



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Facultad de Química

Estudio del efecto remoto del sustituyente
halógeno en reacciones de acoplamiento C-C
catalizadas por compuestos tipo pinza POCOP
de Ni(II)

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA
RENÉ PALACIOS ÁLVAREZ



Mexico, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Profa.: Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

VOCAL: Prof.: José Manuel Méndez Stivalet

SECRETARIO: Prof.: David Morales Morales

1er. SUPLENTE: Profa.: Margarita Chávez Martínez

2° SUPLENTE: Profa.: Carmela Crisóstomo Lucas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratio 3, departamento de química inorgánica,
Instituto de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

David Morales Morales

SUSTENTANTE:

René Palacios Álvarez

*Muchas son las personas que son o han sido parte de mi vida,
y más aún los momentos buenos o malos que hemos compartido.*

*Esta tesis está dedicada a cada una de ellas,
pues les debo todo lo que soy.*

Gracias

Especialmente a mis papás René y Silvia, y a mis hermanas Hilda y Silvana, quienes hacen que cada momento de mi vida valga la pena.

A mis amigos, por alegrar todos mis días aún estando lejos y por llenarme con los mejores recuerdos que tengo.

A la gran familia Morales del Lab. 3 del Instituto de Química de la UNAM, por todo la ayuda, las risas, la convivencia y por enseñarme mucho más que química; en especial a David Morales por hacerme parte del mejor grupo que pude haber encontrado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo el conocimiento, los maestros, los amigos, las vivencias y las oportunidades que me dió en estos 5 años.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Hipótesis	4
2. Antecedentes	5
2.1. Compuestos tipo pinza	6
2.2. Modulaciones estructurales de los compuestos tipo pinza	8
2.3. Síntesis y evaluación catalítica	9
2.4. Compuestos POCOP	11
2.5. Técnicas de caracterización química.	12
2.5.1. Resonancia Magnética Nuclear.	12
2.5.2. Espectrometría de masas	14
3. Resultados	17
3.1. Síntesis y caracterización de los ligantes	17
3.1.1. Caracterización de (4-F-C ₆ H ₃ -1,3-(OPPh ₂) ₂) (Lig. A)	18
3.1.2. Caracterización de (4-Cl-C ₆ H ₃ -1,3-(OPPh ₂) ₂) (Lig. B)	23
3.1.3. Caracterización de (4-Br-C ₆ H ₃ -1,3-(OPPh ₂) ₂) (Lig. C)	26
3.2. Síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos	29
3.3. Caracterización de (NiCl(3-F-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) (Com. I)	31
3.3.1. Análisis por ¹ H RMN del compuesto I	32
3.3.2. Análisis por ¹⁹ F RMN del compuesto I	32
3.3.3. Análisis por ³¹ P{ ¹ H} RMN del compuesto I	35
3.3.4. Análisis por EM FAB ⁺ del compuesto I	38

3.4. Caracterización de (NiCl(3-Cl-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) (Com. II)	40
3.4.1. Análisis por ¹ H RMN del compuesto II	40
3.4.2. Análisis por ³¹ P{ ¹ H} RMN del compuesto II	42
3.4.3. Análisis por EM FAB ⁺ del compuesto II	44
3.5. Caracterización de (NiCl(3-Br-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) (Com. III)	46
3.5.1. Análisis por ¹ H RMN del compuesto III	46
3.5.2. Análisis por ³¹ P{ ¹ H} RMN del compuesto III	46
3.5.3. Análisis por EM FAB ⁺ del compuesto III	48
3.6. Caracterización de derivados: Compuestos IV a XV	52
3.6.1. Síntesis y propiedades físicas	52
3.6.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H	53
3.6.3. Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	55
3.6.4. Resonancia Magnética Nuclear de ¹⁹ F	58
3.7. Discusión general de resultados de la caracterización	65
4. Análisis por difracción de rayos X	67
4.1. Introducción	67
4.1.1. Parámetros de una red cristalina	69
4.1.2. Proyecciones ORTEP	70
4.1.3. De los ligantes	71
4.2. Análisis por Difracción de Rayos X del compuesto I	72
4.3. Análisis por Difracción de Rayos X del compuesto III	75
4.4. Análisis por difracción de rayos X de derivados	78
4.4.1. Compuesto (NiS(C ₆ F ₄ -4-H)(3-Cl-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) X .	78
4.4.2. Compuesto (NiS(C ₆ H ₃ -2,4-F ₂)(3-Br-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂))	
XIII	81
4.4.3. Compuesto (NiS(C ₆ F ₄ -4-H)(3-Br-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) XIV .	84
4.4.4. Discusión general de los resultados de la cristalografía	84
5. Conclusiones	87
6. Procedimiento Experimental	89
6.1. Reactivos e instrumentación	89
6.2. Síntesis general de los ligantes	90

Índice general	VI
6.3. Síntesis general de los complejos I a III.	91
6.4. Síntesis general de derivados: compuestos IV a XV	91
A. Compilación de espectros de masas	92
B. Compilación de espectros de RMN	100

Índice de figuras

2.1. Arreglo general de los compuestos tipo pinza	7
2.2. Versatilidad de compuestos pinza de base aromática . . .	9
2.3. Reacción general de tipo Suzuki-Miyaura	10
2.4. Reacción general de tipo Mizoroki-Heck	10
2.5. Reacción general de tipo Negishi	10
2.6. Reacción general de tipo Stille	11
3.1. Síntesis general de los ligantes	18
3.2. Espectro de 1H a 300MHz RMN del compuesto A; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	19
3.3. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN a 122 MHz del compuesto A; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	21
3.4. Espectro de ^{19}F RMN a 282 MHz del compuesto A; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	22
3.5. Espectro de 1H RMN a 300 MHz del compuesto B; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	24
3.6. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN a 122 MHz del compuesto B; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	25
3.7. Espectro de 1H RMN a 300 MHz del compuesto C; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	27
3.8. Espectro de ^{31}P RMN del compuesto C; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	28
3.9. Síntesis del compuesto ($NiCl(3-F-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2)$)	32
3.10. Espectro de 1H RMN a 300 MHz del compuesto I; disuelto en $CDCl_3$ a 25°C.	33

3.11. Espectro de ^{19}F RMN a 282MHz del compuesto I; disuelto en CDCl_3 a 25°C	34
3.12. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 122MHz del compuesto I; disuelto en CDCl_3 a 25°C	37
3.13. Espectro de masas en modalidad FAB^+ del compuesto I	39
3.14. Síntesis del compuesto $(\text{NiCl}(\text{3-Cl-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))(\text{II})$	40
3.15. Espectro de ^1H RMN a 300MHz del compuesto II; disuelto en CDCl_3 a 25°C	41
3.16. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 122MHz del compuesto II; disuelto en CDCl_3 a 25°C	43
3.17. Espectro de masas en modalidad FAB^+ del compuesto II	45
3.18. Síntesis del compuesto $(\text{NiCl}(\text{3-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))(\text{III})$	46
3.19. Espectro de ^1H RMN a 300 MHz del compuesto III; disuelto en CDCl_3 a 25°C	47
3.20. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto III; disuelto en CDCl_3 a 25°C	49
3.21. Espectro de masas en modalidad FAB^+ del compuesto III	51
3.22. Síntesis general de derivados con bencentiolatos fluorados	52
3.23. Espectro de RMN^1H a 300 MHz del compuesto VIII; disuelto en CDCl_3 a 25°C	54
3.24. Espectro de $\text{RMN}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 122MHz del compuesto IX; disuelto en CDCl_3 a 25°C	56
3.25. Espectro de $\text{RMN}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 122MHz del compuesto VI; disuelto en CDCl_3 a 25°C	57
3.26. Espectro de RMN^{19}F a 282 MHz del compuesto IX; disuelto en CDCl_3 a 25°C	59
3.27. Espectro de RMN^{19}F a 282MHz del compuesto VI; disuelto en CDCl_3 a 25°C	60
3.28. Espectro de RMN^{19}F a 282 MHz del compuesto X; disuelto en CDCl_3 a 25°C	62
3.29. Equilibrio conformacional del compuesto XV.	63
3.30. Espectro de RMN^{19}F a 282 MHz del compuesto XV; disuelto en CDCl_3 a 25°C	64

4.1. Parámetros de una celda unitaria	70
4.2. Representación ORTEP del compuesto I (NiCl(3-F-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) con elipsoides con 35 % de probabilidad.	73
4.3. Empaquetamiento cristalino del compuesto I	74
4.4. Representación ORTEP del compuesto III (NiCl(3-Br-C ₆ H ₂ -2,6-(OPPh ₂) ₂)) con elipsoides con 35 % de probabilidad.	76
4.5. Red cristalina del compuesto III	77
4.6. Estructura cristalina del compuesto X	80
4.7. Estructura cristalina del compuesto XIII	82
4.8. Estructura cristalina del compuesto XIII	83
4.9. Estructura cristalina del compuesto XIV	85
A.1. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto I	93
A.2. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto II	93
A.3. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto III	94
A.4. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto IV	94
A.5. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto V	95
A.6. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto VI	95
A.7. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto VII	96
A.8. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto VIII	96
A.9. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto X	97
A.10. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto XI	97
A.11. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto XII	98
A.12. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto XIII	98
A.13. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto XIV	99
A.14. Espectro de masas (<i>FAB</i> ⁺) del compuesto XV	99
B.1. Espectro de ¹ H <i>RMN</i> del compuesto I	101
B.2. Espectro de ³¹ P{ ¹ H} <i>RMN</i> del compuesto I	101
B.3. Espectro de ¹⁹ F <i>RMN</i> del compuesto I	102
B.4. Espectro de ¹ H <i>RMN</i> del compuesto II	102
B.5. Espectro de ³¹ P{ ¹ H} <i>RMN</i> del compuesto II	103
B.6. Espectro de ¹ H <i>RMN</i> del compuesto III	103
B.7. Espectro de ³¹ P{ ¹ H} <i>RMN</i> del compuesto III	104

B.8. Espectro de 1H RMN del compuesto IV	104
B.9. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto IV	105
B.10. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto IV	105
B.11. Espectro de 1H RMN del compuesto V	106
B.12. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto V	106
B.13. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto V	107
B.14. Espectro de 1H RMN del compuesto VI	107
B.15. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto VI	108
B.16. Espectro de 1H RMN del compuesto VII	108
B.17. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto VII	109
B.18. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto VII	109
B.19. Espectro de 1H RMN del compuesto IX	110
B.20. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto IX	110
B.21. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto IX	111
B.22. Espectro de 1H RMN del compuesto X	111
B.23. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto X	112
B.24. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto X	112
B.25. Espectro de 1H RMN del compuesto XII	113
B.26. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto XII	113
B.27. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XII	114
B.28. Espectro de 1H RMN del compuesto XIII	114
B.29. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XIII	115
B.30. Espectro de 1H RMN del compuesto XIV	115
B.31. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto XIV	116
B.32. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XIV	116
B.33. Espectro de 1H RMN del compuesto XV	117
B.34. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto XV	117
B.35. Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XV	118

Capítulo 1

Introducción

Actualmente los parámetros de exigencia en la investigación y la industria química han hecho esencial la síntesis de moléculas versátiles, específicas y útiles, haciendo cada vez mayores los requerimientos de calidad y eficiencia (1). El desarrollo en sistemas catalíticos complejos ha permitido que tales características puedan alcanzarse por medio de la optimización de las propiedades de los precursores catalíticos, dirigiendo procesos químicos enteros por medio de una modulación fina de los efectos estéricos y electrónicos en el catalizador.

Los complejos tipo pinza son compuestos organometálicos o de coordinación, los cuales se caracterizan por presentar esa distribución de ligandos multidentados, los cuales se enlazan de forma tridentada alrededor del centro metálico, confiriendo gran estabilidad a los complejos que forman, generalmente dando altas eficiencias al usarse en catálisis homogénea y una gran versatilidad a través de lo cual es posible modificar fácilmente propiedades electrónicas y estéricas de los compuestos.

Por lo anterior los complejos tipo pinza han llegado a ser considerados como una opción bastante útil para su empleo como catalizadores en síntesis orgánica, pues tienen una amplia variedad de propiedades

que que no pueden ser fácilmente encontradas o controladas en otro tipo de compuestos. El interés por estos complejos se refleja en los crecientes índices de publicación de artículos y patentes relacionados al tema de la última década y también en el incremento del número de citas de trabajos relacionados con este tipo de compuestos (2).

Refiriéndonos específicamente a complejos y ligantes de tipo fosfinito, estos son compuestos con fórmula general $[P(OR)R_2]$ los cuales han sido recientemente utilizados para la creación de moléculas tipo pinza y que son de relevancia en esta línea de investigación pues sus compuestos son capaces de catalizar reacciones en una gran variedad de ambientes químicos soportando incluso condiciones extremas de basicidad y evitando la contaminación catalítica en medios azufrados. Las investigaciones actuales, a raíz del desarrollo de la química verde, se enfocan entre otros aspectos a obtener compuestos capaces de mejorar la catálisis tanto en disolución acuosa como en estado sólido, lo cual se ha podido lograr antes con complejos de estructuras similares de tipo fosforoamidito (3). Esto hace que los compuestos tipo pinza con ligantes fosfinitos puedan ser considerados aptos para obtener resultados favorables.

En un principio, las líneas de investigación sobre estos complejos se centraron en la síntesis de compuestos a base de Pd y Pt (4, 5), sin embargo sus muy elevados costos impiden muchas veces que los productos puedan ser considerados como una alternativa accesible en procesos a gran escala. La creciente demanda de productos químicos obtenidos a partir de reacciones catalíticas y el auge en las políticas ambientales ha hecho que sean necesarias sustancias de bajo costo y con alta eficiencia para reducir la cantidad de desechos y contaminantes. Lo anterior hace que compuestos de Ni puedan ser considerados como una verdadera opción ya que muchas veces muestran comportamientos químicos y rendimientos similares a los de sus análogos de paladio o platino, y a un costo que puede ser varios órdenes de veces menor(6).

Por otro lado, el utilizar ligantes con esqueletos aromáticos sustituidos es una forma común de sintetizar pinzas no simétricas, con base en el efecto remoto de los sustituyentes en el anillo, como se ha demostrado en estudios anteriores (5). En adición, el utilizar moléculas sustituidas con F, Cl y Br significa la creación de catalizadores que al mismo tiempo que se puede evaluar su actividad, pueden servir como bases funcionalizables para crear otros catalizadores aún más complejos y específicos al usarlos como precursores en reacciones catalíticas de acoplamiento del tipo Mizoroki-Heck o Suzuki-Miyaura.

En un futuro esto podría permitir la creación de moléculas con gran actividad catalítica pero con grupos sustituyentes que hagan a estos compuestos más tolerables fisiológicamente, permitiéndoles poder ser usados con fines farmacológicos.

Es por ello que este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de los complejos tipo pinza con ligantes fosfinitos derivados de resorcinolos halogenosustituídos, siendo que existe una gama de propiedades que pueden ser explotadas para la síntesis de moléculas útiles y específicas a partir de éstos con cierta facilidad.

1.1. Objetivos

- Sintetizar y caracterizar ligantes tipo fosfinito POCOP por medio de la reacción entre resorcinolos 4-flúor, 4-cloro y 4-bromo y difenilclorofosfina.
- Sintetizar los compuestos organometálicos de Ni(II) derivados de ligantes fosfinito POCOP obtenidos, y caracterizarlos por medio de técnicas espectroscópicas como espectrometría de Masas (EM) en su modalidad FAB⁺, Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H,

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F , y cuando sea posible por técnicas de difracción de rayos X de monocristal.

- Sintetizar 3 series de compuestos derivados de los complejos ($\text{NiCl}(\text{3-X-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$) (X= F, Cl Br) con sustituyentes bencenolatos fluorados.
- Caracterizar los compuestos derivados de ($\text{NiCl}(\text{3-X-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$) (X= F, Cl Br) con sustituyentes bencenolatos por medio de técnicas espectroscópicas como EM FAB⁺, RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F , y cuando sea posible por técnicas de difracción de rayos X de monocristal.

1.2. Hipótesis

Será posible sintetizar los compuestos ($\text{NiCl}(\text{3-X-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$) (X= F, Cl, Br) así como sus derivados con bencenolatos fluorados.

Estas especies tendrán un buen desempeño como catalizadores en fase homogénea en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

Además, se obtendrá suficiente información tanto de los compuestos como de sus derivados para establecer la influencia de los sustituyentes halógeno en sus propiedades espectroscópicas, en el arreglo cristalino y en su actividad catalítica.

Capítulo 2

Antecedentes

El níquel es el elemento químico con número atómico 28. Presenta 5 isótopos estables en la naturaleza, de los cuales, el ^{58}Ni es el más abundante con un 68.077%. Generalmente se haya en minerales con un alto contenido de cobre, de ahí que desde tiempos antiguos haya sido utilizado en procesos de fundición y acuñación de monedas así como para la fabricación de aleaciones resistentes.

En la actualidad más del 75% del níquel extraído se utiliza para la fabricación de acero inoxidable austenítico y superaleaciones para electrónicos. El resto se usa para otras aleaciones, baterías, catálisis y acuñación de monedas.

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 sorción y desorción de hidrógeno y oxígeno a superficies de níquel (7). En los años 20 el níquel comenzó a usarse en una aleación de Ni-Al, conocida como níquel Raney, como catalizador alternativo para reacciones industriales de hidrogenación de algunos aceites vegetales (8), 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 óxido 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.

2.1. Compuestos tipo pinza

Los compuestos tipo pinza fueron estudiados por primera vez en 1976 por Moulton y Shaw (9) quienes los nombraron así por el arreglo que adopta el ligante alrededor del metal. Con estudios posteriores 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.

En la actualidad estas características han sido aprovechadas en procesos que abarcan la síntesis de hidrocarburos a partir de fuentes renovables (10), la síntesis de nuevas moléculas con posible actividad farmacológica (11), el desarrollo de sensores de gases como SO_2 con base en estudios de la ingeniería cristalográfica (12), la fabricación de sistemas auto ensamblables para la ciencia de los materiales (13, 14), entre muchos otros.

La estructura de los compuestos pinza tiene una distribución general como la mostrada en la fig. 2.1(a), en donde E y E' representan grupos

electrodonadores, Y representa un grupo donador aniónico o neutro el cual puede o no estar presente en la molécula dependiendo del arreglo espacial y de los átomos intermedios entre los grupos E y E'; por su parte M representa el centro metálico y X refiere más a un espacio disponible que puede ser ocupado por otro ligante o por un anión que neutralice la carga del metal.

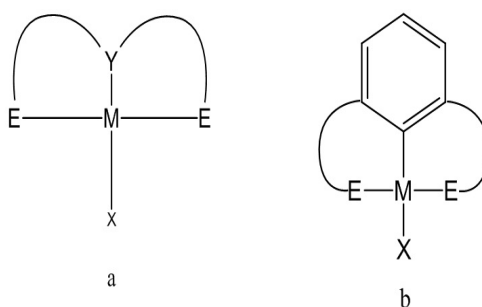


Figura 2.1: Arreglo general de los compuestos tipo pinza

El subgrupo de complejos pinza más estudiado comprende a las moléculas simétricas de tipo ECE 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, formando así dos metalaciclos de 5 o más miembros (fig. 2.1(b)).

Los grupos donadores pueden ser muy variados aunque los más comunes son de tipo NCN, PCP o SCS (14). Estos ligantes tridentados donadores de 6 electrones fuerzan al anillo a adquirir una conformación aproximadamente coplanar con el plano de coordinación basal de los complejos.

2.2. Modulaciones estructurales de los compuestos tipo pinza

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.

Cabe destacar que aún cuando los compuestos derivados del mismo ligante pero diferente centro metálico poseen características estructurales similares, el comportamiento químico que exhiben puede variar drásticamente al cambiar dicho metal, así como con pequeñas alteraciones en la estructura del ligante (fig. 2.2)(2). Por esta razón, investigaciones que antes estaban enfocadas principalmente a los complejos de Pd(II), en los últimos años se han tornado a analizar las distintas propiedades de los compuestos con otros metales.

En cuanto a la versatilidad de los compuestos por la modulación de los efectos estéricos del ligante, dada por los grupos X_a y X_b , podemos destacar investigaciones con complejos de Ir, Rh y Ru ya que estos metales pueden estabilizar configuraciones que permiten el intercambio de ligantes (15) facilitando la síntesis de moléculas mucho más complejas, además de presentar mejores rendimientos en reacciones de hidrogenación y dehidrogenación catalíticas las cuales necesitan cierta demanda estérica del centro metálico.

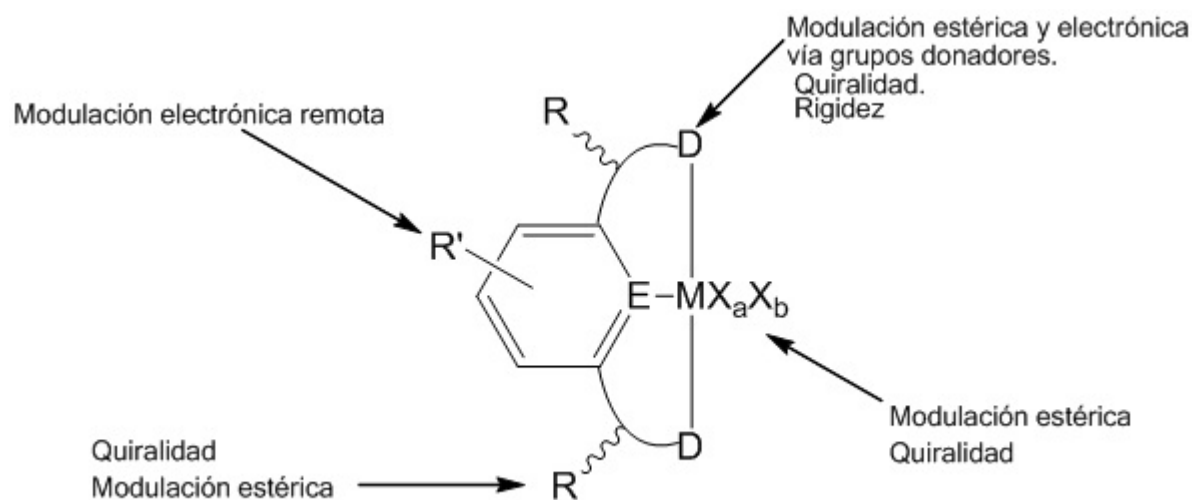


Figura 2.2: Versatilidad de compuestos pinza de base aromática

2.3. Síntesis y evaluación catalítica

Existen varias rutas de obtención de los complejos tipo pinza (2, 16), entre las más comunes están las síntesis por adición oxidativa, la transmetalación y la metalación directa. En la mayoría de los casos los reactivos necesarios para su síntesis son de bajo costo y de fácil obtención, razón por la cual este tipo de compuestos resultan aún de mayor interés.

La actividad catalítica tanto de complejos pinza como de muchos catalizadores es evaluada muchas veces basándose en rendimientos de reacciones de acoplamiento cruzado C-C y C-S. En el año 2010, Richard F. Heck (E. U. A.), Ei-ichi Negishi (Japón), y Akira Suzuki (Japón), fueron galardonados con el premio Nobel de Química por el desarrollo de la catálisis para la formación por medio del paladio de uniones C-C de gran importancia en la síntesis orgánica y una herramienta indispensable para la química actual.

La reacción conocida como Suzuki-Miyaura (fig. 2.3), se basa en la reacción de un ácido vinil o aril borónico con un halogenuro de ari-

lo o vinilo catalizada por un complejo de paladio (0). 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.

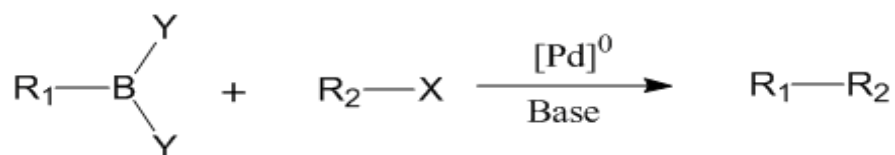


Figura 2.3: Reacción general de tipo Suzuki-Miyaura

Por su parte la conocida como reacción de Heck o Mizoroki-Heck (fig. 2.4) es una reacción en medio alcalino entre un halogenuro insaturado y un alqueno, catalizada también originalmente por un complejo de paladio (0).



Figura 2.4: Reacción general de tipo Mizoroki-Heck

El acoplamiento de tipo Negishi (fig. 2.5) es una reacción entre un compuesto organo-zinc y un halogenuro de alquilo o arilo en presencia de un catalizador de Paladio o Níquel.

