = 8.7$  Hz, C6), 107.0 (d,  $^3J_{C4,Pb} = 11.0$  Hz, C4), 46.8 (d,  $^1J_{C7,Pc} = 65.6$  Hz, C7), 27 (C13), 16 (C14) ppm. IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3235 (N–H), 2961, 1585  $\delta$ (N–H), 1450, 1153 (P–O), 1028, 986, 836, 677, 652, 497 (Ni–C)  $cm^{-1}$ .

Compuesto **Ni2p**. Sólido amarillo. Rend. 46%.

P. f. 214–216 °C. RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121.6 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 190.0 (d,  $^2J_{Pb,Pa} = 326.4$  Hz, Pb), 185.8 (d,  $^2J_{Pa,Pb} = 326.6$  Hz, Pa), 57.5 (s, Pc) ppm.  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 7.26 (d,  $^3J_{H5,H4} =$  Hz, 2H, H5), 7.59 (t,  $^4J_{H12,H10} = 1.9$  Hz, 2H, H12), 7.42 (d,  $^4J_{H10,H12} = 1.9$  Hz, 4H, H10), , 6.08 (dd,  $^3J_{H4,H5} = 8.8$  Hz,  $^4J_{H4,H2} = 2.2$  Hz, 2H, H4), 5.45 (d,  $^4J_{H2,H4} = 2.2$  Hz, 2H, H2) ppm. ). RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75.6 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 168.6 (d,  $^2J_{C3,Pb} = 11.7$  Hz, C3), 165.2 (d,  $^2J_{C1,Pa} = 13.2$  Hz, C1), 148.1 (d,  $^3J_{C9,Pc} = 9.9$  Hz, C9), 129.1 (d,  $^3J_{C5,Pc} = 2.8$  Hz, C5), 134.9 (tv,  $^2J_{C2,Pa} = 21.4$  Hz,  $^2J_{C2,Pb} = 20.6$  Hz, C2), 117.5 (C12), 113.9 (d,  $^2J_{C6,Pc} = 10.1$  Hz, C6), 111.4 (C10), 114.4 (C11), 107.0 (d,  $^3J_{C4,Pb} = 11.2$  Hz, C4), 46.4 (d,  $^1J_{C7,Pc} = 64.5$  Hz, C7), 27 (C13), 16 (C14) ppm. IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ : 3250 (N–H), 2962, 2605, 1584  $\delta$ (N–H), 1448, 1152 (P–O), 1108, 1029, 985, 836, 673, 653, 499 (Ni–C)  $cm^{-1}$ .

**Capítulo 6**  
**ANEXOS**

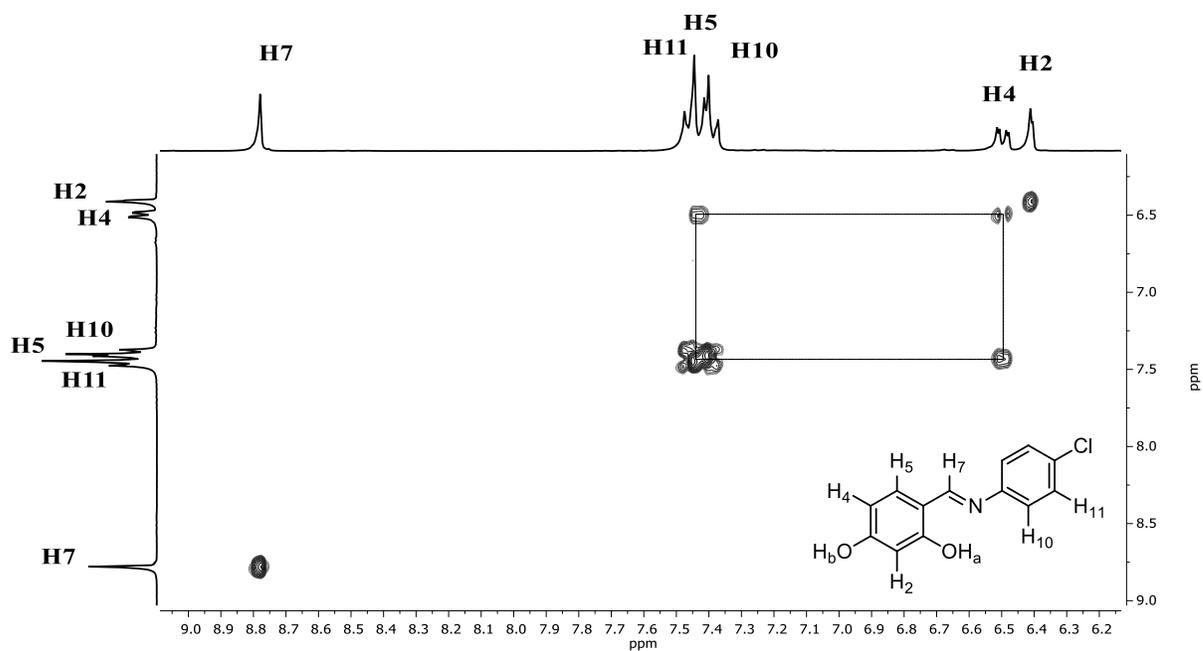


Figura 6.1. Espectro de correlación homonuclear COSY [<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H] del compuesto 1 (Acetona-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, t. a.).

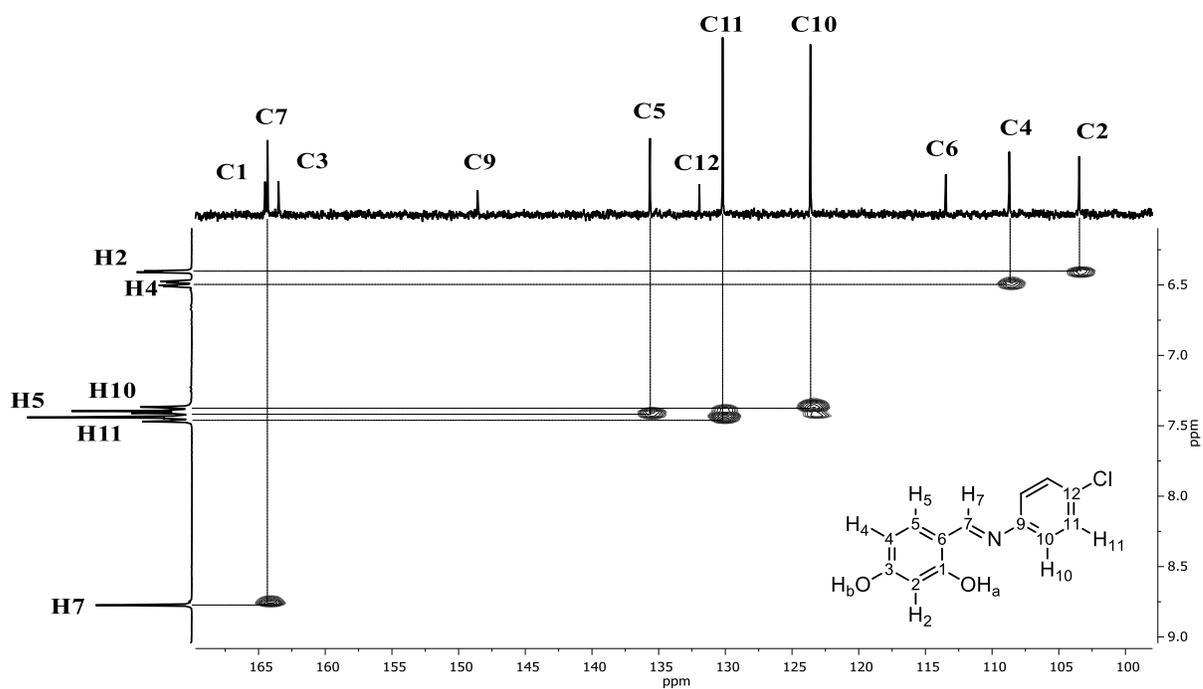


Figura 6.2. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C] del compuesto 1 (Acetona-*d*<sub>6</sub>, 300, 75.6 MHz, t. a.).

