



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

---

**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE NÍQUEL  
CON LIGANTES PINZA TIPO POCOP PARA SU USO COMO  
POTENCIALES CATALIZADORES EN REACCIONES DE  
ACOPLAMIENTO CRUZADO C-C TIPO SUZUKI-MIYaura**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
Ingeniero Químico**

**PRESENTA**

**RENÉ RAMÍREZ GÓMEZ**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dra. María del Rocío Redón de la Fuente**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** M. en C. Simón Hernández Ortega  
**VOCAL:** Dra. María del Rocío Redón de la Fuente  
**SECRETARIO:** Dra. Claudia Paola Gómez Tagle Chávez  
**1er. SUPLENTE:** Dra. Susana Porcel García  
**2° SUPLENTE:** M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA, CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET), UNAM**

DRA. MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE  
ASESOR DEL TEMA

Q. Bernardo Mendoza Pérez  
SUPERVISOR TÉCNICO

RENÉ RAMÍREZ GÓMEZ  
SUSTENTANTE

## **Agradecimientos**

Al financiamiento económico otorgado por DGAPA-PAPIIT, proyectos IN117514 e IN114217, y al CONACyT, proyecto 167356 así como la beca otorgada por CONACyT No. de becario 24287 durante la realización de este trabajo.

Al personal del LUCE del CCADET, en especial al Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú, por su apoyo en la elaboración de los espectros IR y Raman.

Al personal del MADiT del CCADET, en especial al Dr. Leopoldo Ruiz Huerta, por su apoyo en la obtención de los resultados de cromatografía de gases.

## Abreviatura y simbología

°	Grados	min	Minutos
°C	Grados Celsius	mL	Mililitro
Arom.	Aromático	pKa	Constante de disociación ácida
Bla	Sin catalizador	P <sub>f</sub>	Punto de fusión
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado	Ph	Fenilo
cm	Centímetro	ppm	Partes por millón
d	Doblete	RMN- <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
DMAP	Dimetilaminopiridina	RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
DMF	Dimetilformamida	t	Triplete
Et	Etilo	<sup>t</sup> Bu	Ter-butilo
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina	TLC	Thin Layer Chromatography (Cromatografía en placa fina)
FAB	Fast Atom Bombardment (Bombardeo de átomos rápidos)	t <sub>r</sub>	Tiempo de retención
g	Gramo	σ	Enlace sigma
h	Horas	δ	Desplazamiento químico
HPLC	HighPerformance Liquid Chromatography (Cromatografía de líquidos de alta eficiencia)	ν̃	Frecuencia vibracional
Hz	Hertz	χ	Electronegatividad
iPr	Isopropilo	χ <sub>d</sub>	Parámetros electrónicos
IR	Infrarrojo	θ <sub>Tolman</sub>	Ángulo de Tolman
<i>J</i>	Constante de acoplamiento		
kPa	kiloPascal		
M	Molar (mol/L)		
m	Multiplete		
mg	Miligramo		
MHz	Mega-Hertz		

# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción</b>	1
<b>1.1. Compuestos organometálicos</b>	1
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	2
<b>2.1. Compuestos metálicos tipo pinza</b>	2
2.1.1. Estabilidad	4
2.1.2. Reactividad	5
<b>2.2. Síntesis de compuestos organometálicos con ligantes tipo pinza</b>	6
2.2.1. Activación C-H electrofílica	6
2.2.2. Adición oxidativa	8
2.2.3. Metátesis de enlace $\sigma$	10
<b>2.3. Ligantes tipo pinza POCOP</b>	11
2.3.1. Ligantes tipo pinza POCOP basados en resorcinol	13
<b>2.4. Catálisis</b>	14
2.4.1. Reacción de Suzuki-Miyaura	14
2.4.2. Reacción de Sonogashira-Hagihara	16
2.4.3. Uso de níquel como catalizador	17
2.4.3.1. Reacciones de acoplamiento C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>2</sup> ) con electrófilos alquílicos y nucleófilos arílicos	18
2.4.3.2. Reacciones de acoplamiento C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>2</sup> ) con electrófilos arílicos y nucleófilos alquílicos	20
2.4.3.3. Formación de enlaces alquilo-alquilo	21
<b>2.5. Características de las fosfinas utilizadas</b>	22

<b>Capítulo 3. Objetivos</b>	23
<b>Capítulo 4. Hipótesis</b>	24
<b>Capítulo 5. Desarrollo experimental</b>	25
<b>5.1. Técnicas utilizadas</b>	25
5.1.1. Matraz Schlenk	25
5.1.2. Línea doble de vacío/nitrógeno	26
5.1.3. Transferencia de reactivos vía cánula	27
5.1.4. Secado THF	28
5.1.5. Secado tolueno	28
<b>5.2 Instrumentación</b>	29
5.2.1. Punto de fusión	29
5.2.2. Espectroscopia de infrarrojo	29
5.2.3. Espectroscopia Raman	29
5.2.4. Espectrometría de masas	29
5.2.5. Análisis elemental	30
5.2.6. Resonancia Magnética Nuclear	30
5.2.7. Cromatografía de gases	30
<b>5.3. Reactivos y disolventes</b>	31
<b>5.4. Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP</b>	32
5.4.1. Síntesis del ligante $C_6H_4-1,3-(OPiPr_2)_2$ (1 <sup>a</sup> )	32
5.4.2. Síntesis del ligante $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (2 <sup>a</sup> )	33
5.4.3. Síntesis del ligante $C_6H_4-1,3-(OPEt_2)_2$ (3 <sup>a</sup> )	34

5.4.4. Síntesis del ligante C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OP <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4 <sup>a</sup> )	34
<b>5.5. Síntesis de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP</b>	<b>35</b>
5.5.1. Síntesis de [NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] (1p)	36
5.5.2. Síntesis de [NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] (2p)	37
5.5.3. Síntesis de [NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] (3p)	38
5.5.4. Síntesis de [NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPtBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )] (4p)	39
<b>5.6. Catálisis</b>	<b>41</b>
<b>Capítulo 6. Resultados y discusión</b>	<b>42</b>
<b>6.1. Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP</b>	<b>42</b>
<b>6.2. Síntesis y caracterización de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP</b>	<b>46</b>
<b>6.3. Caracterización</b>	<b>47</b>
6.3.1. Punto de fusión	48
6.3.2. Espectroscopia de infrarrojo	48
6.3.3. Espectroscopia Raman	53
6.3.4. Espectrometría de masas EM-FAB <sup>+</sup>	59
6.3.5. Análisis elemental	65
6.3.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup> H	66
6.3.7. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear <sup>13</sup> C	72
<b>6.4. Resultados de la catálisis</b>	<b>77</b>
6.4.1 Acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura de 1,1'-Bifenilo	77
<b>Capítulo 7. Conclusiones</b>	<b>87</b>



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Compuestos organometálicos

La química organometálica es el estudio de compuestos químicos que contienen al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal, incluyendo metales alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición. Los campos de la química organometálica combina aspectos de la química inorgánica y orgánica<sup>[1]</sup>.

Varios compuestos disponen de enlaces de coordinación entre un metal y ligantes orgánicos. Los ligantes orgánicos unen el metal mediante un heteroátomo como el oxígeno o el nitrógeno, en este caso son considerados compuestos de coordinación. Sin embargo, si algunos de los ligantes forman un enlace directo M-C, este compuesto usualmente es considerado como organometálico.

El enlace metal-carbono en compuestos organometálicos es generalmente muy covalente y con elementos altamente electropositivos como el litio, el ligante presenta carácter carbaniónico.

Los compuestos organometálicos son ampliamente usados en investigaciones y en la industria, como catalizadores en procesos, la producción de polímeros, farmacéuticos e infinidad de productos prácticos<sup>[2]</sup>.

La mayoría de los metales son más electropositivos que el carbono y, el enlace C-M está polarizado con una carga parcial positiva en el metal y una carga parcial negativa en el carbono. En esta investigación se trabajó con compuestos organometálicos de níquel en los que la electronegatividad de Pauling es Ni ( $\chi = 1.91$ ) y C ( $\chi = 2.55$ ), claramente se puede observar que el níquel, es más electropositivo que el carbono<sup>[3]</sup>.

---

<sup>1</sup> Housecroft, C. and Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica*. 2nd ed. Madrid: Pearson Educación, pp.503-504.

<sup>2</sup> Elschenbroich, C. and Salzer, A. (1992). *Organometallics*. 2nd ed. Alemania: Wiley-VCH, pp.1-9,19-22.

<sup>3</sup> Wade, L. (2013). *Organic Chemistry*. 8th ed. Glenview: Pearson, pp.440-441.



# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Compuestos metálicos tipo pinza

En 1976, Moulton y Shaw<sup>[4]</sup> reportaron, por primera vez, una especie de compuestos que recibirían el nombre de “compuestos tipo pinza” debido a la coordinación que el ligante adopta alrededor del metal. El término “pinza” fue acuñado por van Koten<sup>[5]</sup> en 1989, éste se deriva de la palabra tang (de origen holandés), la cual hace referencia a una herramienta de uso común conocida como llave inglesa. Los ligantes tipo pinza, son moléculas orgánicas en las que los átomos donadores se encuentran organizados de tal forma que le confieren la capacidad de coordinarse de manera tridentada<sup>[6]</sup>.

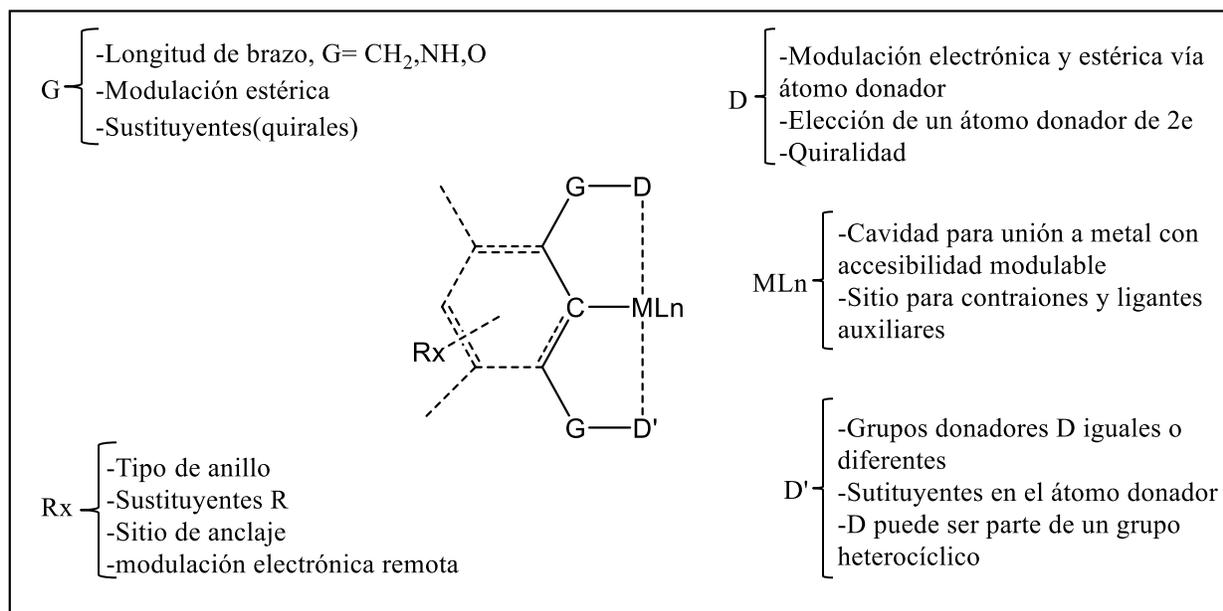
Desde el inicio se reconoció que la forma de coordinación potencialmente tridentada podía ser empleada para alterar y controlar las propiedades de los compuestos metálicos de una mejor forma en comparación con ligantes bidentados.

---

<sup>4</sup> Morales-Morales, D. (2005). Pincer Complexes: Applications in Catalysis. *ChemInform*, 36(25).

<sup>5</sup> van Koten, G. *Pure Appl. Chem* **1989**,61,1681.

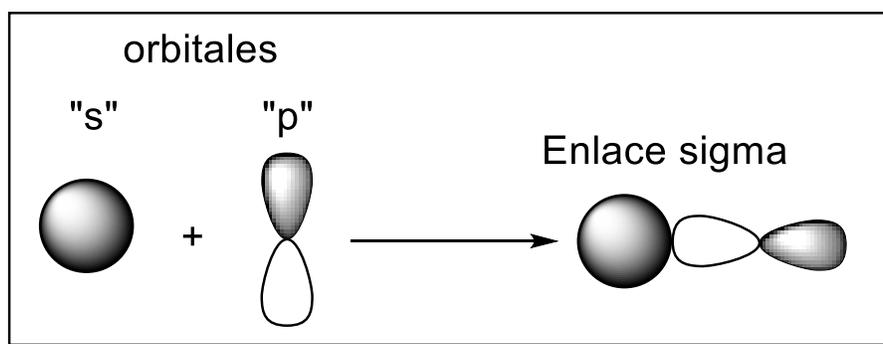
<sup>6</sup> D. Morales-Morales, *Mini Reviews in Organic Chemistry*, 5, **2008**,141-152.



**Figura 1.** Estructura general de los compuestos tipo pinza y sus posibilidades de modificación.

La figura 1 representa la estructura básica de los compuestos tipo pinza. Hay que considerar dos elementos fundamentales en la estructura de este tipo de ligantes:

- posee un anillo de arilo o cadena alifática el cual está unido de manera  $\sigma$  (Imagen 1) a un metal dado (M) <sup>[7]</sup>.



**Imagen 1.** Representación del enlace sigma

<sup>7</sup> Empsall, H.D.; Hyde, E.M.; Markham, R.; McDonald, W.S.; Noerton, M.C.; Shaw, B.L.; Weeks, B. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 589 b) Crocker, C.; Errington, R.J.; McDonald, W.S.; Odell, K.J.; Shaw, B. L.; Goodfellow, R.J. *J.Chem. Soc., Chem. Commun* **1979**, 498 c) Crocker, C.; Errington, R.J.; Markham, R.; Moulton, C.J.; Odell, K.J.; Shaw, B.L. *J. Am Chem.Soc* **1980**, 102, 4373 e) Gelman, D.; Romm, R. *Top. Organomet. Chem*, **2013**, 40,289.



b) contiene cadenas o anillos que incorporan átomos donadores que rodean el enlace C-M.

El diseño de ligantes tipo pinza más estudiados comprende a las moléculas simétricas con un grupo arilo central el cual posee dos grupos con heteroátomos donadores quelantes en posición meta uno del otro, y en los que la unión con el átomo central es un enlace directo entre el metal y el carbono aniónico del arilo, lo que brinda la posibilidad de formar dos metalaciclos de cinco o más miembros fusionados, estos anillos sirven además para estabilizar el compuesto.

Los compuestos tipo pinza con metales de transición han atraído el interés de muchos científicos alrededor del mundo debido a su química tan versátil y a sus propiedades, que varían conforme lo hace su estructura básica en cualquiera de sus componentes, es decir, el metal de transición, el heteroátomo donador, así como los diversos sustituyentes que este pueda tener además de los diferentes sustituyentes que se pueden incluir en el anillo aromático principal<sup>[8]</sup>.

De esta forma, actualmente existen gran cantidad de compuestos tipo pinza, reconociéndose entre los más comunes los SCS, NCN, y PCP nombrados así de acuerdo a sus átomos donadores. Estos ligantes tridentados donadores de 6 electrones forzan al anillo a adquirir una conformación aproximadamente coplanar con el plano de coordinación basal de los compuestos<sup>[9]</sup>.

### 2.1.1. Estabilidad

Con estudios posteriores al descubrimiento y síntesis de los compuestos con ligantes tipo pinza, se exhibieron algunas de sus características más notables como su alta estabilidad térmica, su alta eficiencia como mediadores en catálisis homogénea y la versatilidad que los hace aptos para llevar a cabo reacciones en una amplia variedad de ambientes químicos<sup>[4]</sup>, por ejemplo, la síntesis de hidrocarburos a partir de fuentes renovables<sup>[10]</sup>, la síntesis de nuevas moléculas con posible actividad farmacológica<sup>[11]</sup>,

<sup>8</sup> C.C. Eichman, I.P. Stambuli, *Molecules*, 16, (2011), 590-680.

<sup>9</sup> Albrecht Martin y van Koten Gerard, *Platinum Group Organometallics Based on Pincer Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, pp.3750-3781.

<sup>10</sup> Labinger Jay A. y Bercaw John E., *Understanding and exploiting CH bond Activation*. *Nature*, 30 mayo, **2002**, vol. 417, pp.507-514.

<sup>11</sup> Kruithof Cornelis A., Casado Miguel A., Guillena Gabriela, Egmond Maarten R., van der Kerk-van Hoof Anca, Heck Albert J.R., Klein Gebbink Robertus J.M. y van Koten Gerard, *Lipase Active -Site-Directed Anchoring of Organometallics: Metallopincer/Protein Hybrids*. *Chemistry: A European Journal*, Noviembre 18, **2005**, Volumen 11, Issue 23.



la fabricación de sistemas auto ensamblables para la ciencia de los materiales <sup>[12]</sup>, entre otros.

Existen diversas características que hacen que los compuestos tipo pinza sean considerados estables por ejemplo sus propiedades térmicas, ya que algunos compuestos de este tipo tienen puntos de fusión superiores a 200 °C, es decir poseen una gran estabilidad térmica en comparación con compuestos similares que tienen el mismo conjunto de grupos coordinantes,  $PR_3$  y C, pero que no forman compuestos tipo pinza (p.e.  $Ni[P(OMe)_3]_4$  p.f. 108 °C y  $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$ , p.f. 122-124 °C <sup>[13]</sup>).

Por otra parte, esta estabilidad térmica a menudo está acompañada con una estabilidad química sin igual del enlace  $\sigma$  central M-C y la coordinación tridentada, es decir, la interacción metal-ligante se retiene en las reacciones de compuestos metálicos pinza con materiales tales como agua, ácidos débiles, agentes oxidantes y agentes reductores <sup>[16]</sup>.

En un inicio, la estructura bastante simple exhibida por estos compuestos no anticipó la amplia variedad de posibles funcionalizaciones en la estructura principal del compuesto, hasta la fecha estos ligantes han sido modificados para incluir diferentes grupos donadores tales como carbenos N-heterocíclicos, fosfinas, tioéteres, fosfinitos, aminas, entre otros <sup>[14]</sup>.

El hecho de tener tres sitios de coordinación en el ligante provoca que el compuesto resultante sea un compuesto estable. Esta estabilidad puede explicarse por la formación de los ciclos en el compuesto tipo pinza <sup>[15]</sup>.

### 2.1.2. Reactividad

Las diversas modificaciones sobre la estructura de los compuestos tipo pinza permite un control o ajuste importante de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico, por ejemplo:

- a) La capacidad para variar el tipo de átomos donadores de los grupos adyacentes, ya sea en el átomo donador o dentro de los metalaciclos, y para incorporar

<sup>12</sup> Grubbs Robert B., *Hybrid MetalPolymer Composites from Functional Block Copolymers*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, Vol.43, pp.4323-4336.

<sup>13</sup> Ittel, S., Berke, H., Dietrich, H., Lambrecht, J., Hrter, P., Opitz, J. and Springer, W. (n.d.). Complexes of Nickel(0). *Inorganic Syntheses*, pp.98-104.

<sup>14</sup> Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, 29, 592-600.

<sup>15</sup> Huheey, J.E.; Keiter, E. A.; Keiter, R.L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford. Mexico.**2003**.



sustituyentes al centro metálico, permite un alto nivel de control del ambiente en torno del metal.

- b) La variación directa de los efectos estéricos y electrónicos a través de los átomos coordinantes de los “brazos” del ligante pinza da lugar a una modulación remota significativa de la densidad electrónica en el metal, la cual también es realizada por los grupos sustituyentes en el arilo. Estas posiciones también pueden ser utilizadas para unir o anclar el ligante a superficies o polímeros<sup>[16,17]</sup>.
- c) Sustituciones sobre el anillo aromático, usualmente encontrado en estos compuestos, puede tener efecto sobre las propiedades electrónicas, como la adición de clorofosfinas.
- d) Otros sitios en la estructura de los compuestos pueden modificarse para ser utilizados con diversos fines, por ejemplo, controlar la solubilidad del compuesto, o como sitios de reconocimiento molecular<sup>[14]</sup>.

## 2.2. Síntesis de compuestos organometálicos con ligantes tipo pinza

Los tres mecanismos diferenciados para la activación de un enlace C-H en una reacción de ciclometalación son: activación electrófila, adición oxidante y metátesis del enlace  $\sigma$ <sup>[18,19,20,21]</sup>. La configuración electrónica del metal junto con la naturaleza del enlace C-H, determina qué mecanismo puede ser el más probable. Pequeños cambios en el grupo donador en el caso particular de este trabajo, el fósforo de las fosfinas empleadas, pueden influir en forma decisiva en el proceso y en la estabilidad final de los compuestos obtenidos.

### 2.2.1. Activación C-H electrofílica

Este mecanismo es frecuente en reacciones que utilizan metales de transición pobres en electrones. Un ejemplo clásico son las activaciones de enlace  $C_{\text{arilo}}\text{-H}$  empleando Pd(II) y, en menor extensión, Pt(II). La reacción se acelera con sustituyentes donadores de electrones en el anillo aromático, por lo que el mecanismo se asemeja al de la sustitución electrofílica aromática en compuestos orgánicos

<sup>16</sup> Chase, P.A.; Gossage, R.A.; van Koten, G. *Top. Organomet. Chem.* **2016**, 54, 1.

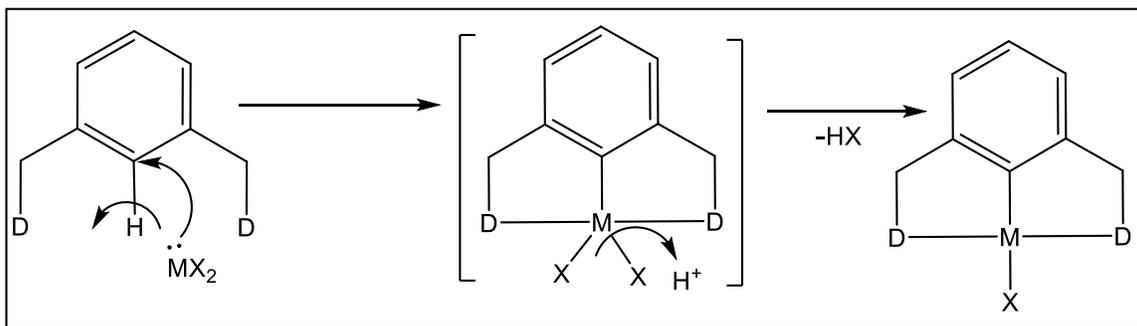
<sup>17</sup> van Koten, G. *Top Organomet. Chem.* **2013**, 40, 1.

<sup>18</sup> Ryabov, A.D. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403.

<sup>19</sup> Garner, A.; Harris, C.F.; Vezzu, D.A.K.; Pike, R. D.; Huo, S. *Chem. Comm.* **2011**, 47, 1902.

<sup>20</sup> Canty, A.J.; van Koten, G. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 406.

<sup>21</sup> Vicente, J.; Saura-Llamas, I. *Comments Inorg. Chem.* **2007**, 28, 39.



**Figura 2.** Esquema general de una activación C-H/Ciclometalación donde D = P, N ó S y X = Cl, Br ó I.

Este método involucra la activación del enlace C-H utilizando precursores más simples que la adición oxidativa, con la excepción de que este método depende de sus propiedades electrónicas y estéricas de los sustituyentes sobre el átomo donador. Una ventaja sobre la adición oxidativa es la facilidad de usar sales comerciales y no precursores metálicos en bajos estados de oxidación.

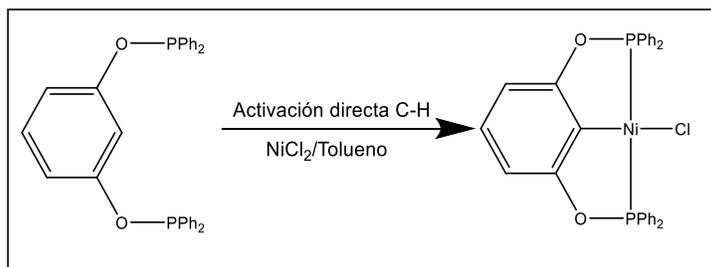
En el mecanismo de activación electrofílica, los aniones acetato y carbonato desempeñan un papel relevante. Ambos aniones pueden actuar como ligantes del metal, aceptores del enlace de hidrógeno y como bases capaces de acelerar el proceso de activación del enlace  $C_{arilo}-H$  en la estructura  $\sigma$  intermedio propuesto en el proceso con disolventes apolares apróticos, tales como benceno, hexano, tolueno, octano. Este modelo se ha refinado recientemente mediante estudios teóricos que predicen interacciones agósticas en la etapa inicial del proceso de activación del enlace<sup>[22]</sup>. El intermediario propuesto en este caso muestra una interacción metal-hidrógeno y una estabilización débil metal-carbono<sup>[23]</sup>.

Existen distintas rutas para la obtención de los compuestos tipo pinza, entre ellas la más utilizada es la ciclometalación directa, es decir la activación de un enlace C-H<sup>[24]</sup>.

<sup>22</sup> Davies, D.L.; Donald, S. M. A.; Macgregor, S.A. *J. Am Chem. Soc.* **2005**,127,13754.

<sup>23</sup> Omae, I. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1128.

<sup>24</sup> Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059-5062.



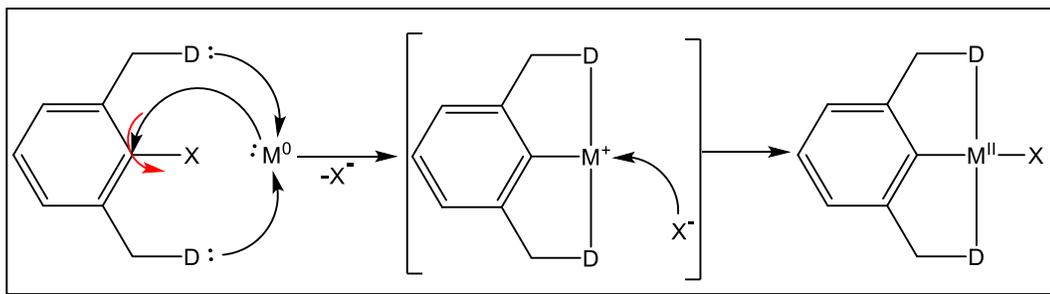
**Figura 3.** Síntesis de compuestos tipo pinza por ciclometalación directa.

### 2.2.2. Adición oxidativa

La adición oxidativa es un proceso que incrementa tanto el estado de oxidación como el número de coordinación de un centro metálico. A menudo es un proceso en ciclos catalíticos, en conjunto con su reacción inversa, la eliminación reductora.

