



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES TIPO PINZA POCOP
NO-SIMÉTRICOS INCLUYENDO FRAGMENTOS DE BENZIMIDAZOL Y
BENZOTIAZOL. EXPLORACIÓN DE SU REACTIVIDAD FRENTE A
METALES DEL GRUPO 10”*

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q.I. ANTONIO ALDAIR CASTILLO GARCÍA

TUTOR: DR. DAVID MORALES MORALES
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DE 2017



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES TIPO PINZA POCOP
NO-SIMÉTRICOS INCLUYENDO FRAGMENTOS DE BENZIMIDAZOL Y
BENZOTIAZOL. EXPLORACIÓN DE SU REACTIVIDAD FRENTE A
METALES DEL GRUPO 10”*

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q.I. ANTONIO ALDAIR CASTILLO GARCÍA

TUTOR: DR. DAVID MORALES MORALES
INSTITUTO DE QUÍMICA



CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2017

Jurado

Presidente

Dra. Larissa Alexandrova

Instituto de Investigaciones en Materiales- UNAM

Vocal

Dra. Laura María Gasque Silva

Facultad de Química- UNAM

Vocal

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Instituto de Química- UNAM

Vocal

Dra. Virginia Montiel Palma

Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Secretario

Dr. Ivan Castillo Pérez

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 de los proyectos **IN201711-3** e **IN213214-2**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del Proyecto **CB2010/154732** y la beca otorgada (No. Becario **583187**)

Al Dr. David Morales Morales, asesor del presente proyecto, así como a los miembros del jurado evaluador, Dra. Larissa Alexandrova, Dra. Laura María Gasque Silva, Dr. Noé Zúñiga Villarreal, Dra. Virginia Montiel Palma y el Dr. Ivan Castillo Pérez, por los consejos y observaciones en el contenido de este trabajo.

Al equipo técnico del Instituto de Química de la UNAM por su invaluable apoyo durante el proceso experimental de este trabajo, en especial a la Q. Rocío Patiño Maya (Espectroscopia de infrarrojo), al I. Q. Luis Velasco y el Dr. Francisco Javier Pérez Flores (Espectrometría de masas), al Dr. Rubén A. Toscano y el M. en C. Simón Hernández Ortega (Difracción de rayos X y resolución de estructuras cristalinas), así como a la Dra. Beatriz Quiroz García y la Dra. Nuria Esturau Escofet (Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear realizada en el LURMN-IQ-UNAM con apoyo del Proyecto CONACYT-**0224747**).

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 Nuñez 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 el apoyo administrativo durante toda la estancia de posgrado.

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

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

Simposio Interno del Instituto de Química 2015

Cartel "*Ligantes ditópicos tipo pinza POCOP: Estudio de su reactividad con metales del grupo 10*". Ciudad de México, 2015.

7° Encuentro de Química Inorgánica

Cartel "*Ligantes ditópicos tipo pinza POCOP: Estudio de su reactividad con metales del grupo 10*" Saltillo, Coahuila, 2015.

Índice

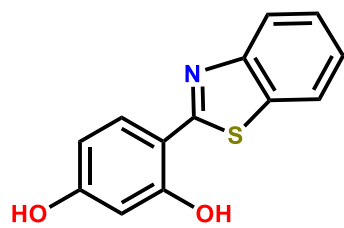
	Pág.
Índice	I
Símbolos y abreviaturas	III
Índice de compuestos sintetizados	IV
Índice de esquemas	V
Índice de figuras	VI
Resumen	VIII
Capítulo 1	
Introducción	1
Capítulo 2	
Antecedentes	7
2.1 Compuestos tipo pinza <i>POCOP</i> : Una ruta de optimización a los compuestos <i>PCP</i>	8
2.2 Modulación estérica y electrónica de los ligantes <i>POCOP</i>	10
2.3 Ligantes pinza <i>POCOP</i> no simétricos	13
2.4 Aplicaciones catalíticas de compuestos pinza <i>POCOP</i> con metales del grupo 10	16
2.5 Compuestos heterocíclicos derivados del benzotiazol y benzimidazol	23
Objetivos, justificación e hipótesis	27
Capítulo 3	
Resultados y discusión	29
3.1 Síntesis y caracterización de 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol (Bzt)	30
3.2 Síntesis y caracterización de 1,3-dihidroxifenil-4-benzimidazol (Bim)	33
3.3 Compuestos pinza <i>POCOP</i> de Ni(II)	
3.3.1 Síntesis de los compuestos Ni-Bim-^tPr , Ni-Bim-^tBu , Ni-Bzt-^tPr y Ni-Bzt-^tBu	35
3.3.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	36
3.3.3 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo	44
3.3.4 Caracterización por espectrometría de masas	46
3.3.5 Análisis por difracción de rayos X de monocristal (Ni-Bim-^tPr , Ni-Bim-^tBu y Ni-Bzt-^tBu)	49
3.4 Compuestos pinza <i>POCOP</i> de Pd(II)	
3.4.1 Síntesis de los compuestos Pd-Bzt-^tPr , Pd-Bzt-^tBu , Pd-Bzt-^t(BuPh) y Pd-Bim-^tPr	60
3.4.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear	61
3.4.3 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo	69
3.4.4 Caracterización por espectroscopia de masas	72
3.4.5 Análisis por difracción de rayos X de monocristal (Pd-Bzt-^t(BuPh))	74

Capítulo 4	
Conclusiones	77
Capítulo 5	
Parte experimental	79
5.1 Materiales y Reactivos	80
5.3 Síntesis de ligantes Bim y Bzt	81
5.4 Síntesis de complejos tipo pinza POCOP de Ni(II) y Pd(II) con los ligantes Bim y Bzt .	81
Capítulo 6	
Anexos	86

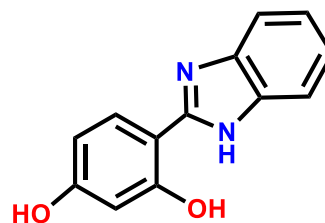
Símbolos y abreviaturas

Å	Angstrom (10^{-10} m)
Bim	1,3-dihidroxifenil-4-benzimidazol
Bzt	1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol
$(\text{CH}_3)_2\text{CO-d}_6$	Acetona deuterada- d_6
COD	1,5-ciclooctadieno
COSY	Espectroscopia de correlación homonuclear
d	Señal doble en resonancia magnética nuclear
dd	Señal doble de doble en resonancia magnética nuclear
dt	Señal doble de triple en resonancia magnética nuclear
DART	Análisis directo en tiempo real (siglas en inglés)
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	N-N'-Dimetilformamida
DMSO-d_6	Dimetilsulfóxido- d_6
eV	Electrón-voltio
HSQC	Espectroscopia de correlación heteronuclear (siglas en inglés)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple en resonancia magnética nuclear
[M]	Ion molecular
MS	Espectrometría de masas
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
<i>i</i> Pr	Isopropilo
ORTEP	Gráfico de elipsoides térmicos de Oak Ridge (siglas en inglés)
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
$\text{RMN } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de carbono desacoplado de protón
$\text{RMN } ^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear de protón
$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de fósforo desacoplado de protón
t	Señal triple en RMN
td	Señal triple de doble en RMN
<i>t</i> Bu	<i>Ter</i> -butilo
THF	Tetrahidrofurano
V	Volumen
ν	Frecuencia de absorción en infrarrojo
Z	Número de unidades asimétricas en celda unitaria
δ	Desplazamiento químico en RMN
Δ	Diferencial

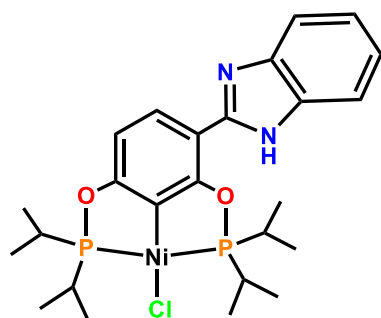
Índice de compuestos sintetizados



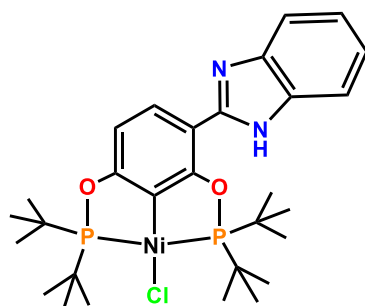
Bzt



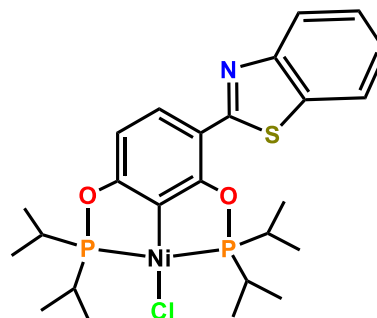
Bim



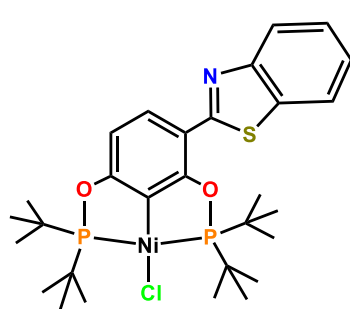
Ni-Bim-ⁱPr



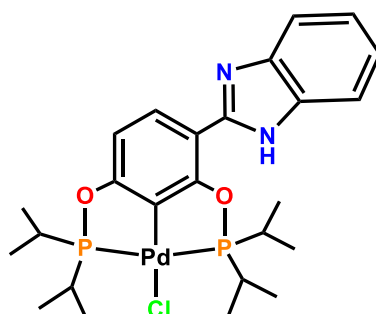
Ni-Bim-^tBu



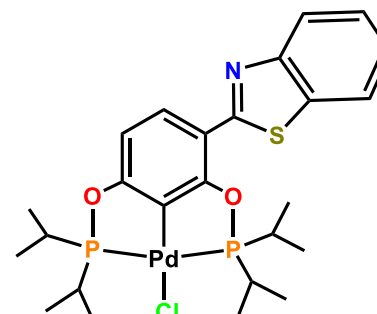
Ni-Bzt-ⁱPr



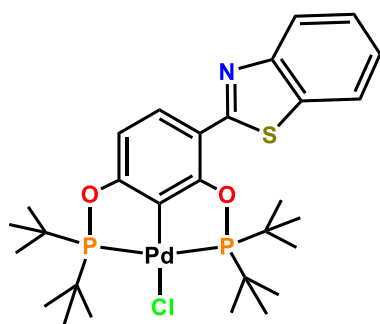
Ni-Bzt-^tBu



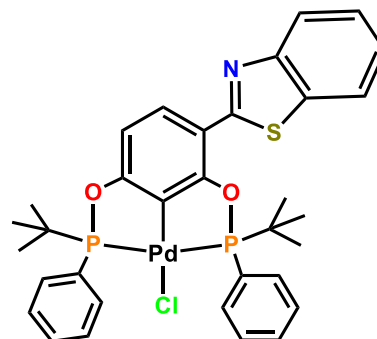
Pd-Bim-ⁱPr



Pd-Bzt-ⁱPr



Pd-Bzt-^tBu



Pd-Bzt-^tBuPh

Esquemas

- Esquema 1. Ejemplos de ligantes ditópicos
- Esquema 2. Estructura general de un compuesto tipo pinza
- Esquema 3. Reacciones catalizadas por compuestos tipo pinza
- Esquema 4. Versatilidad y sitios potenciales de modificación en compuestos tipo pinza
- Esquema 5. a) Ligantes seleccionados y sitios potenciales de coordinación b) Compuestos tipo POCOP a sintetizar
- Esquema 6. Síntesis general de ligantes PCP
- Esquema 7. Síntesis alternativa de ligantes PCP con grupos π -aceptores
- Esquema 8. Primeros compuestos tipo pinza POCOP sintetizados
- Esquema 9. Síntesis general de compuestos pinza tipo POCOP
- Esquema 10. Comparación de los potenciales redox en sistemas de rutenio.
- Esquema 11. Comparación de potenciales redox en diferentes compuestos PCP y POCOP de níquel
- Esquema 12. Clasificación de ligantes pinza no simétricos
- Esquema 13. Ejemplos de ligantes PCP no simétricos
- Esquema 14. Síntesis de compuestos POCOP tipo sándwich
- Esquema 15. Ruta sintética de un ligante PCOP
- Esquema 16. Ligantes PCP no simétricos con espaciadores heterocíclicos
- Esquema 17. Reacción de Mizoroki-Heck catalizada por compuestos POCOP de Pd(II)
- Esquema 18. Reacción de acoplamiento a partir de cloruros de arilo
- Esquema 19. a) Mecanismo de reacción propuesto para acoplamientos Mizoroki-Heck. b) Mecanismo alternativo basado en cálculos teóricos (DFT)
- Esquema 20. Reacción general del acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura
- Esquema 21. Acoplamiento Suzuki-Miyaura en agua
- Esquema 22. Acoplamiento tipo Kumada catalizada por compuestos de níquel (II)
- Esquema 23. Mecanismo propuesto del homoacoplamiento
- Esquema 24. a) Adición tipo Michael catalizada por compuestos POCOP b) Mecanismo de reacción propuesto
- Esquema 25. Adición nucleofílica de morfolina en cinamonitrilo y cianoestireno.
- Esquema 26. Derivados PCP y POCOP catalizadores de reacciones tipo Michael
- Esquema 27. Reducción catalítica de compuestos carbonilo por sistemas POCOP-Ni-H
- Esquema 28. Cianometilación de aldehídos
- Esquema 29. Borilación deshidrogenativa catalizada por compuestos POCOP de Pd(II)
- Esquema 30. Esquema general formación de benzimidazoles y benzotiazoles 2-sustituidos
- Esquema 31. Ejemplos de compuestos de Pt (II) con ligantes benzimidazol 2-sustituidos
- Esquema 32. Compuestos pinza no simétricos de Pt (II) con grupos donadores N-heterociclo
- Esquema 32. Síntesis del ligante **Bzt**
- Esquema 33. Síntesis del ligante **Bim**
- Esquema 34. Formación de los compuestos POCOP de Ni(II)
- Esquema 35. Formación de los compuestos POCOP de Pd(II)

Figuras

Figura 1. a) Influencia estérica no simétrica de los ligantes PCP. b) Volumen ocupado en la esfera de coordinación.

Figura 2. Efecto de *contracción* (a) y *distensión* (b) de la cavidad *trans*.

Figura 3. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO) de **Bzt**

Figura 4. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, DMSO) de **Bzt**

Figura 5. Espectro IR (KBr) de **Bzt**

Figura 6. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de **Bim**

Figura 7. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) de **Bim**

Figura 8. Espectro IR (KBr) de **Bim**

Figura 9. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Bzt-ⁱPr**

Figura 10. Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Bim-ⁱPr**, **Bim-^tBu** y **Bzt-^tBu**

Figura 11. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 12. Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bim-^tBu**, **Ni-Bzt-ⁱPr** y **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 13. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 14. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bzt-ⁱPr**

Figura 14. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bim-^tBu**

Figura 16. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 17. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 18. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bim-^tBu**

Figura 19. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bzt-ⁱPr**

Figura 20. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3) de **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 21. Espectro de IR (KBr) de **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 22. Espectro de IR (KBr) de **Ni-Bim-^tBu**

Figura 23. Espectro de IR (KBr) de **Ni-Bzt-ⁱPr**

Figura 24. Espectro de IR (KBr) de **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 25. Espectro de masas (FAB⁺) de **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 26. Espectro de masas (FAB⁺) de **Ni-Bim-^tBu**

Figura 27. Espectro de masas (DART⁺) de **Ni-Bzt-ⁱPr**

Figura 28. Espectro de masas (DART⁺) de **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 29. Estructura cristalina de **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 30. (A) Ángulo entre planos (10.87°) anillo central (rojo) y benzimidazol (amarillo), (B) Interacción de enlace de hidrógeno intramolecular, (C) Arreglo lineal generado por enlaces de hidrógeno e interacciones $\text{C-H} \cdots \pi$ en **Ni-Bim-ⁱPr**

Figura 31. Estructura cristalina de **Ni-Bim-^tBu**

Figura 33. (a) Ángulo entre planos (39.5°), anillo central y fragmento benzimidazol

(b) Interacciones intermoleculares de tipo $\text{CH} \cdots \pi$ en **Ni-Bim-^tBu**

Figura 34. Arreglo supramolecular de **Ni-Bim-^tBu** con metanol como disolvente de cocrystalización

Figura 35. Estructura cristalina de **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 36. Interacción $\pi - \pi$ entre fragmentos benzotiazol en **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 37. Ángulo entre planos (7.32°) anillo central y fragmento benzotiazol en **Ni-Bzt-^tBu**

Figura 38. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-ⁱPr**

Figura 39. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (201.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-ⁱPr**

Figura 40. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-ⁱPr**

Figura 41. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-^tBu**

Figura 42. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-^tBu**

Figura 43. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 44. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 45. Mezcla de isómeros presentes en **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 46. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 47. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bim- i Pr**
Figura 48. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (201.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bim- i Pr**
Figura 49. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Pd-Bim- i Pr**
Figura 50. Espectro de IR (KBr) de **Pd-Bzt- i Pr**
Figura 51. Espectro de IR (KBr) de **Pd-Bzt- t Bu**
Figura 52. Espectro de IR (KBr) de **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 53. Espectro de IR (KBr) de **Pd-Bim- i Pr**
Figura 54. Espectro de masas (FAB $^+$) de **Pd-Bzt- i Pr**
Figura 55. Espectro de masas (FAB $^+$) de **Pd-Bzt- t Bu**
Figura 56. Espectro de masas (DART $^+$) de **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 57. Espectro de masas (DART $^+$) de **Pd-Bim- i Pr**
Figura 58. Estructura cristalina de **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 59. Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto **Pd-Bzt-(t BuPh)**
Figura 60. Ángulo entre planos (7.55 °) del anillo central y fragmento benzotiazol en **Pd-Bzt-(t BuPh)**

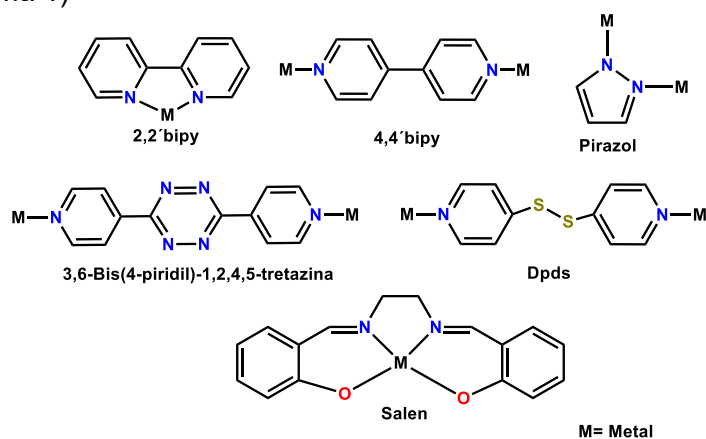
Resumen

El presente proyecto de investigación describe una metodología sintética fácil para la obtención de una nueva familia de ligantes fosfinito no simétricos, incorporando en la estructura principal los fragmentos benzimidazol y benzotiazol, así como la formación de sus correspondientes complejos tipo pinza POCOP de Ni(II) y Pd(II). Esta nueva serie de compuestos pinza, han sido caracterizados mediante técnicas espectroscópicas convencionales (RMN, IR y MS) y en algunos casos confirmando su estructura química en estado sólido a través de difracción de rayos X de monocristal.

1. Introducción

En la síntesis química, existen diversos factores que influyen en el diseño y obtención de nuevos compuestos con un interés específico. Una ruta de síntesis práctica, precursores de amplia disponibilidad, capacidad para modificar el ambiente estérico y electrónico a conveniencia y economía atómica, son algunas características que, aunadas a la creatividad e intelecto, potencian y optimizan la química experimental.

En la química inorgánica, se debe mencionar al llamado efecto quelato, que se define como la unión de un ligante al centro metálico mediante dos o más enlaces.¹ Este efecto contribuye en gran medida a la estabilidad que presentan ciertos compuestos de coordinación, el cual puede generarse a partir de la inclusión de átomos donadores al fragmento a coordinarse. En este sentido, mientras más sitios potenciales de coordinación posea el ligante, la capacidad quelatante aumenta, generando también, una diversidad de modos de enlace. Dependiendo de la posición que ocupen dichos sitios de coordinación, el ligante también podrá unirse a más de un centro metálico. A este tipo de ligantes, se les ha denominado, convencionalmente, ligantes *politópicos*.² (Esquema 1)



Esquema 1. Ejemplos de ligantes politópicos

La estabilidad termodinámica que adquieren los compuestos de coordinación y organometálicos gracias a este efecto, es de vital importancia en catálisis homogénea, una de las aplicaciones más importantes de este tipo de sistemas; por lo que una elección adecuada de los ligantes es trascendental para la modulación y selectividad de la actividad catalítica que se pretende de dichas especies.³

Las características antes mencionadas, es posible encontrarlas en una serie de compuestos sintetizados por primera vez en 1976 por Moulton y Shaw,⁴ y definidos posteriormente como ligantes tipo “pinza” por van Koten en 1989.⁵ Estos ligantes, como se muestra en el Esquema 2, exhiben un particular modo de coordinación tridentado con un arreglo meridional, cuya fórmula general puede expresarse como *DED*, donde *D*, corresponde a un átomo neutro donador de dos electrones, siendo los más representativos, nitrógeno,⁶ fósforo,⁷ azufre⁸ y en menor proporción,

¹ Atkins, P.; Shriver & Atkins' *Inorganic Chemistry*, 5ta ed.; Oxford University Press, **2010**, 218.

² Kharisov, B. I.; Martínez P. E.; Jiménez-Pérez V. M.; Kharissova O. V.; Pérez N. *J. Coord. Chem.*, **2010**, 63, 1.

³ Albrecht, M.; van Koten, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750.

⁴ Moulton C.J.; Shaw, B.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.

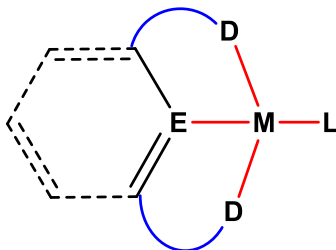
⁵ Van Koten, G.; *Pure Appl. Chem* **1989**, 61, 168.

⁶ a) Steenwinkel, P.; Gossage, R.A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 759. b) Gossage, R.A.; van de Kuil, L. A.; van Koten, G. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 423.

⁷ Christian, M.; Ben-David, Y.; Weiner, L.; Milstein, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7128.

⁸ Morales-Morales, D.; Jensen, C.; *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, **2007**, Cap. 11 (Le Floch P.; Mézailles, N.), p. 251.

oxígeno,⁹ entre otros.¹⁰ En cuanto a *E*, el átomo central, corresponde al carbono sp^2 de un anillo 2,6-disustituido, o bien, a un carbono sp^3 .¹¹ También son múltiples las especies reportadas donde *E* corresponde a un nitrógeno piridínico,¹² además de algunos reportes con boro,¹³ igualmente con destacadas propiedades. La formación de dos metalaciclos, comúnmente de 5 o 6 miembros, provee una gran estabilidad en este tipo de compuestos.



E= C, N, B.
D= P, N, S, As, Se, etc.
M= Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, Ni, Fe, etc.
L= Cl, Br, CO, H, CH₃CN, OCOF₃ entre otros.

Esquema 2. Estructura general de un compuesto tipo pinza

Se observa también, que el modo de coordinación “*trans*” de los átomos donadores *D*, provoca que el esqueleto principal, adquiera una conformación coplanar con respecto al plano de coordinación de centros metálicos con una configuración d^8 , cuya geometría es plano-cuadrada (Rh^I , Ir^I , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II}), o bien, con una configuración d^6 (geometría piramidal de base cuadrada) como son Ru^{II} , Rh^{III} o Ir^{III} , siendo esto, una contribución más a la estabilidad que presentan los compuestos tipo pinza.

Dichas propiedades, han permitido su estudio y aplicación como catalizadores homogéneos, y en estudios más recientes siendo incorporados en catálisis heterogénea,¹⁴ destacando su utilidad en la activación de enlaces con altos requerimientos energéticos,¹⁵ como son los enlaces C-H en reacciones de deshidrogenación y deshidroaromatización de alcanos,¹⁶ la activación de enlaces C-X (X= Cl, Br, I) en reacciones de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura y Heck,¹⁷ así como del tipo Sonogashira¹⁸ y Stille,¹⁹ entre otras,²⁰ generalmente empleando catalizadores de paladio.

⁹ Bergman, R. G.; Koller, J. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3350.

¹⁰ También se han reportado en los últimos años complejos del tipo SeCSe: Sheets, M.; Yao, Q. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5384. y del tipo AsCAs: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/iv_e_2_jensen_2013.pdf.

¹¹ Vígalo, A.; Milstein, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 2061.

¹² a) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120. b) Feller, M.; Ben-Ari, E.; Diskin-Posner, Y.; Carmieli, R.; Weiner, L.; Milsterin, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4634. c) Inés, B.; SanMarín, R.; Moure, M. J.; Domínguez, E. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2124.

¹³ Tanoue, K.; Yamashita, M.; *Organometallics*, **2015**, *34*, 4011.

¹⁴ Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9894.

¹⁵ <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>

¹⁶ Los complejos de Ir(I) han resultado los de mayor eficiencia a) Ahuja, R.; Benudhar, P.; Findlater, M.; Suplee, C.; Schinski, W.; Brookhart, M.; Goldman, A.S. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 167. b) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R.; Jensen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840. c) Morales-Morales D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2953.

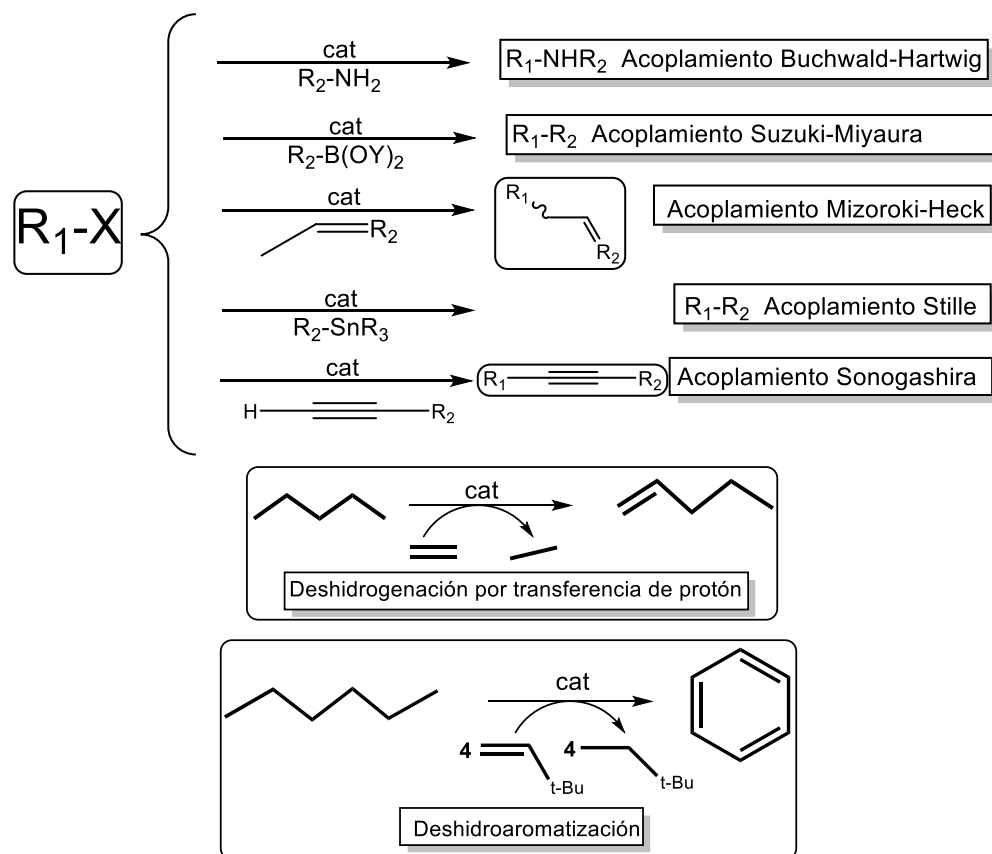
¹⁷ a) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723. b) http://nobleprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/.

¹⁸ Vechorkin, O.; Barmaz, D.; Proust, V.; Hu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12078.

¹⁹ a) Olsson, D.; Nilsson, P.; El Masnaouy, M.; Wendt, O. F. *Dalton Trans.* **2005**, 1924. b) Bröring, M.; Kleeberg, C.; Köhler, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6404.

²⁰ Singleton, J. T.; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.

En el Esquema 3 se muestran, a grandes rasgos, algunas de las reacciones en las que se ha observado una actividad catalítica destacada de estas especies.



Esquema 3. Reacciones catalizadas por compuestos tipo pinza

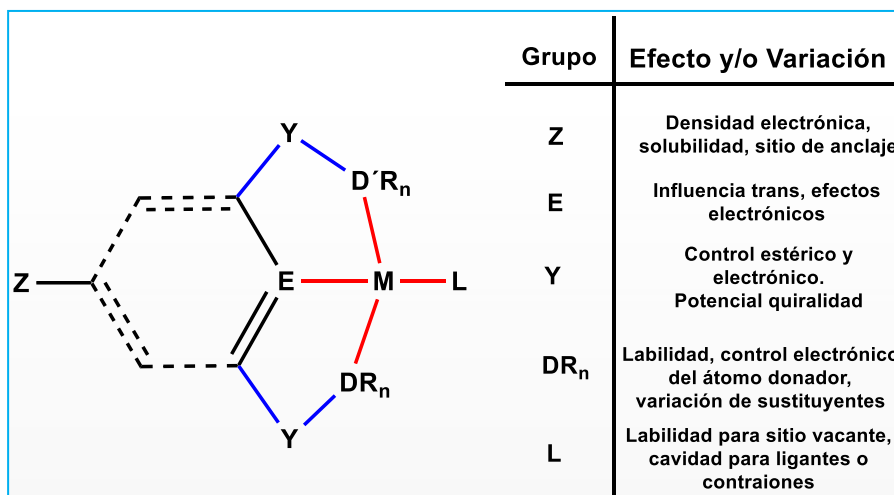
Con base en lo anterior, la modificación y optimización de estos sistemas a través de los años fue inminente, partiendo de las ventajas que representan su síntesis, propiedades y potenciales aplicaciones.²¹ En este sentido, gracias a la versatilidad de estos ligantes, es posible generar una amplia gama de modificaciones en la estructura principal de un complejo tipo pinza (Esquema 4). Como resultado, hoy en día se conocen ligantes tipo pinza que incluyen en su estructura carbenos NHC heterocíclicos,²² oxazolinas,²³ tioéteres,²⁴ entre otros fragmentos.

²¹ Se ha reportado su aplicación, además de catálisis, en química de polímeros (Sarkar, S; McGowan, P. M.; Kuppswamy, S.; Abboud, K.A.; Veige, A. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509.), nanomateriales (Berger, A.; Gebbink, K.; van Koten *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 1.), fotoquímica (Prier, C. K.; Rankic, D. A.; McMillan, D. W. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.), sensores (Albrecht, M.; Schlupp, M.; van Koten, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1874.), entre otras.

²² Andrew, R.; González-Sebastián, L.; Chaplin, A. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1299.

²³ Ito, J.; Nishiyama, H.; *Synlett*, **2012**, 23, 509.

²⁴ Ramírez-Rave, S.; Ramírez-Apan, M. T.; Tlahuext, H.; Morales-Morales, D.; Toscano, R.; Grevy, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 814, 16.



Esquema 4. Versatilidad y sitios potenciales de modificación en compuestos tipo pinza

Está claro que dichas modificaciones repercuten en la simetría del sistema, así como en el ambiente estérico y electrónico. Como consecuencia, es posible obtener *complejos tipo pinza no simétricos*,²⁵ con una reactividad y propiedades diferentes a las especies simétricas, buscando una potencial aplicación en catálisis asimétrica, en donde sean capaces de desempeñar procesos enantioselectivos con mayor eficiencia.

De esta manera, resulta por demás atractiva la idea de diseñar y sintetizar nuevas especies no simétricas mediante una metodología sintética fácil y reproducible. Por esta razón, en el presente proyecto de investigación, se ha decidido combinar las propiedades de los ligandos denominados ditópicos y su extraordinaria capacidad para coordinarse a centros metálicos, con las ya mencionadas virtudes que exhiben los ligandos tipo pinza, para la formación de compuestos no simétricos.

Así bien, para el diseño de estos nuevos compuestos, se han elegido como ligandos, los fragmentos 1,3-dihidroxifenil-4-benzimidazol y 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol, los cuales poseen sitios altamente coordinantes para la posible generación de complejos metálicos de diversa naturaleza. (Esquema 5.a)

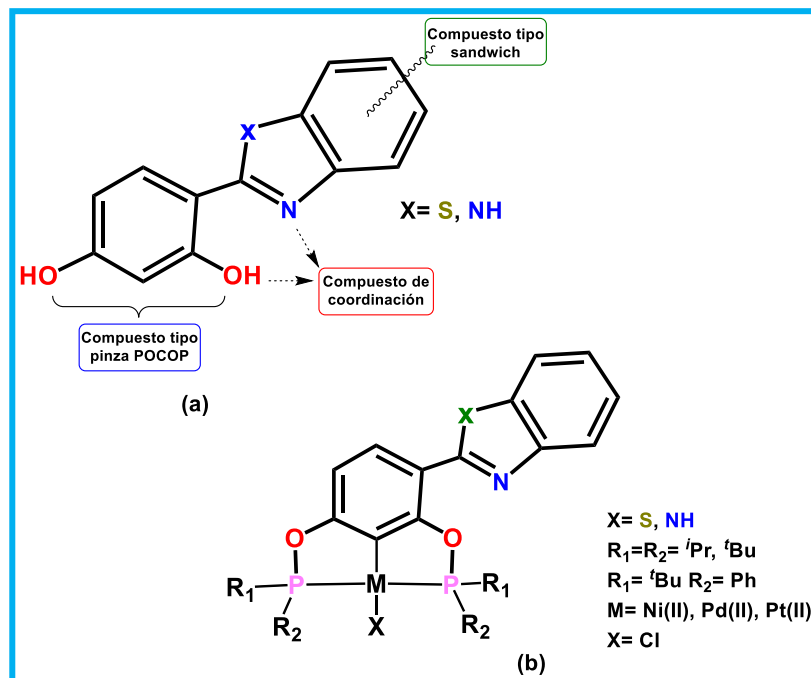
Como se mencionó anteriormente, el interés primario de esta investigación es la generación de compuestos tipo pinza no simétricos, por lo que, con base en la estructura de los ligandos seleccionados, se optó por un sistema tipo POCOP (Esquema 5.b),²⁶ donde los átomos donadores *D* se constituyen por grupos fosfinito, los cuales presentan una estabilidad térmica, así como una reactividad semejante o superior a los complejos análogos de tipo PCP,²⁷ con la ventaja de poder obtenerlos mediante una ruta sintética más eficiente.

²⁵ Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17432.

²⁶ a) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *958*, 300.

b) Bedford, R.; Draper, S.; Scully, N.; Welch, S. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745.

²⁷ van der Boom, M.; Milstein, D.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759



Esquema 5. a) Ligandos seleccionados y sitios potenciales de coordinación
 b) Compuestos tipo POCOP a sintetizar

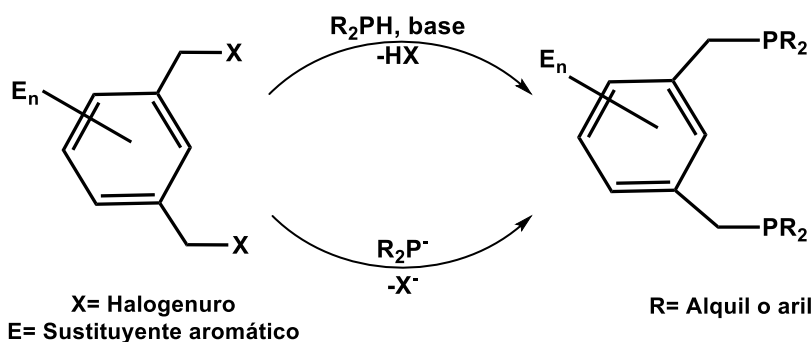
2. Antecedentes

En este capítulo, se presentan algunos de los antecedentes más recientes relacionados con el estudio de los compuestos tipo pinza con metales del grupo 10, haciendo énfasis en el desarrollo de los sistemas POCOP, en algunos derivados no simétricos reportados hasta el momento, así como en su aplicación en catálisis homogénea.

Así mismo, se detallan las características y propiedades de los fragmentos benzimidazol, benzotiazol, así como derivados de estos, además de sus diversas aplicaciones, ya sea como especies orgánicas o como ligantes en compuestos de coordinación.

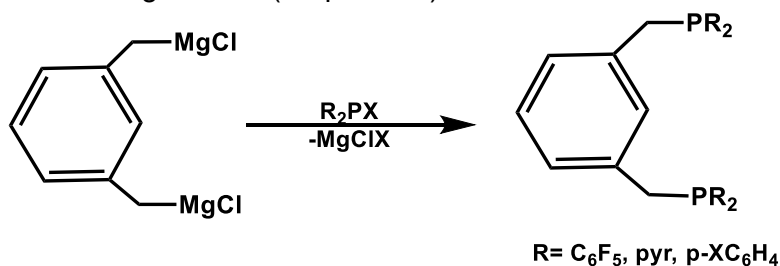
2.1 Compuestos tipo pinza POCOP: Una ruta de optimización a los compuestos PCP

Entre los sistemas más empleados en la química de los compuestos tipo pinza, se encuentran los llamados compuestos PCP, en donde los átomos donadores corresponden al fósforo de grupos fosfina. Los primeros ejemplos de compuestos PCP, reportados por Shaw en 1976, son obtenidos a partir de una reacción S_N2 entre el dibromuro de alquilo correspondiente y fosfinas del tipo R_2PH , con la eliminación de HBr . De manera análoga, se reporta la síntesis de los derivados bencílicos (Esquema 6), mediante la sustitución directa con R_2P^- ($R = Me, Et, i-Pr, t-Bu, Ph, Cy, etc$)²⁸.



Esquema 6. Síntesis general de ligantes PCP

Dicha ruta sintética se favorece únicamente cuando los grupos fosfina poseen sustituyentes lo suficientemente ricos en electrones para llevar a cabo la reacción de sustitución, por lo que, para la obtención de especies con grupos π -aceptores, Milstein y van Koten²⁹ proponen en 2005, el uso de precursores de tipo Grignard, lo cual permitió el uso de fosfinas del tipo R_2PX para la inclusión de una variedad de sustituyentes PR_2 , partiendo de fosfinas de mayor disponibilidad como son los derivados halogenados. (Esquema 7)



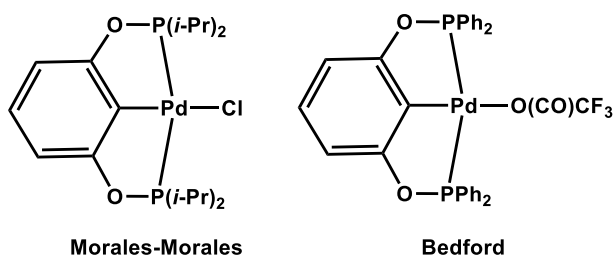
Esquema 7. Síntesis alternativa de ligantes PCP con grupos π -aceptores

²⁸ a) Kozhanov, K.; Bubnov, M. P.; Cherkasov, V. K.; Vavilina, N. N.; Efremova L.Y. Artyushin O. I.; Odinets, I. L.; Abakumov, G. A. *Dalton Trans* **2008**, 2849. b) Krog-Jespersen, K.; Czerw, M.; Zhu, K.; Singh, B.; Kanzelberger, M.; Darji, N.; Achord, P. D.; Renkema K. B.; Goldman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10797. c) Ashkenazi, N.; Vigalok, A.; Partithian, S.; Ben-David, Y.; Shimon, L.; Martin, J. M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8797.

²⁹ Kossoy, E.; Iron M. A.; Rytchinski, B.; Ben-David, Y.; Shimon L.; Konstantinovski, L.; Martin, J.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2319. b) Chase, P.; Gagliardo, M.; Lutz, M.; Speck, A.; van Klink, G.; van Koten, G. *Organometallics* **2005**, 24, 2016.

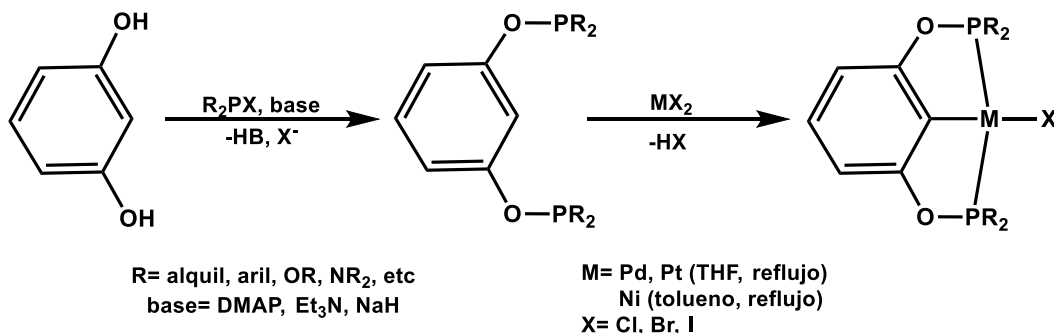
A partir de la síntesis del precursor $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PCl}_2)_2$, Roddick³⁰ propuso la obtención de especies con aún mayor carácter π -aceptor, incluyendo sustituyentes fluorados e incluso grupos fosfito, ampliando así, la variedad de complejos PCP con ligantes electrodeficientes. En todos los casos, la activación del enlace C-H para la formación del metalacido, se lleva a cabo bajo condiciones térmicas, observando únicamente el aducto de coordinación cuando las condiciones de reacción son moderadas.

En el 2000, Morales-Morales y Bedford reportan, de manera independiente, la obtención de los primeros complejos de Pd(II) con ligantes pinza fosfito (POCOP).³¹ La ruta sintética propuesta resultó por demás atractiva, debido a la facilidad con la que pueden sintetizarse dichos compuestos, partiendo del resorcinol como esqueleto principal. El uso del resorcinol provee una gran versatilidad a esta ruta, dada la amplia disponibilidad de dicha especie, así como de algunos de sus derivados. (Esquema 8)



Esquema 8. Primeros compuestos tipo pinza POCOP sintetizados

Con el paso del tiempo, varios reportes han sugerido algunas modificaciones en la síntesis de estos ligantes para su optimización, mencionando, por ejemplo, el uso de bases orgánicas (DMAP o Et_3N) cuando los sustituyentes R en los grupos $-\text{OPR}_2$ son aromáticos, obteniendo rendimientos mayores al 80%,³² mientras que en el caso de sustituyentes alifáticos (R= *i*-Pr, *t*-Bu, etc.) se obtiene un mayor rendimiento cuando se emplea NaH. Como se mencionó anteriormente, la activación C-H para la ciclometalación del ligante requiere de condiciones térmicas, por lo que en el caso de compuestos de Pd(II) y Pt(II), generalmente se emplea THF a temperatura de reflujo. Por otra parte, Morales-Morales³³ reporta en 2006, la obtención del primer compuesto pinza POCOP de Ni(II), a partir de la reacción del $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OP}(\text{Ph})_2)_2$ con NiCl_2 bajo condiciones de reflujo de tolueno (Esquema 9).



Esquema 9. Síntesis general de compuestos pinza tipo POCOP

³⁰ Adams, J.; Lau, A.; Arulsamy, N.; Roddick, D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11328.

³¹ Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R.; Jensen, C. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 958.

³² a) Salah, A.; Zargarian, D. *Dalton Trans* **2011**, 40, 8977. b) Bedford, R. B.; Draper, S. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745.

³³ Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059.

En todos los casos, la solubilidad del precursor metálico en dichos disolventes influye en el rendimiento, por lo que es común la preparación previa de precursores metálicos de mayor solubilidad que las sales del tipo MX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), aunque Zargarian³⁴ reporta en 2013, algunos compuestos POCOP de níquel, utilizando el metal en su forma elemental, obteniendo rendimientos mayores al 93%.

2.2 Modulación estérica y electrónica de los ligantes POCOP

Partiendo del modo de coordinación tridentado y el arreglo meridional que presentan los ligantes tipo pinza, se observa (Figura 1.a) que ocupan más de la mitad del volumen ecuatorial alrededor del metal, en donde los sustituyentes R se sitúan de forma *cis* al enlace M-C(arilo), tanto en el plano del anillo central como arriba de este, dejando disponible el espacio *trans* que da acceso al centro metálico, importante en los procesos catalíticos.

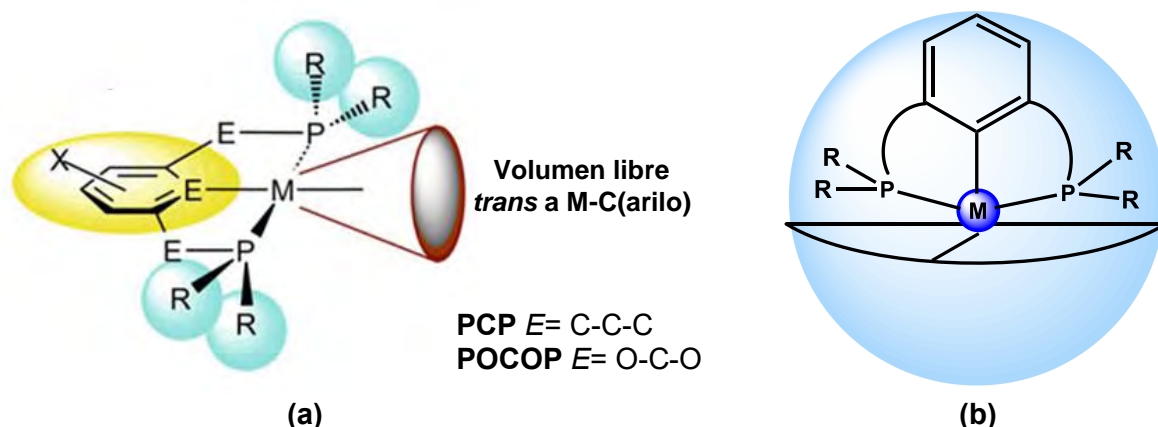


Figura 1. a) Influencia estérica no simétrica de los ligantes PCP. b) Volumen ocupado en la esfera de coordinación.

Está claro que el arreglo, así como la robustez de los ligantes pinza ejercen una gran influencia en el ambiente estérico, similar al que presentan los ligantes N-heterocíclicos, de los cuales se han establecido estudios que calculan el porcentaje del volumen que ocupa el ligante en la esfera de coordinación³⁵ (Figura 1.b).

En este contexto, en la tabla 1 se presentan los porcentajes de volumen cubierto ($\%V_{\text{lig}}$) por algunos ligantes tipo PCP y POCOP. Aunque es de esperarse que la naturaleza del metal, así como de los demás ligandos coordinados influya en el $\%V_{\text{lig}}$, se observan tendencias como son, valores similares en diferentes sistemas con los mismos grupos PR_2 , concordancia entre la influencia estérica y el ángulo de cono de Tolman³⁶ para sistemas tetracoordinados, así como porcentajes mayores para ligantes POCOP en comparación a los de tipo PCP.³⁷

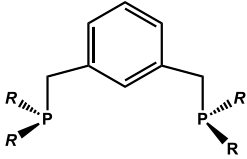
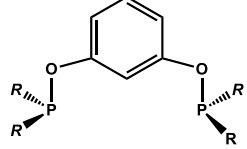
³⁴ Vabre, B.; Lindeperg, F.; Zargarian, D. *Green Chem.* **2013**, 15, 3188.

³⁵ Clavier, H.; Nolan, S.; *Chem Commun* **2010**, 46, 841. b) Albert, P.; Biagio, C.; Andrea, C.; Simona, G.; Francesco, R.; Vittorio, S.; Luigi, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759.

³⁶ Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

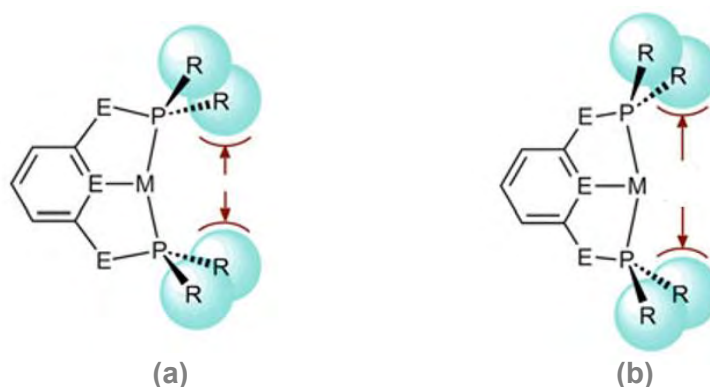
³⁷ Datos de la tabla 1 tomados de Roddick, D. M. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, 40, 59-67.

Tabla 1. Propiedades estéricas de algunos ligantes pinza PCP y POCOP

Ligante	R	ML _n	%Vol _{lig}
	<i>i</i> -Pr	PtCl	66.3
	<i>t</i> -Bu	PdCl	77.1
	Ph	PdCl	61.8
	Cy	a) PdCl b) NiBr	a) 66.2 b) 75.0
	Pyr	Rh(PPh ₃) ₄	64.7
	<i>i</i> -Pr	PdCl	64.6
	<i>t</i> -Bu	Ir(CO)	69.3
	Et	PdI	60.7
	Cy	PdI	63.1

Los porcentajes antes mencionados representan un valor estimado para observar la influencia estérica del ligante en función de los sustituyentes de las fosfinas o fosfinitos. El control estérico del espacio *trans* al enlace M-C(arilo), depende principalmente de la naturaleza del centro metálico y su capacidad para contraer o expandir los enlaces metal-fósforo.