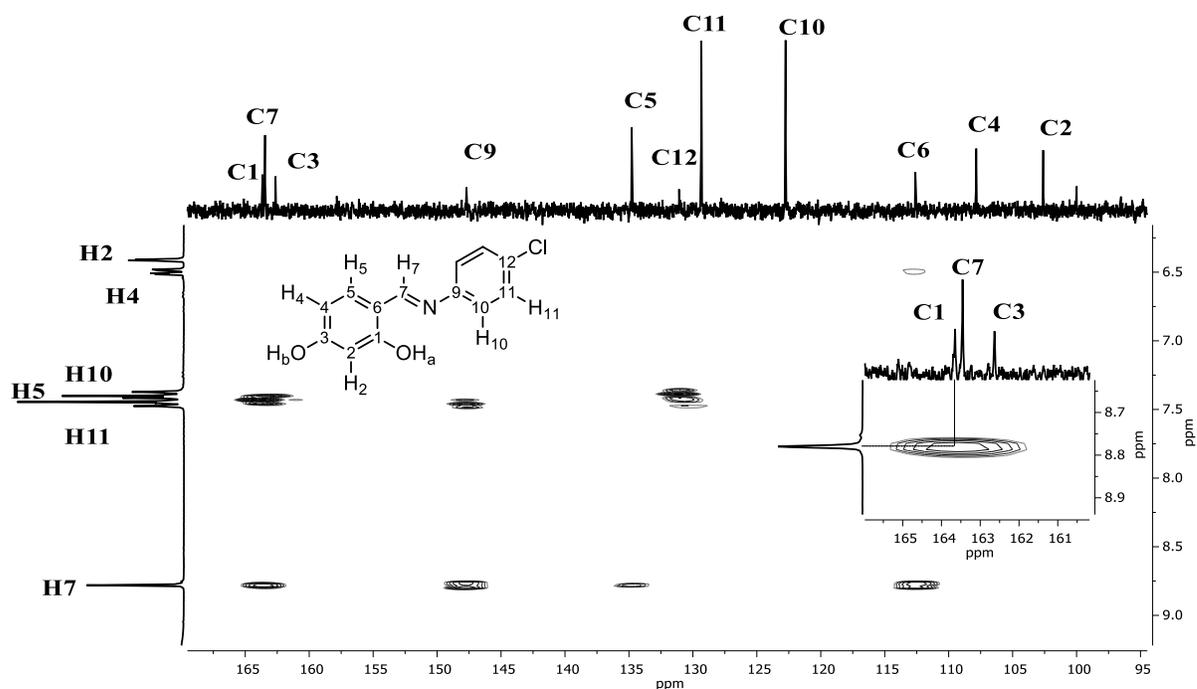


Figura 6.3. Espectro de correlación heteronuclear HMBC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] del compuesto **1** (Acetona- $d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

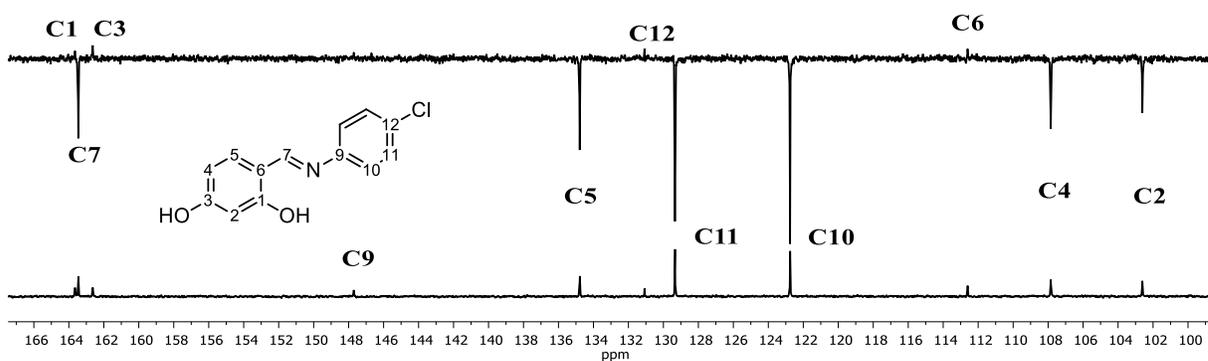


Figura 6.4. Espectros DEPT135 (arriba) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (abajo) del compuesto **1** (Acetona- $d_6$ , 75.6 MHz, t. a.).

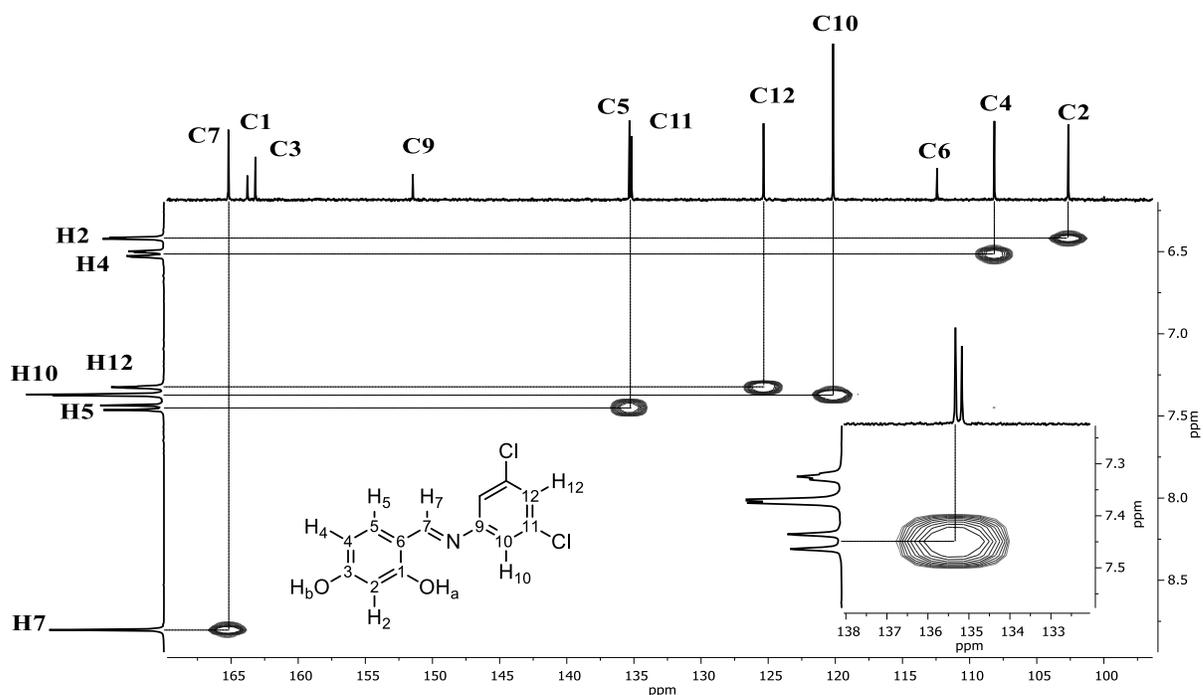


Figura 6.5. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] del compuesto 2 (Acetona- $d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