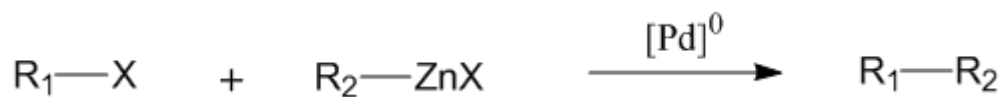


Figura 2.5: Reacción general de tipo Negishi

Otra reacción de acoplamiento ampliamente usada en síntesis orgánica es la reacción de Stille (fig. 2.6) la cual se basa en la reacción de un compuesto organo-estaño con un halogenuro de arilo o alquilo

también en presencia de un catalizador de paladio

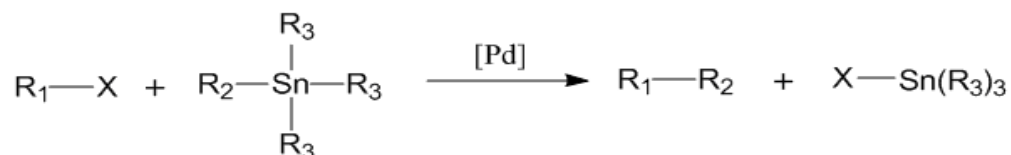


Figura 2.6: Reacción general de tipo Stille

Existen muchas otras reacciones catalizadas muy utilizadas en química orgánica como la alquilación alílica, la α -arilación de cetonas y la alilación de electrófilos, entre otras. Aunque en un principio este tipo de reacciones se llevaron a cabo únicamente con catalizadores de Pd, en la actualidad hay un incontable número de compuestos usados para este fin entre ellos los complejos tipo pinza con varios metales de transición, aunque aún enfocándonos sólo en ellos, sería imposible hacer un estudio que englobara la amplia variedad de ligantes de estos compuestos, ya que sus estructuras van desde derivados simples de ferroceno (17), hasta péptidos sintéticos de alto peso molecular que alojan al centro metálico(18).

2.4. Compuestos 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 campo de aplicación de los fosfinitos en la actualidad es cada día más extenso (19), debido a su cualidad más notable que es su gran estabilidad térmica, la cual los vuelve muy resistentes a la hidrólisis y capaces de catalizar mejor las reacciones en medios alcalinos, incluso cuando se usan bases muy fuertes como n-butillitio. También son una muy buena alternativa para catalizar acoplamiento 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.

Entre las aplicaciones patentadas ya publicadas están la metátesis de alcanos (20) y la producción de nitrilos (21), entre otros, ambos procesos catalizados por fosfinitos con centros de paladio o níquel.

2.5. Técnicas de caracterización química.

2.5.1. Resonancia Magnética Nuclear.

La espectroscopía de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones, como sucede por ejemplo en los núcleos de 1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P .

Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia poblacional no es grande, sí es suficiente para establecer las bases de la espectroscopía de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín; así, cuando una muestra es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

Hasta ahora se ha descrito el concepto de resonancia de un núcleo aislado dentro de un campo magnético, pero en realidad los núcleos, como pueden ser los protones o los carbonos que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos. Los electrones se mueven generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo.

En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más

débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este apantallamiento es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo (H_{ef}) que siente un átomo dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor.

Si por ejemplo, todos los protones de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético. Sin embargo, los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran diferentemente protegidos o apantallados.

En un espectro de RMN los más apantallados absorben a campo más alto y los menos apantallados absorben a campo más bajo. Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada núcleo son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

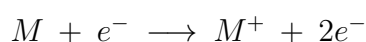
Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades ppm) (22).

2.5.2. Espectrometría de masas

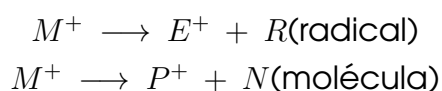
La espectrometría de masas (EM) es una técnica de análisis basada en la separación de acuerdo a sus razones masa/carga (m/Z) de las especies cargadas formadas a partir de la ionización de una muestra. Se

trata de una técnica extremadamente sensible y de gran versatilidad la cual suministra información muy valiosa sobre los compuestos químicos: la masa molecular, la fórmula empírica global y, a partir del patrón de fragmentaciones, la estructura molecular, así como la composición isotópica en sustancias naturales o marcadas. Debe reiterarse la elevada sensibilidad de la EM (en condiciones muy especiales pueden detectarse señales correspondientes a sólo 10 iones) por lo que es la preferida para la determinación de trazas en química ambiental y en los controles antidopaje.

Los fundamentos de la espectrometría de masas pueden ejemplificarse mediante la técnica de ionización electrónica. Electrones acelerados a través de un campo eléctrico adquieren energía cinética considerable y pueden interactuar con moléculas (M) para originar especies cargadas:



En este caso M^{+} es un catión-radical molecular. Normalmente M^{+} se forma en un estado excitado y puede sufrir fragmentación, que puede ser de diferentes formas:



Los iones E^{+} y P^{+} a su vez pueden fragmentarse y así sucesivamente. La forma de fragmentación dependerá en cada caso de la estructura molecular. La mayoría de los iones producidos tiene una carga correspondiente a la pérdida de un solo electrón ($e = 1,610^{-19}C$), aunque también se pueden obtener iones multicargados. La carga total de los iones se representa usualmente por q ($q=ze$), donde e es la carga del electrón y z el número de cargas sobre el ión. Todos los iones producidos son separados en un espectrómetro de masas de acuerdo con su

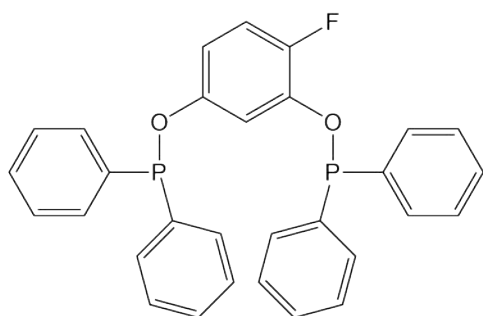
razón masa/carga. La masa se expresa en unidades de masa atómica (u) o Dalton de manera que la razón m/Z se expresa en Thompson ($Th = Da/z$). Los iones así separados son detectados como corrientes iónicas cuyas intensidades son proporcionales a sus abundancias respectivas. Procesando esta información se obtiene un espectro de masas(23).

Capítulo 3

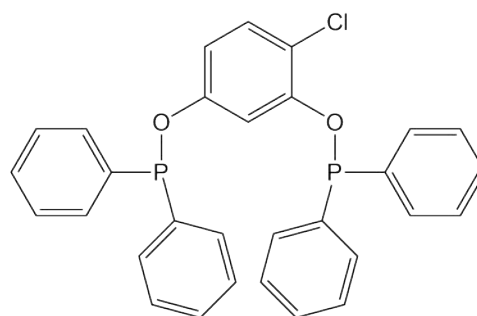
Resultados

3.1. Síntesis y caracterización de los ligantes

Se sintetizaron 3 ligantes utilizando como materias primas los correspondientes resorcinolos halogenados y difenil clorofosfina. El procedimiento detallado de síntesis se muestra en el capítulo 6. Tales ligantes únicamente se caracterizaron por $^1H RMN$ y $^{31}P RMN$, además de $^{19}F RMN$ en el caso del compuesto **A**, pues su manejo resulta complicado por ser sensibles al oxígeno.



Lig. A: (2-F-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)



Lig. B: (2-Cl-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)

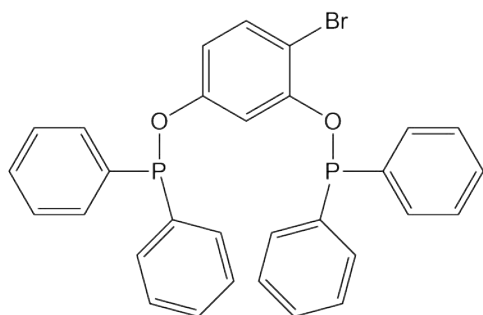


Fig. C: (2-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)

Los tres ligandos se obtuvieron como aceites de color beige, muy sensibles al contacto con el aire e hidrólisis. La figura 3.1 muestra el procedimiento general de síntesis para los ligandos.

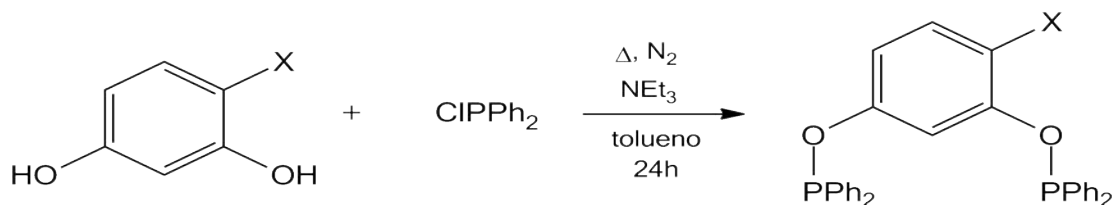
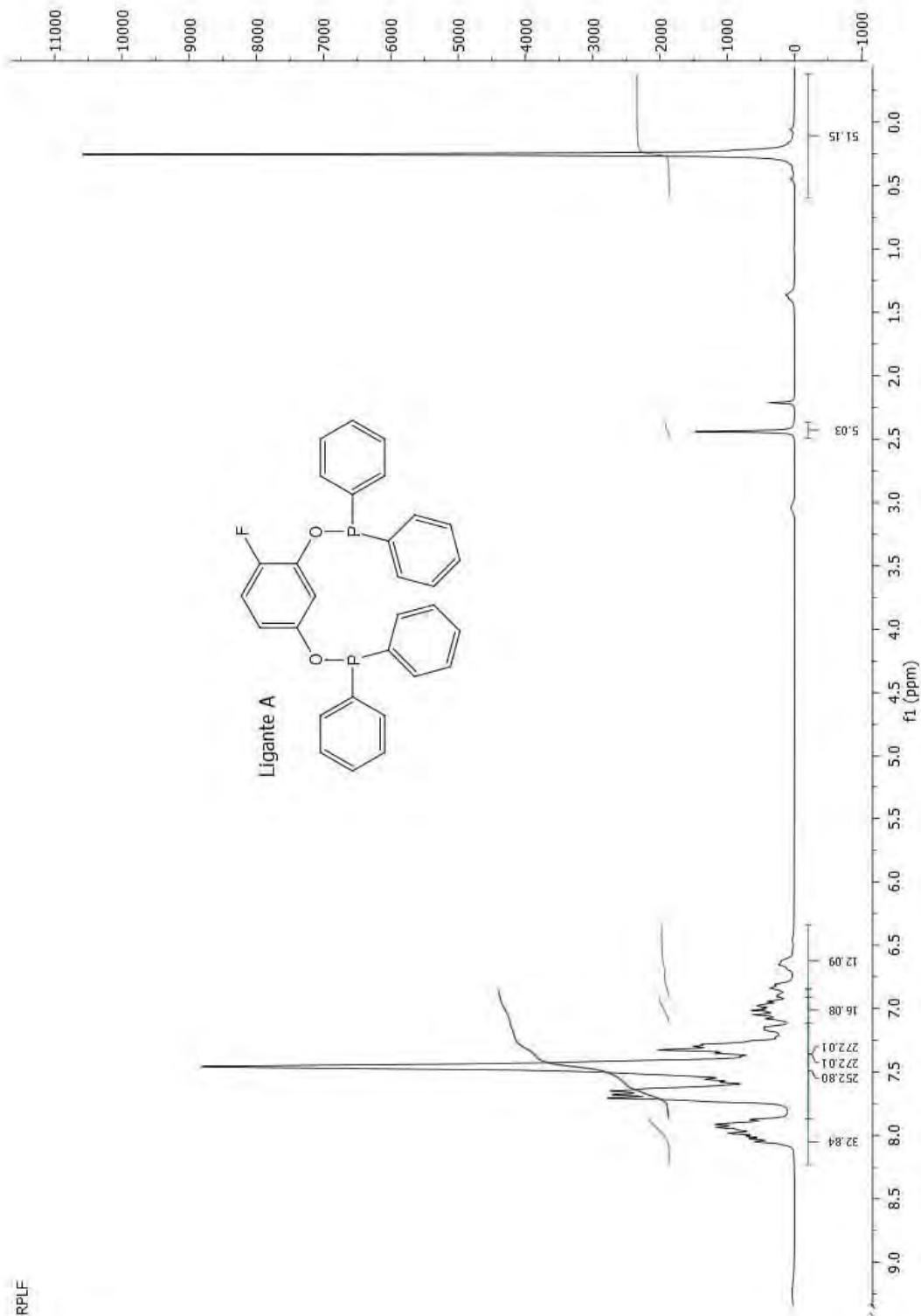


Figura 3.1: Síntesis general de los ligandos

3.1.1. Caracterización de (4-F-C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂) (Lig.A)

En la figura 3.2 se muestra el espectro de *RMN*¹*H* del compuesto **A** el cual provee poca información relevante pues el compuesto sólo posee hidrógenos de los anillos aromáticos, cuyas señales aparecen de δ 6,7 a 8,2 ppm; así mismo para el tolueno utilizado como disolvente durante la síntesis, se observa un conjunto de picos en la misma zona de aromáticos en el espectro y una señal simple a δ 2,4 ppm.



El espectro de RMN $^{31}P\{^1H\}$ obtenido para el compuesto **A** (fig.3.3) muestra 3 señales dobles en la misma zona de δ 117,0 a 120,0 ppm del espectro, siendo la hallada a δ 119,0 ppm el que tiene mayor intensidad y el asignado al ligante. Las otras señales debido a su pobre intensidad se consideran como productos de degradación por exposición al ambiente. El hecho de que la señal se observe como dos picos nos indica que ambos núcleos de fósforo en la molécula son magnéticamente diferenciables debido a la presencia del flúor sustituyente.

Por último, en el espectro de RMN ^{19}F , mostrado en la figura 3.4 observamos dos señales, una simple y una doble a δ 137,9 y a δ 139,1 ppm respectivamente. Con la integración de las señales podemos ver que la señal simple tiene una menor intensidad y cuando se llevó a cabo nuevamente el experimento, esta señal disminuyó considerablemente por lo que se ha asignado a alguno de los productos de descomposición del compuesto. Con respecto al doble, es posible que existan otras interacciones entre las moléculas de ligante que hacen que el átomo de flúor muestre tal acoplamiento, siendo que este tipo de núcleo puede acoplarse con núcleos como 1H .

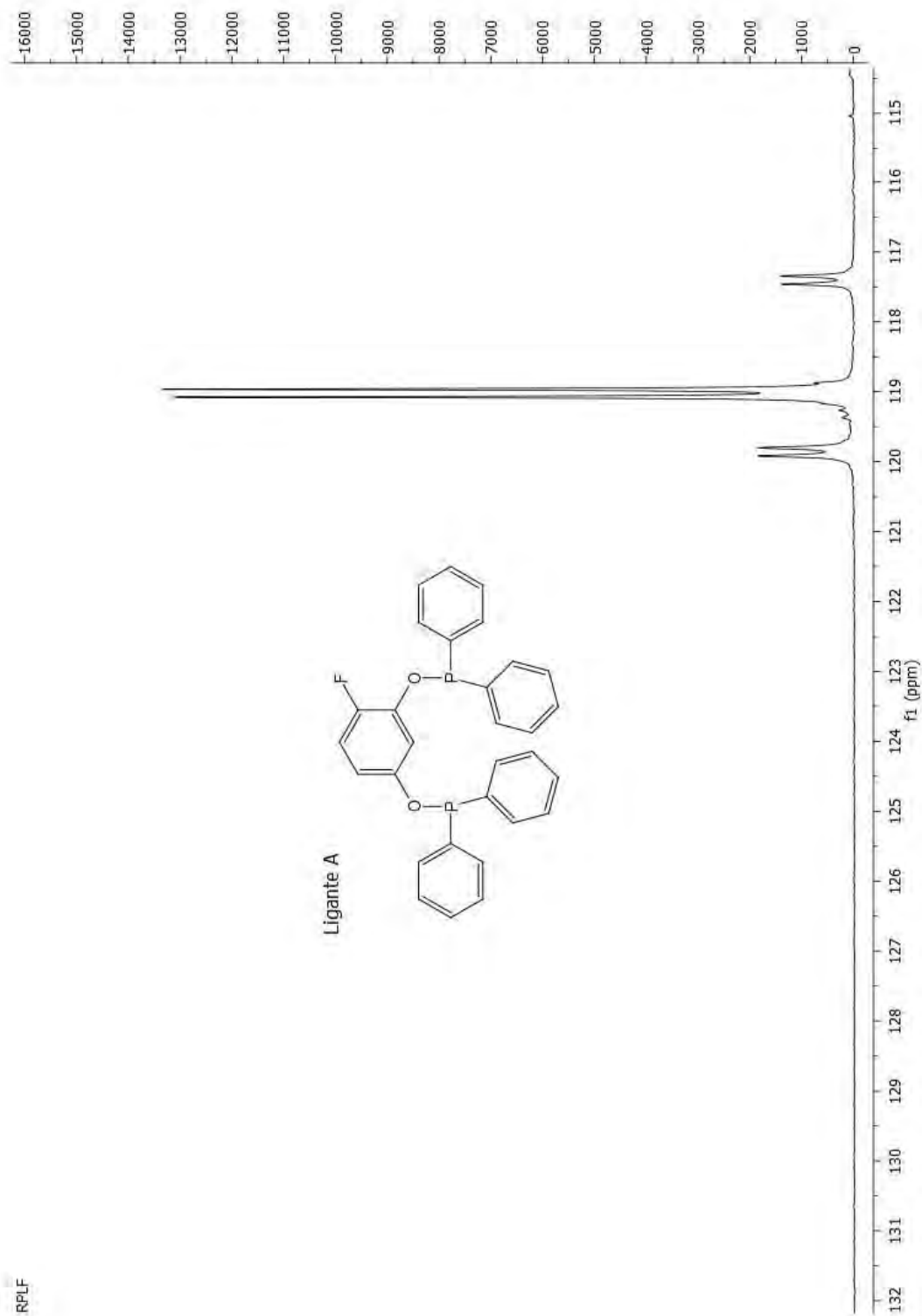


Figura 3.3: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 122 MHz del compuesto A; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

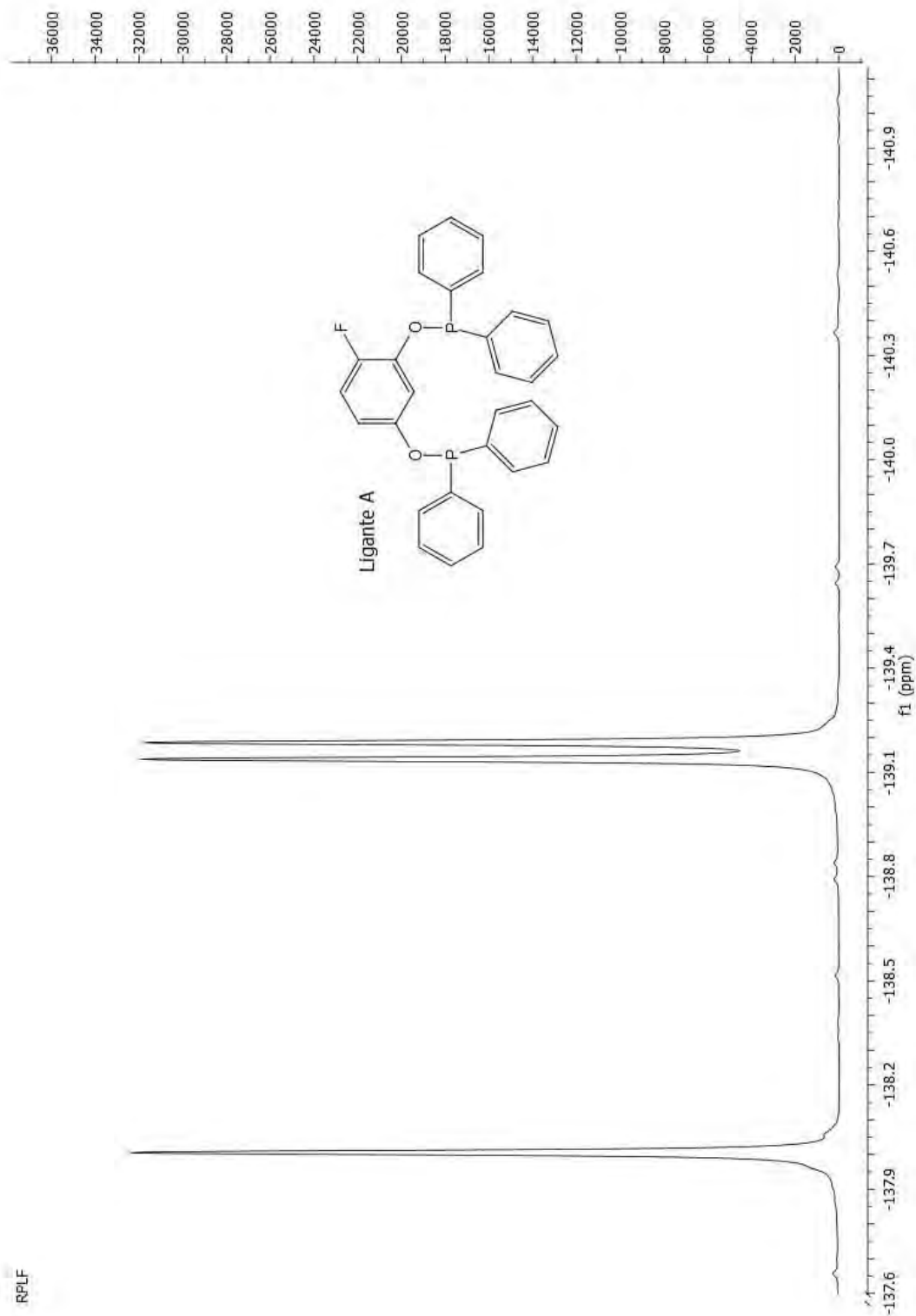


Figura 3.4: Espectro de ^{19}F RMN a 282 MHz del compuesto A, disuelto en CDCl_3 a 25°C .

3.1.2. Caracterización de (4-Cl-C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂) (Lig. B)

Para el compuesto B obtenido a partir del 4-cloro resorcinol se obtuvo el espectro de *RMN* ¹H mostrado en la figura 3.5 y al igual que para el ligante fluorado, se observa un conjunto de señales en la zona de protones aromáticos de δ 7,3 a 8,3 ppm así como un singulete a $\delta \sim 2,6$ ppm correspondiente al metilo del tolueno usado durante la síntesis.

De nuevo para este compuesto, el espectro de *RMN* ³¹P{¹H} (fig. 3.6) muestra dos señales, una simple a δ 7,3 ppm y otra que se observa como un doblete a δ 114,7 ppm. Considerando la proporción 10:1 entre las intensidades de ambas señales, la simple se asignó a un producto de descomposición del ligante, por su parte la señal doble, análogamente al compuesto A, se considera que es debida a una influencia electrónica débil del cloro a cada uno de los fósforos en la molécula.