Lo anterior puede explicarse claramente con el sistema (^{Cy}PCP)NiBr, donde se observa un %V_{lig} considerablemente mayor (75.0), con respecto al análogo (^{Cy}PCP)PdCl (66.2). Debido a que el centro metálico es de menor tamaño, el enlace M-C(arilo) se acorta, provocando una “contracción” de los enlaces Ni-P³⁸ y, por ende, la disminución del espacio *trans* disponible (figura 2.a), lo cual puede ser un factor importante en la actividad catalítica de los compuestos de níquel, que generalmente es menor con respecto a los derivados de paladio. En el caso de los ligantes POCOP, los enlaces C(arilo)-O y O-P, al ser más cortos en comparación a los enlaces C(arilo)-C_{sp3} y C_{sp3}-P en los ligantes PCP, genera un efecto de “distensión” (figura 2.b), aumentando así el espacio *trans* disponible. La liberación de cierta rigidez en el ligante, representa una contribución más a la estabilidad que presentan los sistemas POCOP.

Figura 2. Efecto de *contracción* (a) y *distensión* (b) de la cavidad *trans*.

Para determinar la influencia electrónica de estos ligantes, han sido reportados estudios comparativos de la $\nu(\text{CO})$ de sistemas ^RPCP y ^RPOCOP isoestructurales con variaciones en los sustituyentes R. Comparaciones directas entre compuestos del tipo (^RPCP)M(CO) y (^RPOCOP)M(CO) (M= Rh, Ir; R= *i*-Pr, *t*-Bu) muestran un $\Delta\nu(\text{CO})$ de 21-26 cm⁻¹ lo que sugiere

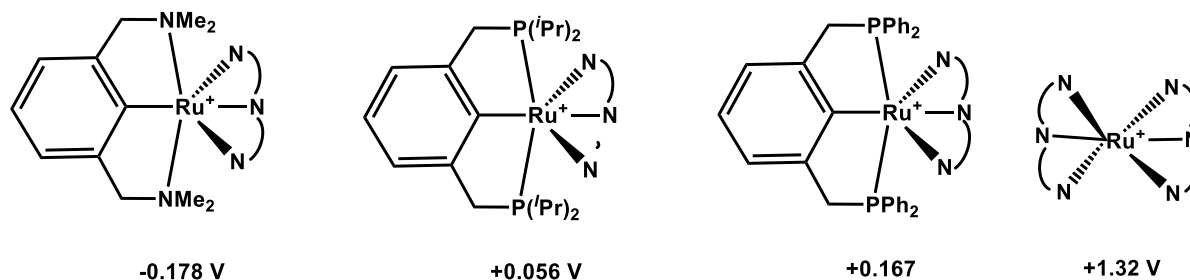
³⁸ a) Kennedy, A.; Cross, R.; Muir, K. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 231, 195. b) Cross, R.; Kennedy, A.; Muir, K. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 227.

que la influencia electrodonadora de ambos grupos es similar. En lo que se refiere a la influencia de los sustituyentes R, se observa una tendencia acorde a su capacidad electrodonadora, con base al parámetro de Hammett³⁹ (σ_m), donde los sustituyentes alifáticos (R= *i*-Pr, *t*-Bu, Cy, etc.), como es de esperarse, tienen un mayor aporte electrodonador al sistema con respecto a los sustituyentes con capacidad π -aceptora (R= Ph, OPh, CF₃). También se observa que la sustitución en la posición *para* del anillo central, ya sea con grupos electrodonadores (-OMe) o con características electroattractoras (-C₆F₅) no influye de forma significativa en el ambiente electrónico del ligante, teniendo un $\Delta\nu(\text{CO})$ de 8 cm⁻¹ entre ambas especies. En la tabla 2, se presentan algunos datos de compuestos pinza-carbonilo que confirman estas tendencias.

Tabla 2. Datos de $\nu(\text{CO})$ en sistemas pinza carbonilos

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	Referencia
(^{<i>t</i>} BuPCP)Pd(CO) ⁺	2078	40
(^{<i>i</i>} PrPOCOP)Pd(CO) ⁺	2141	41
(^{<i>t</i>} BuPCP)Pt(CO) ⁺	2074	42
(^{<i>i</i>} PrPCP)Pt(CO) ⁺	2080	42
(^{<i>t</i>} BuPCP)Ir(CO) ⁺	1925	43
(^{<i>t</i>} BuPOCOP)Ir(CO) ⁺	1949	44
(MeO- ^{<i>t</i>} BuPOCOP)Ir(CO) ⁺	1947	44
(C ₆ F ₅ - ^{<i>t</i>} BuPOCOP)Ir(CO) ⁺	1955	44

Estudios electroquímicos de diversos sistemas han sido también de gran aporte para conocer los efectos electrónicos de los ligantes pinza.⁴⁵ En 2004, Van Koten⁴⁶ comparó los potenciales de oxidación Ru(II)/Ru(III) de los sistemas (^{Me}NCN)Ru(tpy)⁺ (-0.178 V), (^{*i*}PrPCP)Ru(tpy)⁺ (+0.056 V), (^{Ph}PCP)Ru(tpy)⁺ (+0.167 V) y Ru(tpy)₂⁺ (+1.32 V) (tpy= terpirindina), donde la diferencia de 111 mV entre los grupos PCP se atribuye una vez más a la capacidad electrodonadora de los sustituyentes *i*-Pr con respecto a los sustituyentes aromáticos, observando también una destacada capacidad donadora por parte del ligante ^{Me}NCN, lo cual podría deberse a la afinidad de Ru(III) por bases de Lewis más duras. (Esquema 10)



Esquema 10. Comparación de los potenciales redox en sistemas de Ru(II)/Ru(III)

³⁹ a) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R.; *Chem Rev* **1991**, 9, 165. b) Perrin, L.; Crabtree, R. *Inorg Chem* **2001**, 40, 5806.

⁴⁰ Gerber, R.; Fox, T.; Frech, C. *Chem Eur J* **2010**, 16, 6771.

⁴¹ Bolliger, J.; Blacque, O.; Frech, C. *Angew Chem Int Ed* **2007**, 46, 6514.

⁴² Vuzman, D.; Poverenov, R.; Leitun, G.; Shimon, L.; Milstein, D. *Dalton Trans*, **2007**, 5692.

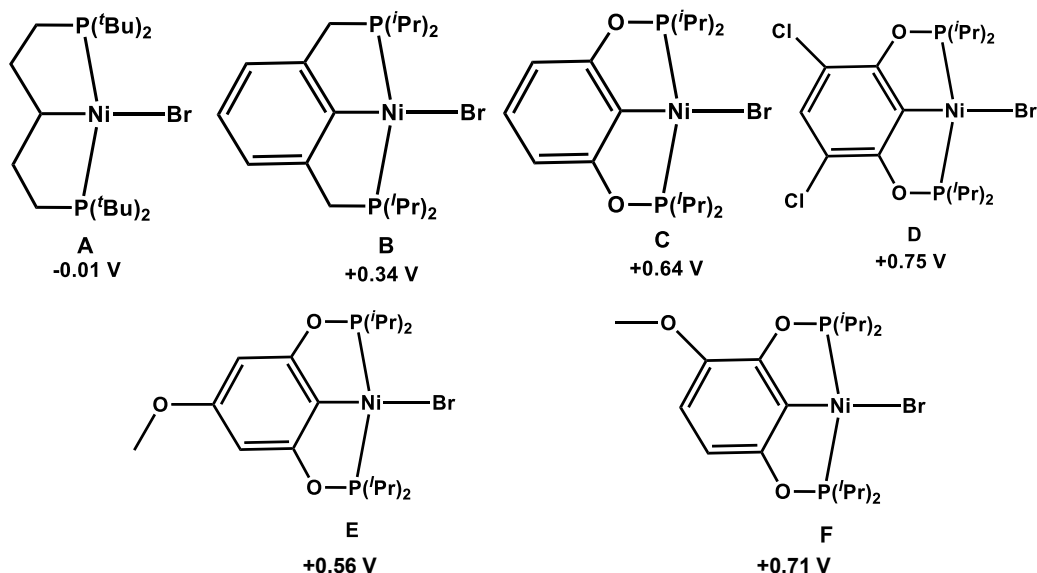
⁴³ Huang, Z.; Brookhart, M.; Goldman, A.; Kundu, S.; Ray, A.; Scott, S.; Vicente, B. *Adv Synth Catal* **2009**, 351, 188.

⁴⁴ Goettker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. *Organometallics* **2004**, 23, 1766.

⁴⁵ Steffey, B.; Miedaner, A.; Maciejewski-Farme, M.; Bernatis, P.; Dubois, D. *Organometallics* **1994**, 13, 4844.

⁴⁶ Gagliardo, M.; Dijkstra, H.; Coppo, P.; van Klink, G.; van Koten, G. *Organometallics* **2004**, 23, 5833.

Recientemente, Zargarian⁴⁷ realizó un interesante estudio comparativo del $E_{1/2}$ Ni(II)/Ni(III) entre los sistemas ilustrados en el esquema 11, donde la diferencia de 330 mV entre el sistema **A** y el sistema **B** es consistente con la mejor capacidad donadora del C_{sp^3} en relación al C_{sp^2} del anillo aromático central, aunque no se descarta alguna influencia electrónica de los sustituyentes en los átomos donadores. Por otra parte, la diferencia de 300 mV entre **B** y **C** es un ejemplo claro del efecto electroattractor que ejercen los ligantes POCOP en el centro metálico. En el caso del sistema **D**, se observa que la adición de dos sustituyentes Cl en posición meta, no afecta significativamente el potencial de oxidación. Finalmente, de los sistemas **E** y **F** se concluye que la sustitución en la posición 4 influye en mayor proporción con respecto a la posición 3, por lo que la oxidación se ve favorecida cuando el anillo se encuentra sustituido en la posición *para*.



Esquema 11. Comparación de potenciales redox en diferentes compuestos PCP y POCOP de níquel

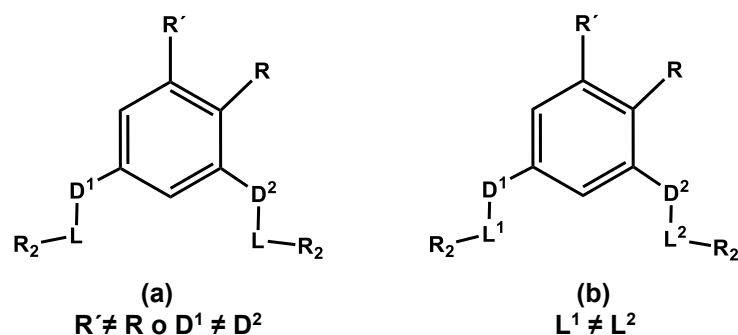
2.3 Ligantes pinza POCOP no simétricos

Generalmente, los ligantes tipo pinza poseen una alta simetría, teniendo un átomo central donador y dos grupos sustituyentes adyacentes que se coordinan al centro metálico, lo que genera una especie con grupo puntual C_{2v} .⁴⁸ Dicha simetría facilita la síntesis y caracterización de una variedad de compuestos con ambientes electrónicos y estéricos diferentes. Sin embargo, la versatilidad que presentan estos ligantes, ilustrada en el Esquema 4 (p. 5) permite diseñar y modificar a conveniencia su estructura general.

La generación de especies no simétricas se puede llevar a cabo a partir de la sustitución del anillo central, cambiando los grupos donadores o combinando ambas técnicas, lo que resulta en un sinnúmero de potenciales combinaciones que permiten modificar parámetros y propiedades tanto electrónicas como estéricas. Si un ligante posee grupos donadores considerablemente diferentes, puede dar lugar a que un ligante posea mayor labilidad, generando un sitio vacante de coordinación, útil en procesos catalíticos, manteniendo la estabilidad del ligante unido de forma bidentada. De esta manera, los ligantes no simétricos pueden ser clasificados en dos categorías: a) ligantes con átomos donadores simétricos con sustituciones en el anillo central, y b) ligantes con diferentes grupos donadores (Esquema 12).

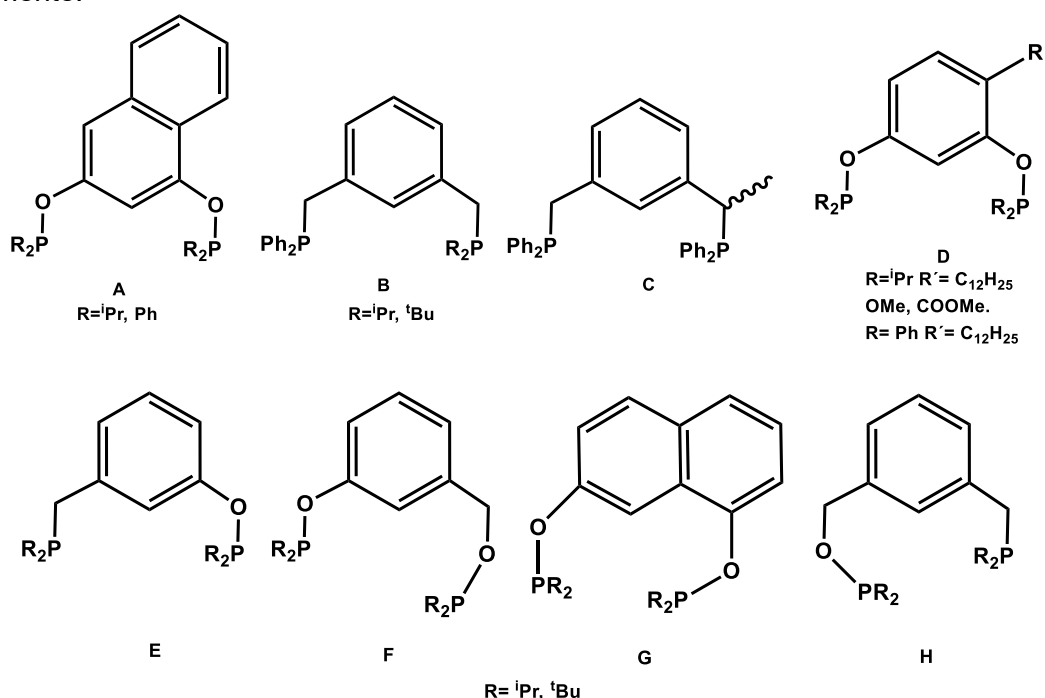
⁴⁷ a) Castonguay, A.; Beauchamp, A.; Zargarian, D.; *Organometallics*, **2008**, 27, 5723. b) Castonguay, A.; Spasyuk, D.; Madern, N.; Beauchamp, A.; Zargarian, D.; *Organometallics* **2009**, 28, 2134.

⁴⁸ Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans* **2015**, 44, 17432.



Esquema 12. Clasificación de ligantes pinza no simétricos

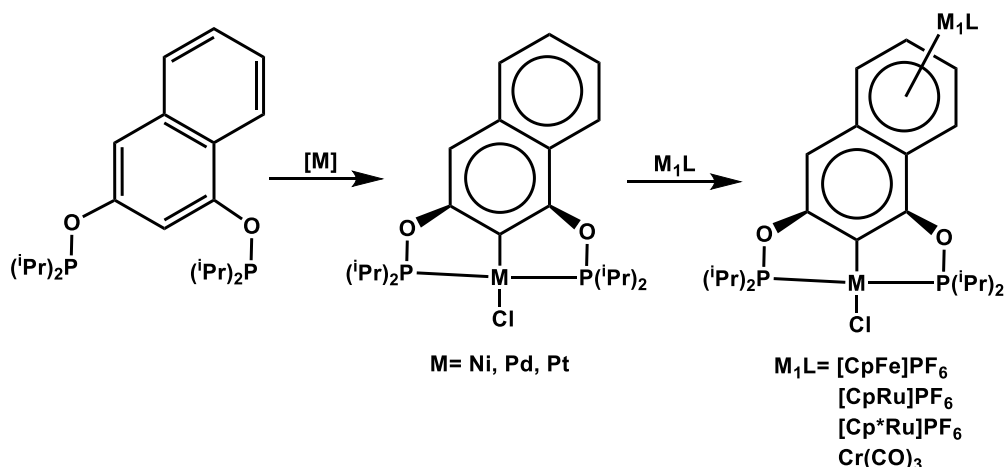
En el Esquema 13 se presentan varios ejemplos de ligantes no simétricos del tipo PCP y POCOP reportados hasta el momento, los cuales poseen algunas de las variaciones mencionadas anteriormente.



Esquema 13. Ejemplos de ligantes PCP no simétricos

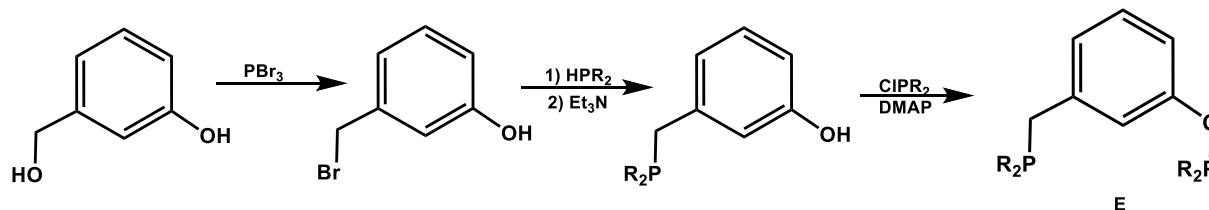
El ligante 13.a, reportado por Le Lagadec,⁴⁹ es sintetizado a partir del naftoresorcinol de manera análoga a los derivados del resorcinol, para la formación de compuestos POCOP con metales del grupo 10. Una vez formados los compuestos pinza, se lleva a cabo la adición de $[CpRu(NCMe)_3]^+$ o $[Cp^*Ru(NCMe)_3]^+$, la cual conduce a la formación regioselectiva de un compuesto bimetalico tipo sándwich en el anillo no sustituido (Esquema 14). De la misma manera, se han reportado los derivados análogos con Fe(III) y Cr(III), observando la influencia de los grupos sustituyentes R, dado que no se logra la formación de los compuestos tipo sandwich cuando $R = Ph$, probablemente debido a competitividad en la reactividad que presentan dichos grupos con respecto al naftoresorcinol.

⁴⁹ Espinosa-Jalapa, N.; Hernández-Ortega, S.; Le Goff, X.; Morales-Morales, D.; Djukic, J.; Le Lagadec, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 2661.



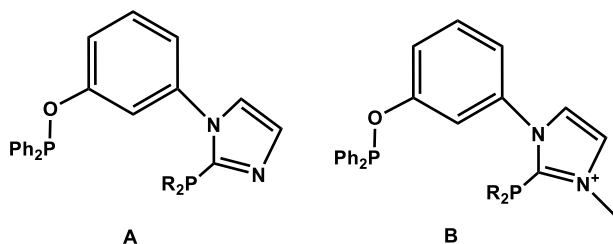
Esquema 14. Síntesis de compuestos POCOP tipo sándwich

Otro ejemplo interesante es el ligante 13.e, reportado por Eberhard,⁵⁰ el cual se trata de una combinación de tipo PCOP. La síntesis de dicho ligante resulta un tanto más complicada que la de un ligante simétrico, pero se puede resumir en tres pasos partiendo del alcohol 3-hidroxibencílico (Esquema 15). La modificación de los grupos donadores repercute claramente en la capacidad de controlar y determinar los parámetros estéricos y electrónicos del sistema.



Esquema 15. Ruta sintética de un ligante PCOP

También es común generar ligantes no simétricos variando los grupos espaciadores que unen los átomos donadores al anillo central, incorporando incluso especies heterocíclicas, como grupos imidazol e imidazolio⁵¹ (Esquema 16.a y 16.b). Dichos ligantes, al coordinarse al centro metálico, forman anillos de 5 y 6 miembros, respectivamente. Esta diferencia en el tamaño del metalociclo formado, sin duda repercute en la tensión y ambiente estérico, lo que podría influir en las propiedades de disociación de la fosfina. De acuerdo a lo anterior, las posibilidades para diseñar nuevas especies no simétricas de ligantes PCP, POCOP y mixtos son extensas, dadas sus diversas vías de modificación, quedando aún algunos factores por explorar de manera más profunda, como la potencial quiralidad que pueden presentar estos ligantes.



Esquema 16. Ligantes PCP no simétricos con espaciadores heterocíclicos

⁵⁰ Eberhard, M.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y.; Jensen, C. J. *Organomet. Chem.* **2003**, 687, 185.

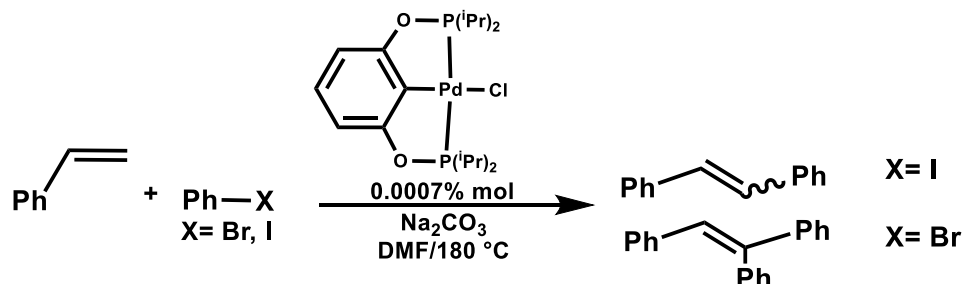
⁵¹ Vabre, B.; Canac, Y.; Duhayon, C.; Chauvin, R.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10446.

2.4 Aplicaciones catalíticas de compuestos pinza POCOP con metales del grupo 10

2.4.1 Reacciones de acoplamiento cruzado

Una de las principales aplicaciones catalíticas de los compuestos tipo pinza se da en las reacciones de acoplamiento cruzado.⁵² Dichas reacciones, en el caso del acoplamiento C-C, dan origen a especies dibencílicas, las cuales son importantes intermediarios en la síntesis de fármacos, polímeros, agroquímicos y colorantes.⁵³

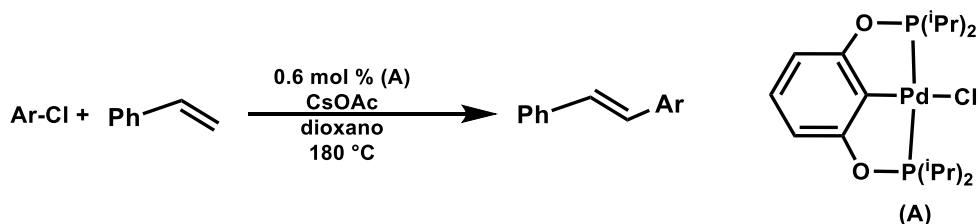
Los primeros compuestos POCOP, reportados por Jensen,⁵⁴ demostraron una destacada actividad catalítica en la reacción de acoplamiento Mizoroki-Heck con grados de conversión (TON) superiores a 1.4×10^5 . (Esquema 17)



Esquema 17. Reacción de Mizoroki-Heck catalizada por compuestos POCOP de Pd(II)

La reacción de acoplamiento entre el yodobenceno y estireno tiene como producto mayoritario el *E*-estilbena en una relación con el isómero *Z* de 7:1. Cuando se utiliza el bromobenceno como sustrato, la reacción continúa hasta obtener trifeniletileno como producto final. Este método también es utilizado para la reacción de acoplamiento regioselectivo de otras olefinas, tales como metil acrilato, *n*-butil acrilato y α -metilestireno.

Los rendimientos y el grado de conversión obtenidos por parte de dicho compuesto, resultan comparables con respecto a derivados análogos de tipo PCP reportados por Milstein,⁵⁵ sin embargo, al emplear cloruros de arilo (Esquema 18), los ligantes POCOP muestran una actividad importante, a diferencia de los compuestos PCP que son prácticamente inactivos bajo las mismas condiciones.⁵⁶ Dicha actividad se atribuye a la eliminación de HCl por parte de un intermediario electrodeficiente de Pd(IV), el cual puede ser el paso determinante en la reacción de acoplamiento. En el Esquema 19.a se presenta el mecanismo de reacción propuesto.



Esquema 18. Reacción de acoplamiento a partir de cloruros de arilo

⁵² a) Hu, X.; *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1867. b) Adhikary, A.; Guan, H.; Pincer and Pincer Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis; Szabó, K. J.; Wendt, O.; Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2014**, 117-147.

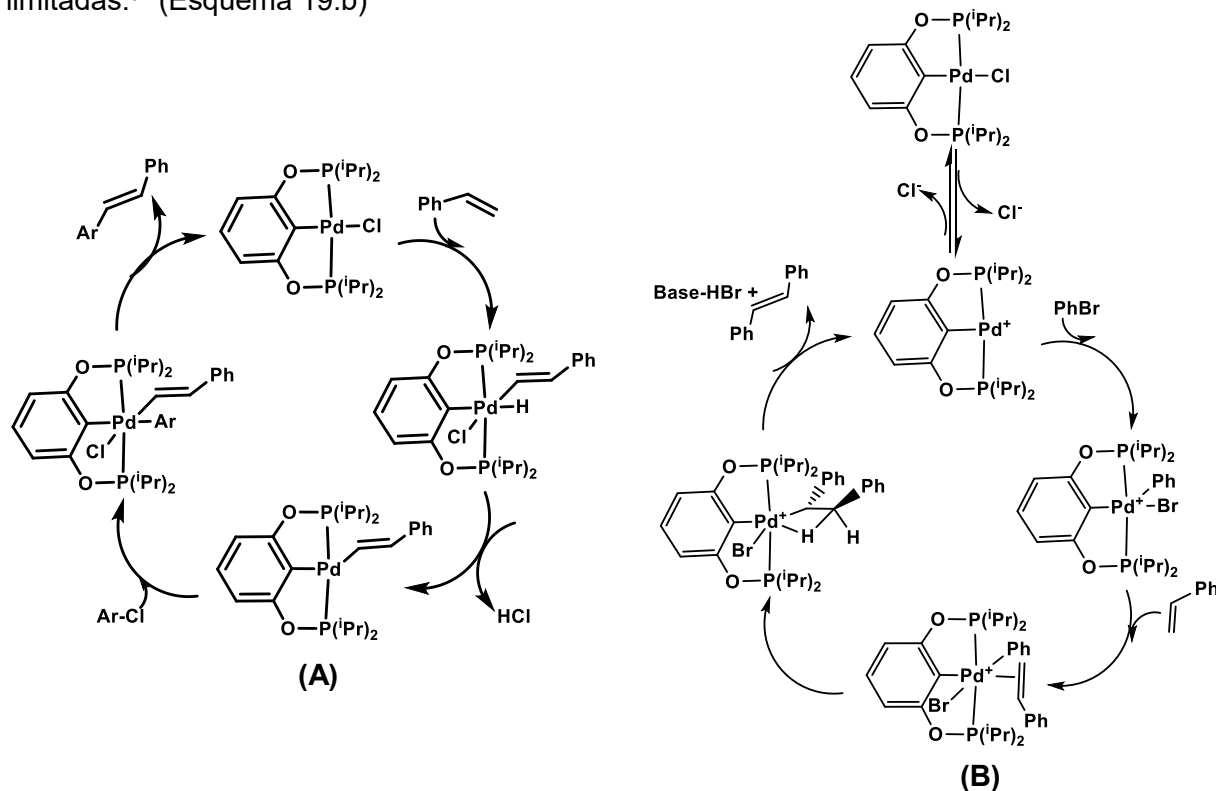
⁵³ Sinclair, D. A. *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2006**, 5, 493.

⁵⁴ Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R.; Jensen, C. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 958-963.

⁵⁵ Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687.

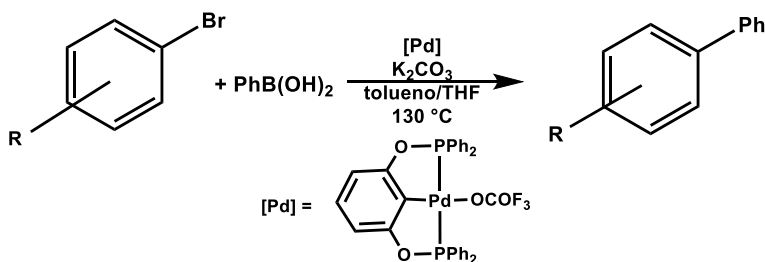
⁵⁶ Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, R.; Jensen, C. *Chem Commun* **2000**, 1619.

Por otra parte, estudios teóricos proponen un mecanismo de reacción energéticamente más favorecido para la reacción entre el bromobenceno y estireno. En disolventes polares como DMF, la disociación de Cl⁻ en el compuesto pinza da paso a un intermediario catiónico que reacciona con el bromobenceno para la formación de especies de Pd(IV), en donde se produce una inserción migratoria del estireno seguida por una eliminación del hidruro-β, liberando el producto de acoplamiento. A pesar de ser viables los ciclos catalíticos que involucren especies de Pd(II)/Pd(IV), las evidencias experimentales para especies de Pd(IV) en sistemas POCOP son limitadas.⁵⁷ (Esquema 19.b)



Esquema 19. A) Mecanismo de reacción propuesto para acoplamientos Mizoroki-Heck B) Mecanismo alternativo basado en cálculos teóricos (DFT)

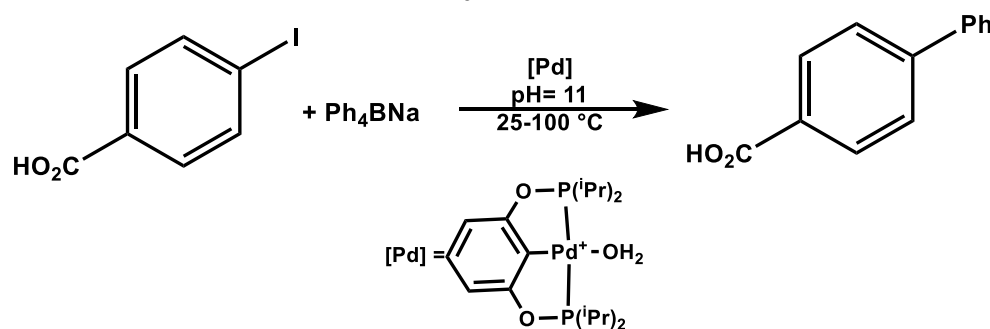
Otra de las reacciones de acoplamiento en la que han sido empleados con frecuencia los compuestos POCOP es la del tipo Suzuki-Miyaura (Esquema 20), la cual consiste en la reacción de bromobencenos o clorobencenos activados, como el 4-cloronitrobenzono, con ácidos fenilborónicos, en presencia de una base. El mecanismo de dicho acoplamiento es análogo al de la reacción de Heck, empleando una concentración de catalizador de un orden del 1×10^{-4} % mol.



Esquema 20. Reacción general del acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura

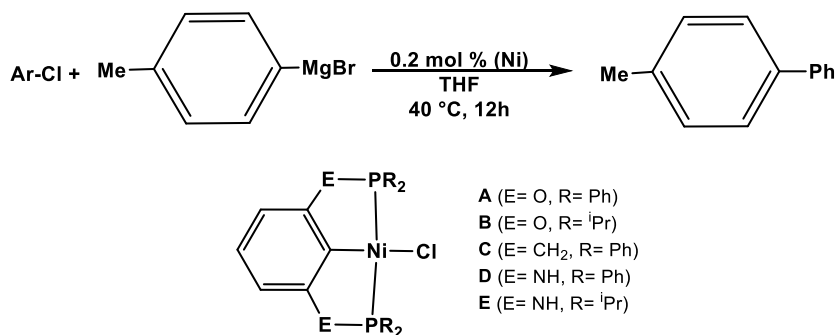
⁵⁷ Adhikary, A.; Schwartz, J. R.; Meadows, L. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 71.

El acoplamiento Suzuki-Miyaura tiene la ventaja de poder llevarse a cabo en medio acuoso,⁵⁸ empleando sustratos y catalizadores solubles. Tal es el caso de la reacción con ácido 4-yodobenzoico, obteniendo TON's superiores al 1.23×10^5 con una concentración de catalizador del 2.0×10^{-4} % mol (Esquema 21). El mecanismo de esta reacción no resulta del todo claro, pero la estabilidad que presenta dicho catalizador es remarcable, confirmando la homogeneidad del proceso catalítico mediante la prueba de la gota de mercurio. El valor de pH es determinante en el éxito de la reacción, observando una mayor actividad catalítica a valores cercanos a pH=11. Sin embargo, a valores más altos la actividad disminuye, incluso llegando a ser nula, lo que se atribuye a la estabilidad del enlace Pd-OH bajo estas condiciones.



Esquema 21. Acoplamiento Suzuki-Miyaura en agua

En el caso de los compuestos POCOP de Ni(II), se han reportado también comparaciones de su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento del tipo Kumada (Esquema 22), con respecto a los derivados análogos PCP y PNCNP, observando rendimientos mayores al 95% para los sistemas **B** y **D**, en donde resulta interesante la influencia de los sustituyentes *R* en dicho rendimiento, dado que los sistemas POCOP con sustituyentes isopropilo se muestran más activos, de manera opuesta a los ligantes PNCNP, los cuales adquieren mayor actividad con sustituyentes fenilo.



Esquema 22. Acoplamiento tipo Kumada catalizada por compuestos de níquel (II)

Sin embargo, el efecto de los sustituyentes *R* en la actividad catalítica varía de acuerdo al sistema. Huang⁵⁹ reporta una interesante reacción de homoacoplamiento catalizada por derivados POCOP de níquel, empleando zinc como agente reductor, en donde obtiene rendimientos cuantitativos partiendo del bromobenceno o yodobenceno, y rendimientos cercanos al 75% cuando el sustrato es el clorobenceno.

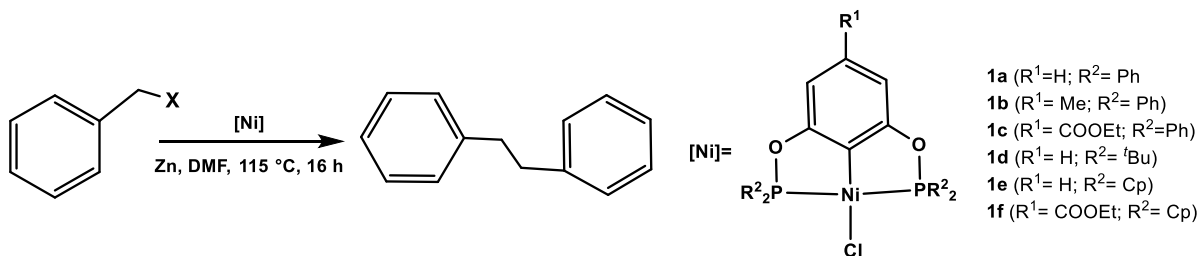
En dichos sistemas, el derivado más activo posee sustituyentes fenilo, mientras que con grupos más electrodonadores, como *ter*-butilos, los rendimientos disminuyen considerablemente, como

⁵⁸ Ogo, S.; Takebe, Y.; Uehara, K.; Yamazaki, T.; Nakai, H.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. *Organometallics* **2006**, 25, 331.

⁵⁹ Chen, T.; Yang, L.; Li, L.; Huang, K. *Tetrahedron* **2012**, 68, 6152.

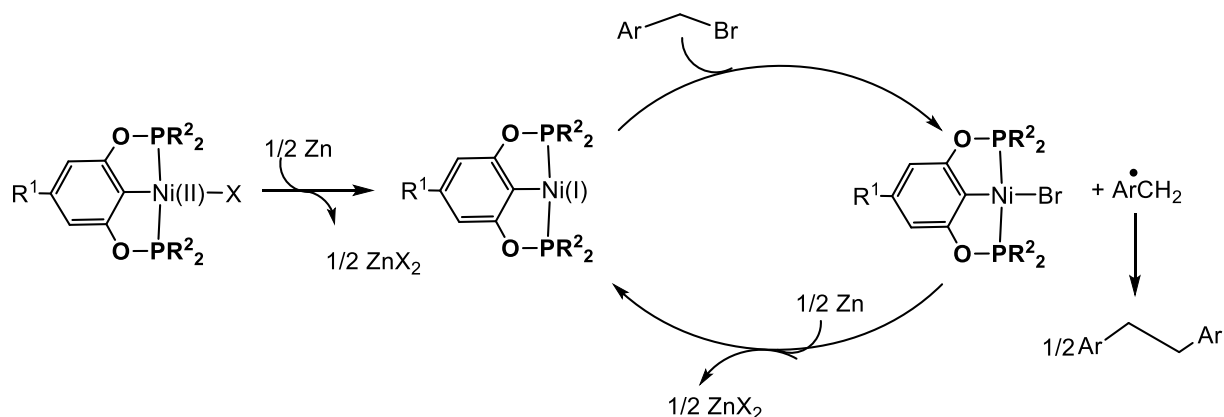
se observa en la tabla 3. Dichos resultados también muestran que los sustituyentes en posición *para* del anillo central, ya sean electrodonadores o electroattractores, no influyen significativamente en la actividad catalítica.

Tabla 3. Reacción de homoacoplamiento utilizando compuestos POCOP de Ni(II)



Entrada	X	[Ni]	Rendimiento (%)
1	Br	1a	99
2	Cl	1a	75
3	I	1a	98
4	Br	1b	98
5	Br	1c	95
6	Br	1d	75
7	Br	1e	81
8	Br	1f	79

El mecanismo de reacción propuesto (Esquema 23), inicia con la reducción de Ni(II) a Ni(I) por parte del zinc, para la posterior activación C-Br en el haluro de arilo, formando un intermediario de Ni(II), así como un radical bencilo, el cual dimeriza para obtener el producto de acoplamiento.

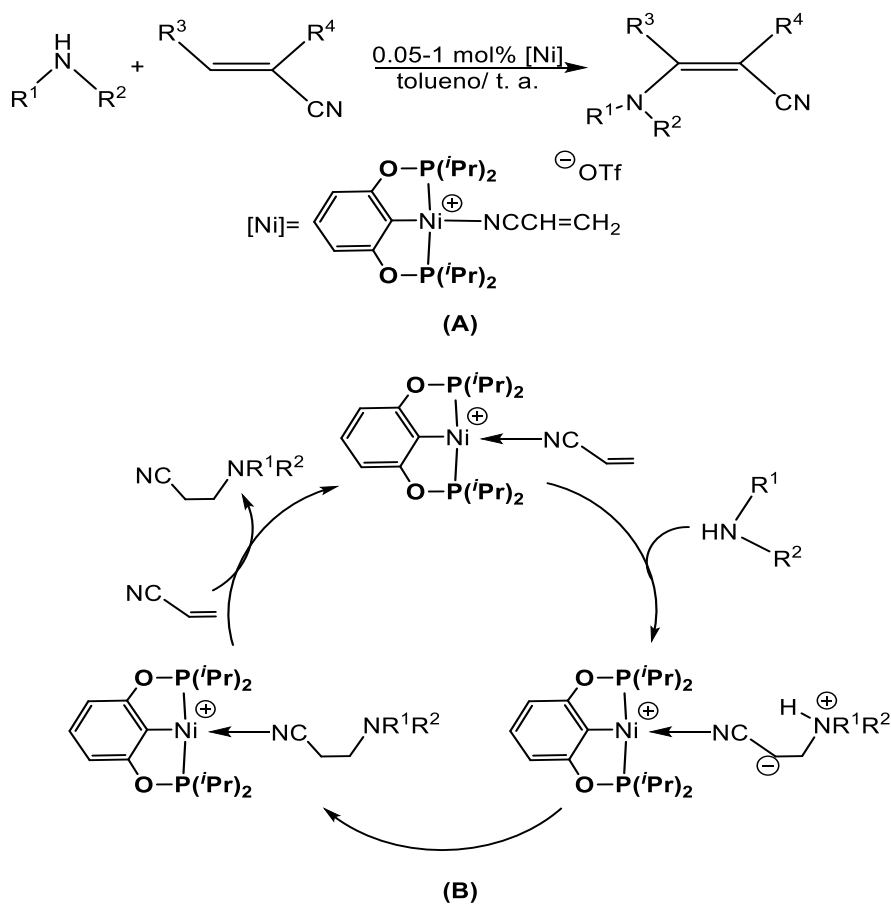


Esquema 23. Mecanismo propuesto del homoacoplamiento

2.4.2 Reacciones de adición tipo Michael

Los compuestos POCOP de níquel y paladio también han sido utilizados con éxito en reacciones del tipo Michael, específicamente cuando se trata de derivados catiónicos, los cuales poseen una débil retrodonación metal-ligante, dicha electrodeficiencia aumenta su capacidad para activar moléculas pequeñas (CO, N₂, H₂, etc) catalizando posteriormente la reacción de adición de un nucleófilo a dichas especies.

En este contexto, Zargarián⁶⁰ reportó la reacción de adición de aminas y anilinas en acrilonitrilos y sus derivados (esquema 24.a). La actividad catalítica demostrada por el compuesto POCOP utilizado, se atribuye a la coordinación vía nitrógeno del acrilonitrilo, lo que incrementa la electrofilicidad del enlace C=C, favoreciendo la adición nucleofílica. El mecanismo de reacción propuesto continúa con una transferencia de protón, liberando el producto con el intercambio de otra molécula de acrilonitrilo. (Esquema 24.b)

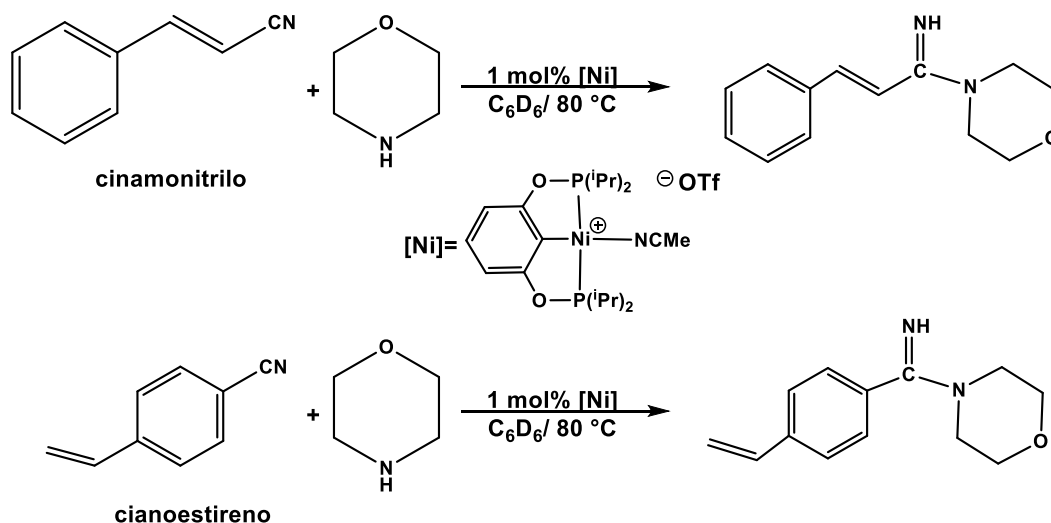


**Esquema 24. A) Adición tipo Michael catalizada por compuestos POCOP
B) Mecanismo de reacción propuesto**

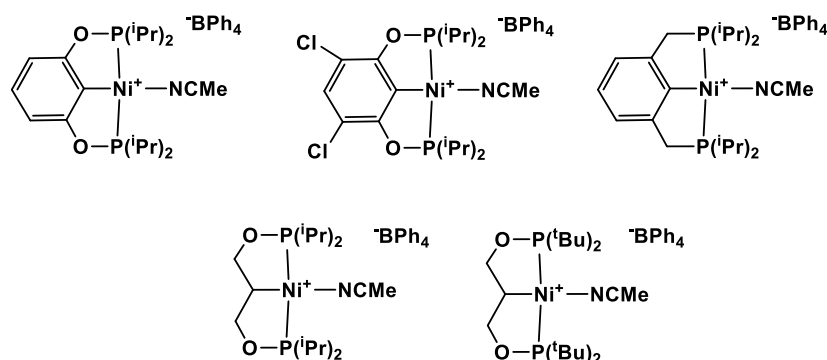
La reacción entre la morfolina y el triple enlace C-N del cinamonitrilo y cianoestireno, es un ejemplo de la selectividad que presentan los compuestos POCOP en este tipo de reacciones, a pesar de que los rendimientos observados para la formación de un producto amidina son discretos, dan evidencia de la quimioselectividad del mecanismo propuesto en el Esquema 24.a, aunque no se descarta un mecanismo alternativo donde la coordinación al centro metálico sea a través del enlace C=C, lo que sugiere que la adición de la morfolina se dé en dicho enlace (Esquema 25). Finalmente, los compuestos de níquel que se presentan en el esquema 26, también han sido estudiados específicamente en la reacción entre el acrilonitrilo y PhNH₂, observando que los sistemas POCOP muestran una mayor actividad que el derivado PCP, donde una vez más el derivado con grupos *ter*-butilo resulta el menos efectivo.⁶¹

⁶⁰ Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, 26, 4321.

⁶¹ Castonguay, A.; Spasyuk, D.; Madern, N.; Beauchamp, A.; Zargarian, D. *Organometallics* **2009**, 28, 2134.



Esquema 25. Adición nucleofílica de morfolina en cinamonitrilo y cianoestireno.



Esquema 26. Derivados PCP y POCOP catalizadores de reacciones tipo Michael

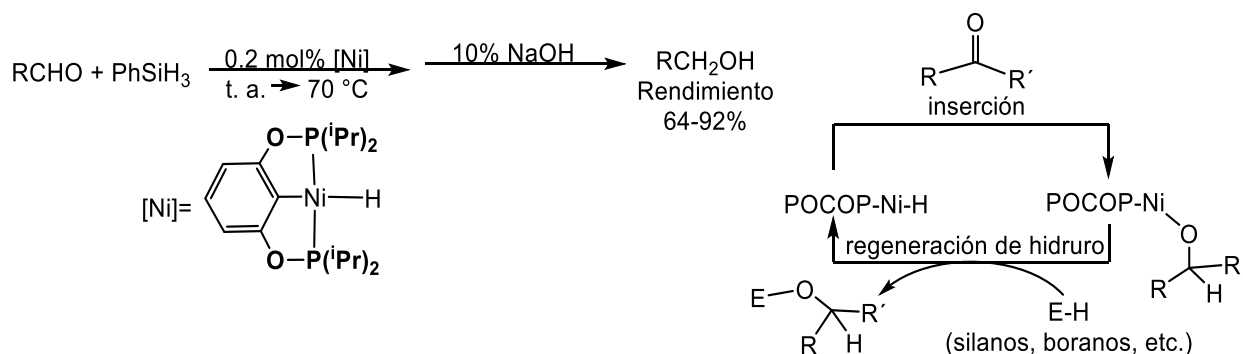
2.4.3 Reducción de compuestos carbonílicos

La reducción de compuestos carbonílicos como aldehídos, cetonas y ésteres es un proceso de gran importancia en la síntesis orgánica para la obtención de diversas especies de interés. Dicho proceso generalmente es catalizado por metales como rutenio, renio, osmio o iridio, por lo que el diseño de sistemas con metales de la primera serie de transición, de mayor disponibilidad, resulta por demás atractivo.

De esta manera, Guan⁶² reportó la reacción donde aldehídos con diversos grupos funcionales (OMe, NMe₂, Cl, NO₂, CN, py, etc) son catalíticamente reducidos a los alcoholes respectivos mediante la reacción con PhSiH₃, seguida de una hidrólisis básica de los éteres de sililo formados. Dicha reacción de hidrosililación es catalizada por compuestos POCOP de níquel, los cuales poseen como ligante *trans* un hidruro que promueve la inserción del enlace C=O, formando un intermediario con enlace metal-oxígeno que es capaz de reaccionar con el silano, regenerando así el sistema monohidruro (Esquema 27). Adicionalmente, Guan también ha reportado la actividad de los sistemas POCOP-hidruro de níquel en la reducción catalítica de CO₂ para su conversión a derivados del metanol, empleando el catecolborano (HBcat) como fuente principal de hidrógeno.⁶³

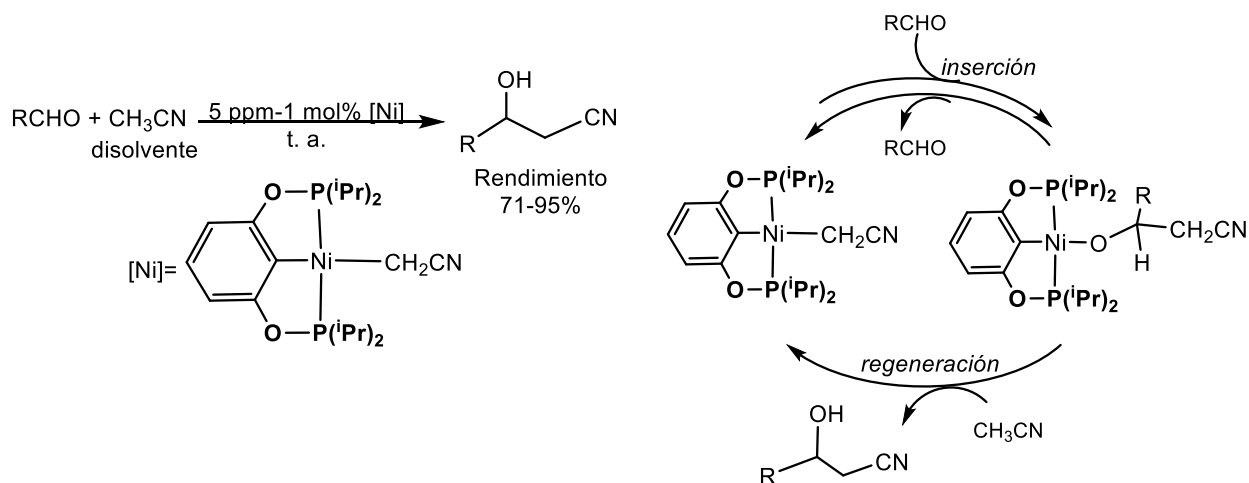
⁶² Chakraborty, S.; Bhattacharya, P.; Di, Huiguang, D.; Guan, H. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1995.

⁶³ Chakraborty, S.; Patel, Y.; Krause, J.; Guan, H. *Polyhedron* **2012**, 32, 30.



Esquema 27. Reducción catalítica de compuestos carbonilo por sistemas POCOP-Ni-H

La influencia *trans* de los ligantes POCOP una vez más se ve reflejada en la reacción de cianometilación de aldehídos⁶⁴ catalizada igualmente por compuestos de Ni(II), donde se lleva a cabo una inserción en el enlace Ni-C del fragmento -CH₂CN, para generar el respectivo alcóxido, que es capaz de desprotonar el acetonitrilo, regenerando así el catalizador, como se muestra en el Esquema 28.