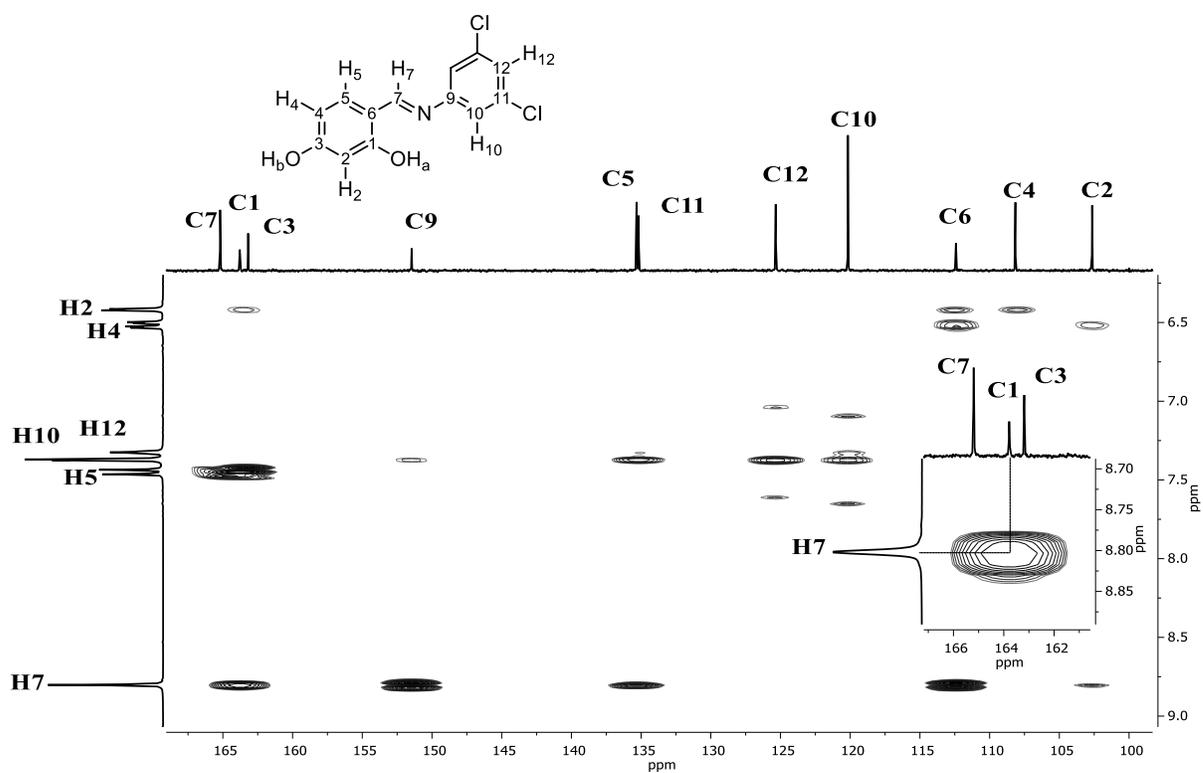


Figura 6.6. Espectro de correlación heteronuclear HMBC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] del compuesto 2 (Acetona- $d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

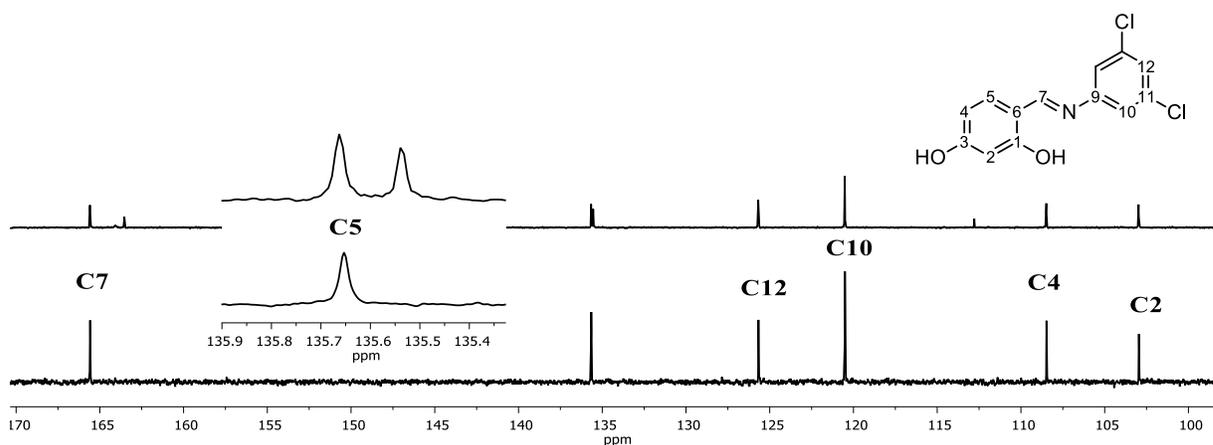


Figura 6.7. Espectros DEPT90 (abajo) y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (arriba) del compuesto **2** (Acetona- $d_6$ , 75.6 MHz, t. a.).

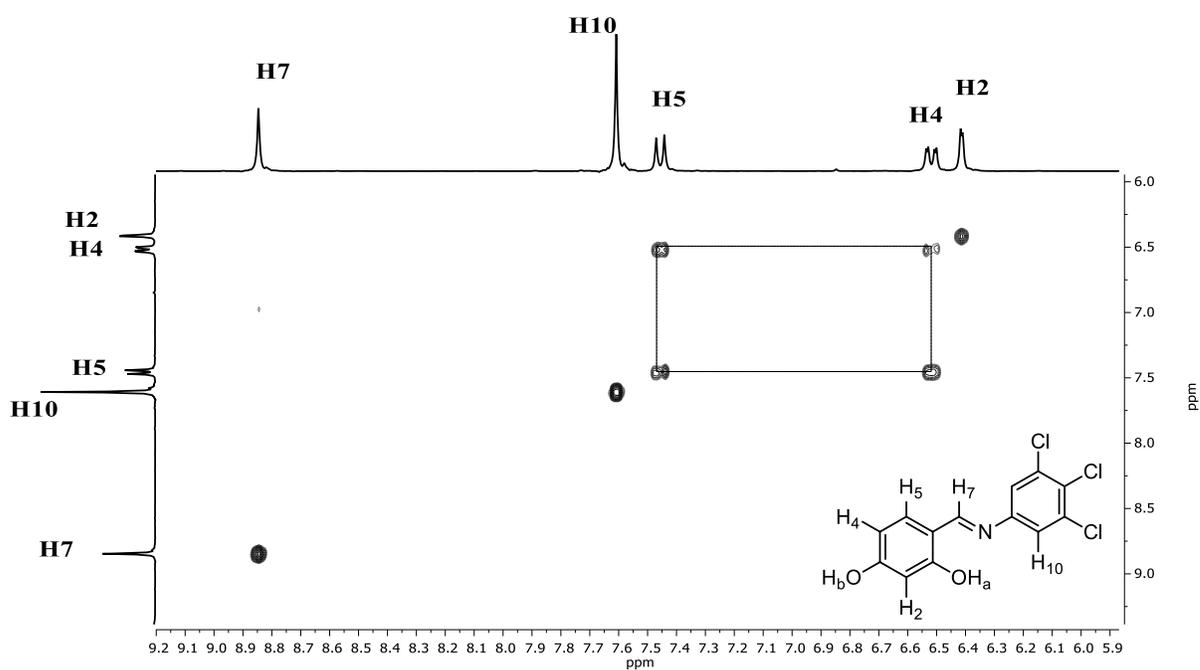


Figura 6.8. Espectro de correlación homonuclear COSY [ $^1\text{H}-^1\text{H}$ ] del compuesto **3** (Acetona- $d_6$ , 300 MHz, t. a.).