La adición oxidativa es un mecanismo que se encuentra en muchos procesos catalíticos en catálisis homogénea y la hidrogenación de alquenos. Se sugiere a menudo que las reacciones oxidativas similares a la adición también están implicadas en mecanismos de catálisis heterogénea. En las que, los metales se caracterizaban por estructuras de banda, por lo que en realidad los estados de oxidación no son significativos. También es necesaria la adición oxidativa para que se produzca la adición nucleófila de un grupo alquilo. La inserción oxidativa es también un paso crucial en muchas reacciones de acoplamiento cruzado como el acoplamiento de Suzuki, el acoplamiento de Negishi y el acoplamiento de Sonogashira.

El mecanismo de ciclometalación mediante la adición oxidante de un enlace C-H(C-R) es el más probable en el caso de activaciones de enlace  $\text{C}_{\text{alquilo}}\text{-H}$  con metales ricos en electrones, generalmente Ir(I), Rh(I) y Os(II).



**Figura 4.** Esquema general de una adición oxidativa, donde D = P, N ó S y X = Cl, Br ó I <sup>[25]</sup>.

Posiblemente es el método más simple y eficiente, ya que es sobre un metal en estado de oxidación cero,  $M(0)$ , consiste en hacer reaccionar el ligante tipo pinza previamente sintetizado con el precursor metálico, se puede observar en la figura 4 la inserción del metal en el enlace C-Halógeno teniendo una pérdida de dos electrones a través de una eliminación reductiva, pasando a un estado de oxidación 2+.

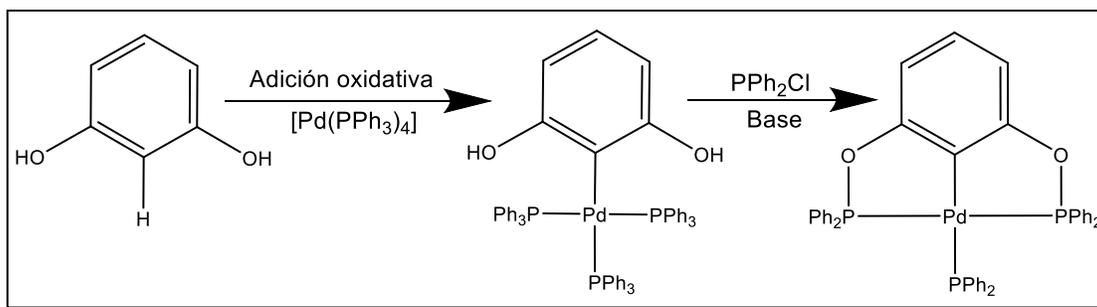
Al contrario de lo que ocurre en las interacciones agósticas, la adición oxidativa requiere la población directa del orbital  $\sigma^*$  antienlazante del enlace C-H, transfiriéndose dos electrones desde el metal hacia el ligante.

La principal diferencia entre la adición oxidativa y la activación electrófila reside en el papel que juega el enlace C-H en el proceso. Si la activación electrófila es claramente sensible a los sustituyentes donadores de electrones y se caracteriza por sus efectos isotópicos cinéticos poco significativos, la adición oxidativa en un enlace  $C_{arilo}-H$  se acelera notablemente con sustituyentes electroattractores y da lugar a efectos isotópicos cinéticos notables.

Generalmente, se lleva a cabo con un precursor metálico en bajo estado de oxidación y el ligante tipo pinza <sup>[26]</sup>.

<sup>25</sup> a) Alsters, P. L.; Baesjou, P. J.; Janssen, M. D.; Kooijman, H.; Sicherer-Roetman, A.; Spek, A. L.; van Koten, G. Palladium and Platinum Diphenoxide and Aryl Phenoxide Complexes with Amine Donors: Effect of Hydrogen Bonding on Structure and Properties. *Organometallics* **1992**, 11, 4124-4135. b) Aydin, J., Kumar, K., Eriksson, L. and Szabó, K. (2007). Palladium Pincer Complex-Catalyzed Condensation of Sulfonimines and Isocyanacetate to Imidazoline Derivatives. Dependence of the Stereoselectivity on the Ligand Effects. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349(17-18), pp.2585-2594.

<sup>26</sup> Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics*. **2006**, 25, 4883-4887.

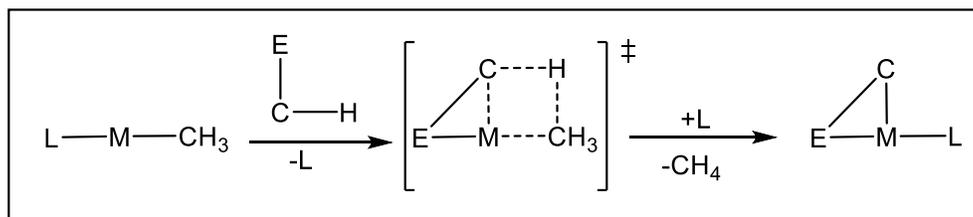


**Figura 5.** Síntesis de compuestos tipo pinza por adición oxidativa.

En la figura 5, se representa la reacción de adición oxidativa: se genera un de forma espontánea o mediante la eliminación reductora de HX o RX inducida por una base. La facilidad con la que se produce la eliminación reductora depende de la rigidez del ligante, la estabilidad del metal en alto estado de oxidación y las condiciones de reacción.

### 2.2.3. Metátesis de enlace $\sigma$

Este mecanismo se presenta cuando metales pobres en electrones como son los metales de transición temprana de alta valencia (estado de oxidación bajo).

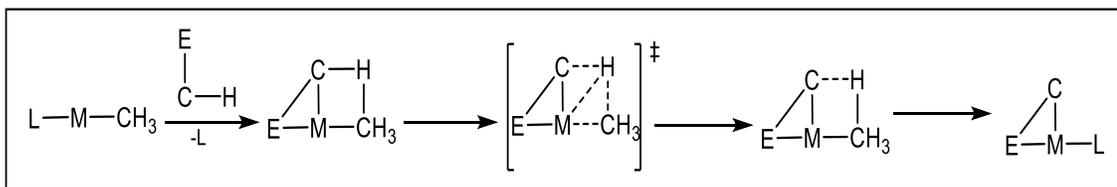


**Figura 6.** Proceso general para un metal precursor que posee un ligante  $CH_3$  y a través de un estado de transición de cuatro eslabones.

Aunque se ha propuesto también para metales de transición tardíos (grupos 6-10), aunque en una versión modificada<sup>[27,28]</sup>.

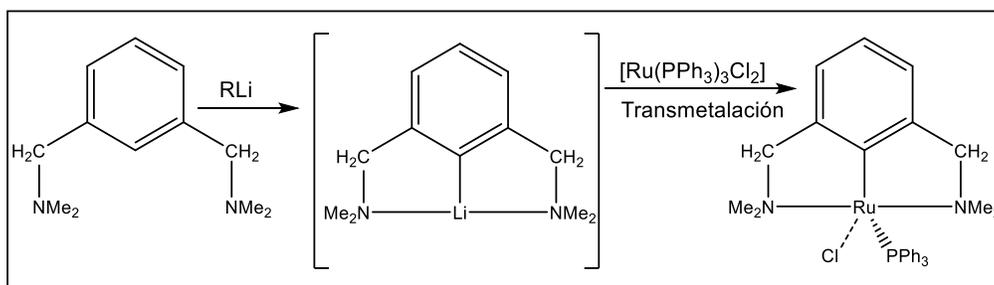
<sup>27</sup> Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2578.

<sup>28</sup> Liu, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2280.



**Figura 7.** Proceso general para un metal precursor que posee un ligante  $CH_3$  y a través de un estado de transición de cuatro eslabones para metales de transición tardíos.

Ya que a la elevada densidad electrónica de este tipo de metales, el metal estabiliza el compuesto  $\sigma$ . El proceso se ha denominado metátesis  $\sigma$  asistida por el compuesto ( $\sigma$ -CAM) y se postula que ocurre en ciclometalaciones donde están involucrados hidruros de Re, Ru y Os como precursores y consiste en llevar cabo primero la litiación del ligante tipo pinza y después la adición del precursor metálico. Es importante mencionar que la litiación funciona de manera adecuada sobre todo con ligantes tipo pinza NCN<sup>[29]</sup>.



**Figura 8.** Síntesis de compuestos tipo pinza mediante un compuesto litiado.

### 2.3. Ligantes tipo pinza POCOP

Son compuestos fosfinito tipo pinza con la secuencia estructural en el ligante: fósforo-oxígeno-cadena orgánica-oxígeno-fósforo. El símbolo POCOP fue adoptado para estos compuestos por dicha secuencia estructural.

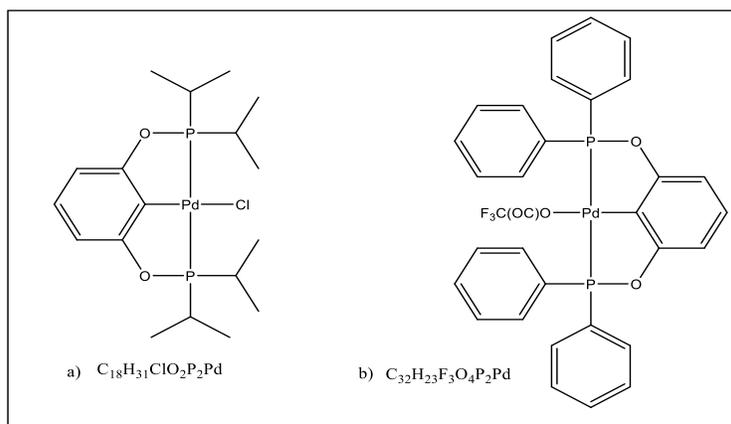
El procedimiento experimental usual para la obtención de este tipo de ligantes, implica la activación térmica del enlace C-H a través de la reacción en condiciones de reflujo (generalmente usando tolueno seco) de una sal de metal de transición por ejemplo  $[M(CH_3COO)_2]$   $M=Ni, Pd$  o compuestos organometálicos p. ej.  $[PdCl_2(COD)]$  o de coordinación  $[PtCl_2(SET_2)_2]$  con el ligante POCOP correspondiente o

<sup>29</sup> Sutter, J.; James, S.; Steenwinkel, P.; Karlen, T.; Grove D.; Veldman, N.; Smeets, W.; Spek, A.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, 15, 941-948.



activación C-H vía adición oxidativa a un metal de transición de estado de oxidación bajo p. ej.  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  del correspondiente ligante POCOP. Los compuestos con ligantes tipo POCOP son una muy buena alternativa para catalizar acoplamientos S-S o C-S debido a que la mayoría de catalizadores comunes sufren envenenamiento por los mismos reactivos cuando se utilizan en medios azufrados <sup>[6]</sup>.

Uno de los problemas que presentó inicialmente el uso de los compuestos tipo pinza fue la difícil síntesis de ligantes y en algunos casos, la dificultad inherente para activar el enlace C-H del ligante para formar sus compuestos organometálicos, llevando en ocasiones a generar ligantes que poseen halógenos o enlaces más ácidos para favorecer el proceso de adición oxidativa. Esto ha llevado al descubrimiento de una gran variedad de ligantes pinza, más allá de su estructura aromática PCP inicial <sup>[30]</sup>. Una solución a este problema fue dada por Morales-Morales y Jensen <sup>[31]</sup> y por Bedford <sup>[32]</sup> casi simultáneamente en el año 2000, quienes informaron independientemente la síntesis del primer compuesto pinza fosfinito (POCOP) de paladio mostrado en la figura 9.



**Figura 9.** Compuestos tipo pinza POCOP sintetizados por Morales-Morales y Jensen <sup>[29]</sup>.

<sup>30</sup> Asay, M.; Morales-Morales, D. *Top Organomet. Chem*, **2016**, 54, 239.

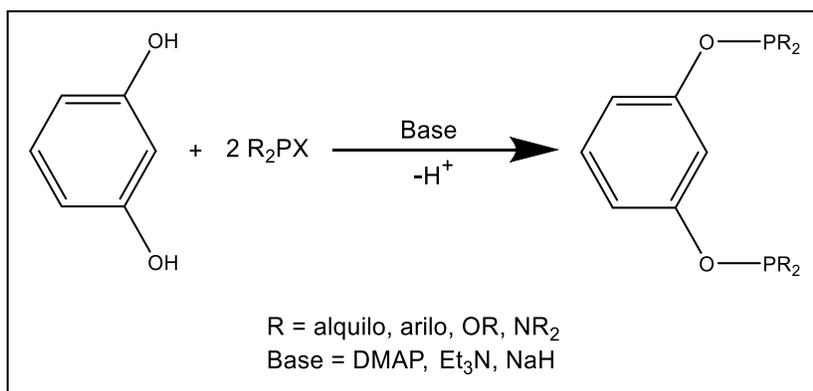
<sup>31</sup> Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer R. R.; Jensen, C. M.; *Inorg. Chem. Acta* **2000**, 300-302, 958.

<sup>32</sup> Bedford, R.B.; Draper, S.M.; Scully, P.N.; Welch, S.L. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745.



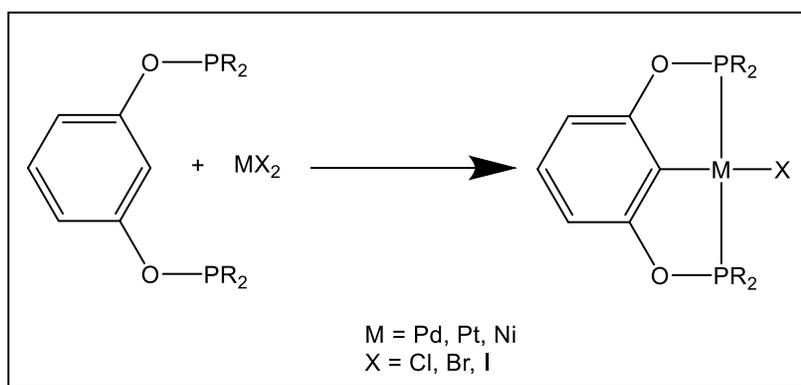
### 2.3.1. Ligantes tipo pinza POCOP basados en resorcinol

De manera general, la síntesis de los ligantes POCOP consiste en el tratamiento del resorcinol con la clorofosfina correspondiente en presencia de una base <sup>[33]</sup>, dicha reacción se encuentra representada en la figura 10.



**Figura 10.** Reacción de formación de un ligante tipo pinza POCOP.

Posteriormente la síntesis del compuesto organometálico tipo pinza se puede llevar a cabo tratando al ligante con una sal del tipo MX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) <sup>[32]</sup>, dicha reacción se ha reportado con anterioridad <sup>[24]</sup> y se encuentra representada en la figura 11.



**Figura 11.** Reacción de formación de un compuesto organometálico tipo pinza POCOP.

<sup>33</sup> Morales- Morales, D.; Jensen, C.M. *The Chemistry of Pincer Compounds*, Ed. EL SERVIER, 2007.



Desde que la metodología de obtención de los fosfinitos tipo pinza fue dada a conocer, una gran cantidad de investigadores han enfocado sus estudios a observar el cambio de las propiedades que exhiben dichos compuestos al modificar la estructura básica de los ligantes precursores.

Si bien la modificación de los componentes de la estructura orgánica ha ampliado enormemente el potencial de los compuestos tipo pinza, es importante destacar que la manipulación del centro metálico los hace aún más interesantes para el ámbito de la catálisis, razón por la cual han recibido notable atención los compuestos tipo pinza de Pd, Pt, Rh, y Ru, aumentando así la cantidad de compuestos y reacciones que se han informado en años recientes utilizando estos compuestos. Sin embargo, a últimas fechas ha ido creciendo el interés por los compuestos tipo pinza de Ni ya que representa una alternativa de bajo costo, haciéndolo una opción más accesible y de menor toxicidad que con otros metales de transición<sup>[34]</sup>.

## 2.4. Catálisis

### 2.4.1. Reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción conocida como Suzuki-Miyaura se basa en la reacción de un ácido vinil o aril borónico con un halogenuro de arilo o vinilo catalizada por un compuesto de Pd(0) en la presencia de una base (Figuras 12 y 13). Esta reacción es ampliamente usada para la síntesis de poliolefinas, estirenos y bifenilos sustituidos, aunque su versatilidad se ha ampliado al incluir halogenuros de alquilo como reactivo.

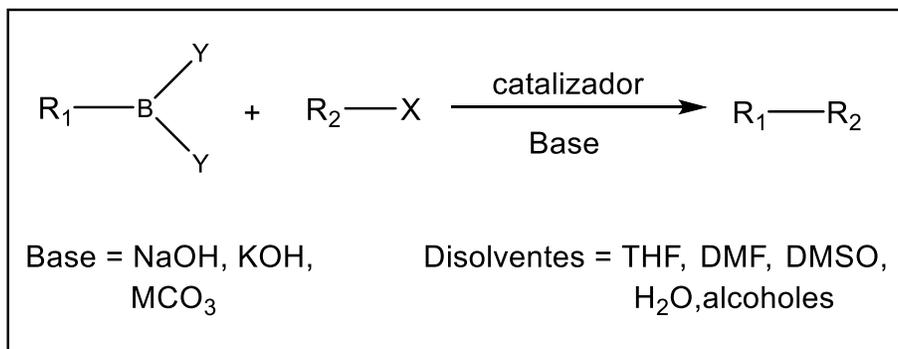
Esta reacción procede mediante un mecanismo de reacción similar al de la reacción de Heck, de hecho, la mayoría de los catalizadores usualmente empleados en acoplamientos Heck han sido empleados con éxito en la reacción de Suzuki.

Los recientes avances en el uso de ligantes tipo pinza POCOP en reacciones catalíticas de acoplamientos C-C, tipo Suzuki han sido informados por Uozumi y colaboradores, quienes proporcionan un nuevo método para la síntesis de compuestos de ligantes tipo pinza, siendo este método particularmente útil para la síntesis de compuestos con ligantes tipo pinza inestables. Dicho procedimiento consiste en la reacción de una fosfina soportada sobre una resina y diclorometano. La síntesis del compuesto organometálico consiste en la reacción de adición oxidativa de 2-yodoresorcinol a un compuesto de paladio(0), como  $[Pd(PPh_3)_4]$ . Una vez que la adición de 2-yodoresorcinol sobre el centro del metal ha ocurrido el siguiente paso se parece mucho al método para la síntesis de ligantes tipo pinza POCOP, la reacción del compuesto de Pd-resorcinol en una proporción 1:2 con la correspondiente clorofosfina

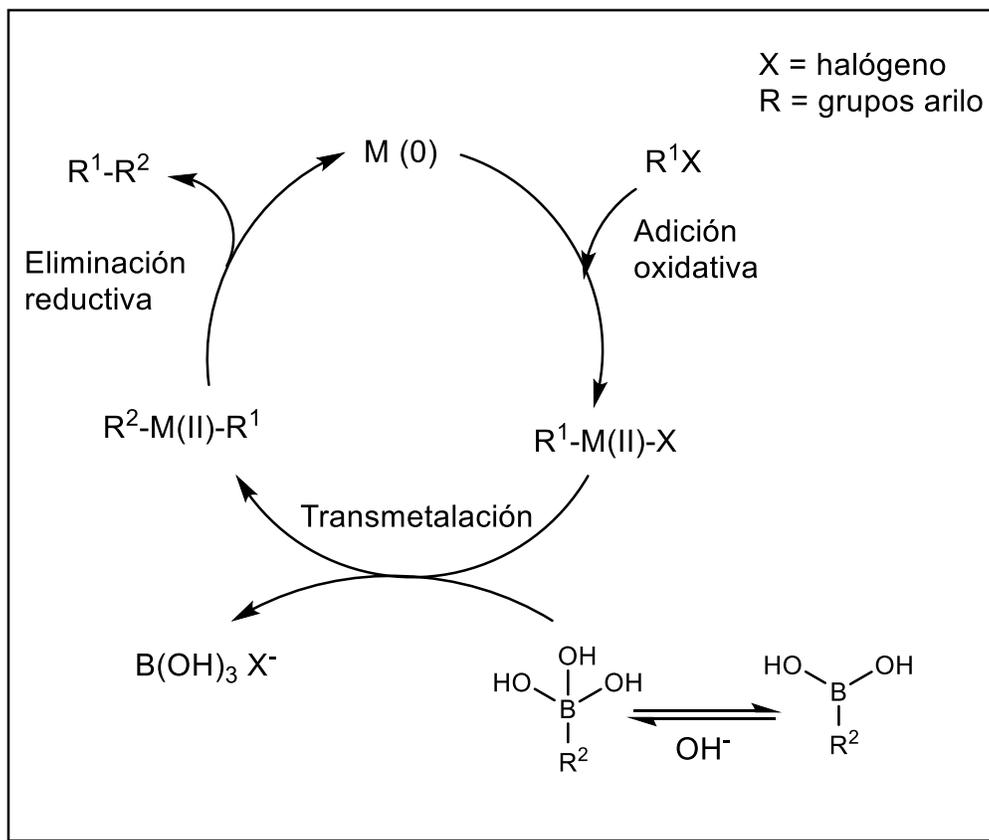
<sup>34</sup> Chen, T.; Yang, L.; Li, L.; Huang, K. *Tetrahedron*, 68, 2012, 6152-6157.



(la suspensión resultante entre la resina y la clorofosfina) en la presencia de una base, para proporcionar el compuesto tipo pinza POCOP <sup>[35]</sup>.



**Figura 12.** Reacción general de tipo Suzuki-Miyaura <sup>[36]</sup>.



**Figura 13.** Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki-Miyaura <sup>[37]</sup>.

<sup>35</sup> Uozumi, Y., Danjo, H. and Hayashi, T. (1999). Cross-Coupling of Aryl Halides and Allyl Acetates with Arylboron Reagents in Water Using an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(9), pp.3384-3388.

<sup>36</sup> Miyaura, N., Yamada, K. and Suzuki, A. (1979). A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Letters*, 20(36), pp.3437-3440.



## 2.4.2. Reacción de Sonogashira-Hagihara

Hoy en día, las reacciones catalizadas por metales de transición son reconocidas como protocolos importantes en la síntesis orgánica, entre ellos, las reacciones catalizadas con Pd han ocupado un lugar especial.

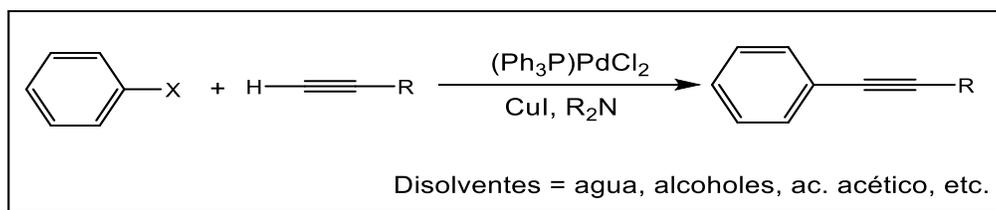
Sonogashira-Hagihara es una reacción de acoplamiento C(sp<sup>2</sup>)-C(sp) en la cual se ha encontrado una situación importante para los enlaces C-C por la reacción entre halogenuros de arilo o alqueno y alquinos terminales en presencia o ausencia de Cu(I) como co-catalizador (Figuras 14 y 15).

Debido a la inestabilidad de los catalizadores y reactivos de acoplamiento más humedad y aire, las reacciones de acoplamiento cruzado se llevan a cabo en condiciones inertes y anhidras.

En los últimos años muchas modificaciones sobre la reacción de acoplamiento Sonogashira-Hagihara, tales como un sistema de reacción en zeolita, el uso de una variedad de los promotores, tales como Zn, Mg, Sn, Au y Ag, el uso de la irradiación por microondas y catalizadores soportados en polímeros. También se han empleado los metales de transición tales como Fe, Co, Ni y Ru, y han sido utilizados para esta reacción.

Además, el desarrollo del acoplamiento Sonogashira-Hagihara en reacciones en fase acuosa son importantes para la investigación y la industria en cuestiones de protección del medio ambiente.

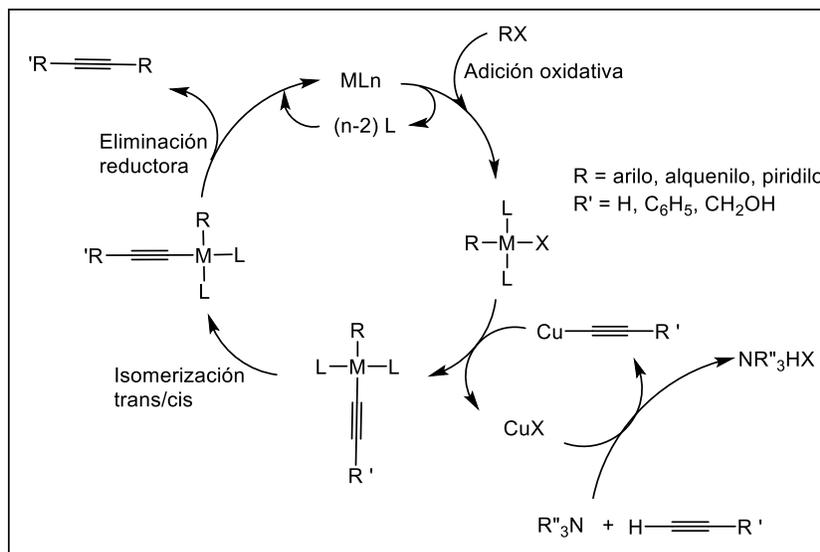
Por otro lado, el uso de fosfinas como ligantes en el acoplamiento con Pd y usado como catalizador para la reacción de acoplamiento de Sonogashira-Hagihara proporciona un buen sistema para la formación de enlaces carbono-carbono en agua [38].



**Figura 14.** Reacción general de tipo Sonogashira-Hagihara [38].

<sup>37</sup> Miyaura, N. and Suzuki, A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, 95(7), pp.2457-2483

<sup>38</sup> Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Gholinejad, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Recyclable palladium-catalyzed Sonogashira – Hagihara coupling of aryl halides using 2-aminophenyl diphenylphosphinite ligand in neat water under copper-free condition, 321, 2010, 110-116.



**Figura 15.** Ciclo general catalítico de la reacción de Sonogashira-Hagihara <sup>[39]</sup>.

### 2.4.3. Uso de níquel como catalizador

En particular los compuestos tipo pinza con centros metálicos del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru) han sido más ampliamente estudiados pues han demostrado dar mayores rendimientos como catalizadores en diversos procesos de importancia industrial. En consecuencia, por su similitud con este grupo de derivados, compuestos de níquel han sido sintetizados como alternativa de menor costo para su uso en procesos industriales.

El níquel es el elemento químico con número atómico 28, con una configuración electrónica  $[Ar]3d^84s^2$ , estado de oxidación 0, 2, 3, se encuentra en el grupo 10 y periodo 4. Tiene una masa atómica de 58.69 u. Presenta 5 isotopos estables en la naturaleza, de los cuales, el  $^{58}Ni$  es el más abundante con un 68.077%. Es clasificado como elemento natural, esto se debe a que generalmente se haya en minerales con alto contenido de cobre.