Esquema 28. Cianometilación de aldehídos

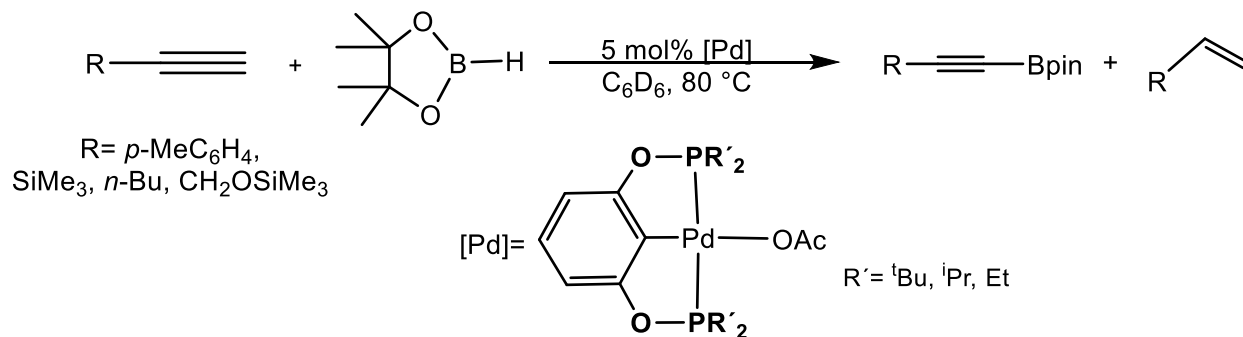
2.4.4 Borilación deshidrogenativa

Algunos compuestos POCOP de Pd(II) han sido aplicados en reacciones de borilación en alquinos terminales para la obtención de alquiniilboronatos.⁶⁵ La actividad catalítica en este tipo de reacción es más eficiente en aquellos sistemas con sustituyentes R más pequeños (Et > ⁱPr > ^tBu), observando también una actividad mayor con respecto a los derivados PCP, lo que se atribuye a la capacidad electroattractora que poseen los ligantes POCOP, así mismo, los compuestos análogos de níquel y platino, demostraron ser poco activos.

Si bien los compuestos de paladio resultan ser buenos catalizadores en este tipo de reacción, el rendimiento no es cuantitativo, dada la obtención de olefinas terminales como producto secundario, debido a la generación de H₂ y la descomposición gradual del compuesto pinza, además de que al aumentar la concentración de alquiniilboronatos, entran en competencia con los alquinos iniciales en la reacción de inserción al enlace Pd-H, perdiendo actividad catalítica.

⁶⁴ Chakraborty, S.; Zhang, J.; Patel, Y.; Krause, J.; Guan, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7523.

⁶⁵ Pell, C.; Ozerov, O.; *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 720



Esquema 29. Borilación deshidrogenativa catalizada por compuestos POCOP de Pd(II)

En resumen, las reacciones antes mencionadas son solo algunos ejemplos de los procesos catalizados por compuestos POCOP con metales del grupo 10, los cuales también han sido empleados en reacciones de acoplamiento C-N Buchwald-Hartwig,⁶⁶ fluorinación de haluros de alquilo⁶⁷ y alilación de aldehídos y aldiminas,⁶⁸ por lo que su amplia y diversa aplicación justifica el estudio sistemático de estos compuestos.

2.5 Compuestos heterocíclicos derivados del benzotiazol y benzimidazol

2.5.1 Propiedades generales

Los compuestos heterocíclicos son aplicados frecuentemente en la química medicinal debido a su notable actividad en sistemas biológicos. En el caso de los derivados benzotiazol y benzimidazol, se ha reportado su potencial aplicación en numerosos campos, que van desde su actividad como agentes antitumorales⁶⁹ en la industria farmacéutica, inhibidores enzimáticos,⁷⁰ agentes antibacterianos selectivos a bacterias Gram-positivo,⁷¹ hasta propiedades antifúngicas⁷² y reguladores de crecimiento en plantas.⁷³ Estos compuestos también han demostrado interesantes propiedades ópticas, presentando en algunos casos luminiscencia, vía estado excitado por transferencia de protón intramolecular (ESIPT),⁷⁴ lo que los convierte en excelentes candidatos como sensores de fluorescencia,⁷⁵ interruptores moleculares,⁷⁶ sondas o marcadores moleculares,⁷⁷ ya sea como fragmentos libres o acoplados a materiales dendriméricos.⁷⁸

El amplio intervalo de aplicaciones de estos derivados ha motivado al desarrollo de diversos métodos sintéticos para su obtención. En el caso de los derivados del benzotiazol, la reacción de

⁶⁶ Morales-Morales, D. *Mini Rev. Org. Chem.* **2008**, 5, 141.

⁶⁷ Vabre, B.; Petiot, P.; Declercq, R.; Zargarian, D. *Organometallics* **2014**, 33, 5173.

⁶⁸ Selander, N.; Szabó, K. J. *J. Chem Rev* **2011**, 111, 2048.

⁶⁹ Aiello, S.; Well, E.; Stone, L.; Kadri, H.; Bzzi, R.; Bell, D. R.; Stevens, M. F.; Matthews, C. S.; Bradshaw, T. D.; Westwell, A. D.; J. *Med. Chem* **2008**, 51, 5135.

⁷⁰ Choi, S. J.; Park, H. J.; Lee, S. K.; Kim, S. W.; Han, G.; Choo, H. Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 1229.

⁷¹ Palmer, P. J.; Trigg, R. B.; Warrington, J. V.; J. *Med. Chem.* **1971**, 14, 248.

⁷² Ra, C. S.; Jung, B. Y.; Park, G. *Heterocycles* **2004**, 62, 793.

⁷³ Loos, D.; Sidoova, E.; Sutoris, V. *Molecules* **1999**, 4, 81.

⁷⁴ a) Kwon, J. E.; Park, S. Y.; *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3615. b) Demchenko, A. P.; Tang, K. C.; Chou, P. T. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1379.

⁷⁵ Díaz-Mochón, J.; Tourniaire, G.; Bradley, M. *Chem Soc. Rev.* **2007**, 36, 449.

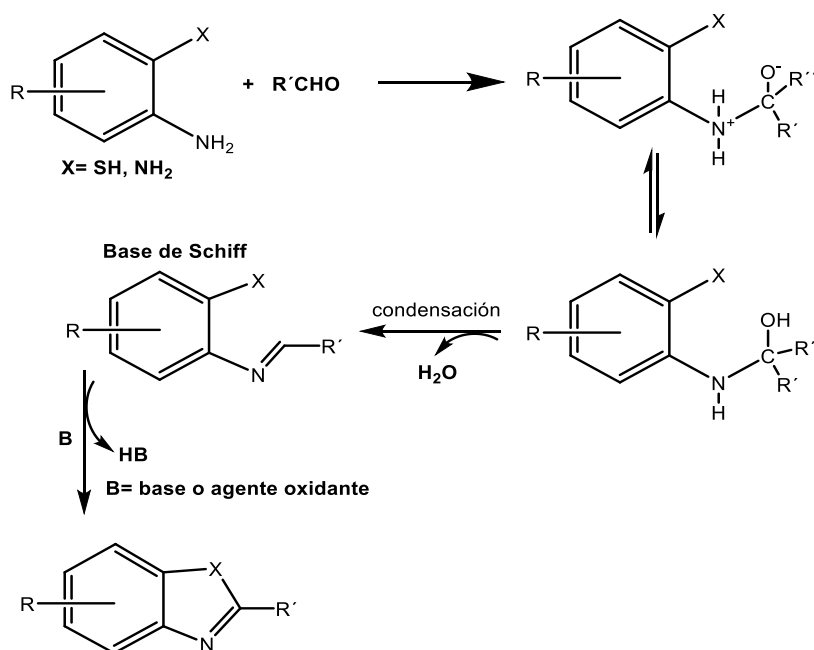
⁷⁶ Ouyang, J.; Ouyang, C.; Fujii, Y.; Nakano, Y.; Shoda, T.; Nagano, T. *J. Heterocyclic Chem.* **2004**, 41, 359.

⁷⁷ a) Park, S.; Kwon, J. E.; Kim, S. H.; Seo, J.; Chung, K.; Park, S. Y.; Jang, D. J.; Median, B. M.; Gierschner, J.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14043. b) Hsieh, C. C.; Jiang, C. M.; Chou, P. T.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1364.

⁷⁸ Chen, H.; Feng, Y.; Deng, G.; Liu, Z.; He, Y.; Fan, Q. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11018.

condensación del 2-aminotiofenol con aldehídos,⁷⁹ alcoholes⁸⁰ o bien, ácidos carboxílicos,⁸¹ es uno de los métodos más empleados, aunque también se reporta su síntesis a partir de la reacción de ciclación de tiobenzamidas.⁸²

Para la obtención de los derivados del benzimidazol, se requieren especies lo suficientemente oxidantes para catalizar la reacción de ciclación, tales como la 1,4-benzoquinona,⁸³ 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ),⁸⁴ MnO₂,⁸⁵ Pb(OAc)₄,⁸⁶ NaHSO₃,⁸⁷ Co(OH)₂,⁸⁸ y en el caso de los derivados análogos de benzoxazol, incluso es necesario el uso de materiales peligrosos como el ácido polifosfórico.⁸⁹ En la mayoría de los métodos las condiciones reacción deben ser enérgicas, ya sea mediante calentamiento térmico, asistido por microondas,⁹⁰ o mecanoquímica,⁹¹ dado que la reacción a temperatura ambiente, generalmente conduce únicamente a la formación de la base de Schiff correspondiente.



Esquema 30. Esquema general formación de benzimidazoles y benzotiazoles 2-sustituidos

⁷⁹ Rodionov, V. O.; Presolski, S. I.; Gardinier, S.; Lin, Y. H.; Finn, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 9, 1335.

⁸⁰ Blacker, A. J.; Farah, M. M.; Hall, M. I.; Marsden, S. P.; Saidi, O.; Williams, M. *J. Org. Lett.* **2009**, 11, 2039.

⁸¹ Wen, X.; Bakali, J. E.; Deprez-Poulain, R.; Deprez, B. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2440.

⁸² Ma, D.; Xie, S.; Xue, P.; Zhang, X.; Dong, J.; Jiang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4222.

⁸³ Verner, E.; Katz, B. A.; Spencer, J. R.; Allen, D.; Hataye, J.; Hruzewics, W.; Hui, H. C.; Kolesnikov, A.; Li, Y.; Luong, C.; Martelli, A.; Radika, K.; Rai, R.; She, M.; Shrader, W.; Sprengeler, P. A.; Trapp, S.; Wang, J.; Young, W. B.; Mackman, R. L. *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 2753.

⁸⁴ Lee, K. J.; Janda, K. D.; *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 1556.

⁸⁵ Bhatnagar, L.; George, M. V.; *Tetrahedron* **1968**, 24, 1923.

⁸⁶ Stephen, F. F.; Bower, J. D.; *J. Chem. Soc.* **1949**, 2971.

⁸⁷ Austen, S. C.; Kane, J. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, 38, 979.

⁸⁸ Chari, M. A.; Shobba, D.; Sasaki, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5575.

⁸⁹ Patil, V.; Padalkar, V.; Tathe, A.; Gupta, V.; Sekar, N. *J. Fluoresc.* **2013**, 23, 1019.

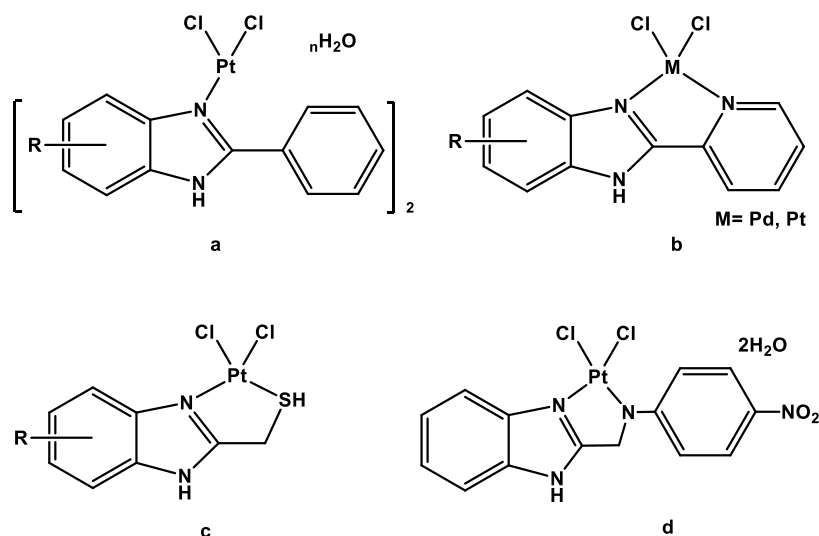
⁹⁰ a) Secci, D.; Bolasco, A.; D'Ascenzio, M.; della Salla, F.; Yáñez, M.; Carradori, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, 49, 1187. b) Rahmatinejad, S.; Naeimi, H. *Synth. React. Inorg. M.* **2016**, 46, 471.

⁹¹ Sharma, H.; Singh, N.; Jang, D. O. *Green Chem.* **2014**, 16, 4922.

2.5.2 Compuestos de coordinación de Pd(II) y Pt(II) con ligantes benzotiazol y benzimidazol 2-sustituídos.

Históricamente, el cisplatino [*cis*-diaminodichloroplatino(II)] representa uno de los fármacos más utilizados en el tratamiento de numerosos tipos de cáncer.⁹² A pesar de la notable actividad de este compuesto, presenta efectos secundarios adversos, solubilidad moderada, limitada habilidad para combinarse con otros fármacos, además de que los grupos amino pueden labilizarse con cierta facilidad, lo que repercute en la toxicidad de dicha especie.⁹³

Con base en lo anterior, ha resultado de gran interés el diseño de nuevos ligantes con mayor capacidad quelatante que brinden al compuesto una mayor estabilidad, conservando sus propiedades. Una alternativa interesante ha sido la síntesis de derivados de paladio y platino con ligantes N-heterocíclicos, como benzimidazoles y benzotiazoles, los cuales también han demostrado una importante actividad biológica frente al VIH,⁹⁴ malaria,⁹⁵ además de también presentar las propiedades antimicrobianas⁹⁶ que por sí solo posee el fragmento heterocíclico. Algunos ejemplos de dichos derivados⁹⁷ se muestran en el Esquema 31, donde se observa que se mantiene el arreglo *cis* en todos los casos.



Esquema 31. Ejemplos de compuestos de Pt(II) con ligantes benzimidazol 2-sustituídos

En lo que respecta a compuestos pinza, Guerchais⁹⁸ ha reportado en 2016, una interesante serie de derivados no simétricos de platino, los cuales incorporan fragmentos benzimidazol, benzotiazol y benzoxazol como grupos donadores, para la formación de compuestos (NCN)PtX. Este tipo de sistemas habían sido estudiados anteriormente, utilizando ligantes tridentados del tipo 1,3-di-(2-piridil)benceno, observando importantes propiedades luminiscentes, útiles para la fabricación de materiales OLED y NIR-OLED.⁹⁹ De los compuestos sintetizados, mostrados en

⁹² Krakoff, I. H. *Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy: Clinical Application of Platinum Complexes* Martinus Nijhoff, Boston, **1988**, 351.

⁹³ Jamieson, E. R.; Lippard, S. J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2467.

⁹⁴ Camden, J. B. US Patent 6077, 862, 2002.

⁹⁵ Kalaivani, S.; Priya, N.; Arunachalam, S. *Int. J. Appl. Bio. Pharm. Technol.* **2012**, 20, 5678.

⁹⁶ Mansour, A.; Abdel-Ghani, N. T. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 373, 249.

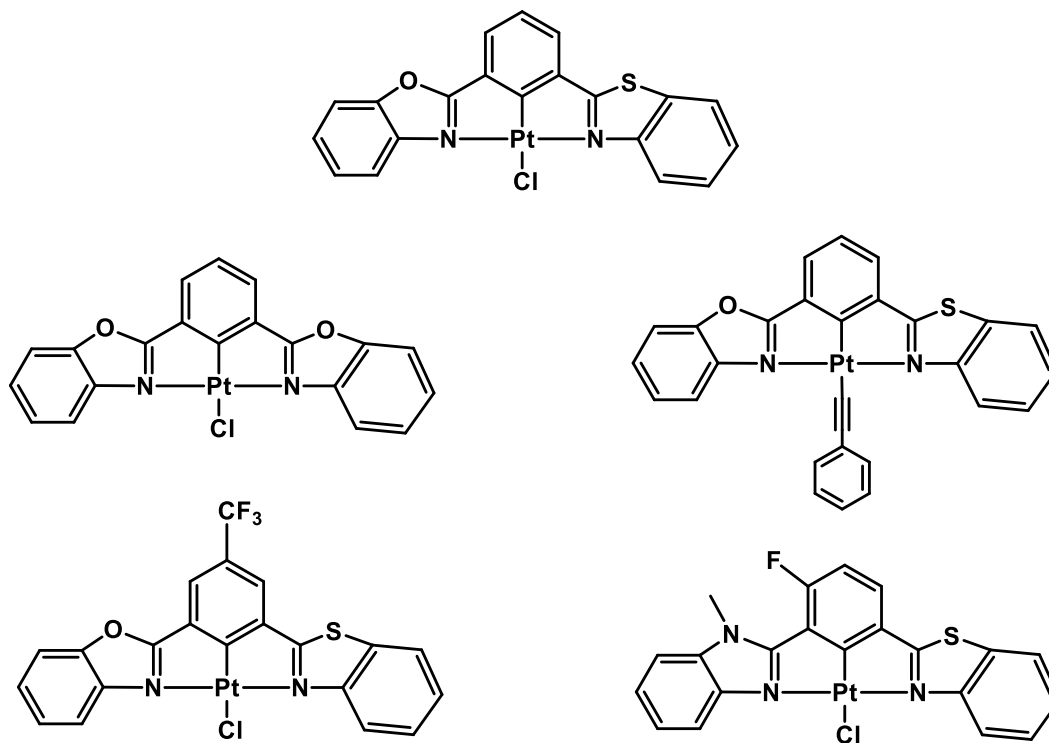
⁹⁷ a) Gumus, F.; Pamuk, I.; Ozden, T.; Yildiz, S.; Diril, N.; Oksuzoglu, E.; Gur, S.; Ozkul, A. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 94, 255. b)

Mansour, A.; Abdel-Ghani, N. T. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 373, 249.

⁹⁸ Dang, T.; Soulé, J. F.; Doucet H.; Benmesour, M. A.; Boucekkine, A.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Jacquemin, D.; Boixel, J.; Guerchais, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4744.

⁹⁹ a) Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Falciola, L.; Brulatti, P.; Fattori, V.; Williams, A. G. J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3182. b) Nisic, F.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Valore, A.; Malicka, J. M.; Cocchi, M.; Freeman, G. R.; Williams, A. G. *J. Mater. Chem.* **2014**, 2, 1791.

el Esquema 32, concluyeron que la sustitución del anillo central, no tiene un impacto significativo en las propiedades de emisión, por el contrario, la funcionalización de los ligantes tridentados, así como la naturaleza del ligante *trans*, permiten la modulación de la actividad óptica no lineal presente en estos compuestos.



Esquema 32. Compuestos pinza no simétricos de Pt(II) con grupos donadores N-heterociclo

Objetivos y justificación

Objetivo general

Diseñar una metodología fácil para la síntesis de una nueva serie de compuestos tipo pinza POCOP no simétricos con metales del grupo 10, partiendo de los ligantes 1,3-dihidroxifenil-4-benzimidazol y 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol.

Objetivos particulares

- Realizar un estudio sistemático de las propiedades que poseen los compuestos a sintetizar con base en la información obtenida a partir de su caracterización espectroscópica de resonancia magnética nuclear e infrarrojo, espectrometría de masas y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Comparar las características estructurales y electrónicas de los sistemas a sintetizar respecto a derivados POCOP relacionados que han sido reportados previamente en la literatura para poder determinar la influencia de los fragmentos heterocíclicos en dichos derivados.

Justificación

La química de los compuestos pinza no simétricos es un campo atractivo por explorar, dado el reto que implica su síntesis y sus potenciales aplicaciones. El diseño de esta serie de compuestos sin duda será una contribución importante al estudio de los sistemas POCOP, funcionalizando la estructura central con nuevos fragmentos heterocíclicos, los cuales tendrán propiedades estéricas y electrónicas diferentes a la mayoría de compuestos reportados, los cuales parten de derivados del resorcinol comercialmente disponibles. La inclusión de estos fragmentos, dados los sitios coordinantes que poseen, también será de utilidad para la obtención de sistemas bimetálicos, que pudieran ser aplicados en procesos catalíticos tipo tándem.

Hipótesis

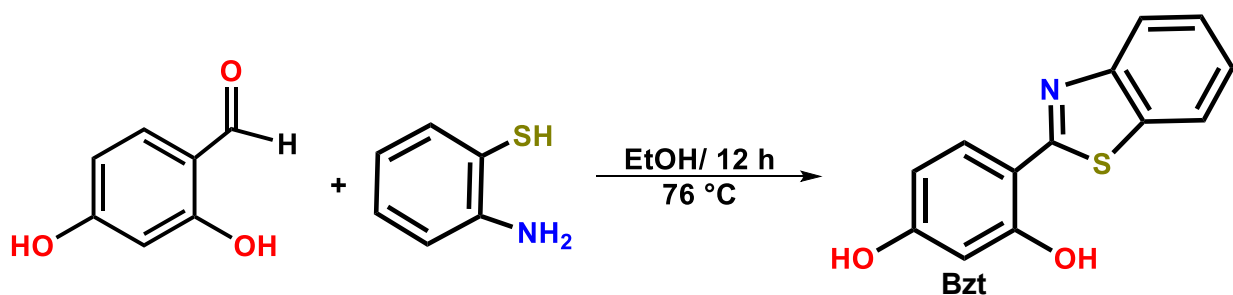
A partir de los ligantes 1,3-dihidroxifenil-4-benzimidazol y 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol se podrá funcionalizar los grupos hidroxilo para la formación de dos nuevos ligantes tipo fosfinito, los cuales serán coordinados a Ni(II) y Pd(II) generando una nueva familia de compuestos tipo pinza POCOP no simétricos.

3. Resultados y discusión

En este capítulo se describe la metodología sintética para la obtención de los ligandos 1,3-dihidroxifenil-4-benzimidazol y 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol, así como de los compuestos POCOP derivados de Ni(II) y Pd(II). Se detalla también su caracterización en disolución mediante resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas, utilizando las técnicas FAB⁺ y DART.¹⁰⁰ El estudio en estado sólido fue realizado mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), y en algunos casos mediante difracción de rayos X de monocristal, la cual fue de gran importancia para confirmar la arquitectura molecular que presentan estos sistemas.

3.1 Síntesis y caracterización del 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol (Bzt)

En el Esquema 32 se presenta la síntesis del ligante 1,3-dihidroxifenil-4-benzotiazol, identificado de ahora en adelante como ligante **Bzt**, la cual se llevó a cabo partiendo del 2,4-dihidroxibenzaldehído, el cual reacciona estequiométricamente con el 2-aminotiofenol utilizando etanol como medio de reacción. Durante la optimización del método, se empleó tanto un calentamiento térmico, como asistido por microondas, con un tiempo de reacción de 12 h y 1 h, respectivamente. En ambos casos el rendimiento máximo de la reacción fue de 62%,¹⁰¹ debido a la competencia con el intermediario base de Schiff que prevalece como subproducto de reacción. El ligante **Bzt** fue aislado como un sólido amarillo claro con un punto de fusión mayor a 250 °C.



Esquema 32. Síntesis del ligante Bzt

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H se observan las señales correspondientes a los protones del ligante en la región característica de aromáticos, asignando dichos desplazamientos acorde a la multiplicidad que presentan, confirmando lo anterior mediante experimentos bidimensionales de correlación homonuclear (COSY).¹⁰² La influencia de los grupos hidroxilo se hace presente en el efecto de apantallamiento sobre los protones H1 y H2, ubicando sus desplazamientos químicos a frecuencias menores. Por otra parte, los desplazamientos de OH1 y OH2, donde este último se ve desplazado a menor frecuencia, dada la presencia del fragmento heterocíclico, son el primer indicativo del ambiente electrónico. Los desplazamientos químicos de H3, H4 y H7, también brindan información interesante acerca del efecto anisotrópico¹⁰³ al que son sometidos, debido a la cercanía con el grupo tiazol, el cual ejerce un efecto de desprotección sobre los núcleos que se encuentran sobre el plano de dicho fragmento.

¹⁰⁰ FAB⁺ (Fast Atomic Bombarding), DART⁺ (Direct Analysis in Real Time); Técnicas de ionización en espectrometría de masas.

¹⁰¹ Rendimientos similares a los reportados en la literatura (Elgorban, M. A. *Med. Chem. Res.* **2006**, 25, 2860).

¹⁰² COSY: ^1H - ^1H Correlated Spectroscopy

¹⁰³ Abraham, R. J.; Reid, M. J. *Chem. Soc. Perkin Trans.1* **2002**, 6, 1081.

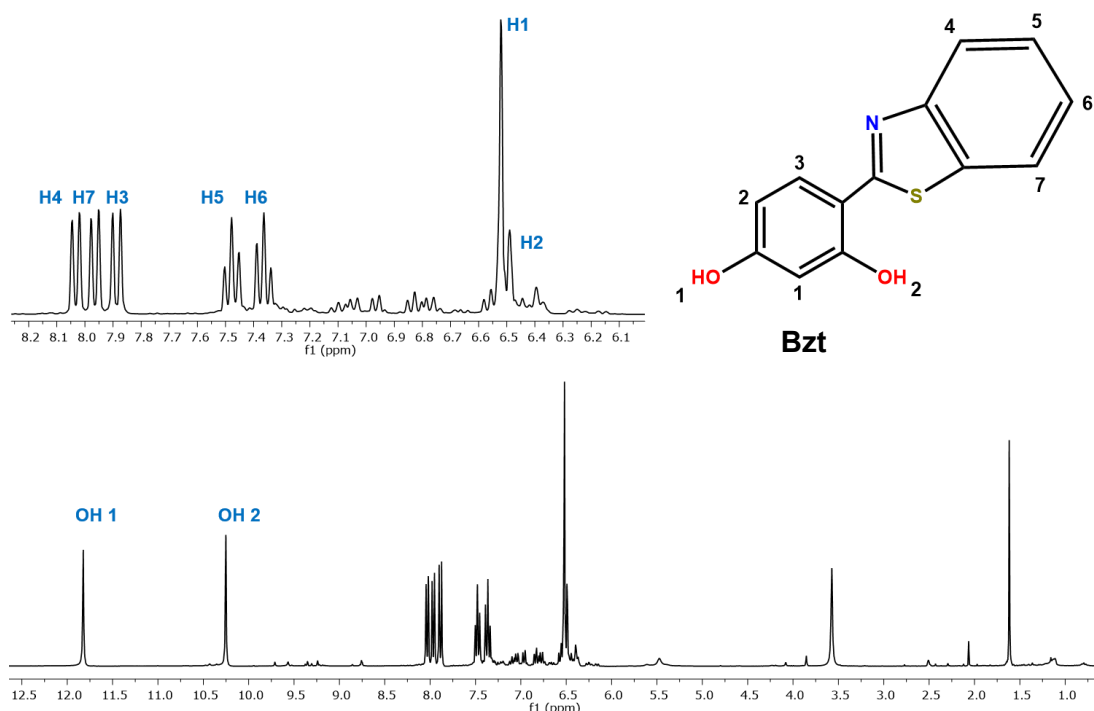


Figura 3. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, DMSO, 20 °C) de Bzt

Mediante experimentos de resonancia magnética de ¹³C{¹H} es posible identificar el carbono de tipo imínico C7 (Figura 4), el cual se ubica en $\delta = 167.0$ ppm. Pese a que, en el caso de grupos benzotiazol, dicha señal se observa en frecuencias cercanas a $\delta = 150.0$ ppm, el efecto de desprotección aumenta, debido a la sustitución de este núcleo con un grupo arilo. En esta región también se ubican los carbonos C2 y C4, los cuales se encuentran unidos a los grupos hidroxilo.

Las señales restantes fueron asignadas con base en correlaciones heteronucleares C-H (HSQC), y experimentos DEPT-135 para la asignación de los carbonos cuaternarios. Se observa también, el efecto de apantallamiento por parte de la densidad electrónica de los grupos hidroxilo sobre los carbonos adyacentes C1, C3 y C5, siendo C3 lógicamente el más influido; dichos desplazamientos son abatidos por debajo de 120 ppm. En cuanto al arilo del fragmento heterociclo, es de esperarse que los núcleos C8 y C13, sean los más influenciados por su cercanía al grupo tiazol, mientras que los carbonos restantes no sufren efectos significativos y se ubican en la región característica de sistemas aromáticos (125-130 ppm).

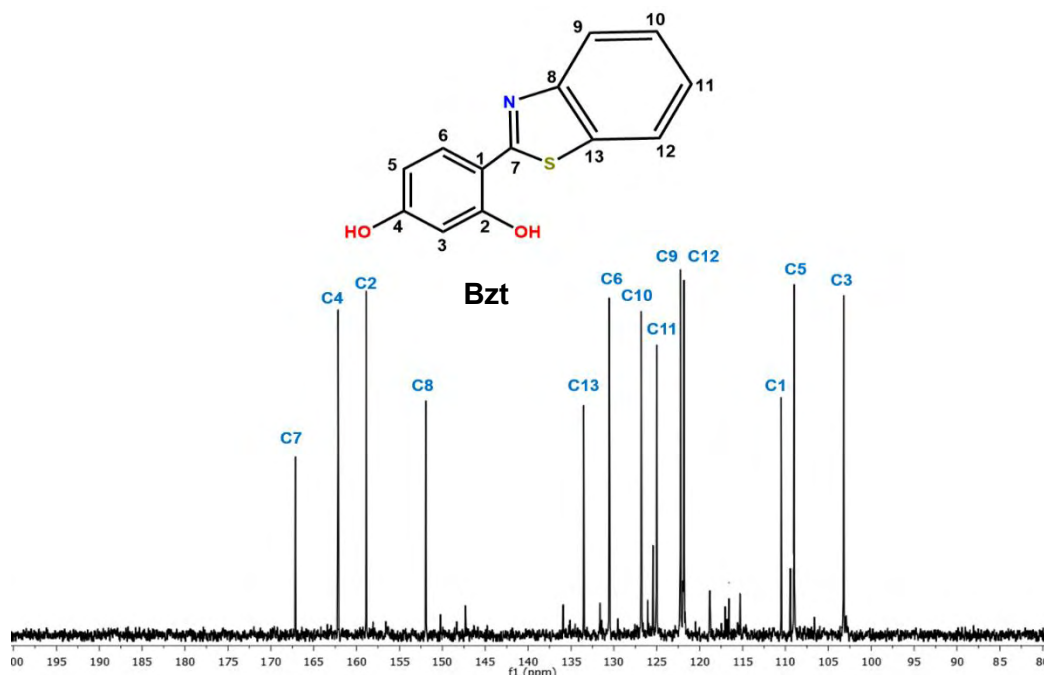


Figura 4. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, DMSO, 20 °C) de Bzt

Mediante la espectroscopia de infrarrojo se observa la presencia del enlace C=N (1615 cm^{-1}), además de dos bandas intensas características de grupos benzotiazol,¹⁰⁴ en 1457 y 756 cm^{-1} , mientras que los grupos -OH también son identificados fácilmente en frecuencias superiores a 3000 cm^{-1} . En la sección de anexos se presenta el espectro de masas (DART⁺) del ligante **Bzt**, observando el ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+ = 244\text{ m/z}$, confirmando así la masa atómica de dicho ligante.

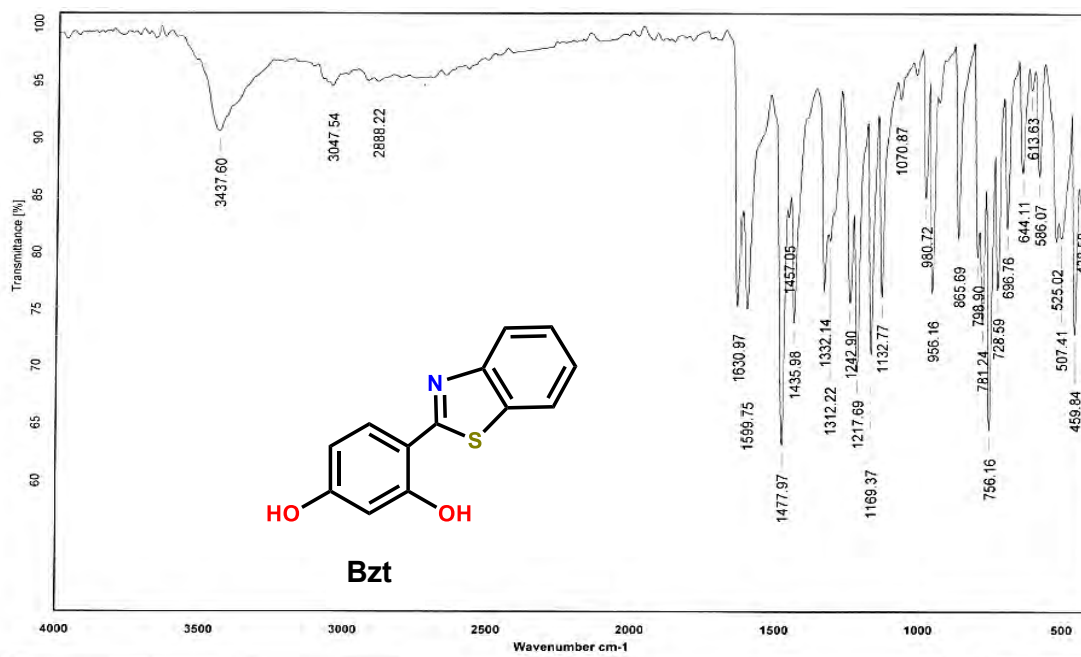
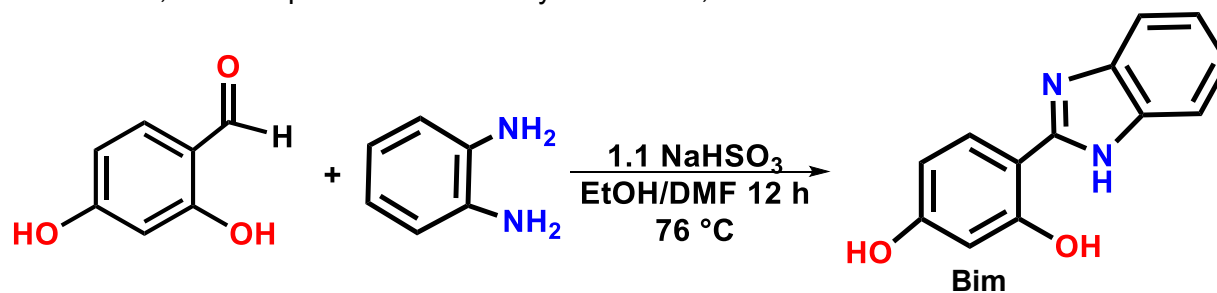


Figura 5. Espectro IR (KBr) de Bzt

¹⁰⁴ Metzger, J. V. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Thiazole and Its Derivatives pt. 1* 1979, 34, Wiley & Sons, US, p.351.

3.2 Síntesis y caracterización del 1,3-dihydroxifenil-4-benzimidazol (Bim)

La síntesis del ligante 1,3-dihydroxifenil-4-benzimidazol (**Bim**), a diferencia de **Bzt**, requiere de un agente oxidante que acelere la reacción de ciclación oxidativa, como se muestra en el Esquema 33. Lo anterior sugiere que al aumentar la electronegatividad del heteroátomo a ciclar, las condiciones deben ser más drásticas, lo cual justifica la dificultad que implica obtener fragmentos benzoxazoles. La reacción entre el 2,4-dihydroxibenzaldehído y la 1,2-fenilendiamina se lleva a cabo en una mezcla de etanol/DMF (2:1), a una temperatura de 76 °C, empleando estequiométricamente bisulfito de sodio como agente oxidante.¹⁰⁵ El producto obtenido, de un color crema, tiene un punto de fusión mayor a 250 °C, con un rendimiento del 77%.



Esquema 33. Síntesis del ligante Bim

En la caracterización por resonancia magnética nuclear de ¹H (Figura 6), se observan únicamente cinco señales, lo cual se debe a la tautomería que presenta el grupo imidazol, volviendo los protones H4 y H5 magnéticamente equivalentes con sus protones simétricos, lo cual se confirma mediante la integración de dichas señales. En cuanto al protón del grupo NH, así como de los grupos hidroxilo, sufren un intercambio por deuterio, por lo que no se observan en el espectro.

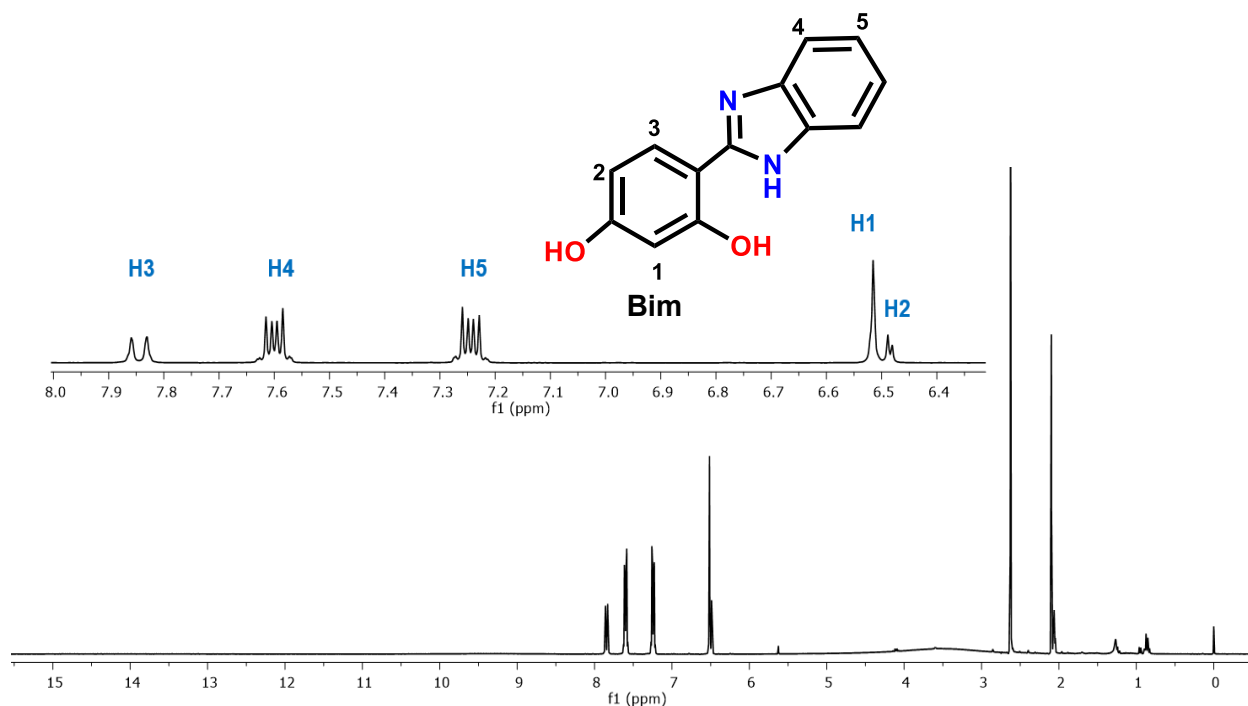


Figura 6. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C) de Bim

¹⁰⁵ a) Weidner-Wells, M. A.; Ohemeng, K. A.; Nguyen, V. N.; Fraga-Spano, S.; Macielag, M. J.; Werblood, H. M.; Foleno, B. D.; Webb, G. C.; Barret, J. F.; Hlasta, D. J.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 1545. b) Austen, S. C.; Kane, J. M.; *J. Heterocycl. Chem* **2001**, *38*, 979. c) Tavman, A.; Birteksoz, A. S.; *Rev. Inorg. Chem.* **2009**, *29*, 257.

El espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7) confirma la simetría en el arilo del fragmento benzimidazol, en donde también se observa que el carbono C7 se desplaza a menor frecuencia ($\delta = 152.5$ ppm), con respecto al desplazamiento observado en el ligante **Bzt**, lo cual se adjudica principalmente al efecto de apantallamiento que ejerce el grupo N-H, así como a un efecto inductivo de este al carbono imínico, disminuyendo su carácter electrofílico con respecto al derivado con el grupo benzotiazol.

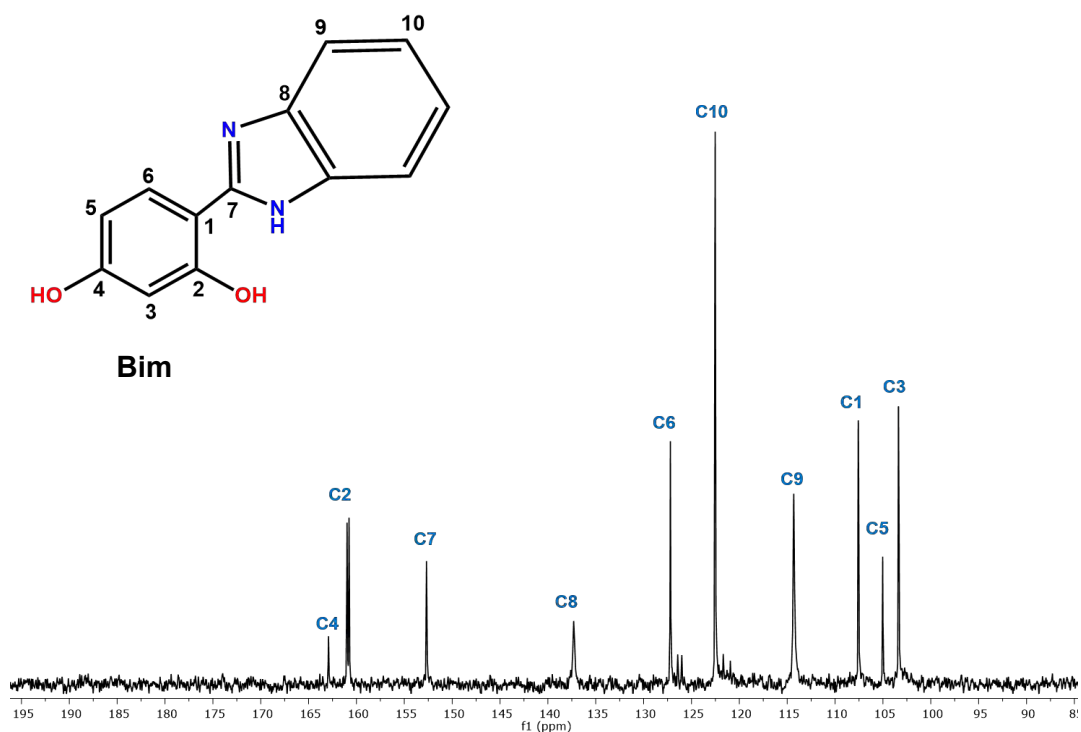


Figura 7. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C) de **Bim**

En la figura 8 se presenta el espectro de IR del ligante **Bim**, el cual también presenta una banda en $\nu = 1651$ cm^{-1} , característica del enlace C=N en grupos benzimidazol, además de las bandas situadas en $\nu = 1391$ y $\nu = 716$ cm^{-1} , propias de este fragmento.¹⁰⁶ La banda observada en la región de los 3000 cm^{-1} , se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace N-H, la cual en estado sólido (KBr) se observa con una absorción pronunciada, dada la fuerza de este enlace. Adicionalmente en esta región se traslapa la frecuencia vibracional de los grupos -OH, la frecuencia de estiramiento C-H del fragmento heterocíclico y no se descarta la interacción de los grupos hidroxilo con el nitrógeno imínico, lo cual justifica la saturación de esta región en específico. Mediante la espectrometría de masas (Anexo 6.2), se confirmó la masa atómica del ligante con un ion molecular $[\text{M}+\text{H}]^+ = 227.0$ m/z, utilizando la técnica DART⁺.

Durante el desarrollo experimental, se llevaron a cabo diversas metodologías sintéticas para la obtención del ligante análogo 1,3-dihidroxi-4-benzoxazol, con el fin de redondear el estudio de la reactividad de estos derivados. Se emplearon diversos agentes oxidantes, con base en reportes previos, como acetato de plomo (IV), metabisulfito de sodio, incluso de alta toxicidad como cianuro de potasio, además de variar las condiciones de reacción, sin embargo, no fue posible su síntesis en rendimientos significativos, obteniendo siempre la base de Schiff como producto mayoritario.

¹⁰⁶ Hoffman, K. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Its Derivatives pt. 1* 1953, Interscience Publishers, US, p.249.

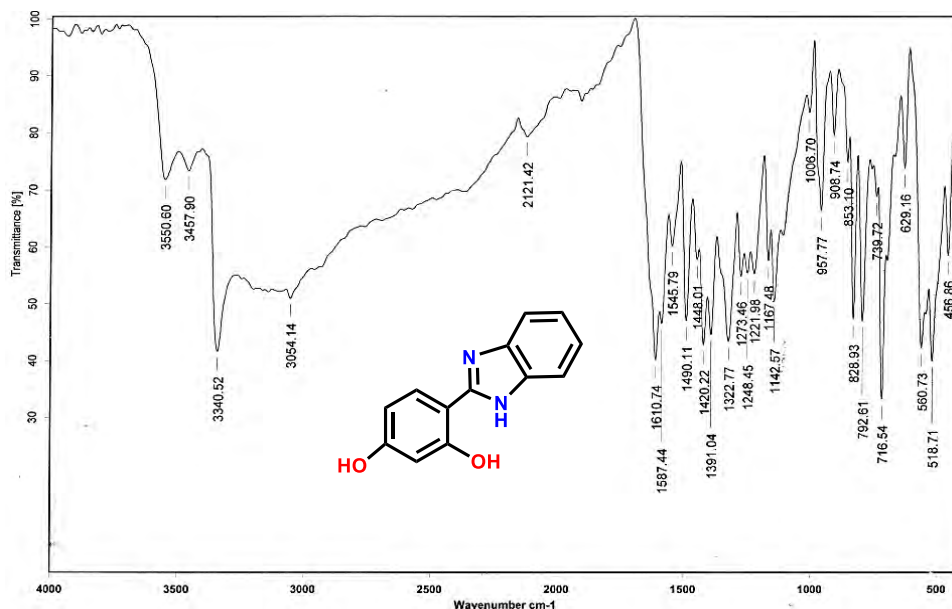
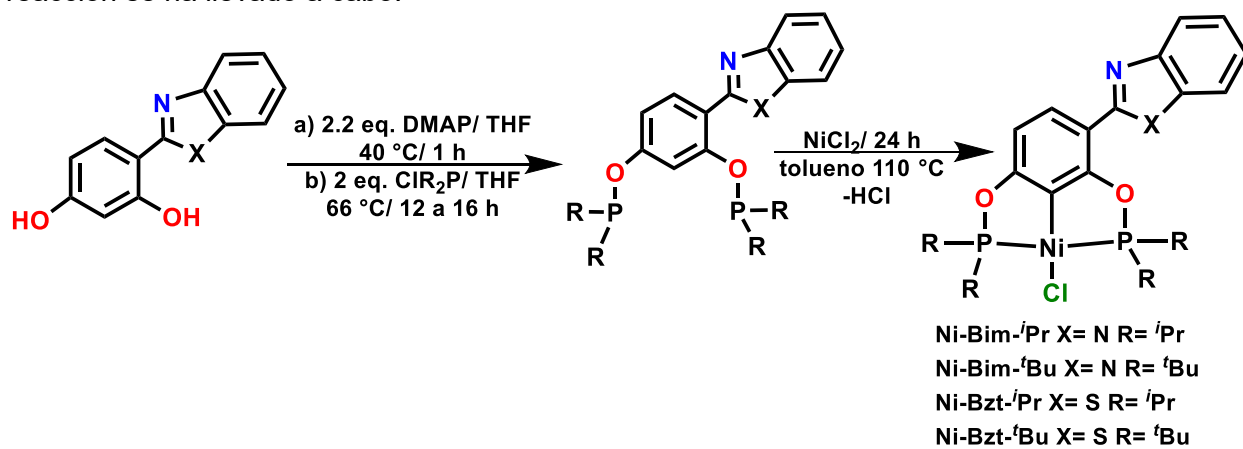


Figura 8. Espectro IR (KBr) de Bim.

3.3 Compuestos pinza POCOP de Ni(II)

3.3.1 Síntesis de los compuestos Ni-Bim-1, Ni-Bim-2, Ni-Bzt-1 y Ni-Bzt-2

La síntesis de compuestos pinza POCOP de Ni(II) con los ligantes **Bim** y **Bzt** es descrita en el esquema 34. Dicha ruta inicia con la reacción del ligante con una base capaz de desprotonar los grupos hidroxilo. En este proyecto se utilizaron diversas bases, de acuerdo a los antecedentes reportados, como la dimetilaminopiridina (DMAP), trietilamina, (-)-esparteina y el hidruro de sodio, encontrando mejores resultados al emplear DMAP, con un tiempo de reacción de 1 h. Dicha reacción se lleva a cabo en THF bajo un ligero calentamiento (40 °C). Posteriormente, la adición de las clorofosfinas $\text{Cl}(\text{Pr})_2\text{P}$ (en el caso de **Ni-Bim-1** y **Ni-Bzt-1**) y $\text{Cl}(\text{tBu})_2\text{P}$ (**Ni-Bim-2**, **Ni-Bzt-2**) conduce a la formación de los ligantes fosfito. El tiempo de reacción varía de acuerdo a los sustituyentes, siendo la fosfina con grupos terbutilo la que tarda un mayor tiempo en reaccionar, dado el volumen de dichos grupos. En ambos casos, la aparición de un precipitado blanco, propio de la formación de la sal de amonio correspondiente, es un indicativo cualitativo de que la reacción se ha llevado a cabo.



Esquema 34. Formación de los compuestos POCOP de Ni(II)

Los ligantes fosfinito obtenidos, de un color amarillo claro en todos los casos, fueron utilizados *in situ* para la reacción de metalación con el precursor NiCl_2 . Esta reacción se llevó a cabo en tolueno a reflujo durante 24 h. Durante todo el proceso fue importante mantener las condiciones inertes bajo flujo constante de nitrógeno, para evitar tanto la oxidación de las clorofosfinas, como la hidratación del precursor metálico, lo cual repercute drásticamente en el rendimiento. Finalmente, los compuestos pinza fueron aislados y purificados, obteniendo rendimientos moderados (tabla 4), lo cual puede indicar la discreta habilidad del níquel para la activación C-H, en este tipo de ligantes.