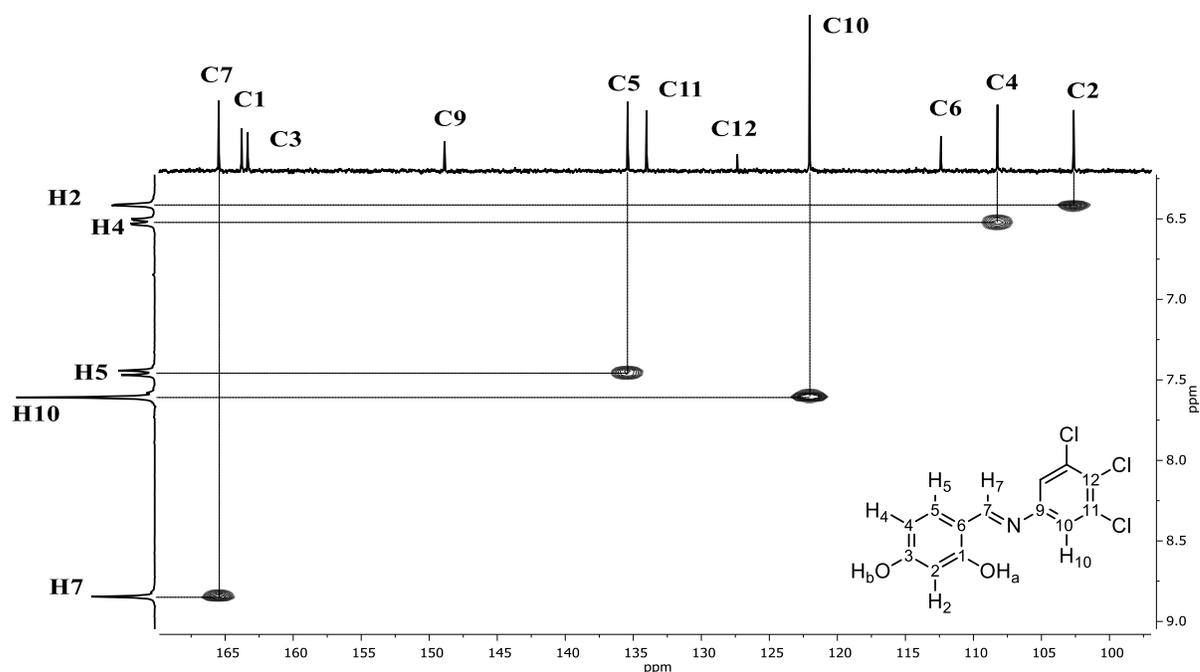


Figura 6.9. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] del compuesto **3** (Acetona- $d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

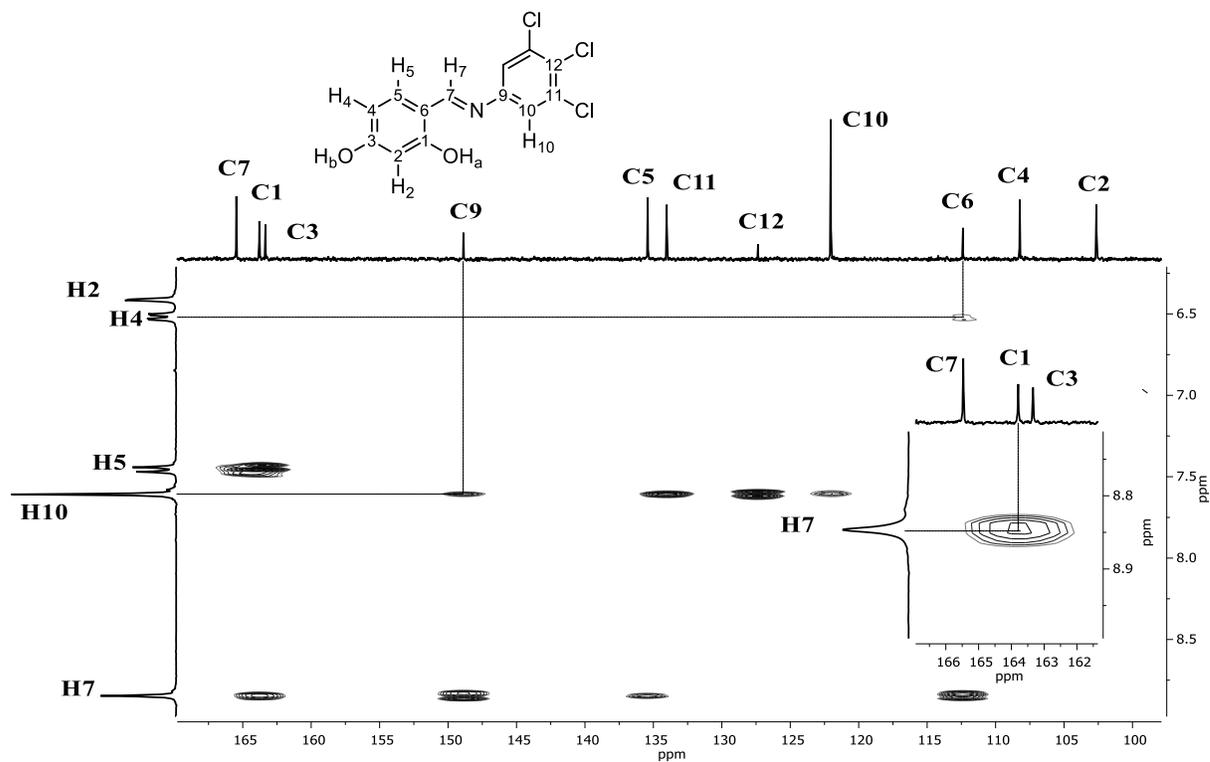


Figura 6.10. Espectro de correlación heteronuclear HMBC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] del compuesto **3** (Acetona- $d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

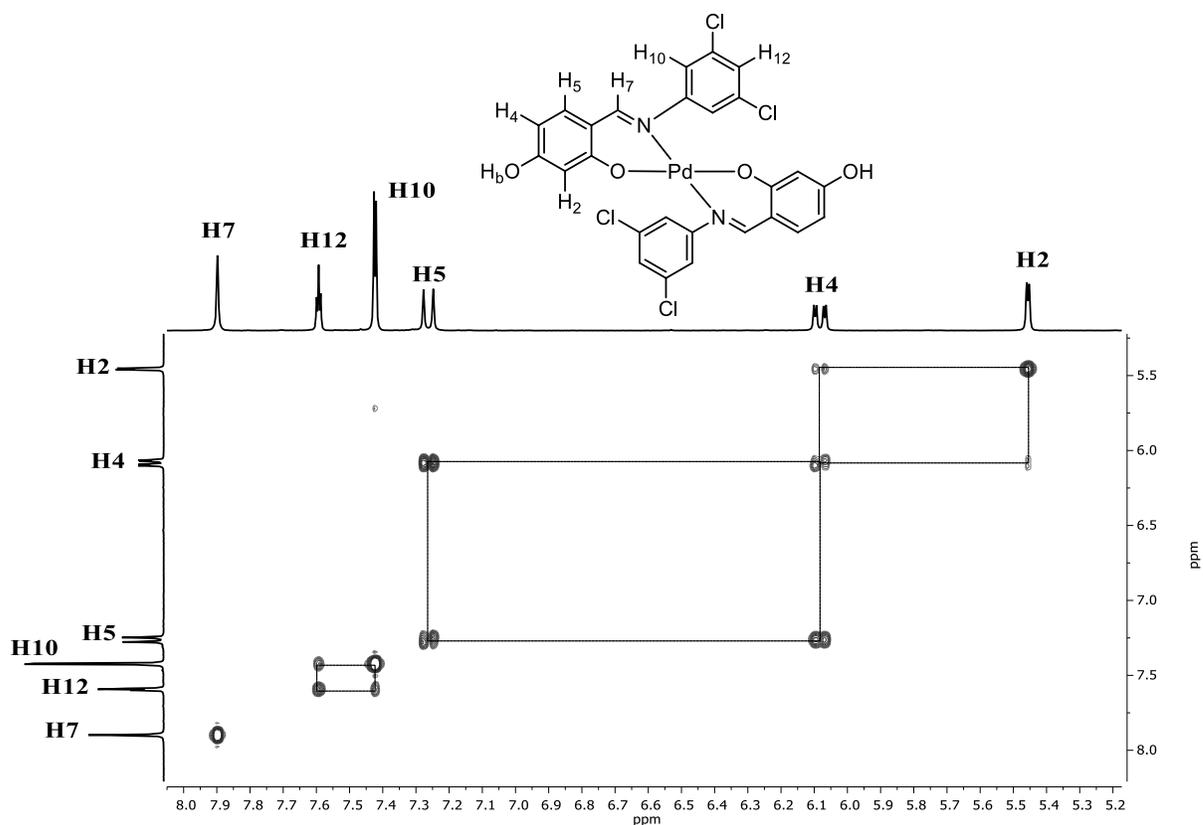


Figura 6.11. Espectro de correlación homonuclear COSY [ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ] del complejo **Pd2** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, t. a.).