Naturalmente los alimentos contienen pequeñas cantidades de níquel. El chocolate y las grasas son conocidos por contener altas cantidades. En pequeñas dosis, el níquel es un aliado de la salud ya que sirve para combatir: la cirrosis hepática, la diabetes, la falta de calcio, la hipertensión arterial, los trastornos del sistema nervioso, entre otros. El contacto de la piel con suelo contaminado por níquel o agua puede también resultar en la exposición al níquel. En pequeñas cantidades el níquel es

<sup>39</sup> Sonogashira, K., Tohda, Y. and Hagihara, N. (1975). A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 16(50), pp.4467-4470.



esencial, pero cuando es tomado en muy altas cantidades este puede ser peligroso para la salud humana por ejemplo: fallos respiratorios, defectos de nacimiento y desordenes del corazón.

En el pasado se utilizó en procesos de fundición y acuñación de monedas. El níquel se usa principalmente en forma de aleaciones que tienen muchas aplicaciones cuando interesa controlar la dilatación, conferir propiedades mecánicas especiales, aumentar la resistencia a la corrosión, disponer de cualidades magnéticas específicas o disminuir la conductividad eléctrica. Además se usa para otras aleaciones, baterías recargables (baterías de níquel-cadmio), automóviles híbridos (baterías de hidruro de níquel) y catálisis.

Al igual que muchos otros metales de transición, el níquel puede servir como un catalizador para una variedad de reacciones, la ventaja de su uso es que es de bajo costo y contamina en menores cantidades. El estudio de los mecanismos superficiales de catálisis de este metal se remonta a las primeras décadas del siglo XX con estudios sobre los procesos de adsorción y desorción de hidrogeno y oxígeno a superficies de níquel <sup>[40]</sup>, En los años 20 el níquel comenzó a usarse en una aleación Ni-Al con hidróxido de sodio, conocida como níquel Raney, como catalizador alternativo para reacciones industriales de hidrogenación de algunos aceites vegetales <sup>[41]</sup>, sin embargo, no fue hasta la década de los años 50 que empezaron a tener auge los estudios de los procesos catalíticos de los compuestos de metales del grupo 10 como negro de paladio y platino y por supuesto superficies de níquel y óxidos de níquel.

Posteriormente se sintetizaron más catalizadores heterogéneos con base en óxidos de níquel, carbonil níquel y sistemas superficiales soportados en matrices poliméricas, aunque fue hasta que se desarrollaron catalizadores homogéneos que se diversificó la aplicación de los compuestos de níquel para ser usados en reacciones que van desde una simple hidrogenación olefínica, hasta reacciones de isomerización, polimerización, oxidación de tioles y más recientemente acoplamientos cruzados C-C, C-N, S-S y N-N.

#### **2.4.3.1. Reacciones de acoplamiento C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) con electrófilos alquílicos y nucleófilos arílicos**

Esta reacción transcurre a través de una primera etapa que consiste en la adición oxidante del electrófilo alquílico a la especie catalíticamente activa en bajo estado de oxidación. La velocidad del proceso de adición oxidante suele ser uno de los

<sup>40</sup> Hughes, D. and Bevan, R. (1927). A Study of the Catalysis by Nickel of the Union of Hydrogen and Oxygen by a New Method. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 117(776), pp.101-108.

<sup>41</sup> Covert, Hoyd W., Adkins, Homer, Nickel by the Raney process as a catalyst of hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54(10), pp 4116-4117.

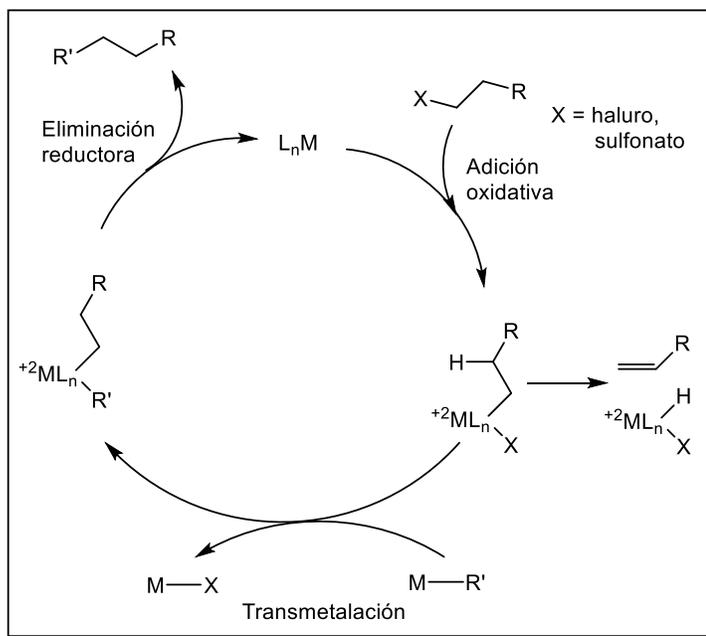


inconvenientes en este tipo de reacciones, dado que comparativamente es más lenta que en el caso de electrófilos arílicos.

Tras la adición oxidante, se forma una especie alquilmetal donde el metal ha aumentado formalmente su estado de oxidación en dos unidades.

Dicha especie es susceptible de sufrir procesos de  $\beta$ -eliminación que entran en competencia con la siguiente etapa, la transmetalación. La transmetalación es un proceso no necesariamente rápido y cuya velocidad disminuye a medida que disminuye el carácter nucleófilo del agente de transmetalación.

Los procesos de  $\beta$ -eliminación en especies alquilmetal, que generan la olefina correspondiente y un hidruro metálico, son ampliamente conocidos y constituyen la etapa final de la reacción de Heck. En presencia de una base o de un nucleófilo se puede regenerar la especie catalíticamente activa lo que impide que dicha olefina se reinserte en el hidruro metálico. De esta manera la acción de este proceso en las reacciones de acoplamiento cruzado conduce a la obtención del producto de eliminación en lugar del esperado producto de acoplamiento (Figura 16).



**Figura 16.** Mecanismo de reacción general para una reacción de acoplamiento cruzado catalizada por un metal entre un orgánico electrófilico y un organometálico nucleófilico <sup>[40, 42]</sup>.



Después de la transmetalación y la formación de una especie organometálica con dos restos orgánicos, los procesos de  $\beta$ -eliminación son de nuevo viables. En este caso, a diferencia del caso anterior, entran en competencia con la eliminación reductora. Los procesos de eliminación reductora, por norma general, suelen ser rápidos, sobre todo cuando se forma un enlace  $\sigma$  C-C. No obstante, en determinadas ocasiones la velocidad del proceso de eliminación reductora no es suficiente y es necesario emplear ligantes o aditivos que la fomenten.

En este punto hay que sopesar el beneficio que puede suponer el empleo de ligantes que aceleran la adición oxidante, ligantes buenos electrodonadores que estabilizan estados de oxidación mayores por lo que, a su vez, suelen retrasar los procesos de eliminación reductora y de transmetalación <sup>[42]</sup>.

En resumen y, de acuerdo con esta estrategia, las habilidades que debería exhibir un sistema catalítico para facilitar un acoplamiento alquilo-arilo efectivo, serían las siguientes:

- Favorecer la adición oxidante
- Minimizar los procesos de  $\beta$ -eliminación
- Agilizar los procesos de transmetalación
- Facilitar la eliminación reductora

#### **2.4.3.2. Reacciones de acoplamiento C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) con electrófilos arílicos y nucleófilos alquílicos**

Considerando de nuevo el mecanismo general para la formación de un enlace C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) con un residuo arílico, la estrategia de emplear un nucleófilo alquílico frente a halogenuros de arilo resulta una alternativa muy atractiva frente a la expuesta en el apartado anterior. Esta opción presenta dos ventajas evidentes, por un lado, los procesos de  $\beta$ -eliminación solo entran en competencia con la eliminación reductora y por el otro, la adición oxidante se ve favorecida con el empleo de electrófilos arílicos en lugar de alquílicos.

Un ejemplo de la eficacia de esta aproximación es el primer trabajo desarrollado por el grupo de Kumada <sup>[43]</sup>, una catálisis metálica eficiente para el acoplamiento entre bromuro de etilmagnesio y clorobenceno. El empleo de nucleófilos alquílicos secundarios de Mg reveló que la formación del hidruro metálico, en competencia con la

<sup>42</sup> Cárdenas, D. J. *Angew. Chem. Int.*, 38, 1999, 3018-3020.



eliminación reductora, resultaba un fenómeno crucial en el transcurso de la reacción y responsable de la obtención de los productos de isomerización o de deshalogenación del electrófilo, por eliminación reductora C-H. Aunque la inserción de la olefina, en lugar de su descoordinación, resulta con frecuencia efectiva para conseguir el objetivo principal, el acoplamiento cruzado, puede generar mezclas indeseadas de isómeros en el caso de nucleófilos alquílicos secundarios <sup>[43]</sup>.

### 2.4.3.3. Formación de enlaces alquilo-alquilo

Este apartado trata de reacciones de acoplamiento cruzado en donde los dos fragmentos acoplados son de naturaleza alquímica y, por tanto, los procesos se ven más impedidos por la posibilidad de que sobre ambos ocurran procesos de  $\beta$ -eliminación de hidrogeno.

Atendiendo de nuevo al mecanismo general de una reacción de acoplamiento, las reacciones entre un electrófilo y un nucleófilo de naturaleza alquímica suponen uno de los retos más complejos en este tipo de química. En este caso, los procesos competitivos de  $\beta$ -eliminación son teóricamente posibles en cualquiera de las especies alquilmetal intermedias. Por tanto, si los procesos de  $\beta$ -eliminación no se controlan adecuadamente, la reacción de acoplamiento puede resultar completamente ineficaz, dando lugar a diversos productos de deshalogenación (eliminación reductora C-H), de isomerización y alquenos ( $\beta$ -eliminación). Estas reacciones paralelas resultan, sin embargo, provechosas para abordar otras transformaciones catalizadas por metales de transición como la conversión de derivados halogenados alquílicos en los correspondientes alquenos o alcanos. En este sentido, resulta interesante el trabajo del grupo de Fu en el que, mediante un sistema catalítico muy similar a los empleados para acoplamientos alquilarilo de Suzuki consigue la eliminación en bromuros alquílicos. El grupo de Fu informa que la especie  $L_2PdHBr$  no cataliza la reacción de eliminación, por lo que no puede ser un intermedio de la reacción, a diferencia de lo que se propone para las reacciones de Heck.

De nuevo para llevar a cabo acoplamientos cruzados de manera efectiva la comprensión de los procesos fundamentales y su modulación mediante la elección correcta del sistema metal/ligante son primordiales <sup>[44]</sup>.

<sup>43</sup> Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 94, **1972**, 4374-4376.

<sup>44</sup> Bissember, A.C.; Levina, A.; Fu, G.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, **2012**, 14232-14237.



## 2.5. Características de las fosfinas utilizadas

La definición de efecto electrónico es el resultado de la transmisión a lo largo de los enlaces químicos y efecto estérico es el resultado de las fuerzas entre las partes de la molécula.

En 1970, Chadwick A. Tolman<sup>[45]</sup> introdujo, por primera vez, el término de ángulo de cono aplicado originalmente a las fosfinas para cuantificar sus efectos estéricos, recibiendo el nombre de “ángulos de Tolman”, estos se obtienen construyendo un modelo especial del grupo  $M(PR_3)$ , haciendo que los grupos R se plieguen hacia atrás al máximo, y midiendo el ángulo del cono que contiene a todo el ligante, tomando como vértice de este ángulo al metal.

Esta cuantificación ayuda, ya que el tamaño del ligante afecta a la reactividad del centro metálico. La tendencia de una fosfina a disociarse de un metal está directamente relacionada con su tamaño; por lo tanto en la catálisis puede crear posiciones vacantes sobre el metal. Cuando el tamaño de la fosfina es demasiado grande la proporción de aldehído lineal decrece debido a efectos estéricos que impiden la formación especies con más de un ligante coordinado.

La variación del efecto electrónico de varios ligantes  $PR_3$  con respecto a la naturaleza de R, que comparó las frecuencias  $\nu(CO)$  de una serie de compuestos del tipo  $(PR_3)Ni(CO)_3$ . Las fosfinas más dadoras incrementan la densidad electrónica sobre el Ni, que a su vez cede algo de esta densidad a los grupos CO por retrodonación.

Otra característica importante de las fosfinas es su tamaño estérico variable, que puede ser ajustado cambiando el grupo R.

Cambiando la electronegatividad de los átomos pueden afectar la distancia entre enlaces y los ángulos.

**Tabla 1.** Parámetros estereoelectrónicos de compuestos de fósforo (III)<sup>[46]</sup>.

Ligante	Parámetro electrónico ( $\chi_d$ )	Ángulo de Tolman ( $\theta_{Tolman}$ )
$PPh_2Cl$	22.8	138 °
$P(tBu)_2Cl$	14	163 °
$PPh_3$	13.25	145 °
$P^tBu_3$	0	182 °
$PiPr_3$	3.45	160 °
$PEt_3$	6.3	132 °

<sup>45</sup>Tolman, C. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 77(3), pp.313-348.

<sup>46</sup> Fernandez, A., Wilson, M., Prock, A. and Giering, W. (2001). Evaluation of the Stereoelectronic Parameters of Fluorinated Phosphorus(III) Ligands. The Quantitative Analysis of Ligand Effects (QALE). *Organometallics*, 20(16), pp.3429-3435.



# Capítulo 3

## Objetivos

### General

Sintetizar y caracterizar compuestos organometálicos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP, basados en resorcinol y clorofosfinas, además evaluar la actividad catalítica de los compuestos obtenidos, en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura.

### Particulares

Sintetizar y caracterizar ligantes tipo pinza POCOP a partir de resorcinol y diferentes clorofosfinas

Llevar a cabo la reacción de ciclometalación de los ligantes con un precursor de Ni(II) (Cloruro de níquel anhidro) y caracterizar los compuestos obtenidos.



# Capítulo 4

## Hipótesis

Se sabe que los compuestos organometálicos con ligantes tipo pinza POCOP obtenidos con resorcinol y diferentes clorofosfinas substituidas presentan una gran estabilidad en altas condiciones de presión y temperatura; lo que ayuda a que presenten una buena reactividad en reacciones catalíticas de acoplamiento carbono-carbono. De acuerdo con esta información, se espera que los compuestos organometálicos de Ni(II) con dichos ligantes tipo pinza presenten una alta actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado C-C y, que se conserven como catalizadores durante la reacción.



# Capítulo 5

## Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas, la instrumentación, los reactivos y disolventes para la síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP y los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP; así como las pruebas catalíticas realizadas con los compuestos de Ni(II) obtenidos.

### 5.1 Técnicas utilizadas

Se utilizan matraces tipo Schlenk (Imagen 1) con agitador magnético y línea doble de vacío/nitrógeno (Imagen 2 y 3), el matraz se debe purgar para eliminar el oxígeno del ambiente y así no contaminar la reacción sensible al oxígeno.

Se purga de la siguiente manera: primero se hace vacío al matraz durante 3 minutos, después se cierra el vacío y se abre la corriente de gas nitrógeno, se deja que entre el gas al matraz y lo dejamos por 3 minutos. Se realizan estos dos pasos por triplicado, una vez purgado el matraz se le agregan los reactivos, manteniendo todo el tiempo la atmósfera de nitrógeno; por lo que los disolventes, también deben recibir previamente un tratamiento para eliminar el agua y el oxígeno que puedan contener. Las fosfinas se agregan bajo atmósfera de nitrógeno vía cánula. A la fosfina se le burbujea nitrógeno para asegurar la atmósfera de gas inerte durante todo el procedimiento, con el propósito de garantizar la ausencia de oxígeno.

#### 5.1.1 Matraz Schlenk



Matraz Schlenk de 100 mL con llave de paso.

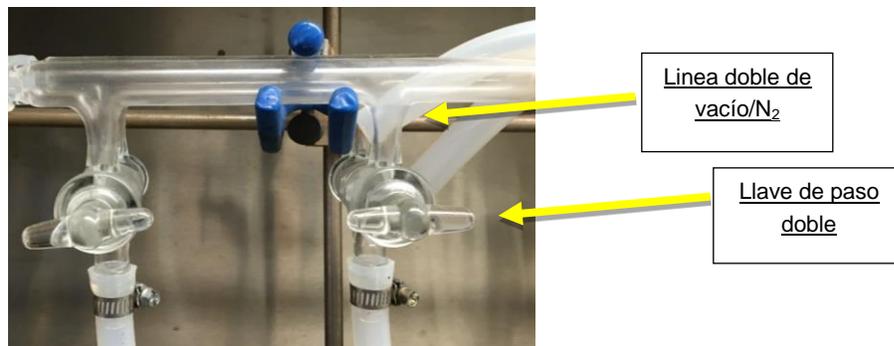
**Imagen 2.** Matraz tipo Schlenk de 100 mL, con llave de paso.



### 5.1.2 Línea doble de vacío/nitrógeno



**Imagen 3.** Línea doble de vacío/nitrógeno con trampa de aceite y trampa fría para condensar disolventes.



**Imagen 4.** Detalle de línea doble vacío/nitrógeno y llave de paso.

La línea doble de vacío/Nitrógeno (Imagen 2 y 3) es comúnmente usada para reactivos de laboratorio químico desarrollado por Wilhelm Schlenk. Consiste en una doble tubería con varios puertos, estos puertos están conectados a una llave de paso cada uno para controlar el flujo de la corriente que se desea. Por un tubo está conectado el gas inerte y en la otra tubería se conecta una bomba de vacío.

Para el experimento, el gas inerte empleado fue nitrógeno. Se coloca una trampa de aceite en un extremo de la línea doble para conocer el flujo de gas que



ingresa a la línea y que ahí vaya el gas en exceso para que no provoque una explosión del sistema. Como en esta línea doble se pueden evaporar disolventes por vacío se coloca al lado contrario de la línea doble una trampa para disolventes para que no se dañe la bomba de vacío, esta trampa contiene nitrógeno líquido para condensar el disolvente, pero también se puede usar una mezcla acetona/ $\text{CO}_2$ .

Existen riesgos al usar esta técnica como la implosión o la explosión. La implosión puede ocurrir debido al uso de vacío y a alguna imperfección en el material de vidrio. La explosión puede ocurrir si una cantidad razonable de aire es alojada dentro de la línea doble, el oxígeno puede condensar, al estar en estado líquido llega a la trampa para disolvente, reacciona con cualquier compuesto orgánico y puede provocar una agresiva explosión.

### 5.1.3 Transferencia de reactivos vía cánula

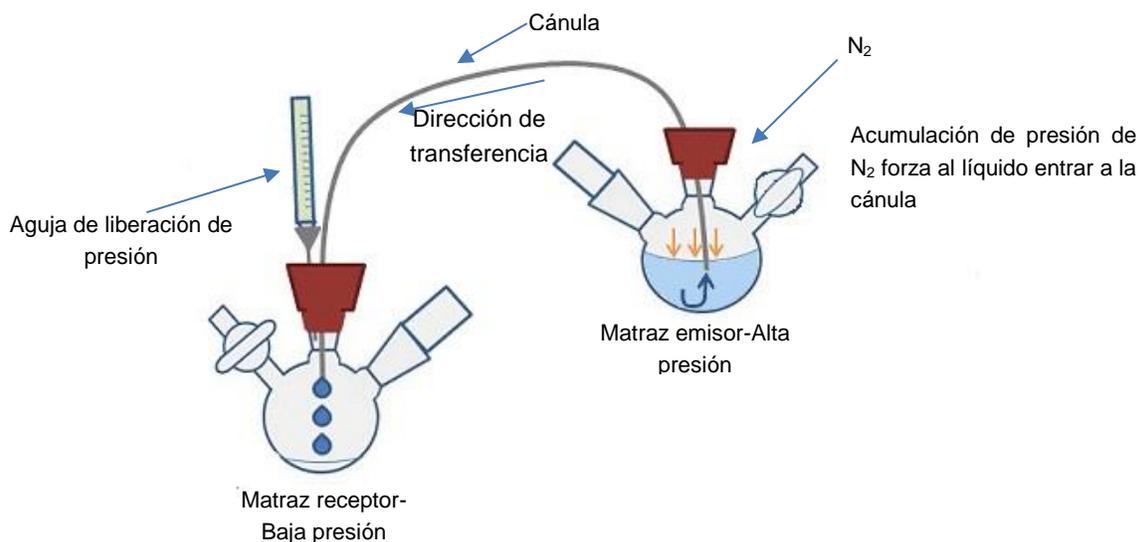


Imagen 5. Uso de cánula. <sup>[47]</sup>

<sup>47</sup> Chemistryviews.org. (2017). *Tips and Tricks for the Lab: Air-Sensitive Techniques (3) :: Education :: ChemistryViews*. [online] Available at: [http://www.chemistryviews.org/details/education/4360441/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Air-Sensitive\\_Techniques\\_3.html](http://www.chemistryviews.org/details/education/4360441/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Air-Sensitive_Techniques_3.html) [Accessed 1 Jun. 2017].



La transferencia de reactivos por medio de cánula (Imagen 4) se realiza auxiliándose de una diferencia de presiones, que se regula con las llaves de paso y controlando el flujo de nitrógeno y el vacío.

La técnica consiste en aplicar un exceso de  $N_2$  a un matraz tipo Schlenk (matraz emisor-alta presión) el cual provoca que el líquido entre a la cánula en dirección a un matraz receptor (baja presión). Los dos matraces se tapan con septas para que no entre el aire y se coloca una aguja en el matraz receptor para liberar la presión interna.

#### **5.1.4 Secado THF**

Para el secado de THF se colocan 500mL en un matraz bola de 1L; por cada 200mL de THF, se adicionan aproximadamente 5g de  $Na^0$  en pequeños trozos (limpiados con etanol seco, para eliminar el óxido) y 5g de benzofenona (como indicador), se deja bajo reflujo por 24 hrs. (o cuando la benzofenona cambie de color). Para finalizar, se destila el disolvente bajo atmósfera de  $N_2$  y este destilado se usa en las reacciones de síntesis de los ligantes POCOP, tipo pinza.

#### **5.1.5 Secado tolueno**

Para el secado de tolueno se colocan 500mL en un matraz bola de 1L. Por cada 200mL de tolueno, se agregan 50mL de  $H_2SO_4$ . Se mantiene bajo agitación durante una hora en un baño de hielo para no rebasar los  $30^\circ C$  debido a que es una reacción exotérmica.

Al terminar el tiempo de agitación con el ácido, se lava con  $H_2O$ . Enseguida se lava con  $NaOH$  0.1 M. Al finalizar se realizan 3 lavados más con  $H_2O$ . Al finalizar los lavados se seca con  $CaCl_2$  ó  $NaSO_4$  anhidro.

Una vez seco, se trasvasa a otro matraz de 1L, se agregan aproximadamente 5g de  $Na^0$  en pequeños trozos (limpiados con etanol seco, para eliminar el óxido) y se deja bajo reflujo por una hora. Para finalizar, se destila bajo atmósfera de  $N_2$  y este destilado es el que se ocupa en las reacciones de síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP.



## 5.2 Instrumentación

### 5.2.1 Punto de fusión

Para determinar el punto de fusión de cada compuesto organometálico informado se utiliza un equipo capilar marca MELT-TEMP. Los valores informados no se encuentran corregidos.

### 5.2.2 Espectroscopia de infrarrojo

Para obtener los espectros de infrarrojo se utiliza un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Thermo Nicolet, modelo NEXUS 670 FTIR, mediante la técnica de pastilla de bromuro de potasio (KBr).

Los espectros de infrarrojo se realizan en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE).

### 5.2.3 Espectroscopia Raman

Para obtener los espectros Raman de cada compuesto organometálico informado se utiliza un equipo Raman marca Almega, modelo XR.

Los espectros Raman se realizan en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM gracias al apoyo del Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú, del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE).

### 5.2.4 Espectrometría de masas

Para obtener los espectros de masas de los compuestos organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPe}_t)_2)]$ , se utilizó un espectrómetro de masas marca The MStation, modelo JMS-700 y para obtener el espectro de masa del compuesto organometálico  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPtBu}_2)_2)]$  informado se utilizó un espectrómetro de masas marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE.

Los espectros de masas se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM gracias al apoyo del M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez y en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM gracias al apoyo del Dr. Leopoldo Ruiz Huerta, del Laboratorio Nacional de Manufactura Aditiva, Digitalización 3D y Tomografía computarizada (MADiT).



### 5.2.5 Análisis elemental

Para obtener el análisis elemental de los compuestos organometálicos informados, se utilizó un analizador elemental marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000 con sulfanilamida, como estándar de verificación.

Se pesaron 8mg de cada muestra, las pruebas se realizaron por triplicado, mediante combustión de la muestra.

Los espectros de masas se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM gracias al apoyo del M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez.

### 5.2.6 Resonancia Magnética Nuclear

Para obtener los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos organometálicos informados, se utilizó un espectrómetro NMR marca Bruker de 300 MHz.

Los espectros de RMN se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM gracias al apoyo del M. en C. Baldomero Esquivel Rodríguez.

### 5.2.7 Cromatografía de Gases

Los cromatogramas de las pruebas catalíticas fueron obtenidos en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010 SE.

Los espectros de masas se realizaron en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM gracias al apoyo del Dr. Leopoldo Ruiz Huerta, del Laboratorio Nacional de Manufactura Aditiva, Digitalización 3D y Tomografía computarizada (MADiT).

A continuación, se muestran las condiciones a las cuales fueron adquiridos cada uno de los cromatogramas.