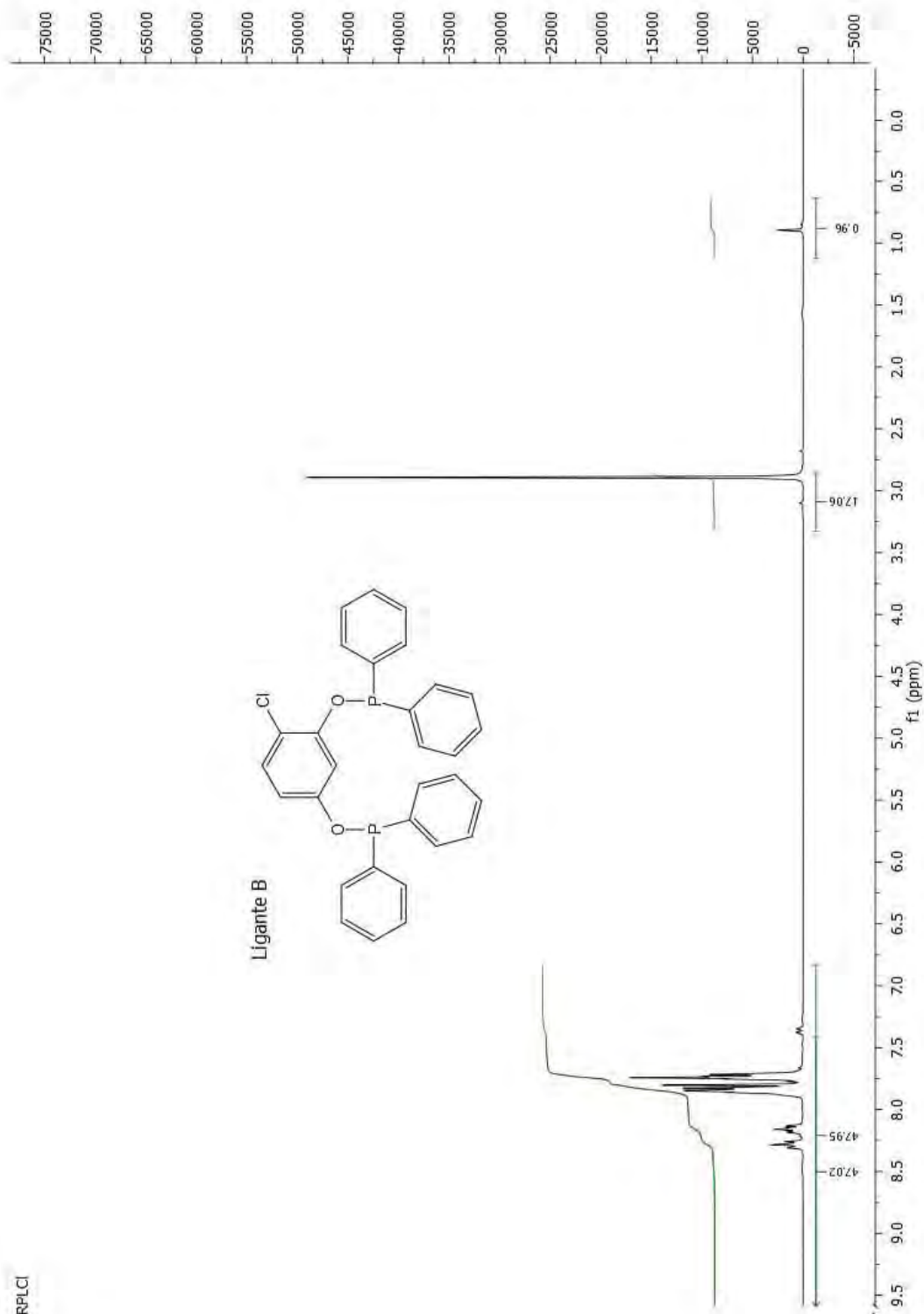
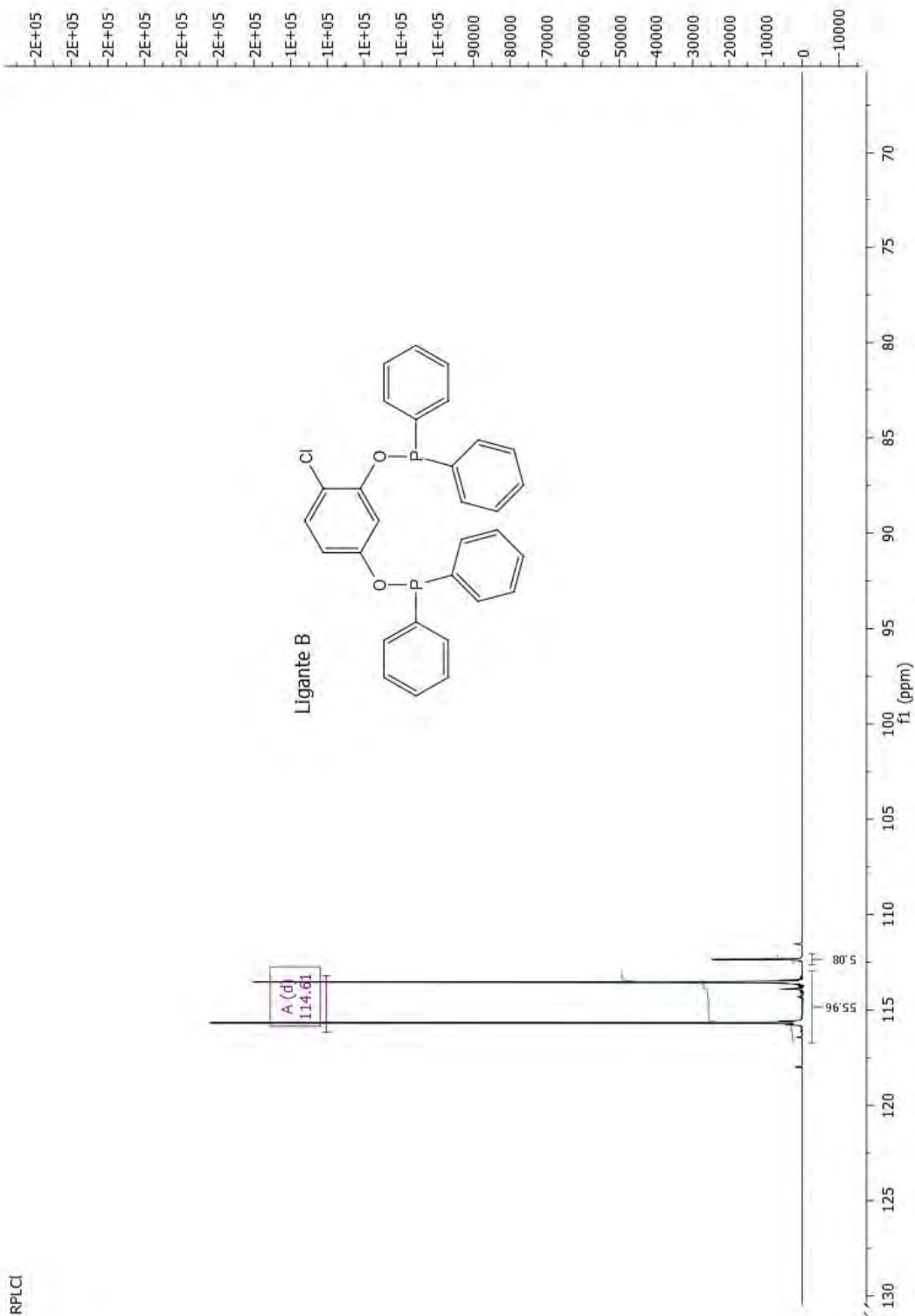


Figura 3.5: Espectro de ^1H RMN a 300 MHz del compuesto B; disuelto en CDCl_3 a 25°C .



3.1.3. Caracterización de (4-Br-C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂) (Lig. C)

Con el espectro de RMN^1H del compuesto C podemos apreciar el mismo patrón de señales que para los ligantes fluorado y clorado; así, en la figura 3.7 se observa un conjunto de señales de δ 7,6 a 8,6 ppm y un singulete a δ 2,6 ppm lo cual corresponda a los protones de aromáticos en el compuesto y al disolvente de síntesis.

Por su parte el espectro de $RMN^{31P}\{^1H\}$ en la figura 3.8 muestra las dos señales correspondientes a cada uno de los fósforos del ligante a δ 113,2 y 114,8 ppm.

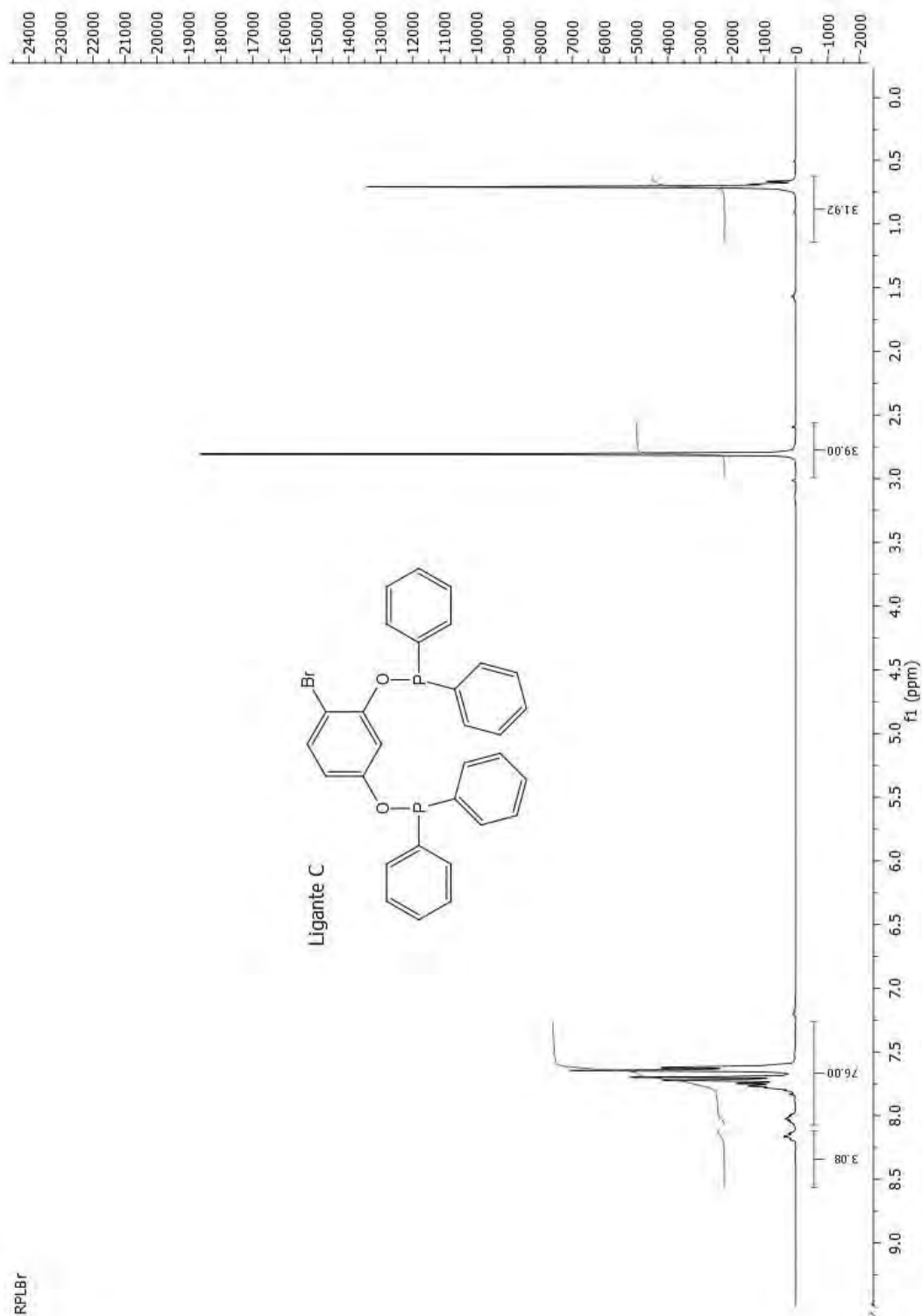


Figura 3.7: Espectro de ^1H RMN a 300 MHz del compuesto C; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

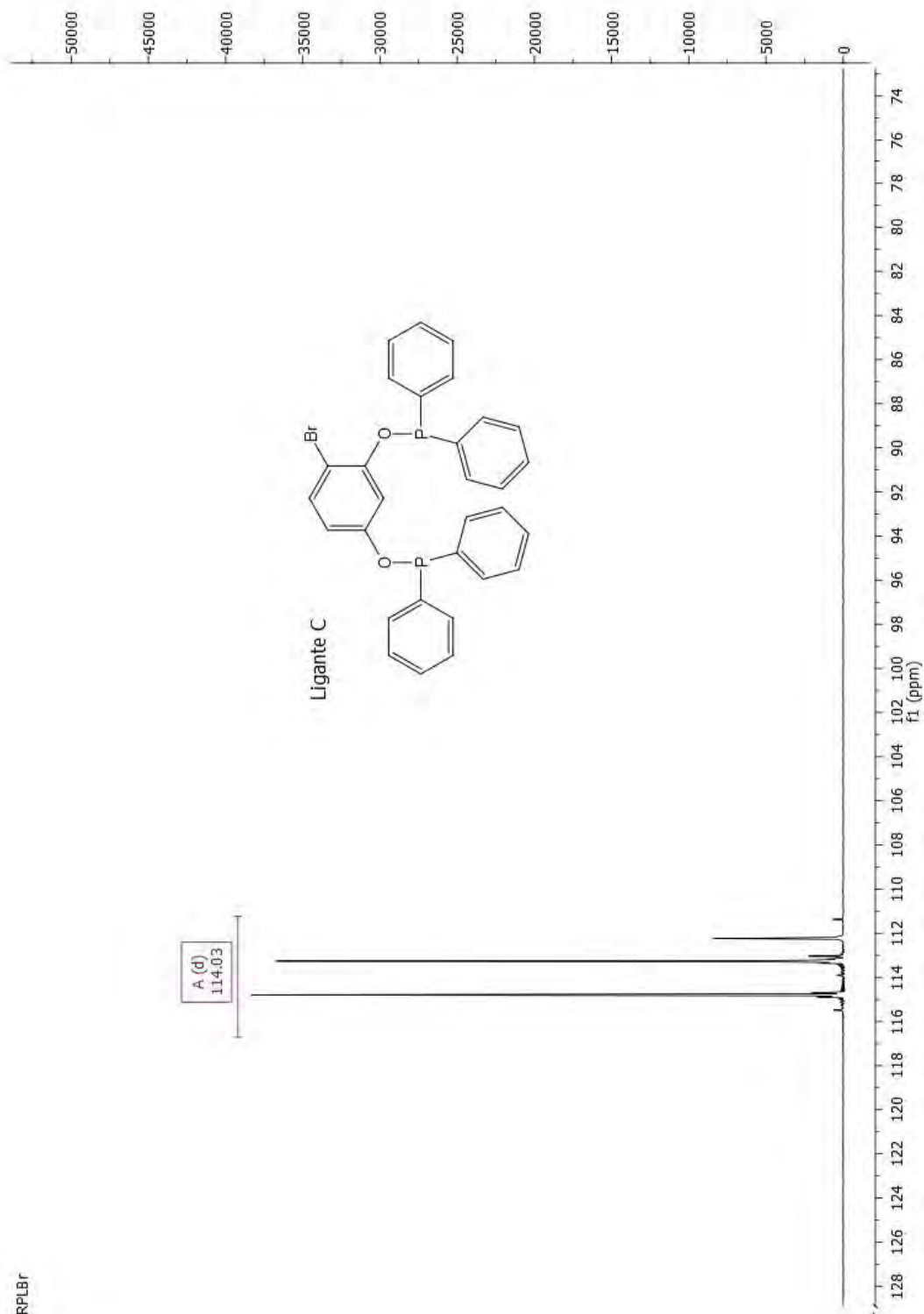
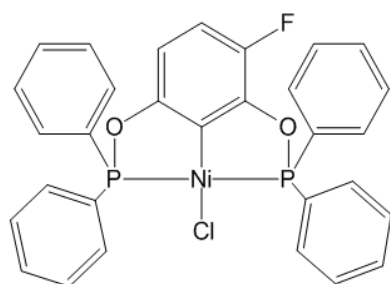


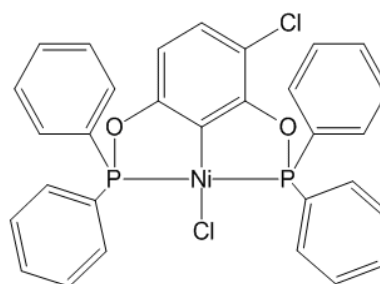
Figura 3.8: Espectro de ^{31}P RMN del compuesto C; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

3.2. Síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos

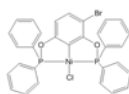
Como segunda etapa se obtuvieron por medio de la reacción entre los ligantes (compuestos A a C) y cloruro de níquel anhidro, 3 complejos de Ni(II). El procedimiento detallado de síntesis se muestra en la sección 6.3.



Comp. I: (NiCl(3-F-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂))

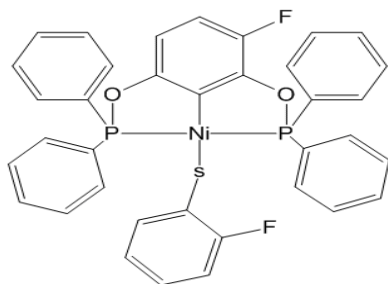


Comp. II: (NiCl(3-Cl-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂))

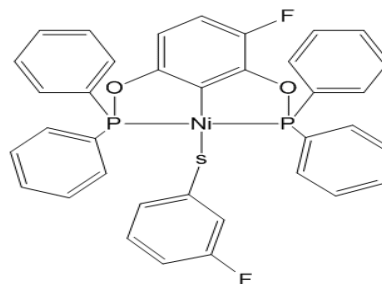


Comp. III: (NiCl(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂))

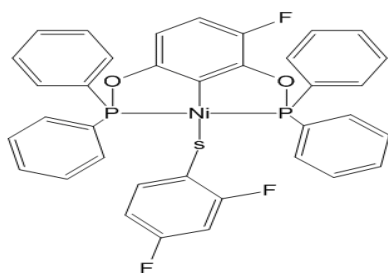
Posteriormente los complejos I, II y III fueron utilizados para la preparación de derivados Ni-sustituidos con bencentiolatos fluorados mediante el procedimiento establecido en la sección 6.4, originando así 3 series de compuestos. Los derivados del compuesto fluorado (I): IV a VII, los del compuesto clorado (II): VIII a XI y los del monobromado (III): de XII a XV.



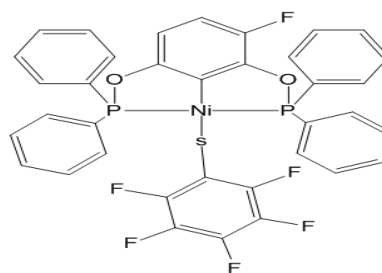
Comp. IV: $(NiS(C_6H_4-2-F)(3-F-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



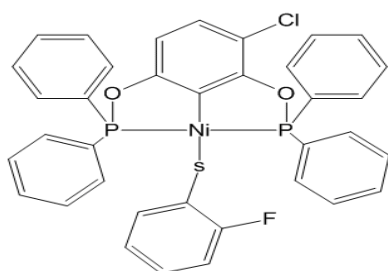
Comp. V: $(NiS(C_6H_4-3-F)(3-F-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



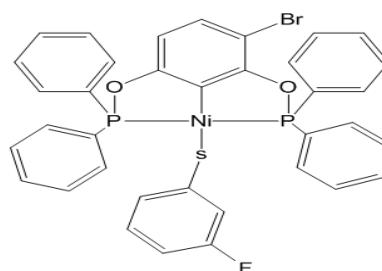
Comp. VI: $((NiS(C_6H_3-2,4-F_2)(3-F-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



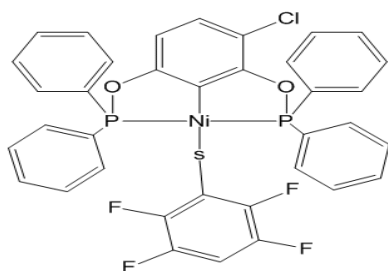
Comp. VII: $(NiS(C_6F_5)(3-F-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



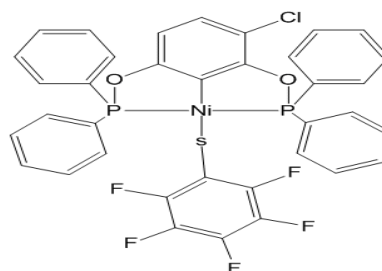
Comp. VIII: $(NiS(C_6H_4-2-F)(3-Cl-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



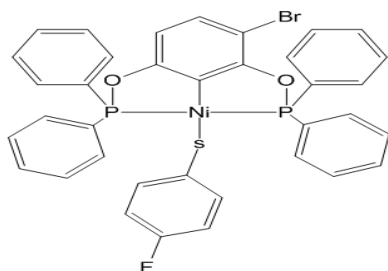
Comp. IX: $(NiS(C_6H_4-3-F)(3-Cl-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



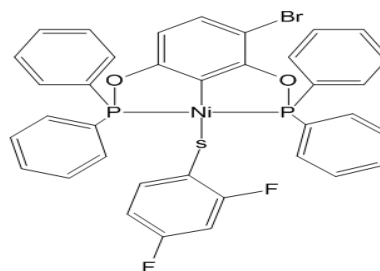
Comp. X: $(NiS(C_6F_4-4-H)(3-Cl-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



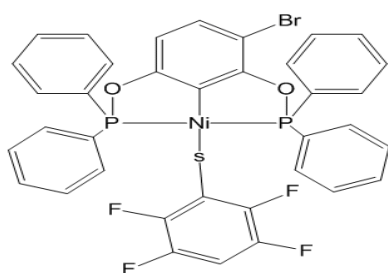
Comp. XI: $(NiS(C_6F_5)(3-Cl-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2))$



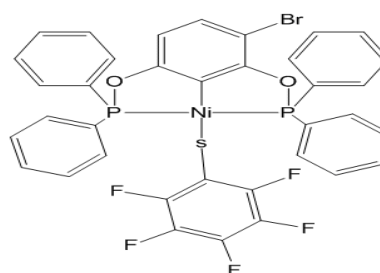
Comp. XII: $(\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))$



Comp. XIII: $(\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))$



Comp. XIV: $(\text{NiS}(\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-H})(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))$



Comp. XV: $(\text{NiS}(\text{C}_6\text{F}_5)(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))$

3.3. Caracterización de $(\text{NiCl}(\text{3-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2))$ (Com. I)

Después de llevar a cabo la cristalización se obtuvo un compuesto de color verde olivo con $\text{PM} = 589.62 \text{ g/mol}$ y punto de fusión $249\text{-}250^\circ\text{C}$, el cual se caracterizó por medio de espectrometría de masas de impacto electrónico, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental y también se obtuvo su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

La figura 3.9 muestra el procedimiento general de síntesis en dos pasos del compuesto I.

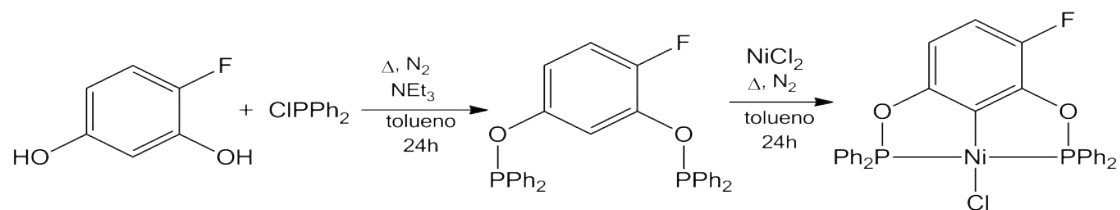


Figura 3.9: Síntesis del compuesto ($\text{NiCl}(\text{3-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2)$)

3.3.1. Análisis por ^1H RMN del compuesto I

En la figura 3.10, en la región de δ 7,38 a 7,97 ppm observamos señales correspondientes a los grupos aromáticos enlazados a los fósforos de la molécula, mientras que las señales una entre δ 6,43 y 6,46 ppm y otra entre δ 6,75 y 6,78 ppm pertenecen a los dos protones en posiciones orto y meta al flúor del anillo de la pinza respectivamente. Por otra parte, la señal a δ 7,19 ppm corresponde al cloroformo deuterado en que se disolvió el compuesto para la caracterización por RMN.

Pese a que se obtuvo un compuesto suficientemente puro como determinar su estructura cristalina por difracción de rayos X, se pueden observar distintas señales correspondientes a los disolventes utilizados durante su síntesis y cristalización. La señal simple a δ 5,22 ppm corresponde al CH_2Cl_2 , por otro lado a δ 4,3 ppm se observa una señal múltiple y a δ 1,5 ppm una doble, ambas correspondientes al isopropanol.

3.3.2. Análisis por ^{19}F RMN del compuesto I

De acuerdo a lo esperado para este compuesto, el espectro sólo muestra una señal correspondiente al flúor en el anillo aromático de la pinza a δ - 141,4 ppm como se observa en la figura 3.11.

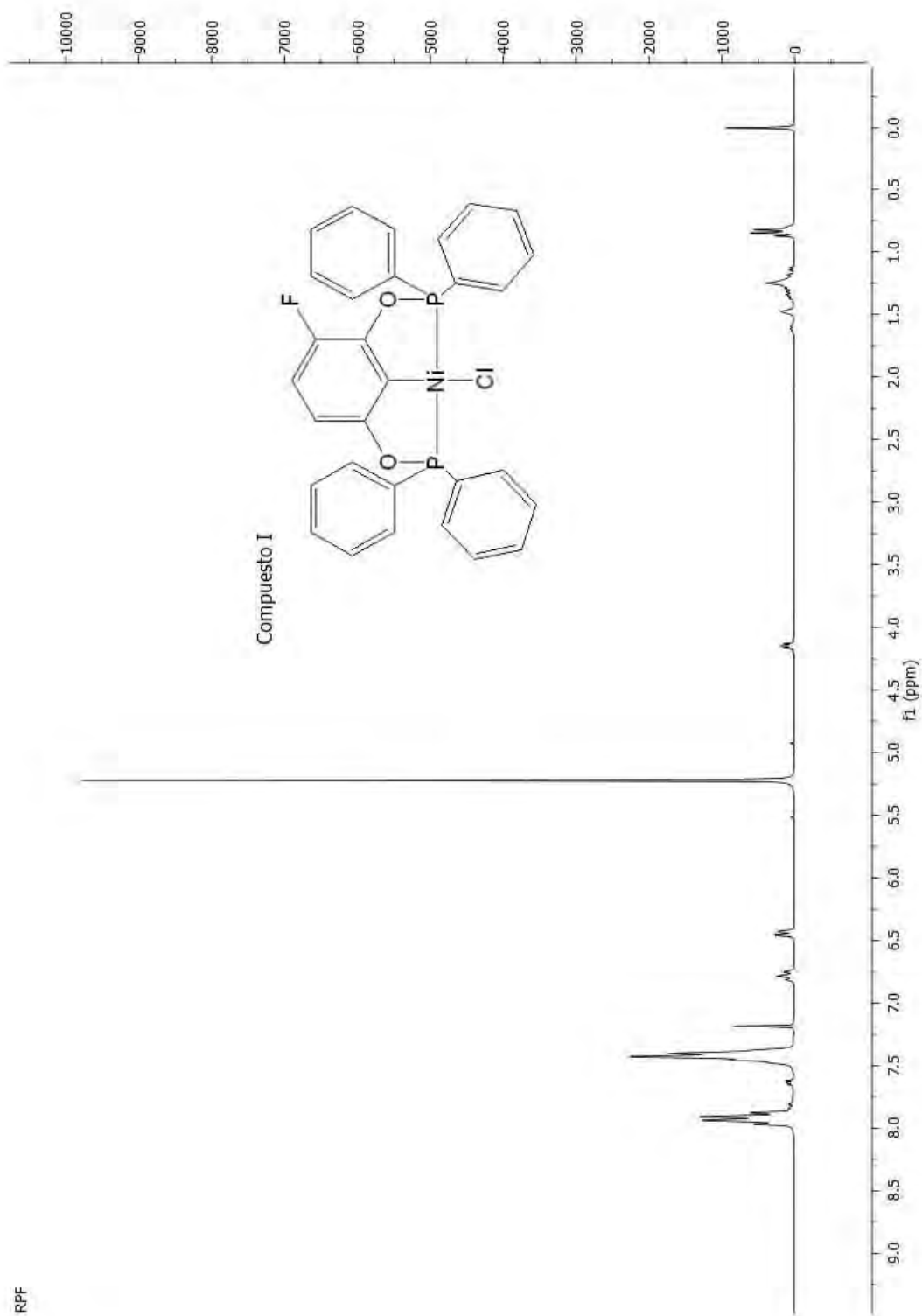


Figura 3.10: Espectro de ¹H RMN a 300 MHz del compuesto I; disuelto en CDCl₃ a 25°C.