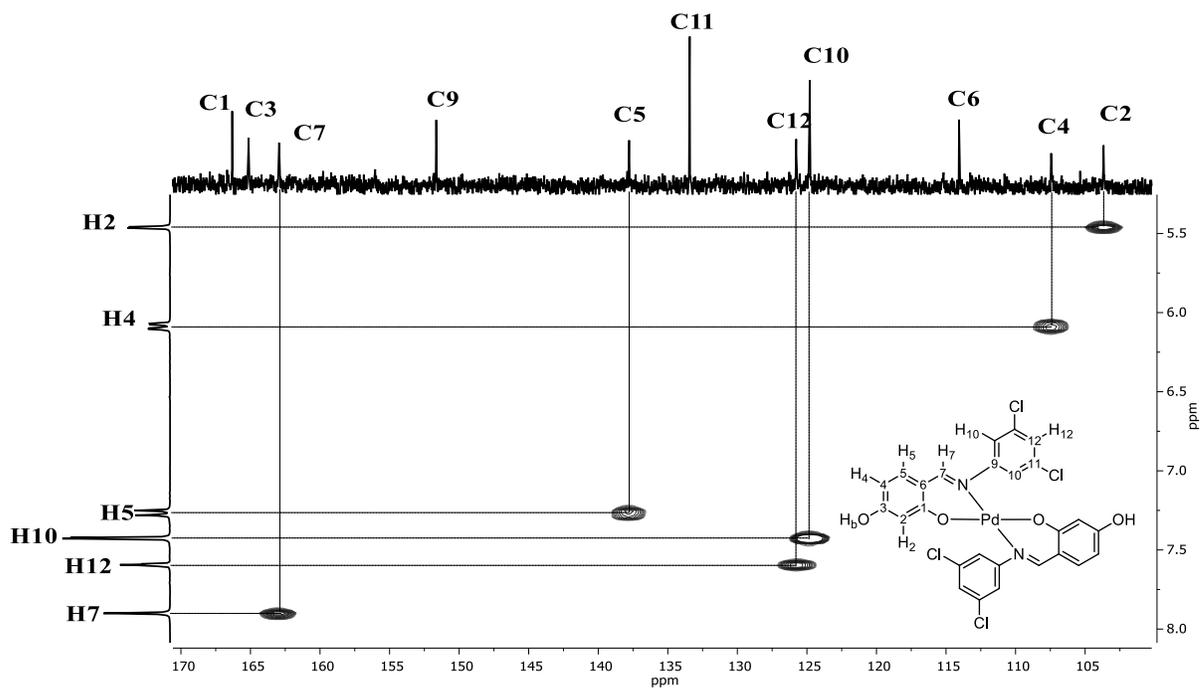


Figura 6.12. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] de **Pd2** (DMSO- $d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

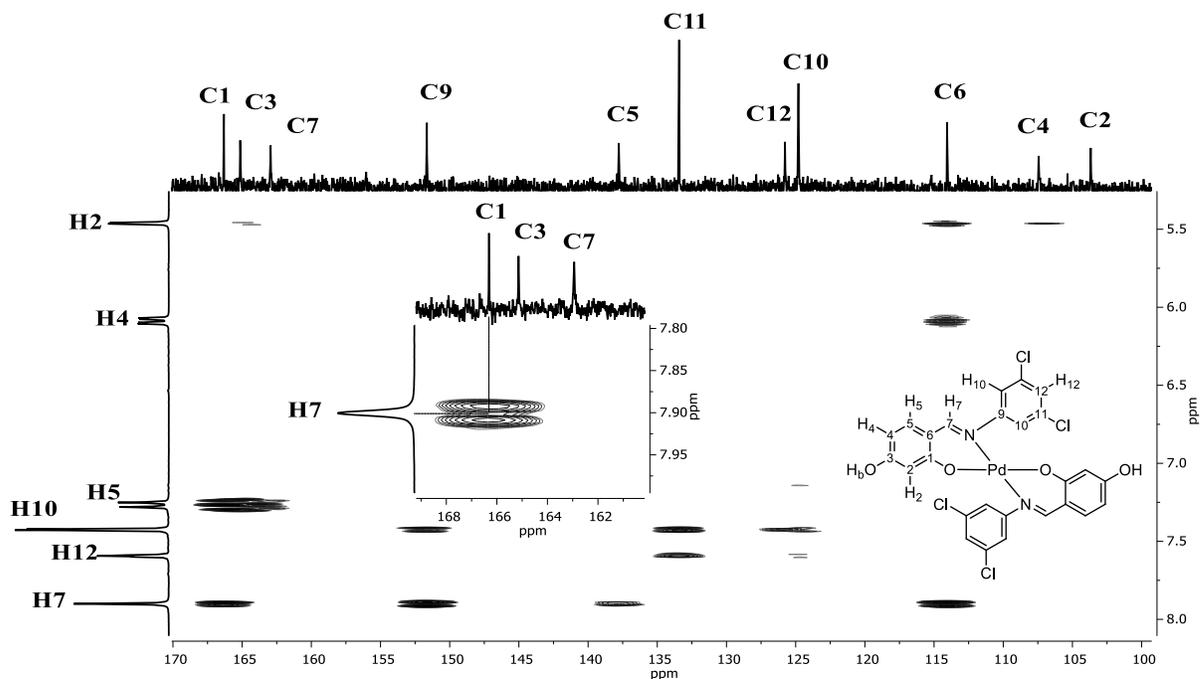


Figura 6.13. Espectro de correlación heteronuclear HMBC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] de **Pd2** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