Temperatura del horno: 100°C

Temperatura del inyector: 200°C

Temperatura final: 230°C

Presión: 73 kPa



Flujo total: 53 mL/min

Flujo de la columna: 1 mL/min

Velocidad lineal: 37.2 cm/seg

Flujo de purga: 2.0 mL/min

$t_r$  Acetona HPLC: 1.63 min

$t_r$  DMF: 1.89 min

$t_r$  Bromobenceno: 2.34 min

$t_r$  1,1'-bifenilo: 4.77 min

$t_r$  Trifenilborano: 9.02 min

$t_r$  2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano: 10.16 min

### 5.3 Reactivos y disolventes

Los reactivos usados en la síntesis de los ligantes fueron adquiridos en SIGMA-Aldrich y utilizados sin purificación previa:

Cloro di-isopropil fosfina al 96.0%; cloro di-fenil fosfina al 96.0%; cloro di-etil fosfina al 90.0 %; cloro di-terbutil fosfina al 96.0%; 4-(di-metil-amino) piridina  $\geq 99.0\%$ ; hidruro de sodio al 95.0%; trietilamina  $\geq 99.5\%$ ; resorcinol  $\geq 99.0\%$

Para la síntesis de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP, se empleó cloruro de níquel anhidro al 98.0%

Para las pruebas catalíticas se emplearon:

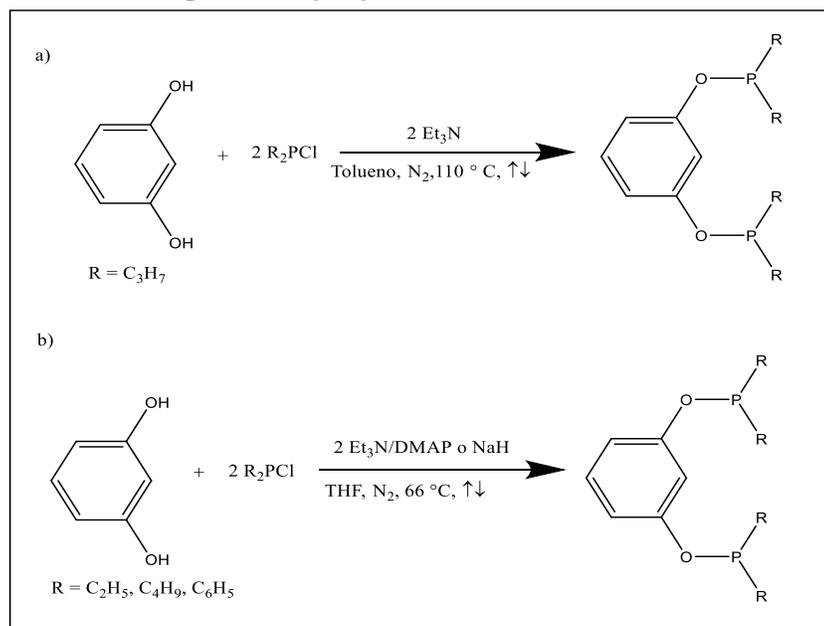
Bromobenceno al 99.0%; ácido fenil-borónico al 95.0%; carbonato de sodio  $\geq 99.5\%$ , N,N-Dimetilformamida al 99.8%

Los disolventes usados para la síntesis de los ligantes y compuestos organometálicos fueron:

Tolueno  $\geq 99.5\%$ ; tetrahidrofurano  $\geq 99.0\%$



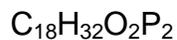
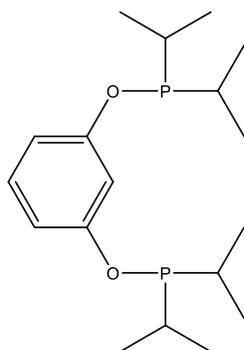
## 5.4 Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP



**Figura 17.** Esquema de síntesis de los ligantes a) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y b) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPtBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

### 5.4.1. Síntesis del ligante C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1<sup>a</sup>)

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.25g (2.27 mmol) de resorcinol, posteriormente se adicionan 20mL de tolueno seco vía cánula. Se agregan 0.63mL (4.54 mmol) de Et<sub>3</sub>N, previamente burbujeado con nitrógeno, con una jeringa. La mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adicionan con una jeringa, 0.72mL (4.54 mmol) de ClPiPr<sub>2</sub> bajo atmósfera de nitrógeno, se deja la reacción a reflujo (110°C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido el tiempo, se filtra la mezcla de reacción sobre celita seca y al filtrado resultante se le evapora el disolvente utilizando vacío, obteniendo así el ligante, el cual se utiliza en la siguiente reacción sin purificación previa.



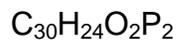
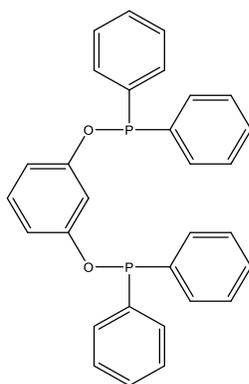
$$M = 342.40$$

Apariencia: Aceite color blanco

Rendimiento: 59.07%

#### 5.4.2. Síntesis del ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$ ( $2^a$ )

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.25g (2.27 mmol) de resorcinol, posteriormente se adicionan 20mL de THF seco vía cánula. Se agregan 0.0625g (0.51 mmol) de DMAP y 0.63mL (4.54 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$ , previamente burbujeado con nitrógeno, con una jeringa. La mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adicionan con una jeringa 0.839mL (4.54 mmol) de  $\text{ClPPh}_2$  bajo atmósfera de nitrógeno, se deja la reacción a reflujo ( $66^\circ\text{C}$ ) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Para su purificación, se realizan los mismos pasos que la reacción previa.



$$M = 478.47$$

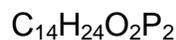
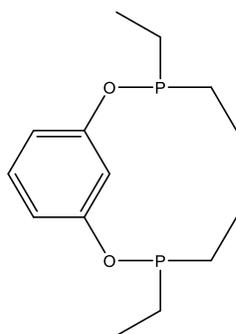
Apariencia: Aceite color blanco

Rendimiento: 61.32%



#### 5.4.3. Síntesis del ligante $C_6H_4-1,3-(OPEt_2)_2$ ( $3^a$ )

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.442g (4.01 mmol) de resorcinol, posteriormente se adicionan 20mL de THF seco vía cánula. Se agregan 0.1105g (0.90 mmol) de DMAP y 1.118mL (8.02 mmol) de  $Et_3N$ , previamente burbujeado con nitrógeno, con una jeringa. La mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adiciona con una jeringa 1mL (8.02 mmol) de  $ClPEt_2$  bajo atmósfera de nitrógeno, se deja la reacción a reflujo (66 °C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Para su purificación, se realizan los mismos pasos que la síntesis descrita en la sección 4.4.1.



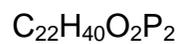
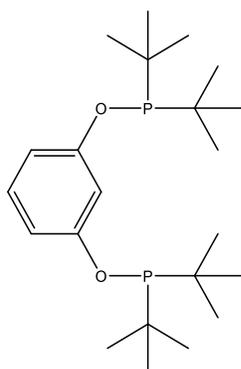
$$M = 286.29$$

Apariencia: Aceite color blanco

Rendimiento: 82.05%

#### 5.4.4. Síntesis del ligante $C_6H_4-1,3-(OP^tBu_2)_2$ ( $4^a$ )

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.5g (4.54 mmol) de resorcinol, posteriormente se adicionan 20mL de THF seco vía cánula, se agregan 0.2179g (9.08 mmol) de NaH en atmósfera inerte bajo reflujo durante 2 horas. Al paso de 2 horas, la mezcla de reacción se coloca en un baño de hielo y se adicionan con una jeringa 1.72mL (9.08 mmol) de  $ClP^tBu_2$  bajo atmósfera de nitrógeno, se deja la reacción a reflujo (66°C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Para su purificación, se realizan los mismos pasos que la síntesis descrita en la sección 5.4.1.

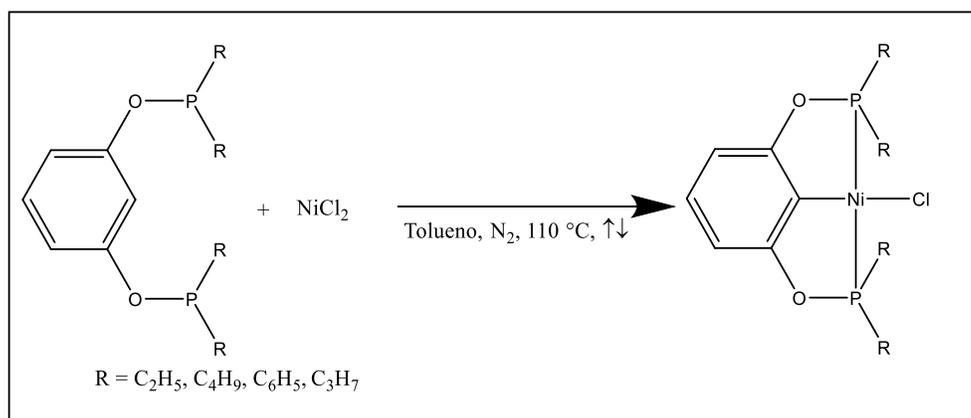


$$M = 398.51$$

Apariencia: Aceite color amarillo

Rendimiento: 58.02%

### 5.5 Síntesis de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP



**Figura 18.** Esquema general de síntesis de compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP por ciclometalación directa.

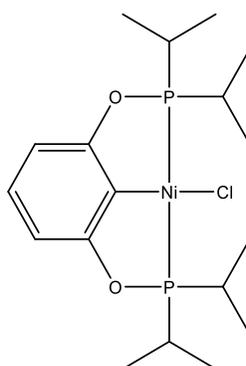


### 5.5.1 Síntesis de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2)]$ (1p)

Debido a que los ligantes POCOP se oxidan fácilmente, una vez obtenidos, se agrega la sal de níquel(II) inmediatamente.

Para la obtención de los compuestos con los ligantes POCOP se colocan en un matraz tipo Schlenk purgado 0.2062g (1.591 mmol) de cloruro de níquel(II) anhidro, posteriormente se adicionan 20mL de tolueno seco vía cánula.

La mezcla de reacción se deja a reflujo (110°C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora la mezcla de disolventes en el rotovapor; al producto final se le agrega éter frío y se trasvasa a un vaso de precipitados de 100mL, dejándolo durante 24 horas para una cristalización por evaporación, obteniendo así el compuesto organometálico de Ni(II).



$$M = 435.53$$

Purificación: Sobre una columna de sílica gel/ $\text{NaSO}_4$ , eluyente hexano/acetato de etilo (8:2)

Apariencia: Sólido cristalino amarillo

Rendimiento: 22.44 %

RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) 6.40 (d, 2 H, **CH** arom), 6.94 (t, 1 H, **CH** arom), 2.42 (m, 4 H, **CH**), 1.37 (m, 24 H, **CH**<sub>3</sub>)  
(300 MHz),  $\text{CDCl}_3$

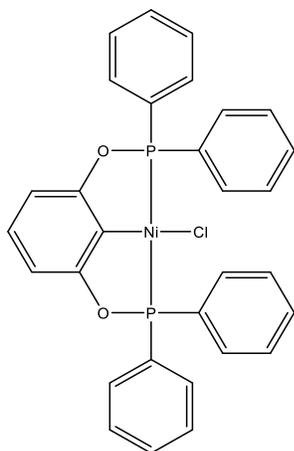
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm),  $\text{CDCl}_3$  105.13 (**CH** arom), 128.61(**CH** arom), 27.78 (**CH**), 16.72 (**CH**<sub>3</sub>)



Masas	[M-1] <sup>+</sup> : 434, [M-1] <sup>-</sup> - Cl: 399
IR	$\tilde{\nu}$ C-H arom 3063.24 cm <sup>-1</sup> , $\tilde{\nu}$ C-O 1438.86 cm <sup>-1</sup> , $\tilde{\nu}$ P-O-C 983.88 cm <sup>-1</sup> , $\tilde{\nu}$ P-C 702.35 cm <sup>-1</sup>
RAMAN	$\tilde{\nu}$ C-H arom 3054.95 cm <sup>-1</sup> , $\tilde{\nu}$ C=C 1567.62 cm <sup>-1</sup> , $\tilde{\nu}$ P-O-Ar 1220.38 cm <sup>-1</sup> , $\tilde{\nu}$ O-P-C 1017.48 cm <sup>-1</sup>
Análisis Elemental	C: 50.91%, H: 7.45%
P <sub>f</sub> .	132-134°C

### 5.5.2 Síntesis de [NiCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)] (2p)

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.1803g (1.391 mmol) de cloruro de níquel(II) anhidro, posteriormente se adicionan 20 mL de tolueno seco vía cánula. La mezcla de reacción se deja la reacción a reflujo (110°C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Para la purificación del compuesto, se realizan los mismos pasos descritos en la sección 4.5.1.



$$M = 571.60$$

Purificación: Sobre una columna de sílica gel/NaSO<sub>4</sub>, eluyente hexano/acetato de etilo (8:2)

Apariencia: Sólido cristalino amarillo

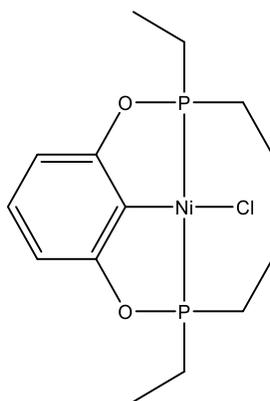


Rendimiento: 61.75 %

RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm) (300 MHz), $\text{CDCl}_3$	6.62 (d, 2 H, <b>CH</b> arom), 7.08 (t, 1 H, <b>CH</b> arom), 7.99 (m, 8 H, <b>CH</b> arom), 7.48 (m, 8 H, <b>CH</b> arom), 7.48 (t, 4 H, <b>CH</b> arom)
RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , ppm), $\text{CDCl}_3$	131.84 ( <b>CH</b> arom), 131.84 (P- <b>CH</b> arom), 131.84 ( <b>CH</b> arom), 128.76 ( <b>CH</b> arom), 128.76 ( <b>CH</b> arom)
Masas	$[\text{M}-1]^+$ : 570, $[\text{M}-1]^+$ - Cl: 12
IR	$\checkmark$ C-H arom $3054.38\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ C-O $1437.35\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-O-C $990.05\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-C $702.53\text{ cm}^{-1}$
RAMAN	$\checkmark$ C-H arom $3048.45\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ C=C $1575.61\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-O-Ar $1092.92\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ O-P-C $992.51\text{ cm}^{-1}$
Análisis Elemental	C: 62.66 %, H: 4.19 %
P <sub>f</sub> .	>250°C

### 5.5.3 Síntesis de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2)]$ (3p)

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.426g (3.293 mmol) de cloruro de níquel(II) anhidro, posteriormente se adicionan 20mL de tolueno seco vía cánula. La mezcla de reacción se deja bajo reflujo (110 °C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Para la purificación del compuesto, se realizan los mismos pasos descritos en la sección 4.5.1.



$$M = 379.43$$



Purificación: Sobre una columna de sílica gel/ $\text{NaSO}_4$ , eluyente hexano/acetato de etilo (8:2)

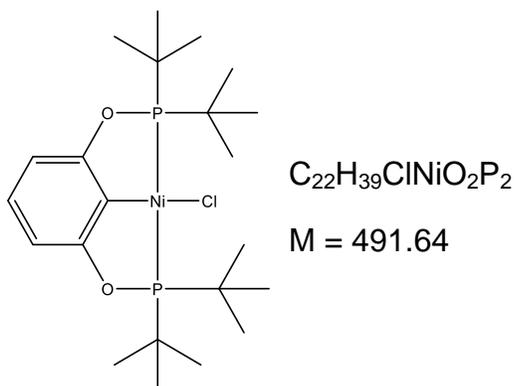
Apariencia: Sólido cristalino amarillo

Rendimiento: 47.55 %

RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm) (300 MHz), $\text{CDCl}_3$	6.43 (d, 2 H, <b>CH</b> arom), 6.98 (t, 1 H, <b>CH</b> arom), 2.13 (m, 8 H, <b>CH</b> <sub>2</sub> ), 1.38 (m, 12 H, <b>CH</b> <sub>3</sub> )
RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , ppm), $\text{CDCl}_3$	105.53( <b>CH</b> arom), 129.02 ( <b>CH</b> arom), 22.38 ( <b>CH</b> <sub>2</sub> ), 7.76 ( <b>CH</b> <sub>3</sub> )
Masas	$[\text{M}-1]^+$ : 378, $[\text{M}-1]^+$ - Cl: 343
IR	$\checkmark$ C-H arom $3039.15\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ C-O $1436.28\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-O-C $969.20\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-C $705.28\text{ cm}^{-1}$
RAMAN	$\checkmark$ C-H arom $3046.06\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ C=C $1567.68\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-O-Ar $1215.68\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ O-P-C $1023.45\text{ cm}^{-1}$
Análisis Elemental	C: 47.64 %, H: 6.53 %
P <sub>f</sub> .	76-78°C

#### 5.5.4 Síntesis de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ (4p)

En un matraz tipo Schlenk purgado se colocan 0.409 g (3.161 mmol) de cloruro de níquel(II) anhidro, posteriormente se adicionan 20mL de tolueno seco vía cánula. La mezcla de reacción se deja bajo reflujo (110 °C) por un periodo de 24 h con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno. Para la purificación del compuesto, se realizan los mismos pasos descritos en la sección 4.5.1.



Purificación: Sobre una columna de sílica gel/ $NaSO_4$ , eluyente hexano/acetato de etilo (8:2)

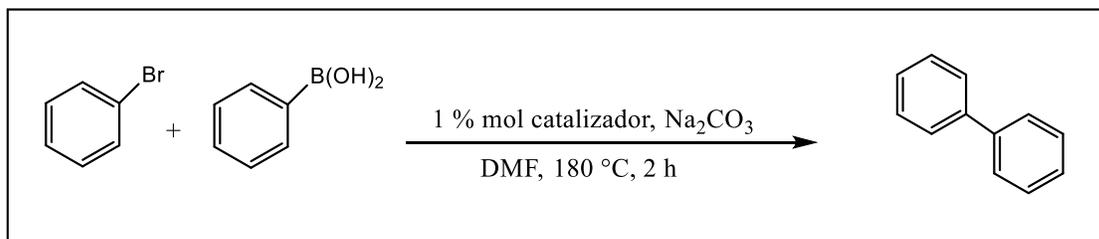
Apariencia: Sólido cristalino amarillo

Rendimiento: 11.73 %

RMN $^1H$ ( $\delta$ , ppm) (300 MHz), $CDCl_3$	6.38 (d, 2 H, <b>CH</b> arom), 6.91 (m, 1 H, <b>CH</b> arom), 1.49 (m, 36 H, <b>CH<sub>3</sub></b> )
RMN $^{13}C$ ( $\delta$ , ppm), $CDCl_3$	169.63 ( <b>CO</b> ), 104.90 ( <b>CH</b> arom), 128.22 ( <b>CH</b> arom), 28.09 ( <b>C</b> ), 39.31 ( <b>CH<sub>3</sub></b> )
Masas	$[M-1]^+$ : 490.30, $[M-1]^+ - Cl$ : 455.35
IR	$\checkmark$ C-H arom $3056.35\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ C-O $1439.65\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-O-C $994.38\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-C $705.83\text{ cm}^{-1}$
RAMAN	$\checkmark$ C-H arom $3067.14\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ C=C $1454.42\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ P-O-Ar $1175.07\text{ cm}^{-1}$ , $\checkmark$ O-P-C $1019.75\text{ cm}^{-1}$
Análisis Elemental	C: 53.67 %, H: 7.94 %
$P_f$	$>250^\circ C$



## 5.6 Catálisis



**Figura 19.** Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki Miyaura para la obtención de 1,1'-Bifenilo a partir de bromobenceno y ácido fenilborónico.

Para llevar a cabo los estudios de reactividad catalítica de los compuestos organometálicos de níquel(II) obtenidos, se utilizan 0.1925g (1.5 mmol) de ácido fenilborónico, 107 $\mu$ L (1 mmol) de bromobenceno, 5mL de DMF, 0.2163g (2 mmol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1% del respectivo compuesto organometálico, como catalizador.

Como son 4 distintos compuestos organometálicos de Ni(II), se deben agregar diferentes cantidades de cada uno, las cuales son: 4.35mg (9.98x10<sup>-3</sup> mmol) de [NiCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]; 5.71mg (9.98x10<sup>-3</sup> mmol) [NiCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]; 3.79mg (9.98x10<sup>-3</sup> mmol) [NiCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]; y 4.91mg (9.98x10<sup>-3</sup> mmol) [NiCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPtBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)].

Las reacciones son llevadas a cabo en un tubo de reacción sellado, se realizan por triplicado con cada uno de los ensayos. También se lleva a cabo el ensayo sin catalizador.

El orden de adición de los reactivos en el tubo de reacción, es el siguiente: primero se coloca el carbonato de sodio, después el ácido fenilborónico, bromobenceno, DMF y al finalizar el catalizador. Las reacciones se colocan en un baño de aceite mineral para mantener una temperatura constante de 180°C y llevar a cabo esta reacción por un tiempo de 2 horas con agitación constante.

Al finalizar el tiempo de reacción, los tubos de reacción se colocan en hielo por 30 minutos para detener la reacción, después se filtran por gravedad con celita en una pipeta Pasteur.

El producto filtrado es aforado a 10mL con acetona, grado HPLC para llevar a cabo el análisis en un cromatógrafo de gases acoplado a masas.



# Capítulo 6

## Resultados y discusión

En este capítulo se describen los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de ligantes tipo pinza POCOP y los compuestos de Ni(II) con los ligantes obtenidos, así como las pruebas de reactividad catalítica realizadas.

### 6.1. Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP

**Tabla 2.** Condiciones de reacción para la síntesis de ligantes tipo pinza POCOP

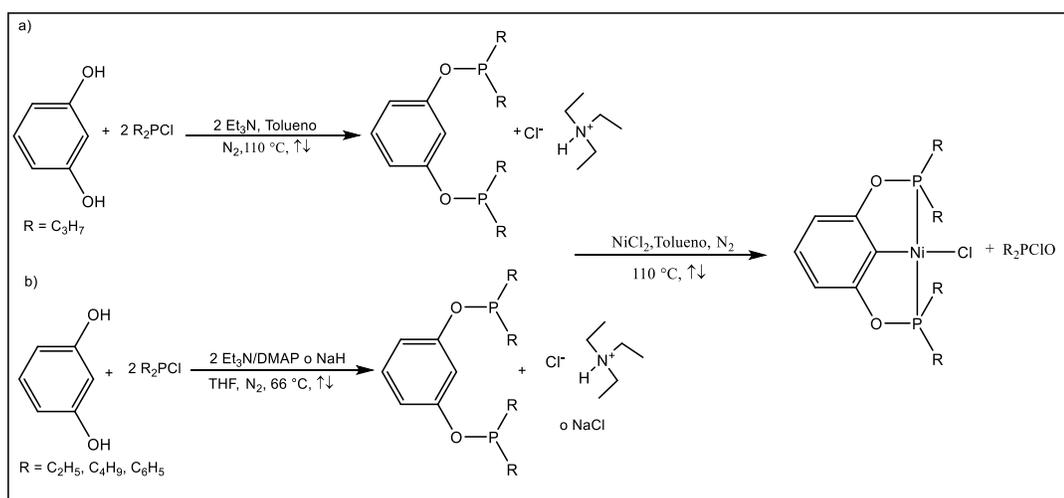
Ligante	Disolvente empleado	Base empleada	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tolueno	Et <sub>3</sub> N	24	110
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	THF	Et <sub>3</sub> N/DMAP	24	66
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	THF	Et <sub>3</sub> N/DMAP	24	66
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPtBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	THF	NaH	24	66

En Tabla 2, se presentan las condiciones de reacción para las reacciones de obtención de los ligantes POCOP. Se utilizan distintas bases debido a las características de cada fosfina.

Para que la primera reacción se lleve a cabo se requirió de una base (Et<sub>3</sub>N); un disolvente (tolueno) y; 3 horas de reacción. Sin embargo, se obtuvo un rendimiento bajo y se observó materia prima al realizar el análisis por TLC; con el fin de asegurar que todos los reactivos reaccionen y, obtener un mayor rendimiento, se aumentó el tiempo de reacción a 24 hrs. Las reacciones, se llevan a cabo a 110°C y 66°C porque es el punto de ebullición del tolueno y el THF, respectivamente, al utilizar estos disolventes se favorece la producción del ligante, esto se debe a que la reacción es endotérmica y al mantener en reflujo se le da la energía necesaria para la formación de productos pues la dirección de la reacción hace que se consuma el calor que ha sido suministrado.

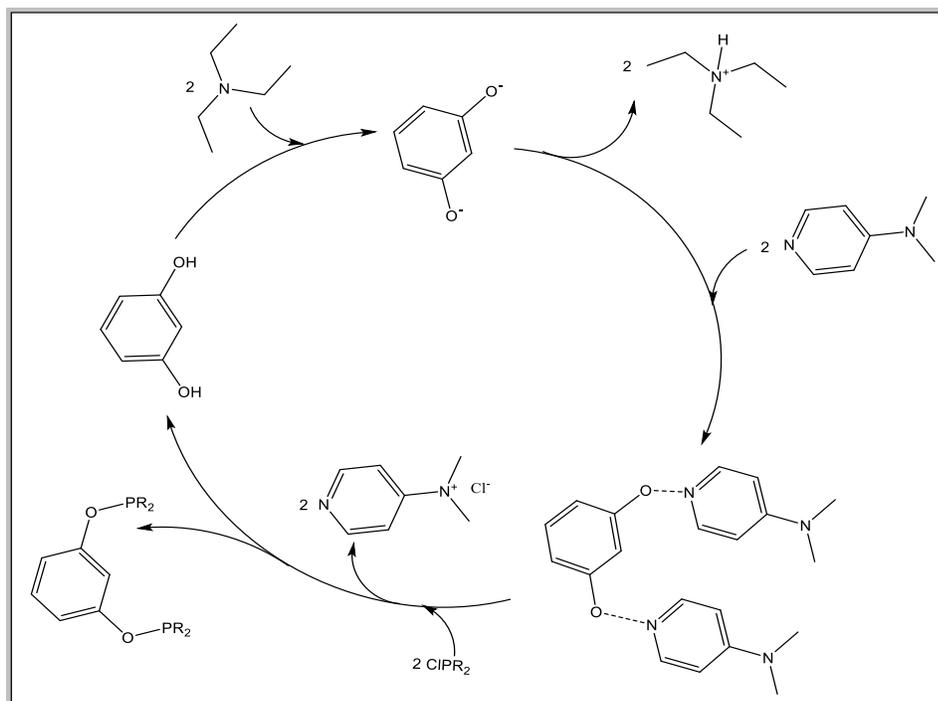


Para las reacciones de obtención de  $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$  y  $C_6H_4-1,3-(OPEt_2)_2$  se utiliza THF como disolvente debido a que la reacción se favorece en presencia de un disolvente polar aprótico que acelera la reacción ya que es capaz de aceptar protones, dados los pares de electrones no compartidos del oxígeno le dan características de base de Lewis. Se emplea la mezcla de bases, trietilamina ( $Et_3N$ ) y dimetilaminopiridina (DMAP) en la que esta última funciona como catalizador en la segunda y tercera reacción. La DMAP en diferentes reacciones orgánicas funciona como catalizador, específicamente como catalizador nucleófilico. Esta es una mezcla de bases con una baja diferencia de  $pK_a$ 's ( $Et_3N = 10.75$ ,  $DMAP = 9.2$ ), lo que propicia un mejor desprotonamiento del resorcinol, disminuyendo así el tiempo de reacción (Figura 20 y 21).



**Figura 20.** Esquema general de síntesis de compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP completo <sup>[48]</sup>.