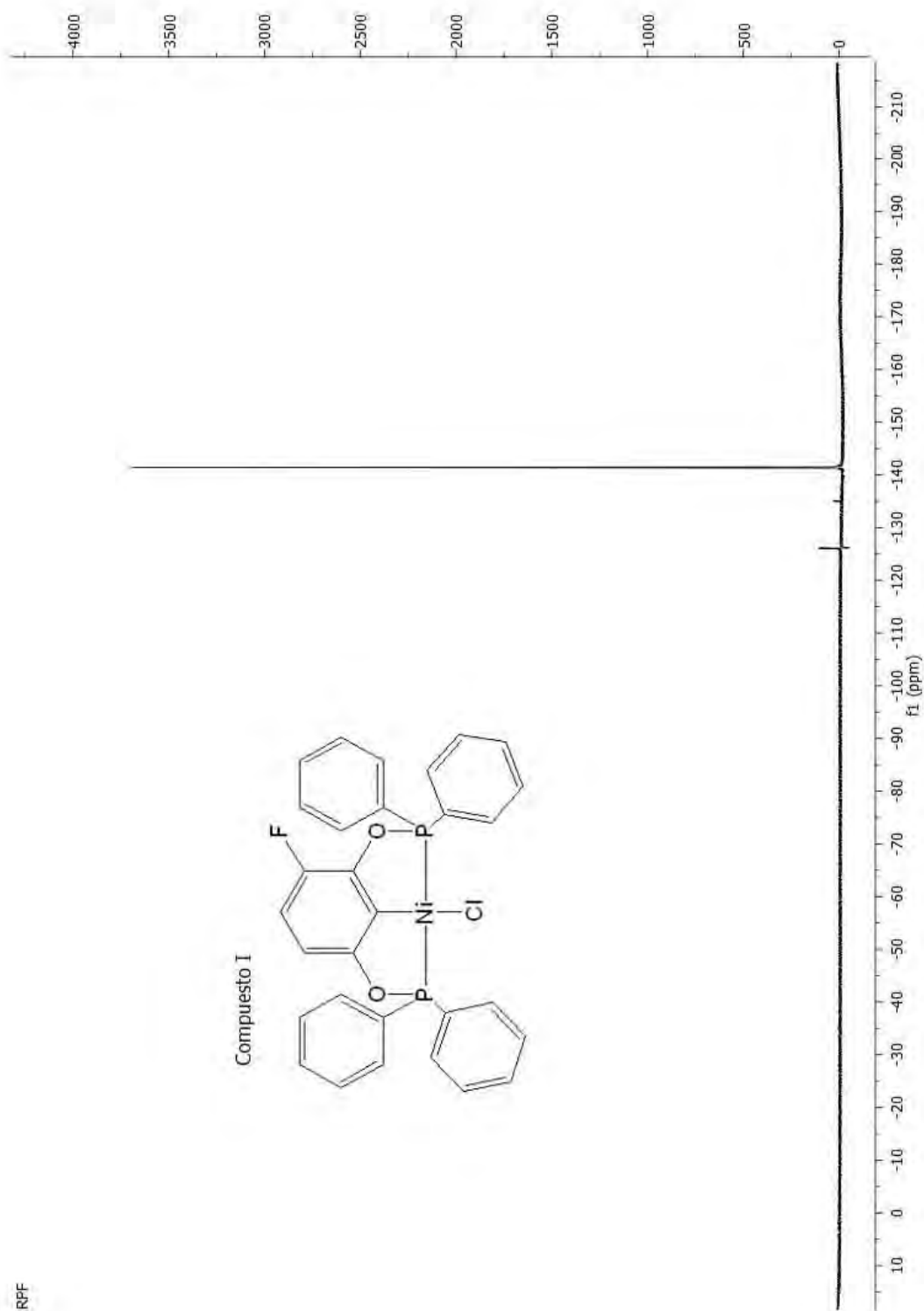


Figura 3.1.1: Espectro de ¹⁹F RMN a 282MHz del compuesto I; disuelto en CDCl₃ a 25°C.

3.3.3. Análisis por $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto I

Con base en los resultados obtenidos para los ligantes y en estudios anteriores con pinzas no simétricas de la misma naturaleza (5), para este complejo se esperaba observar 2 señales que pertenecieran cada una a un átomo de fósforo en la molécula, diferenciados magnéticamente por la influencia remota del flúor en el anillo, sin embargo podemos observar en el espectro (figura 3.12) 4 señales a δ 138,6, 141,7, 144,8 y 147,9 ppm.

Lo anterior puede explicarse de acuerdo a los fundamentos físicos de la técnica de RMN. Al realizar esta técnica se aplica una radiofrecuencia para sacar del equilibrio a átomos cuyos espines nucleares se hayan alineados a un campo magnético y después se registran las velocidades angulares y tiempos de relajación necesarios para que dichos átomos regresen a su estado de equilibrio, es decir, que vuelvan a alinearse al campo. Finalmente al aplicar la transformada de Fourier se pueden tomar tales datos como una función de la frecuencia de las ondas de radio a aplicar para que se produzca resonancia del núcleo generando los picos del espectro y un valor de desplazamiento químico basado en una sustancia de referencia.

Si consideramos que ambos núcleos de fósforo se encuentran cada uno acoplado con el otro pero siguen siendo influenciados de forma no equivalente por el flúor, podemos considerar que se produce un fenómeno de anisocronía entre ambos, en otras palabras, que la radiofrecuencia aplicada para causar resonancia a cada núcleo y por tanto su desplazamiento químico no son los mismos pues el entorno electrónico en que se encuentran es también suficientemente distinto para que sean químicamente diferenciables. Por lo tanto, lo que obtenemos es un fenómeno de segundo orden que se observa como la separación de la señal en cuatro picos o un doble de dobles (dd). Tal diferenciación en el entorno químico de ambos núcleos puede deberse tanto a cuestiones intramoleculares como la mencionada influencia del

flúor del anillo, así como por interacciones intermoleculares con el disolvente por ejemplo.

Los desplazamientos para P_a se localizan a δ 141.7 y 138.6 y para P_b a δ 147.9 y 144.8 con constantes de acoplamiento de ${}^2J_{P_a-b} = 375.6$ Hz

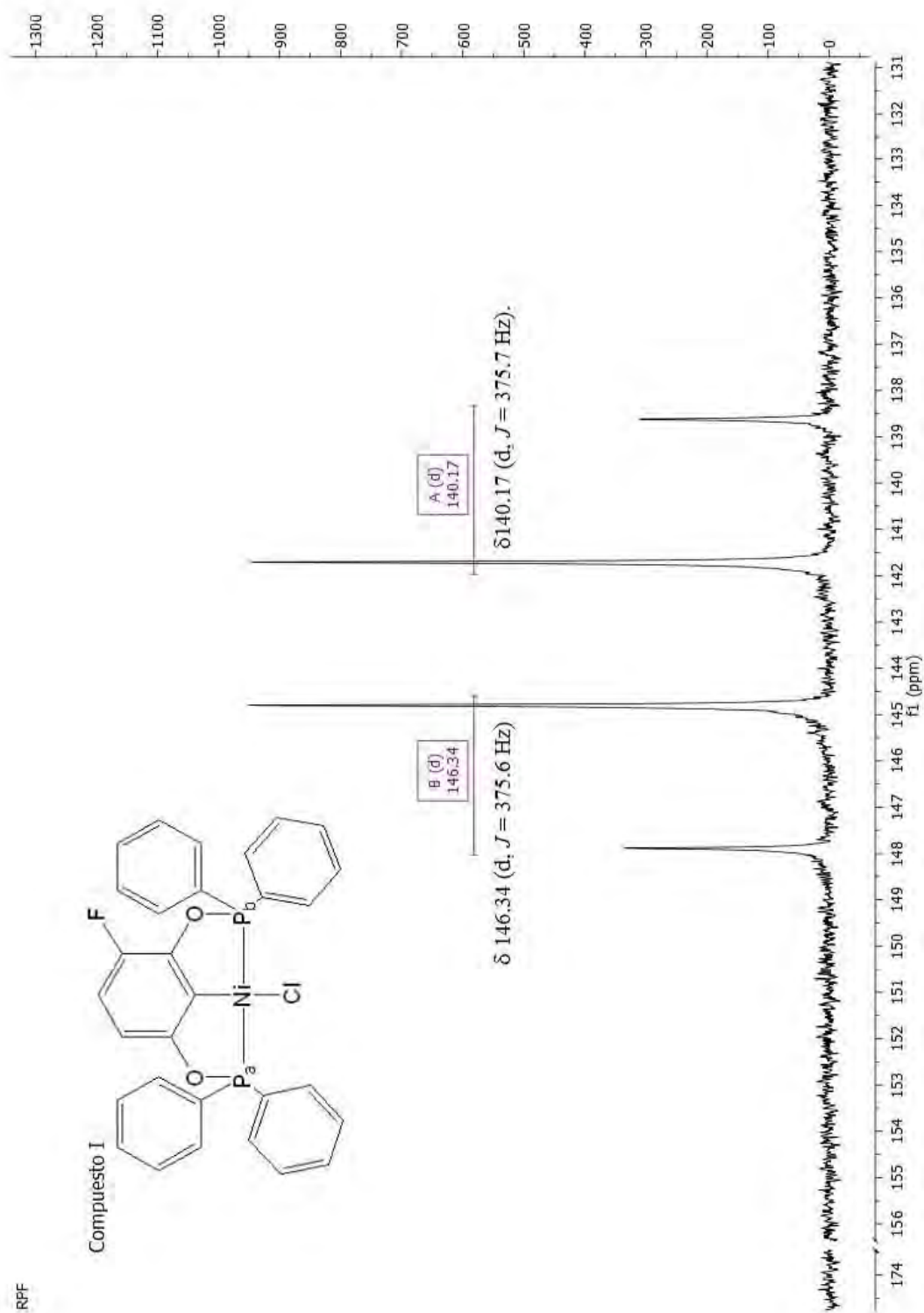
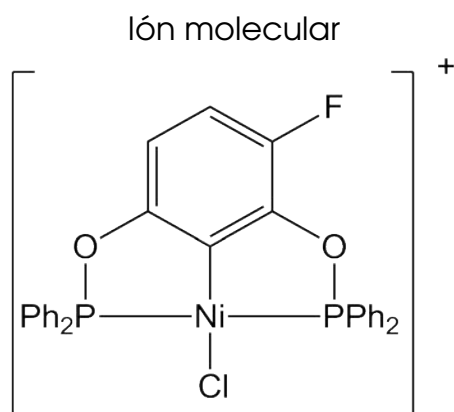


Figura 3.12: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 122MHz del compuesto I; disuelto en CDCl_3 a 25°C.

3.3.4. Análisis por EM FAB⁺ del compuesto I

En la figura 3.13 se muestra el espectro de masas obtenido para el compuesto I por medio de la técnica *Fast Atom Bombardment* de ión positivo (FAB⁺).

El patrón de fragmentación del compuesto I se analiza brevemente en la tabla 3.1 en la cual se relacionan las señales en unidades de masa sobre carga (m/Z) y los fragmentos perdidos con respecto al ión molecular en este caso localizado a 588 m/Z .



Cuadro 3.1: Fragmentación del complejo I

Señal(m/Z)	Fragmento perdido
569	F
553	Cl
529	Ni
595	Ni, Cl

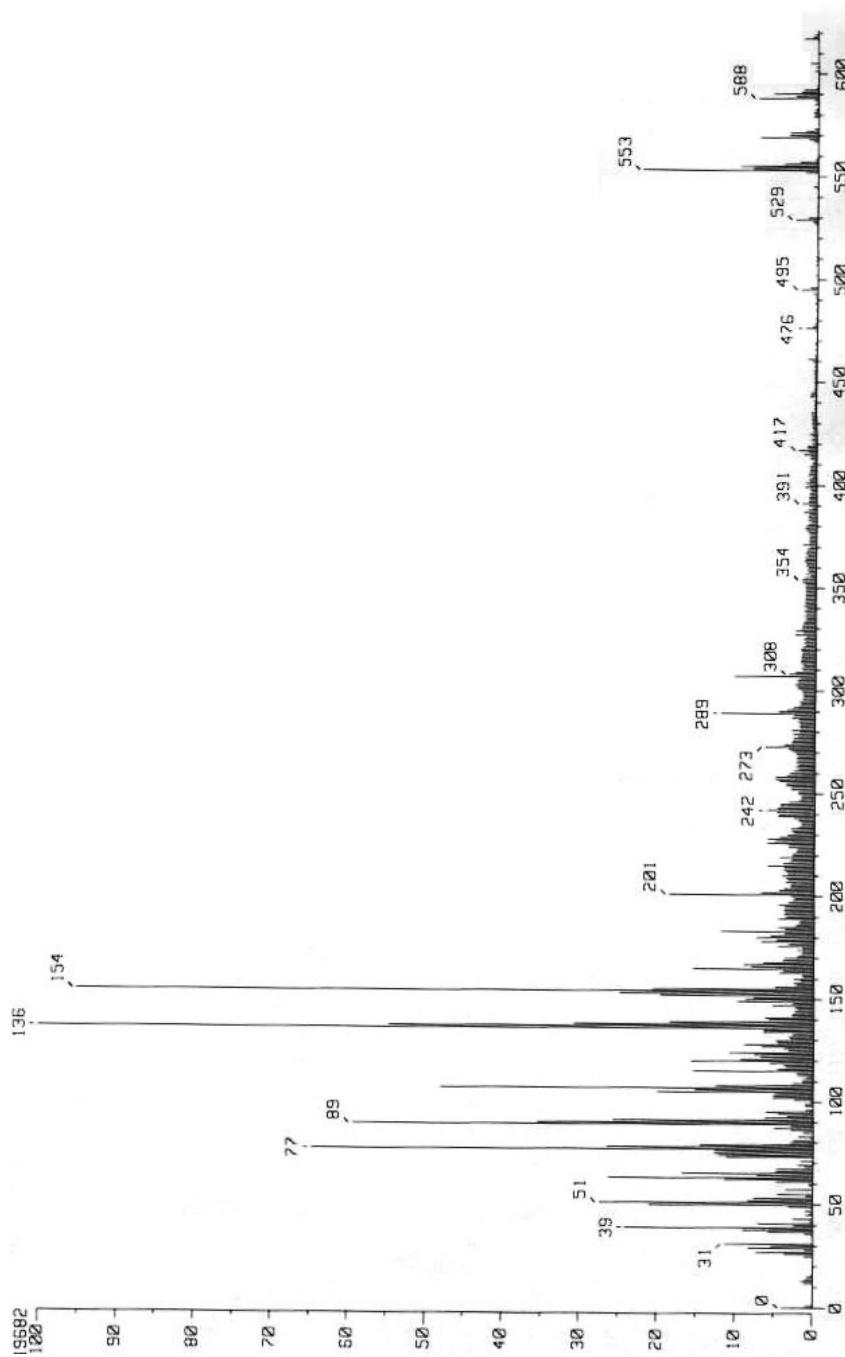


Figura 3.13: Espectro de masas en modalidad FAB^+ del compuesto I

3.4. Caracterización de (NiCl(3-Cl-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)) (Com. II)

El compuesto II se obtuvo como un sólido de color verde oliva con punto de fusión de 241-242 °C, PM= 606.07 g/mol y verde ligeramente más oscuro que el compuesto I. Éste fue caracterizado por medio de RMN de ¹H, ¹³C, y ³¹P{¹H}, EM FAB⁺ y análisis elemental.

Este compuesto fue sintetizado de acuerdo al esquema mostrado en la figura 3.14. El procedimiento detallado de síntesis se muestra en la sección 6.3.

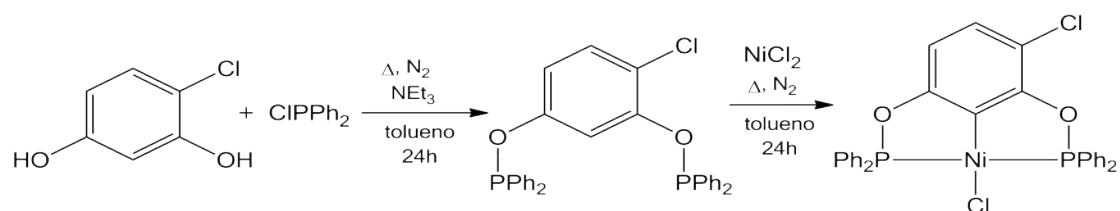


Figura 3.14: Síntesis del compuesto (NiCl(3-Cl-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)) (II)

3.4.1. Análisis por ¹H RMN del compuesto II

En la figura 3.15 podemos ver dos zonas correspondientes a protones aromáticos, la primera que va de δ 7,48 a 8,01 ppm y pertenece a los anillos aromáticos sustituyentes de los fósforos del compuesto, la segunda compuesta por dos señales alrededor de δ 6,54 ppm y δ 6,57 ppm asignadas a los protones en posición orto y meta al cloro del anillo aromático.

De nuevo para este compuesto se observan las huellas de los disolventes en los que se llevó a cabo la cristalización y la matriz para las pruebas de RMN, CH₂Cl₂ y CDCl₃, con señales a δ 5,30 y δ 7,26 ppm respectivamente.

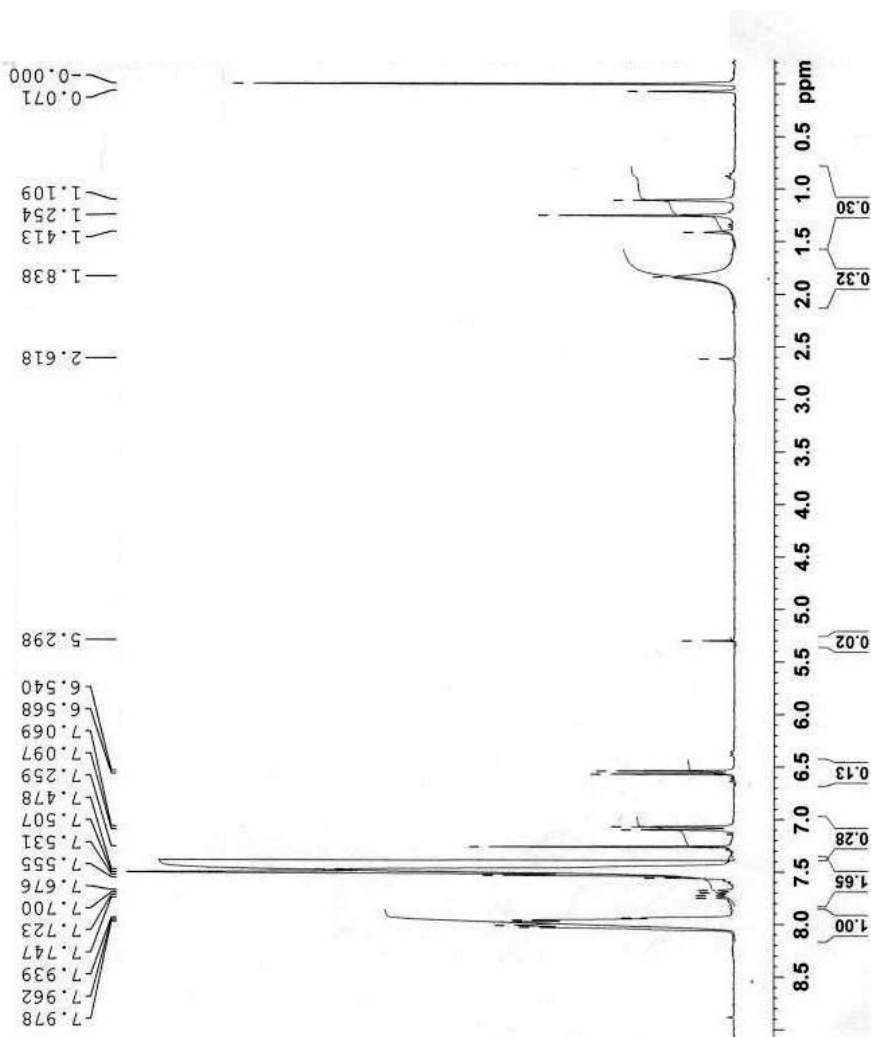


Figura 3.15: Espectro de 1H RMN a 300MHz del compuesto II; disuelto en $CDCl_3$ a $25^\circ C$.

3.4.2. Análisis por $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto II

El espectro de ^{31}P RMN, figura 3.16, muestra dos señales pertenecientes a cada fósforo del ligante, de nuevo por la diferenciación magnética debida a la influencia del sustituyente halógeno en el anillo de la pinza, en este caso Cloro. Sin embargo para este compuesto no se muestran los picos que indican el acoplamiento entre ambos núcleos lo que podría suponer una interacción débil con el reparto de densidad electrónica a través del puente metálico.

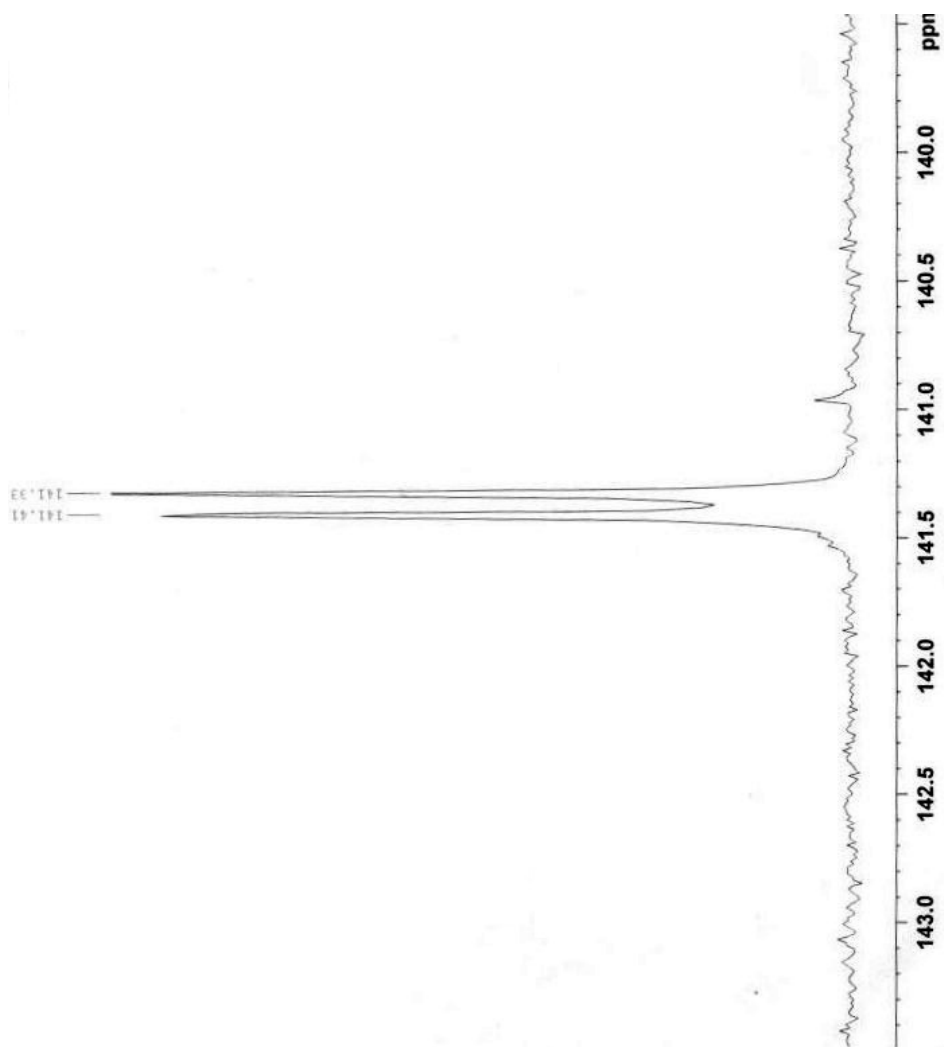
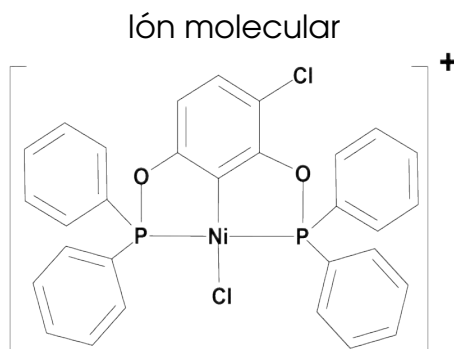


Figura 3.16: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 122MHz del compuesto II; disuelto en CDCl_3 a 25°C.