Tabla 4. Punto de fusión y rendimiento de compuestos pinza de níquel

Compuesto	Color	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
Ni-Bim-ⁱPr	Beige	56	215-217
Ni-Bim-^tBu	Beige	48	220-223
Ni-Bzt-ⁱPr	Amarillo	23	218-220
Ni-Bzt-^tBu	Amarillo	38	233-235

3.3.2 Caracterización de Resonancia Magnética Nuclear

Como se mencionó anteriormente, los ligantes fosfinito sintetizados fueron utilizados *in situ* para su posterior metalación. Sin embargo, la resonancia magnética de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ fue de utilidad para su identificación. En el caso del compuesto **Bzt-ⁱPr**, se identifican dos señales en $\delta \approx 150.0$ ppm y 153.0 ppm (Figura 9), región típica de grupos fosfinito, los cuales concuerdan con reportes previos.¹⁰⁷ El hecho de observar dos señales indica que los átomos de fósforo no son equivalentes, debido a la presencia del fragmento heterociclo. En el espectro también se observan desplazamientos propios de la clorofosfina ($\delta \approx 133.0$ ppm) y el óxido correspondiente ($\delta \approx 55.0$ ppm).

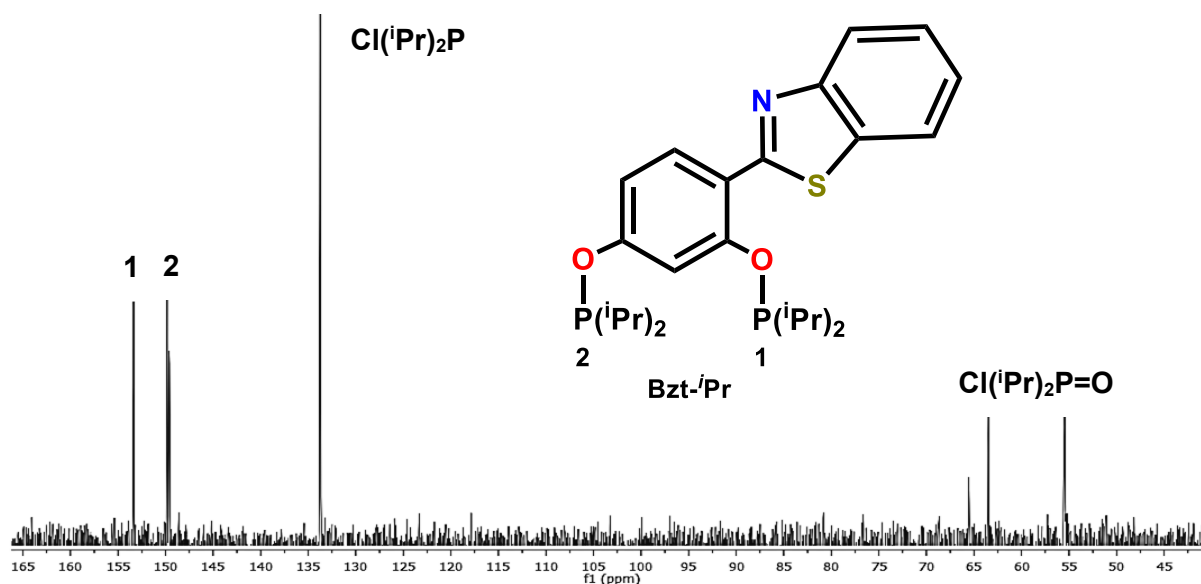


Figura 9. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de **Bzt-ⁱPr**

En la figura 10 se presentan la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los ligantes fosfinito **Bim-ⁱPr**, **Bim-^tBu** y **Bzt-^tBu**, cuyos desplazamientos químicos no varían en forma significativa, independientemente del

¹⁰⁷ a) Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Le Goff, X.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 387, 58. b) 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.

fragmento heterociclo o los sustituyentes R que presenten, observando en todos los casos un par de señales simples, confirmando de esta manera la inequivalencia magnética de los grupos fosfinito.

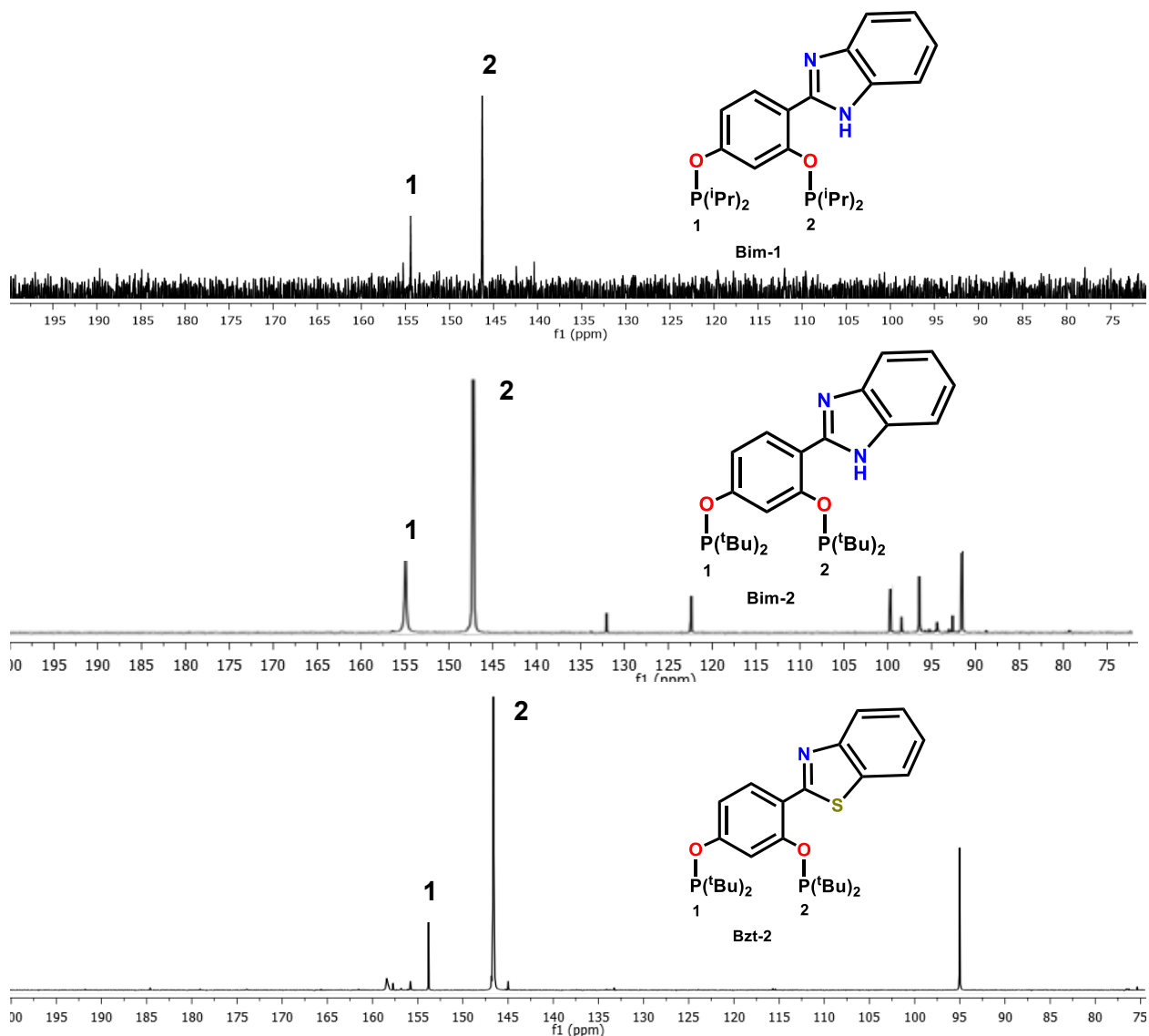


Figura 10. Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Bim-ⁱPr, Bim-^tBu y Bzt-^tBu

Posterior a la formación del compuesto pinza, en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **Ni-Bim-ⁱPr**, al igual que en los demás derivados, se observan dos señales dobles, las cuales son desplazadas a frecuencias cercanas a $\delta = 190$ ppm, con un $\Delta\text{ppm} \approx 40.0$ ppm, con respecto a los ligantes fosfinito correspondientes, dado el efecto de desprotección que se da a partir de la coordinación al centro metálico. Estos desplazamientos, exhiben un efecto denominado “tejado”, el cual se presenta cuando $\Delta\delta / J \approx 1$. En el caso de **Ni-Bim-ⁱPr**, por ejemplo, al convertir el Δppm entre señales dobles a Hz (72 Hz), la relación $\Delta\delta / J = 2.15$. Como consecuencia de este efecto, experimentalmente se observa que las señales internas tienden a aumentar su intensidad, mientras que las externas, decrecen.¹⁰⁸

¹⁰⁸ a) Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2da. Ed.; John Wiley & Sons, UK, 2010, p. 442.

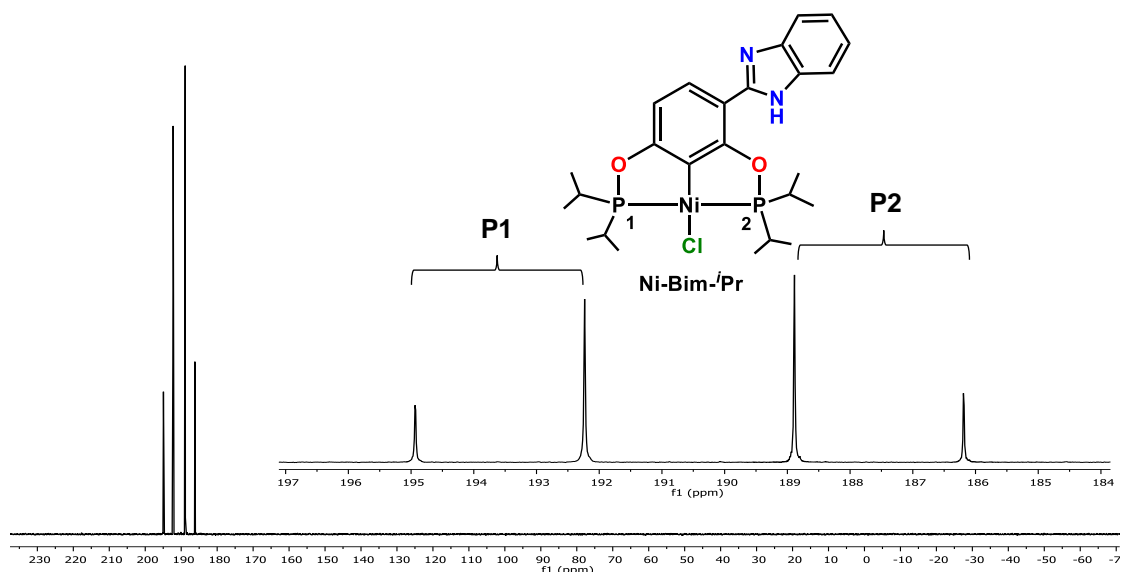


Figura 11. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bim-*i*Pr

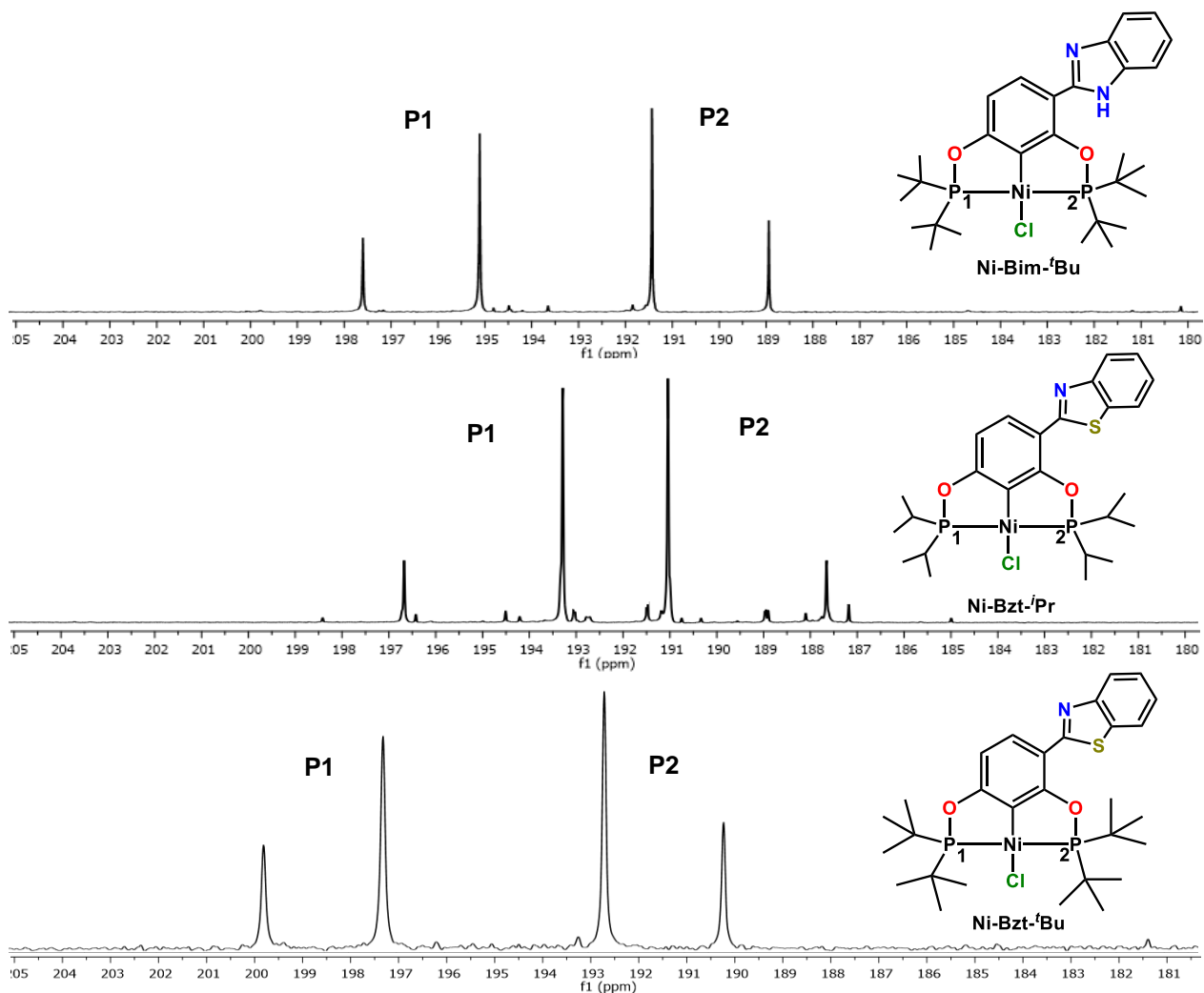


Figura 12. Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bim-*t*Bu, Ni-Bzt-*i*Pr y Ni-Bzt-*t*Bu

Los desplazamientos químicos que presentan estos compuestos, son semejantes a valores reportados en la literatura para derivados POCOP de níquel¹⁰⁹ (190-195 ppm), además de que la magnitud de las constantes de acoplamiento ($^2J_{P-P}$) concuerda con el arreglo *trans* al que están sujetos en la estructura.¹¹⁰

Tabla 5. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de RMN $^{31}P\{^1H\}$

Compuesto	δ (ppm)	$^2J_{P-P}$ (Hz)
Ni-Bim- <i>i</i> Pr	193.5, 187.5	338
Ni-Bim- <i>i</i> Bu	196.5, 190.0	302
Ni-Bzt- <i>i</i> Pr	195.0, 189.2	304
Ni-Bzt- <i>i</i> Bu	198.5, 191.5	307

La resonancia magnética de 1H (Figuras 13-16) confirma en todos los casos, la activación C-H por parte del centro metálico, para la reacción de *orto*-metalación, observando que la señal correspondiente a dicho protón no está presente. En el caso de los compuestos Ni-Bim-*i*Pr y Ni-Bim-*i*Bu, también se observa que los protones H3 y H4 conservan la simetría con los protones restantes en el anillo, además de que el grupo N-H prevalece en la estructura, ubicando su desplazamiento en $\delta = 11.7$ y 12.0 , respectivamente.

Por otra parte, vale la pena resaltar en los compuestos Ni-Bim-*i*Pr y Ni-Bzt-*i*Pr, que los grupos -CH de los sustituyentes isopropilo, muestran una inequivalencia magnética, de acuerdo al átomo de fósforo al que pertenecen, como consecuencia de la influencia electrónica del fragmento heterociclo, observando un par de señales múltiples que integran para 2 protones cada una en $\delta = 2.4$ y 3.0 ppm, asignando la señal a menor frecuencia a los grupos cercanos al benzimidazol.

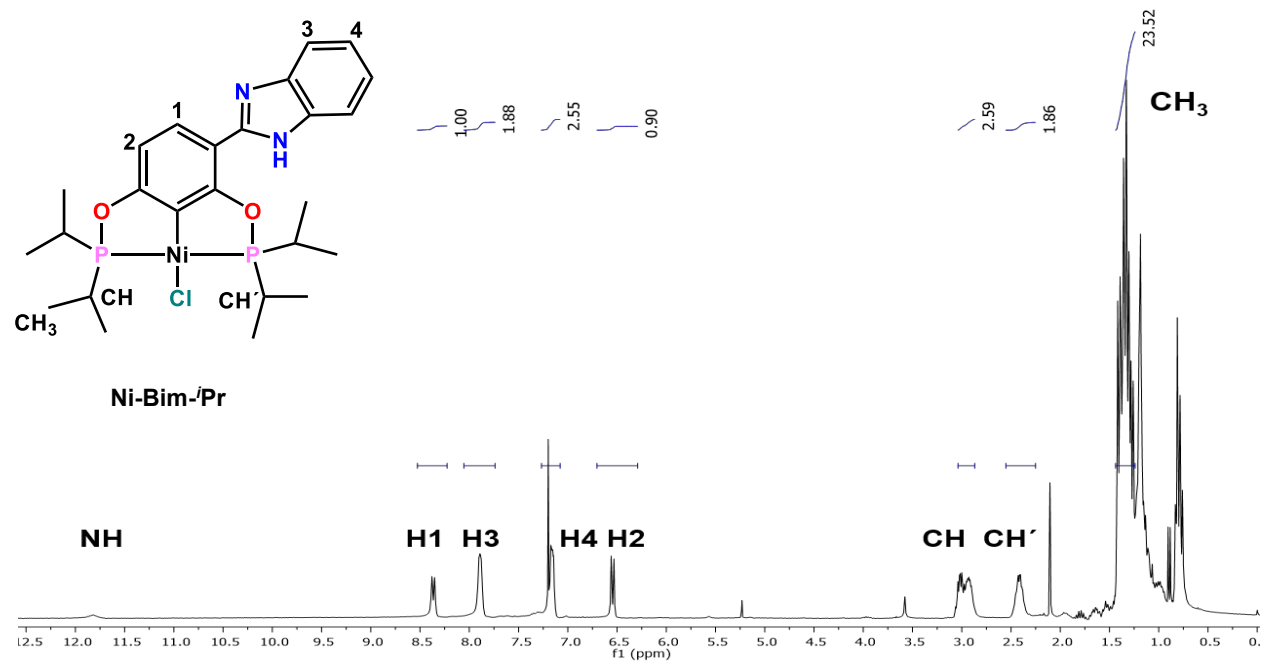


Figura 13. Espectro de RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) de Ni-Bim-*i*Pr

¹⁰⁹ a) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, 26, 4321. b) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2009**, 28, 582.

¹¹⁰ Pregosin, P. S.; NMR in Organometallic Chemistry Wiley & Sons-VCH Verlag, Weinheim, Alemania, 2012, p. 166-167.

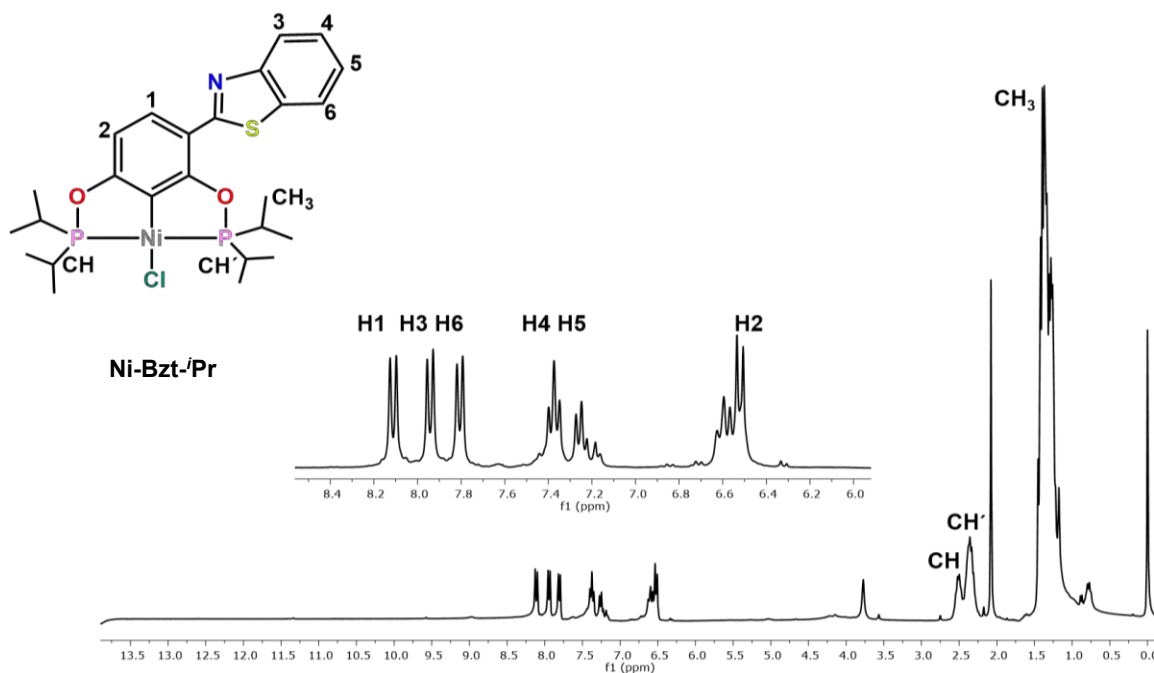


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bzt-*i*Pr

En cuanto a los compuestos Ni-Bim-*t*Bu y Ni-Bzt-*t*Bu, se observa la influencia del benzimidazol en el desdoblamiento de los desplazamientos correspondientes a los sustituyentes *ter*-butilo, dado que en el caso de Ni-Bim-*t*Bu, la presencia de un par de señales doble de dobles¹¹¹ se atribuye a una interacción intramolecular del fragmento heterociclo con el sustituyente *ter*-butilo más cercano, lo cual fue observado en estado sólido a partir del estudio de su estructura cristalina, que se discute más adelante. En el compuesto Ni-Bzt-*t*Bu, al no haber dicha interacción, únicamente se identifica una señal doble de doble (36 protones), dado el acoplamiento $^3J_{\text{H-P}}$.

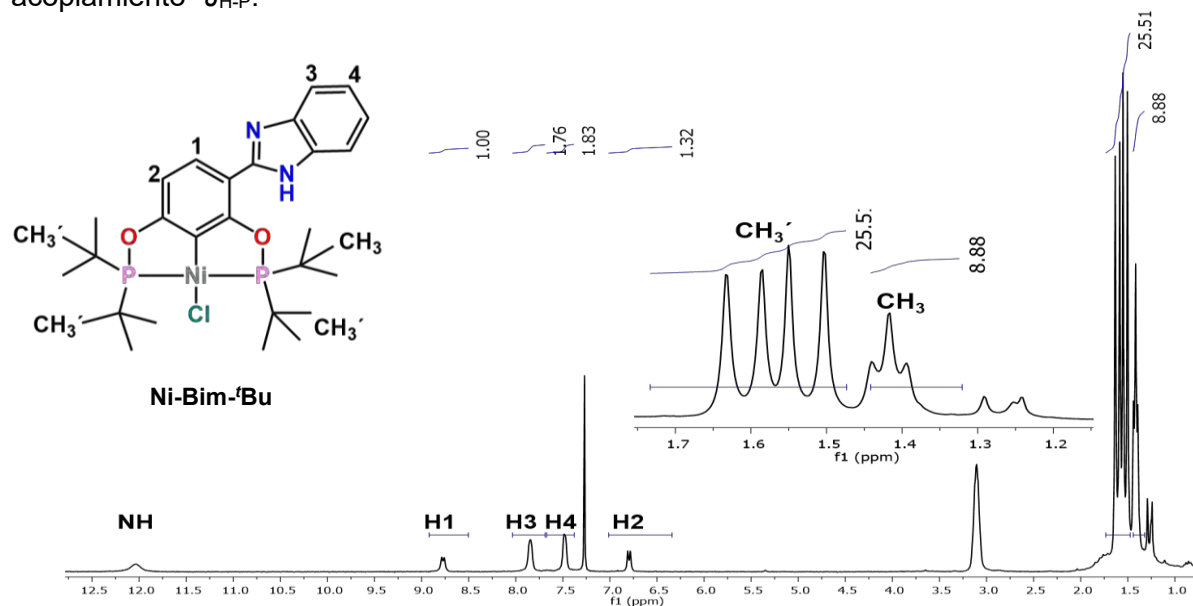


Figura 15. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bim-*t*Bu

¹¹¹ La señal con desplazamiento en $\delta = 1.42$ ppm, se visualiza como una señal triple, sin embargo, al calcular sus constantes de acoplamiento inequivalentes, se deduce que se trata de una señal doble de dobles.

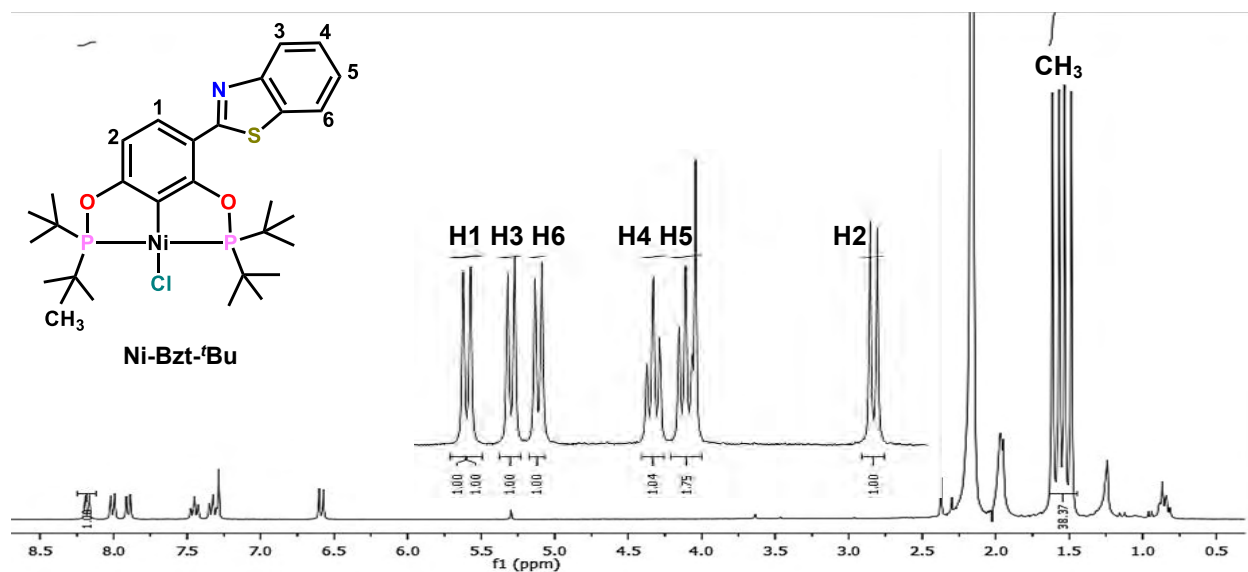


Figura 16. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bzt- ^iBu

En la resonancia magnética de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ni-Bim- ^iPr (Figura 17), a diferencia de la RMN de ^1H , es posible identificar las señales correspondientes a cada núcleo, aunque C9 y C12 poseen el mismo desplazamiento. Las señales a mayor frecuencia corresponden a los carbonos C3 y C5, debido al efecto de desprotección de los grupos fosfinito, observándose como señales dobles por el acoplamiento $^2J_{\text{C3-P}}$ y $^2J_{\text{C5-P}}$. Es de esperarse que la reacción de *orto* metalación desplace considerablemente el carbono C4 a frecuencias más altas con respecto al ligante (Figura 7 $\delta_{\text{C3}} = 102$ ppm), observándose como una señal doble de dobles de acuerdo a las constantes de acoplamiento calculadas ($^2J_{\text{C-P}} = 22$ y 18 Hz),¹¹² lo cual confirma la inequivalencia magnética de los núcleos de fósforo.

El desplazamiento correspondiente a los grupos -CH de los sustituyentes isopropilo, se asigna en $\delta = 27.0$ ppm, el cual posee un patrón de desdoblamiento complejo de segundo orden, debido a la diferencia de magnitud entre las constantes de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ y $^3J_{\text{C-P}}$,¹¹³ el fuerte acoplamiento donde $\Delta\delta / J \approx 1$ y la inequivalencia magnética de los átomos de fósforo que influye directamente en los grupos -CH, lo cual se observó previamente en RMN ^1H . Son necesarios experimentos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ para asignar con mayor exactitud el acoplamiento C-P y determinar el tipo de sistema al que pertenece este desdoblamiento. Por último, los grupos metilo se asignan en desplazamientos de $\delta = 16.5$, 16.2 y 15.7 ppm, observando una señal doble de dobles, además de dos señales simples anchas, debido al acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$. Se propone que el desdoblamiento de este tipo de patrón de señales, además de la inequivalencia de los átomos de fósforo, también se debe a la influencia estérica del fragmento heteocíclico así como el acomodo de los grupos metilo, en donde el acoplamiento $^3J_{\text{C-CH}}$ es posible, de acuerdo a la ecuación de Karplus.¹¹⁴

En las figuras 18-20, se presentan los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos Ni-Bim- ^iBu , Ni-Bzt- ^iPr y Ni-Bzt- ^iBu , en los cuales se observa una tendencia análoga en los desplazamientos químicos con respecto a los que exhibe el compuesto Ni-Bim- ^iPr .

¹¹² Kuhl, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy, A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist* Springer, Germany, 2008, p. 21.

¹¹³ http://web.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/D/doublet_of_doublets.html (Recuperado 14 de marzo de 2017)

¹¹⁴ Karplus, D. *J Chem. Phys.* 1959, 30, 11.

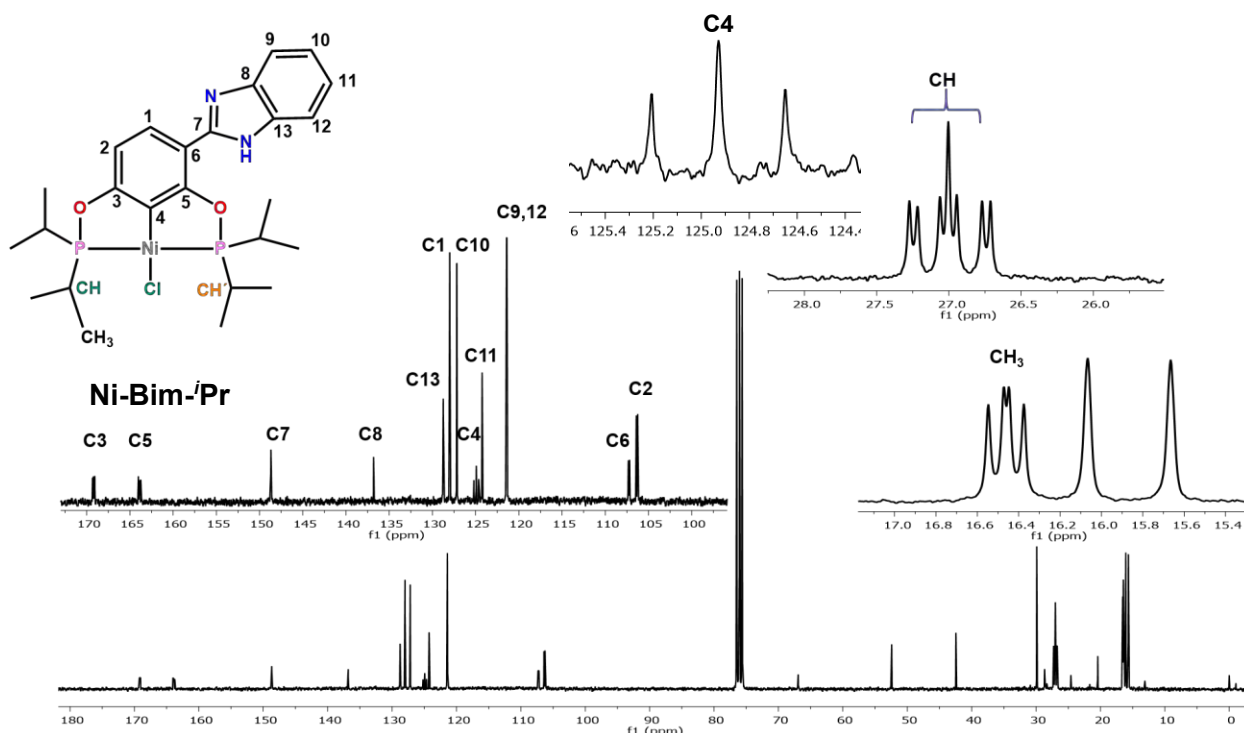


Figura 17. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bim-*i*Pr

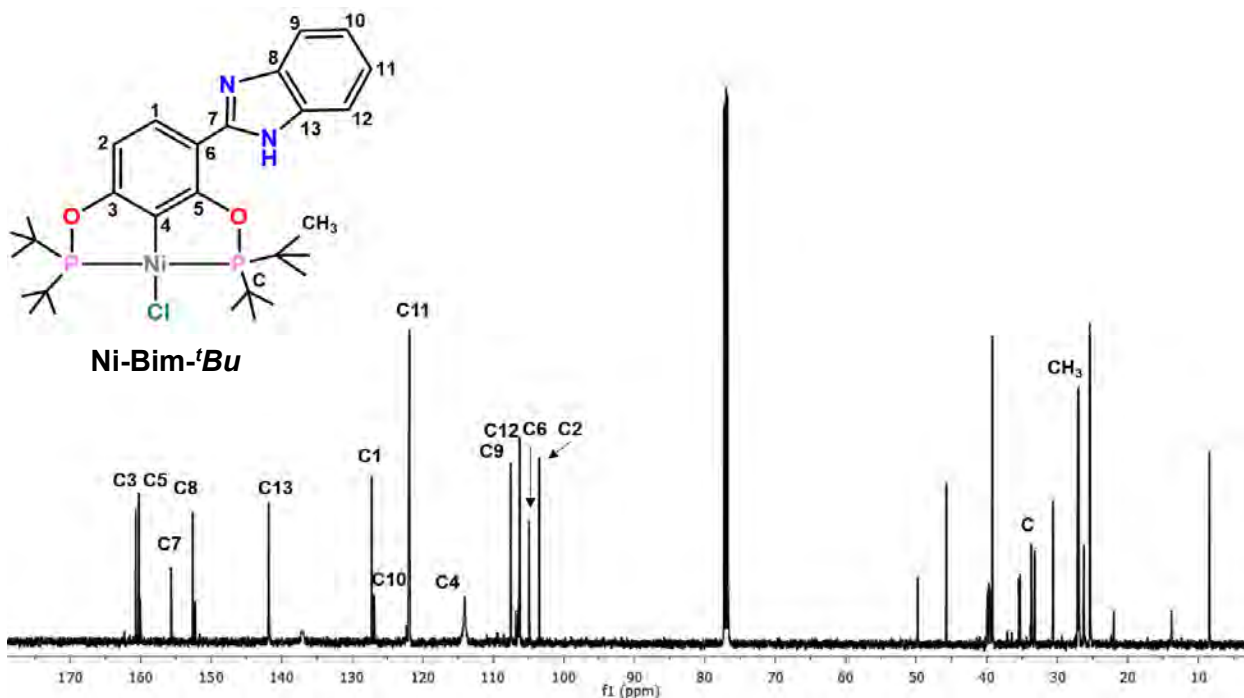


Figura 18. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bim-*t*Bu

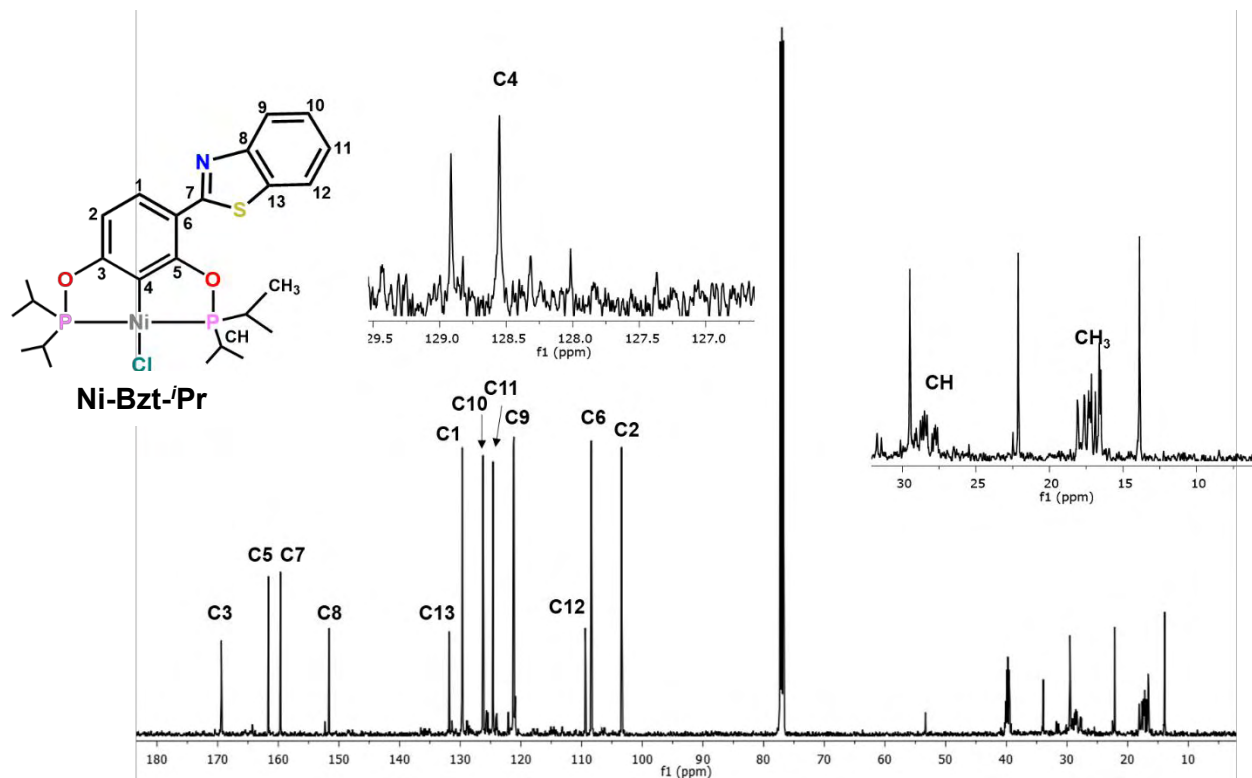


Figura 19. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bzt-*i*-Pr

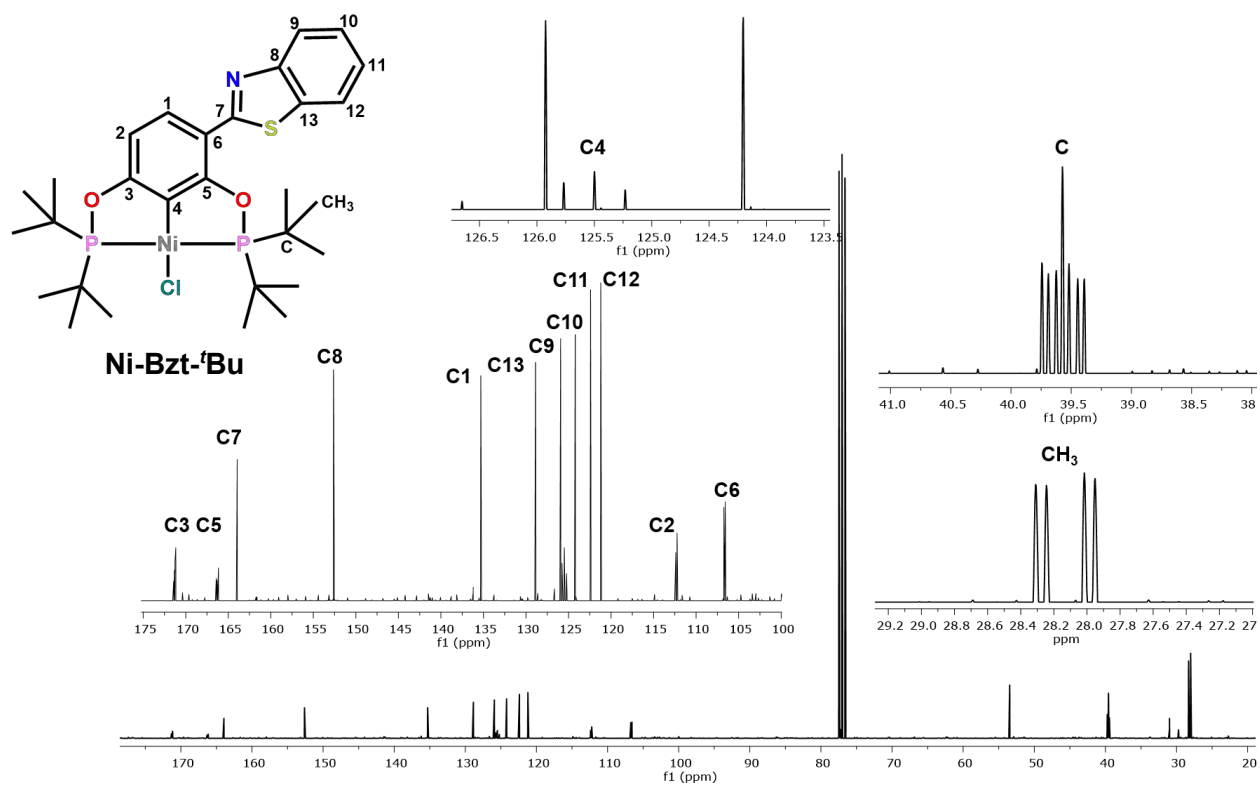


Figura 20. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Ni-Bzt-*t*-Bu

3.3.3 Caracterización de espectroscopia de infrarrojo (IR)

Mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo (Figura 21-24) fue posible observar la influencia que ejerce la coordinación al centro metálico en los ligantes **Bim** y **Bzt** en la banda de absorción correspondiente al enlace C=N, la cual se ve desplazada a frecuencias menores en todos los casos en comparación a la banda observada en los ligantes. Por otra parte, las bandas asignadas a los enlaces $\nu(\text{P-O})$ y $\nu(\text{C-H})$ de los sustituyentes R en los grupos fosfito,¹¹⁵ además de la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{Ni-C})$,¹¹⁶ confirman mediante esta técnica, la formación de los compuestos POCOP.

Tabla 6. Bandas de absorción en IR representativas de los compuestos pinza de níquel

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{Ni-C})$
Ni-Bim- <i>i</i> Pr	1584	3390	1257	470
Ni-Bim- <i>t</i> Bu	1585	3402	1238	470
Ni-Bzt- <i>i</i> Pr	1597		1241	460
Ni-Bzt- <i>t</i> Bu	1575		1238	443

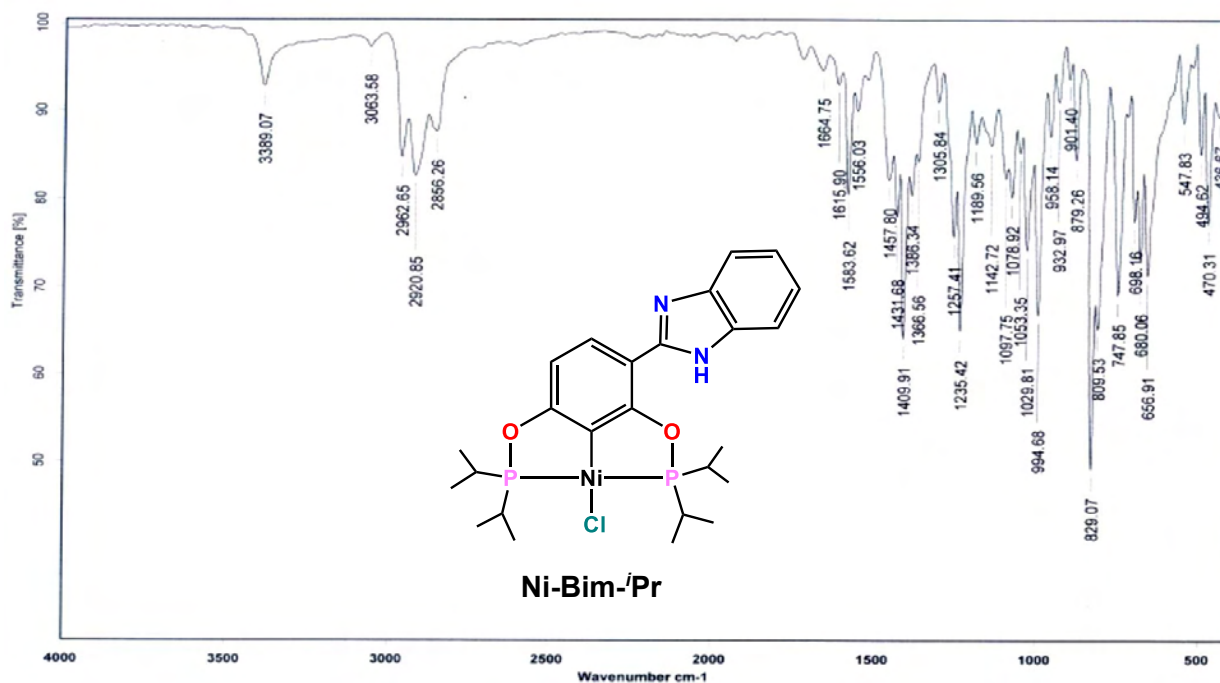
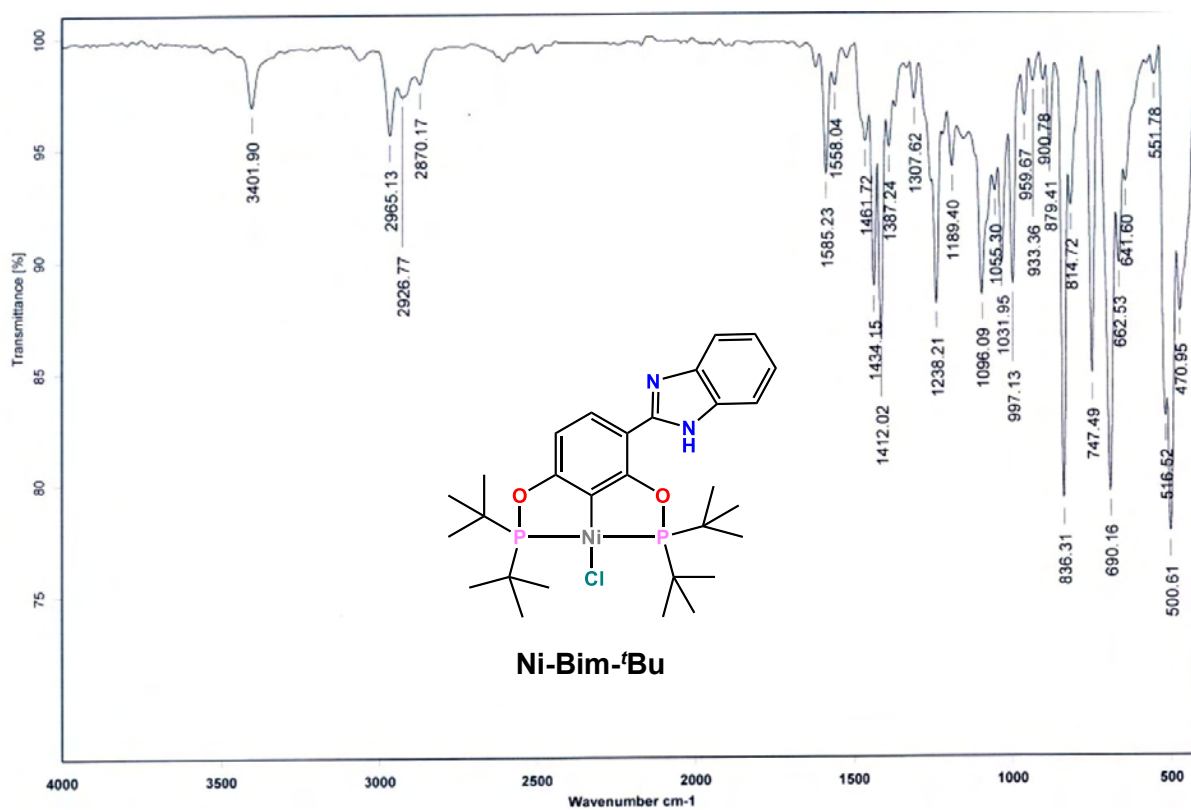
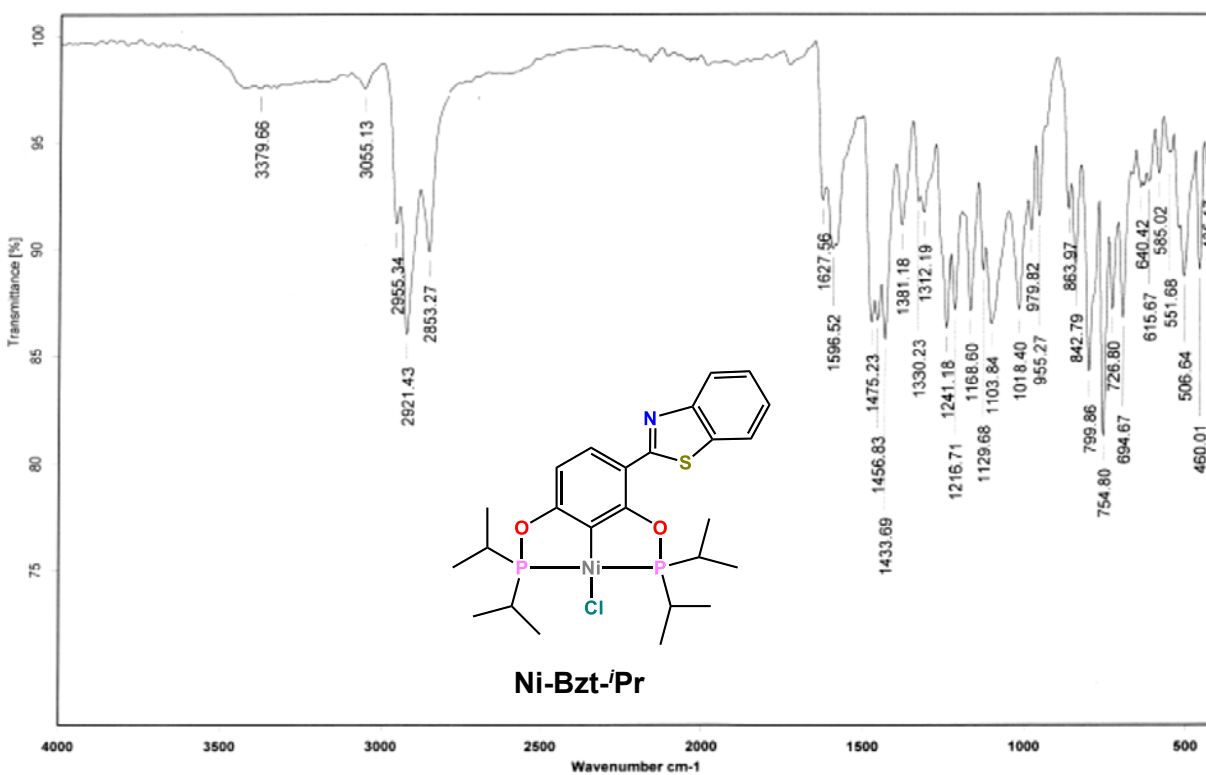


Figura 21. Espectro de IR (KBr) de Ni-Bim-*i*Pr

¹¹⁵ Silverstein, R. M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. *Spectroscopy Identification of Organic Compounds*, 7a. ed.; John Wiley & Sons, 2005, p. 125-128.