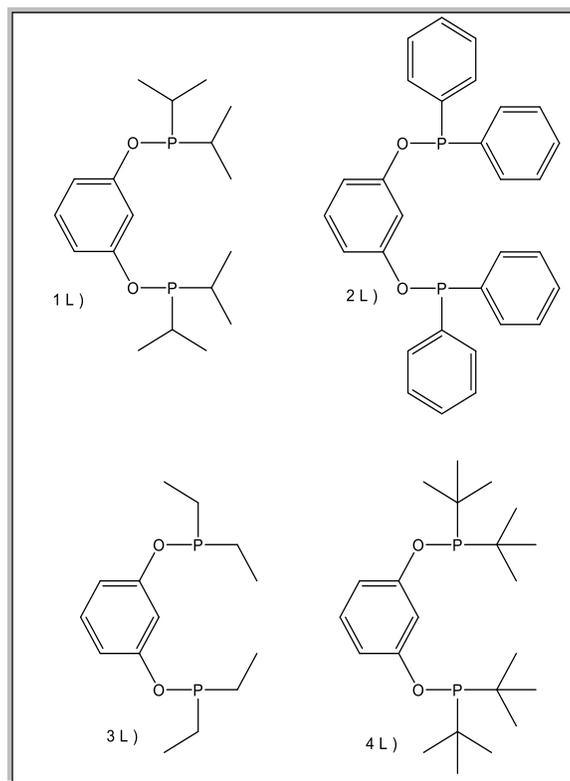
<sup>48</sup> Asay, M.; Morales-Morales, D. *Top Organomet. Chem*, **2016**, 54, 239.



**Figura 21.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los ligantes tipo pinza POCOP a partir de resorcinol y una clorofosfina en presencia de un cocatalizador basado en el mecanismo propuesto por Adhikari, *et al*<sup>[49]</sup>.

Para la reacción de obtención del ligante  $C_6H_4-1,3-(OP^iBu_2)_2$ , se emplea hidruro de sodio (NaH) como base (que actúa como catalizador reductor), para asegurar que todo el resorcinol de la mezcla de reacción se desprotone, de otra forma, la fosfina no tiene la basicidad suficiente para reaccionar con el resorcinol protonado. El tiempo de reacción informado para la obtención de este ligante, es de 24 horas, siendo mucho mayor que el requerido en las reacciones del resto de los ligantes.

<sup>49</sup> Adhikari, D., Nguyen, S. and Baik, M. (2014). A computational study of the mechanism of the [(salen)Cr + DMAP]-catalyzed formation of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxide. *Chemical Communications*, 50(20), p.2676.



**Figura 22.** Ligantes sintetizados a partir de resorcinol y la clorofosfina correspondiente.

**Tabla 3.** Resultados de la síntesis de los ligantes tipo POCOP

Ligante	Estado físico	Peso (g)	Rendimiento
$C_6H_4-1,3-(OPiPr)_2$	Aceite blanco	0.777	59.07 %
$C_6H_4-1,3-(OPh)_2$	Aceite blanco	0.666	61.32 %
$C_6H_4-1,3-(OPEt)_2$	Aceite blanco	0.943	82.05 %
$C_6H_4-1,3-(OPtBu)_2$	Aceite amarillo	1.295	58.02 %

El peso informado, se calcula con la diferencia de masas del matraz tipo Schlenk, donde se recibió el filtrado, menos el peso del matraz con el producto después de ser filtrado y evaporado el disolvente. El ligante debe permanecer en atmósfera inerte porque se oxida fácilmente.

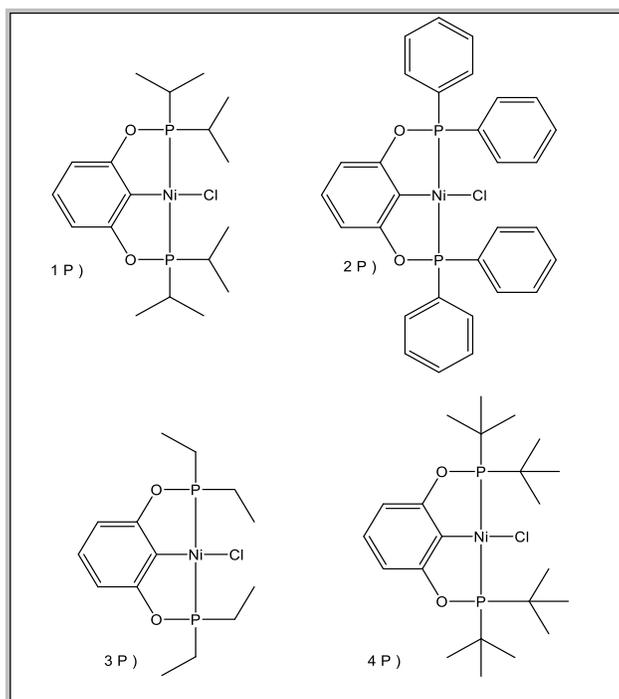


## 6.2. Síntesis y caracterización de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP

**Tabla 4.** Resultados de la síntesis de los compuestos organometálicos de Ni(II)

Compuesto	Estado físico	Peso (g)	Rendimiento
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-}(\text{OPiPr}_2)_2)]$	Sólido cristalino amarillo	0.122	22.44 %
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-}(\text{OPPh}_2)_2)]$	Sólido cristalino amarillo	0.491	61.75 %
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-}(\text{OPEt}_2)_2)]$	Sólido cristalino amarillo	0.594	47.55 %
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$	Sólido cristalino amarillo	0.087	11.73 %

El rendimiento de las reacciones obtenido sigue la tendencia  $t\text{Bu} < i\text{Pr} < \text{Et} < \text{Ph}$  siendo el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-}(\text{OPPh}_2)_2)]$  el de mayor rendimiento, esta tendencia cumple con la de los parámetros electrónicos  $\chi_d$ :  $t\text{Bu} < i\text{Pr} < \text{Et} < \text{Ph}$ . De acuerdo con las propiedades electrónicas del sustituyente R de la fosfina del ligante medido a través del factor electrónico  $\chi_d^{[46]}$  (a mayor valor de  $\chi_d$ , mayor capacidad electroattractora del grupo R). Al tener un valor mayor de  $\chi_d$  el grupo fenilo que el grupo ter-butilo, es decir, el grupo fenilo es más electroattractor por lo tanto debilita al enlace C-H del anillo aromático central favoreciendo la reacción con el cloruro de níquel. El grupo fenilo tiene electroatracción mayor a su enlace más cercano haciendo que en cadena se debiliten los demás enlaces hasta el C-H del anillo aromático central, lo que favorece la inserción del níquel generando un mayor rendimiento, siendo menos favorecido con el grupo R menos electroattractor, que en este caso es el grupo ter-butilo.



**Figura 23.** Compuestos organometálicos sintetizados a partir de los ligantes POCOP previamente obtenidos y cloruro de níquel.

### 6.3. Caracterización

Se emplearon varias técnicas de caracterización para los compuestos organometálicos de Ni(II) obtenidos, como son; punto de fusión, espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, espectrometría de masas, análisis elemental y resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ . Cada técnica representa distintas características del compuesto, para poder conocer con mayor certeza la estructura y composición de los materiales obtenidos. Todas estas técnicas son complementarias y si se usan en conjunto se puede saber si se tiene el compuesto deseado.



### 6.3.1. Punto de fusión

**Tabla 5.** Resultados del punto de fusión de los productos organometálicos obtenidos

Compuesto	pf (°C)
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2]$	132-134
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2]$	>250
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2]$	76-78
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OP}^t\text{Bu}_2)_2]$	>250

Con los resultados obtenidos se corrobora lo informado sobre su estabilidad térmica, siendo el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2]$ , el único que no cumple con esta propiedad, con una temperatura de fusión en un intervalo de 76-78°C. Ésto se debe al tamaño de los grupos funcionales, ya que cuando los grupos funcionales son cíclicos o muy ramificados, se generan interacciones intermoleculares más fuertes y por lo tanto, su punto de fusión es mayor. Entonces, en el compuesto sustituido con grupos etilo al ser una cadena alifática corta, se tienen interacciones intermoleculares más débiles y su punto de fusión es bajo. La temperatura del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2]$  es menor a 100°C porque es el compuesto con los grupos funcionales de cadena hidrocarbonada, más corta, cumpliendo así la aseveración anterior, es decir, al no estar muy sustituido el grupo funcional facilita que el compuesto se funda a bajas temperaturas ya que sus interacciones intermoleculares son menos fuertes, lo que no representa una gran resistencia del compuesto frente al aumento de temperatura.

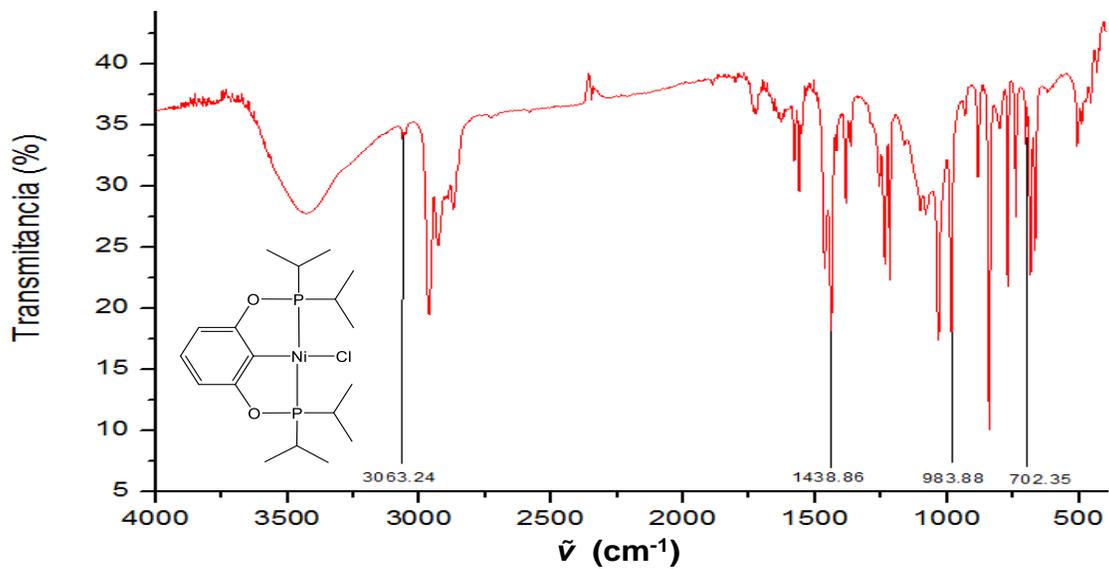
La tendencia del punto de fusión que siguen los compuestos de acuerdo al grupo R de sus sustituyentes es  $\text{Et} < \text{iPr} < \text{Ph} = \text{tBu}$ .

### 6.3.2. Espectroscopía infrarroja

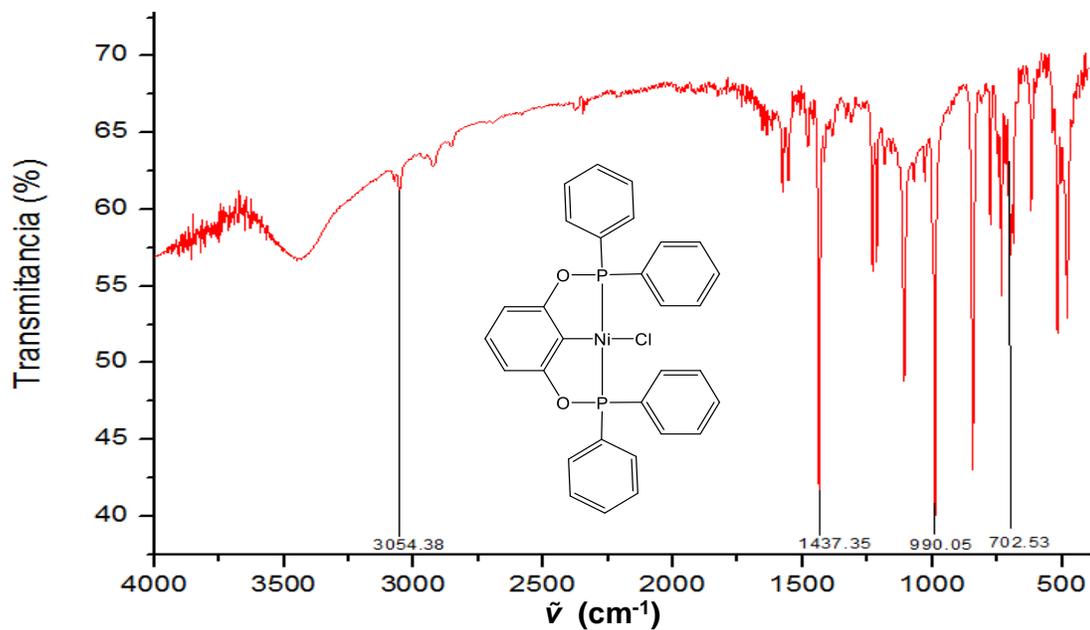
Los compuestos se analizaron por medio de espectroscopia infrarroja detectando las vibraciones de los enlaces  $\tilde{\nu}$  C-H aromático,  $\tilde{\nu}$  C-O,  $\tilde{\nu}$  P-O-C y  $\tilde{\nu}$  P-C, como se señala en los espectros 1-4 y los valores de las señales están tabulados en la tabla 6.



**Espectro 1.** Espectro de IR de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPiPr}_2)_2)]$ .

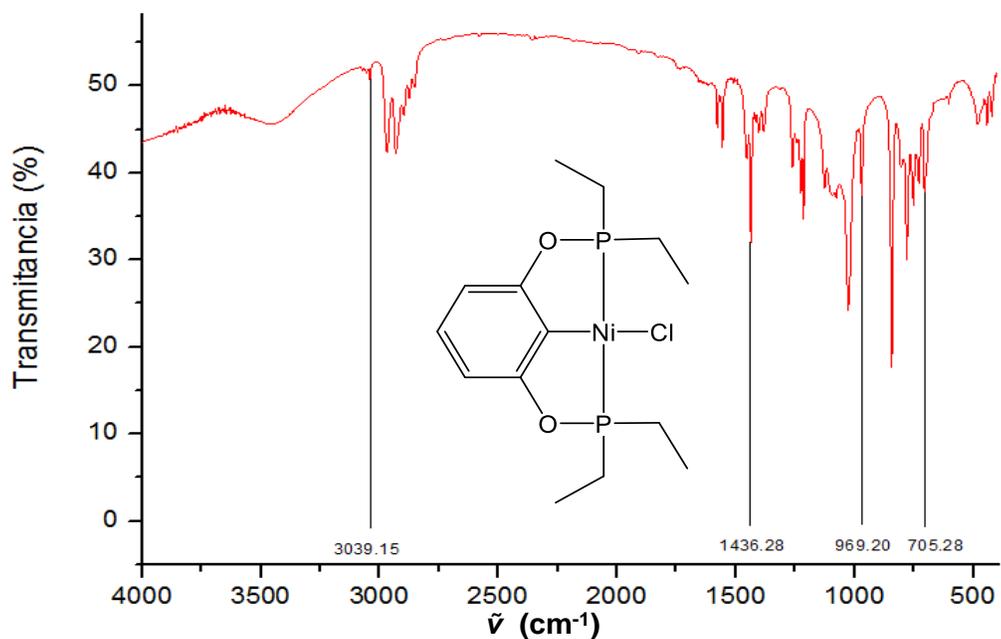


**Espectro 2.** Espectro de IR de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$ .

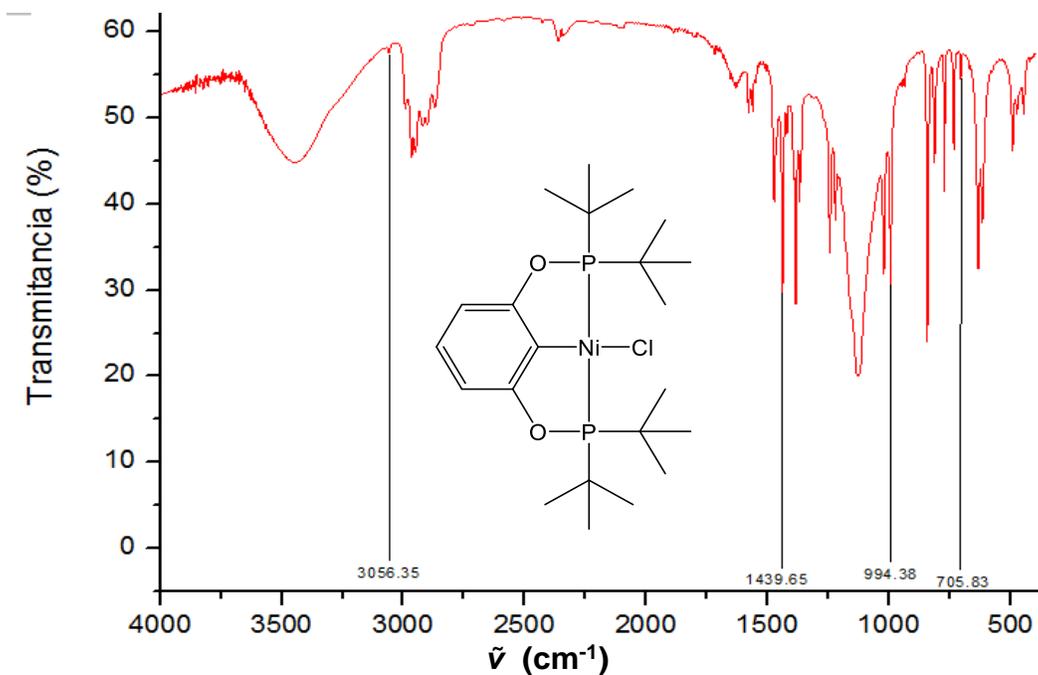




**Espectro 3.** Espectro de IR de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2)]$ .



**Espectro 4.** Espectro de IR de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ .



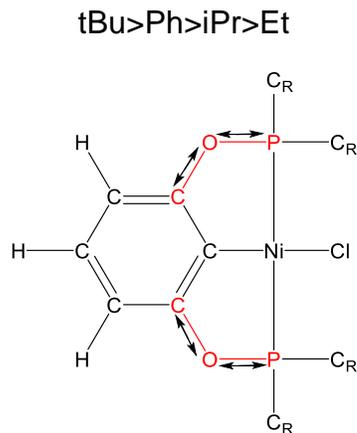


**Tabla 6.** Principales señales de absorción en el IR de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP previamente sintetizados <sup>[50]</sup>.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ C-H	$\tilde{\nu}$ C-O	$\tilde{\nu}$ P-O-C	$\tilde{\nu}$ P-C
POCOP-Ni-Cl	arom. ( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )
NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPiPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	3063.24	1438.86	983.88	702.35
NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	3054.38	1437.35	990.05	702.53
NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	3039.15	1436.28	969.20	705.28
NiCl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPTBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	3056.35	1439.65	994.38	705.83

La señal de flexión simétrica del metilo se desdobra en dos señales de distinta intensidad para el grupo isopropilo ( $1383.29 \text{ cm}^{-1}$  y  $1364.49 \text{ cm}^{-1}$ ). Se puede confundir con las señales del grupo ter-butilo ( $1384.38 \text{ cm}^{-1}$  y  $1369.17 \text{ cm}^{-1}$ ) pero su diferencia es que la intensidad de las señales para el grupo isopropilo es casi de la misma intensidad, mientras que son distintas para el grupo ter-butilo <sup>[51]</sup>.

Una de las vibraciones que se ve afectada por la sustitución de la fosfina es  $\tilde{\nu}$  (P-O-C), (Figura 24 y 26), presentado el mayor valor, el compuesto que contiene el grupo ter-butilo y, el menor para el compuesto que contiene el grupo etilo, de acuerdo a la tendencia:



**Figura 24.** Representación de la vibración del enlace P-O-C.

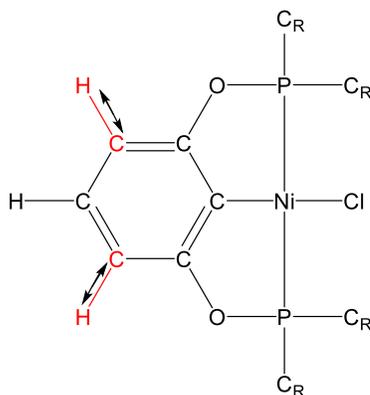
<sup>50</sup> Socrates, G. (2015). *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. Chichester [etc.]: John Wiley & Sons LTD.

<sup>51</sup> Mendoza, B. Tesis de Licenciatura, UNAM, México, D.F., 2015, pp. 86



Esto se puede deber a que ( $\chi_d$ : tBu 0 < iPr 3.45 < Et 6.3 < Ph 13.25) <sup>[46]</sup> tanto el grupo fenilo como el grupo etilo tienen los valores de mayor electroatracción y, se espera que presenten menores valores de vibración en los enlaces cercanos, tal es el caso del grupo etilo, sin embargo el factor estérico ( $\theta_{\text{Tolman(PR}_2)}$  : tBu 182 > iPr 160 > Ph 145 > Et 132) <sup>[46]</sup> tiene una influencia importante en las vibraciones de enlace. Lo que se puede observar en el compuesto que tiene al isopropilo como sustituyente, que al ser más voluminoso que el fenilo genera valores menores de  $\tilde{\nu}$  en los enlaces contiguos.

La segunda vibración que se ve modificada por la sustitución de las fosfinas es  $\tilde{\nu}(\text{C-H}_{\text{arom}})$ , (Figura 25 y 26) obteniéndose el mayor valor para el compuesto que contiene el grupo isopropilo y, el menor valor para el compuesto que contiene el grupo etilo, de acuerdo a la tendencia según R del grupo  $\text{PR}_2$ :

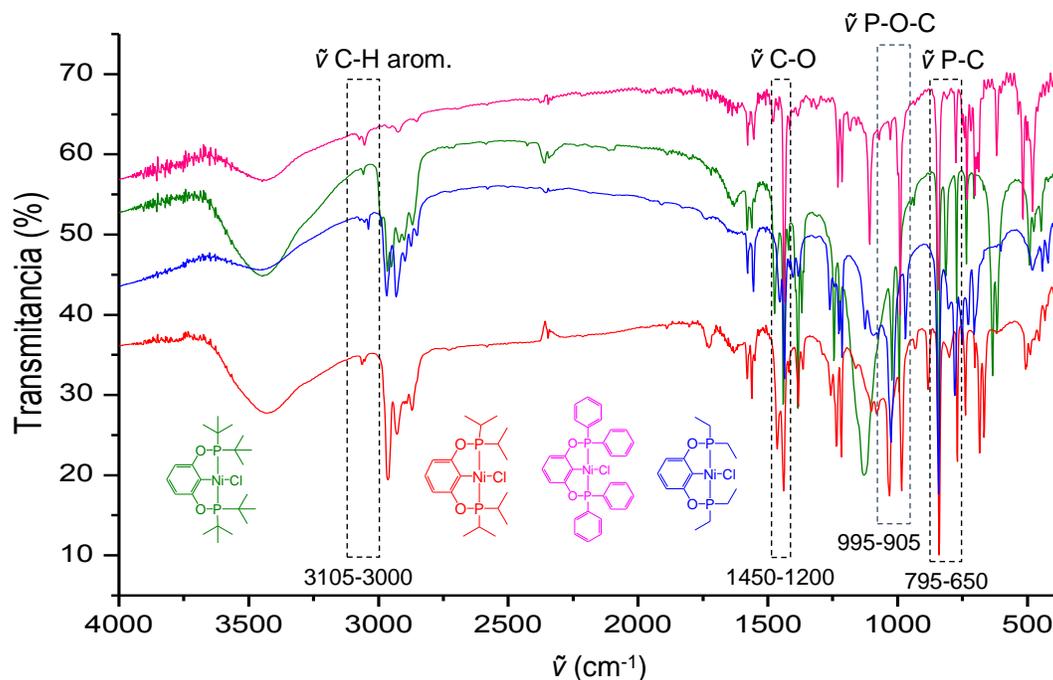


**Figura 25.** Representación de la vibración del enlace  $\text{C-H}_{\text{Arom}}$ .

En este caso, la combinación de los factores electrónico y estérico eliminan cualquier tendencia por uno de los factores. Solamente los grupos ter-butilo y etilo, se encuentran en la tendencia esperada de acuerdo a ambos factores, no así las vibraciones del enlace C-H de los compuestos que tienen a isopropilo y fenilo como sustituyentes. Si la tendencia obedeciera el comportamiento de los factores estéricos como el dominante, se esperaría que el enlace  $\text{C-H}_{\text{Arom}}$  del compuesto que tiene al grupo ter-butilo presentara el mayor valor de  $\tilde{\nu}$ , sin embargo es el compuesto que contiene el grupo isopropilo el que presenta este valor, probablemente, el factor electrónico sea el dominante en este caso



Es importante comentar, que no se tienen medidas muy estrictas de las señales de vibración de los enlaces, por lo que estas explicaciones buscan dar solamente, una idea del comportamiento de los mismos a través de los resultados de espectroscopía infrarroja.



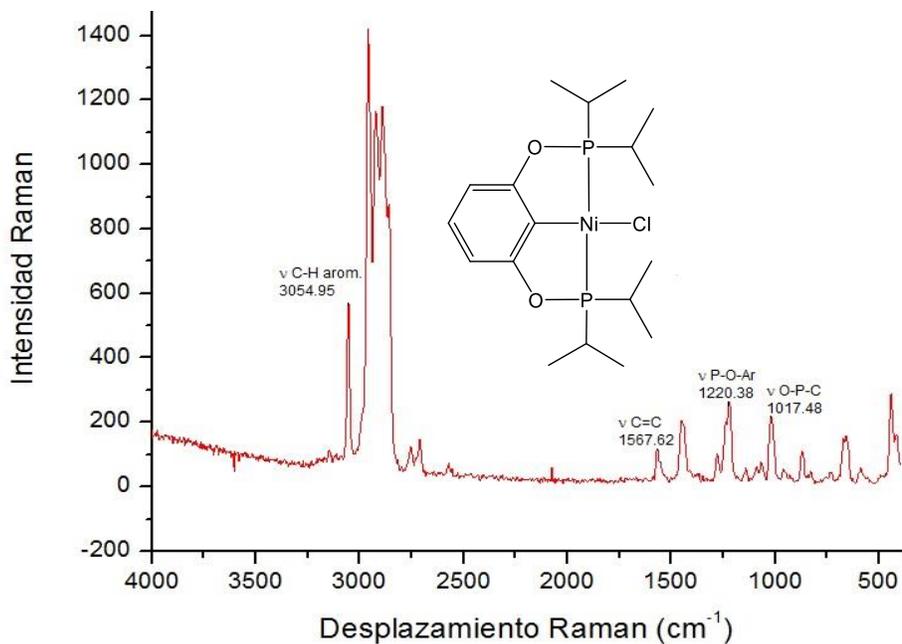
**Figura 26.** Comparación de espectros de IR obtenidos para los compuestos organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPR}_2)_2)]$ .