3.4.3. Análisis por EM FAB⁺ del compuesto II

El ión molecular se asignó a la señal a 604 m/z la cual coincide con el peso molecular de la combinación más probable, con ambos átomos de cloro como ³⁵Cl y el centro metálico de ⁵⁸Ni.



La tabla 3.2 muestra la fragmentación del ión molecular relacionando las señales en unidades m/z con los fragmentos perdidos.

Cuadro 3.2: Fragmentación del complejo II

Señal(m/Z)	Fragmento perdido
569	Cl
511	Ni, Cl
475	Ni, 2Cl

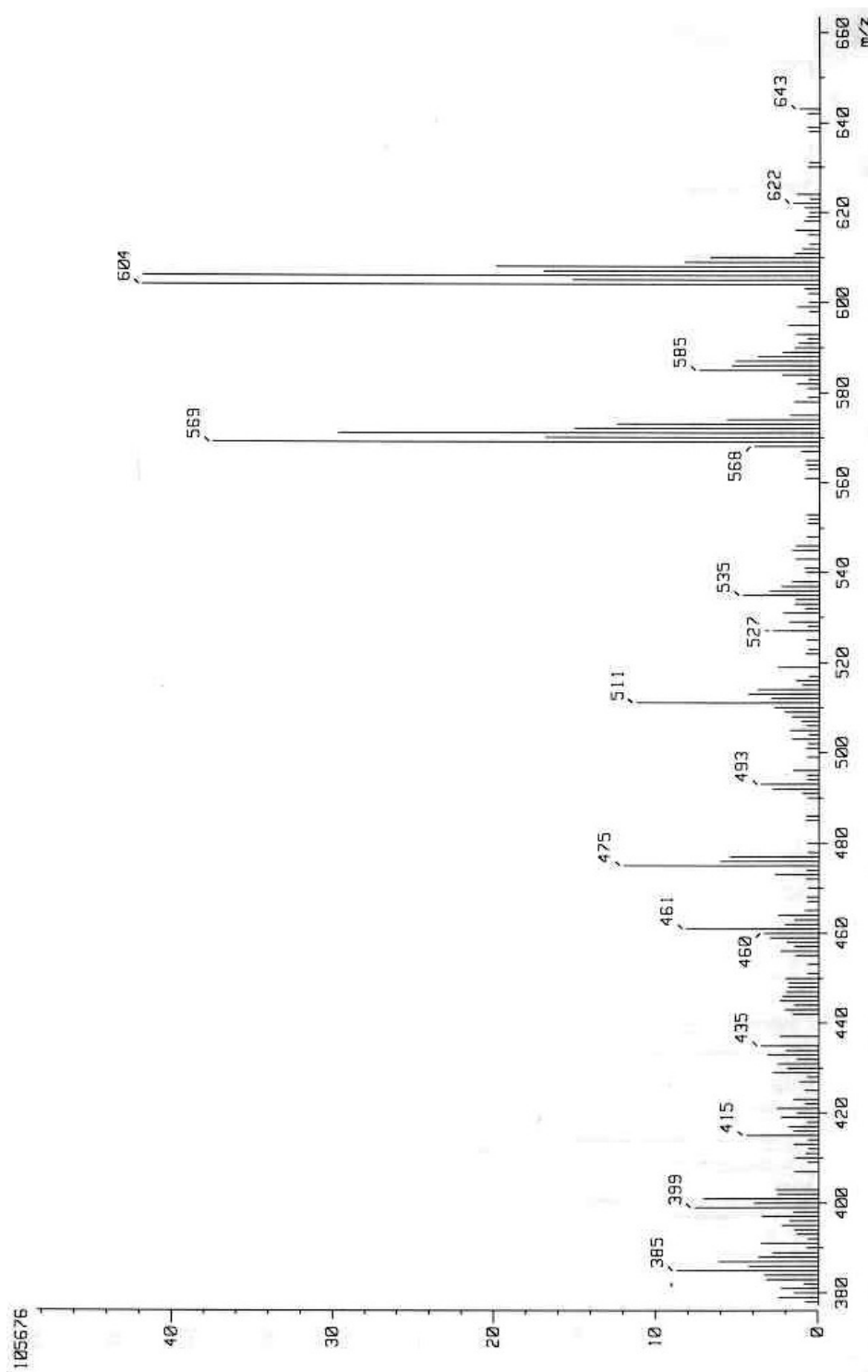


Figura 3.17: Espectro de masas en modalidad F.AB⁺ del compuesto II

3.5. Caracterización de (NiCl(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂))(Com.III)

El compuesto III con PM=650.49 se obtuvo como cristales de color verde olivo, con punto de fusión de 244-245 °C y aún más oscuros que los del compuesto II, y fue caracterizado mediante RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P{¹H}, EM FAB⁺ y análisis elemental. En la figura 3.18 se muestra el esquema general de síntesis para este compuesto.

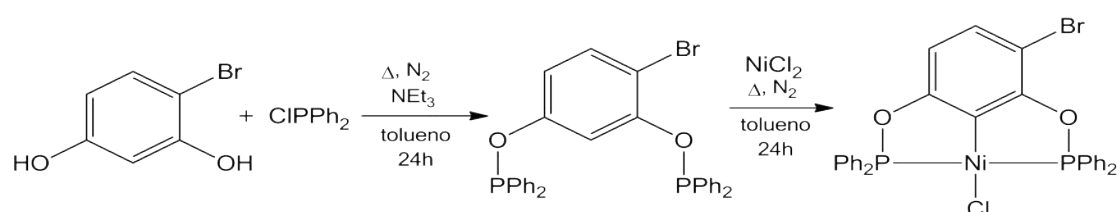


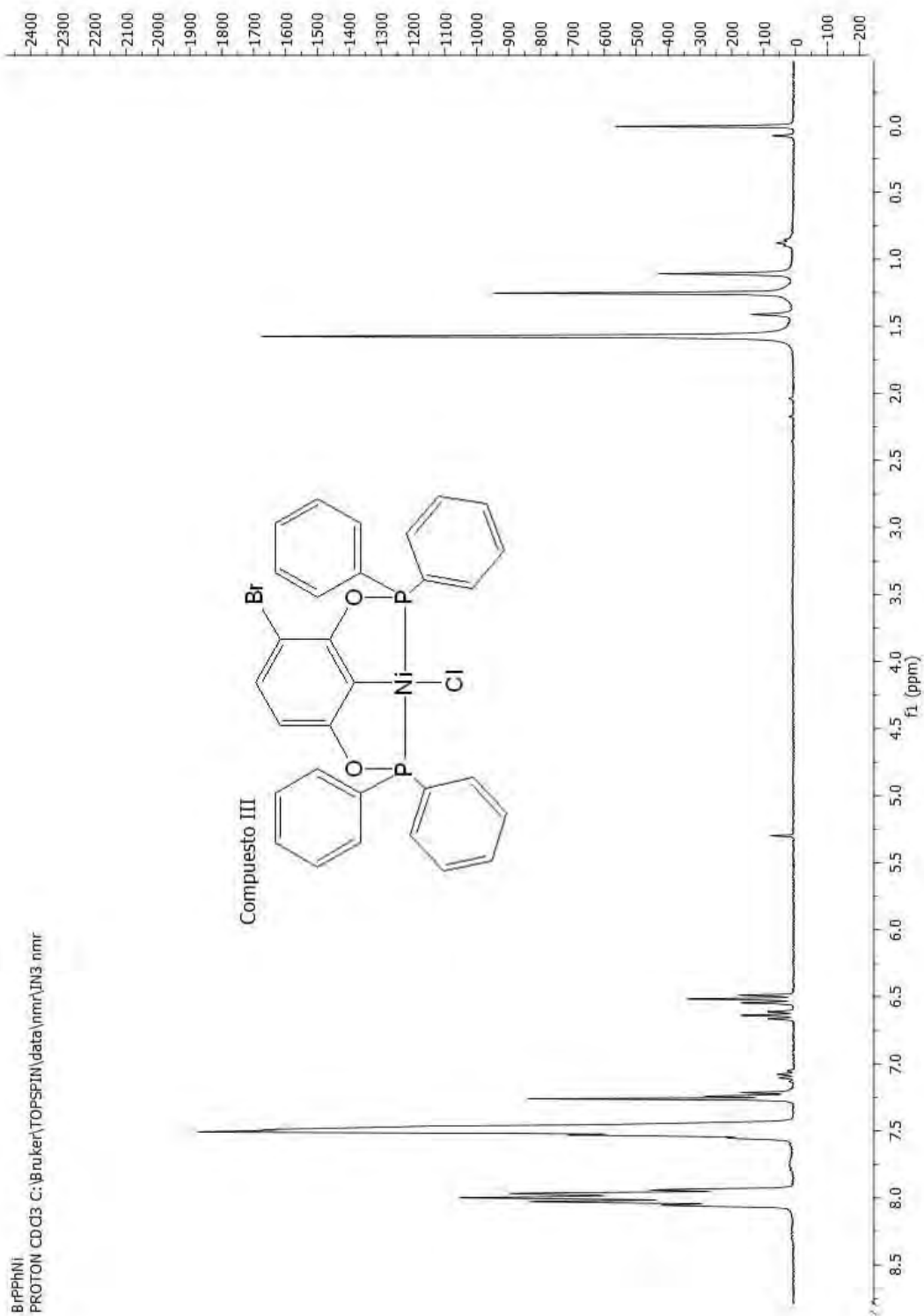
Figura 3.18: Síntesis del compuesto (NiCl(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂))(III)

3.5.1. Análisis por ¹H RMN del compuesto III

En la figura 3.19 se observa que para este compuesto, la región de protones aromáticos provenientes de la fosfina va de δ 7,49 hasta 8,06 ppm, el conjunto de señales correspondientes al protón en posición orto al bromo se localiza de δ 6,49 a 6,52 ppm, mientras que para el que encuentra en posición meta va de δ 6,61 a 6,67 ppm. De nuevo se observan las señales correspondientes a los disolventes utilizados.

3.5.2. Análisis por ³¹P{¹H} RMN del compuesto III

Para este compuesto la figura 3.20 nos muestra un espectro complejo pues la señal observada es un doble de doble de dobles (ddd), además observamos otras señales de menor intensidad que se ven traslapadas y con aproximadamente los mismos desplazamientos químicos.



La multiplicidad ddd nos indica que existe de nuevo un efecto de anisocronía por la diferenciación química debida al halógeno y al acoplamiento fuerte entre ambos fósforos causado por la cercanía entre ambos núcleos puenteados por el átomo de níquel.

Por su parte, la mencionada "duplicación" de las señales con menor intensidad puede ser justificada considerando los resultados de la espectrometría de masas mostrados en la siguiente subsección. Podemos observar en este espectro de masas (fig. 3.21) que existe una señal a 694 m/Z asignada al compuesto (NiBr(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)), en donde el cloro que neutraliza la carga del centro metálico ha sido sustituido por un bromo, que debe provenir de la misma materia prima, el 4-bromo resorcinol. El bromo, en comparación con el cloro y el flúor es mejor grupo saliente, lo que en este caso facilita su extracción para coordinarse al níquel generando un compuesto alterno al esperado y con una abundancia considerable.

Así, la caracterización es propia de 4 átomos de fósforo de diferente naturaleza química, y el espectro muestra no sólo al compuesto cloro-Ni sustituido sino también al bromo sustituido, además de los acoplamientos en ambos.

Las señales correspondientes al compuesto Ni-clorosustituido se localizan a δ 137.0 y 140.1 para el P_a y δ 141.0 y 143.8 para el P_b con una constante de acoplamiento $^2J_{P_a-b} = 374.7$ Hz. Para el Ni-bromosustituido se localizan señales a δ 140.9 y 143.9 para el P_a y δ 144.8 y 147.8 para el P_b con una constante de acoplamiento $^2J_{P_a-b} = 374.7$ Hz.

3.5.3. Análisis por EM FAB⁺ del compuesto III

La señal a 694 m/Z indica la formación del compuesto (NiBr(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)) adicionalmente al compuesto esperado, en el cual se tiene un átomo de bromo como ligante del centro de Níquel. Por lo tan-

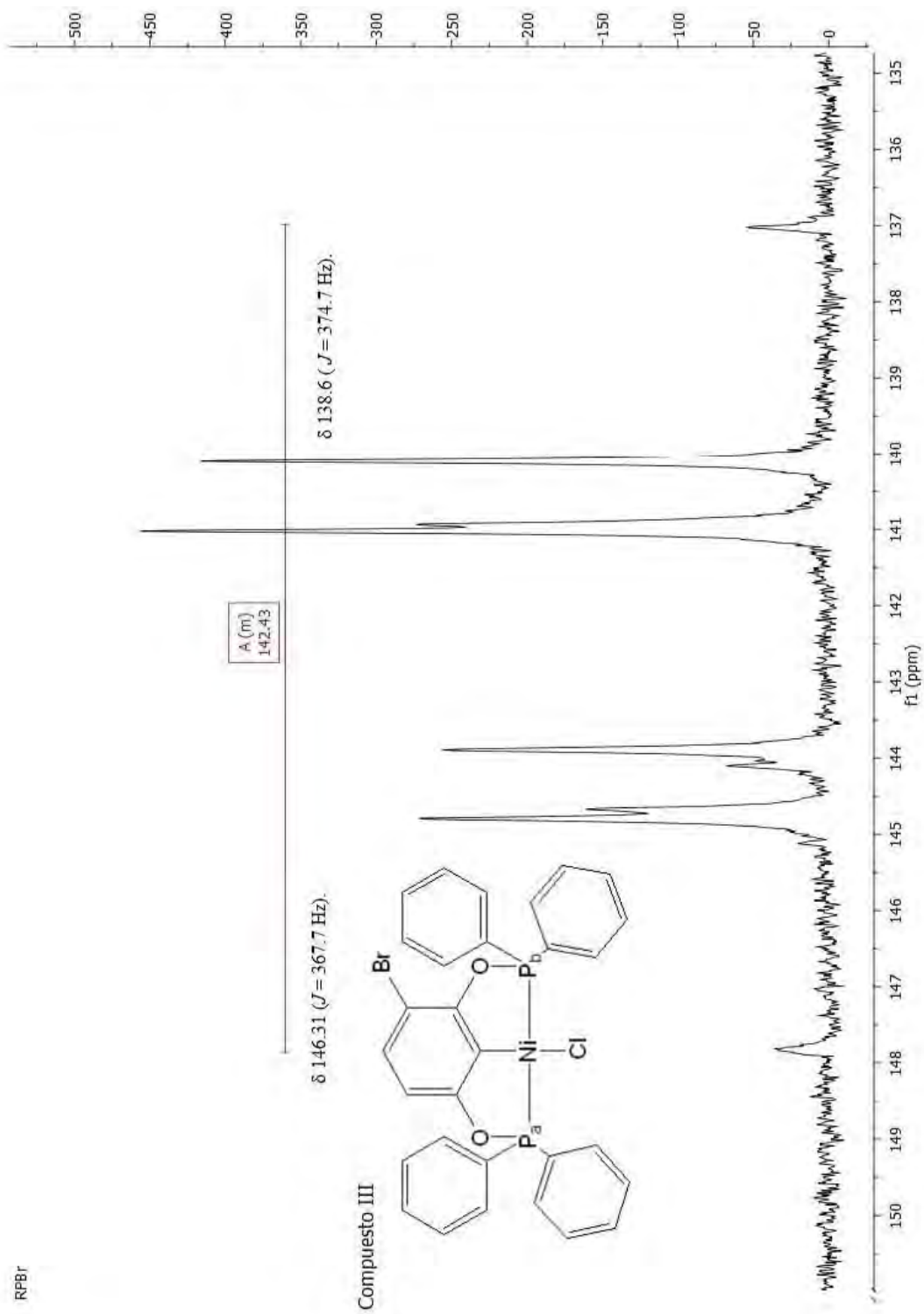
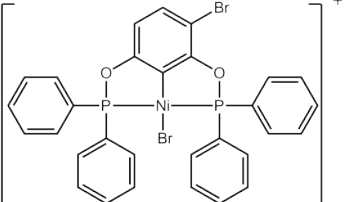
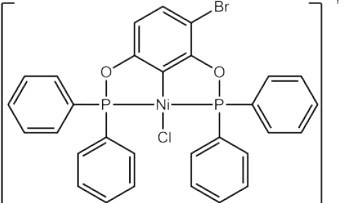
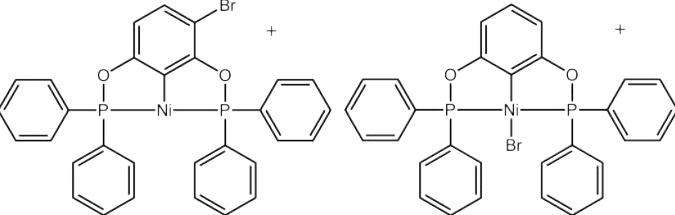
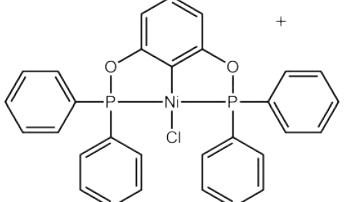
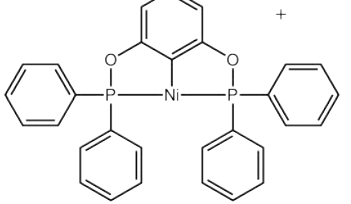


Figura 3.20: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto III; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

to el patrón de fragmentación del espectro 3.21 corresponde a iones provenientes de ambos compuestos organometálicos. En la tabla 3.3 se correlacionan la señales en unidades m/Z con los fragmentos detectados.

Cuadro 3.3: Fragmentación del complejo III

Señal(m/Z)	Fragmento detectado
ión molecular 694,692	
ión molecular 650,652	
615	
570	
535	

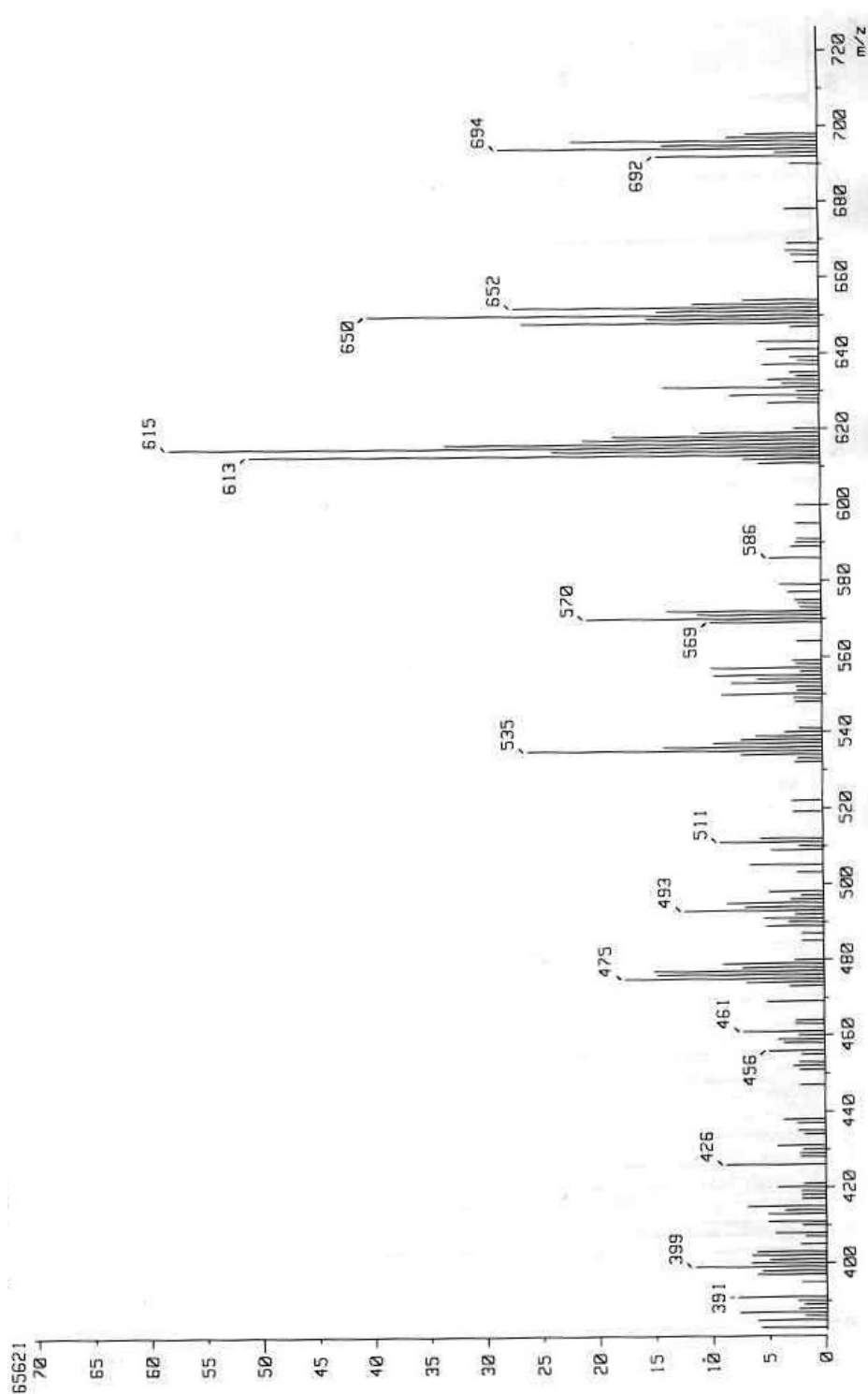


Figura 3.21: Espectro de masas en modalidad FAB^+ del compuesto III

3.6. Caracterización de derivados: Compuestos IV a XV

En esta sección se tratará de elucidar de manera general las propiedades de cada uno de los bencentiolatos fluorados sintetizados a partir de los complejos I, II y III, esto se hará con base a los resultados obtenidos para distintos derivados de los 3 compuestos y posteriormente se tratará de hacer un análisis comparativo entre las 3 series.

Todos los compuestos del IV al XV fueron caracterizados por RMN 1H , ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$, espectrometría de masas FAB^+ y análisis elemental. En algunos casos se obtuvo cristales adecuados para la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

3.6.1. Síntesis y propiedades físicas

Los compuestos de las tre series se obtuvieron cada uno a partir del complejo respectivo conforme al procedimiento establecido en la sección 6.4. La figura 3.22 muestra un esquema general para la síntesis de estos derivados.

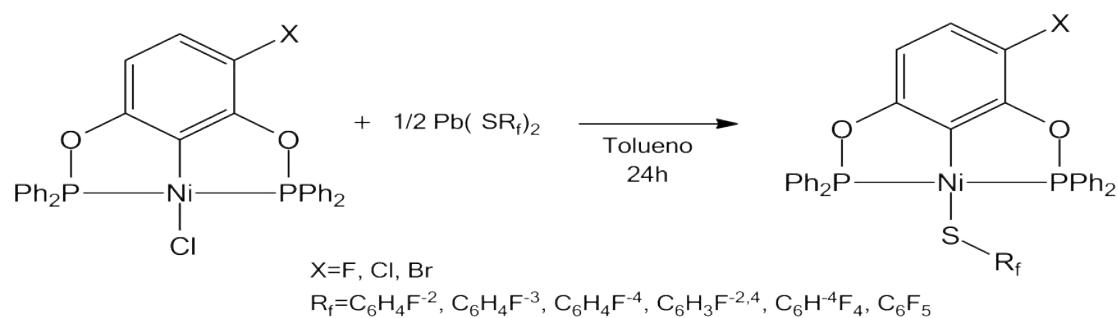


Figura 3.22: Síntesis general de derivados con bencentiolatos fluorados

Todos los derivados tanto en estado sólido como en solución muestran una coloración que va desde un naranja tenue hasta rojo intenso. Son estables a altas temperaturas y altamente solubles en disolventes

polares apróticos como diclorometano, acetona y tolueno. También se descomponen muy lentamente al dejarlos expuestos al aire o al agua.

3.6.2. Resonancia Magnética Nuclear de 1H

Para todos los compuestos el espectro de resonancia fue básicamente el mismo sólo variando un poco los desplazamientos químicos. Se observan señales múltiples que van de δ 7,4 a 8,1 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de las fosfinas. También podemos notar dos señales de δ 6,4 a 6,7 ppm, estas corresponden a los protones del anillo de la pinza. Por su parte los protones del grupo bencentiolato se localizan en desplazamientos químicos que van de δ 6,1 a 6,3 ppm para todos los derivados, con excepción de los que tienen anillos pentafluorados para los que no se observa ninguna señal en esa zona.