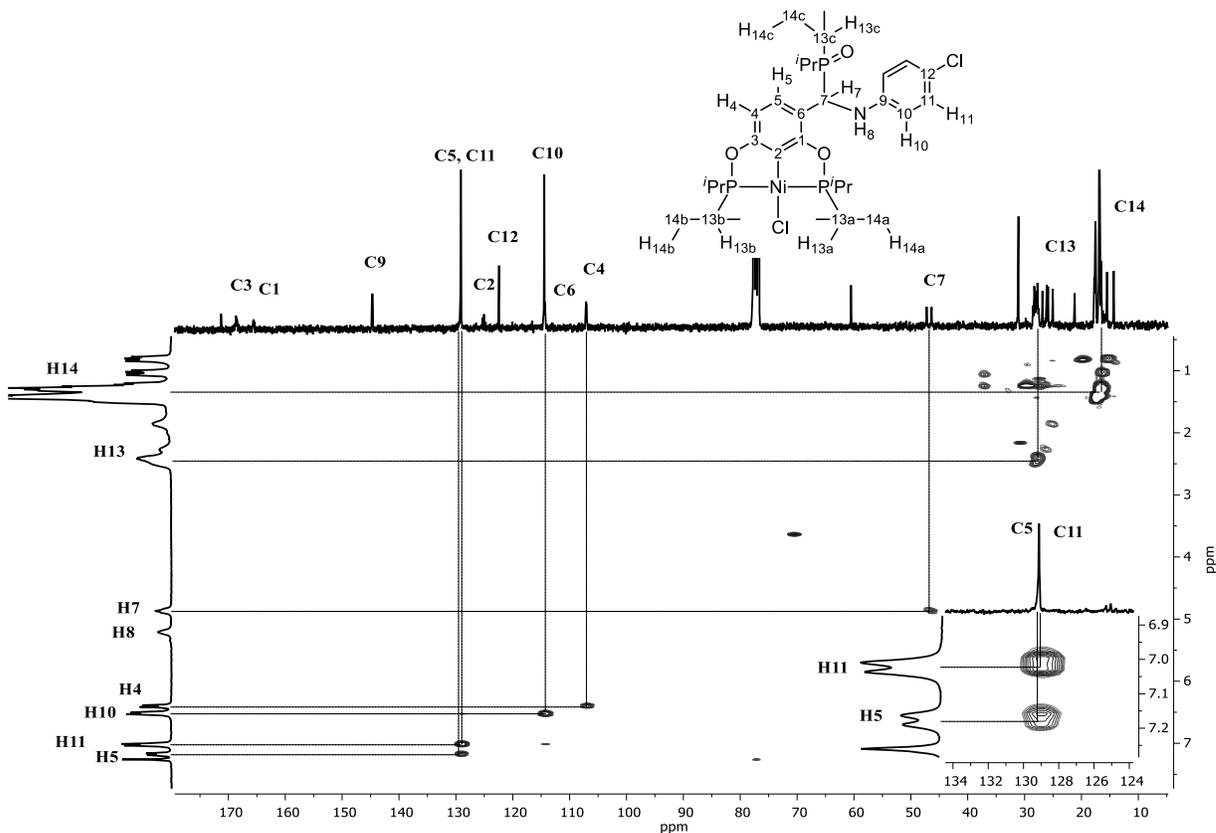


Figura 6.14. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] de **Ni1p** ( $\text{CDCl}_3$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

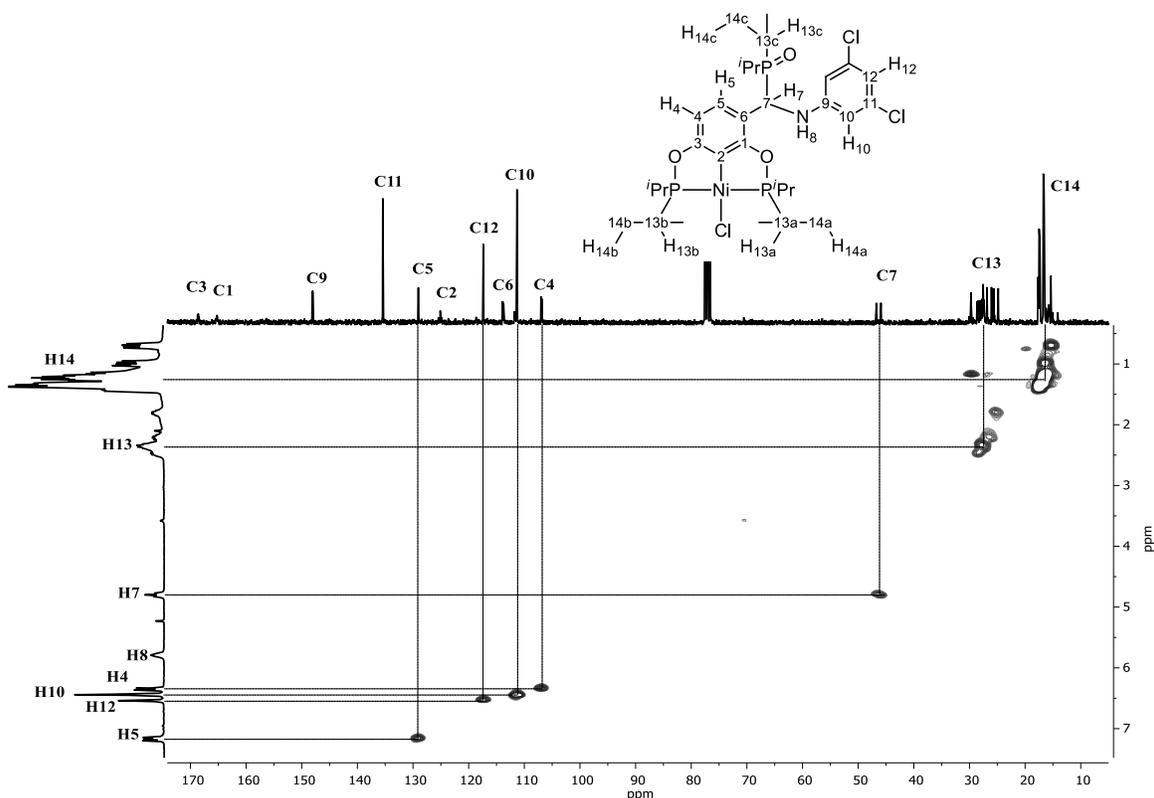


Figura 6.15. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] de **Ni2p** ( $\text{CDCl}_3$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

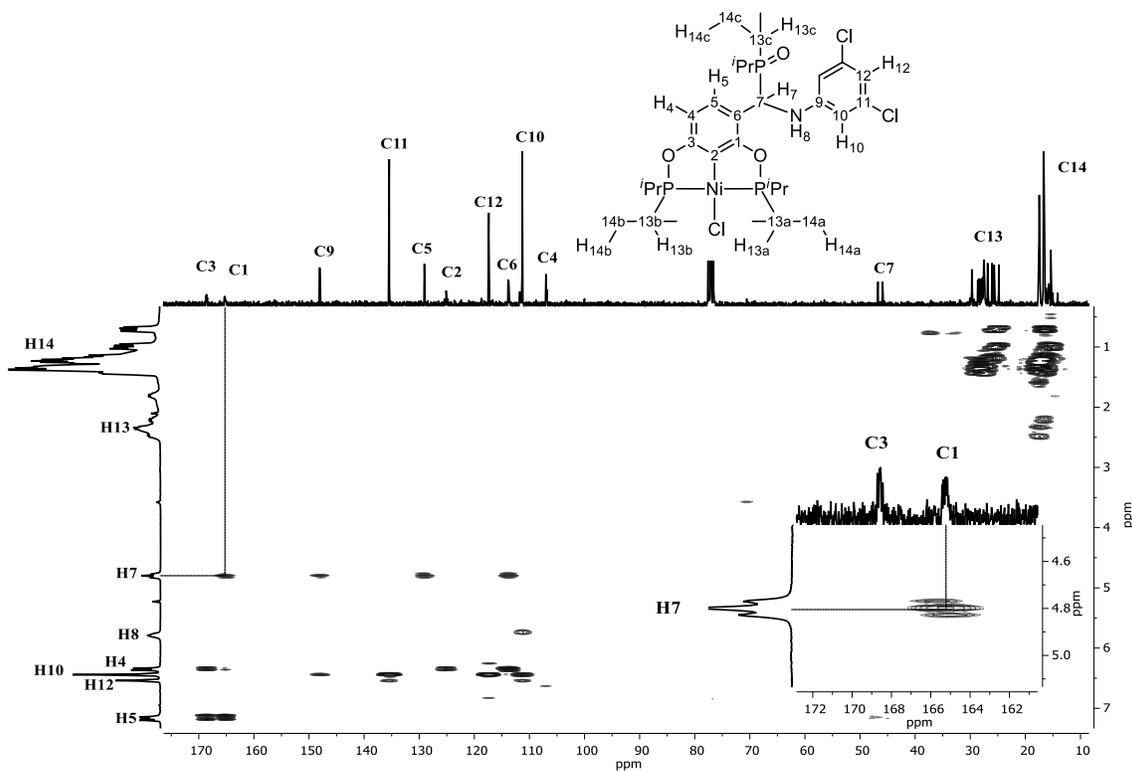


Figura 6.16. Espectro de correlación heteronuclear HSQC [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ] de **Ni2p** ( $\text{CDCl}_3$ , 300, 75.6 MHz, t. a.).