### 6.3.3. Espectroscopía Raman

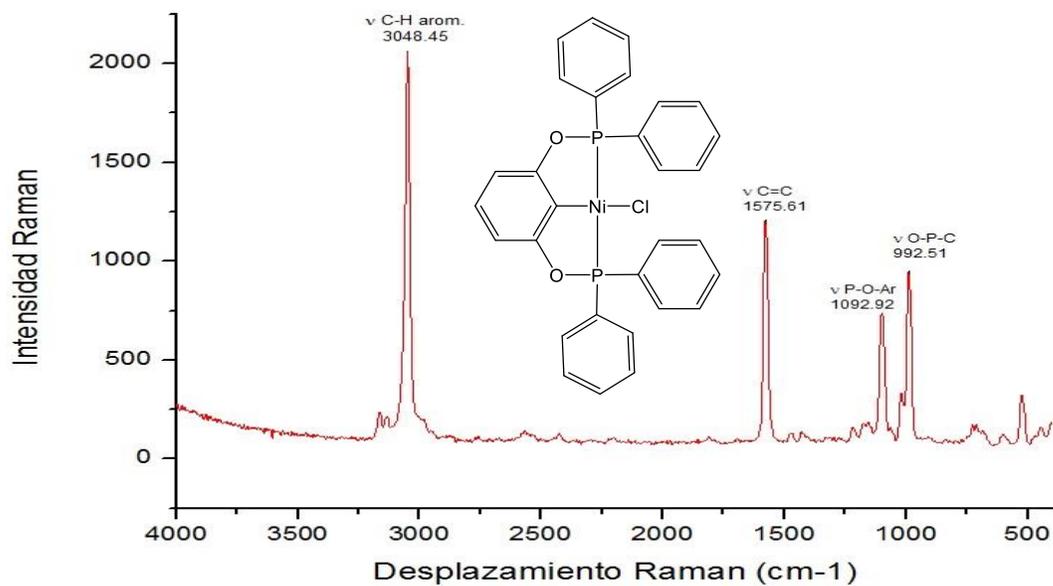
Los compuestos se analizaron por medio de espectroscopía Raman detectando el desplazamiento Raman de los enlaces  $\text{C-H}_{\text{aromático}}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{P-O-C}_{\text{aromático}}$  y  $\text{O-P-C}_R$ , como se señala en los espectros 5-8 y los valores de las señales se presentan en la tabla 7.



### Espectro 5. Espectro Raman de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$ .

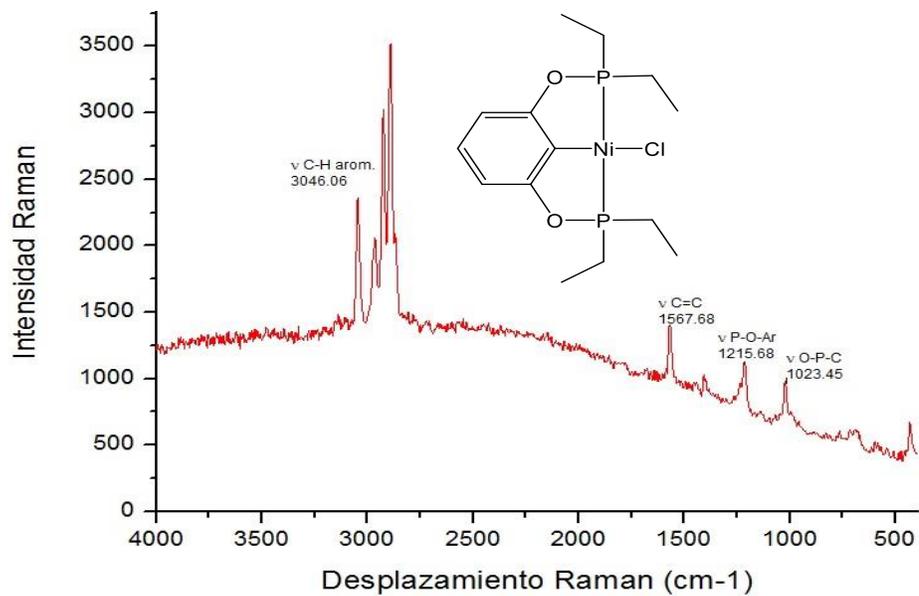


### Espectro 6. Espectro Raman de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$ .

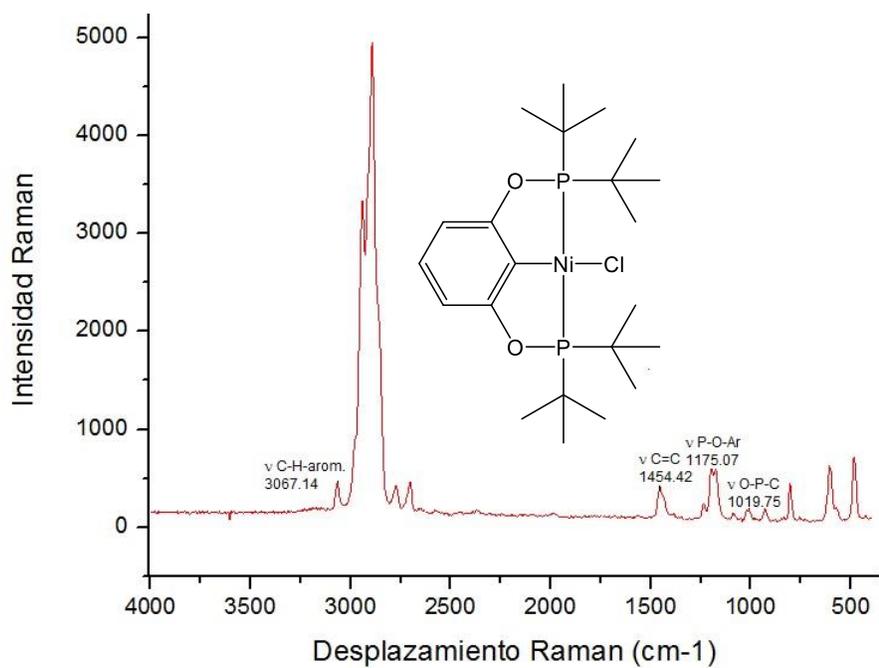




**Espectro 7.** Espectro Raman de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$ .



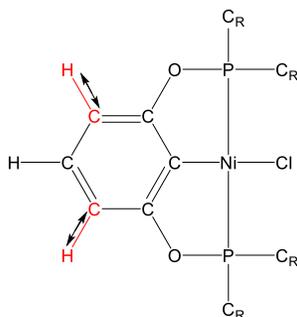
**Espectro 8.** Espectro Raman de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ .







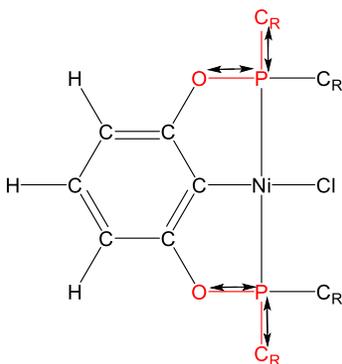
Para el desplazamiento  $C-H_{\text{aromático}}$ , (Figura 28 y 30), se observa la tendencia de acuerdo al grupo R de la fosfina  $PR_2$ :



**Figura 28.** Representación del enlace  $C-H_{\text{Arom.}}$  para el desplazamiento Raman.

El desplazamiento Raman sigue la tendencia del factor estérico, siendo mayor para el grupo ter-butilo y menor para el grupo etilo (de la fosfina ( $PR_2$ ) del compuesto organometálico de níquel), la vibración del  $C-H_{\text{Arom.}}$  para el compuesto que contiene al grupo ter-butilo en la fosfina es la que tiene mayor valor. Lo que produce un mayor valor de desplazamiento Raman en el compuesto con el grupo etilo al ser menos voluminoso facilita el movimiento del enlace haciéndolo menos simétrico y dando menores valores de desplazamiento Raman.

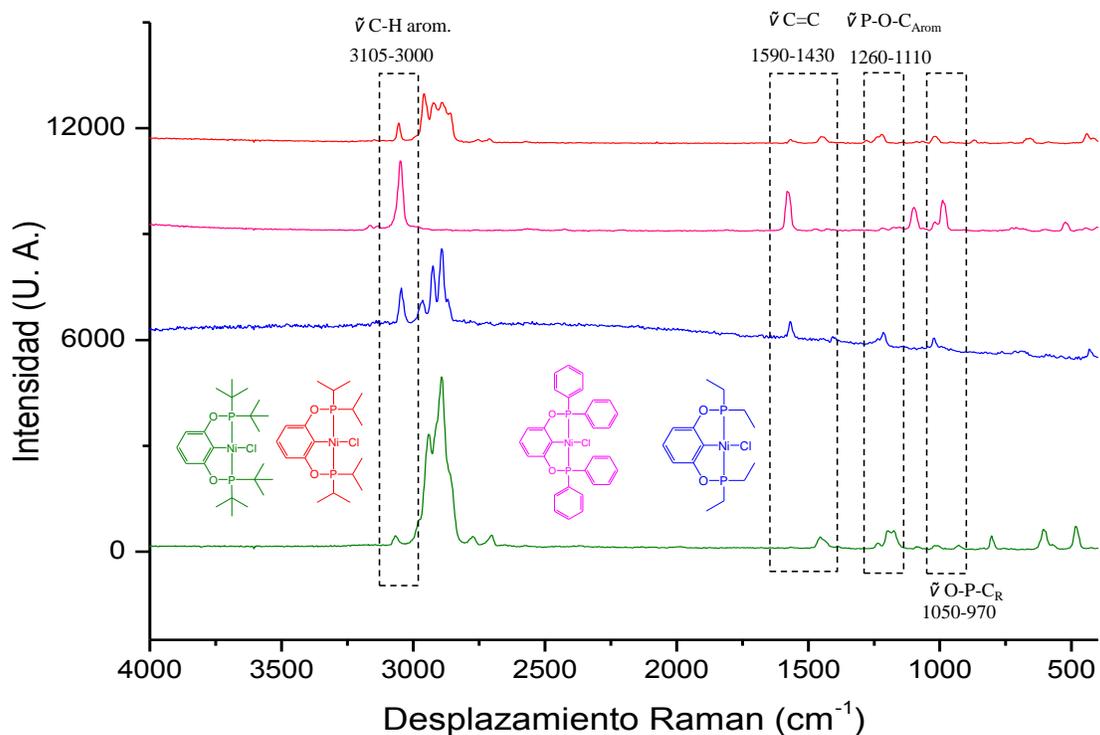
Para la vibración  $O-P-C_R$ , (Figura 29 y 30), se observa la tendencia de acuerdo al grupo R de la fosfina  $PR_2$ :



**Figura 29.** Representación del enlace  $O-P-C_R$  para el desplazamiento Raman.



El desplazamiento Raman sigue una tendencia relacionada con el factor estérico al igual que la vibración anterior con una excepción, la vibración del O-P-C<sub>R</sub> para el compuesto que contiene al grupo etilo en la fosfina es la que tiene mayor valor. Al ser más voluminoso el grupo ter-butilo, restringe la movilidad del enlace O-P-C<sub>R</sub> produciendo un mayor valor de desplazamiento Raman, sin embargo el factor electrónico ( $\chi_d$ ) tiene una influencia importante en las vibraciones del enlace. Por lo tanto, al ser más electroattractor el grupo etilo que el grupo ter-butilo puede generar mayor restricción en el enlace y con ello, mayor simetría, por ende un valor mayor de desplazamiento Raman en el enlace O-P-C<sub>R</sub>.



**Figura 30.** Comparación de espectros Raman obtenidos para los compuestos organometálicos [NiCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].



#### 6.3.4. Espectrometría de masas EM-FAB<sup>+</sup>

Los compuestos se analizaron por medio de espectrometría de masas EM-FAB<sup>+</sup> detectando los fragmentos de los compuestos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2)]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2)]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2)]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPtBu}_2)_2)]$ , su intensidad y la relación masa/carga, como se señala en los espectros 9-12 y los valores de las señales se presentan en las tablas 8-11.

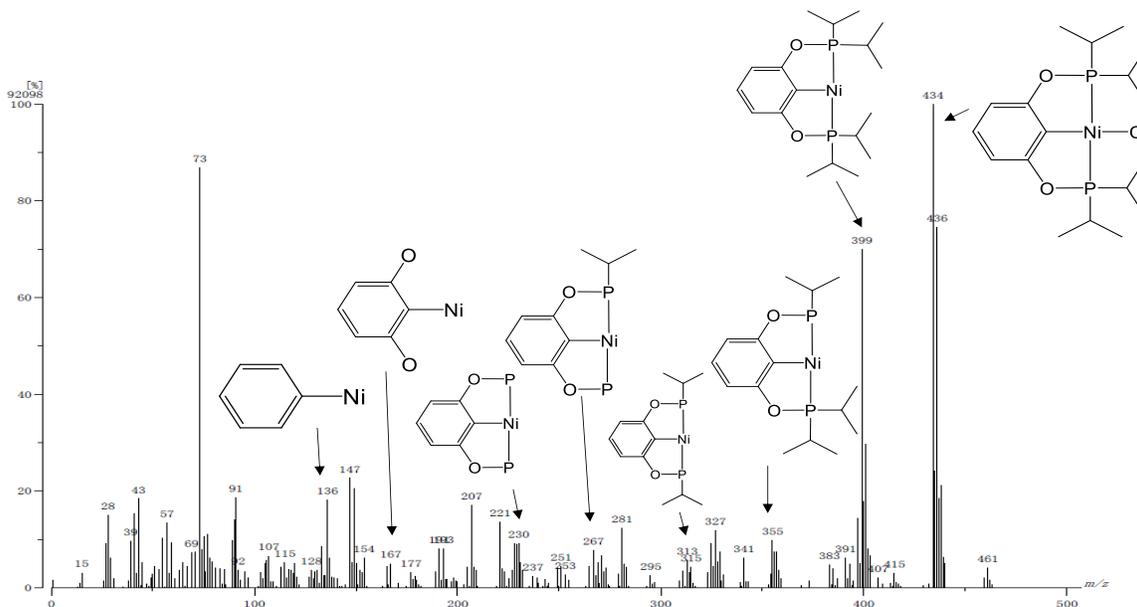
La técnica utilizada para la obtención de los espectros de masa de cada uno de los compuestos fue la de bombardeo con átomos rápidos, con detección de iones positivos. En todos los espectros se observa el ion molecular como  $[\text{M}-1]$ , por lo que se concluye que se obtuvieron los compuestos deseados.

En los espectros 9,10 y 12 aparece una relación masa/carga con un valor de 461, que corresponde a la matriz empleada como agente de calibración, en este caso el disolvente empleado para las mediciones es heptacosfluorotributilamina. En el espectro 11, se realizó empleando pentano como disolvente de soporte ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), por lo que no aparece la señal de 461.

La segunda pérdida de masa detectada en los espectros es la de los grupos R ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{C}_4\text{H}_9$ , respectivamente) sobre el átomo del fósforo, esta pérdida es secuencial para los compuestos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2)]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPEt}_2)_2)]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPtBu}_2)_2)]$ , esto se puede deber a que al tener valores menores en su factor electrónico ( $\chi_d$ ) permite la fragmentación más fácil.



### Espectro 9. Espectro de Masas de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$ .

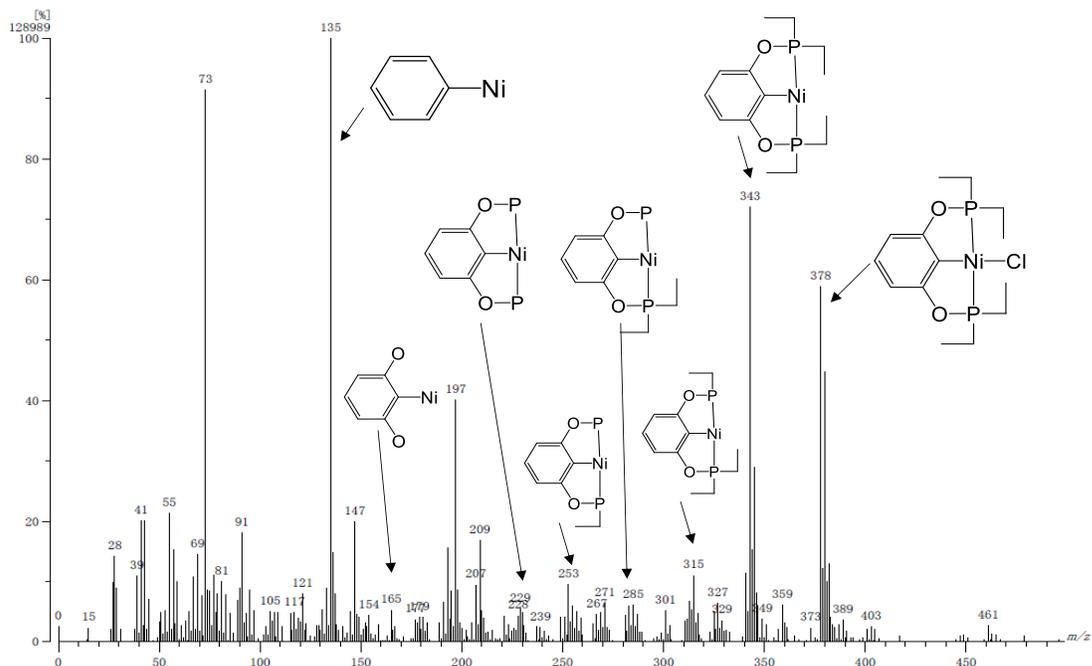


**Tabla 8.** Principales fragmentos en espectrometría de masas del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$  de los compuestos obtenidos.

Compuesto	Fragmento	m/z	Intensidad (%)
POCOP-Ni-Cl 1 P	$[\text{M}-1]^+$	434	100
	$[\text{M}-1]^+-\text{Cl}$	399	70
	$[\text{M}-1]^+-\text{Cl}$	397	16
	$[\text{M}-1]^+-[-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	355	13
	$[\text{M}-1]^+-2[-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	313	6
	$[\text{M}-1]^+-3[-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	267	8
	$[\text{M}-1]^+-4[-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	230	9
	$[\text{M}-1]^+-2[\text{P}(-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$	167	4
	$[\text{M}-1]^+-2[\text{OP}(-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$	136	19



### Espectro 10. Espectro de Masas de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$ .



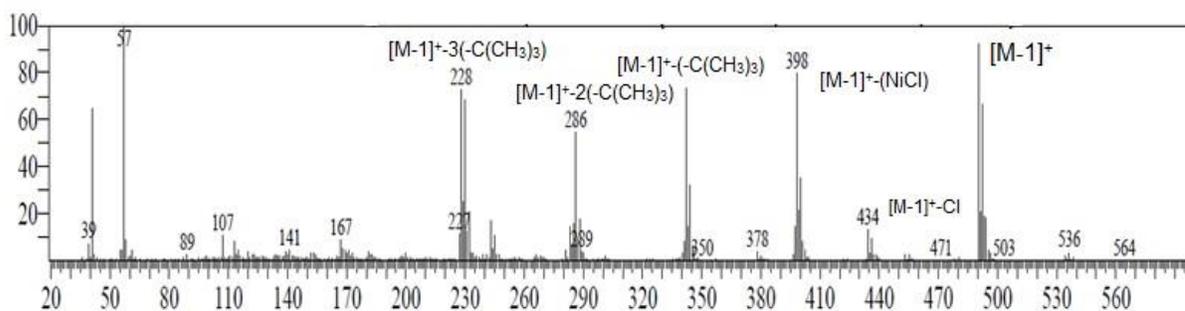
**Tabla 9.** Principales fragmentos en espectrometría de masas del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$ .

Compuesto	Fragmento	m/z	Intensidad (%)
POCOP-Ni-Cl	$[\text{M}-1]^+$	378	59
	$[\text{M}-1]^+-\text{Cl}$	343	71
	$[\text{M}-1]^+-\text{Cl}$	341	11
	$[\text{M}-1]^+-(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$	315	11
	$[\text{M}-1]^+-2(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$	285	5
	$[\text{M}-1]^+-3(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$	253	9



	$[M-1]^+-4(-CH_2CH_3)$	228	4
	$[M-1]^+-2[P(-CH_2CH_3)_2]$	165	4
	$[M-1]^+-2[OP(-CH_2CH_3)_2]$	135	100

**Espectro 11.** Espectro de Masas de  $[NiCl(C_6H_4-1,3-(OP^tBu_2)_2)]$ .



**Tabla 10.** Principales fragmentos en espectrometría de masas del compuesto  $[NiCl(C_6H_4-1,3-(OP^tBu_2)_2)]$ .

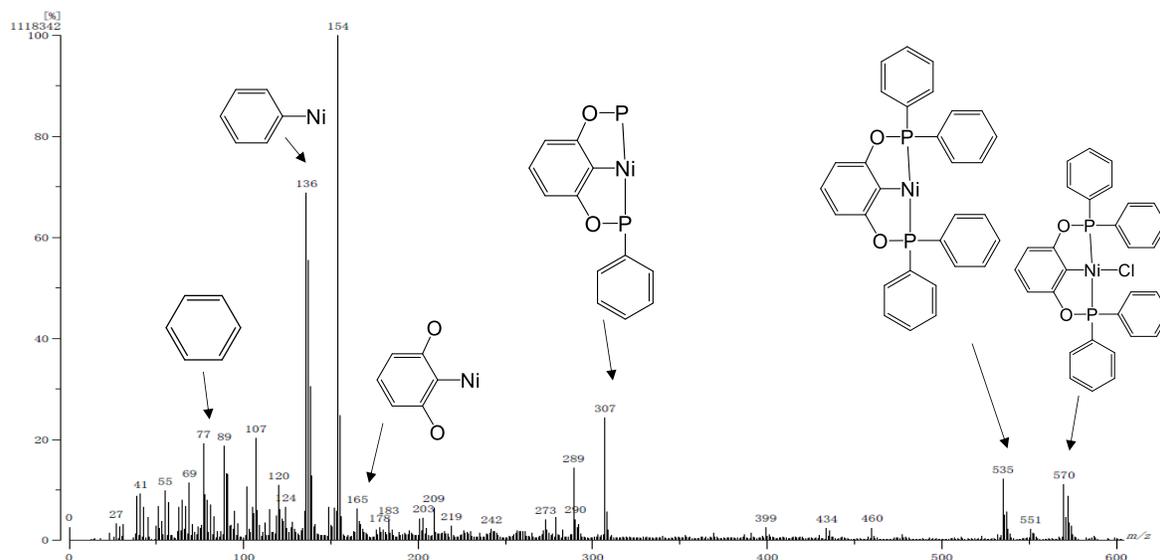
Compuesto	Fragmento	m/z	Intensidad (%)
POCOP-Ni-Cl	$[M-1]^+$	490.30	92.32
	$[M-1]^+-Cl$	455.35	2.77
	$[M-1]^+-Cl$	453.0	2.78
	$[M-1]^+-(-NiCl)$	398.25	79.44
	$[M-1]^+-(-C(CH_3)_3)$	342.15	73.32



	$[M-1]^+-2(-C(CH_3)_3)$	286.10	54.44
	$[M-1]^+-3(-C(CH_3)_3)$	227.95	72.60

En el caso de  $[NiCl(C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2)]$  se observa que la pérdida de masa, no se da paulatinamente, sino que, después de la pérdida de  $[M-1]^+-Cl$  se detecta una señal en 307 que indica que ya se eliminaron tres grupos fenilo( $C_6H_5$ ), esto se puede deber a que al tener un mayor valor en su factor electrónico ( $\chi_d$ ) y ser el más electroattractor produce que el enlace  $P-C_6H_5$  sea más fuerte y, por lo tanto, su fragmentación requiera más energía para su ruptura.

**Espectro 12.** Espectro de Masas de  $[NiCl(C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2)]$ .



**Tabla 11.** Principales fragmentos en espectrometría de masas del compuesto  $[NiCl(C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2)]$

Compuesto	Fragmento	m/z	Intensidad (%)
POCOP-Ni-Cl			
2 P	$[M-1]^+$	570	10



	$[M-1]^+-Cl$	535	12
	$[M-1]^+-Cl$	533	-
	$[M-1]^+-3[C_6H_5]$	307	25
	$[M-1]^+-2[P(C_6H_5)_2]$	165	5
	$[M-1]^+-2[OP(C_6H_5)_2]$	136	69
	$[M-1]^+-Ni\{2[OP(C_6H_5)_2]\}$	77	19



### 6.3.5. Análisis elemental

El análisis elemental se realizó por triplicado para las muestras  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$  y  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ , en la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos, así como los calculados, además del porcentaje de error para cada análisis.

**Tabla 12.** Resultados del análisis elemental calculado y obtenido experimentalmente para los compuestos organometálicos  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPR}_2)_2)]$ .

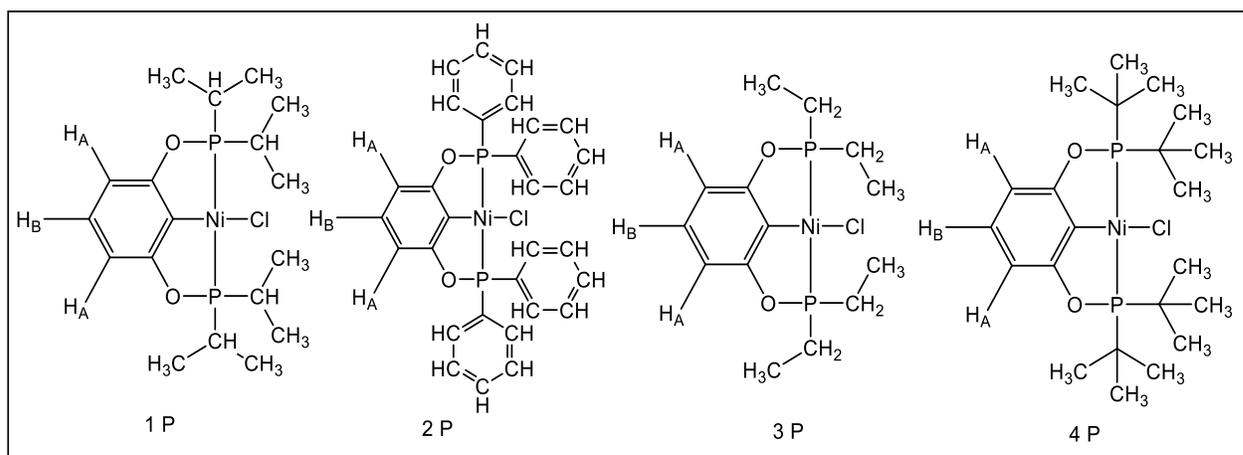
Compuesto	Análisis elemental		%Error	
	Experimental		%C	%H
	(Calculado)			
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPiPr}_2)_2)]$	%C	%H		
	50.91 (49.64)	7.45 (7.17)	2.55	3.90
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$	62.66 (63.04)	4.19 (4.06)	0.60	3.20
	$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$	47.64 (44.32)	6.53 (6.11)	7.49
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$		53.67 (53.75)	7.94 (8.00)	0.14

Como se puede observar en la tabla anterior el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$ , presenta una mayor cantidad de impurezas, sin embargo, el análisis de espectrometría de masas para este y los otros tres compuestos, coincide con la propuesta de cada una de las formulaciones.



### 6.3.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$

Se obtuvieron los espectros de RMN- $^1\text{H}$  para cada uno de los compuestos de Ni(II) realizadas en cloroformo deuterado. La asignación sobre los átomos de cada estructura presentada, se realizó de manera arbitraria.