De nuevo en casi todos los espectros podemos observar grupos de señales propias de los disolventes utilizados durante la síntesis, cristalización y caracterización de los compuestos. La señal a $\delta \sim 5,2$ ppm corresponde CH_2Cl_2 y un doble a δ 1,2 ppm junto con una señal de siete picos a δ 4,1 ppm al isopropanol, ambos disolventes utilizados durante la cristalización. La señal a δ 7,2 ppm corresponde al cloroformo deuterado utilizado para la caracterización por RMN. Por último, para el tolueno usado en la síntesis se observan picos en la zona de aromáticos alrededor de δ 7,2 ppm, así como una señal simple a δ 2,3 ppm. El resto de las señales a menos de δ 1,7 ppm corresponde a cadenas alifáticas de la grasa residual usada en las juntas del matraz.

En la figura 3.23 se muestra el espectro de RMN 1H del compuesto VIII, en este podemos claramente observar todas las señales justificadas anteriormente.

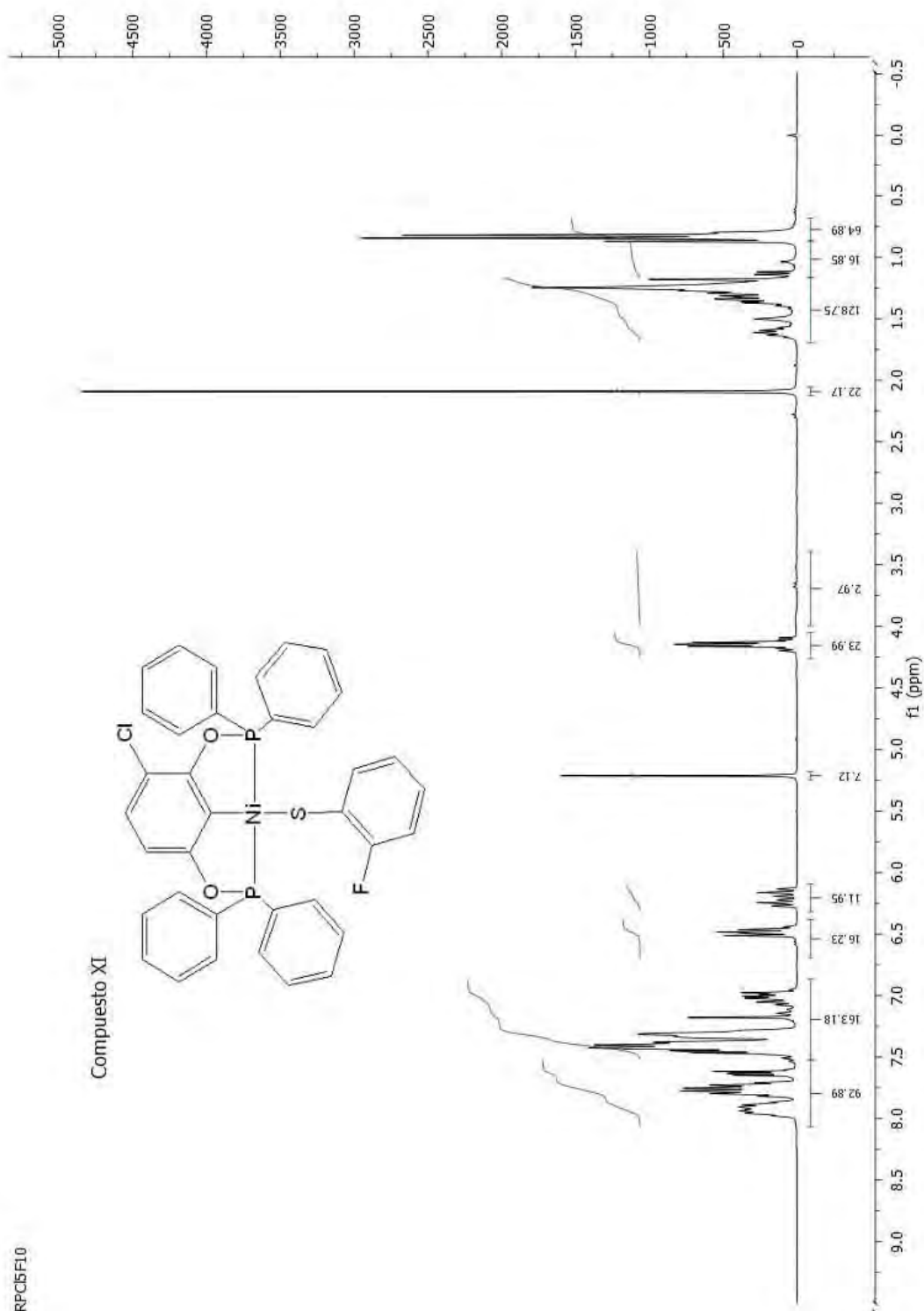


Figura 3.23: Espectro de $R.M.N. ^1H$ a 300 MHz del compuesto VIII; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

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

Para la mayoría de los compuestos, lo que se obtuvo fue un espectro en donde se observa una señal doble a causa de la influencia electrónica remota asimétrica del sustituyente halógeno.

La figura 3.24 muestra el espectro del compuesto IX en donde podemos observar claramente dicha diferenciación entre ambos núcleos.

De nuevo para algunos compuestos lo que se observa es una señal de cuatro picos que de igual manera puede justificarse como un fenómeno de anisocronía debido al acoplamiento entre los núcleos y a la diferenciación tanto magnética como química de los átomos de fósforo causada por efectos electrónicos intra e intermoleculares. El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto VI se muestra en la figura 3.25, donde claramente podemos ver las 4 señales a δ 138,6, 141,7, 144,8, y 147,9 ppm.

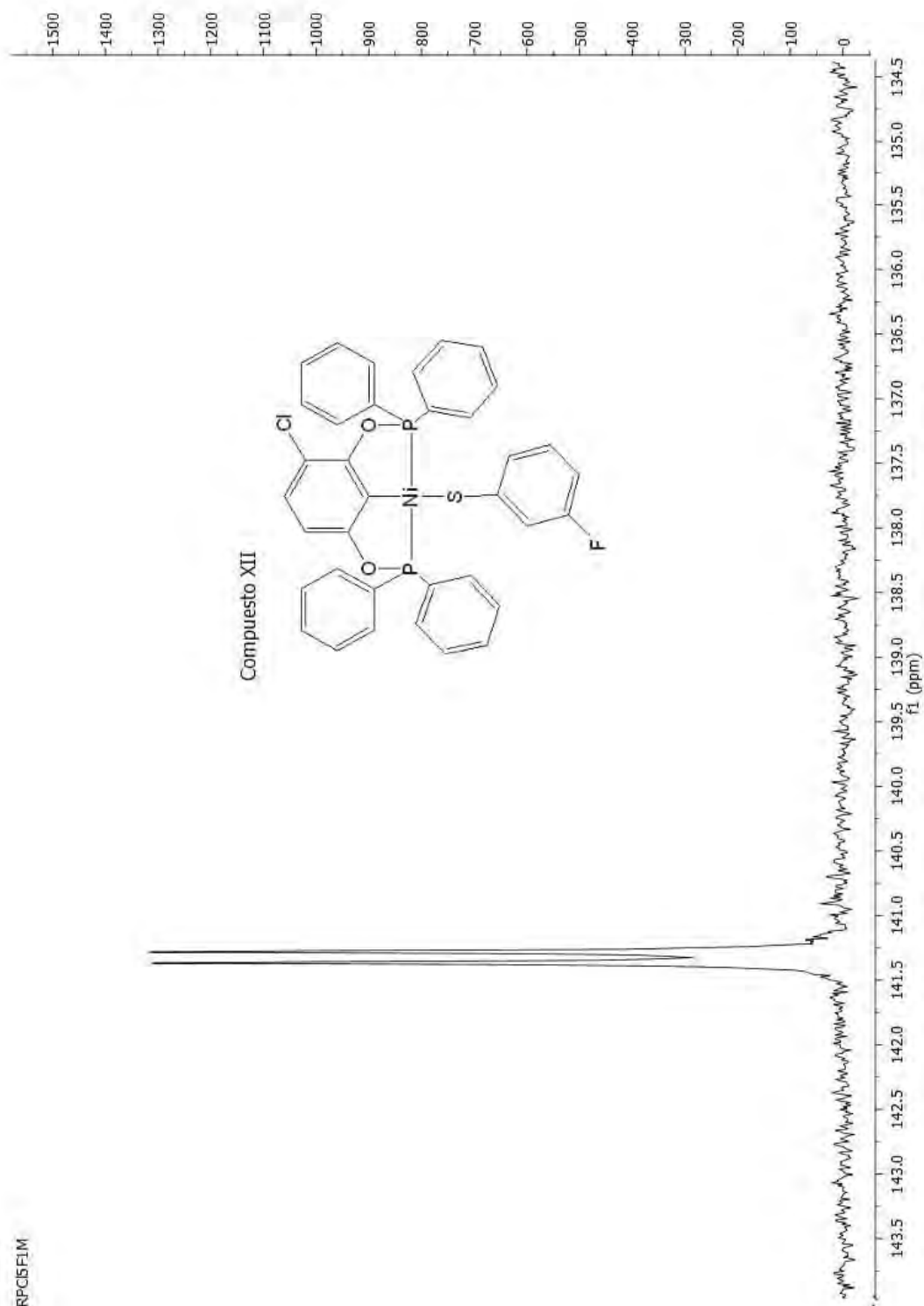


Figura 3.24: Espectro de $R.M.N. {}^{31}P\{^1H\}$ a 122MHz del compuesto IX; disuelto en $CDCl_3$ a $25^\circ C$.

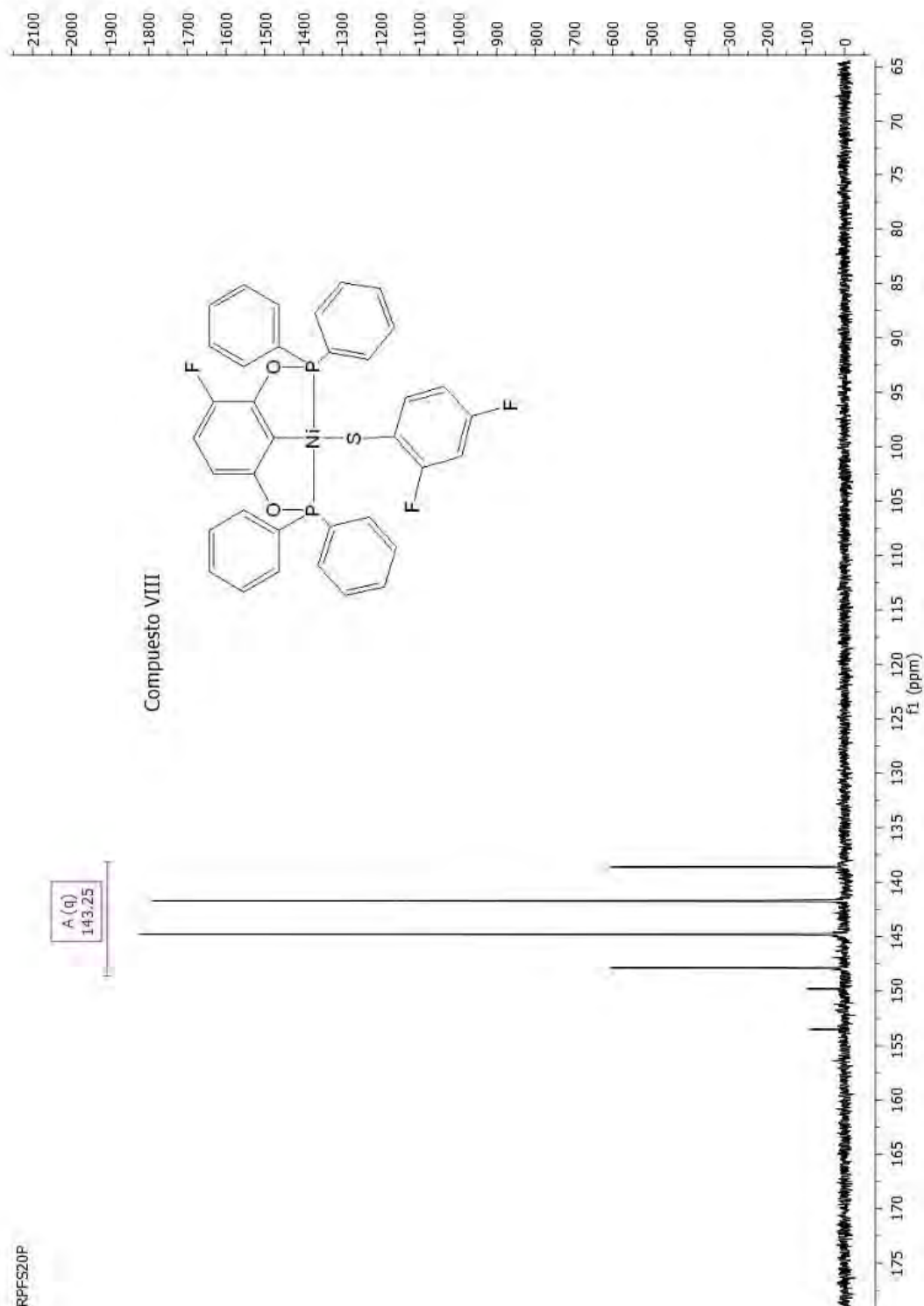


Figura 3.25: Espectro de $R.M.N.{}^{31}P\{^1H\}$ a 122MHz del compuesto Vi; disuelto en $CDCl_3$ a $25^\circ C$.

3.6.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F

Para cada derivado el número y la multiplicidad de las señales en los espectros de $\text{RMN } ^{19}\text{F}$ varía de acuerdo al número de átomos de flúor químicamente distintos en la molécula, teniendo así para los derivados del compuesto I una señal del flúor del resorcinol adicional a las propias del sustituyente bencentiolato.

Los desplazamientos químicos en los espectros para cada derivado varían mucho de uno a otro por lo que a continuación se presentaran ejemplos que muestran una visión muy general de la distribución y multiplicidad para los compuestos con el mismo número de fluoros en el anillo del sustituyente. La figura 3.26 corresponde al compuesto IX y en ella se puede observar claramente que para los compuestos con bencentiolatos fluoro-monosustituídos aparece solo un pico, en este caso a $\delta - 111,2$ ppm.

Por su parte para los compuestos difluoro sustituidos el espectro muestra 2 señales dobles que nos indican el acoplamiento de ambos núcleos por la aromaticidad del anillo en el grupo bencentiolato. En el caso particular del compuesto VI (figura 3.27) aparecen uno a $\delta - 100,3$ y otro $\delta - 117,0$ ppm, además para este derivado se observa también para el flúor del resorcinol una señal simple a $\delta - 141,8$ ppm.

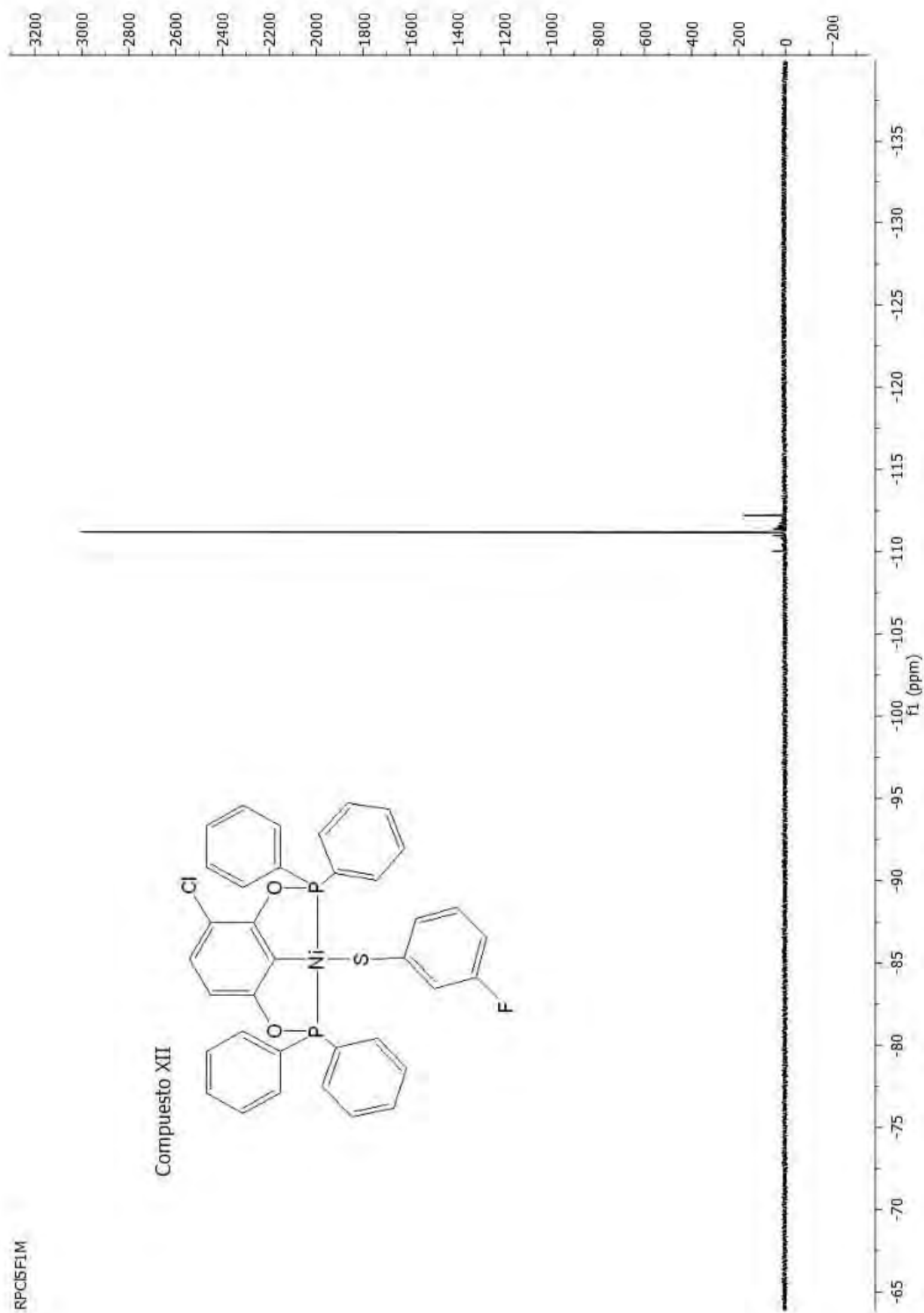


Figura 3.26: Espectro de $R.M.N$ ^{19}F a 282 MHz del compuesto IX; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

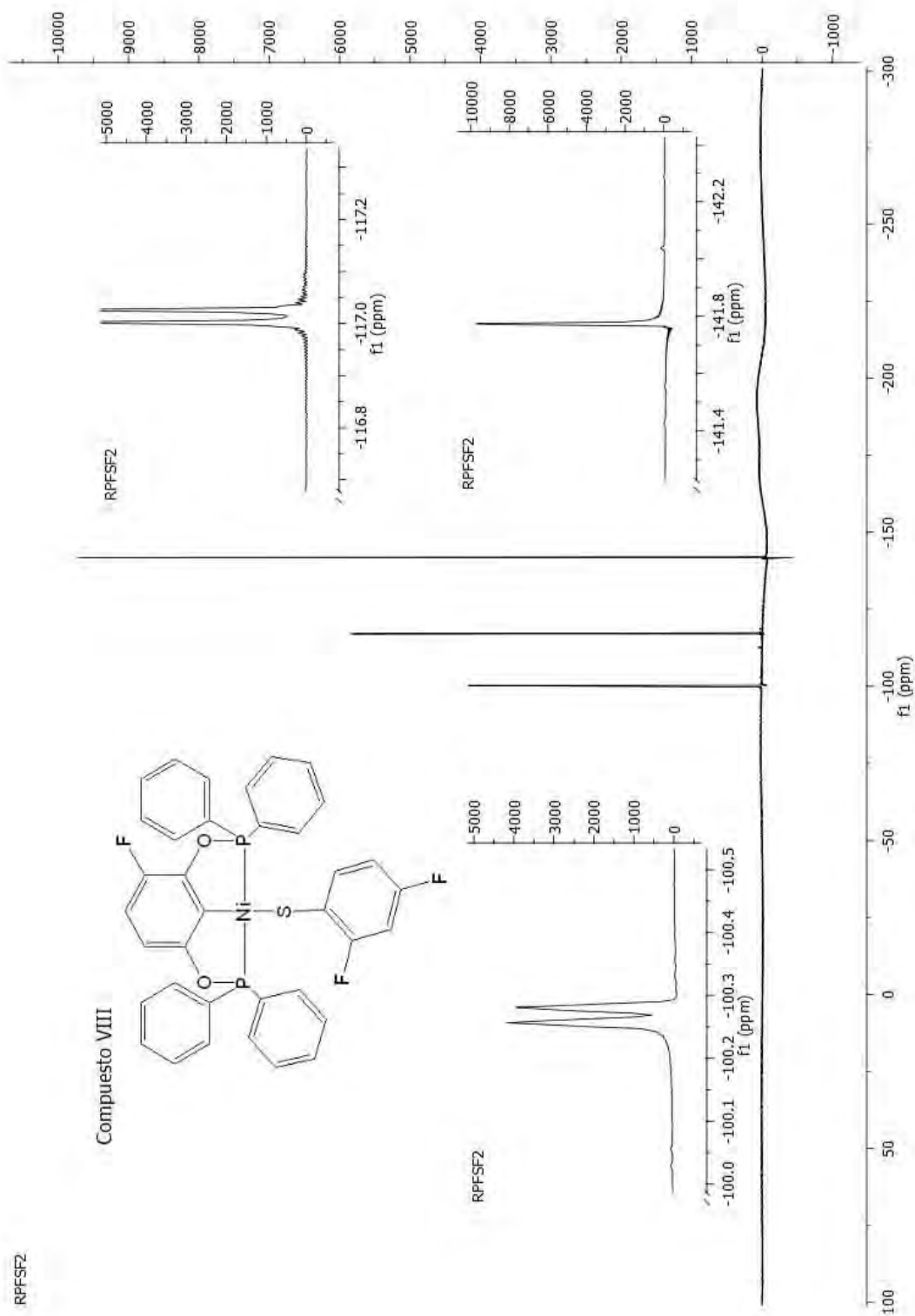


Figura 3.27: Espectro de $\text{RMN } ^{19}\text{F}$ a 282MHz del compuesto VI; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

Para el caso de los derivados tetrafluoro sustituidos, se obtuvieron espectros cuyo patrón de señales son una múltiple y un triple de dobles que aparecen a un desplazamiento menor a $\delta - 120$ ppm. Cada uno de ellos corresponde a dos de los átomos de flúor equivalentes los cuales ocupan las posiciones orto y meta al enlace C-S respectivamente. En la figura 3.28 podemos observar el espectro de RMN ^{19}F del compuesto X donde observamos tales dos señales, siendo el td a $\delta - 141$ ppm la correspondiente a los sustituyentes en posición meta esto debido a que el azufre posee pares de electrones libres y actúa como un grupo activante del anillo, localizando una mayor densidad electrónica en las posiciones orto y para; esto genera un mayor apantallamiento en los grupos en esas posiciones y hace que en el espectro de resonancia su desplazamiento químico se localice a menores ppm que los que se encuentran en posición meta.

Por último los espectros de los compuestos pentasustituidos muestran señales de 3 tipos diferentes por los tres tipos de flúor no equivalentes en el bencenolato, sin embargo es generado un espectro complicado de segundo orden debido tanto a la influencia de los sustituyentes vecinales como acoplamiento de largo alcance entre todos los fluoros del anillo. En la figura 3.30 se muestra el espectro del compuesto XV en el cual podemos apreciar un doble de dobles(dd), un triplete(t) y doble de doble de triples(ddt).

La asignación de las señales se hizo con base en el mismo criterio que los compuestos tetrafluorados, a mayor densidad electrónica la señal aparece a campo más bajo, para ello se llevó a cabo un balance cualitativo considerando la activación o desactivación de las posiciones de acuerdo a la teoría para la sustitución electrofílica aromática. Por esto, la señal *ddt* corresponde al flúor en posición para al enlace C-S, el *t* a los fluoros en posición orto y el *dd* a los fluoros en posición meta.