¹¹⁶ Jolly, P. W.; Wilke, G. *The Organic Chemistry of Nickel* Academic Press, N.Y.; 1974, p. 176.

Figura 22. Espectro de IR (KBr) de Ni-Bim-^tBuFigura 23. Espectro de IR (KBr) de Ni-Bzt-^{Pr}

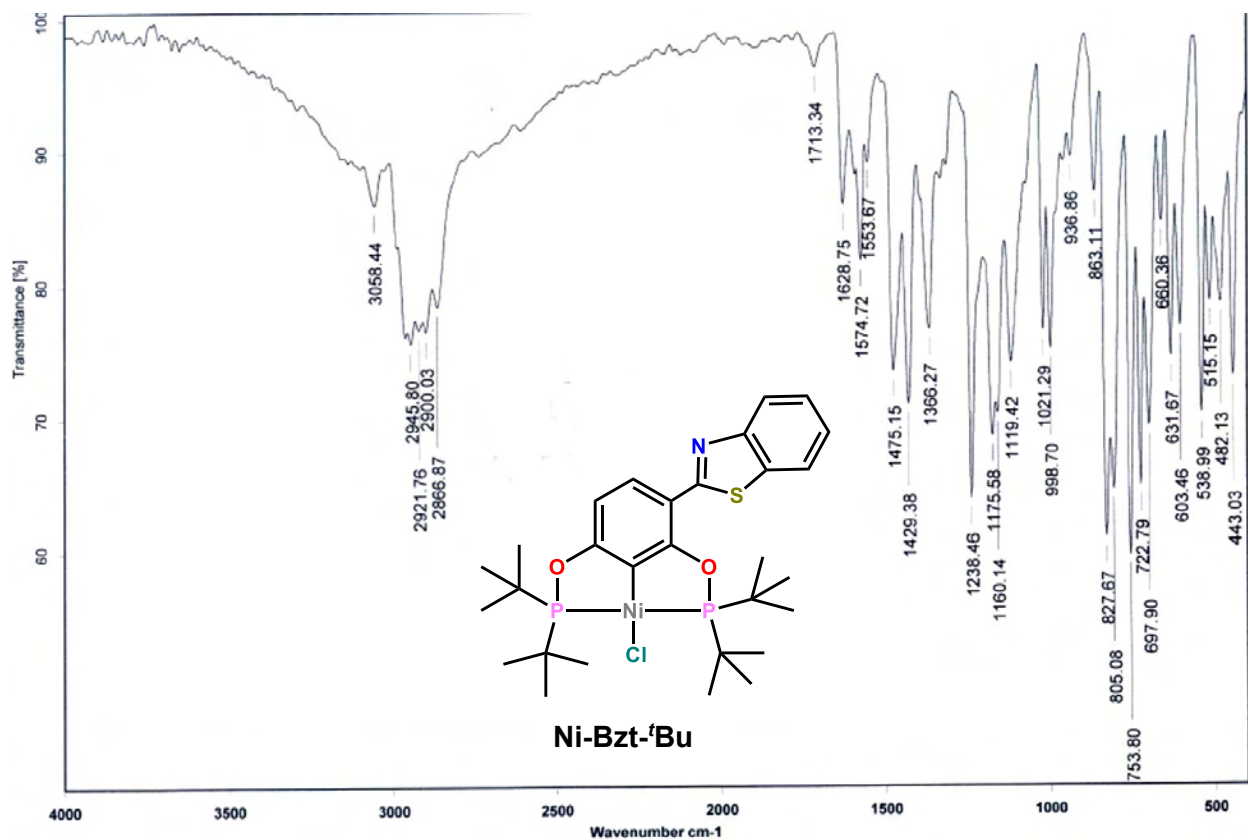


Figura 24. Espectro de IR (KBr) de Ni-Bzt-tBu

3.3.4 Caracterización de espectrometría de masas

En las Figuras 25-28 se presenta la caracterización de espectrometría de masas de los compuestos de níquel, la cual se llevó a cabo mediante la técnica FAB⁺, en el caso de los compuestos **Ni-Bim-tPr** y **Ni-Bim-tBu**, mientras que en los compuestos **Ni-Bzt-tPr** y **Ni-Bzt-tBu**, se empleó la técnica DART⁺, observando en todos los casos el ion molecular [M-H]⁺ que confirma la masa molecular esperada de dichos compuestos.

En el espectro de masas **Ni-Bim-tPr** y **Ni-Bim-tBu**, por ejemplo, se observa que el ion molecular ubicado en 551 m/z y 601 m/z, respectivamente, también representa el pico base, además de observar un patrón de abundancia isotópica experimental análogo al calculado, confirmando así la presencia de los compuestos. Por otra parte, en los compuestos **Ni-Bzt-tPr** y **Ni-Bzt-tBu** además de observar el ion molecular, también se observa el pico base en 244 m/z, cuyo valor corresponde a la masa del ligante **Bzt**.

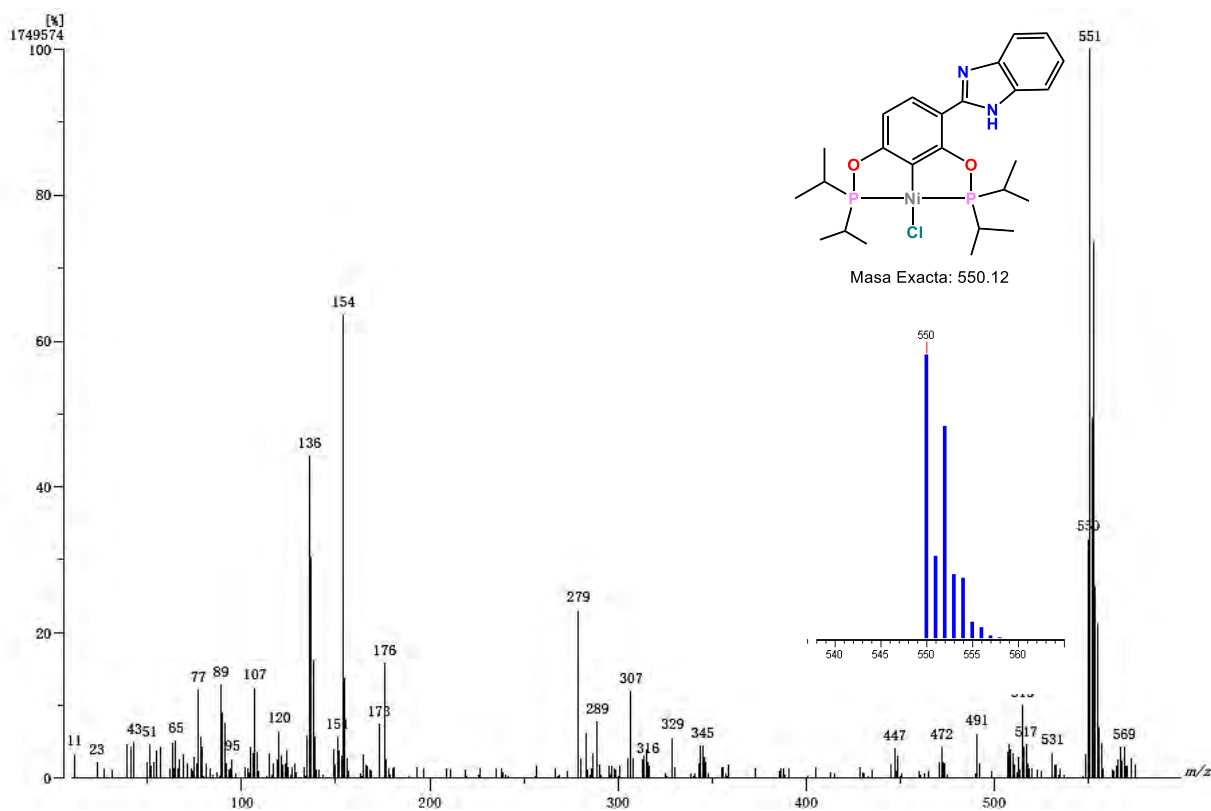


Figura 25. Espectro de masas (FAB⁺) de Ni-Bim-ⁱPr

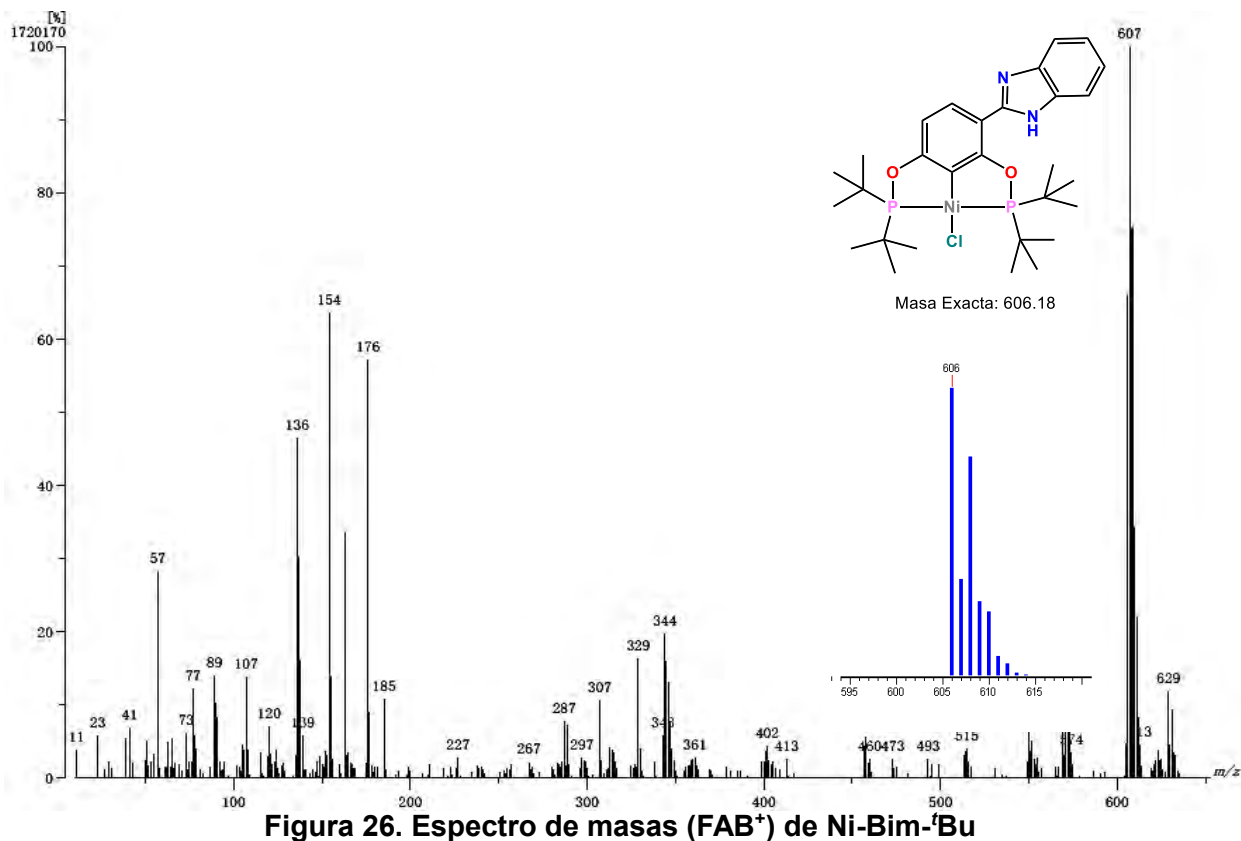


Figura 26. Espectro de masas (FAB⁺) de Ni-Bim-^tBu

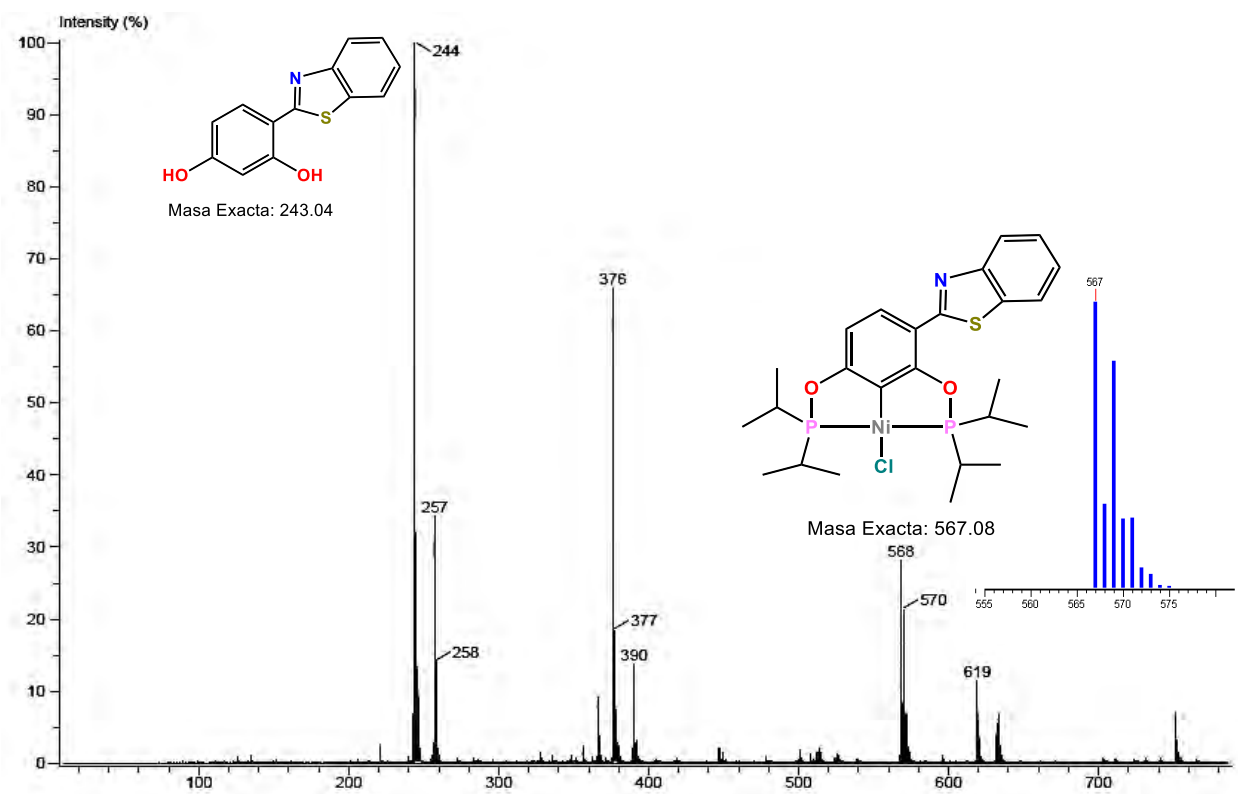


Figura 27. Espectro de masas (DART⁺) de Ni-Bzt-*i*Pr

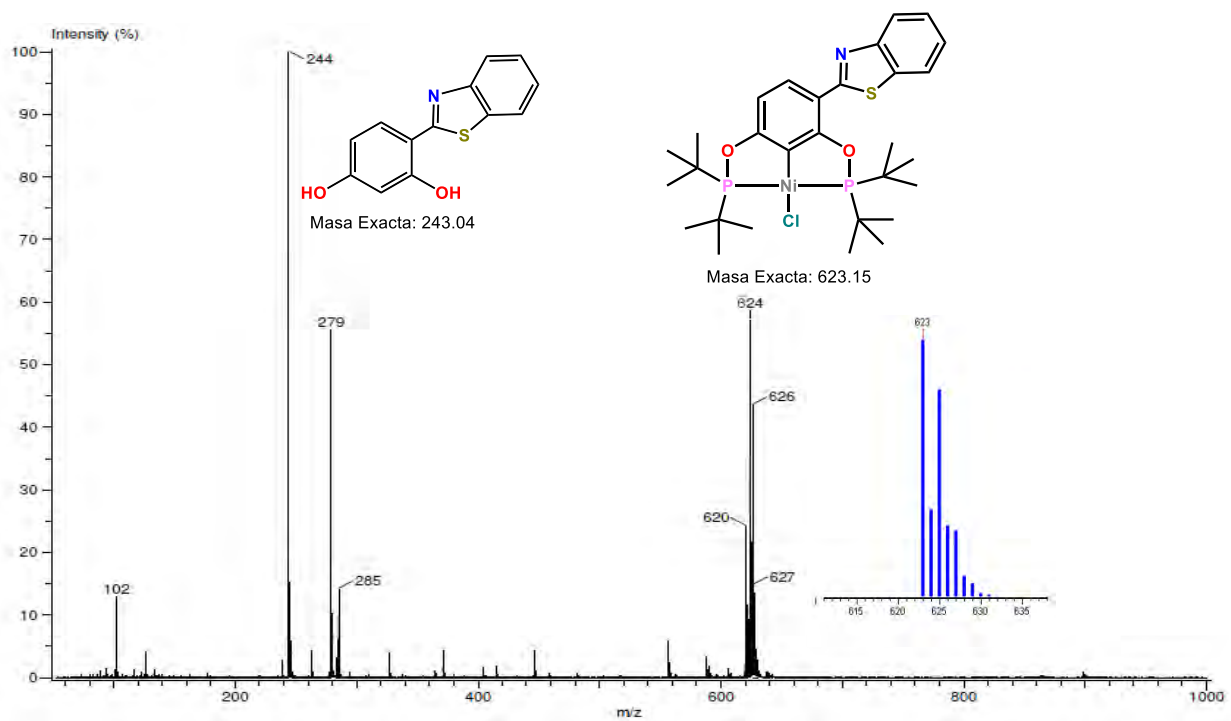


Figura 28. Espectro de masas (DART⁺) de Ni-Bzt-*t*Bu

3.3.5 Análisis por difracción de rayos X de monocristal

A partir de la técnica de difusión directa, utilizando diclorometano y metanol como disolventes, se aislaron cristales adecuados de los compuestos **Ni-Bim-ⁱPr**, **Ni-Bim-^tBu** y **Ni-Bzt-^tBu**, para su difracción de rayos X, técnica con la cual se confirmó en estado sólido la obtención de los compuestos tipo pinza de níquel. A continuación, se presentan las estructuras cristalinas¹¹⁷ de dichos compuestos, en donde es posible observar el arreglo meridional característico de los compuestos tipo pinza, dada la formación de dos anillos metalociclos de 5 miembros, producto de la orto-metalación del anillo central y la coordinación vía fósforo de los grupos fosfinito. En el anexo 6.3 se detalla la información cristalográfica obtenida a partir de la resolución de estas estructuras.

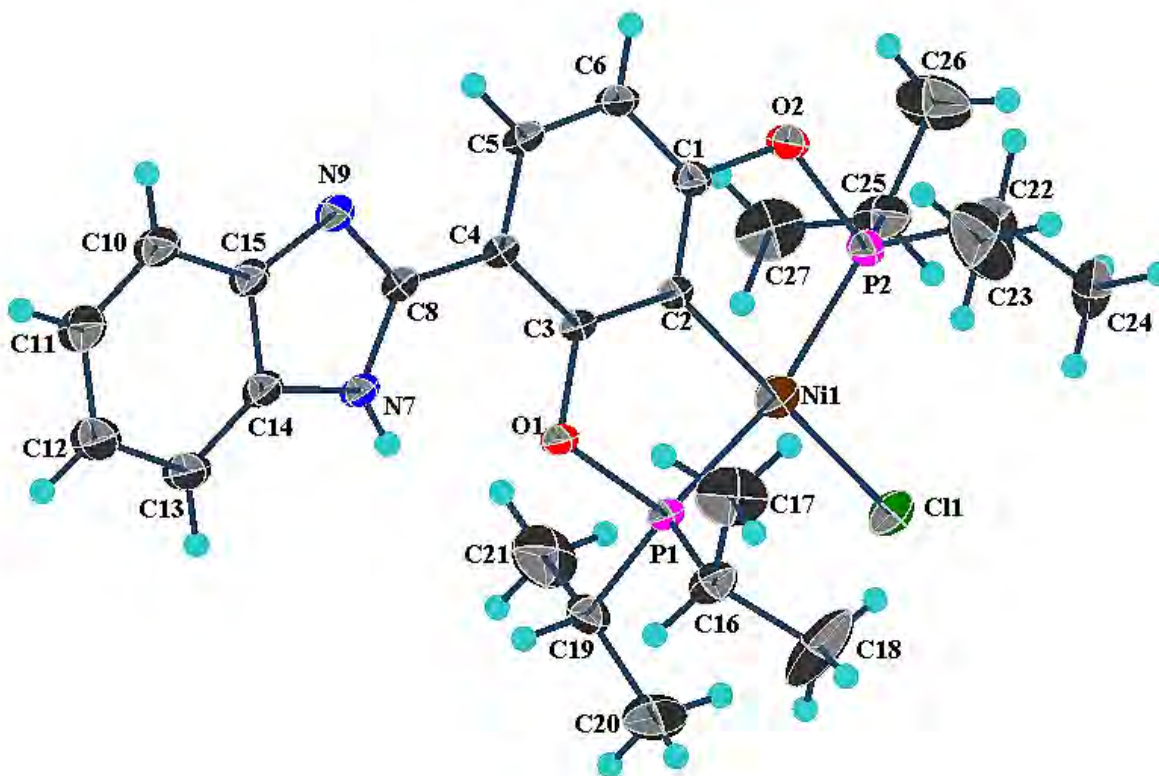


Figura 29. Estructura cristalina de Ni-Bim-ⁱPr

De acuerdo a las longitudes de enlace descritas en la tabla 7, se resalta el carácter covalente del enlace C2-Ni, que dado el tamaño del carbono es más corto respecto al enlace Ni-Cl. El acortamiento de este enlace, debido también al tamaño del centro metálico, es responsable del efecto de *contracción* presente en los enlaces Ni-P1 y Ni-P2, el cual se refleja en el ángulo de enlace P1-Ni-P2, que se aleja de la planaridad ideal de una geometría cuadrada, aunque el valor de 164.41° es cercano a valores reportados para compuestos POCOP de Ni(II), tanto simétricos,¹¹⁸ como no simétricos.¹¹⁹ Los valores para los ángulos C2-Ni-P1 y C2-Ni-P2, confirman dicho efecto, siendo menores a 90° .

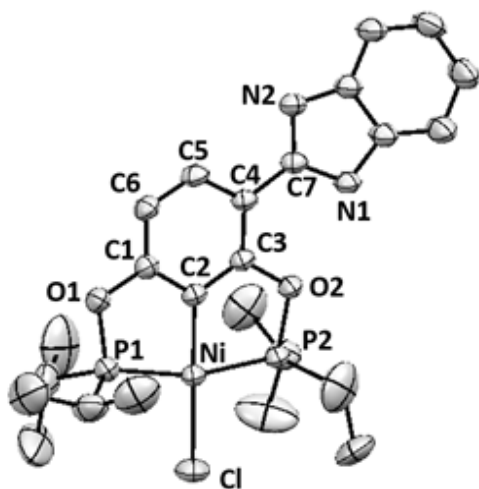
¹¹⁷ Representaciones con elipsoides al 30% de probabilidad.

¹¹⁸ Salah, A.; Zargarian, D. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8977.

¹¹⁹ Solano-Prado, M.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, 13, 592.

Si bien la longitud de los enlaces C-O, O-P y Ni-P, no varía significativamente entre grupos fosfinito, el ángulo de torsión de dichos grupos respecto al anillo central, es de gran utilidad para observar la influencia estérica que ejerce el fragmento benzimidazol en el fosfinito adyacente, cuyo valor de $\theta = 2.93^\circ$, sugiere un acomodo espacial diferente al grupo opuesto cuyo ángulo de torsión es menor ($\theta = 1.78$),¹²⁰ siendo esto una evidencia más de la no simetría del ligante. Las propiedades estéricas en los grupos fosfinito, podrían ser de gran influencia en la potencial actividad catalítica del compuesto, favoreciendo la selectividad en los mecanismos de reacción de dichos procesos.

Tabla 7. Longitudes (Å) y Ángulos (°) de enlace representativos de Ni-Bim-*i*Pr

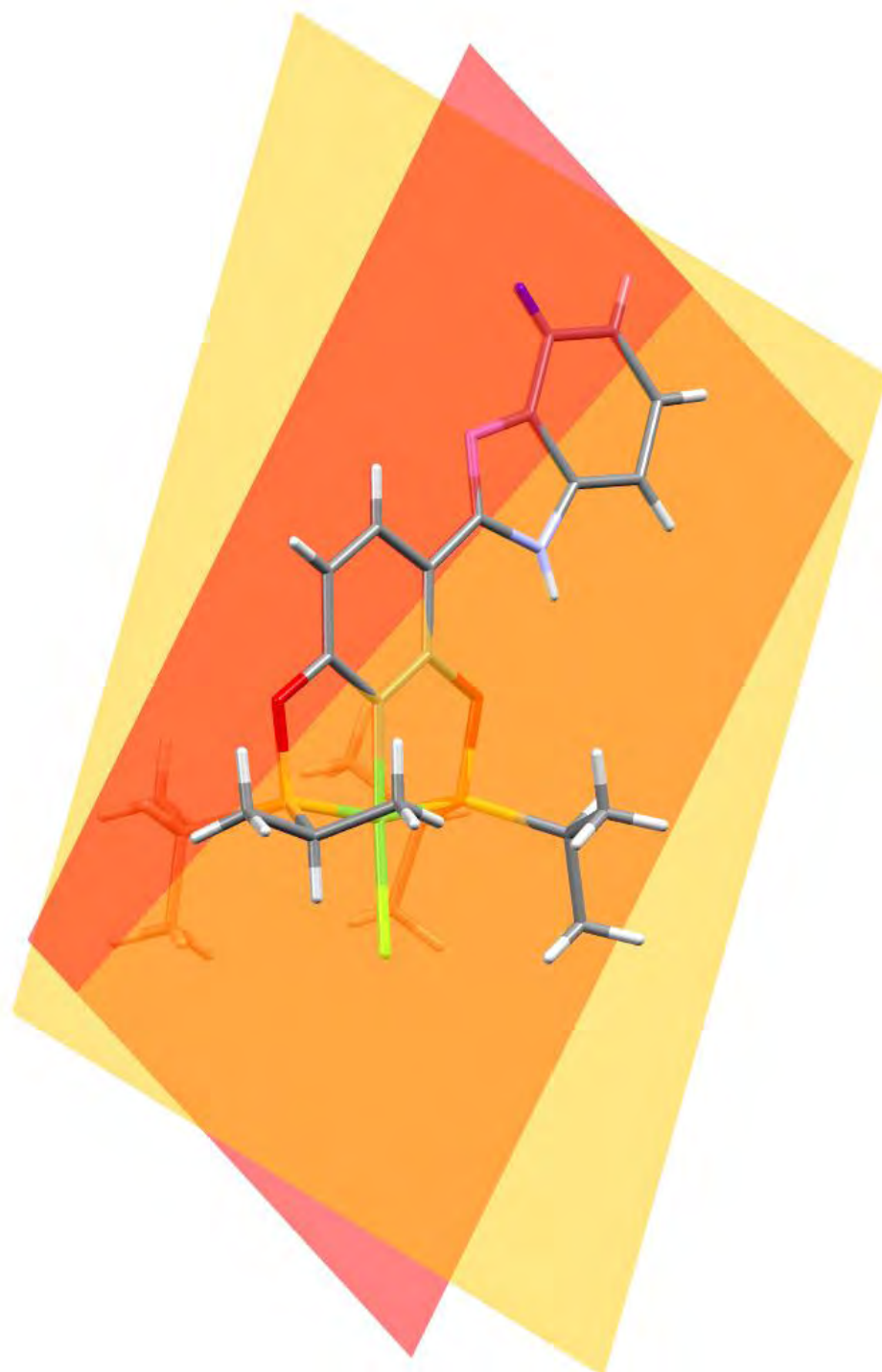


Enlace	Longitud	Enlace	Ángulo
C2-Ni	1.883(2)	P1-Ni-P2	164.41(3)
C1-O1	1.383(3)	O1-P1-Ni	105.57(6)
O1-P1	1.654(2)	O2-P2-Ni	105.98(7)
C3-O2	1.387(3)	C2-Ni-P1	82.62(7)
O2-P2	1.663(2)	C2-Ni-P2	82.53(7)
P1-Ni	2.148(7)	C2-Ni-Cl	175.63(7)
P2-Ni	2.146(3)	N2-C7-N1	112.10 (2)
C7-N1	1.363(3)		
C7-N2	1.323(3)		
Ni-Cl	2.182(1)		

En la figura 30.a, se observa la falta de planaridad en el ligante **Bim**. Dado el libre giro que posee el enlace C6-C7, que une el fragmento benzimidazol con el anillo central, se aprecia un $\Delta = 10.87^\circ$ entre ambos planos. Lo anterior puede ser un factor en las interacciones intermoleculares identificadas en la estructura, donde un enlace de hidrógeno intramolecular de fuerza débil,¹²¹ característico de enlaces N-H...O, forma un anillo de 6 miembros $R_1^1(6)$ (Fig. 31.b). Por otra parte, se identifica un enlace de hidrógeno intermolecular de tipo bifurcado (Fig. 31.c) del cual también forma parte el fragmento benzimidazol, donde los grupos donadores corresponden al grupo N-H y el grupo C-H adyacente, siendo el átomo de nitrógeno el aceptor, formando igualmente, un anillo de 6 miembros $R_2^1(6)$. Estas interacciones, aunadas a la interacción de tipo C-H... π entre protones de los sustituyentes isopropilos y el fragmento benzimidazol, dan lugar a un arreglo lineal que se extiende a lo largo del eje c. Figura 31. c

¹²⁰ El valor promedio reportado para sistemas POCOP es de $\theta = 2.4^\circ$: Rubio, M.; Suárez, A.; Galindo, A.; Álvarez, E.; Pizzano, A. *Organometallics* **2009**, 28, 547.

¹²¹ http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/smnr_2009_Kwan_Eugene.pdf (Recuperado 14 de marzo de 2017)



A

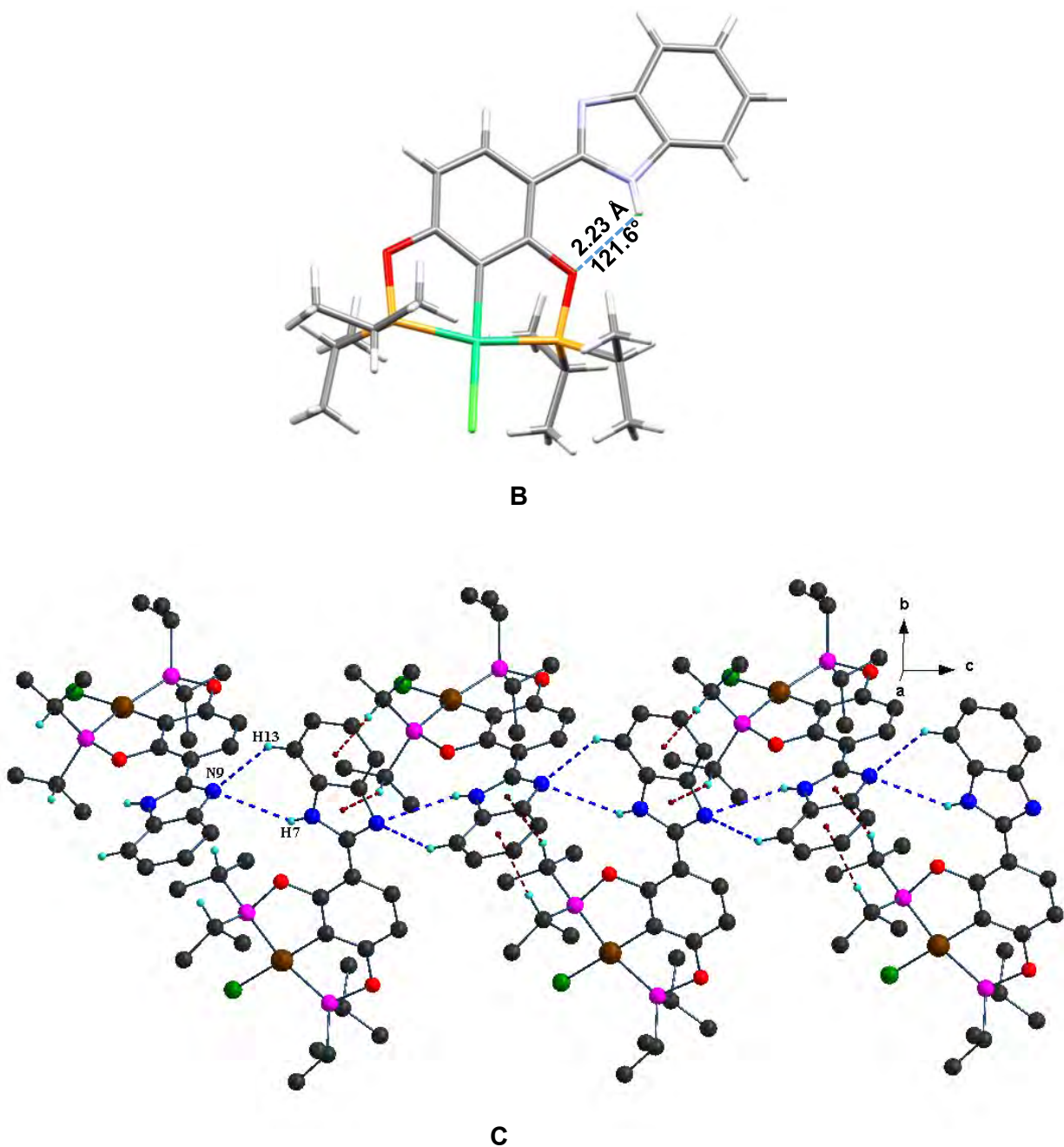


Figura 30. (A) Ángulo entre planos (10.87°) anillo central (rojo) y benzimidazol (amarillo), (B) Enlace de hidrógeno intramolecular N-H...O, (C) Arreglo lineal generado por enlaces de hidrógeno e interacciones C-H... π en Ni-Bim-Pr

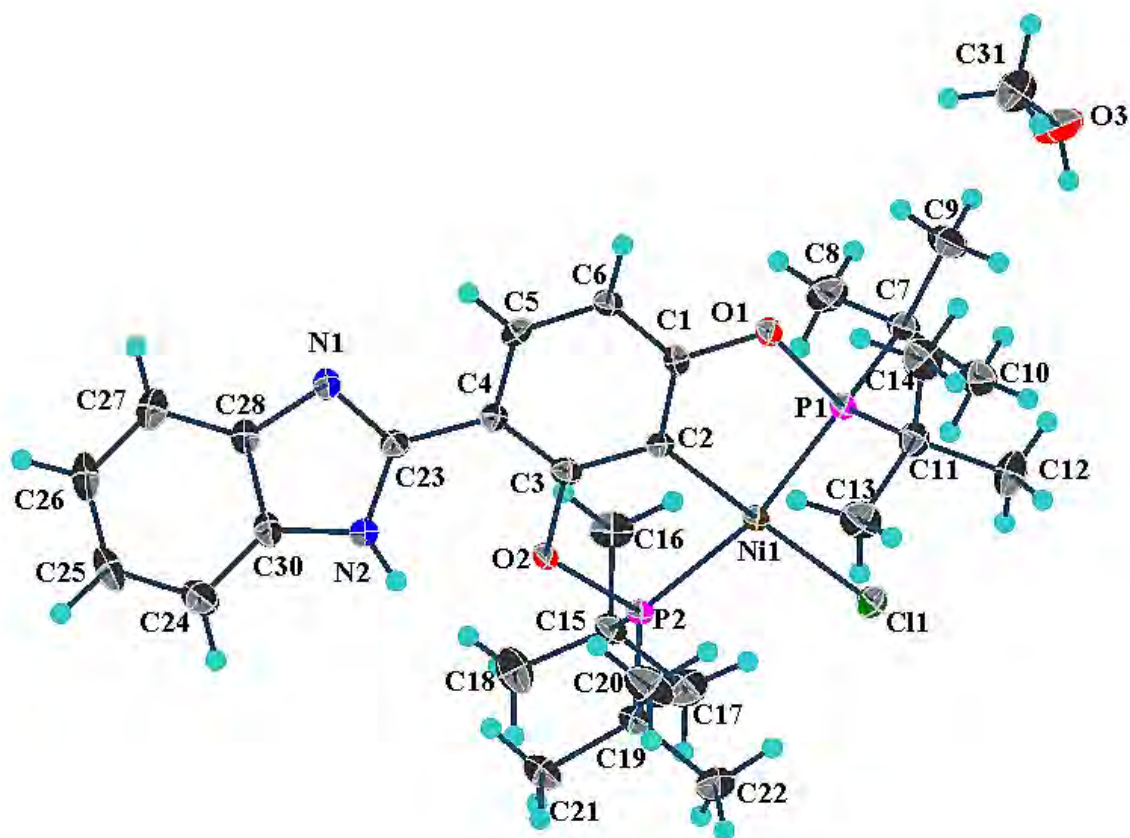
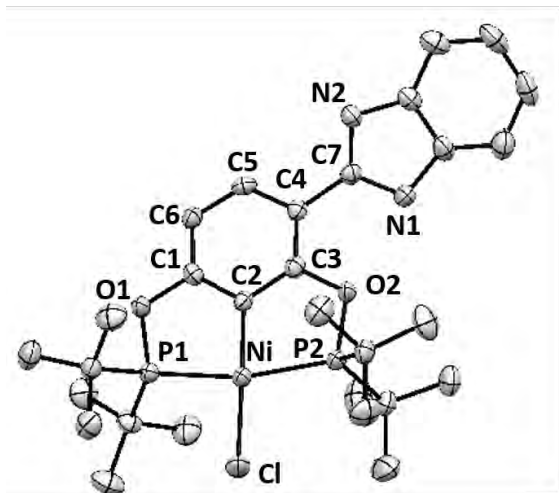


Figura 31. Estructura cristalina de Ni-Bim-^tBu

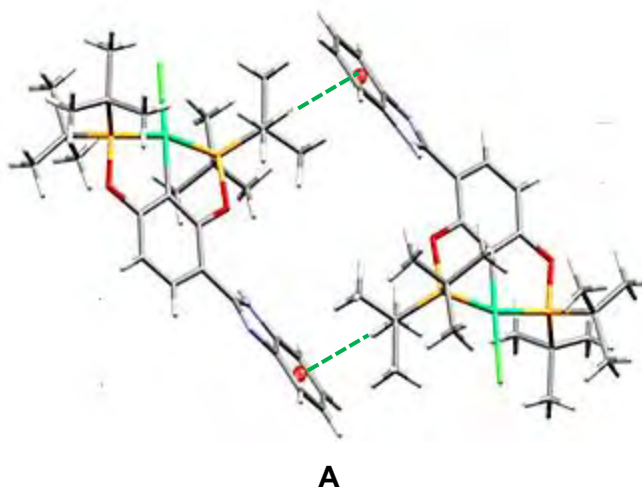
En la figura 31 se presenta la estructura cristalina del compuesto **Ni-Bim-^tBu**, de cuyas longitudes de enlace (tabla 8) se puede destacar, que si bien la distancia C2-Ni se mantiene constante, la longitud de los enlaces Ni-P1 y Ni-P2 aumenta con respecto a las observadas en el compuesto **Ni-Bim-ⁱPr**, lo que se atribuye a la presencia de sustituyentes más voluminosos, cuyo acomodo provoca el alargamiento de dichos enlaces. Los ángulos de enlace P1-Ni-P2, C2-Ni-P1 y C2-Ni-P2 continúan con la tendencia presente en el derivado con sustituyentes isopropilo, sin embargo, se observa que el grupo fosfinito adyacente al fragmento heterociclo se sitúa prácticamente sobre el plano del anillo central, dado el ángulo de torsión observado ($\theta = 0.06^\circ$), el cual se diferencia significativamente respecto al calculado en la cadena C1-O1-P1 ($\theta = 2.6^\circ$).

Tabla 8. Longitudes (Å) y Ángulos (°) de enlace representativos de Ni-Bim-^tBu


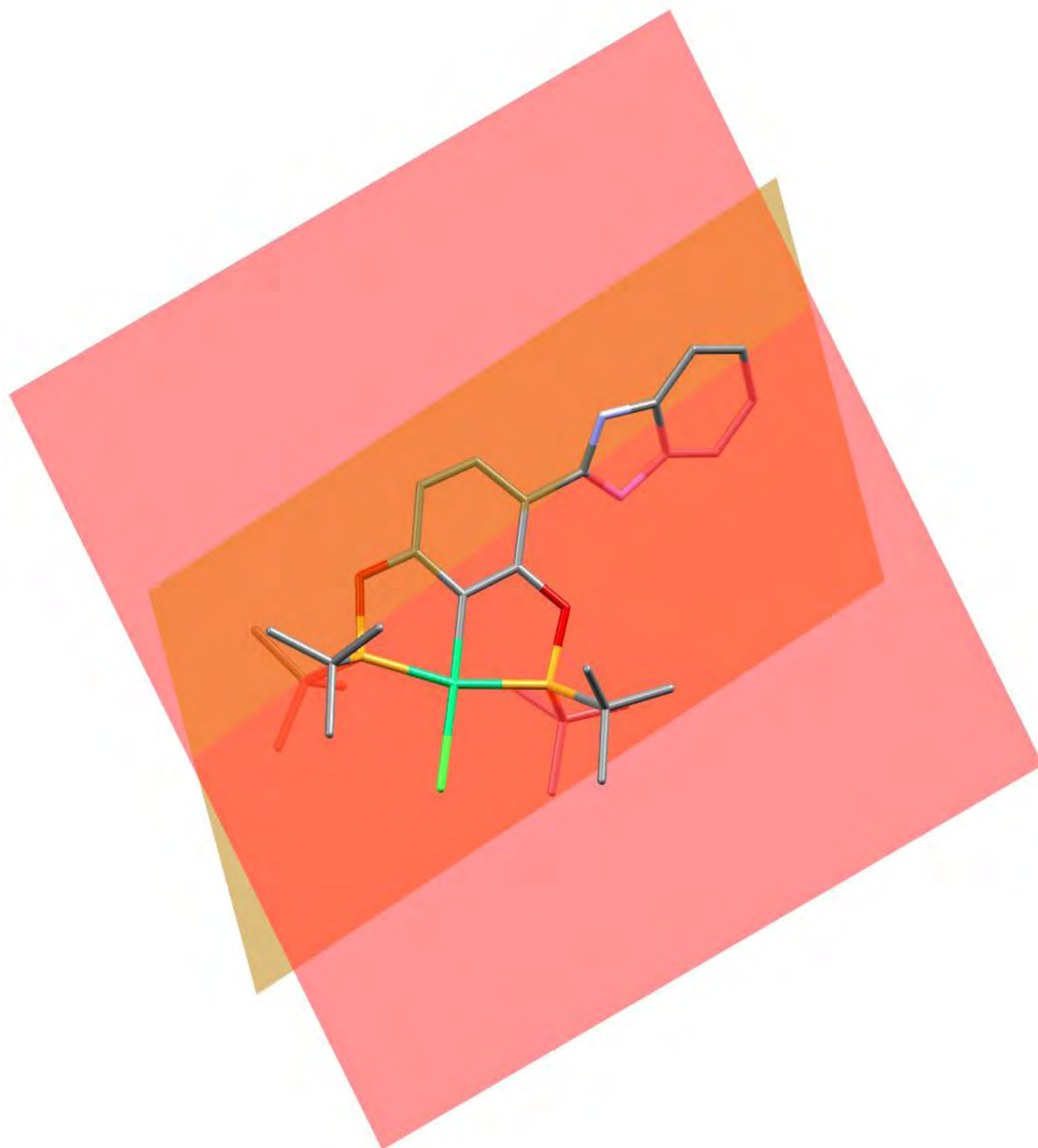
Enlace	Longitud	Enlace	Ángulo
C2-Ni	1.885(2)	P1-Ni-P2	164.48(3)
C1-O1	1.390(3)	O1-P1-Ni	105.02(6)
O1-P1	1.657(1)	O2-P2-Ni	105.06(6)
C3-O2	1.396(3)	C2-Ni-P1	82.59(7)
O2-P2	1.663(2)	C2-Ni-P2	82.21(7)
P1-Ni	2.186(7)	C2-Ni-Cl	178.44(7)
P2-Ni	2.193(7)	Ni-C7-N2	113.1(2)
C7-N1	1.319(3)		
C7-N2	1.366(4)		
Ni-Cl	2.197(6)		

En el fragmento benzimidazol es posible apreciar un aumento considerable en el ángulo entre planos respecto al anillo central, en comparación a **Ni-Bim-^{Pr}** con un $\theta = 39.35^\circ$ (Figura 32.a). El arreglo al que es sometido este fragmento permite que además de la formación del enlace intramolecular de hidrógeno N-H---O de fuerza débil, exista una interacción intermolecular de tipo C-H--- π (2.984 Å) entre el arilo del benzimidazol y un sustituyente *ter*-butilo (Fig. 32.A), donde se observa que el centroide del anillo y el grupo -CH que participa en la interacción se encuentran prácticamente coplanares (174.2°), a una distancia de 2.984 Å.

Dado que **Ni-Bim-^tBu** cocrystaliza con una molécula de metanol (monosolvato), el arreglo cristalino de dicho compuesto (fig. 32.b) se visualiza como una cadena $C_2^1(6)$ a lo largo del eje *a*, unida mediante los enlaces de hidrógeno formados por los átomos de nitrógeno en el grupo benzimidazol y la molécula de disolvente. Dichas interacciones intramoleculares se encuentran a una distancia de 2.089 Å, con un ángulo de 149.1° , en el caso del enlace N-H-O y de 2.178 Å para el enlace O-H-N, con un ángulo de 168.2° , por lo que se consideran de fuerza media.¹²² Ambas interacciones dan origen al arreglo laminar que se presenta en la Figura 32.c.



¹²² Gilli, P.; Preto, L.; Bertolasi, V.; Gilli, G. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 33.