**Figura 31.** Asignación para el espectro RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP.

Tanto para  $\text{H}_\text{A}$  como para  $\text{H}_\text{B}$  se observa que el desplazamiento químico en RMN, coincide con la tendencia del factor electrónico ( $\chi_\text{d}$ ), (Espectros 13-16, Figura 31), obteniéndose el mayor valor de desplazamiento, para el compuesto que contiene el grupo fenilo en la fosfina ( $\text{PR}_2$ ) y, el menor valor para el compuesto que contiene el grupo ter-butilo. De acuerdo a la tendencia según R del grupo  $\text{PR}_2$ :



Esto se puede deber a que al tener sustituyentes más electroattractores retiran densidad electrónica, desapantallando los átomos de hidrógeno y desplazando la señal hacia valores altos de desplazamiento químico (campo bajo).

Las señales de los grupos alquilo de los grupos R de las fosfinas (Figura 31), siguen la tendencia del ángulo de Tolman para fosfinas ( $\theta_{\text{Tolman}(\text{PR}_2)}$ ). Así, para los átomos de hidrógeno de los grupos  $\text{CH}_3$  ( $\text{tBu} > \text{iPr} > \text{Et}$ ) y, para los átomos de hidrógeno de los grupos  $\text{CH}$  o  $\text{CH}_2$  ( $\text{iPr} > \text{Et}$ )



$\theta_{\text{Tolman(PR2)}}$  Tendencia según R: tBu>iPr>Ph>Et

El factor estérico tiene una influencia importante en el desplazamiento químico de estos compuestos; al ser más voluminoso el grupo ter-butilo que el grupo etilo puede generar mayor desprotección comparado con el isopropilo y etilo, con el correspondiente desplazamiento a campo bajo.

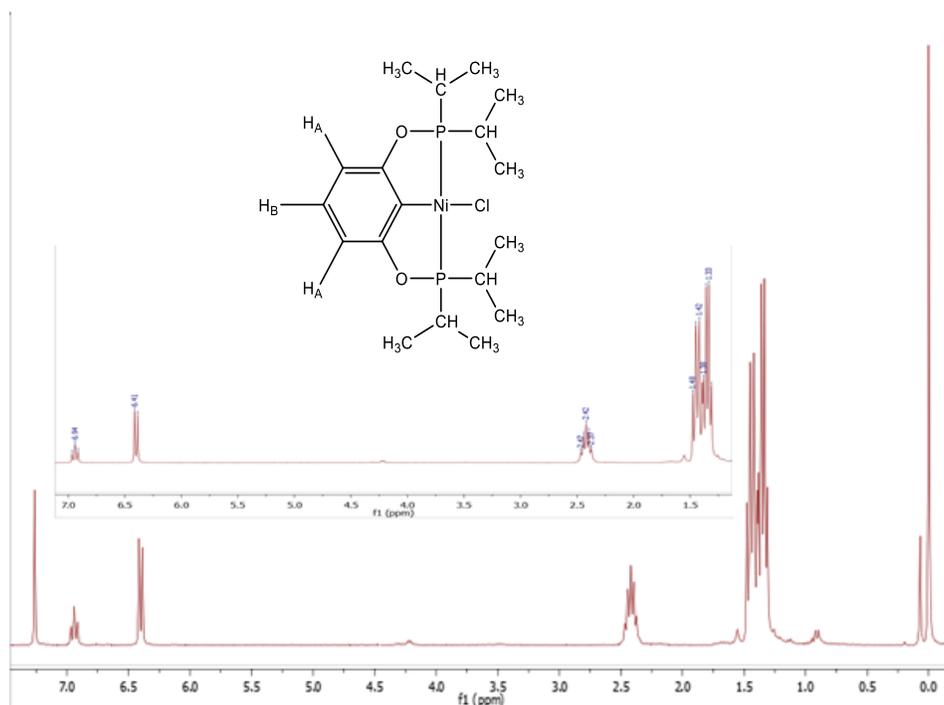
El grupo fenilo no sigue esta tendencia, ya que los átomos de hidrógeno de este grupo, se encuentra desplazados a campo bajo, siendo el más desprotegido de los que se emplearon en el presente trabajo.



**Tabla 13.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPiPr}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración (número de átomos)
$H_A$	6.40	d	2
$H_B$	6.94	t	1
CH	2.42	m	4
$\text{CH}_3$	1.40	m	24

**Espectro 13.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  300 MHz de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPiPr}_2)_2)]$ .

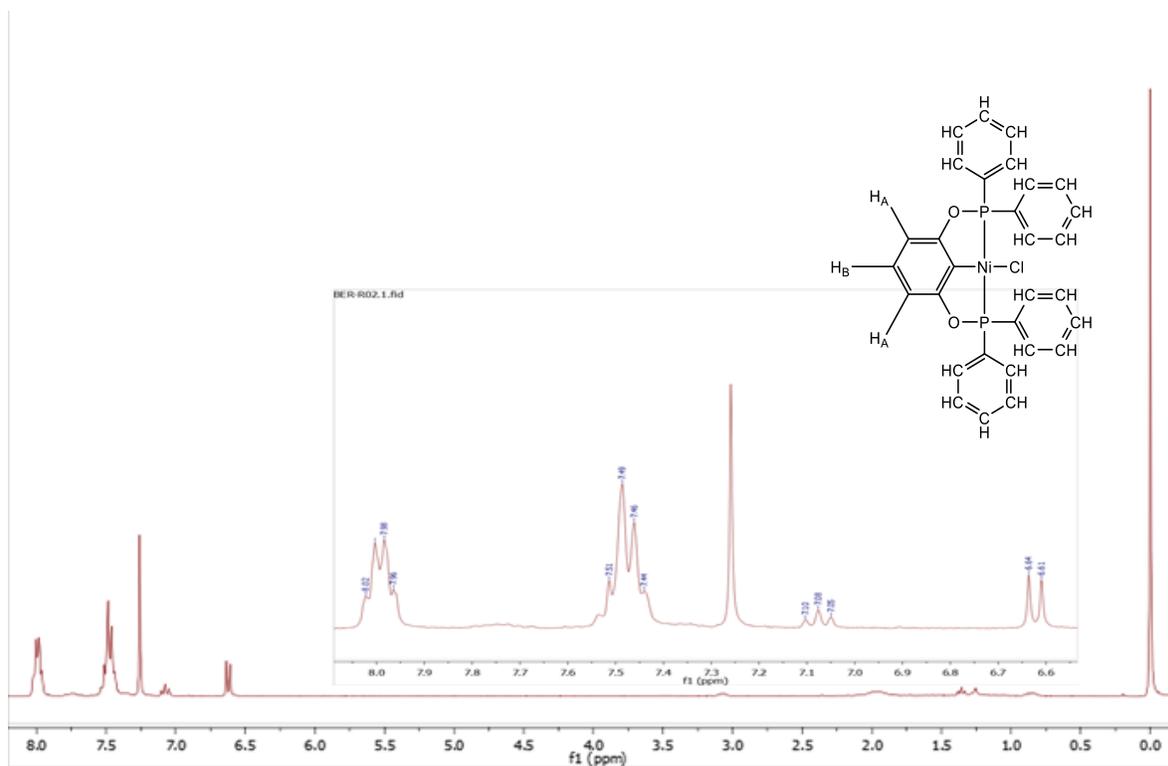




**Tabla 14.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{OPPh}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración (número de átomos)
$H_A$	6.62	d	2
$H_B$	7.08	t	1
CH	7.99	m	8
CH	7.48	m	8
CH	7.48	m	4

**Espectro 14.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  300 MHz de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{OPPh}_2)_2)]$ .

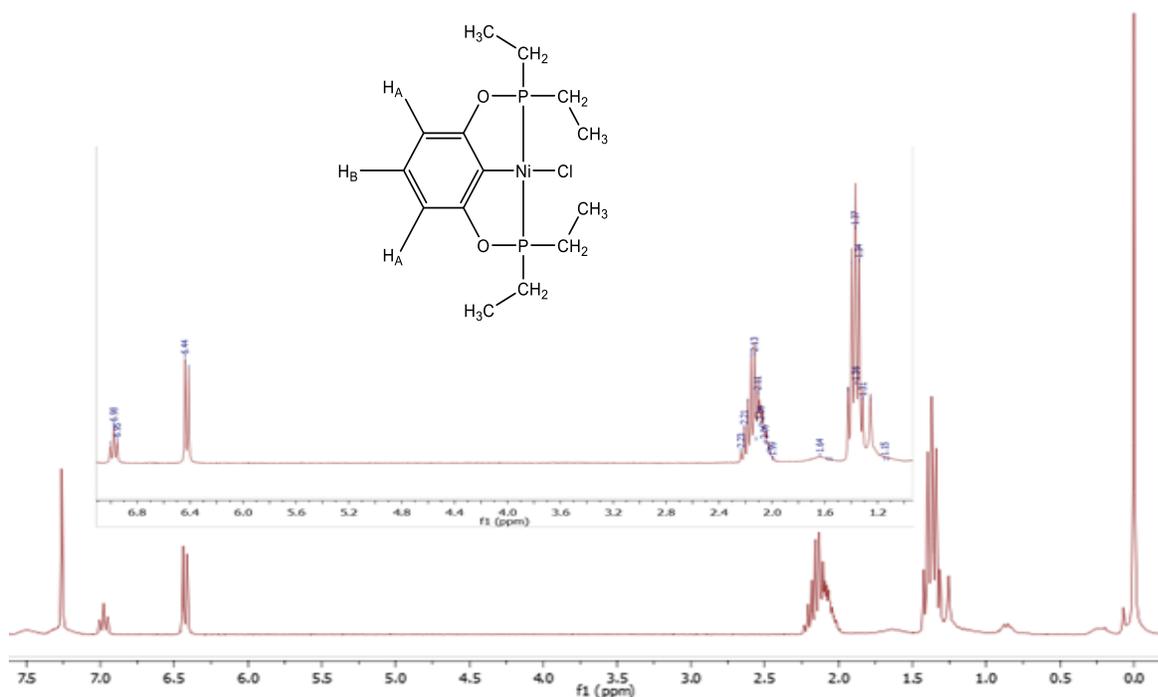




**Tabla 15.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPEt}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración (número de átomos)
$H_A$	6.43	d	2
$H_B$	6.98	t	1
$\text{CH}_2$	2.13	m	8
$\text{CH}_3$	1.38	m	12

**Espectro 15.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  300 MHz de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPEt}_2)_2)]$ .

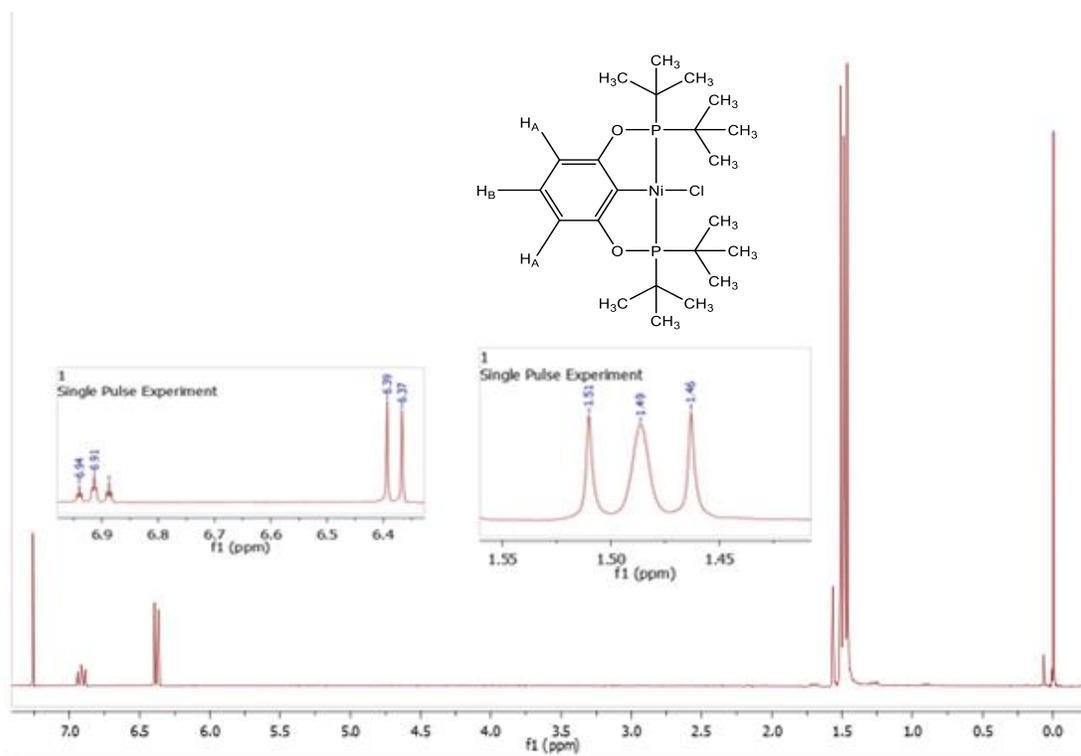




**Tabla 16.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración (número de átomos)
$H_A$	6.38	d	2
$H_B$	6.91	t	1
$\text{CH}_3$	1.49	m	36

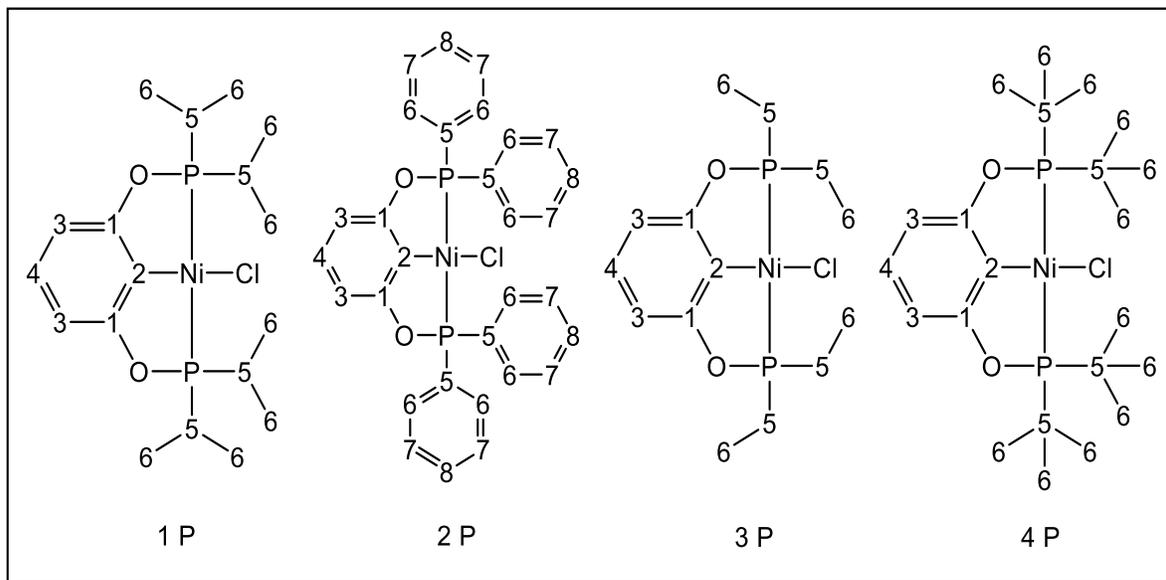
**Espectro 16.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  300 MHz de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ .





### 6.3.7. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$

Se obtuvieron los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  para cada uno de los compuestos de Ni(II). La asignación numérica se realizó de manera arbitraria.



**Figura 32.** Asignación numérica para el espectro RMN- $^{13}\text{C}$  de los compuestos de Ni(II) con ligantes tipo pinza POCOP.

En general, no encontramos un desplazamiento para el núcleo 2 (Figura 32) en ninguno de los espectros, debido a que es donde se encuentra el enlace C-Ni, se necesita dejar más tiempo la muestra en el espectrómetro NMR, debido a la baja sensibilidad que tiene el  $^{13}\text{C}$  en RMN, aunado a la desprotección del Níquel o el oxígeno en el caso de los compuestos 1P-3P. El compuesto 4 P se dejó más tiempo en el experimento, con lo que se puede detectar el C1; sin embargo sigue siendo poco tiempo para detectar el C2.

Para los núcleos 3 y 4 (Figura 32) se observa un desplazamiento que sigue la tendencia del factor electrónico ( $\chi_d$ ). Esto se puede deber a la atracción que los átomos del grupo funcional tienen hacia el átomo de fósforo; mientras más grande es el valor de  $\chi_d$ , más atracción tendrá el grupo funcional con respecto al átomo de fósforo, lo que provoca mayor atracción, a su vez hacia el átomo de oxígeno (con mayor electronegatividad que el fósforo) dando como resultado una mayor desprotección al átomo de carbono que se está observando en RMN de  $^{13}\text{C}$  y por

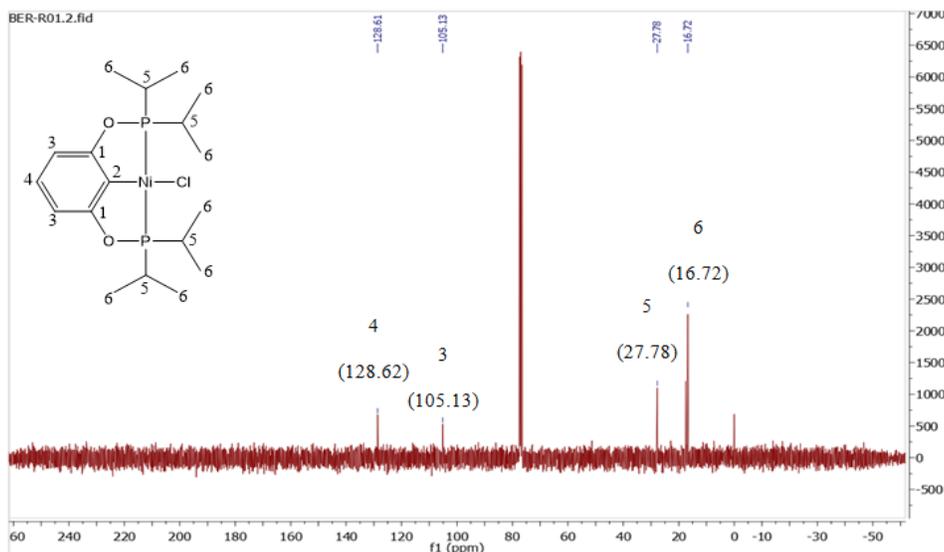


lo tanto, un mayor valor de desplazamiento químico de dicho átomo de carbono en posición *meta* con respecto al oxígeno del ligante POCOP. Desafortunadamente para el núcleo 3 no aparece el grupo fenilo.

**Tabla 17.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2)]$

Núcleo	$\delta$ (ppm)
1	---
2	---
3	105.13
4	128.61
5	27.78
6	16.72

**Espectro 17.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2)]$ .

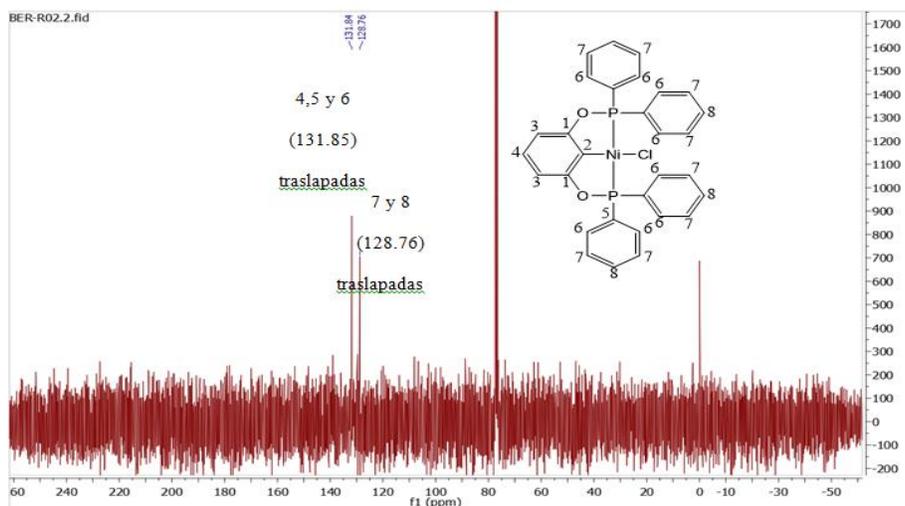




**Tabla 18.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{OPPh}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)
1	---
2	---
3	---
4	131.84
5	131.84
6	131.84
7	128.76
8	128.76

**Espectro 18.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{OPPh}_2)_2)]$ .

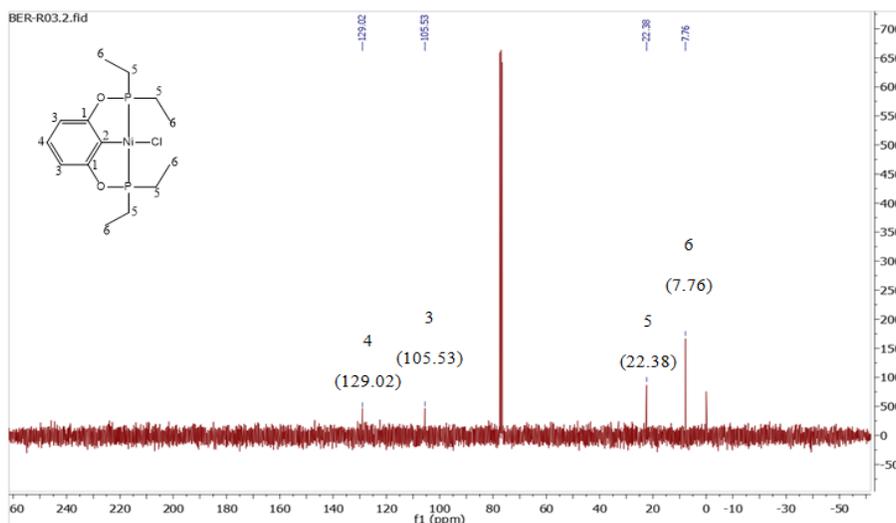




**Tabla 19.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)
1	---
2	---
3	105.53
4	129.02
5	22.38
6	7.76

**Espectro 19.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPEt}_2)_2)]$ .

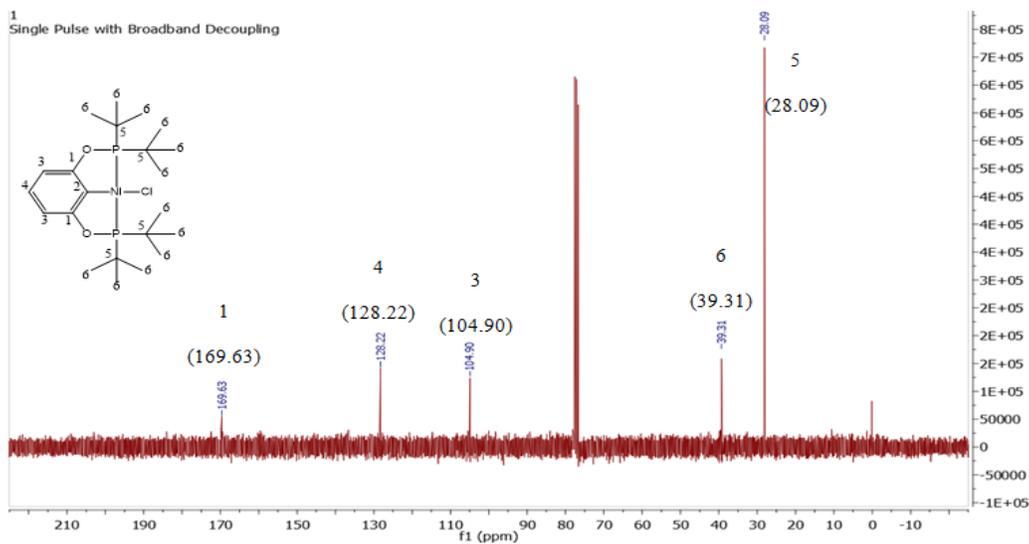




**Tabla 20.** Principal información de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ .

Núcleo	$\delta$ (ppm)
1	169.63
2	---
3	104.90
4	128.22
5	28.09
6	39.31

**Espectro 20.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ .



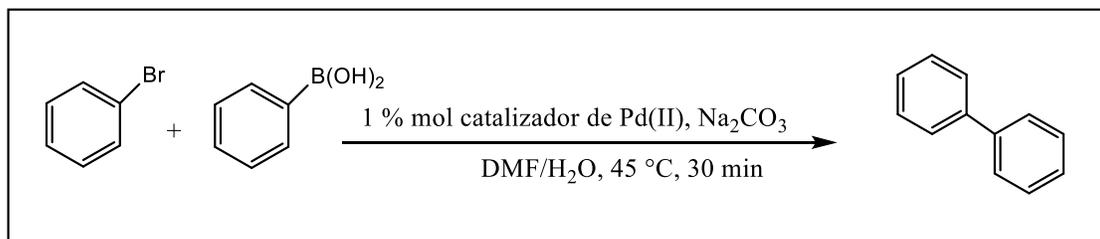


## 6.4. Resultados de la catálisis

### 6.4.1. Acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura de 1,1'-Bifenilo.

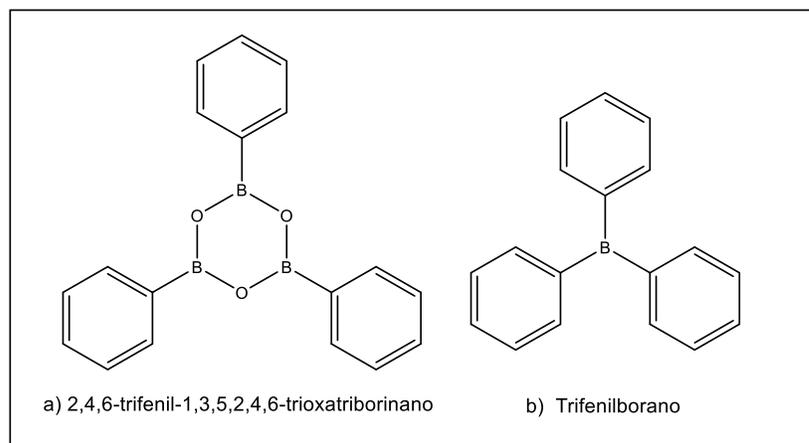
Una vez que se identificaron los complejos y obtuvieron con adecuada pureza se procedió a hacer las pruebas catalíticas.

Se realizaron las pruebas catalíticas de uno de los compuestos obtenidos,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$  siendo éste, el compuesto obtenido de mayor rendimiento, además de contar con un bajo contenido de impurezas, en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura para la obtención de 1,1'-bifenilo, empleando las mismas condiciones de reacción previamente utilizadas con catalizadores de Pd(II)<sup>[51]</sup>, a saber 45°C, DMF/H<sub>2</sub>O, 30 min (Figura 33). Los resultados se adquieren a través del análisis de los cromatogramas obtenidos tratados por el método de patrón interno.



**Figura 33.** Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki Miyaura para la obtención de 1,1'-Bifenilo a partir de bromobenceno y ácido fenilborónico<sup>[50]</sup>.