Se observa también la duplicación de las señales aunque con menor

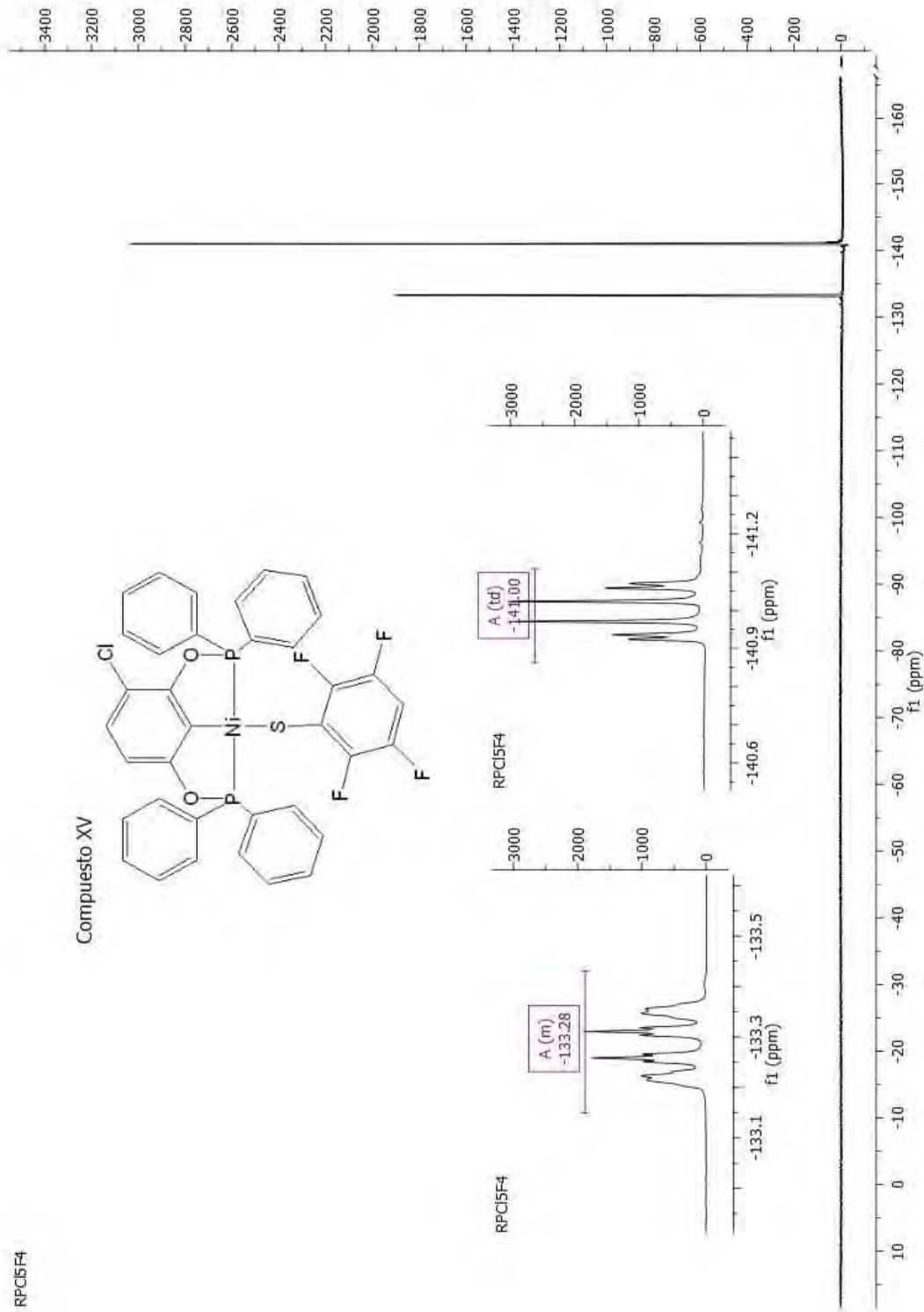


Figura 3.28: Espectro de RMN ^{19}F a 282 MHz del compuesto X; disuelto en CDCl_3 a 25°C.

intensidad, esto va de acuerdo con un equilibrio conformacional del compuesto, ilustrado en la figura 3.29, ya que el átomo de azufre no restringe la posición del grupo aromático como también podrá observarse más adelante en la solución de las estructuras cristalinas para algunos derivados.

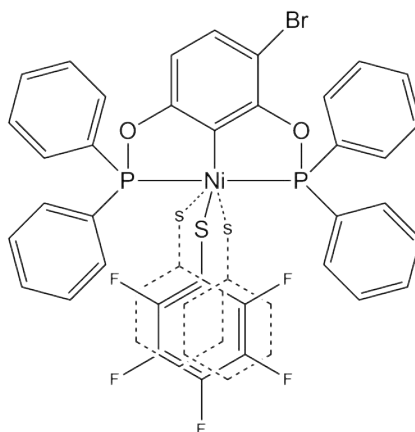


Figura 3.29: Equilibrio conformacional del compuesto XV.

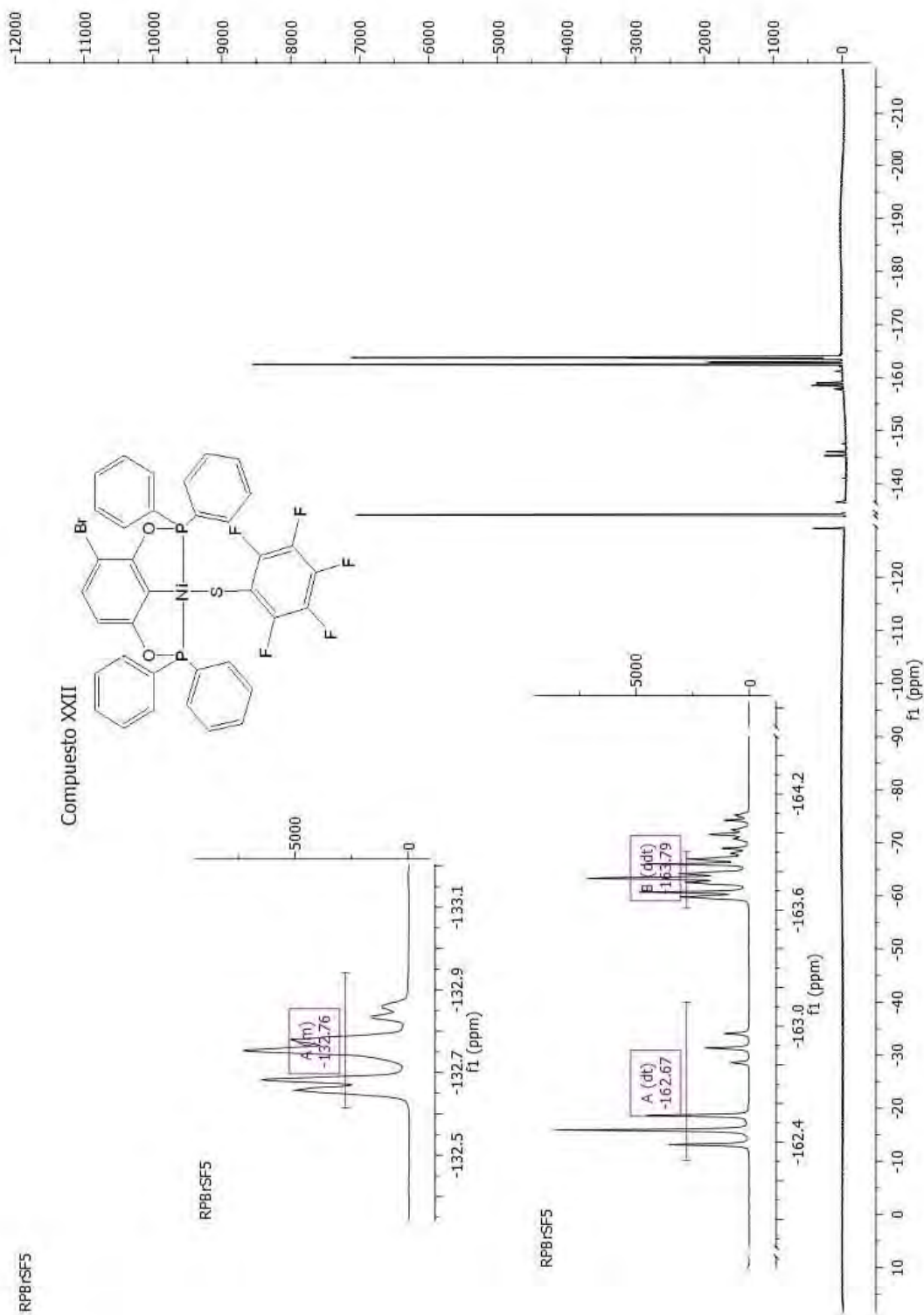


Figura 3.30: Espectro de RMN^{19}F a 282 MHz del compuesto XXII; disuelto en CDCl_3 a 25°C .

3.7. Discusión general de resultados de la caracterización

Para la serie base de complejos (comp. I a III) podemos notar un comportamiento periódico tanto en los desplazamientos químicos en las RMN de ^{31}P como en las señales asignadas a los protones en el anillos de la pinza en los espectros de $\text{RMN } ^1\text{H}$. Las señales muestran un mayor desplazamiento químico a medida que aumenta la electronegatividad del sustituyente lo que va de acuerdo con el criterio de que a mayor densidad electrónica rodeando el núcleo, mayor será el apantallamiento y menor será su desplazamiento químico.

Tal diferenciación en los desplazamientos se puede apreciar mejor en las series de derivados en los que el grupo bencentiolato tiene una influencia directa tanto en el centro metálico como a los átomos de fósforo, por lo que a mayor número de átomos de flúor en el sustituyente, mayor es el desplazamiento.

También podemos observar que el fenómeno de anisocronía de los núcleos en la $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ es más recurrente en los compuestos derivados del complejo III y va disminuyendo conforme lo hace la densidad electrónica en el átomo de níquel por lo que podríamos considerar que un exceso de densidad electrónica hace que los átomos de fósforo muestren una mayor diferenciación posiblemente porque se favorecen la de retrodonación con el átomo de níquel, al igual que el acoplamiento, al mismo tiempo que se propician interacciones intermoleculares por tal disponibilidad electrónica, modificando así los entornos químicos de ambos núcleos.

En los espectros de $\text{RMN } ^{19}\text{F}$ se observa que el desplazamiento del flúor en el anillo de la pinza en los compuestos derivados de I no se ve afectado por la sustitución del centro metálico, y aparece siempre a

$\delta - 141,4ppm/$. Para los sustituyentes se hace evidente que entre mayor sea el número de átomos de flúor en el anillo, las señales se localizan a menores partes por millón.

Capítulo 4

Análisis por difracción de rayos X

4.1. Introducción

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica analítica no destructiva la cual provee información detallada sobre la red cristalina interna de las sustancias, incluyendo las dimensiones de la celda unitaria, longitudes de enlace, ángulos de enlace y detalles del ordenamiento atómico local.

En 1912, Max von Laue descubrió que las sustancias cristalinas actúan como una rejilla de difracción de tres dimensiones, para rayos X con longitudes de onda similares a aquellas del espaciamiento entre planos en una red cristalina. Experimentalmente, los rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos y posteriormente filtrados para obtener una radiación monocromática, al mismo tiempo que son enfocados para concentrarlos y dirigirlos hacia la muestra.

Los datos a procesar son obtenidos a partir de la interferencia de los rayos X en la muestra y es con el llamado refinamiento de monocristal, en donde estos son interpretados y puntualizados para generar una estructura cristalina.

La interacción de los rayos incidentes con el cristal produce interferencias constructivas así como un rayo difractado sólo cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), la cual relaciona la longitud de onda de una radiación electromagnética, el ángulo de difracción y los espaciamentos de la red cristalina en la muestra. Los rayos X difractados son entonces detectados, procesados y contados.

Al cambiar la geometría de los rayos incidentes, la orientación del cristal centrado y el detector, todas las posibles direcciones de difracción de la red pueden ser obtenidas.

Considerando estructuras minerales típicas, éstas pueden llegar a tener varios miles de reflexiones únicas cuyo arreglo espacial es referido como un patrón de difracción.

Para cada una de tales reflexiones se pueden asignar índices (hkl) con los cuales se puede indicar su posición en el patrón de difracción. Este patrón tiene una relación recíproca con la red cristalina y la celda unitaria en espacio real, y la asignación de señales con tal correspondencia es referida como la solución de la estructura cristalina.

La difracción de rayos X de monocristal es comúnmente usada para la determinación precisa de celdas unitarias, incluyendo sus dimensiones y la posición de los átomos a lo largo de la red. La longitud de enlace y los ángulos están directamente relacionados con las posiciones atómicas. La estructura cristalina de un mineral es una propiedad característica la cual es la base para el entendimiento de muchas de las propiedades micro y macroscópicas de cada material, de ahí la importancia de esta técnica (24).

4.1.1. Parámetros de una red cristalina

De acuerdo con la IUCr (International Union of Crystallography) un cristal es cualquier sólido que tienen un diagrama de difracción esencialmente discreto. En términos comunes, un cristal es considerado aquel material que posee un acomodamiento ordenado y periódico en un espacio tridimensional. La manera en que los átomos se acomodan en el cristal es conocido como la estructura cristalina. Una estructura cristalina está compuesta por una unidad recurrente de un conjunto de átomos acomodados de una forma particular, y una red. Estas unidades recurrentes están localizadas a lo largo de toda la red la cual es un arreglo infinito de puntos en el espacio.

Un volumen en la red que es representativo de la red entera y repetido regularmente a lo largo de todo el cristal es llamado celda unitaria. Aún cuando generalmente el más pequeño paralelepipedo que satisfaga esta definición es escogido como la celda unitaria, es muchas veces útil especificar una celda de un volumen mayor. Debe notarse que como la red es infinita en extensión también hay un infinito número de formas de especificar una celda unitaria.

La estructura cristalina de la celda unitaria es siempre la misma que la de una pieza macroscópica de cristal, por lo que una porción dada de cristal debe ser estudiada usando sólo una muestra representativa.

Para el estudio de la red, seis constantes son generalmente requeridas para definir la forma y el tamaño de una celda unitaria. Estas son sus longitudes axiales, las cuales son usualmente denotadas como a , b y c , así como sus ángulos interaxiales, los que usualmente se denotan como alfa (α), beta (β) y gamma (γ) (fig. 4.1).

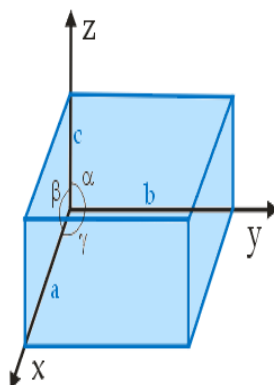


Figura 4.1: Parámetros de una celda unitaria

El conocimiento de las constantes de celda y conocimiento sobre las estructuras cristalinas son necesarias para calcular las distancias entre átomos vecinos en un cristal, así como para determinar algunas de las propiedades físicas y eléctricas más importantes de los cristales (25).

4.1.2. Proyecciones ORTEP

El programa de diagrama de elipsoides Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) es un software redactado en el FORTRAN (Formula Translating System), para ilustrar dibujos de las estructuras cristalinas. El tipo de diagrama es de elipsoides y barras de una calidad conveniente para la publicación. Este se produce con las esferas o los elipsoides de la probabilidad del movimiento térmico, derivados de parámetros anisotrópicos del factor de la temperatura en los sitios atómicos. El programa también produce pares estereoscópicos de las ilustraciones que ayudan en la visualización de arreglos complejos de átomos y de sus patrones térmicos correlacionados del movimiento. ORTEP brinda dibujos de flexibilidad y de alta calidad, pero no es particularmente de uso fácil pues supone bastantes decisiones que deben ser tomadas por quien utiliza el programa (26).

4.1.3. De los ligantes

Las fosfinas son ligantes monodentados con un gran desdoblamiento de sus orbitales moleculares d . Esto los hace capaces de formar enlaces muy estables con átomos metálicos, en especial aquellos con bajos estados de oxidación y ricos en electrones, esto al actuar como donadores σ , mediante su par libre de electrones, y aceptores π , utilizando los orbitales d libres del fósforo para aceptar electrones del metal de transición. En el caso del Ni(II), el tamaño del ión y su densidad electrónica hacen que exista un desdoblamiento de los orbitales d propio de geometrías cuadradas planas; la fosfina estabiliza tal geometría aprovechando la densidad electrónica que puede obtener del níquel fácilmente, por la similitud en la energía de los orbitales moleculares entre ambos.

La mayoría de los compuestos cuadrados planos conocidos de Ni(II) son diamagnéticos debido a que la energía necesaria para la transición de un electrón a un orbital vacío del metal es mucho mayor que la energía de apareamiento debido al gran desdoblamiento que existe del orbital vacío $d_{x^2-y^2}$ para esa geometría.

Por otro lado, el enlace entre el grupo aromático y el níquel es mediante un carbanión; éste se encuentra estabilizado por la presencia de los grupos $OP(\phi)_2$ en el anillo y la densidad electrónica del metal. La síntesis que se lleva cabo por medio de una metalación directa del ligante se sugiere que comienza por la coordinación del níquel a los grupos fosfina para después favorecer la activación y ruptura del enlace C-H estabilizada por la cercanía con el átomo metálico

4.2. Análisis por Difracción de Rayos X del compuesto I

Fue posible obtener el patrón de difracción para un monocristal del complejo I ($\text{NiCl}(\text{3-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2$). Tal cristalización se llevó a cabo disolviéndolo en dicloro metano e isopropanol dejando en reposo y en refrigeración por un periodo aproximado de 2 semanas.

La figura 4.2 muestra la proyección ORTEP con un 35% en el nivel de probabilidad térmica. El níquel muestra una geometría cuadrada plana un poco distorsionada por la restricción de la distribución del puente POCOP. La distancia del enlace C-Ni es de 1.887 Å. En la figura 4.3 podemos observar que el complejo se encuentra distribuido en la red alternadamente con respecto al flúor, por lo que su estructura muestra la misma probabilidad de encontrar al sustituyente a cualquiera de las dos posiciones en el anillo.

La tabla 4.1 muestra los datos y parámetros cristalográficos experimentales más importantes para el compuesto I.

Cuadro 4.1: Datos cristalográficos del compuesto I

Fórmula empírica	$C_{30}H_{22}ClFNiO_2P_2$
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Longitudes de celda	a 15.231(4) b 9.987(3) c 17.468(5)
Ángulos de celda	α 90,00 β 91,120(6) γ 90,00
Volumen de celda	2656.58 Å ³
Z, Z'	Z: 4 Z': 0
Factor R(%)	5.33

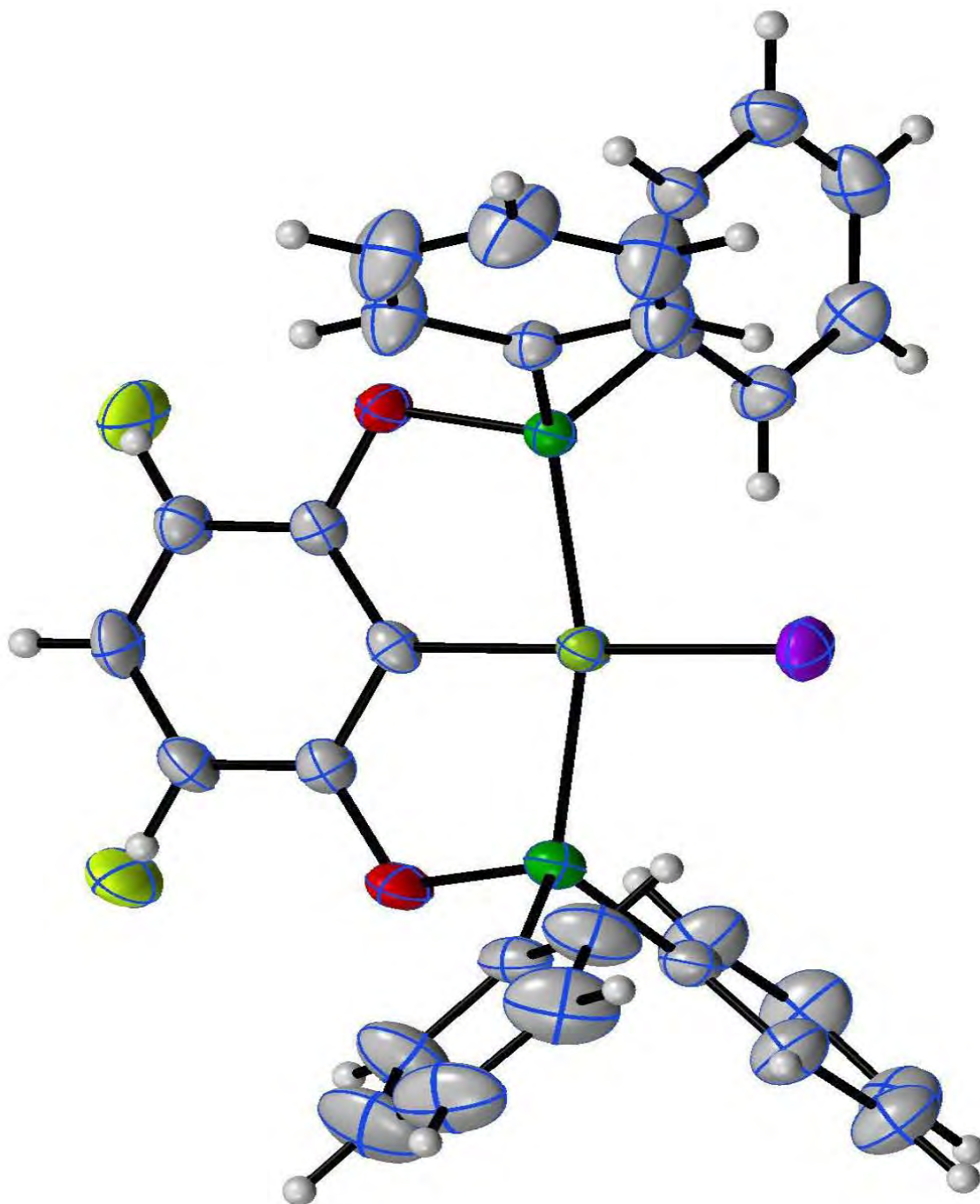


Figura 4.2: Representación ORTEP del compuesto $[NiCl(3-F-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2)]$ con elipsoides con 35 % de probabilidad.

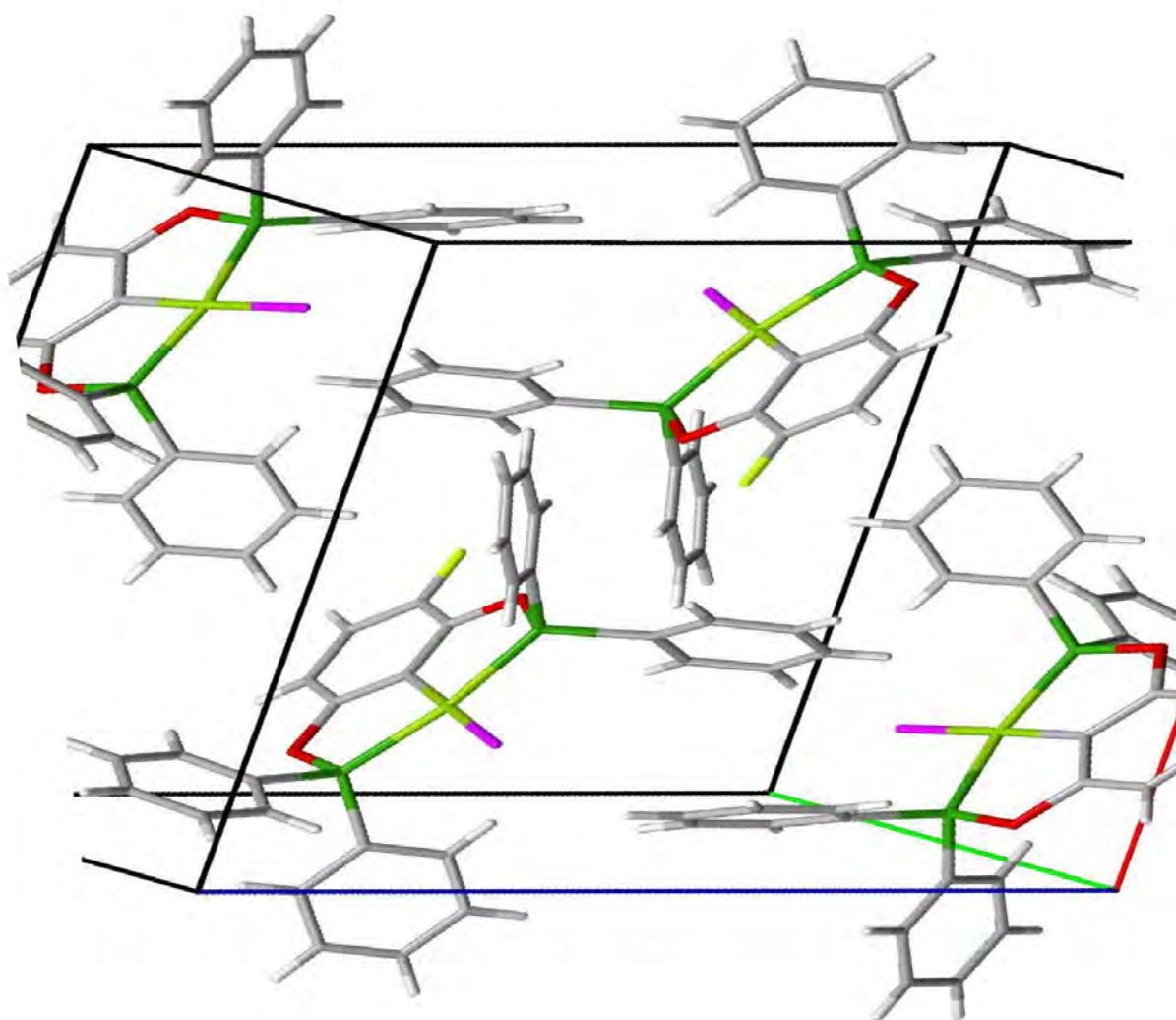


Figura 4.3: Empaquetamiento cristalino del compuesto I

4.3. Análisis por Difracción de Rayos X del compuesto III

De nuevo para el complejo ($\text{NiCl}(\text{3-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2$)), se obtuvieron cristales aptos para la obtención de su patrón de difracción por medio de la cristalización del compuesto en una mezcla de diclorometano-isopropanol en refrigeración.