## Referencias

- <sup>1</sup> a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. b) Niu, J.-L.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135
- <sup>2</sup> a) Upadhyay, K. K.; Kumar, A.; Upadhyay, S.; Mishra, P. C. *J. Mol. Struct.* **2008**, *873*, 5. b) Souza, P.; García-Vázquez, J. A.; Masaguer, J. R. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 410.
- <sup>3</sup> Gupta, K. C.; Sutar, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1420.
- <sup>4</sup> Keleş, M.; Keleş, H.; Emir, D. M. *Appl. Organometal. Chem.* **2015**, *29*, 543.
- <sup>5</sup> a) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. b) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
- <sup>6</sup> Morales-Morales, D. The Chemistry of PCP Pincer Phosphinite Transition Metal Complexes. En *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D.; Jensen C. M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 151–179.
- <sup>7</sup> a) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840. b) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113. c) Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, *317*, 790. d) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Dalton Trans.* **2007**, 107. e) Zhang, J.; Balaraman, E.; Leitus, G.; Milstein, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5716. f) Fogler, E.; Garg, J. A.; Hu, P.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 15727.
- <sup>8</sup> Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.
- <sup>9</sup> Schiff, H. *Ann. Suppl.* **1864**, *3*, 343.
- <sup>10</sup> da Silva, C. M.; da Silva, D. L.; Modolo, L. V.; Alves, R. B.; de Resende, M. A.; Martins, C. V. B.; de Fátima, A. *J. Adv. Res.* **2011**, *2*, 1.
- <sup>11</sup> Bader, N. R. *Rasayan J. Chem.* **2010**, *3*, 660.
- <sup>12</sup> Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410.
- <sup>13</sup> Ashraf, M. A.; Mahmood, K.; Wajid, A.; Maah, M. J.; Yusoff, I. *IPCBE* **2011**, *10*, 1.
- <sup>14</sup> a) Mandewale, M. C.; Thorat, B.; Patil, U.; Yamgar, R. *Int. J. Chem. Pharm. Sci.* **2015**, *3*(8), 1438. b) Abu-Dief, A. M.; Mohamed, I. M. A. *BJBAS* **2015**, *4*(2), 119. c) Prakash, A.; Adhikari, D. *Int. J. ChemTech Res.* **2011**, *3*(4), 1891. d) Kumar, S.; Dhar, D. N.; Saxena, P. N. *J. Sci. Ind. Res.* **2009**, *68*, 181. e) Dhar, D. N.; Taploo, C. L. *J. Sci. Ind. Res.* **1982**, *41*, 501.
- <sup>15</sup> a) Zoubi, W. A. *Int. J. Org. Chem.* **2013**, *3*, 73. b) Przybylski, P.; Huczynski, A.; Pyta, K.; Brzezinski, B.; Bartl, F. *Curr. Org. Chem.* **2009**, *13*, 124.
- <sup>16</sup> Bringmann, G.; Dreyer, M.; Faber, J. H.; Dalsgaard, P. W.; Staerk, D.; Jaroszewski, J. W.; Ndangalasi, H.; Mbago, F.; Brun, R.; Christensen, S. B. *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 743. b) de Souza, A. O.; Galetti, F. C. S.; Silva, C. L.; Bicalho, B.; Parma, M. M.; Fonseca, S. F. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1563. c) Guo, Z.; Xing, R.; Liu, S.; Zhong, Z.; Ji, X.; Wang, L. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 1329. d) Zheng, Y.; Ma, K.; Li, H.; Li, J.; He, J.; Sun, X. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 465. e) Moffett, R. B. En *Organic Syntheses*; Rabjohn N, ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Nueva York, 1963; Vol. 4, pp 605–608.
- <sup>17</sup> Xavier, A.; Sathya, R.; Usha, D.; Hari Krishnan, P. S. *Mater. Sci. Forum* **2012**, *699*, 265, 273.
- <sup>18</sup> Skorokhod, L. S.; Seifullina, I. I.; Dzhambek, S. A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *28*, 643.
- <sup>19</sup> Iwase, K.; Nagano, Y.; Yoshikawa, I.; Houjou, H.; Yamamura, Y.; Saito, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27664.
- <sup>20</sup> Ahamad, T.; Nishat, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2280.
- <sup>21</sup> Xu, S.-P.; Zhu, H.-L. *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 3291.
- <sup>22</sup> Zhao, J.-W.; Song, L.-P.; Wang, Y.-K.; Zhu, S.-Z. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 405.
- <sup>23</sup> Uh, Y.-S.; Zhang, H.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25* (7), 986.
- <sup>24</sup> Das, P.; Linert, W. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *311*, 1.
- <sup>25</sup> Tardiff, B. J.; Smith, J. C.; Duffy, S. J.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Can. J. Chem.* **2007**, *85*, 392.
- <sup>26</sup> Bowes, E. G.; Lee, G. M.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *377*, 84.
- <sup>27</sup> Kilic, A.; Kilinc, D.; Tas, E.; Yilmaz, I.; Durgun, M.; Ozdemir, I.; Yasar, S. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 697.
- <sup>28</sup> Liu, T.-P.; Cheng, Q.; Song, W.-J.; Cai, L.-Z.; Tao, X.-C. *Synlett* **2012**, *23*, 2333.
- <sup>29</sup> a) Kasumov, V. T.; Uçar, I.; Bulut, A. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 59. b) Kasumov, V. T.; Sahin, E. *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *107*, 31.
- <sup>30</sup> Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1020.
- <sup>31</sup> Morales-Morales, D. *Mini Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141.
- <sup>32</sup> van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.
- <sup>33</sup> Chase, P. A.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Top. Organomet. Chem.* **2016**, *54*, 1.