En los resultados obtenidos de este primer estudio, no se observa la obtención de ningún producto. Por lo que se decidió mantener fija la temperatura de reacción (45°C) y la concentración del catalizador (1% catalizador) y, variar el tiempo de reacción a 2 y 24 horas. En este nuevo estudio, se observa una cantidad muy pequeña de 1,1'-bifenilo y la presencia de dos productos secundarios: 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano y trifenilborano (Figura 34) en mayor concentración que el producto deseado (Tabla 21).

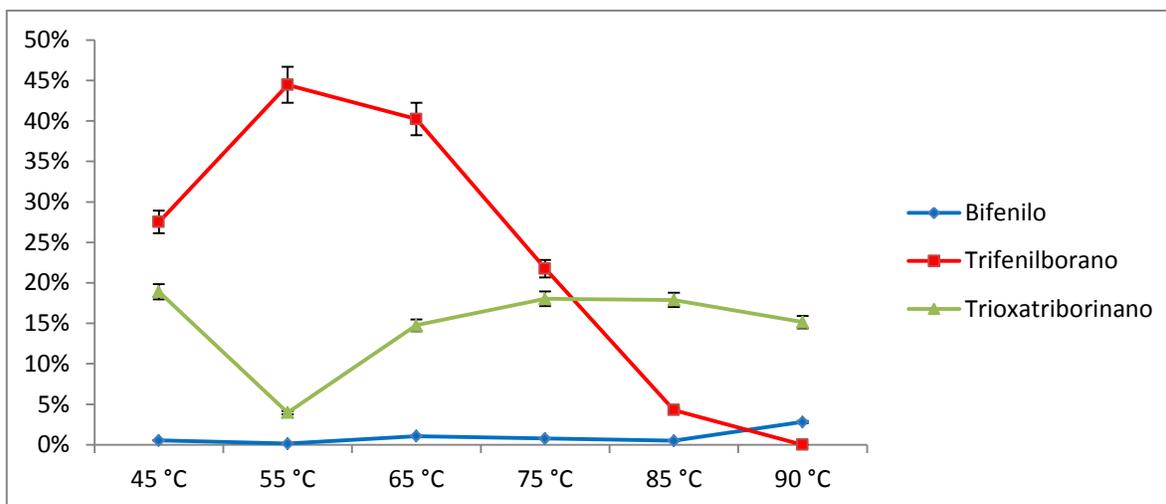


**Figura 34.** Productos secundarios de la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki Miyaura para la obtención de 1,1'-Bifenilo a partir de bromobenceno y ácido fenilborónico.

**Tabla 21.** Resultados de la síntesis de 1,1'-bifenilo, 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano y trifenilborano realizada con  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$ .

Catalizador	% de Conversión		
	1,1'-Bifenilo	Trifenilborano	Trioxatriborinano
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$	0.55	18.91	27.52

Para aumentar la cantidad de 1,1'-bifenilo producido, se cambiaron las condiciones de reacción; manteniendo ahora constante la concentración del catalizador y el tiempo (2 horas. La diferencia con los resultados obtenidos con 24 horas de reacción son muy similares) y, variando la temperatura de reacción; aumentando la temperatura, en intervalos de 10°C hasta llegar a 90°C. Los resultados obtenidos, se muestran en las gráficas 1 y 3.

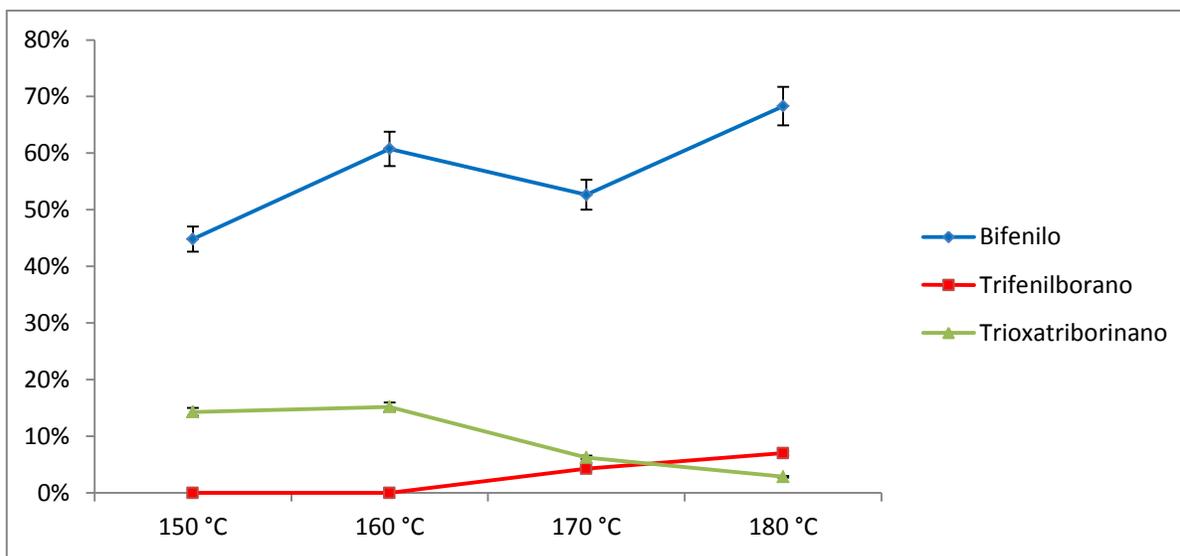


**Gráfica 1.** Representación gráfica del porcentaje de conversión para el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$  a distintas temperaturas en DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ .

Como se observa en la gráfica 1, los productos mayoritarios a  $65^\circ\text{C}$  son los subproductos de la reacción; 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano y trifetilborano; sin embargo el producto deseado, solo se obtiene hasta  $90^\circ\text{C}$  en un 2.81%. Por lo anterior, se decidió cambiar nuevamente, las condiciones de reacción; manteniendo constante el tiempo en 2 horas y la concentración del catalizador en 1% mol y, aumentando la temperatura hasta  $150^\circ\text{C}$ , sustituyendo el  $\text{H}_2\text{O}$  por DMF. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 22 y, en las gráficas 2 y 3.

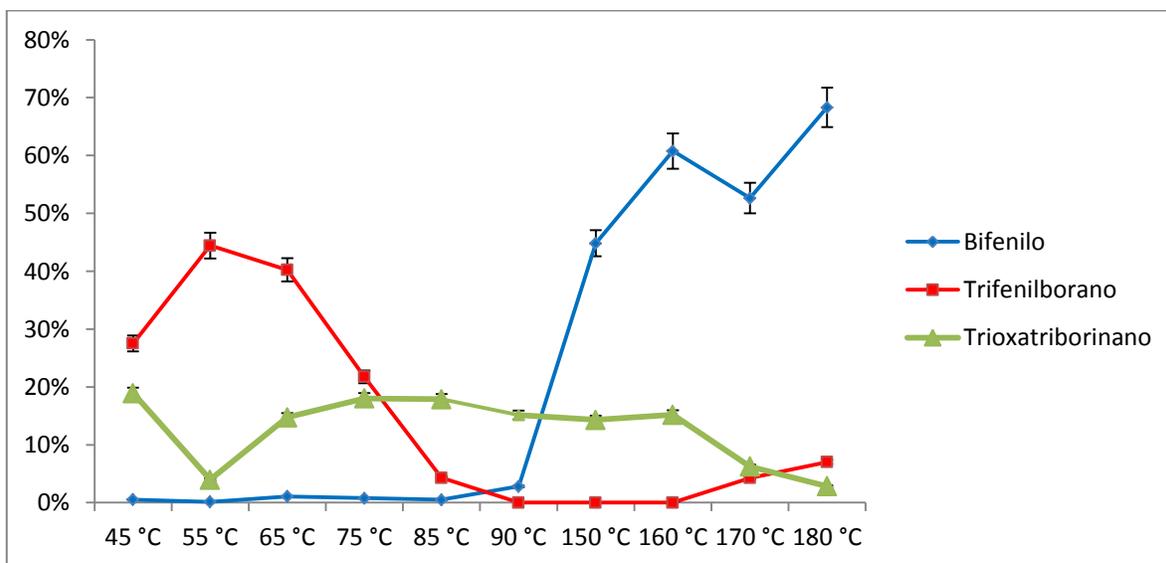
**Tabla 22.** Resultados de la síntesis de 1,1'-bifenilo con  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$ .

Catalizador	% de Conversión		
	1,1'-Bifenilo	Trifenilborano	2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$	44.83	0.00	14.31



**Gráfica 2.** Representación gráfica del porcentaje de conversión para el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$  a distintas temperaturas en DMF.

Al encontrar mayor producción de 1,1'-bifenilo a altas temperaturas se decidió aumentar aún más la temperatura en intervalos de  $10^\circ\text{C}$ , hasta llegar a  $180^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas 2 y 3.



**Gráfica 3.** Representación gráfica del porcentaje de conversión para el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)]$  a distintas temperaturas en DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  y DMF.

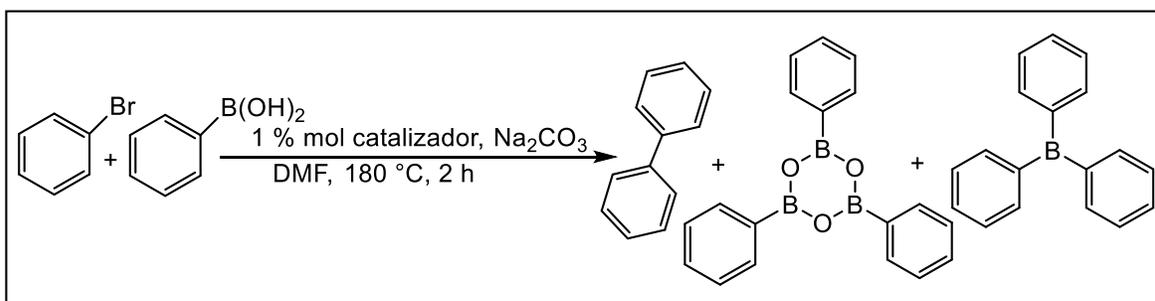


Como se observa en la gráfica 2, la producción de 1,1'-bifenilo aumenta a 180°C en 68.31%, y disminuyen los subproductos de la reacción; trifenilborano (7.02%) y 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano (2.85%).

Después de esta serie de experimentos, se fijaron las condiciones de reacción (aún suaves) en 2 horas, 1% mol de catalizador y 180°C como las que generan la mayor concentración de 1,1'-bifenilo y menor concentración de los subproductos, 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano y trifenilborano.

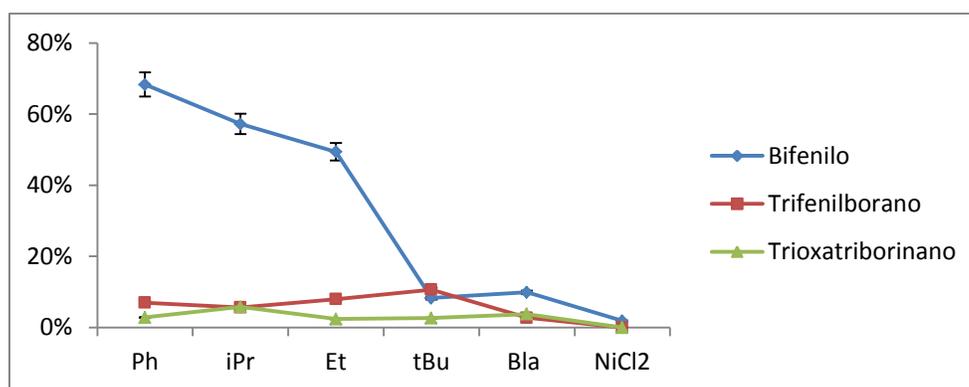
Con estas condiciones de reacción se realizaron los estudios de reactividad de todos los compuestos organometálicos obtenidos, de fórmula general  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPR}_2)_2)]$ ,  $\text{R}=\text{iPr}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Et}$  y  $^t\text{Bu}$  y un blanco de reacción en el que no se adicionó ningún catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 23 y en la gráfica 4.

**Tabla 23.** Resultados de la síntesis de 1,1'-bifenilo realizada con diferentes catalizadores.



$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPR}_2)_2)]$	% de conversión		
(Sustituyente R)	1,1'-Bifenilo	2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano	Trifenilborano
iPr	57.21 ±0.052	5.81 ±0.034	5.65 ±0.027
<b>Ph</b>	<b>68.31 ±0.078</b>	<b>2.85 ±0.006</b>	<b>7.02 ±0.008</b>
Et	49.40 ±0.032	2.41 ±0.007	8.01 ±0.012
$^t\text{Bu}$	8.31 ±0.034	2.66 ±0.010	10.67 ±0.026
Sin catalizador	9.89 ±0.020	3.78 ±0.011	2.76 ±0.004
$\text{NiCl}_2$	1.84 ±0.004	0.00 ±0.000	0.00 ±0.000

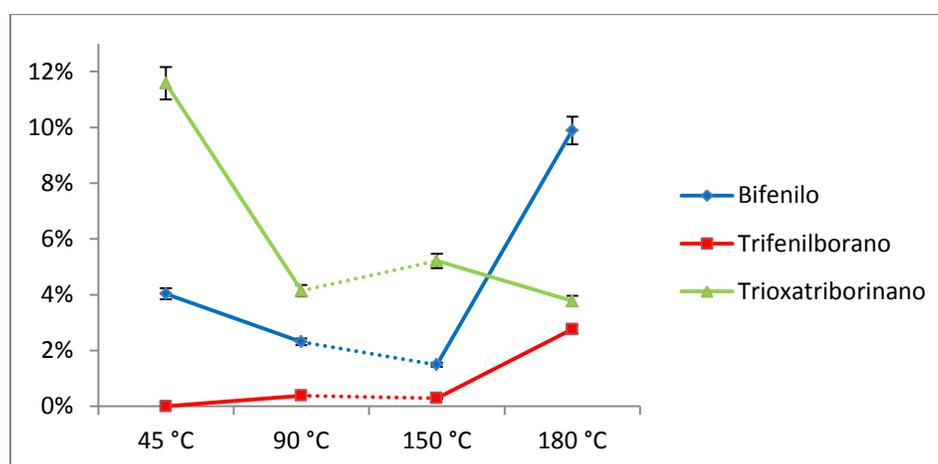
El compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{OPPh}_2)_2)]$  es el que genera mayor cantidad de 1,1'-bifenilo.



**Gráfica 4.** Representación gráfica del porcentaje de conversión para cada catalizador y sin catalizador en DMF.

Se observa en la gráfica 4, un rendimiento de 68.31% para el compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2)]$ . El compuesto  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPtBu}_2)_2)]$ , es el catalizador que genera el menor rendimiento de 1,1-Bifenilo con 8.31%, aún menor que la reacción sin catalizador (9.89%).

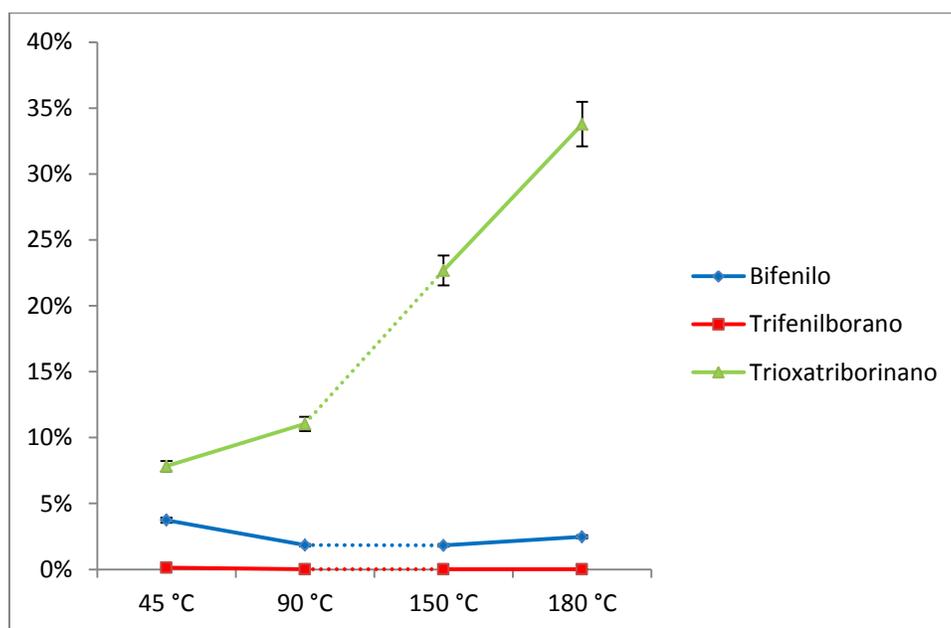
Al observar que aún sin catalizador se obtiene bifenilo, se optó por realizar los experimentos sin compuestos organometálicos a las mismas condiciones que con catalizador (intervalo de temperatura de 45 y 90°C con DMF/H<sub>2</sub>O y, 150 y 180°C con DMF), los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 5.



**Gráfica 5.** Representación gráfica del porcentaje de conversión sin catalizador a distintas temperaturas en DMF/H<sub>2</sub>O y DMF. La línea punteada representa que a 45 y 90°C se utilizó DMF/H<sub>2</sub>O(1:1 v:v) y para 150°C y 180°C se utilizó solamente DMF como disolvente.

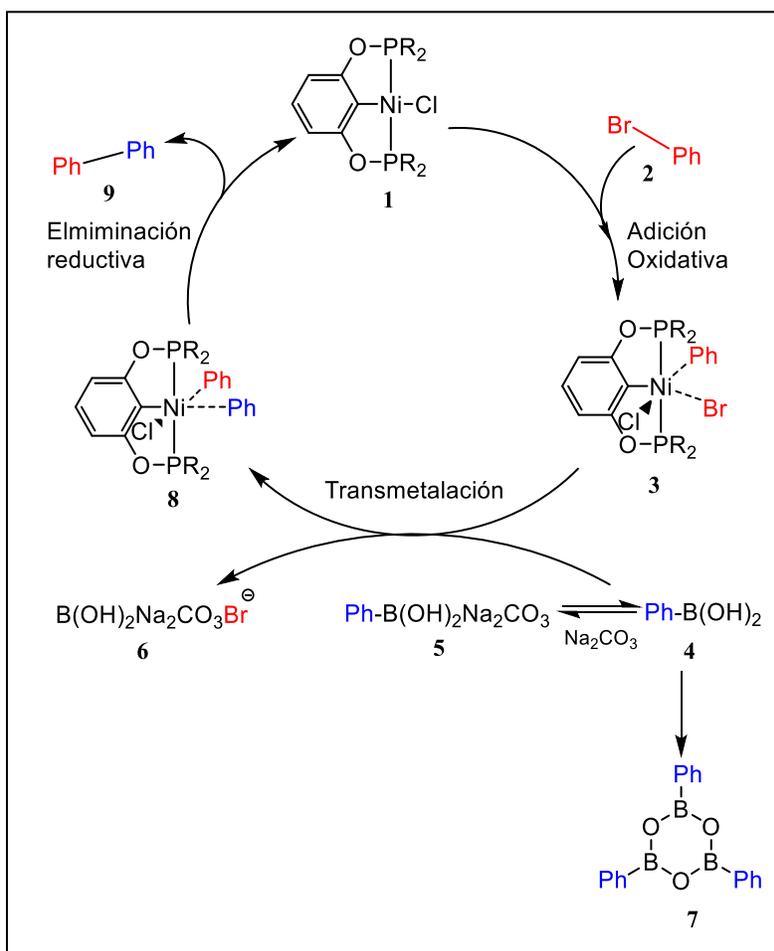


Como se observa en la gráfica 5, los productos minoritarios a 180°C son los subproductos de la reacción; trifenilborano (2.76%) y trioxatriborinano (3.78%) y el producto deseado aparece en un 9.89%. Por lo anterior, se decidió quitar la base, pero manteniendo las condiciones de reacción (intervalo de 45 y 90°C con DMF/H<sub>2</sub>O y, 150 y 180 °C con DMF), los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 6.



**Gráfica 6.** Representación gráfica del porcentaje de conversión sin catalizador y sin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a distintas temperaturas en DMF/H<sub>2</sub>O y DMF. La línea punteada representa que a 45 y 90°C se utilizó DMF/H<sub>2</sub>O (1:1 v:v) y para 150°C y 180°C se utilizó solamente DMF como disolvente.

Como se observa en la gráfica 6, los productos minoritarios a 180°C son trifenilborano (0.0%) y bifenilo (2.47%); y el trioxaborinano aparece en un 33.78%. Por lo anterior, se puede concluir que esta reacción sin base y sin catalizador favorece la formación de trioxatriborinano.



**Figura 35.** Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de 1,1'-bifenilo, 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano y trifenilborano <sup>[37,52]</sup>.

Los compuestos organometálicos de Ni(II) obtenidos, presentan una buena selectividad hacia la producción de bifenilo, con bajas cantidades de subproductos, que pueden modularse con las condiciones de reacción, particularmente la temperatura, a excepción del compuesto con terbutilfosfina como sustituyente.

Debido a que los subproductos se obtienen en mayor cantidad sin el uso de una base o sin el catalizador, resulta indispensable el uso de ambos para obtener el compuesto deseado, con la menor cantidad de productos secundarios.

<sup>52</sup> Korich, A. and Iovine, P. (2010). Boroxine chemistry and applications: A perspective. *Dalton Trans.*, 39(6), pp.1423-1431.



Con los resultados obtenidos se pudo proponer un mecanismo de reacción tomando como referencia artículos de reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki –Miyaura <sup>[37,52]</sup>.

El primer paso propuesto para el ciclo catalítico es; la adición oxidativa del bromo benceno (**2**) éste reacciona con el catalizador rompiendo el enlace del fenilo y el bromo, pasando de una especie  $d^8$  con geometría cuadrada de Ni(II) a una octaédrica, correspondiente a una especie de Ni(IV)  $d^6$  (**3**). Simultánea pero independientemente del ciclo catalítico; el ácido fenilborónico reacciona con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para activar al ácido fenilborónico (**4**) formando a la especie **5**. Una vez formada la especie **5**, se lleva a cabo la reacción de transmetalación entre el intermediario **3** y el compuesto **5**, dando como resultado al intermediario **8**. Como se puede apreciar en la gráfica 6, la formación de 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano es favorecido sin el catalizador y sin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por lo que se propone que el ácido fenilborónico reacciona simultáneamente entre moléculas iguales produciendo 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano (**7**), de acuerdo con los estudios de Korich A. y Lovine P. <sup>[52]</sup>; estos autores muestran que para la formación del anillo boroxina se elimina agua siguiendo una reacción de deshidratación. Entonces, en el ciclo propuesto se sugiere que la formación de 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano es factible por una reacción de deshidratación, ya que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 180°C. Por otro lado, Tokunaga Y. <sup>[53]</sup>, muestra los parámetros termodinámicos para la obtención de 2,4,6-trifenil-1,3,5,2,4,6-trioxatriborinano  $K=0.32 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\Delta G= 2.82 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta H=-14.3\text{kJ/mol}$  (ocurre de manera espontánea, es estable y es favorecida a altas temperaturas), con estos valores, nuevamente, se apoya la propuesta.

En la reacción de obtención de la especie **9**; cuando el catalizador está con dos grupos fenilo (**8**), se lleva a cabo el acoplamiento C-C, produciendo 1,1'-bifenilo (**9**) y, la consecuente regeneración del catalizador.

La producción de 1,1'-bifenilo, obtenida en el estudio de la reactividad de los diferentes compuestos organometálicos sintetizados en el presente trabajo (Tabla 23), sigue la tendencia del factor electrónico ( $\chi_d$ ). Esto se puede deber a la atracción que los átomos del grupo funcional tienen hacia el átomo de fósforo y por consiguiente al átomo de níquel, haciendo más electroatractivo al átomo de níquel. Al ser más electroatractivo, es capaz de enlazar al fenilo del bromobenceno y del ácido fenilborónico, para la producción de 1,1'-bifenilo. Mientras mayor es el valor de  $\chi_d$ , mayor es el rendimiento de 1,1'-bifenilo obtenido.

<sup>53</sup> Tokunaga, Y., Ueno, H., Shimomura, Y. and Seo, T. (2002). Formation of Boroxine: Its Stability and Thermodynamic Parameters in Solution. *HETEROCYCLES*, 57(5), p.787.



Esta tendencia no se cumple para el caso del isopropilo como grupo funcional de la fosfina ( $PR_2$ ), aparentemente, la suma de las propiedades electrónicas y estéricas, hacen que sea un mejor catalizador para la reacción de obtención de 1,1'-bifenilo. Una posible explicación puede ser que la configuración que adopta el compuesto organometálico, facilite la inserción del fenilo. Por otro lado, el catalizador que tiene etilo como sustituyente, genera una mayor cantidad de trifenilborano (esta reacción necesita del catalizador para llevarse a cabo, Tabla 23), lo que disminuye aún más las posibilidades de producir más 1,1'-bifenilo.



# Capítulo 7

## Conclusiones

- Se sintetizaron cuatro ligantes tipo pinza POCOP y cuatro compuestos organometálicos de Ni(II) empleando dichos ligantes.
- Los compuestos organometálicos obtenidos fueron caracterizados por distintas técnicas espectroscópicas, tales como; punto de fusión, análisis elemental, espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman y resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, las que corroboran las estructuras propuestas.
- Se emplearon fosfinas (ClPR<sub>2</sub>, con R= iPr, Ph, Et, <sup>t</sup>Bu) con grupos funcionales diferentes en la síntesis de cada ligante POCOP, para determinar la influencia de dicha sustitución en la reactividad catalítica de los compuestos de Ni(II) obtenidos.
- De acuerdo con los parámetros electrónicos ( $\chi_d$ ) de las fosfinas, se obtuvo una tendencia del rendimiento de obtención de los compuestos de Ni(II), que muestra que; mientras más grande sea el valor de  $\chi_d$ , mayor es el rendimiento.
- La producción de 1,1'-bifenilo, obtenida en el estudio de la reactividad de los diferentes compuestos organometálicos sintetizados en el presente trabajo, sigue la tendencia del factor electrónico ( $\chi_d$ ). Mientras mayor es el valor de  $\chi_d$ , mayor es el rendimiento de 1,1'-bifenilo obtenido. Esta tendencia no se cumple para el caso del isopropilo como grupo funcional de la fosfina (PR<sub>2</sub>); aparentemente, la suma de las propiedades electrónicas y estéricas, hacen que sea un mejor catalizador para la reacción de obtención de 1,1'-bifenilo; además de que el catalizador que tiene etilo como sustituyente, genera una mayor cantidad de trifenilborano (esta reacción necesita del catalizador para llevarse a cabo), lo que disminuye aún más las posibilidades de producir más 1,1'-bifenilo.



- De acuerdo con los rendimientos obtenidos de 1,1'-bifenilo en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, los compuestos organometálicos de Ni(II) empleados como catalizadores no son mejores que sus equivalentes de Pd(II). Sin embargo, cuando se cambian las condiciones de reacción (aumentando el tiempo de 30 min a 120 min y la temperatura de 45°C a 180°C), sí mejora el rendimiento de la reacción, con buena selectividad dependiente de la temperatura de reacción.