B

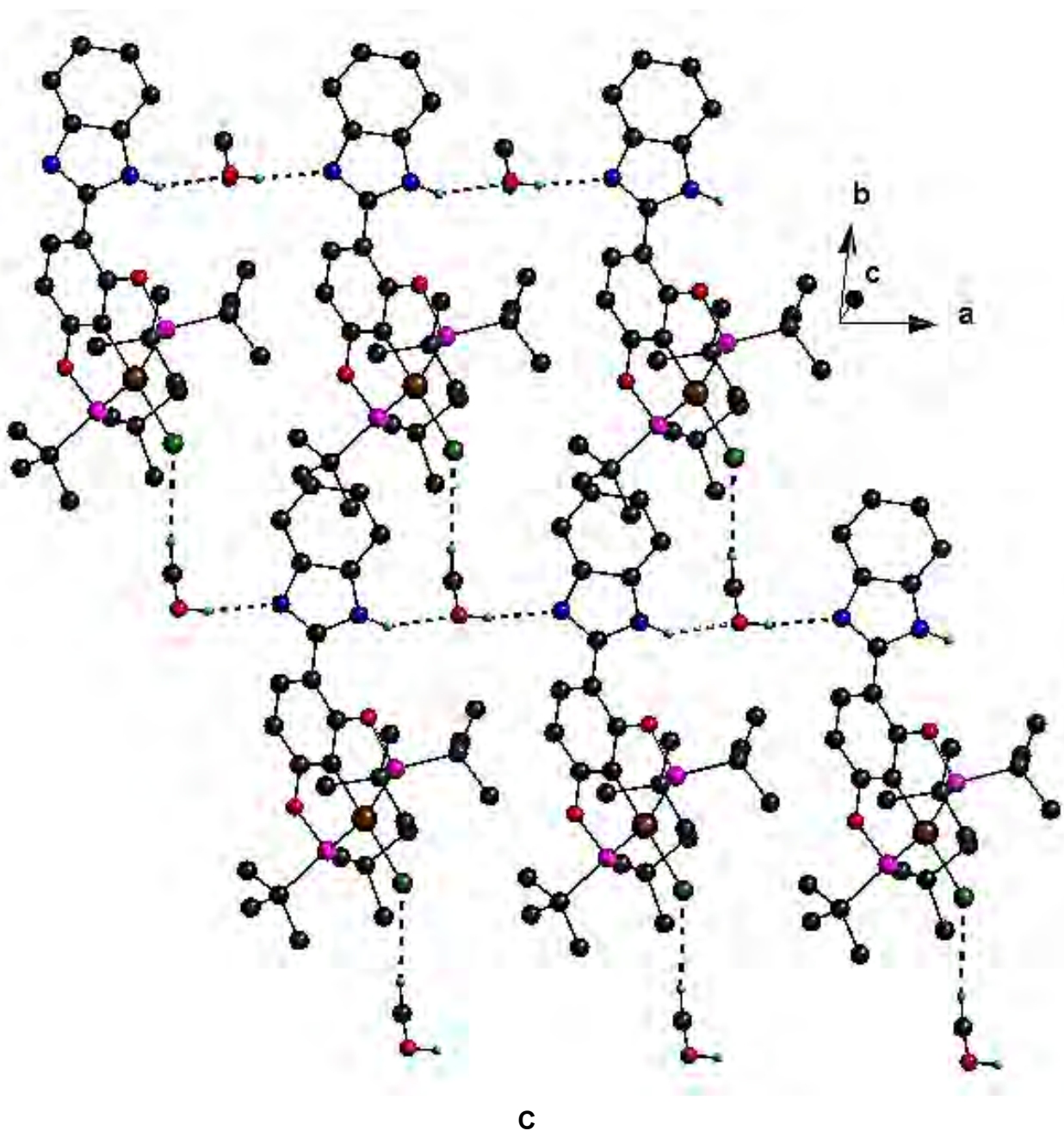


Figura 32. (A) Interacciones C-H... π (B) Ángulo entre planos (39.5°), anillo central (rojo) y fragmento benzimidazol (naranja) (C) Arreglo laminar en Ni-Bim-4Bu

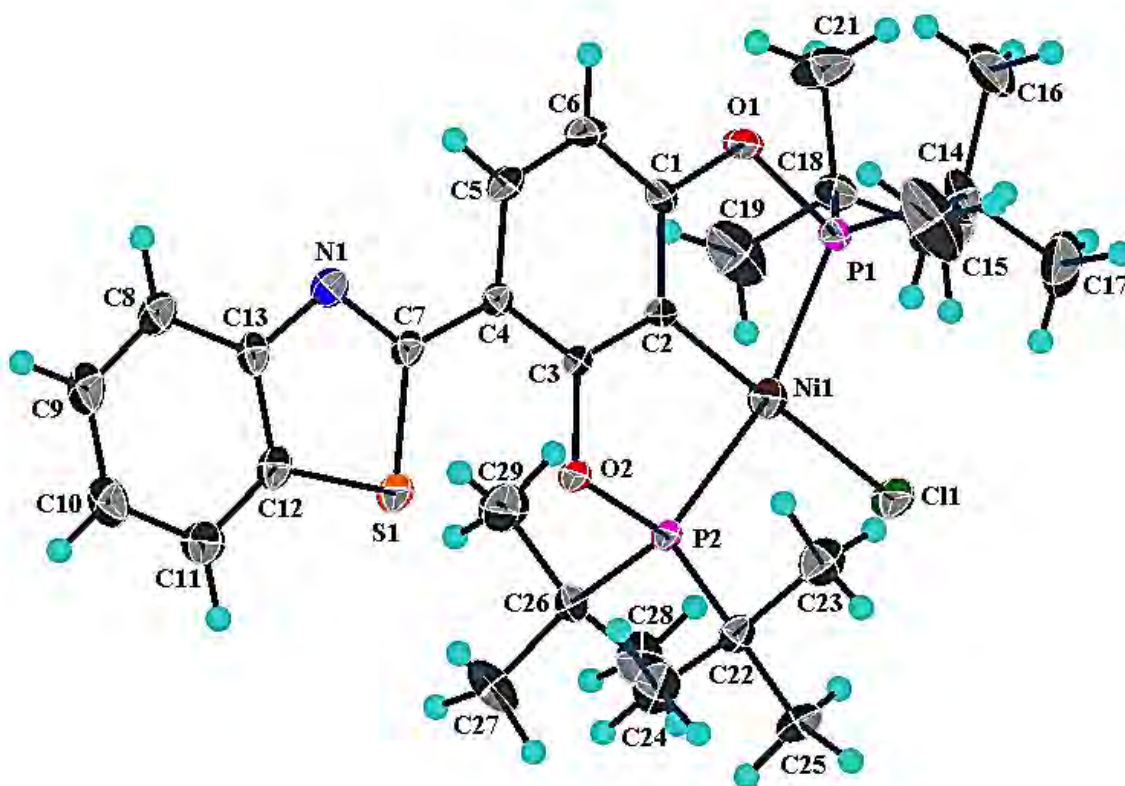
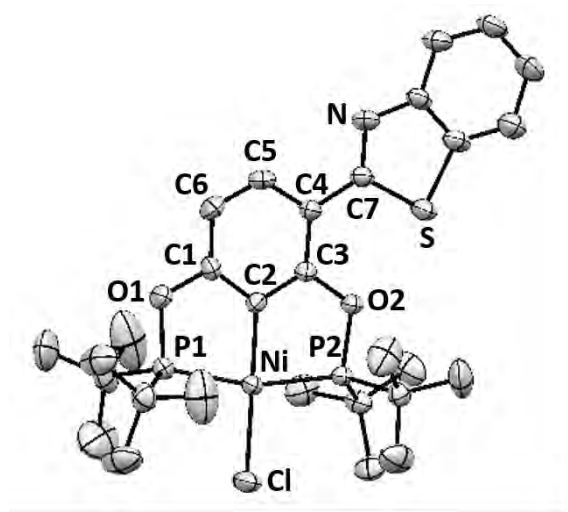


Figura 33. Estructura cristalina de Ni-Bzt-^tBu

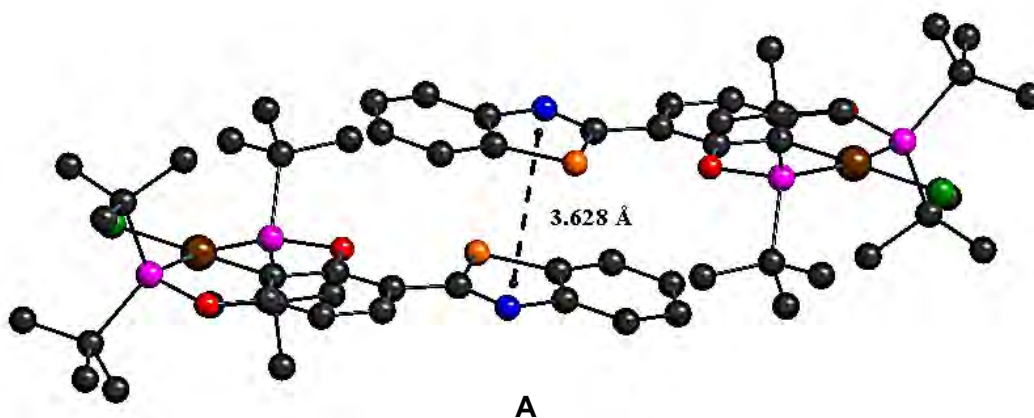
En la Figura 33 se presenta la estructura del compuesto **Ni-Bzt-^tBu**, cuyas longitudes y ángulos de enlace continúan con la tendencia observada en las estructuras antes mencionadas, aunque la influencia del átomo de azufre, de mayor tamaño con respecto al grupo N-H presente en el ligante **Bim**, aunado al volumen de los sustituyentes *ter*-butilo, provoca un ligero acortamiento de los enlaces Ni-P1 y Ni-P2, observando también que al ser inequivalentes los heteroátomos en el fragmento heterociclo, las distancias de enlace N-C7-S varían considerablemente, lo que repercute en una menor tensión en dicho anillo. Lo anterior podría explicar la dificultad para la obtención del ligante con un fragmento benzoxazol, donde el átomo de oxígeno, dado su tamaño y electronegatividad, sugiere una mayor tensión y restricción electrónica en el anillo a formar.

Tabla 9. Longitudes (Å) y Ángulos (°) de enlace representativos de Ni-Bzt-^tBu

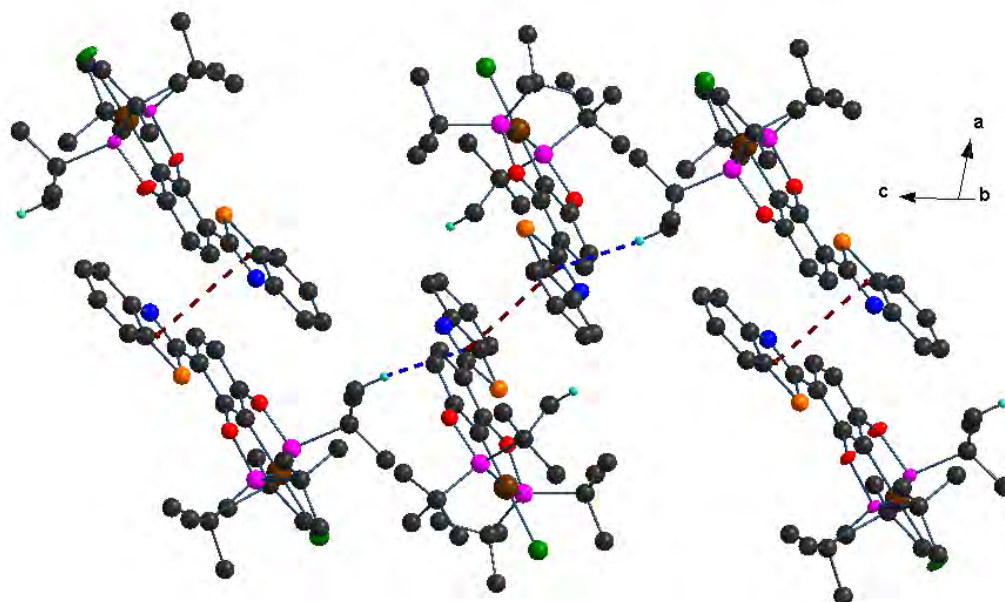
Enlace	Longitud	Enlace	Ángulo
C2-Ni	1.889(3)	P1-Ni-P2	164.3(4)
C1-O1	1.387(4)	O1-P1-Ni	105.3(1)
O1-P1	1.656(3)	O2-P2-Ni	105.1(1)
C3-O2	1.382(4)	C2-Ni-P1	82.2(1)
O2-P2	1.662(2)	C2-Ni-P2	82.1(1)
P1-Ni	2.176(1)	C2-Ni-Cl	179.4(1)
P2-Ni	2.168(1)	S-C7-N	115.0(3)
C7-N	1.299(4)		
C7-S	1.7555(4)		

A pesar de que el fragmento benzotiazol no posee el grupo N-H capaz de formar enlaces de hidrógeno, fue posible observar interacciones del tipo $\pi - \pi$. Esta interacción de tipo “*cara-cara desplazada*”, se observa entre los anillos tiazol, cuyos centroides se encuentran a 3.628 Å, distancia que se encuentra en el intervalo de este tipo de interacciones (3.2 a 4.0 Å). El hecho de que la interacción cara-cara se encuentre desfasada, se debe a las atracciones electrostáticas $\pi - \sigma$, entre la densidad electrónica fuera del plano del grupo tiazol y la carga parcial positiva que recae en los enlaces C-H del arilo.¹²³ (Figura 34.a)

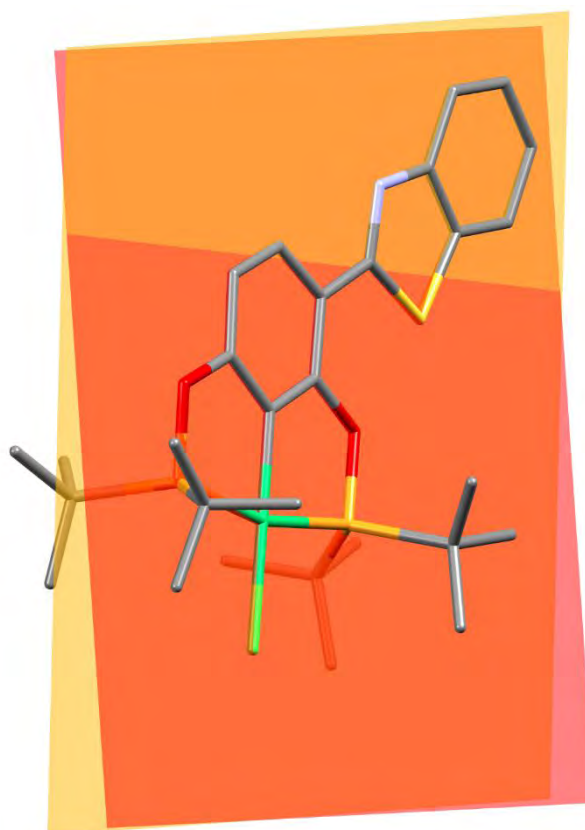
La unión de los dímeros para la formación del arreglo observado en la Figura 34.b se da a partir de una interacción CH \cdots π de protones de los sustituyentes terbutilo con el anillo central.



¹²³ Martínez, C.; Iverson, B. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2192.



B



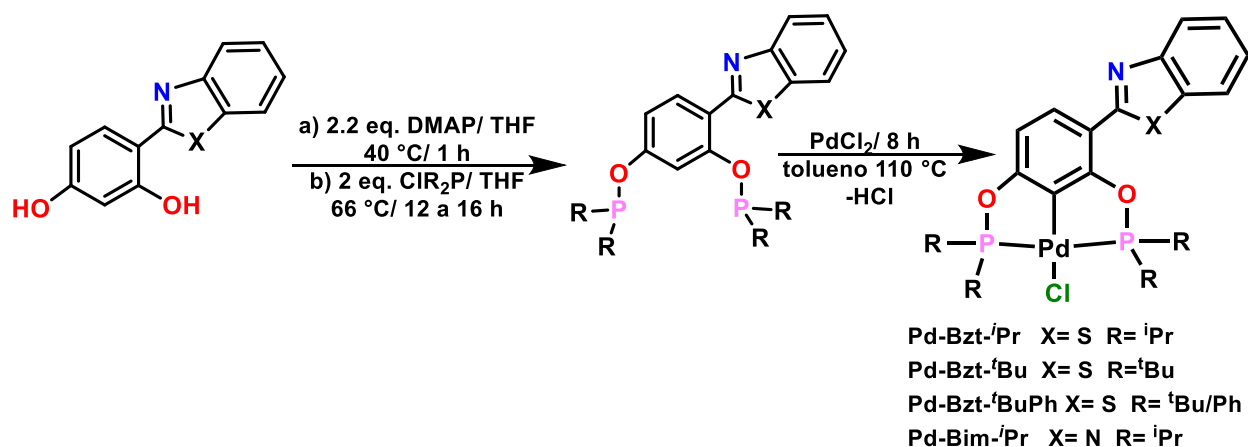
C

Figura 34. (A) Interacciones $\pi - \pi$ entre fragmentos benzotiazol (B) Arreglo de unidades diméricas (C) Ángulo entre planos (7.32°) anillo central (rojo) y fragmento benzotiazol (naranja) en Ni-Bzt-tBu

3.4 Compuestos pinza POCOP de Pd(II)

3.4.1 Síntesis de los compuestos Pd-Bzt-ⁱPr, Pd-Bzt-^tBu, Pd-Bzt-^tBuPh y Pd-Bim-ⁱPr

La síntesis de los compuestos pinza POCOP de Pd(II) con los ligantes **Bim** y **Bzt** es descrita en el esquema 35. Como se observa, la ruta sintética es análoga a la empleada en la obtención de los derivados de níquel, en este caso utilizando diferentes precursores metálicos como PdCl₂, Pd(cod)Cl₂ (cod= 1,5-ciclooctadieno) y Pd(CH₃CN)₂Cl₂, encontrando mejores resultados al utilizar PdCl₂, tanto en rendimientos, como en tiempo de reacción y optimización del proceso al evitar subproductos de reacción.



Esquema 35. Formación de los compuestos POCOP de Pd(II)

En la tabla 10 se muestran los rendimientos obtenidos en la síntesis de los compuestos de paladio, así como el punto de fusión y apariencia que presentan, observando que los rendimientos, al igual que en los compuestos de níquel, es moderado. A diferencia de los derivados de níquel, cuyo rendimiento se atribuye al discreto rol del centro metálico en la activación C-H, la formación de compuestos pinza de paladio también conlleva la obtención de un dímero de coordinación de tipo Pd₂(OR₂P)₂Cl₂ como subproducto, identificado mediante RMN de ³¹P{¹H} (δ ≈ 120.0 ppm), el cual abate significativamente el rendimiento del compuesto pinza, lo que sugiere la adición estequiométrica de la clorofosfina correspondiente para optimizar dicho rendimiento.

Tabla 10. Punto de fusión y rendimiento de compuestos pinza de paladio

Compuesto	Color	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
Pd-Bzt-ⁱPr	Amarillo	48	209-211
Pd-Bzt-^tBu	Amarillo	37	208-210
Pd-Bzt-^tBuPh	Amarillo	56	202-204
Pd-Bim-ⁱPr	Crema	52	213-215

Con base en los resultados observados en la síntesis de los derivados de níquel, donde se obtuvieron resultados favorables con ambos ligantes empleados, para los compuestos de paladio se decidió encaminar el estudio hacia los sustituyentes en los grupos fosfinito, manteniendo los sustituyentes alquílicos pero también incorporando, en el caso del compuesto **Pd-Bzt-^tBuPh**, la fosfina mixta Cl(^tBu)PhP, en donde el átomo donador posee propiedades esterogénicas, las cuales pueden ser de gran influencia en el ambiente electrónico del compuesto pinza a sintetizar.

3.4.2 Caracterización de resonancia magnética nuclear

El espectro de RMN ^1H de **Pd-Bzt-*i*Pr** (Figura 35) muestra un patrón de señales concordante al observado para el derivado de níquel correspondiente, observando una ligera desprotección en un orden de $\Delta \approx 0.1$ ppm.

Dicho espectro, permitió visualizar de mejor manera el desdoblamiento de las señales asignadas a los grupos metilo, las cuales se observan como una señal doble tripleteada (18 protones) y una señal doble de doble (6 protones). Lo anterior se atribuye a la diferencia entre las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}}$ con el grupo -CH adyacente y el acoplamiento $^3J_{\text{H-P}}$ del grupo fosfito correspondiente. Se propone entonces que la señal doble de doble se debe a los metilos de un grupo isopropilo, donde el acoplamiento $^3J_{\text{H-H}}$ (12 Hz) $>$ $^3J_{\text{H-P}}$ (6 Hz), mientras que en los metilos correspondientes a la señal doble de triple la constante $^3J_{\text{H-H}}$ (9 Hz) $<$ $^3J_{\text{H-P}}$ (3 Hz).¹²⁴

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 36), a pesar de observar el mismo par de señales dobles características, la constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}} = 404$ Hz aumenta significativamente con respecto al compuesto análogo de níquel ($^2J_{\text{P-P}} = 304$ Hz).

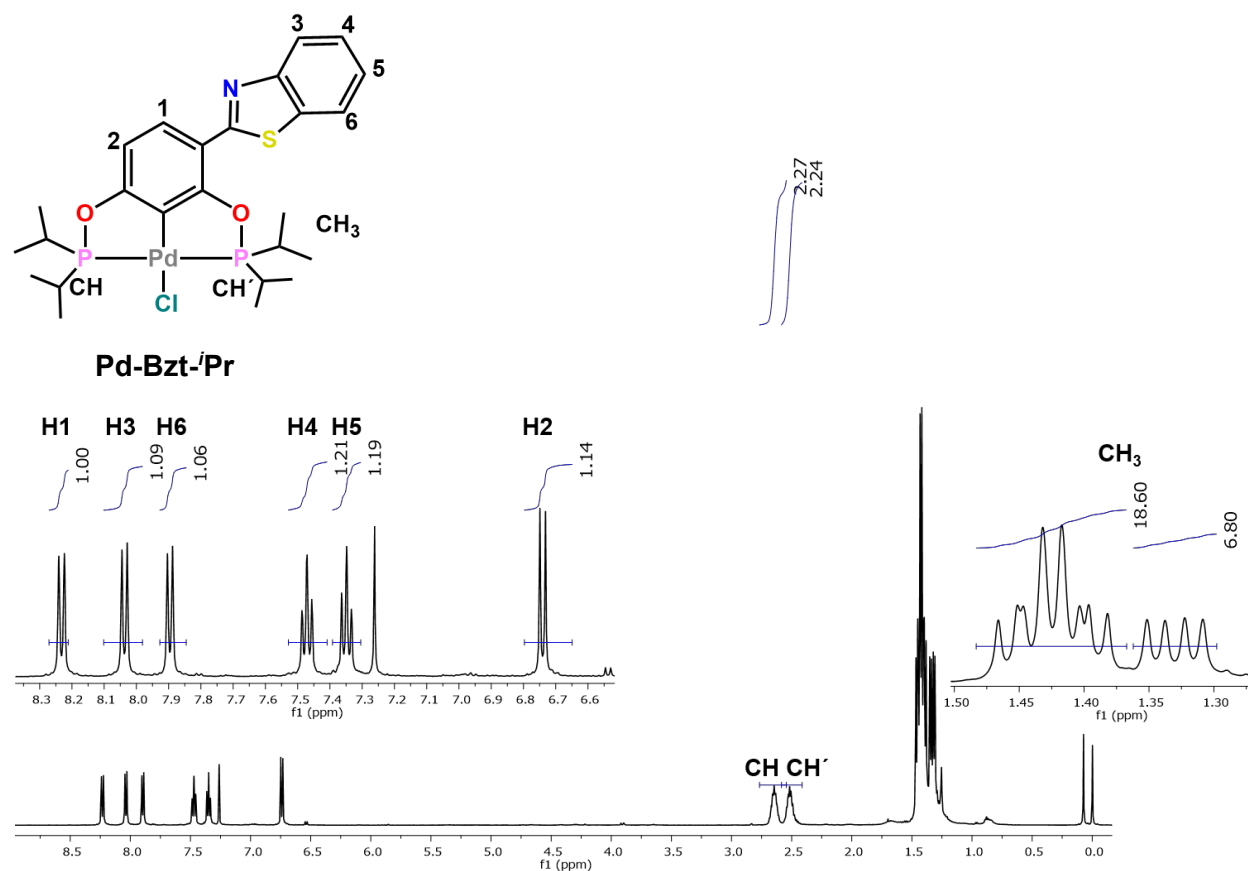


Figura 35. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de **Pd-Bzt-*i*Pr**

¹²⁴Universidad de California en Los Ángeles (UCLA): http://web.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/T/triplet_of_doublets.html (Recuperado el 14 de Marzo de 2017)

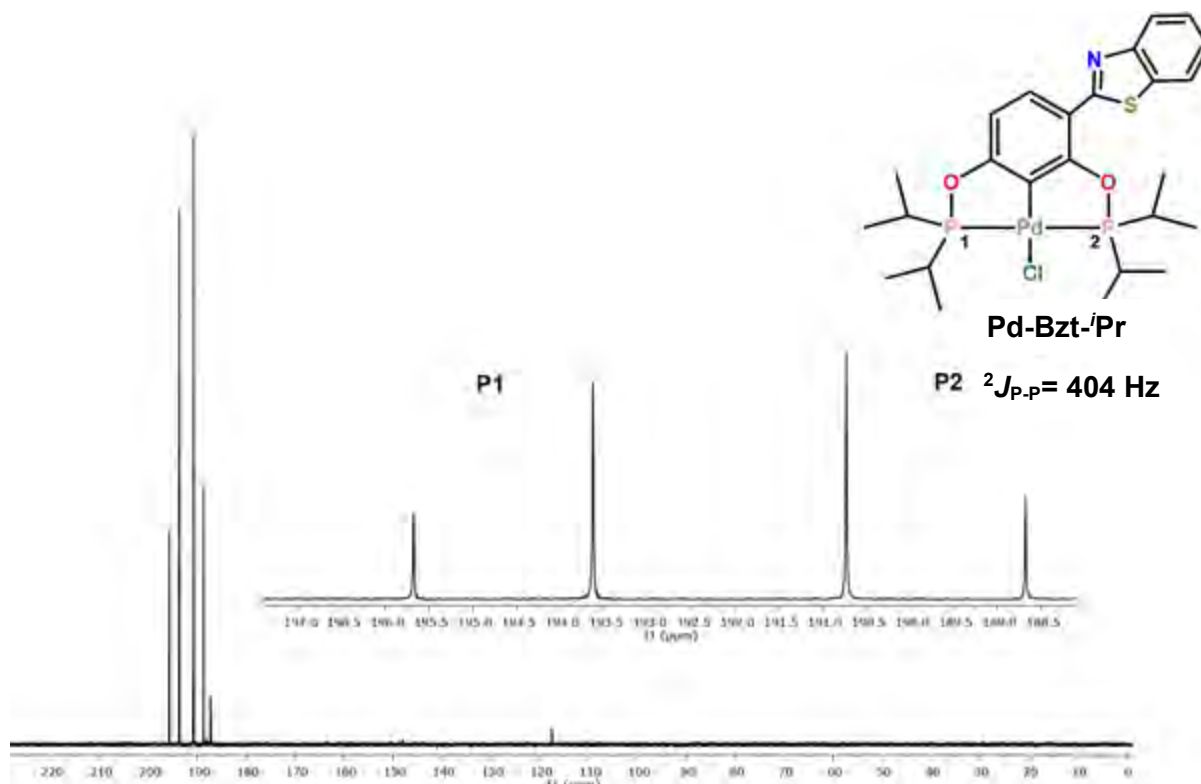


Figura 36. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (201.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt-Pr

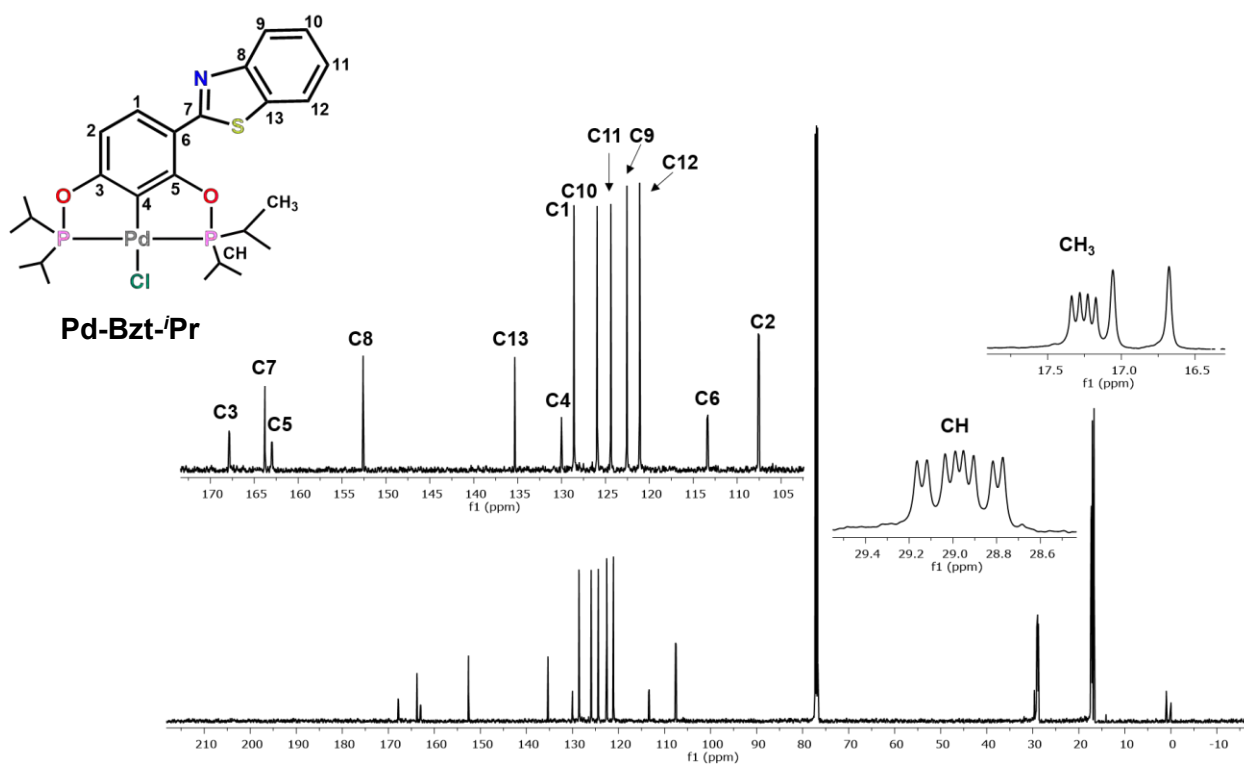


Figura 37. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt-Pr

Por otra parte, en el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **Pd-Bzt-^tPr**, la señal asignada a C4, correspondiente al enlace Pd-C, se aprecia como una señal simple, a diferencia de los derivados de níquel, donde se observa una señal doble de doble dado el acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$, mientras que la tendencia observada hasta el momento se mantiene en el resto de desplazamientos.

Se presenta la caracterización de RMN del compuesto **Pd-Bzt-^tBu**, donde la señal en $\delta \approx 120.0$ ppm en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (figura 38), como se mencionó anteriormente, se debe a la formación de un dímero de coordinación de paladio, sin embargo, los desplazamientos correspondientes al compuesto pinza se observan como producto mayoritario.

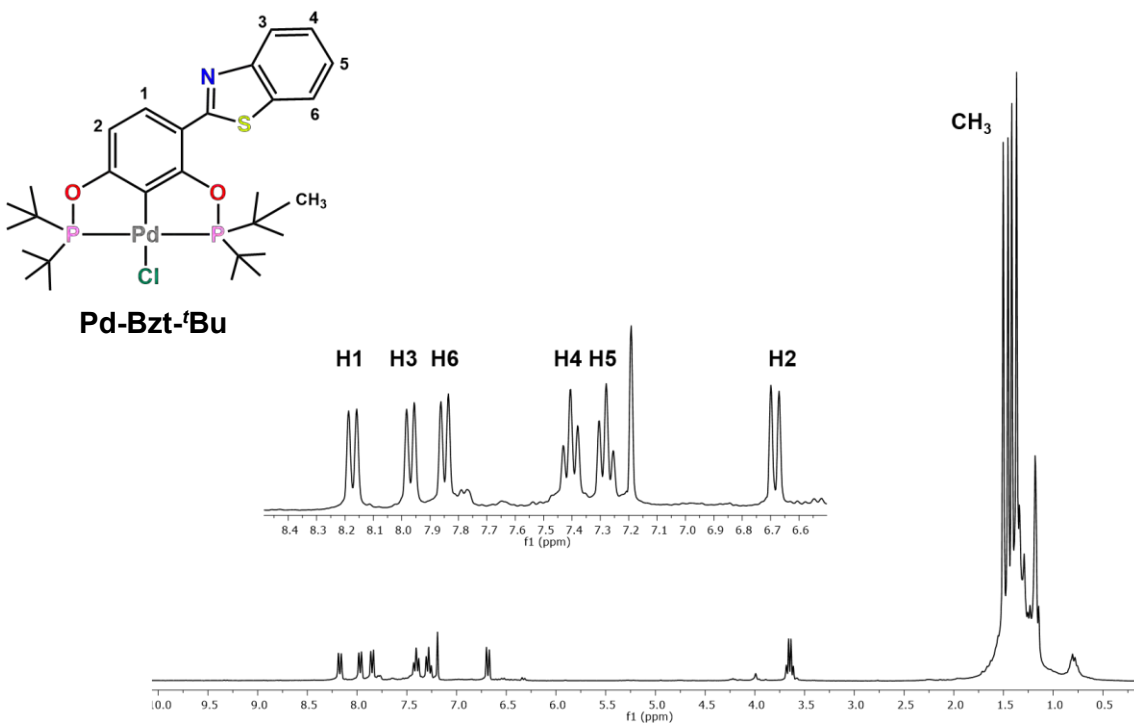


Figura 38. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt-^tBu

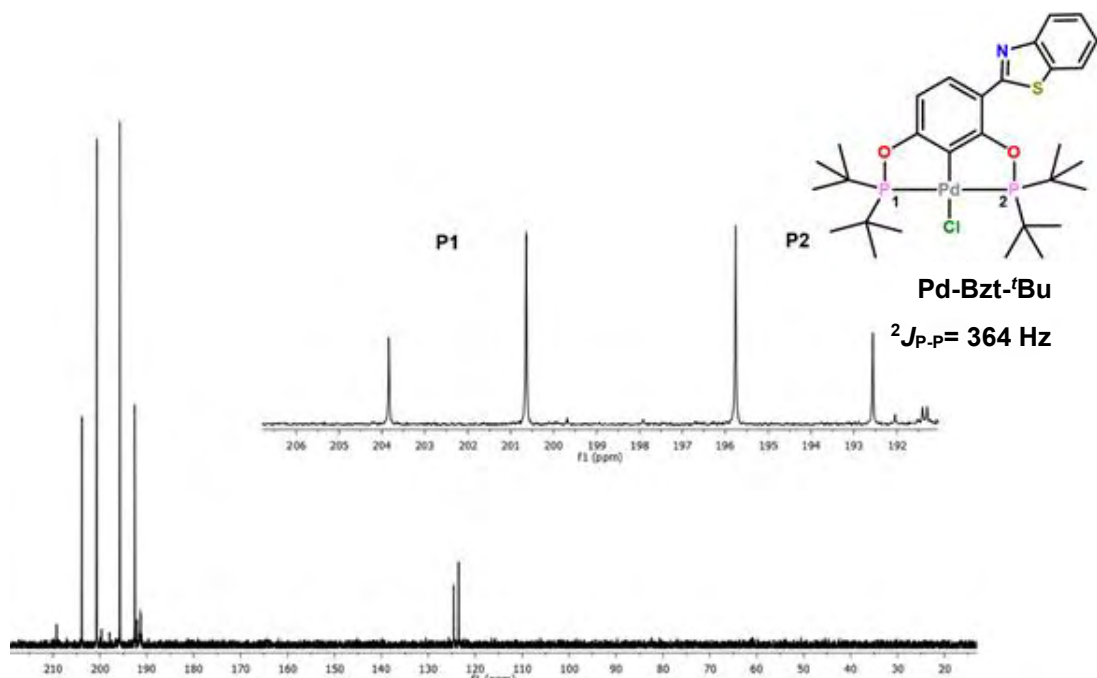


Figura 39. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt- ^tBu

En el caso del compuesto **Pd-Bzt- $^t\text{BuPh}$** , los grupos fosfinito están constituidos por dos sustituyentes diferentes, por lo que los átomos de fósforo poseen propiedades estereogénicas. Dado que uno de los sustituyentes corresponde a un grupo fenilo, en el espectro de RMN ^1H (Figura 40) se observan señales adicionales en la región típica de aromáticos, los cuales fueron asignados con base al experimento de correlación homonuclear COSY.

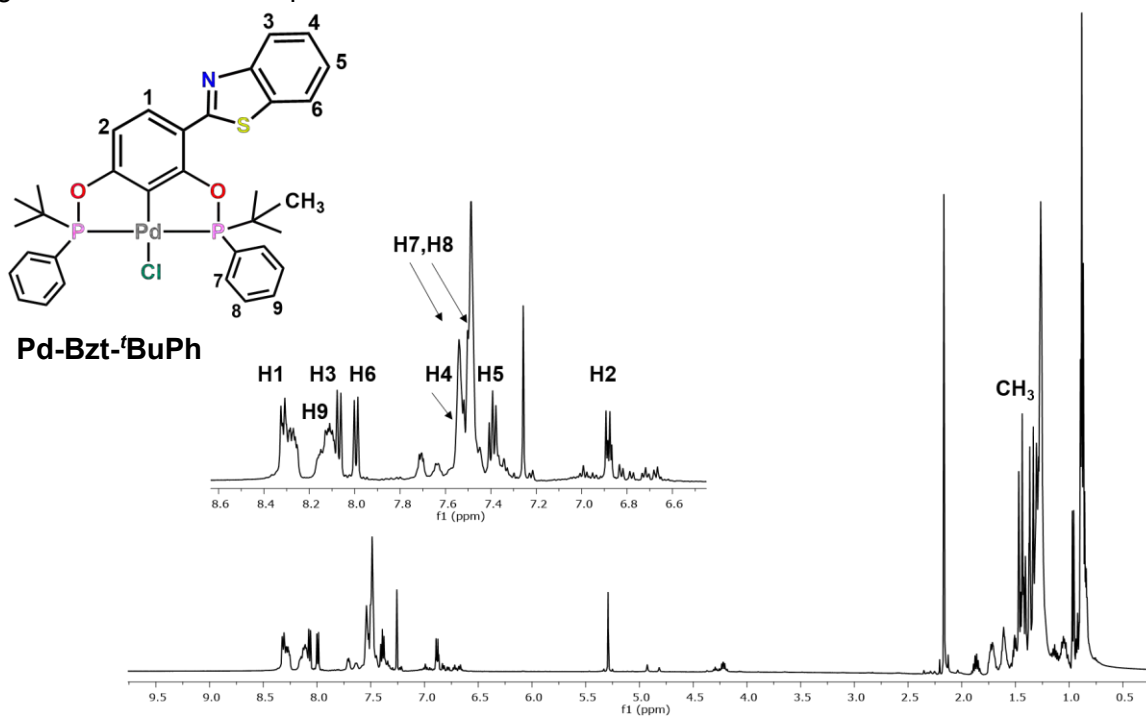


Figura 40. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt- $^t\text{BuPh}$

Con base en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 41), en donde se observan señales con acoplamiento y desplazamientos análogos, los cuales confirman la obtención de una mezcla de estereoisómeros en una proporción 1:1, aproximadamente. Estos isómeros se identifican como *meso*, donde los sustituyentes en los grupos fosfinito poseen un plano de simetría que los hace superponibles, y el isómero *rac*, en donde los sustituyentes intercambian posiciones (figura 42). Adicionalmente, se observa que la naturaleza del grupo fosfinito al incorporar un sustituyente fenilo, modifica considerablemente los desplazamientos químicos, comparados con los observados en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **Pd-Bzt-^tBu**, siendo similares a compuestos disustituidos con grupos fenilos, donde el fosfinito adquiere un carácter aceptor π . Dicho desplazamiento a menor frecuencia también es acompañado por una constante de acoplamiento sustancialmente mayor con respecto a los valores observados hasta el momento con sustituyentes alquílicos.

Es de esperarse que la posición de los sustituyentes en el compuesto pinza influya en las propiedades electrónicas del sistema, en el cual ya ha sido incorporado un elemento de no simetría como lo es el fragmento heterociclo. Previamente, han sido reportados algunos compuestos pinza de tipo PCP donde los átomos de fósforo poseen propiedades estereogénicas. Guan,¹²⁵ por ejemplo, reporta un sistema POCOP con grupos fosfinito análogos al compuesto **Pd-Bzt-^tBuPh**, en donde la reactividad en la sustitución del ligante *trans* del compuesto pinza, depende de la configuración estérica de dichos grupos, siendo el isómero *meso* el que presenta mayor facilidad para la sustitución del ligante, además de ser el isómero termodinámicamente más estable. Lo anterior se debe al arreglo de los grupos fenilo, que encuentran un acomodo óptimo en el espacio opuesto al anillo central, permitiendo la entrada de nuevos ligantes.

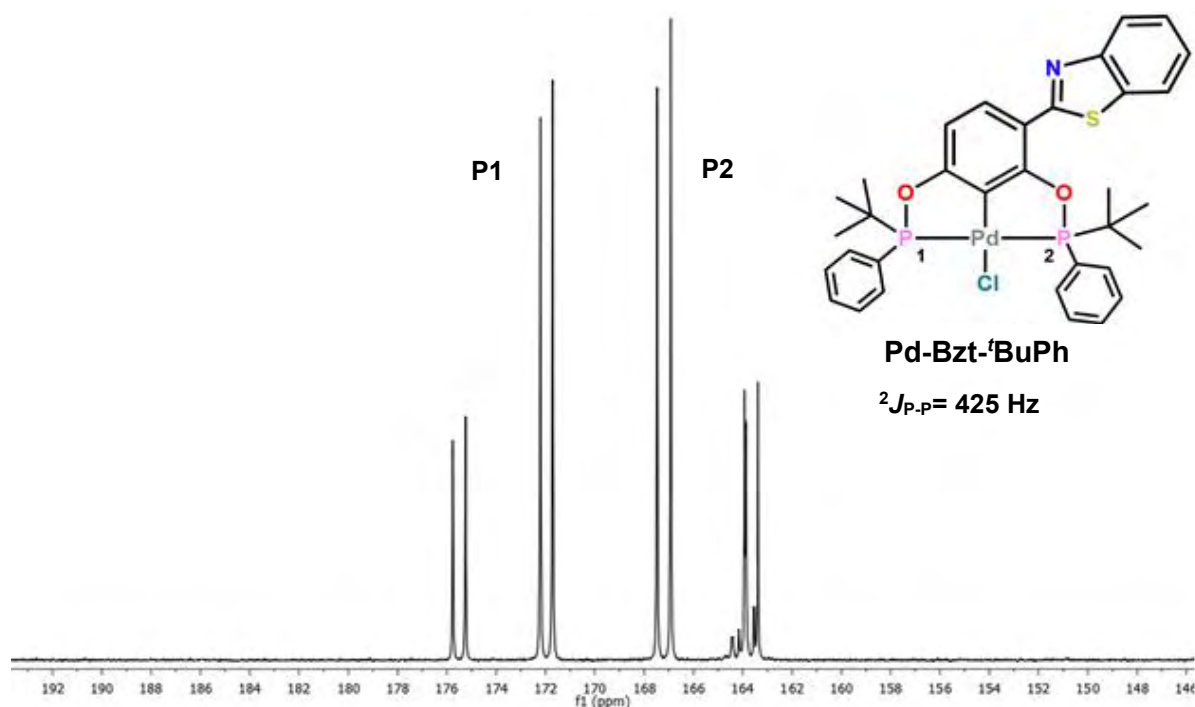


Figura 41. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt-^tBuPh

¹²⁵ Adhikary, A.; Krause, J.A.; Guan, H. *Organometallics* **2015**, 31, 3603.

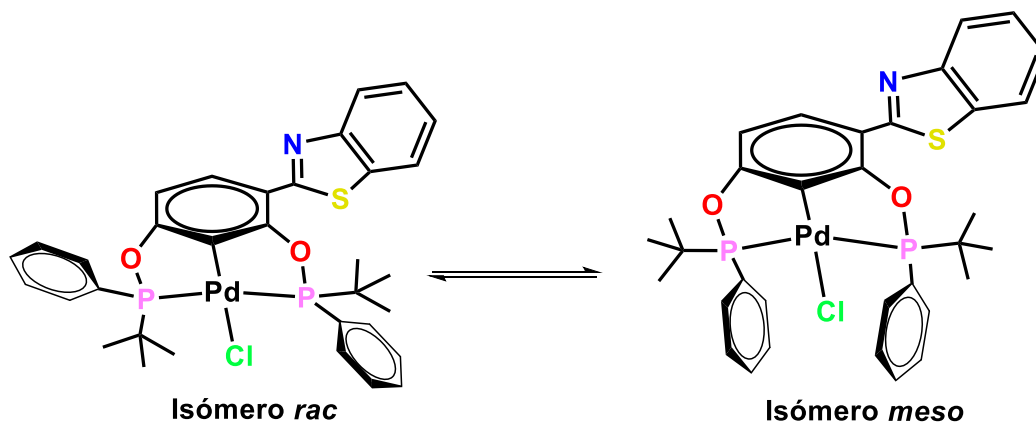


Figura 42. Mezcla de isómeros presentes en Pd-Bzt-^tBuPh

Si bien la versatilidad del compuesto **Pd-Bzt-^tBuPh** representa una contribución importante al estudio de los compuestos pinza no-simétricos, es necesario optimizar la ruta sintética con el fin de obtener en forma mayoritaria el derivado con una mayor estabilidad conformacional, que en este caso se trata del isómero *meso*, lo cual será de utilidad para su evaluación catalítica en procesos enantioselectivos.

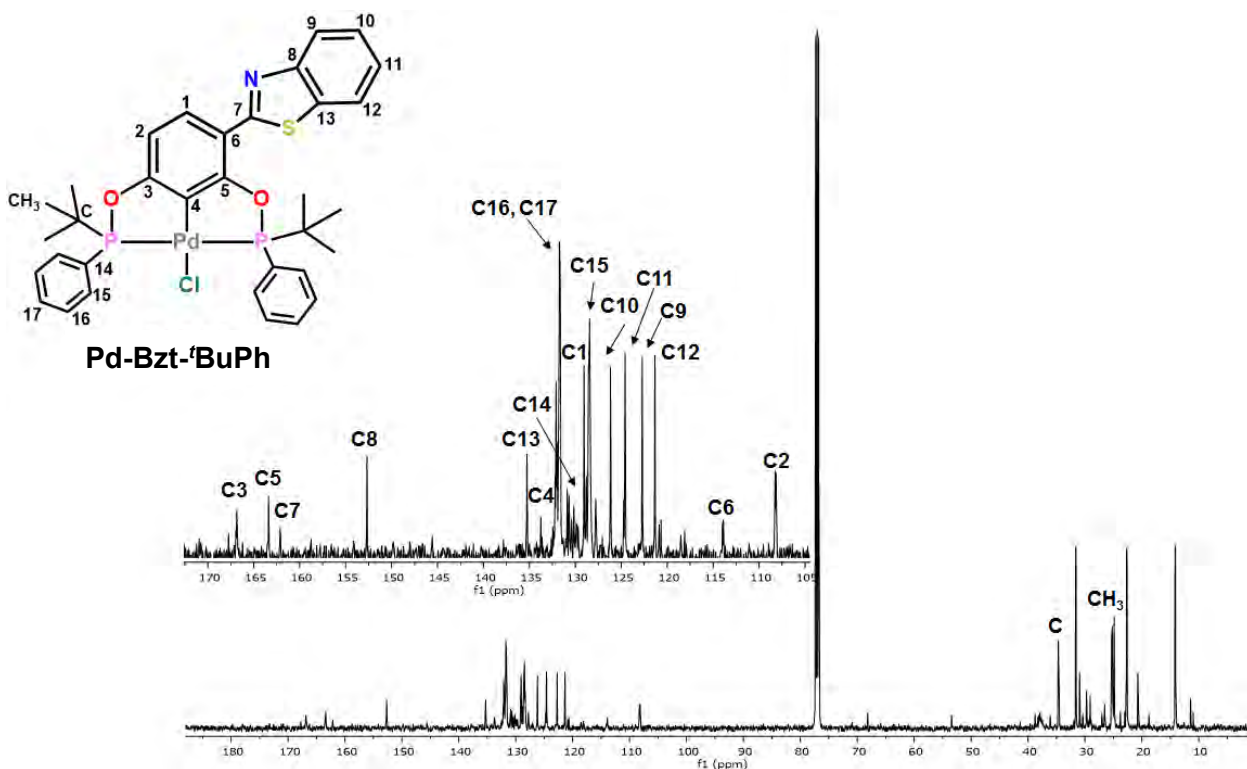


Figura 43. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bzt-^tBuPh

Por último, se presenta la caracterización de RMN del compuesto **Pd-Bim-ⁱPr**, en el cual se incorpora el ligante **Bim** en la síntesis de compuestos de paladio. En el espectro de RMN ^1H (figura 44) se aprecia que el cambio en el centro metálico no afecta la equivalencia magnética de los protones H3 y H4, los cuales conservan la simetría con los demás protones del fragmento benzimidazol, además de que, los desplazamientos químicos observados en la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ poseen una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{P-P}} = 395.0$ Hz, continuando con la tendencia observada para los derivados de paladio antes mencionados, los cuales presentan constantes de acoplamiento mayores a las calculadas para los compuestos de níquel.