- <sup>34</sup> Empsall, H. D.; Hyde, E. M.; Markham, R.; McDonald, W. S.; Norton, M. C.; Shaw, B. L.; Weeks, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 589. b) Crocker, C.; Errington, R. J.; McDonald, W. S.; Odell, K. J.; Shaw, B. L.; Goodfellow, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498. c) Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton, C. J.; Odell, K. J.; Shaw, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373. e) Gelman, D.; Romm, R. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 289.
- <sup>35</sup> van Koten, G. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 1.
- <sup>36</sup> Jones, C. E.; Shaw, B. L.; Turtle, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 992. b) Mason, R.; Thomas, K. M.; Empsall, H. D.; Fletcher, S. R.; Heys, P. N.; Hyde, E. M.; Jones, C. E.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 612. c) Miller, E. M.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 480.
- <sup>37</sup> Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, *29*, 592.
- <sup>38</sup> Asay, M.; Morales-Morales, D. *Top. Organomet. Chem.* **2016**, *54*, 239.
- <sup>39</sup> Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 958.
- <sup>40</sup> Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745.
- <sup>41</sup> Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5059.
- <sup>42</sup> Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 4883.
- <sup>43</sup> a) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1976**, 1020. b) Grove, D. M.; van Koten, G.; Zoet, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379. c) Grove, D. M.; van Koten, G.; Ubbels, H. J. C.; Zoet, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 1003.
- <sup>44</sup> a) Castonguay, A.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 602. b) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 5723.
- <sup>45</sup> a) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2007**, 978. b) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321. c) Salah, A. B.; Zargarian, D. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8977. d) Salah, A. B.; Offenstein, C.; Zargarian, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5352.
- <sup>46</sup> a) Spasyuk, D. M.; van der Est, A.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 6531. b) Spasyuk, D. M.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6203. c) Zhang, B.-S.; Wang, W.; Shao, D.-D.; Hao, X.-Q.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2010**, *29*, 2579. d) Niu, J.-L.; Chen, Q.-T.; Hao, X.-Q.; Zhao, Q.-X.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. *Organometallics* **2010**, *29*, 2148.
- <sup>47</sup> a) Fan, L.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2004**, *23*, 326. b) Ozerov, O. V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B. M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5573. c) Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Huang, Y.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15562. d) Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.-L.; Liao, J.-H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1399.
- <sup>48</sup> a) Vechorkin, O.; Proust, V.; Hu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9756. b) Madhira, V. N.; Ren, P.; Vechorkin, O.; Hu, X.; Vicic, D. A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7195. c) Breitenfeld, J.; Scopelliti, R.; Hu, X. *Organometallics* **2012**, *31*, 2128.
- <sup>49</sup> Vabre, B.; Spasyuk, D. M.; Zargarian, D. *Organometallics* **2012**, *31*, 8561.
- <sup>50</sup> Gagliardo, M.; Dijkstra, H. P.; Coppo, P.; De, C. L.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 5833.
- <sup>51</sup> Castonguay, A.; Spasyuk, D. M.; Madern, N.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 2134.
- <sup>52</sup> a) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872. b) Chakraborty, S.; Patel, Y. J.; Krause, J. A.; Guan, H. *Polyhedron* **2012**, *32*, 30.
- <sup>53</sup> Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393.
- <sup>54</sup> Boro, B. J.; Duesler, E. N.; Goldberg, K. I.; Kemp, R. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5081.
- <sup>55</sup> Chen, T.; Yang, L.; Li, L.; Huang, K.-W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6152.
- <sup>56</sup> Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17432.
- <sup>57</sup> a) Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 58. b) Espinosa-Jalapa, N. A.; Hernández-Ortega, S.; Le Goff, X.-F.; Morales-Morales, D.; Djukic, J.-P.; Le Lagadec, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 2661.
- <sup>58</sup> Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2494.
- <sup>59</sup> Eberhard, M. R.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 185.
- <sup>60</sup> Nawara-Hultsch, A. J.; Hackenberg, J. D.; Punji, B.; Supplee, C.; Emge, T. J.; Bailey, B. C.; Schrock, R. R.; Brookhart, M.; Goldman, S. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2505.
- <sup>61</sup> Serrano-Becerra, J. M.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1306.
- <sup>62</sup> Ozerov, O. V.; Guo, C.; Foxman, B. M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4802.

- <sup>63</sup> a) Yelamaggad, C. V.; Tamilenth, V. P. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6403. b) Bae, S. J.; Ha, Y. M.; Park, Y. J.; Park, J. Y.; Song, Y. M.; Ha, T. K.; Chun, P.; Moon, H. R.; Chung, H. Y. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *57*, 383. c) Tang, Z.; Chen, W.; Zhu, Z.; Liu, H. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 1372.
- <sup>64</sup> Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds, Tables of Spectral Data*; Springer-Verlag: Berlín, 2009; pp 120, 121, 209, 210, 292–298.
- <sup>65</sup> *Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter*. Manura, J. J.; Manura, D. J. Scientific Instrument Services, Inc. <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>. Febrero 12, 2016.
- <sup>66</sup> Bourque, T. A.; Nelles, M. E.; Gullon, T. J.; Garon, C. N.; Ringer, M. K.; Mason, J. W.; Baerlocher, F. J.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1063.
- <sup>67</sup> Huheey, J. A.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4a. ed.; Harper Collins: Nueva York, 1993; p A-30.
- <sup>68</sup> Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, 1997; pp. 11–16.
- <sup>69</sup> a) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555. b) Etter, M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23* (4), 120.
- <sup>70</sup> Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651. b) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- <sup>71</sup> Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*; McGraw-Hill: EUA, 2000; p 732.
- <sup>72</sup> Kasumov, V. T.; Taş, E.; Köksal, F.; Özalp-Yaman, Ş. *Polyhedron* **2005**, *24*, 319.
- <sup>73</sup> Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Inorganic Chemistry*. Academic Press: San Diego, CA, 2001; pp. 1507–1509.
- <sup>74</sup> a) Praveen-Kumar, S.; Suresh, R.; Giribabu, K.; Manigandan, R.; Munusamy, S.; Muthamizh, S.; Dhanasekaran, T.; Padmanaban, A.; Narayanan, V. *IJRSET* **2015**, *4*, 123. b) Tharmaraj, P.; Kodimunthiri, D.; Sheela, C. D.; Shanmuga-Priya, C. S. *J. Serb. Chem. Soc.* **2009**, *74*(8), 927. c) Raman, N.; Ravichandran, S.; Thangaraja, C. *J. Chem. Sci.* **2004**, *16*(4), 215.
- <sup>75</sup> a) Holm, R. H.; Swaminathan, K. *Inorg. Chem.* **1962**, *1* (3), 599. b) Kannak, T. S.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem* **1970**, *9*(5), 1153.
- <sup>76</sup> Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2a. ed.; Wiley-Interscience: Nueva York, 1968; p 167.
- <sup>77</sup> Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis*, 5a. ed.; Springer: Nueva York, 2007; p 139.
- <sup>78</sup> a) Korupoju, S. R.; Lai, R.-Y.; Liu, Y.-L.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3003. b) Doherty, S.; Knight, J. G.; Scanlan, T. H.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 231. c) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Burrell, A. K.; Fan, X.; Halstead, M. J. R.; Kennedy, S. M. F.; Waters, J. M. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2585.
- <sup>79</sup> Trishin, Y. G.; Kudryavtseva, A. I.; Shafeeva, M. V.; Avdeeva, E. A.; Karpova, E. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83* (12), 2345.
- <sup>80</sup> a) Lewkowsky, J.; Tokarz, P.; Lis, T.; Slepokura, K. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 810. b) George, J.; Sridhar, B.; Reddy, B. V. S. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 1595. c) Ingle, G. K.; Liang, Y.; Mormino, M. G.; Li, G.; Fronczek, F. R.; Antilla, J. C. *Org. Lett.* **2011**, *13* (8), 2054.
- <sup>81</sup> Kühn, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemistry*; Springer-Verlag: Berlín, 2008; pp 31–34.
- <sup>82</sup> García-Eleno, M. A.; Padilla-Mata, E.; Estudiante-Negrete, F.; Pichal-Cerda, F.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 3361.
- <sup>83</sup> Pregosin, P. S.; *NMR in Organometallic Chemistry*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Alemania, 2012; pp 166, 167, 258–264.
- <sup>84</sup> Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2a. ed.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2010; pp 442–445. b) Schorn, C.; Taylor, B. *NMR-Spectroscopy: Data Acquisition*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Alemania, 2004; pp. 67, 68.
- <sup>85</sup> Schwartzburd, L.; Poverenov, E.; Shimon, L. J. W.; Milstein, L. J. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 2931.
- <sup>86</sup> a) Wetzell, R. B.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (16), 5189. b) Renard, P.-I.; Vayron, P.; Leclerc, E.; Valleix, A.; Mioskowski, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2389. c) Hawkeswood, S.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2005**, 2182.
- <sup>87</sup> Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, 7a. ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2005; p 126.
- <sup>88</sup> Jolly, P. W.; Wilke, G. *The Organic Chemistry of Nickel*; Academic Press: Nueva York, 1974; Vol. 1, pp 176–195.
- <sup>89</sup> Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 9925.