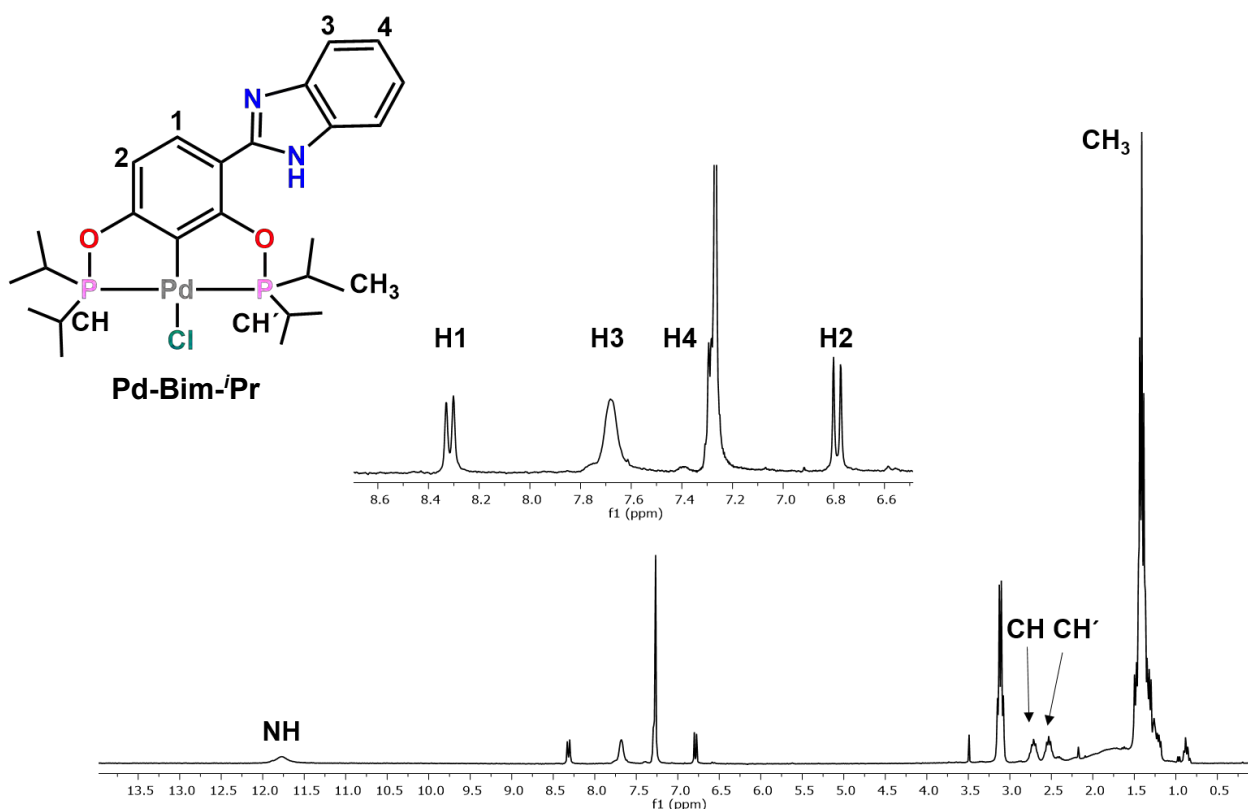


Figura 44. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20°C) de Pd-Bim-ⁱPr

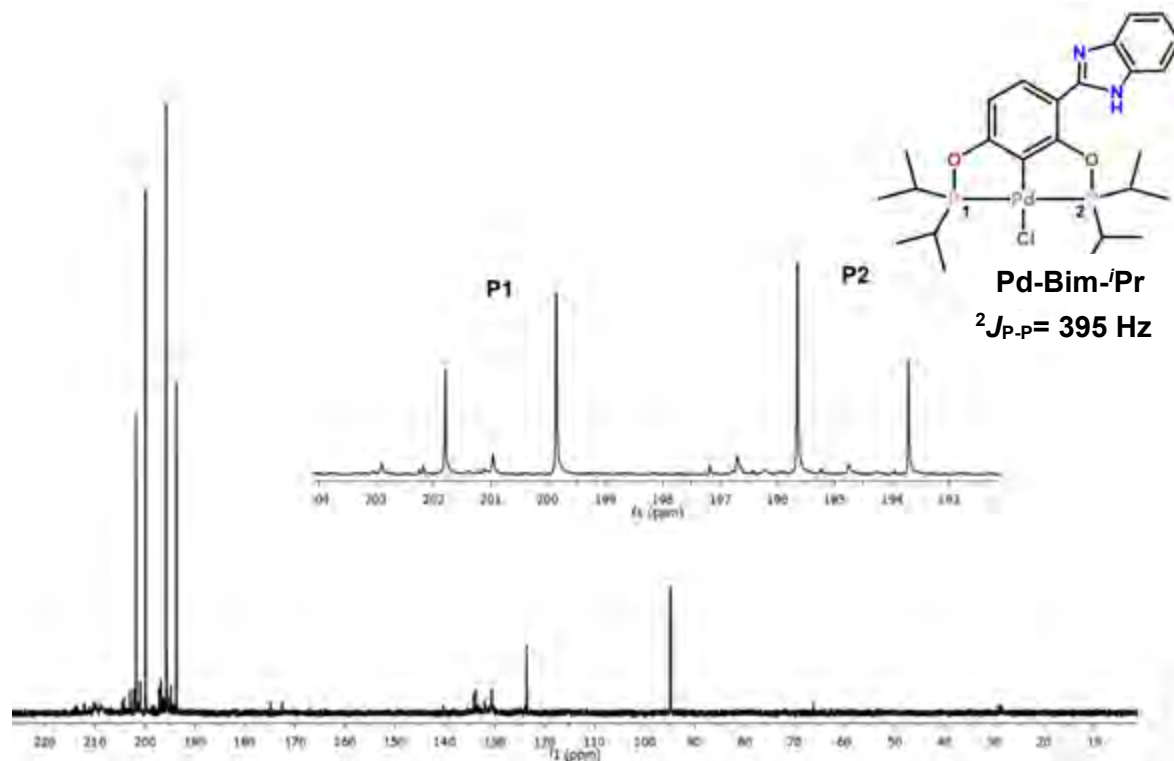


Figura 45. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (201.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de Pd-Bim-*i*Pr

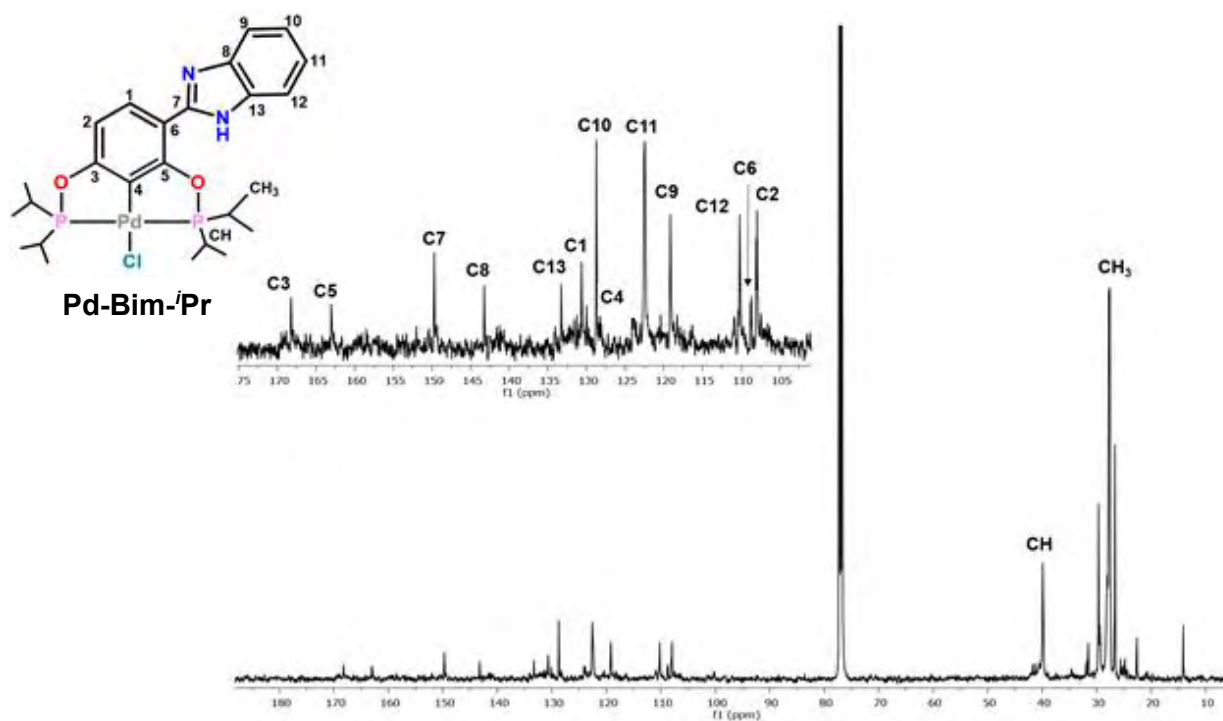


Figura 46. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (121.6 MHz, CDCl_3) de Pd-Bim-*i*Pr

3.4.3 Caracterización de espectroscopia de infrarrojo (IR)

Se presentan los espectros de infrarrojo de los derivados de paladio sintetizados (Fig. 47-50) exhibiendo las bandas de absorción de los enlaces más representativos en frecuencias similares a las observadas en los derivados de níquel, las cuales son enlistadas en la tabla 11.

Tabla 11. Bandas de absorción en IR representativas de los compuestos pinza de paladio

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{P}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{P}-\text{C})$
Pd-Bzt- <i>i</i> Pr	1557		1243	2956	750
Pd-Bzt- <i>t</i> Bu	1611		1240	2965	749
Pd-Bzt- <i>t</i> BuPh	1579		1242	2961	755
Pd-Bim- <i>i</i> Pr	1585	3400	1238	2964	749

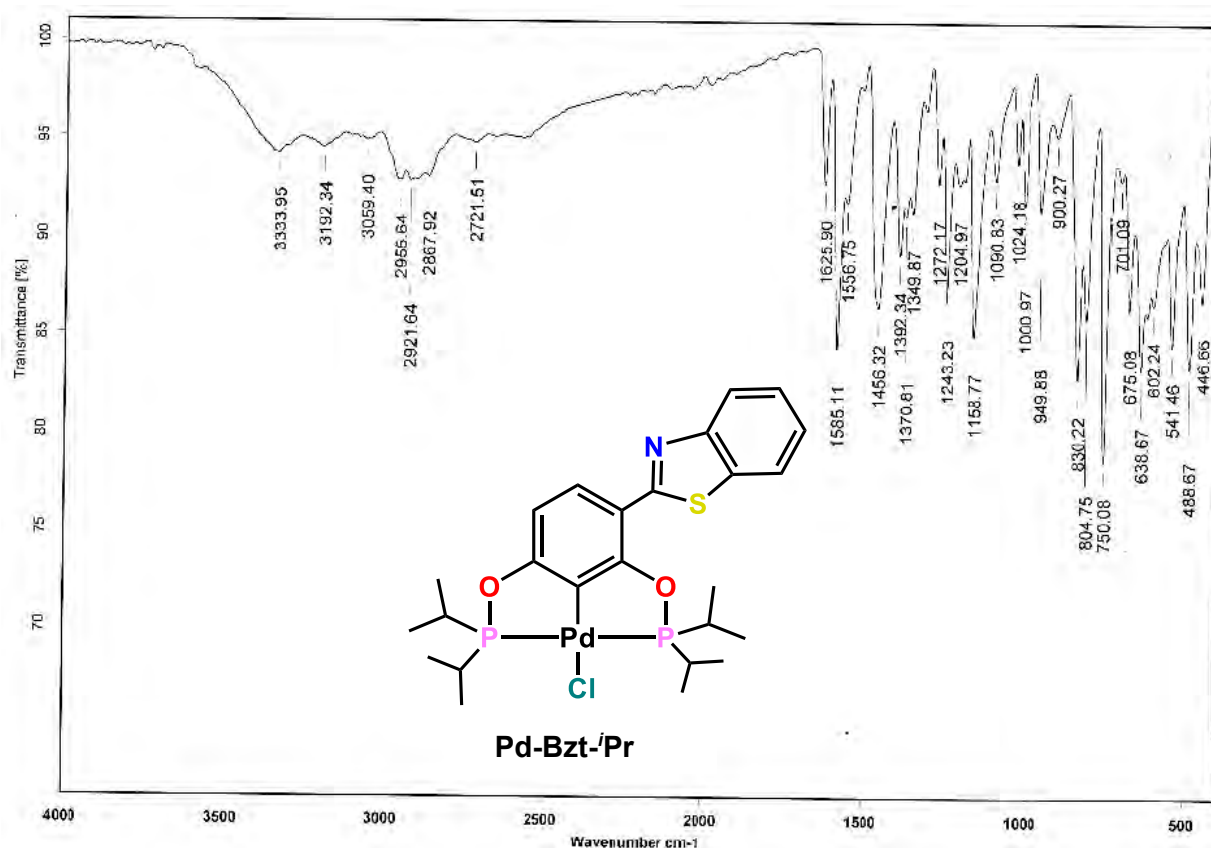
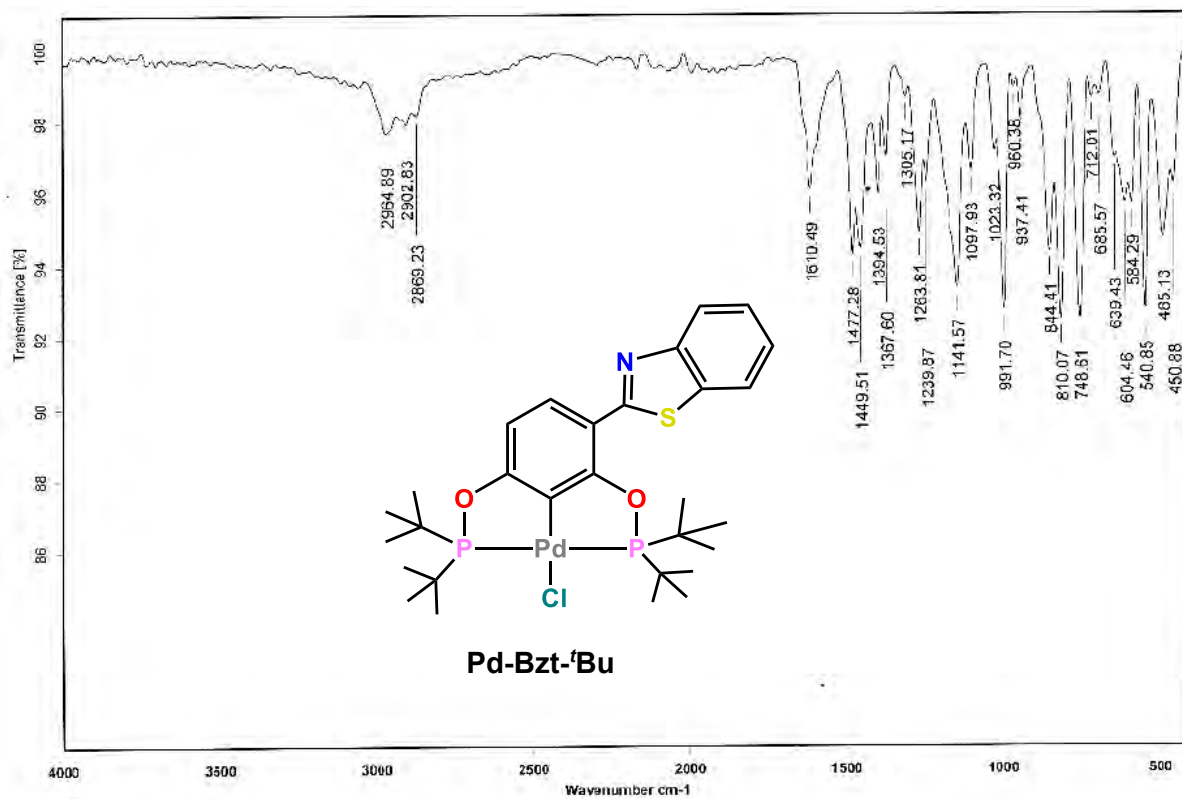
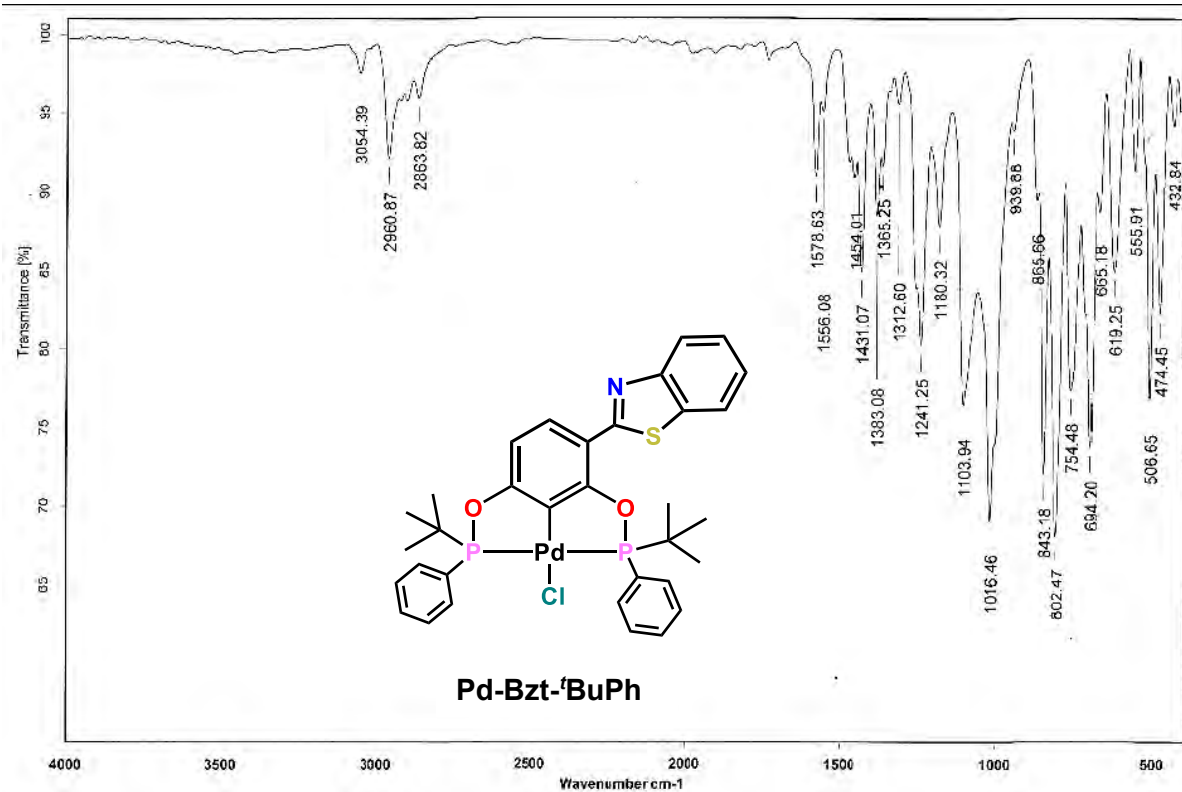
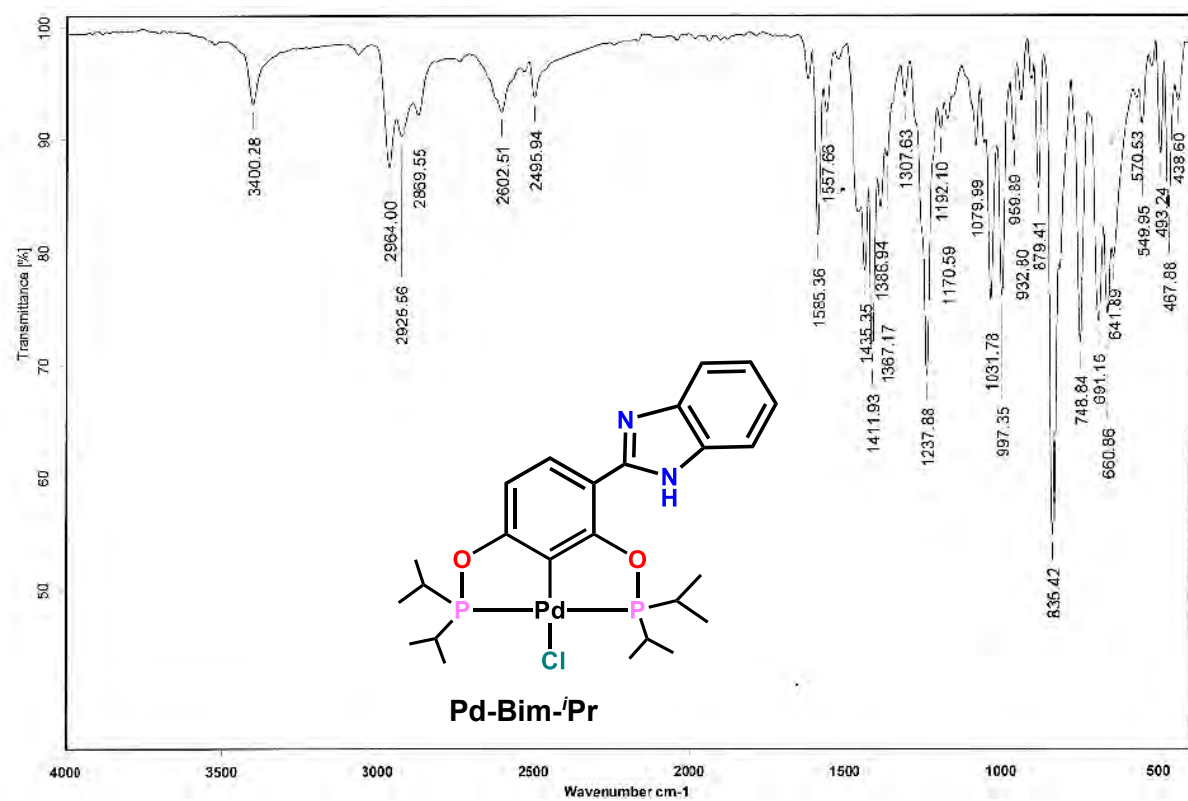
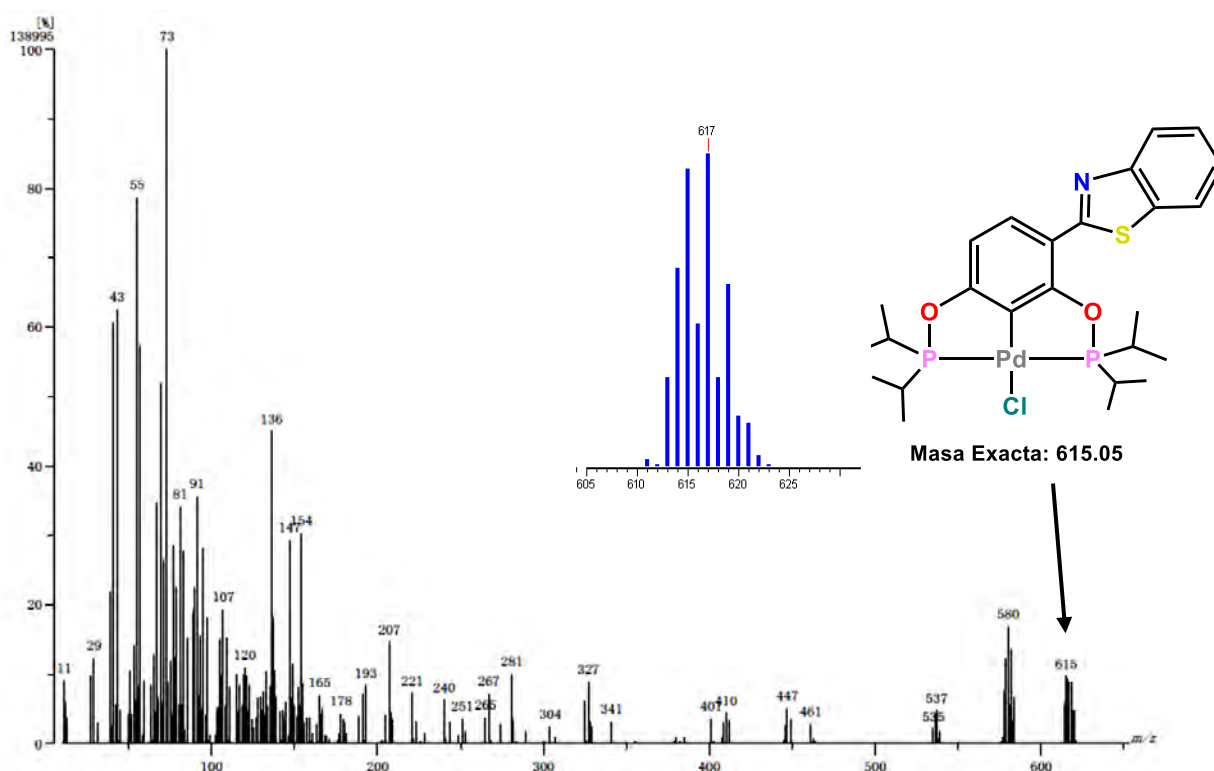
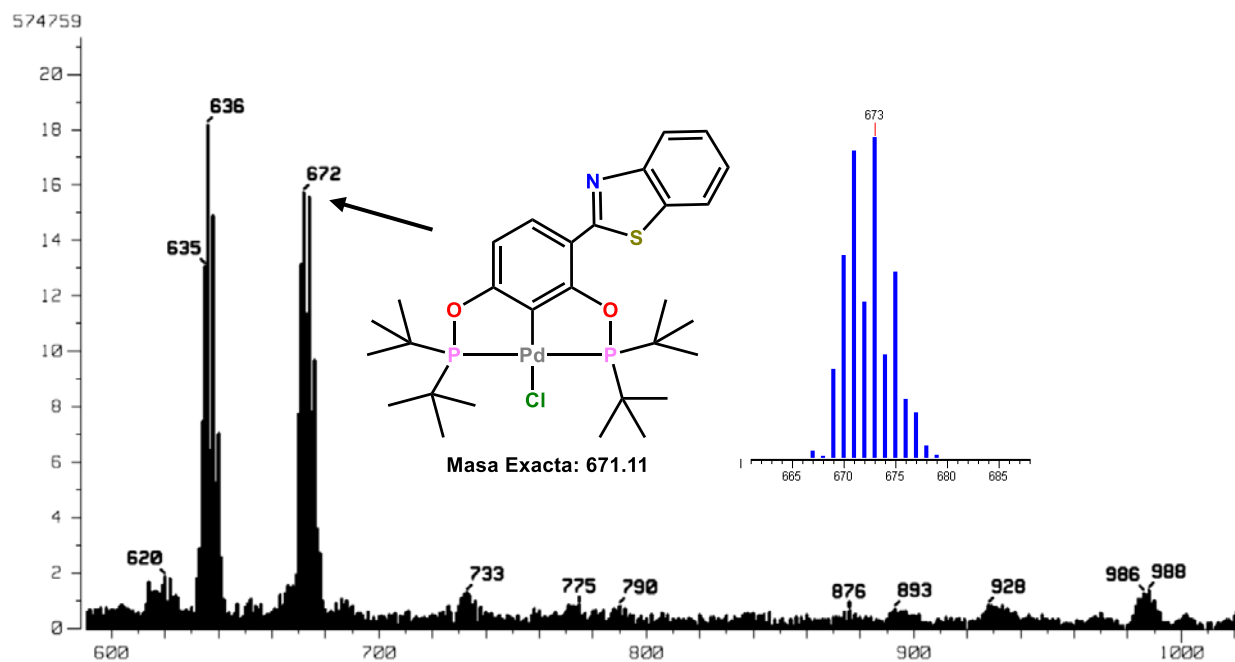


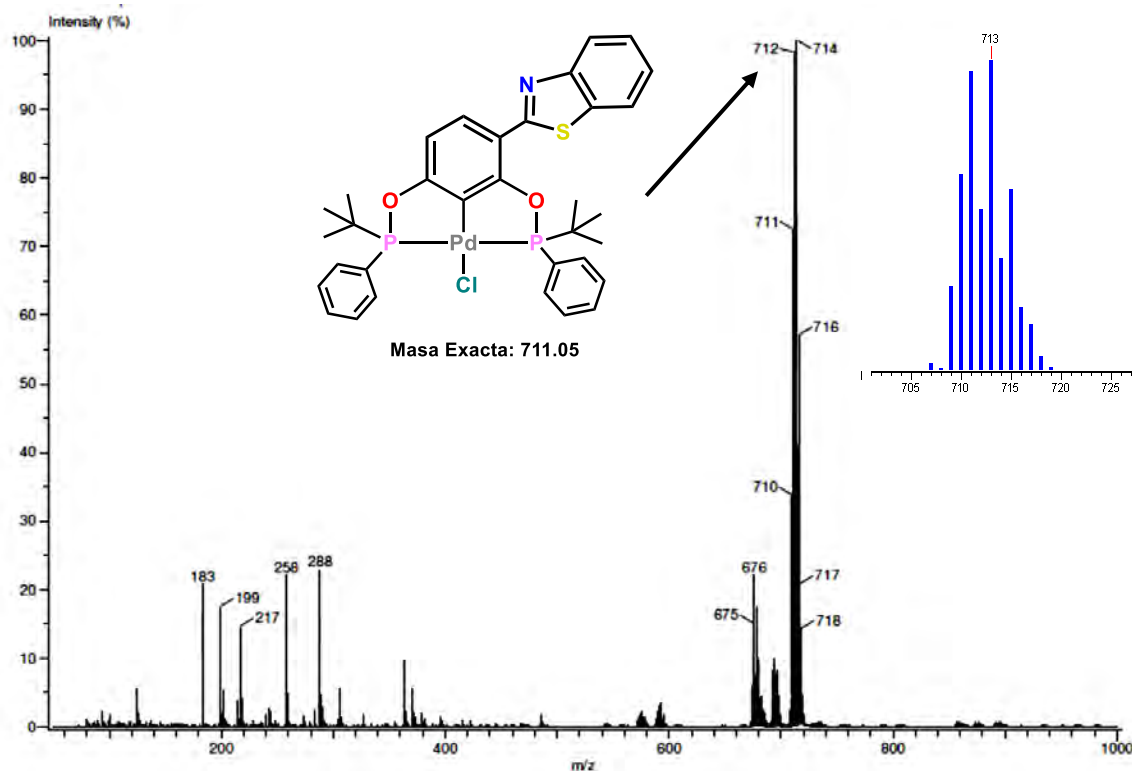
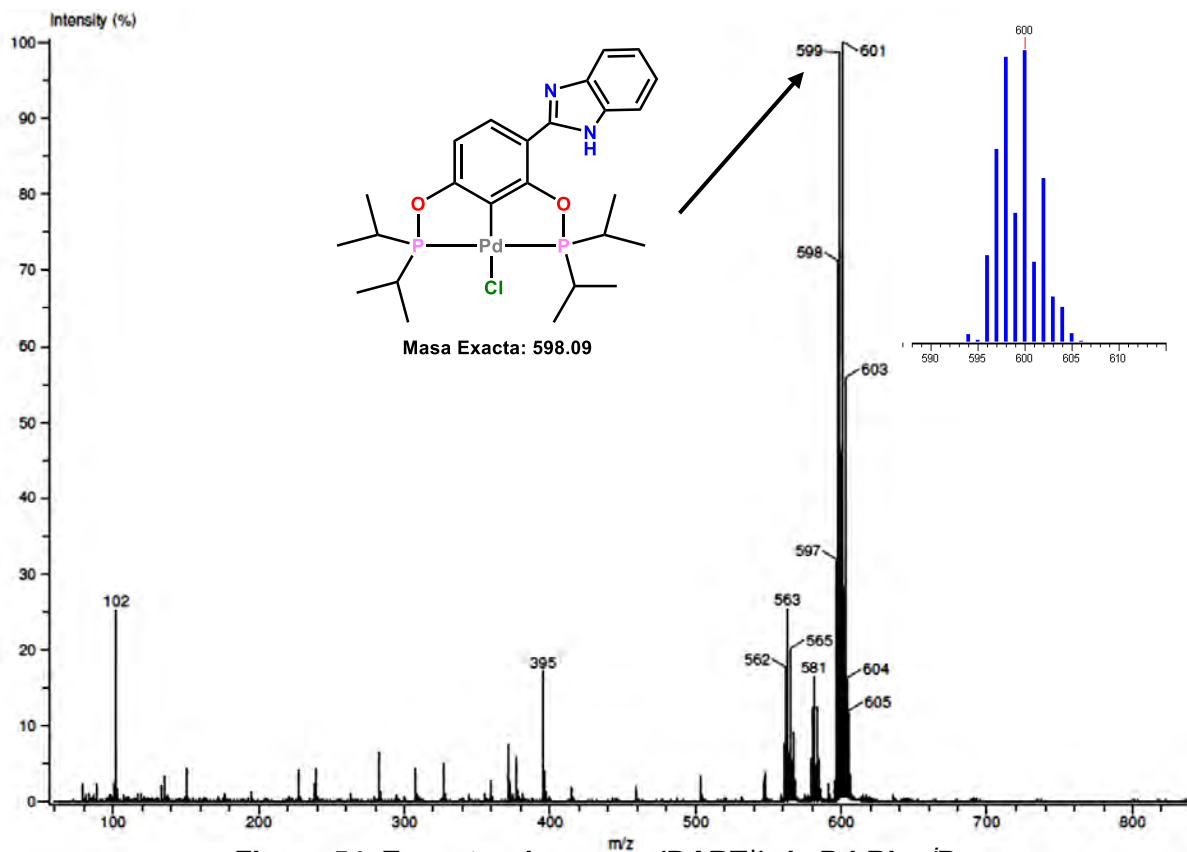
Figura 47. Espectro de IR (KBr) de Pd-Bzt-*i*Pr

Figura 48. Espectro de IR (KBr) de Pd-Bzt-^tBuFigura 49. Espectro de IR (KBr) de Pd-Bzt-^tBuPh

Figura 50. Espectro de IR (KBr) de Pd-Bim-*i*Pr

3.4.4 Caracterización de espectroscopia de masas

Figura 51. Espectro de masas (FAB⁺) de Pd-Bzt-PrFigura 52. Espectro de masas (FAB⁺) de Pd-Bzt-tBu

Figura 53. Espectro de masas (DART⁺) de Pd-Bzt-^tBuPhFigura 54. Espectro de masas (DART⁺) de Pd-Bim-ⁱPr

3.4.5 Análisis por difracción de rayos X de monocristal

En el caso del compuesto **Pd-Bzt-*t*BuPh**, fue posible aislar cristales adecuados para su difracción de rayos X a partir de una disolución saturada en diclorometano/metanol. En la Figura 55 se presenta la estructura cristalina de dicho compuesto, donde los hidrógenos son omitidos para mayor claridad. La información cristalográfica de dicha estructura se presenta en el anexo 7.5.

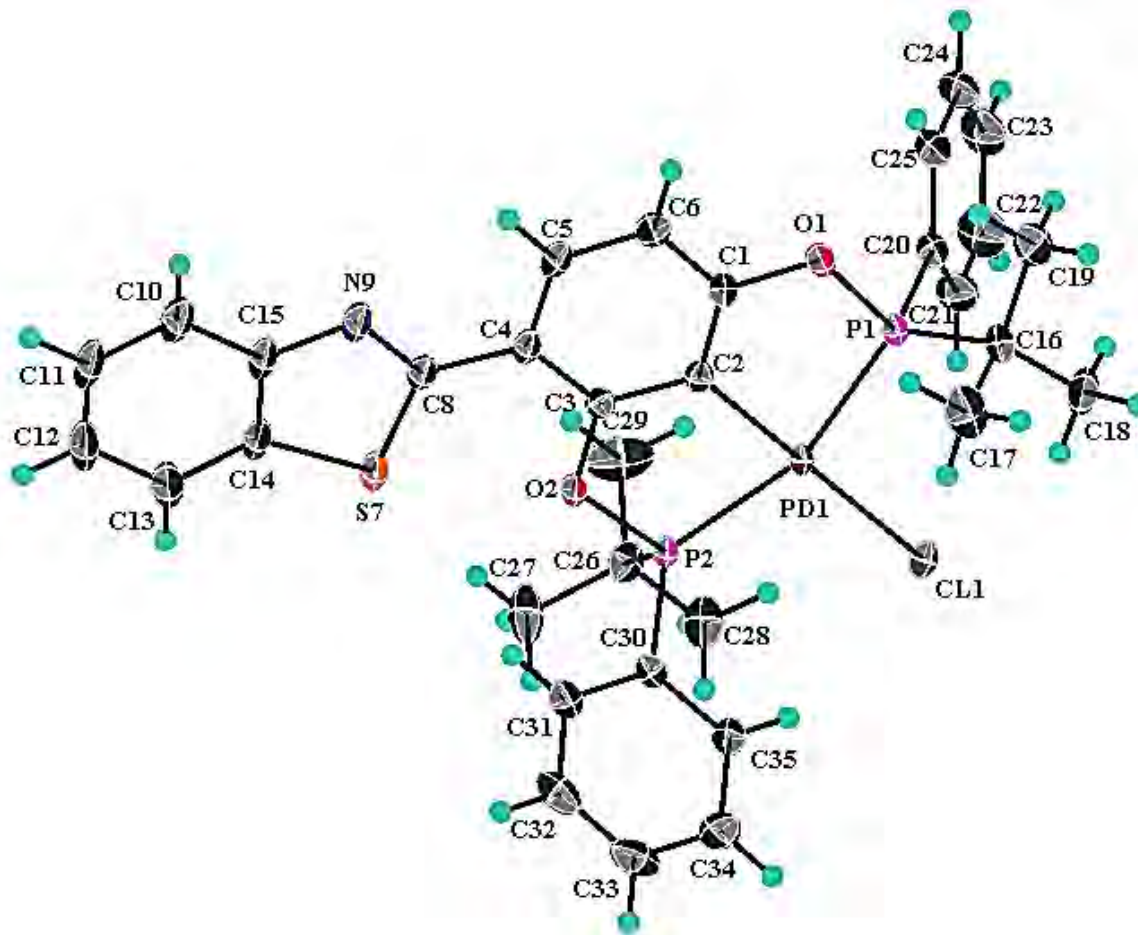


Figura 55. Estructura cristalina de Pd-Bzt-*t*BuPh

De acuerdo a la caracterización por resonancia magnética nuclear, en donde se propuso la obtención de una mezcla de estereoisómeros para este derivado, se observa que es el isómero *rac* el que prevalece en estado sólido, en donde los sustituyentes *ter*-butilo y fenilo intercalan posiciones en los grupos fosfinito. El experimento de difracción de rayos X fue realizado a una temperatura de 150 K (-123 °C).

En la tabla 12 se reúnen las longitudes y ángulos de enlace representativos del compuesto, de los cuales se destaca el alargamiento del enlace Pd-C1 con respecto a las longitudes observadas en el enlace Ni-C1 de los derivados de níquel, producto del incremento en el tamaño del centro metálico. Dicha tendencia también se presenta en las longitudes de enlace P1-Pd y P2-Pd. En cuanto a los ángulos, se observa también que, dada la voluminosidad y arreglo de los sustituyentes, el ángulo de enlace P1-Pd-P2 decrece, siendo más angosto (159.7 °C) en un orden de $\approx 5^\circ$ respecto a los ángulos que exhiben los compuestos de níquel, mientras que el ángulo C1-Pd-Cl1 mantiene prácticamente la planaridad (179.06°).

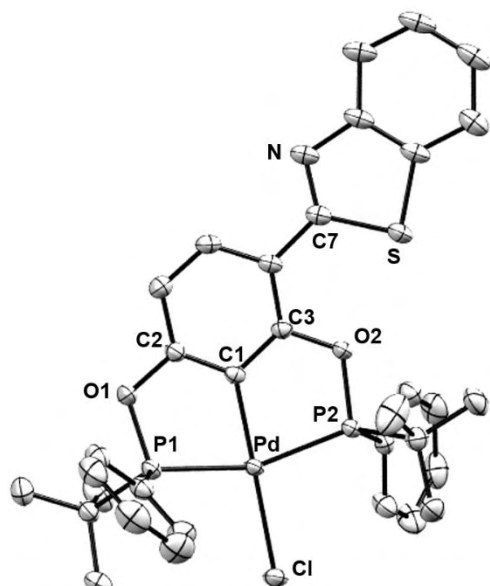


Tabla 12. Longitudes (Å) y Ángulos (°) de enlace representativos de Pd-Bzt-*t*BuPh

Enlace	Longitud	Enlace	Ángulo
C1-Pd	1.999 (2)	C1-Pd-Cl	179.06 (6)
Pd-Cl	2.367 (8)	P1-Pd-P2	159.75 (3)
P1-Pd	2.284 (6)	C2-O1-P1	113.82 (1)
P2-Pd	2.275 (6)	C3-O2-P2	115.03 (1)
O1-P1	1.651 (2)	C1-Pd-P1	79.79 (6)
O2-P2	1.655 (2)	C1-Pd-P2	80.44 (6)
C2-O1	1.388 (2)	O1-P1-Pd	104.94 (6)
C3-O2	1.383 (2)	O2-P2-Pd	104.65 (6)
C7-N	1.303 (3)	N-C7-S	114.84 (2)
C7-S	1.765 (2)		

El ángulo de torsión de la cadena C1-C2-O1-P1 (6.31°) con respecto al anillo central, resulta significativamente mayor al que presenta la cadena C1-C3-O2-P2 (2.43°), producto de la restricción estérica del fragmento heterociclo, tomando en cuenta que en el isómero *rac*, el sustituyente fenilo en P2 se sitúa del lado de dicho fragmento.

En la figura 56 se exhibe el arreglo supramolecular que adopta el compuesto **Pd-Bzt-*t*BuPh**, cuyo arreglo bidimensional se da a partir de enlaces de halógeno, mientras que el arreglo tridimensional se forma a partir de interacciones CH $\cdots\pi$ entre sustituyentes *ter*butilo y el anillo del fragmento benzimidazol.

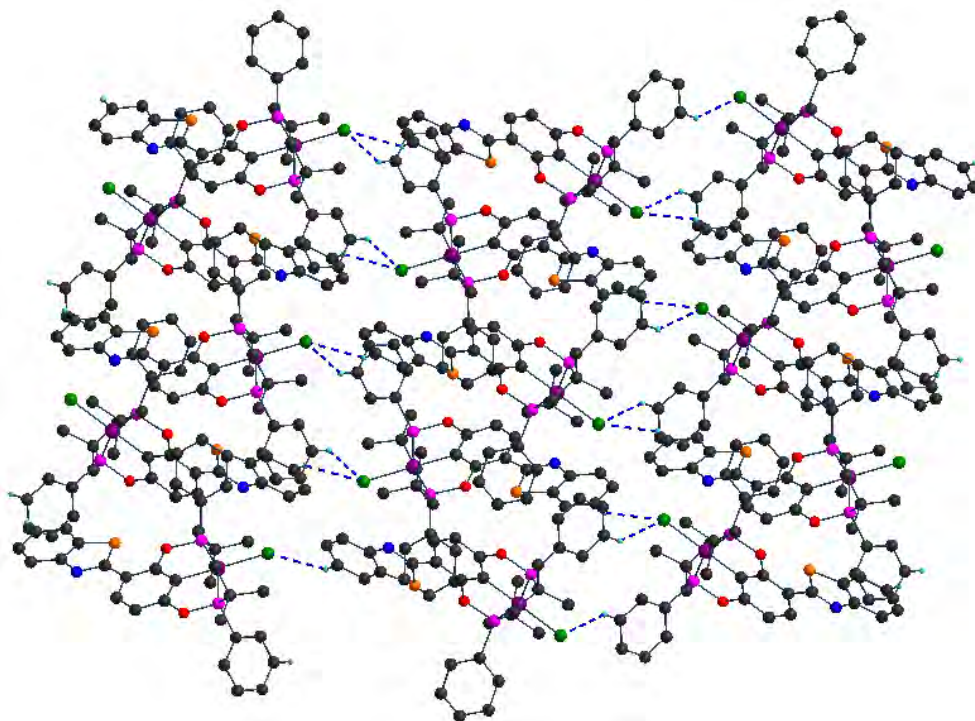


Figura 56. Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto Pd-Bzt-*t*BuPh

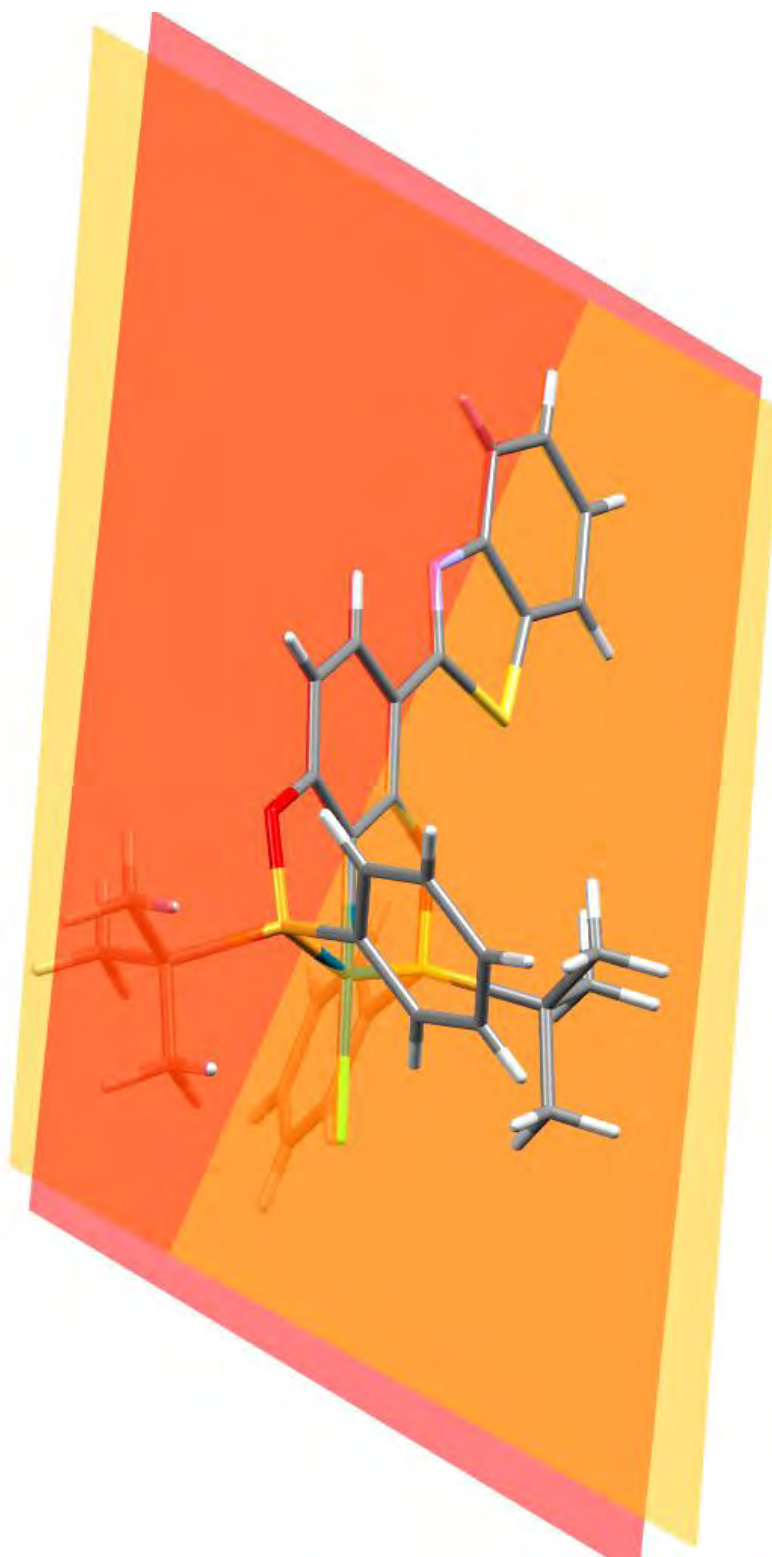


Figura 57. Ángulo entre planos (7.55°) del anillo central (rojo) y fragmento benzotiazol (naranja) en Pd-Bzt-*t*BuPh

4. Conclusiones

- ❖ Fue posible el desarrollar una metodología eficiente para la obtención de una nueva familia de ocho compuestos pinza POCOP no simétricos de níquel y paladio, derivados de ligantes que incorporan en su estructura fragmentos heterocíclico de tipo benzimidazol y benzotiazol.
- ❖ El diseño de estos nuevos compuestos significa una atractiva contribución al estudio de los sistemas POCOP no simétricos, dado que existen pocos ejemplos de compuestos pinza de níquel reportados en la literatura, además de que los fragmentos incluidos poseen un ambiente estérico y electrónico diferente con respecto a los precursores que son empleados generalmente en la síntesis de estos compuestos.
- ❖ Se confirmó en disolución la no-simetría de los compuestos sintetizados a partir de la caracterización por resonancia magnética nuclear, donde fue posible observar la diferencia en el ambiente estérico y electrónico en los grupos fosfinito, tanto en el átomo donador, mediante la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la cual permitió observar la influencia electroattractora de los nuevos ligantes sintetizados, como en los grupos sustituyentes, a través de la RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, observando desplazamientos con patrones de segundo orden, producto de la inequivalencia magnética que también presentan estos grupos debido a la presencia del fragmento heterocíclico en el anillo central de estos compuestos.
- ❖ El estudio en estado sólido de los compuestos sintetizados a partir de difracción de rayos X de monocristal, permitió observar las interacciones intramoleculares e intermoleculares que dan origen al arreglo supramolecular que presentan los derivados, entre las cuales se destacan interacciones de tipo $\pi - \pi$, $\text{CH} \cdots \pi$, entre otras, en las cuales son participes los fragmentos heterocíclicos incorporados.
- ❖ La sustitución del anillo central en posición *meta* con respecto al enlace $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-M}$, dada la versatilidad de los ligantes sintetizados, permitirá en un futuro la obtención de nuevos sistemas bimetálicos, a través de la doble activación C-H del anillo central, gracias a los sitios coordinantes que poseen los fragmentos heterociclo incluidos.

5. Parte Experimental

5.1 Materiales y Reactivos

El instrumental empleado en el presente proyecto fue adquirido comercialmente, el cual cumplió con las especificaciones necesarias para el uso de técnicas experimentales con atmósfera inerte tipo Schlenk, utilizando líneas dobles de vacío-nitrógeno.

Los reactivos utilizados en la síntesis de ligantes (2,4-dihidroxibenzaldehído, 2-aminotiofenol, o-fenilendiamina y bisulfito de sodio, sílica gel 60 Å), así como de los compuestos tipo pinza (NiCl_2 , PdCl_2 , KPtCl_4 , clordiisopropilfosfina, cloroditer-butilfosfina, cloro*ter*butilfenilfosfina, dimetilaminopiridina), fueron adquiridos de ALDRICH Chemicals and Co. Dichos reactivos fueron empleados directamente sin tratamiento previo (a excepción del NiCl_2 , el cual fue sometido a deshidratación bajo calentamiento de 110 °C).

Los disolventes empleados para la síntesis de ligantes (etanol y dimetilformamida) fueron empleados sin tratamiento previo, mientras que los utilizados en la síntesis de los compuestos tipo pinza (THF y tolueno) fueron secados y destilados de acuerdo a los procedimientos estándares bajo atmósfera de nitrógeno (Na^0 /benzofenona para THF y Na^0 / CaCl_2 en el caso de tolueno). Los disolventes deuterados empleados para la caracterización de resonancia magnética nuclear (CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ y DMSO) también fueron adquiridos de ALDRICH Chemicals and Co.

5.2 Equipo de caracterización

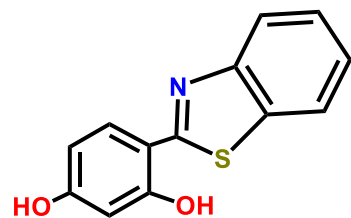
La caracterización de los ligantes y compuestos sintetizados fue realizada mediante el uso de diversos equipos según la técnica a utilizar. Los puntos de fusión fueron determinados en tubo capilar en un equipo Electrothermal. La espectroscopia de infrarrojo fue realizada en un equipo FT-IR Bruker Tensor 27. La espectrometría de masas con la técnica de ionización DART fue realizada en un aparato JEOL AccuTOF JMS T100LC, mientras que para la técnica FAB, el equipo fue JEOL JMS-SX102A.

En cuanto al análisis de resonancia magnética nuclear, la obtención de los espectros se llevó a cabo con ayuda de los equipos Bruker Avance III 300 con frecuencia de 300 MHz para ^1H , 75.6 MHz para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y 121.6 para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y el equipo Varian, Unity Inova de 500 MHz para ^1H , 201.6 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y 116.6 MHz para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Los experimentos de difracción de rayos X de monocristal se llevaron a cabo con el equipo Bruker Smart Apex, equipado con radiación de $\text{Mo}(\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$, detector bidimensional CCD y dispositivo de baja temperatura.

5.3 Síntesis de ligantes

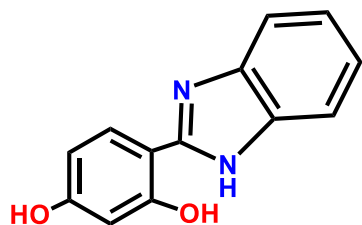
5.3.1 Síntesis de Bzt



En un matraz bola de 100.0 ml provisto de agitador magnético son disueltos 500.0 mg (3.62 mmol) de 2,4-dihidroxibenzaldehído en 50.0 ml de etanol. Posteriormente se agregan con jeringa de teflón 388.0 μl (3.62 mmol) de 2-aminotiofenol, dicha mezcla se calienta a reflujo durante 20 h. La disolución resultante se evapora a vacío obteniendo un sólido color naranja. Dicho sólido es purificado mediante cromatografía en sílica gel empleando como eluyente una mezcla acetato de etilo/hexano (1:1), obteniendo un producto sólido

amarillo claro. Se obtienen 545.3 mg del producto, correspondientes al 62% de rendimiento, con un punto de fusión mayor a 250°. **DART*MS** (m/z): 244.0 [(M+H)]⁺ (100%) **FT-IR** (cm^{-1}): 3437, 1615, 1457, 1217, 956, 756, 459. **RMN ^1H 300 MHz (DMSO-d₆)** 11.75 (s, 1, OH1), 10.25 (s, 1, OH2), 8.03 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9 \text{ Hz}$, H4), 7.96 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9 \text{ Hz}$, H7), 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9 \text{ Hz}$, H3), 7.48 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9 \text{ Hz}$, H5), 7.36 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9 \text{ Hz}$, H6), 6.52 (s, 1H, H1), 6.49 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9 \text{ Hz}$, H2). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 75.6 MHz (DMSO-d₆)** 167.0 (s, C7), 162.5 (s, C4), 158.0 (s, C2), 152.5 (s, C8), 133.5 (s, C13), 131.0 (s, C6), 127.5 (s, C10), 125.0 (s, C11), 123.0 (s, C9), 122.0 (s, C12), 111.0 (s, C1), 109.0 (s, C5), 103.0 (s, C3).

5.3.2 Síntesis de Bim

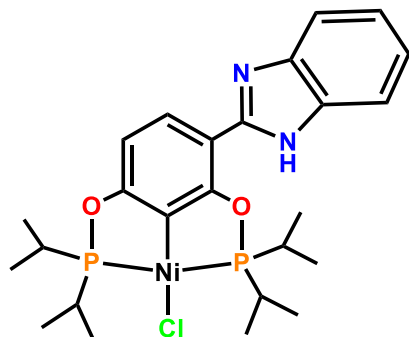


En un matraz bola de 100.0 ml provisto de agitador magnético son disueltos 500.0 mg (3.62 mmol) de 2,4-dihidroxi-benzaldehído y 376.0 mg de (3.62 mmol) de bisulfito de sodio en 50.0 ml de etanol, agitando la mezcla durante 12 h a temperatura ambiente. Se adicionan enseguida 391.39 mg (3.62 mmol) de *o*-fenilendiamina disueltos en 10 ml de dimetilformamida y se eleva la temperatura a 70 °C, agitando durante 4 h. Se reduce el volumen de la disolución resultante a 15 ml aproximadamente y se agregan 60.0 ml de agua

destilada a 5 °C, precipitando un sólido color marrón el cual se filtra y se seca a vacío durante 4 h. El producto es purificado mediante cromatografía en columna (sílica gel), obteniendo 629.9 mg de un sólido blanco, correspondientes al 77% de rendimiento, dicho producto tiene un punto de fusión mayor a 250°. **DART⁺MS** (m/z): 227.0 [(M+H)]⁺ (100%) **FT-IR** (cm⁻¹): 3550, 3340, 1610, 1420, 1248, 828, 718, 518. **RMN ¹H 300 MHz (DMSO-d₆)** 7.85 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H3), 7.60 (dd, 2H, ³J_{H-H}= 6, ⁴J_{H-H}= 3 Hz, H4) 7.24 (dd, 2H, ³J_{H-H}= 6, ⁴J_{H-H}= 3 Hz), 6.52 (s, 1H, H1), 6.48 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1). **RMN ¹³C{¹H} 75.6 MHz (DMSO-d₆)** 162.5 (s, C4), 161.0 (s, C2), 152.5 (s, C7), 137.5 (s, C8), 127.5 (s, C6), 122.5 (s, C10), 114.0 (s, C9), 107.5 (s, C1), 105.0 (s, C5), 103.0 (s, C3).

5.4 Síntesis de complejos tipo pinza POCOP de Ni(II) y Pd(II) con los ligantes Bim y Bzt.

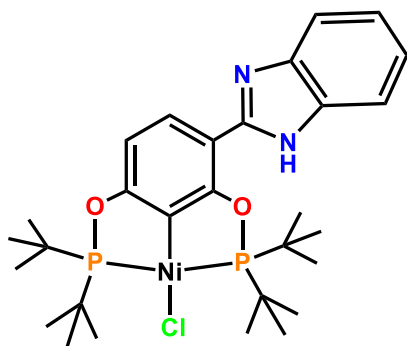
5.4.1 Síntesis de Ni-Bim-*i*Pr



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético, se disuelven 100.0 mg (0.442 mmol) del ligante **Bim** en 20.0 ml de THF y se agregan 118.6 mg (0.973 mmol) de DMAP, agitando durante 1 h a una temperatura de 40 °C.

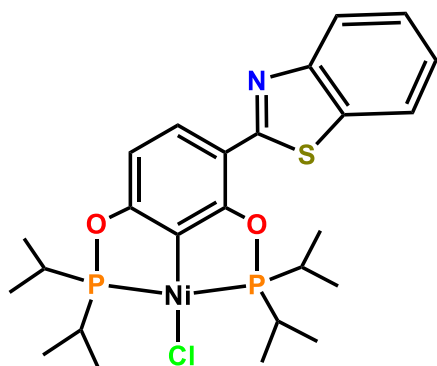
Posteriormente, se agregan, 140.1 μl de Cl(*i*-Pr)₂P (0.884 mmol) y la reacción se lleva a cabo a reflujo durante 12 h, observando la precipitación de un sólido blanco fino, correspondiente a la formación de la sal (Et)₃NH⁺Cl⁻. La disolución resultante, de color amarillo claro, se filtra vía cánula a un matraz Schlenk y se evapora a presión reducida. Se adicionan enseguida, 20 ml de tolueno y se agregan 57.2 mg

(0.442 mmol) de NiCl₂ formando una suspensión de color amarillo, la cual se agita durante 24 h, igualmente a temperatura de reflujo. Se evapora a vacío la suspensión y el sólido es redissuelto en 30.0 ml de diclorometano, separando la fracción insoluble. Dicha disolución es concentrada a un cuarto de su volumen y se adicionan 40.0 ml de hexano frío, precipitando un sólido amarillo ocre. El producto es purificado a través de una columna de sílica gel, eluyendo con una mezcla de disolventes diclorometano/hexano (50:50). Se obtienen 126.6 mg (Rendimiento del 56%) de un producto blanquecino, con punto de fusión de 215-217 °C. **FAB⁺MS** (m/z): 551.0 [(M+H)]⁺ (100%) **FT-IR** (cm⁻¹): 3389, 2920, 1583, 1257, 829, 656. **RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃)** 12.0 (s, NH), 8.40 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1), 7.90 (m, 2H, H3 y H6), 7.20 (m, 2H, H4 y H5), 6.50 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H2), 3.0 (m, 2H, CH), 2.40 (m, 1H, CH'), 1.35 (td, 24H, ³J_{H-H}= 9Hz, ³J_{H-P}= 6Hz, CH₃). **RMN ¹³C{¹H} 75.6 MHz (CDCl₃)** 169.4 (dd, ²J_{C-P}= 11.25 Hz, ³J_{C-P}= 9.75 Hz C3), 163.8 (dd, ²J_{C-P}= 11.25 Hz, ³J_{C-P}= 9.75 Hz C5), 148.6 (s, C7), 136.8 (s, C8), 127.9 (s, C13), 127.0 (s, C1), 124.8 (s, C10), 124.2 (dd, ²J_{C-P}= 22.5, 22.8 Hz, C4), 124.2 (s, C11), 122.0 (s, C9 y C12), 107.0 (d, ³J_{C-P}= 10.5 Hz C6), 106.3 (s, ³J_{C-P}= 11.2 Hz, C5), 26.98 (td, CH, J_{C-P}= 19 Hz ³J_{C-P}= 4 Hz), 16.45 (dd, CH₃, ²J_{C-P}= 6, 9 Hz) **RMN ³¹P{¹H} 121.6 MHz (CDCl₃)** 193.5 (d, P1, ²J_{P-P}= 338.0 Hz) 187.5 (d, P2, ²J_{P-P}= 338.0 Hz).

5.4.2 Síntesis de Ni-Bim-^tBu

La síntesis del compuesto **Ni-Bim-2** tuvo un proceso experimental análogo al descrito para el compuesto **Ni-Bim-ⁱPr**, sustituyendo la fosfina $\text{Cl}(i\text{-Pr})_2\text{P}$, por la fosfina $\text{Cl}(t\text{-Bu})_2\text{P}$ (0.884 mmol, 167.2 μl). Se obtienen 128.89 mg (Rendimiento: 48%) de un sólido blanco con punto de fusión de 220-223 °C. **FAB⁺MS** (m/z): 607.0 [(M+H)⁺] (100%) **FT-IR** (cm^{-1}): 3389, 2920, 1583, 1257, 829, 656. **RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃)** 11.5 (s, NH), 8.81 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H1), 7.87 (m, 2H, H3 y H6), 7.50 (m, 2H, H4 y H5), 6.60 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H2), 1.58 (dd, 27H, ³J_{H-H} = 15 Hz, ³J_{H-P} = 24 Hz, CH₃), 1.42 (dd, 9H, ³J_{H-H} = 9 Hz, ³J_{H-P} = 6 Hz, CH₃). **RMN ¹³C{¹H} 75.6 MHz (CDCl₃)** 160.5 (s, C3),

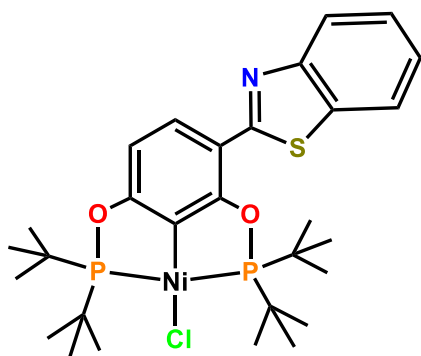
160.1 (s, C5), 155.5 (s, C7), 152.4 (s, C8), 141.6 (s, C13), 127.1 (s, C1), 126.8 (s, C10) 121.8 (s, C10), 113.9 (s, C4), 107.4 (s, C9), 106.1 (s, C12), 104.9 (s, C6), 103.4 (s, C2), 35.3 (d, CH, J_{C-P} = 17.4 Hz), 27.0 (d, CH₃, ²J_{C-P} = 11.4 Hz) **RMN ³¹P{¹H} 121.6 MHz (CDCl₃)** 196.5 (d, P1, ²J_{P-P} = 302.0 Hz) 190.0 (d, P2, ²J_{P-P} = 302.0 Hz).

5.4.3 Síntesis de Ni-Bzt-ⁱPr

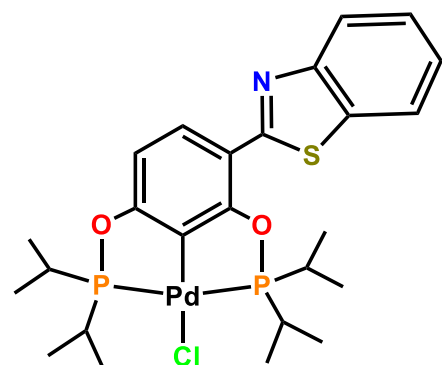
En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético, se disuelven 100.0 mg (0.411 mmol) del ligante **Bzt** en 20.0 ml de THF y se agregan 110.4 mg (0.904 mmol) de DMAP, agitando durante 1 h a una temperatura de 40 °C.

Posteriormente, se agregan 130.0 μl de $\text{Cl}(i\text{-Pr})_2\text{P}$ (0.823 mmol) y la reacción se lleva a cabo a reflujo durante 12 h, observando la precipitación de un sólido blanco fino, correspondiente a la formación de la sal $(\text{Et})_3\text{HN}^+\text{Cl}^-$. La disolución resultante, de color amarillo claro, se filtra vía cánula a un matraz Schlenk y se evapora a presión reducida. Se adicionan, enseguida 20 ml de tolueno y se agregan 53.03 mg (0.411 mmol) de NiCl_2 formando una suspensión de color

amarillo, la cual se agita durante 24 h, igualmente a temperatura de reflujo. Se evapora a vacío la suspensión y el sólido es redisoluto en 30.0 ml de diclorometano, separando la fracción insoluble. Dicha disolución es concentrada a un cuarto de su volumen y se adicionan 40.0 ml de hexano frío, precipitando un sólido amarillo naranja. El producto es purificado a través de una columna de silica gel, eluyendo con una mezcla de disolventes diclorometano/hexano (50:50). Se obtienen 53.6 mg (Rendimiento del 23%) de un producto amarillo claro, con punto de fusión de 218-220 °C. **FAB⁺MS** (m/z): 568.0 [(M+H)⁺] (10%) **FT-IR** (cm^{-1}): 2921, 1596, 1241, 754, 460. **RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃)** 7.88 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H1), 7.83 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H3), 7.50 (m), 7.44 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H4), 7.33 (t, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H5), 6.49 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9 Hz, H2) 2.46 (m, 2H, CH), 2.19 (m, 2H, CH'), 1.37 (dt, 24H, ³J_{H-H} = 9 Hz, ³J_{H-P} = 6 Hz, CH₃). **RMN ¹³C{¹H} 75.6 MHz (CDCl₃)** 168.9 (s, C3), 161.4 (s, C5), 159.0 (s, C7), 150.1 (s, C8), 131.6 (s, C13), 129.7 (s, C1), 128.5 (dd, ³J_{C-P} = 6 Hz C4), 126.1 (s, C10), 124.5 (s, C11), 121.4 (s, C9), 109.3 (s, C12), 108.1 (s, C6), 103.3 (s, C2), 28.56 (dd, CH, J_{C-P} = 21.28 Hz ³J_{C-P} = 10.64 Hz), 17.31 (dd, CH₃, ²J_{C-P} = 9.8, 12.1 Hz) **RMN ³¹P{¹H} 121.6 MHz (CDCl₃)** 195.0 (d, P1, ²J_{P-P} = 304.0 Hz) 189.2 (d, P2, ²J_{P-P} = 304.0 Hz).

5.4.4 Síntesis de Ni-Bzt-^tBu

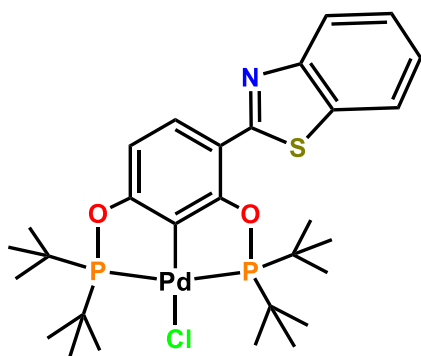
El proceso experimental fue análogo al descrito para el compuesto **Ni-Bzt-ⁱPr**, sustituyendo la fosfina Cl(*i*-Pr)₂P, por la fosfina Cl(*t*-Bu)₂P (0.820 mmol, 155.7 μ). Se obtienen 97.45 mg (Rendimiento: 38%) de un sólido amarillo claro con punto de fusión de 233-235 °C. **FAB+MS** (m/z): 624.0 [(M+H)]⁺ (60%) **FT-IR** (cm⁻¹): 2921, 1574, 1429, 1238, 827, 538. **RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃)** 8.20 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1), 8.12 (d, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H3), 7.90 (d, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H6), 7.47 (t, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H4), 7.31 (t, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H5), 1.58 (dd, 36H, ³J_{H-H}= 15 Hz, ³J_{H-P}= 24 Hz). **RMN ¹³C{¹H} 75.6 MHz (CDCl₃)** 171.2 (dd, ²J_{C-P}= 11.05, ³J_{C-P}= 7.9 C3), 166.2 (dd, ²J_{C-P}= 13.43, ³J_{C-P}= 6.32, C5), 164.0 (s, C7), 152.5 (s, C8), 135.2 (s, C1), 128.8 (s, C13), 125.9 (s, C9) 125.4 (dd, ²J_{P-P}= 19.75, 22.12 Hz, C4), 124.1 (s, C10), 122.4 (s, C11), 121.6(s, C12), 112.3 (d, ³J_{C-P}= 11.83 Hz, C6), 106.6 (d, ³J_{C-P}= 12.64 Hz, C2), 39.5 (td, CH, J_{C-P}= 11.0 ³J_{C-P}= 5.53 Hz), 28.1 (dd, CH₃ ²J_{C-P}= 23.7, 5.5 Hz) **RMN ³¹P{¹H} 121.6 MHz (CDCl₃)** 198.5 (d, P1, ²J_{P-P}= 307.0 Hz) 191.5 (d, P2, ²J_{P-P}= 307.0 Hz).

5.4.5 Síntesis de Pd-Bzt-ⁱPr

En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético, se disuelven 100.0 mg (0.411 mmol) del ligante **Bzt** en 20.0 ml de THF y se agregan 110.4 mg (0.904 mmol) de DMAP, agitando durante 1h a una temperatura de 40°.

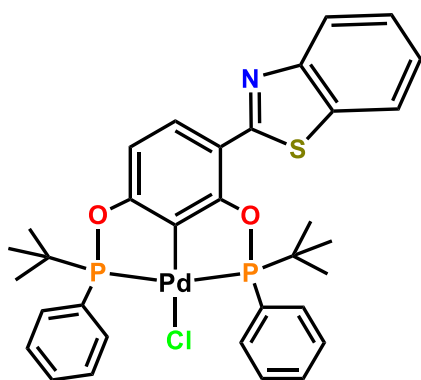
Posteriormente, se agregan, 0.823 mmol de Cl(*i*-Pr)₂P (130.0 μ) y la reacción se lleva a cabo a reflujo durante 12 h, observando la precipitación de un sólido blanco fino, correspondiente a la formación de la sal (Et)₃NH⁺Cl⁻. La disolución resultante, de color amarillo claro, se filtra vía cánula a un matraz Schlenk y se evapora a presión reducida. Se adicionan, enseguida 20 ml de tolueno y se agregan 72.90 mg (0.411 mmol) de PdCl₂ formando una suspensión de color

amarillo, la cual se agita durante 24 h, igualmente a temperatura de reflujo. Se evapora a vacío la suspensión y el sólido es redissuelto en 30.0 ml de diclorometano, separando la fracción insoluble. Dicha disolución es concentrada a un cuarto de su volumen y se adicionan 40.0 ml de hexano frío, precipitando un sólido rojizo. El producto es purificado a través de una columna de sílica gel, eluyendo con una mezcla de disolventes diclorometano/hexano (40:60). Se obtienen 121.7 mg (Rendimiento del 48%) de un producto amarillo claro, con punto de fusión de 209-211 °C. **FAB+MS** (m/z): 615.0 [(M+H)]⁺ (10%) **FT-IR** (cm⁻¹): 2965, 1585, 1466, 1243, 1158, 760. **RMN ¹H 500 MHz (CDCl₃)** 8.23 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1), 8.03 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H3), 7.89 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H6), 7.47 (t, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H4), 7.35 (t, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H5), 6.74 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H2) 2.63 (m, 2H, CH), 2.52 (m, 2H, CH'), 1.42 (dt, 18H, ³J_{H-H}= 12 Hz, ³J_{H-P}= 6 Hz, CH₃) 1.33 (dd, 6H, ³J_{H-H}= 9 Hz, ³J_{H-P}= 3 Hz, CH₃). **RMN ¹³C{¹H} 126.6 MHz (CDCl₃)** 167.8 (dd, ²J_{C-P}= 21 Hz, ³J_{C-P}= 12 Hz, C3), 163.7 (s, C7), 162.9.0 (dd, ²J_{C-P}= 10.1, ³J_{C-P}= 3.7, C5), 152.6 (s, C8), 135.3 (s, C13), 130.0 (s, C4), 128.6 (s, C1), 125.9 (s, C10), 124.4 (s, C11), 122.6.4 (s, C9), 121.5 (s, C12), 113.1.1 (d, ²J_{C-P}= 16.4 Hz, C6), 107.6 (d, ²J_{C-P}= 16.4 Hz, C2), 28.97 (td, CH, J_{C-P}= 15.16 ³J_{C-P}= 3.7 Hz), 17.25 (dd, CH₃, ²J_{C-P}= 13.9, 8.84 Hz) **RMN ³¹P{¹H} 201.6 MHz (CDCl₃)** 193.6 (d, P1, ²J_{P-P}= 423.2 Hz) 190.7 (d, P2, ²J_{P-P}= 423.2 Hz).

5.4.6 Síntesis de Pd-Bzt-^tBu

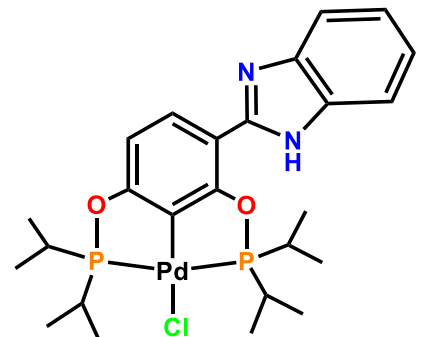
(DMSO-d₆) 202.3 (d, P1, ²J_{P-P}= 307.0 Hz) 194.0 (d, P2, ²J_{P-P}= 364.8 Hz).

El proceso experimental que se llevó a cabo para su obtención fue análogo al descrito para el compuesto **Pd-Bzt-ⁱPr**, sustituyendo la fosfina Cl(*i*-Pr)₂P, por la fosfina Cl(*t*-Bu)₂P (0.823 mmol, 155.7 μl). Se obtienen 102.98 mg (Rendimiento: 37%) de un sólido amarillo claro con punto de fusión de 208-210 °C. **FAB+MS** (m/z): 672.0 [(M+H)]⁺ (16%) **FT-IR** (cm⁻¹) 2965, 1585, 1412, 1238, 836, 690, 500. **RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃)** 8.18 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1), 7.98 (d, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H3), 7.85 (d, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H6), 7.42 (t, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H4), 7.28 (t, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H5), 6.69 (d, 1H, ³J_{H-H}= 6 Hz, H2) 1.48 (dd, 36H, ³J_{H-H}= 15 Hz, ³J_{H-P}= 24 Hz). **RMN ³¹P{¹H} 121.6 MHz**

5.4.7 Síntesis de Pd-Bzt-^tBuPh

(DMSO-d₆) 202.3 (d, P1, ²J_{P-P}= 307.0 Hz) 194.0 (d, P2, ²J_{P-P}= 364.8 Hz).

El proceso experimental para su síntesis fue análogo al descrito para el compuesto **Pd-Bzt-ⁱPr**, sustituyendo la fosfina Cl(*i*-Pr)₂P, por la fosfina Cl(*t*-Bu)PhP (0.823 mmol, 155.7 μl). Se obtienen 163.8 mg (Rendimiento: 56%) de un sólido amarillo crema con punto de fusión de 202-204 °C. **FAB+MS** (m/z): 714.0 [(M+H)]⁺ (100%) **FT-IR** (cm⁻¹) 2965, 1585, 1412, 1238, 836, 690, 500. **RMN ¹H 500 MHz (CDCl₃)** 8.25 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1), 8.1 (m, 2H, H9), 8.06 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H3), 8.0 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H6), 7.56 (m, 1H, H4), 7.54 (m, 4H, H7), 7.5 (m, 4H, H8) 7.4 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H5) 6.9(d,1H, ³J_{H-P}= 9 Hz, H2), 1.45 (dd, ³J_{H-H}= 9 Hz, ³J_{H-P}= 6 Hz, CH₃) **RMN ¹³C{¹H} 126.6 MHz** 166.8 (s, C3), 166.26 (s, C5), 162.13 (s, C7), 152.7 (s, C8), 135.1 (s, C13), 133.57 (dd, 2J_{P-P}= 20.16, 17.64, C4), 131.96 (m, C16, C17), 130.68 (m, C14), 128.9 (s, C1), 128.4 (m, C15), 126.1 (s, C10), 124.6 (s, C11), 122.6 (s, C9), 121.3 (s, C12), 113.9 (d, ³J_{P-P}= 22.68 Hz, C6), 108.2 (d, ³J_{P-P}= 27.72 Hz, C2), 34.6 (d, ²J_{P-P}= 18.9 Hz, C) 25.0 (d, ²J_{P-P}= 36.54 Hz, CH₃) **RMN ³¹P{¹H} 121.6 MHz (CDCl₃)** 173.8 (d, P1, ²J_{P-P}= 425.6 Hz) 165.8 (d, P2, ²J_{P-P}= 425.6 Hz).

5.4.8 Síntesis de Pd-Bim-ⁱPr

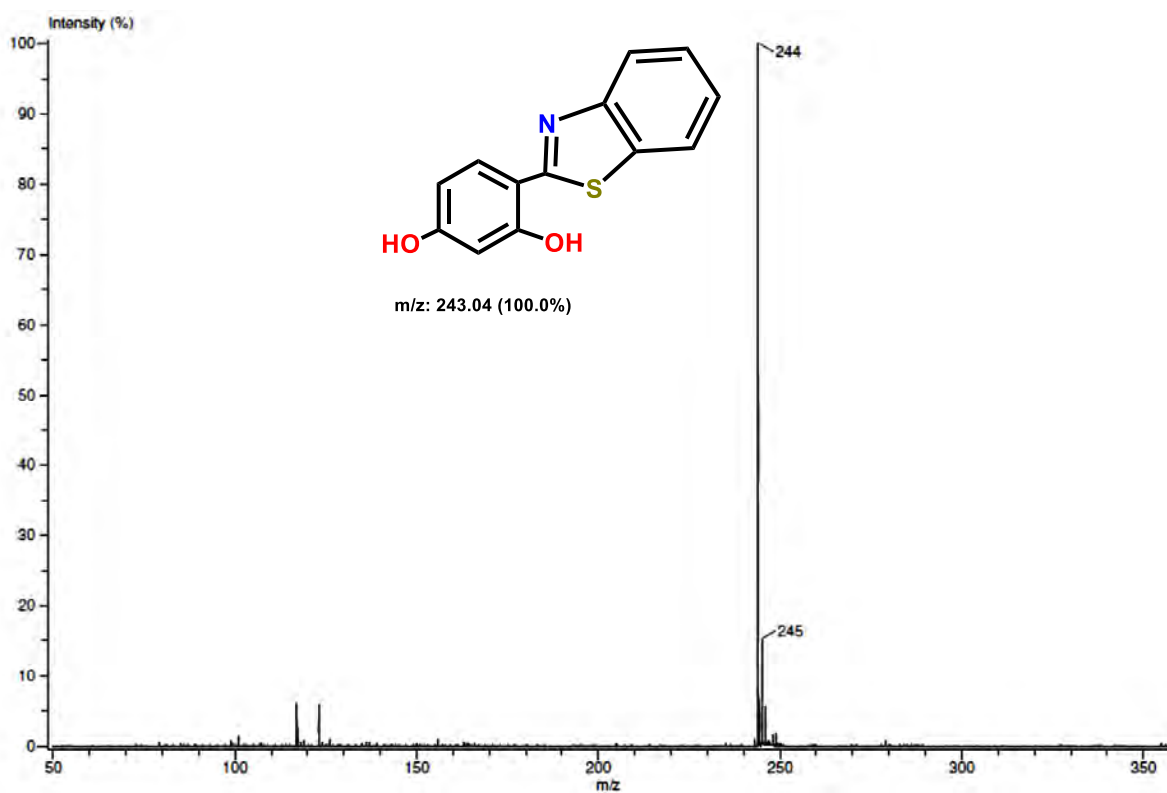
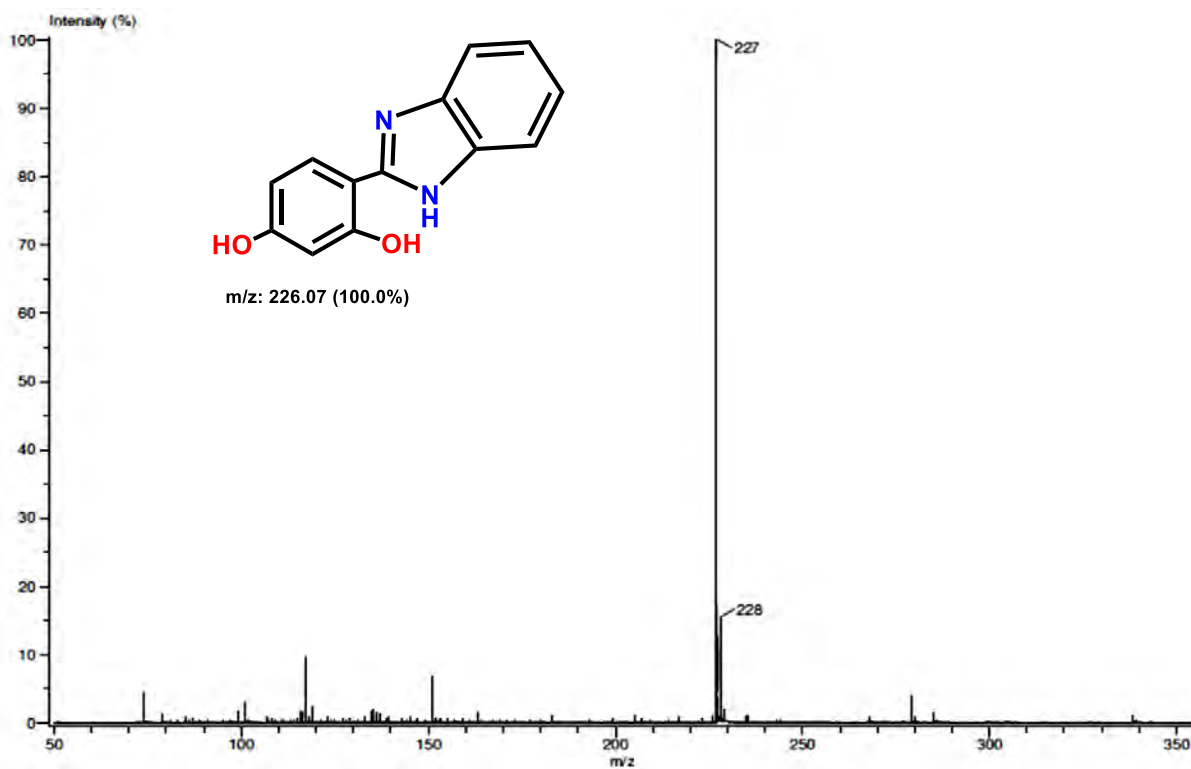
(0.442 mmol) de PdCl₂ formando una suspensión de color naranja, la cual se agita durante 24 h, a temperatura de reflujo. Se evapora a vacío la suspensión y el sólido es redissuelto en 30.0 ml de diclorometano, separando la fracción insoluble. Dicha disolución es concentrada a un cuarto de su volumen y se adicionan 40.0 ml de hexano frío, precipitando un sólido amarillo. El producto es purificado a través de una columna de silica gel, eluyendo con una mezcla de disolventes diclorometano/hexano (50:50). Se obtienen 131.3 mg (Rendimiento del 52%) de un producto

En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético, se disuelven 100.0 mg (0.442 mmol) del ligante **Bim** en 20.0 ml de THF y se agregan 118.6 mg (0.973 mmol) de DMAP, agitando durante 1h a una temperatura de 40°.

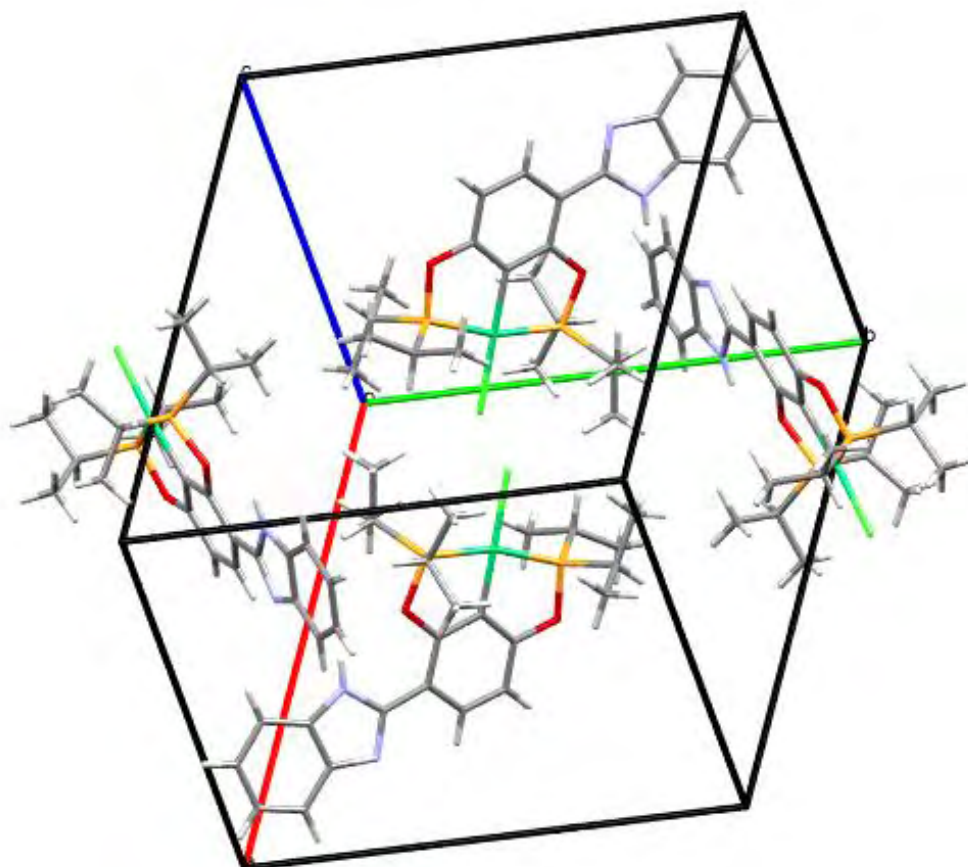
Posteriormente, se agregan, 0.884 mmol de Cl(*i*-Pr)₂P (140.1 μl) y la reacción se lleva a cabo a reflujo durante 12 h, observando la precipitación de un sólido blanco fino, correspondiente a la formación de la sal (Et)₃HN⁺Cl⁻. La disolución resultante, de color amarillo claro, se filtra vía cánula a un matraz Schlenk y se evapora a presión reducida. Se adicionan, enseguida 20 ml de tolueno y se agregan 78.37 mg

blanquecino, con punto de fusión de 213-215 °C. **FAB⁺MS** (m/z): 601.0 [(M+H)]⁺ (100%) **FT-IR** (cm⁻¹): 3400, 1585, 1411, 1237, 835, 641. **RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃)** 11.7 (s, NH), 8.31 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H1), 7.68 (m, 2H, H3 y H6), 7.28 (m, 2H, H4 y H5), 6.76 (d, 1H, ³J_{H-H}= 9 Hz, H2), 2.70 (m, 2H, CH), 2.53 (m, 1H, CH'), 1.41 (td, 24H, ³J_{H-H}= 9Hz, ³J_{H-P}= 6Hz, CH₃). **RMN ¹³C{¹H} 126.6 MHz (CDCl₃)** 168.2 (dd, ²J_{C-P}= 11.34 Hz, ³J_{C-P}= 8.82 Hz C3), 162.9 (dd, ²J_{C-P}= 10.0 Hz, ³J_{C-P}= 6.3 Hz C5), 149.7 (s, C7), 143.2 (s, C8), 133.2 (s, C13), 130.6 (s, C1), 128.7 (s, C10), 128.2 (dd, ²J_{C-P}= 17.6 Hz, C4), 122.4 (s, C11), 119.2 (s, C9), 110.1 (s, C12), 108.7 (d, ³J_{C-P}= 16.3 Hz C6), 107.9 (s, ³J_{C-P}= 15.1 Hz, C5), 40.0 (m, CH), 27.67 (dd, CH₃, ²J_{C-P}= 21.4, 7.5 Hz) **RMN ³¹P{¹H} 201.6 MHz (CDCl₃)** 200.7 (d, P1, ²J_{P-P}= 395.0 Hz) 194.5 (d, P2, ²J_{P-P}= 395.0 Hz).

6. Anexos

Anexo 6.1 Espectro de masas (DART+) de **Bzt**Anexo 6.2 Espectro de masas (DART+) de **Bim**

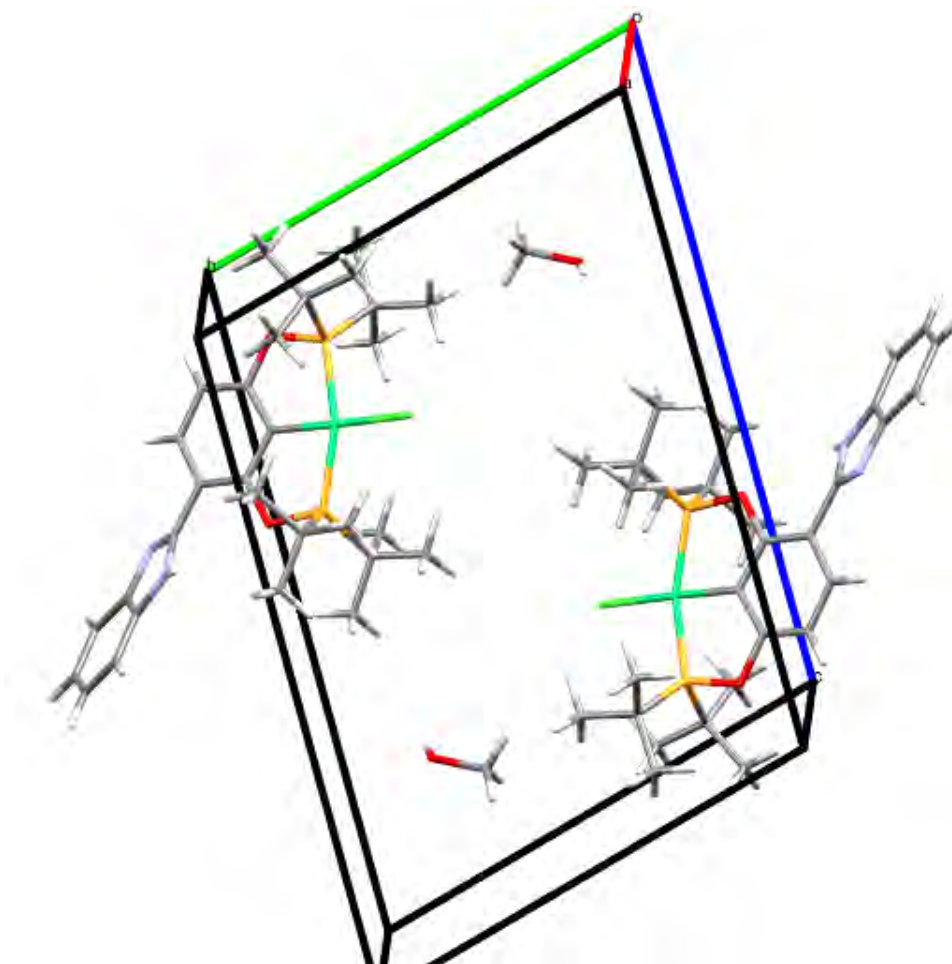
Anexo 6.3 Información cristalográfica de los compuestos **Ni-Bim-^tPr**, **Ni-Bim-^tBu**, **Ni-Bzt-^tBu** y **Pd-Bzt-^tBuPh**



Celda unitaria de Ni-Bim-^tPr

Fórmula empírica	$C_{25} H_{35} Cl N_2 Ni O_2 P_2$	
Masa molecular	551.65	
Temperatura	301(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	P-21/c	
Dimensiones celda unitaria	$a = 17.1985(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0000(10)^\circ$.
	$b = 15.1991(9) \text{ \AA}$	$\beta = 104.6800(10)^\circ$.
	$c = 10.8885(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0000(10)^\circ$.

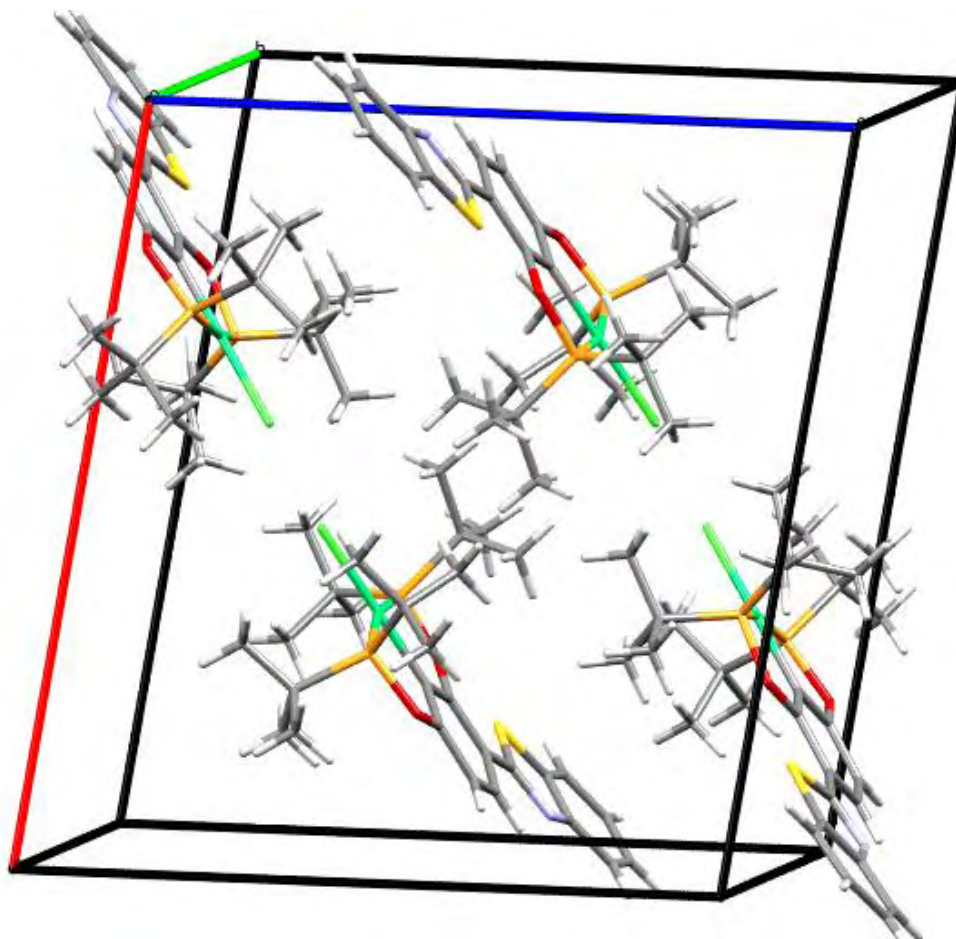
Volumen	1727.17(7) Å ³
Z	4
Coefficiente de absorción	0.942 mm ⁻¹
F (000)	1160
Tamaño	0.339 x 0.220 x 0.048 mm ³
Rango Theta para colección de datos	2.350 a 25.275°.
Rango	-23<=h<=23, -20<=k<=20, -14<=l<=14
Reflexiones colectadas	9717
Reflexiones independientes	68831 [R(int) = 0.0460]
Completas a theta = 25.242°	99.6 %
Corrección de absorción	Integración
Max. and min. de transmisión	0.9496 and 0.8217
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restricciones / parámetros	7454 / 0 / 309
F ²	0.949
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0768, wR2 = 0.1087
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1037, wR2 = 0.0885



Celda unitaria de Ni-Bim-^tBu

Fórmula empírica	C ₃₀ H ₄₇ Cl N ₂ Ni O ₃ P ₂	
Masa molecular	639.79	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones celda unitaria	a = 7.9426(2) Å	alpha= 75.0000°(10).
	b = 12.3331(3) Å	betha= 83.4510°(10)
	c = 17.1446(4) Å	gamma = 84.2150°(10).

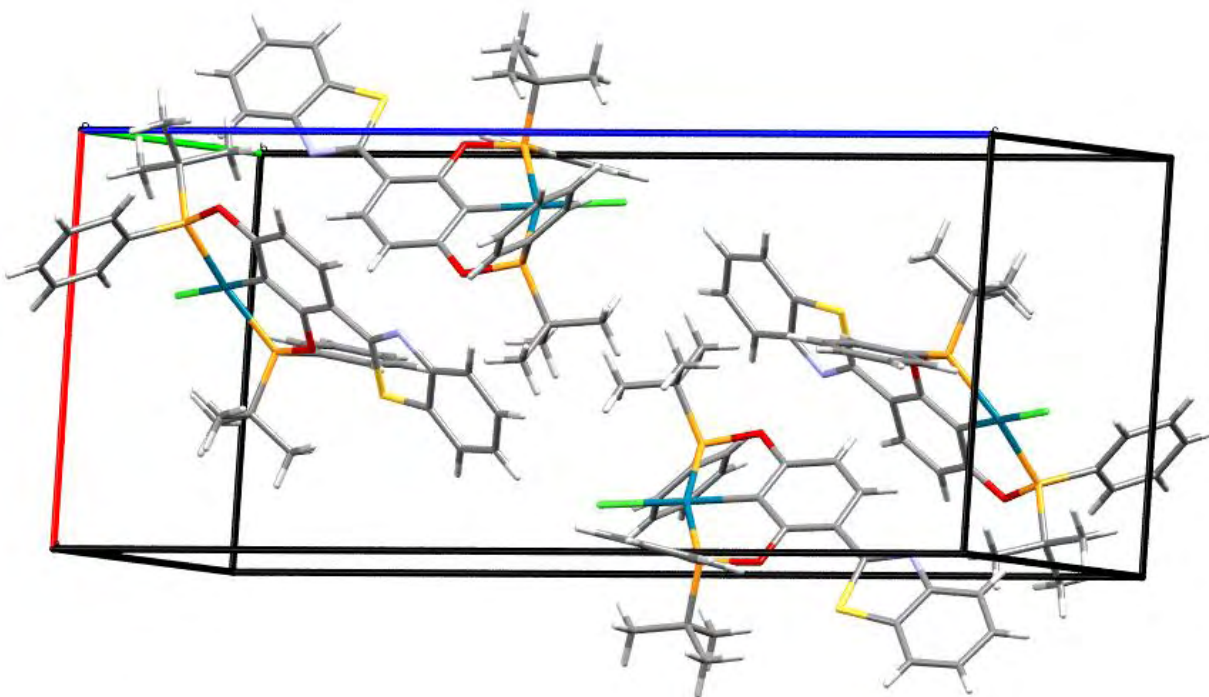
Volumen	1607.17(7) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.322 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.819 mm ⁻¹
F (000)	680
Tamaño	0.397 x 0.183 x 0.091 mm ³
Rango Theta para colección de datos	2.350 to 25.275°.
Rango	-9<=h<=9, -14<=k<=14, -20<=l<=15
Reflexiones colectadas	13892
Reflexiones independientes	5794 [R(int) = 0.0637]
Completas a theta = 25.242°	99.3 %
Corrección de absorción	Integration
Max. and min. de transmisión	0.9496 and 0.8217
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restricciones / parámetros	5794 / 0 / 371
F ²	0.949
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0664
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.0734



Celda unitaria de Ni-Bzt-tBu

Fórmula empírica	C ₂₉ H ₄₂ Cl N Ni O ₂ P ₂ S	
Masa Molecular	624.79	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensiones de celda unitaria	a = 16.901(3) Å	alpha= 90°
	b = 11.935(2) Å	betha= 98.920°(4)
	c = 15.493(3) Å	gamma= 90°
Volumen	3087.5(9) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.344 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.913 mm ⁻¹	
F (000)	1320	
Tamaño / color / forma	0.486 x 0.220 x 0.080 mm / amarillo / prisma	

Rango Theta para colección de datos	2.164 to 27.102°
Rango Index	$-20 \leq h \leq 21, -15 \leq l \leq 15, -19 \leq k \leq 19$
Reflexiones colectadas	28923
Reflexiones independientes	6803 [R(int) = 0.1047]
Completas a theta = 25.242°	99.9 %
Equipo	Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Transmisión Max. and min.	0.9306 and 0.6654
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restricciones / parámetros	6803 / 0 / 346
F ²	1.044
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1103
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0985, wR2 = 0.1266



Celda unitaria de Pd-Bzt-^tBuPh

Fórmula empírica	C ₃₃ H ₃₄ Cl N O ₂ P ₂ Pd S	
Masa Molecular	624.79	
Temperatura	150 K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de celda unitaria	a=11.4921(11) b=9.7360(9) c=28.901(3)	alpha= 90° beta= 92.034° (3) gamma= 90°
Volumen	3231.6(5) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.464 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.851 mm ⁻¹	
F (000)	1456	
Rango Theta para colección de datos	2.164 to 27.102°	
Rango Index	-15 ≤ h ≤ 15, -39 ≤ l ≤ 39, -13 ≤ k ≤ 13	
Reflexiones colectadas	8361	
Reflexiones independientes	6803 [R(int) = 0.1047]	
Completas a theta = 28.69°	100 %	

Equipo	Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01
Corrección de absorción	MULTI-SCAN
Transmisión Max. and min.	0.828,0.914
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restricciones / parámetros	6803 / 0 / 346
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0313(7196), wR2 = 0.0670(8360)