Para este compuesto la distancia del enlace C-Ni es de 1.874 Å. Este complejo muestra igual una distribución alternada en el cristal, y a lo largo de la red cristalina. La figura 4.4 muestra la proyección de su estructura cristalina. La red cristalina se muestra en la figura 4.5 y podemos observar que es un sistema monoclinico que sigue el mismo patrón que para el compuesto I y no posee interacciones intermoleculares importantes. Los datos cristalográficos representativos son mostrados en la tabla 4.2.

Cuadro 4.2: Datos cristalográficos del compuesto III

Fórmula empírica	$C_{30}H_{22}BrClNiO_2P_2$
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Longitudes de celda	a 15.101(6) b 10.313(4) c 17.666(7)
Ángulos de celda	α 90,00 β 93,344(7) γ 90,00
Volumen de celda	2746.56 Å ³
Z, Z'	Z: 4 Z': 0
Factor R(%)	15.34

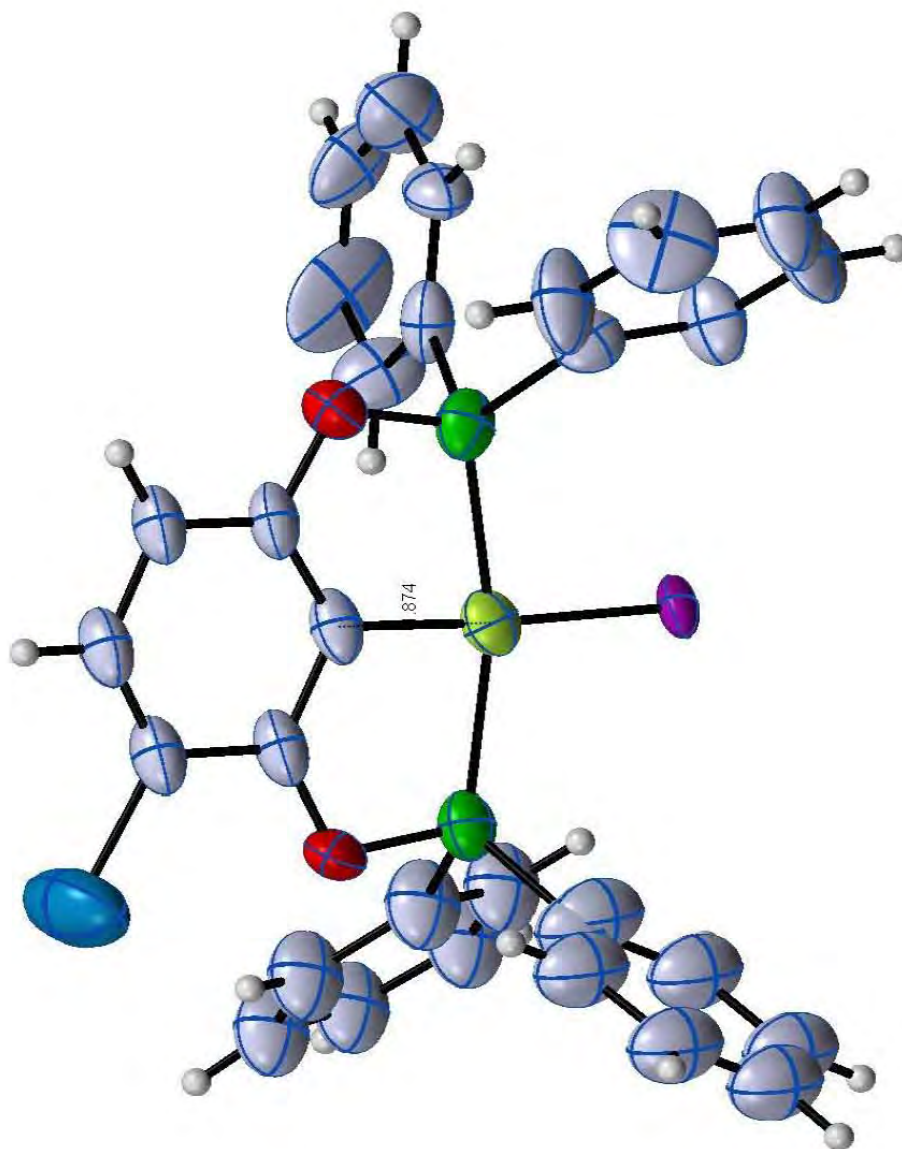


Figura 4.4: Representación ORTEP del compuesto III ($\text{NiCl}(\text{3-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\text{)}_2$) con elipsoides con 35% de probabilidad.

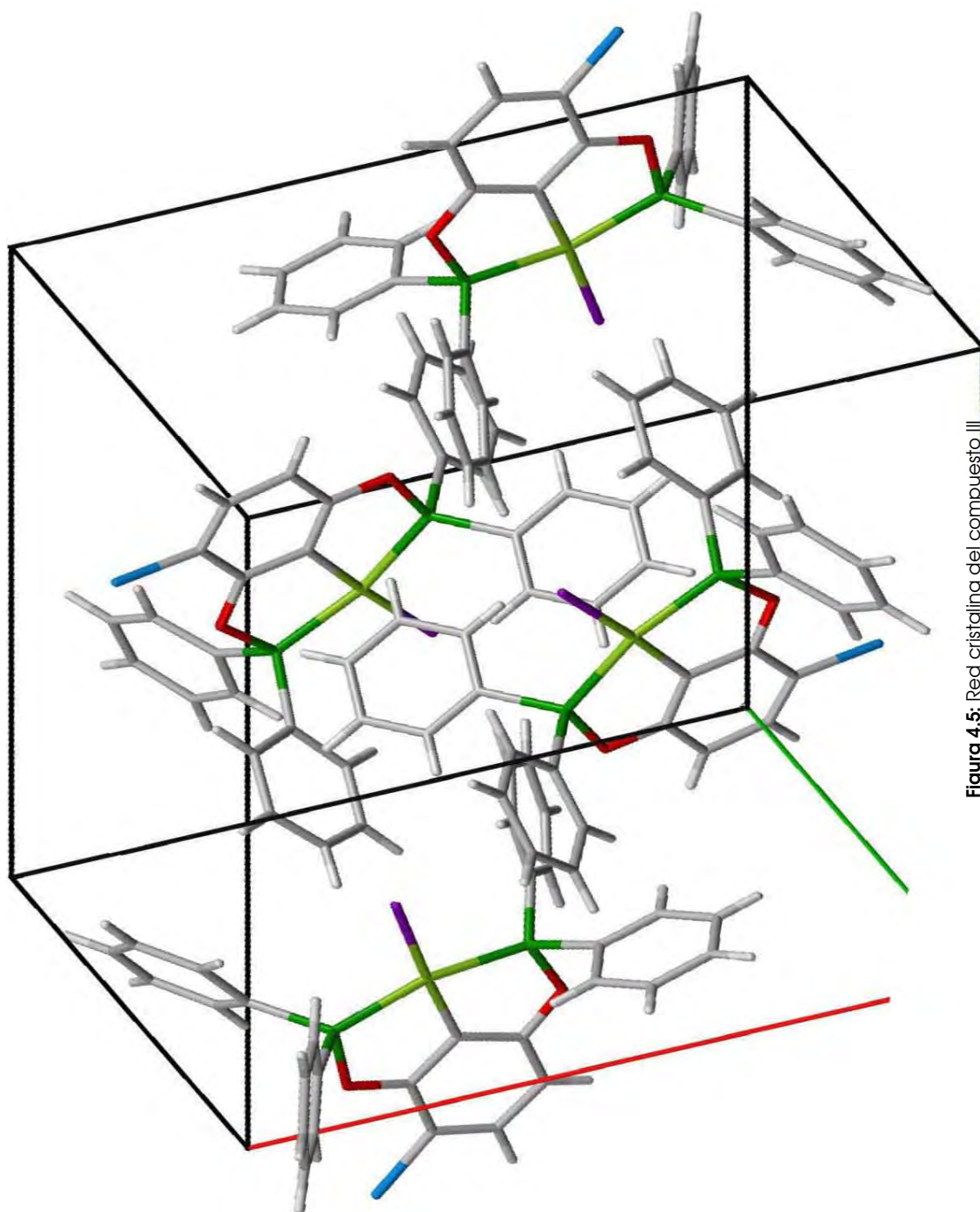


Figura 4.5: Red cristalina del compuesto III

4.4. Análisis por difracción de rayos X de derivados

La cristalización de los derivados se hizo también en una mezcla de diclorometano- isopropanol en refrigeración ($\approx 11^{\circ}\text{C}$) para preparar cristales adecuados para la obtención de la estructura cristalina.

Se logró obtener 3 estructuras correspondientes a los compuestos X, XIII y XIV. En esta sección se presentarán datos cristalográficos importantes así como los patrones de difracción obtenidos. Las colecciones completas de datos están contenidas en el apéndice C.

4.4.1. Compuesto ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-H})(\text{3-Cl-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$) X.

Las dimensiones y ángulos de la celda unitaria y los datos experimentales de la obtención de esta estructura se muestran en la tabla 4.3, podemos ver que de nuevo se trata de un sistema monoclinico con un grupo puntual $P 2_1/c$. La distancia del enlace C-Ni para este compuesto es de 1.896 Å.

Cuadro 4.3: Datos cristalográficos del compuesto X

Fórmula empírica	$\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{ClF}_4\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}$
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Longitudes de celda	a 18.6426(19) b 17.1711(18) c 10.4723(11)
Ángulos de celda	α 90,00 β 104,996(2) γ 90,00
Volumen de celda	3238.16 Å ³
Z, Z'	Z: 4 Z': 0
Factor R(%)	5

En la figura 4.6 se muestra la estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto. Podemos también observar que muestra el mismo patrón de distribución alternada del halógeno en la red. Además, el anillo del grupo bencenotolato se encuentra alineado con uno de los

fenilos unido a un fósforo de la misma molécula por medio de interacciones cara-cara desplazadas entre ambos grupos aromáticos, formádo un ángulo de $90,64^\circ$. El compuesto no presenta interacciones intermoleculares importantes.

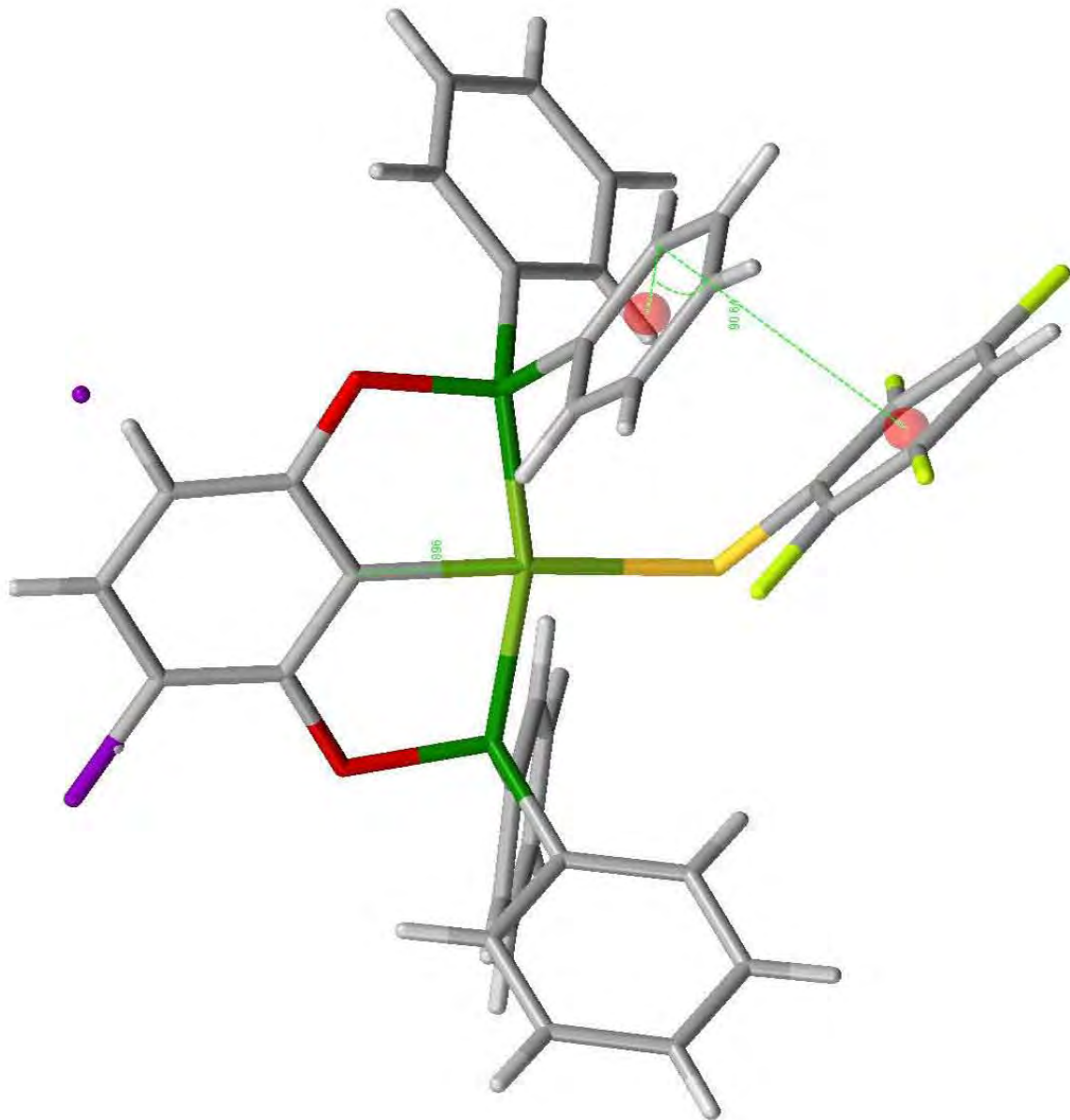


Figura 4.6: Estructura cristalina del compuesto X

4.4.2. Compuesto (NiS(C₆H₃-2,4-F₂)(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)) XIII.

La tabla 4.4 muestra los datos cristalográficos más representativos para el complejo XIII. En este caso la distancia del enlace C-Ni es de 1.898 Å y también se trata de un sistema monoclinico.

Cuadro 4.4: Datos cristalográficos del compuesto XIII

Fórmula empírica	$C_{36}H_{25}BrF_2NiO_2P_2S$
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Longitudes de celda	a 18.682(3) b 16.974(3) c 10.7681(16)
Ángulos de celda	α 90,00 β 106,728(2) γ 90,00
Volumen de celda	3270.15 Å ³
Z, Z'	Z: 4 Z': 0
Factor R(%)	5.45

Podemos observar en la figura 4.7 que la estructura cristalina del compuesto no está bien resuelta pues el grupo bencenotolato no se encuentra restringido a una sola posición debido a la movilidad del enlace Ni-S, lo cual hace que exista un equilibrio conformacional de la molécula. Esto va de acuerdo con la duplicación de las señales observada en algunos de los espectros de ¹⁹F como el mostrado en la sección 3.6.4 para el compuesto pentafluorado con cloro sustituyente en la pinza.

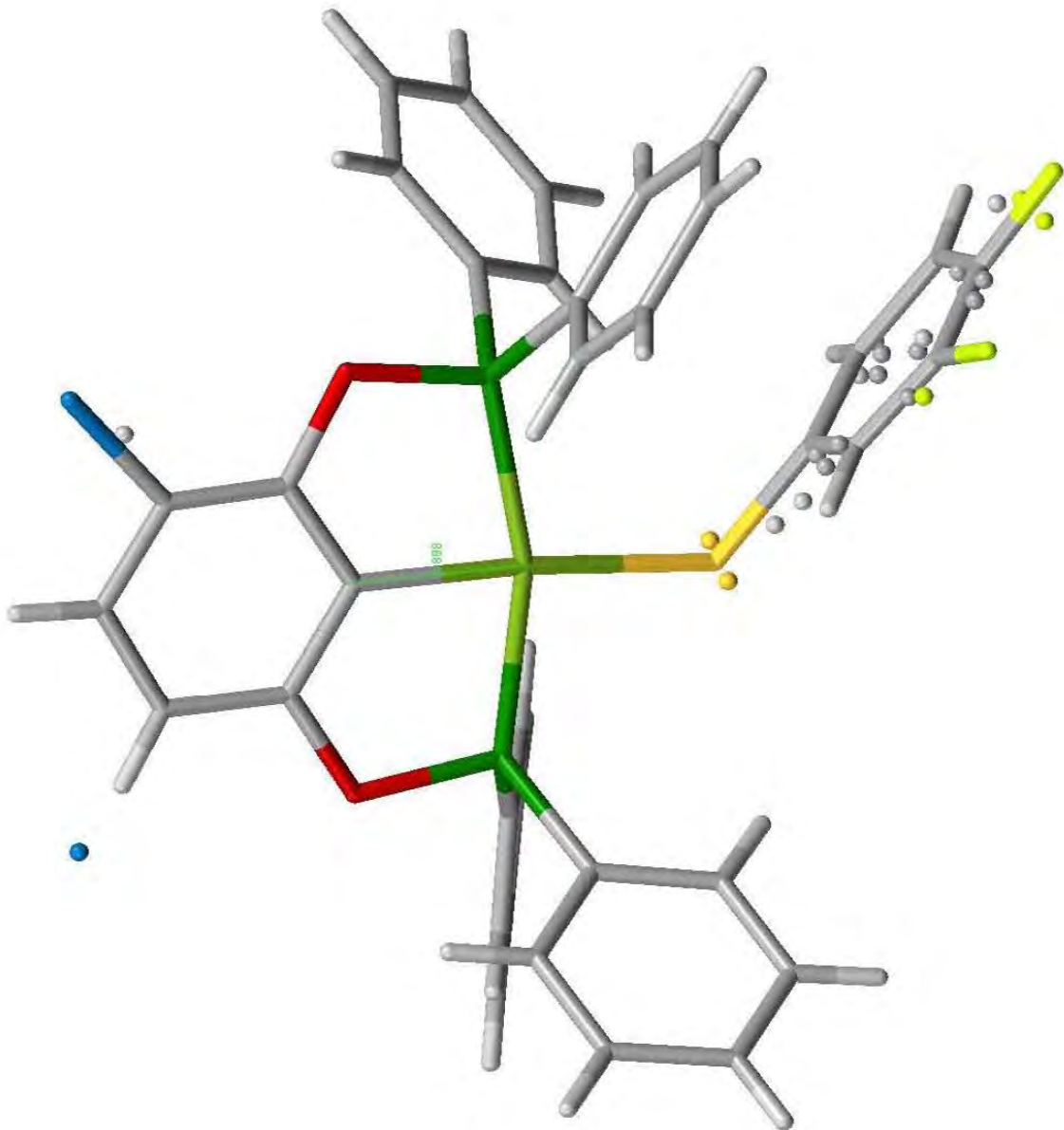


Figura 4.7: Estructura cristalina del compuesto XIII

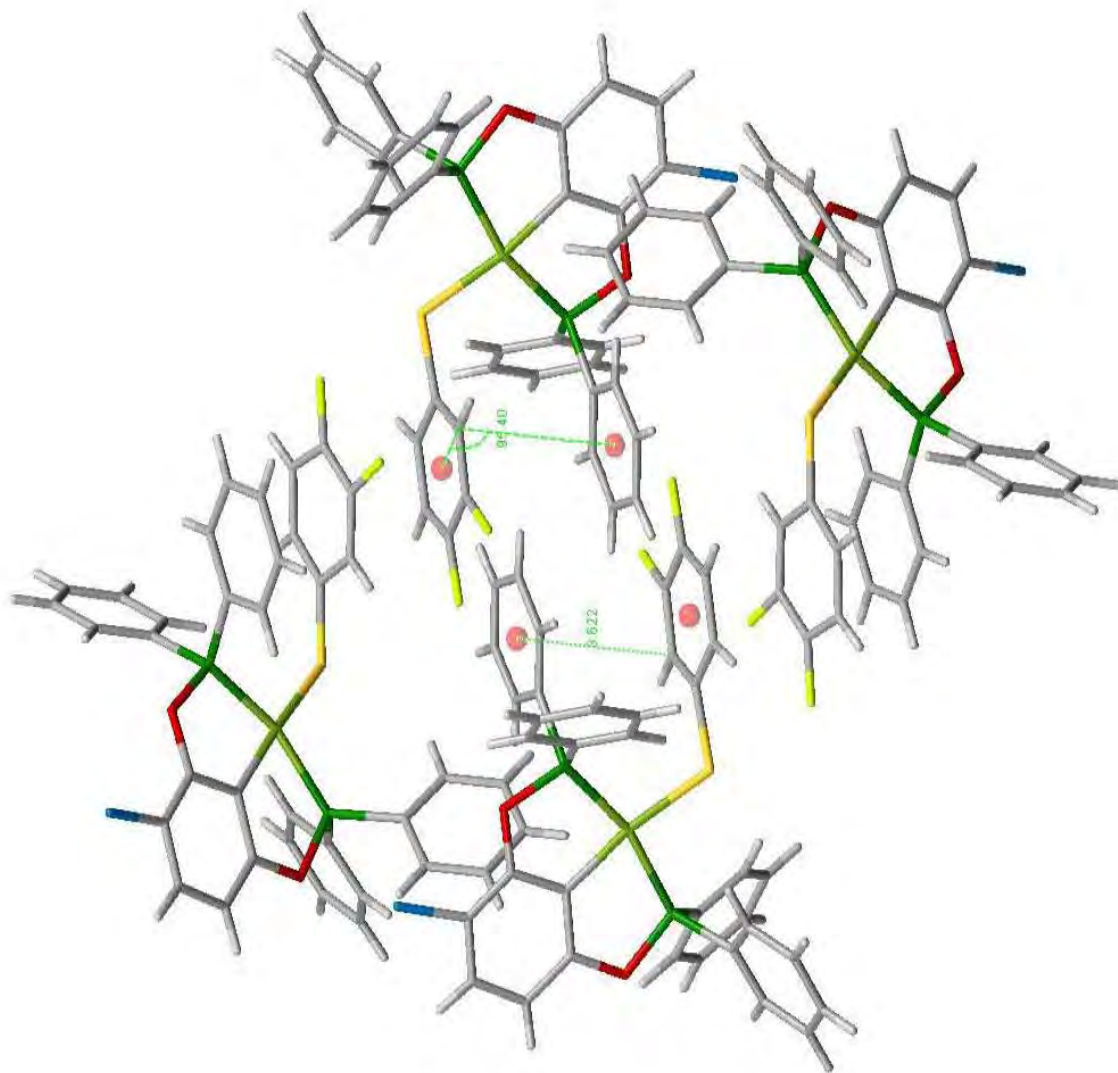


Figura 4.8: Estructura cristalina del compuesto XIII

4.4.3. Compuesto (NiS(C₆F₄-4-H)(3-Br-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂)) XIV.

Por último se muestra en esta sección la estructura cristalina del compuesto XIV. La distancia del enlace C-Ni es de 1.921Å, su arreglo cristalino sigue la misma forma general que los otros compuestos describiendo un sistema monoclinico con posiciones alternadas de bromo sustituyente como se observa en la figura 4.9. La tabla 4.5 muestra los parámetros más importantes obtenidos por medio de la difracción de rayos X de monocristal de este compuesto.

Cuadro 4.5: Datos cristalográficos del compuesto XIV

Fórmula empírica	$C_{36}H_{23}BrF_4NiO_2P_2S$
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Longitudes de celda	a 18.730(4) b 17.278(4) c 10.457(2)
Ángulos de celda	α 90,00 β 105,065(2) γ 90,00
Volumen de celda	3267.76 Å ³
Z, Z'	Z: 4 Z': 0
Factor R(%)	6.47

4.4.4. Discusión general de los resultados de la cristalografía

Por medio de las estructuras de difracción de rayos X obtenidas se puede claramente estudiar a los compuestos de acuerdo a su distribución en fase cristalina siendo que tanto los complejos base como sus derivados muestran una distribución similar, revelando que si bien no muestran interacciones secundarias importantes, los compuestos forman redes suficientemente estables para no requerir de moléculas adicionales de disolvente, por ejemplo, para estabilizar su distribución cristalina, por lo que se descarta que las señales que se observan en los espectros de Resonancia Magnética Nuclear pertenecientes a los disolventes de cristalización se asocien a la existencia de estos en la red cristalina de los complejos.

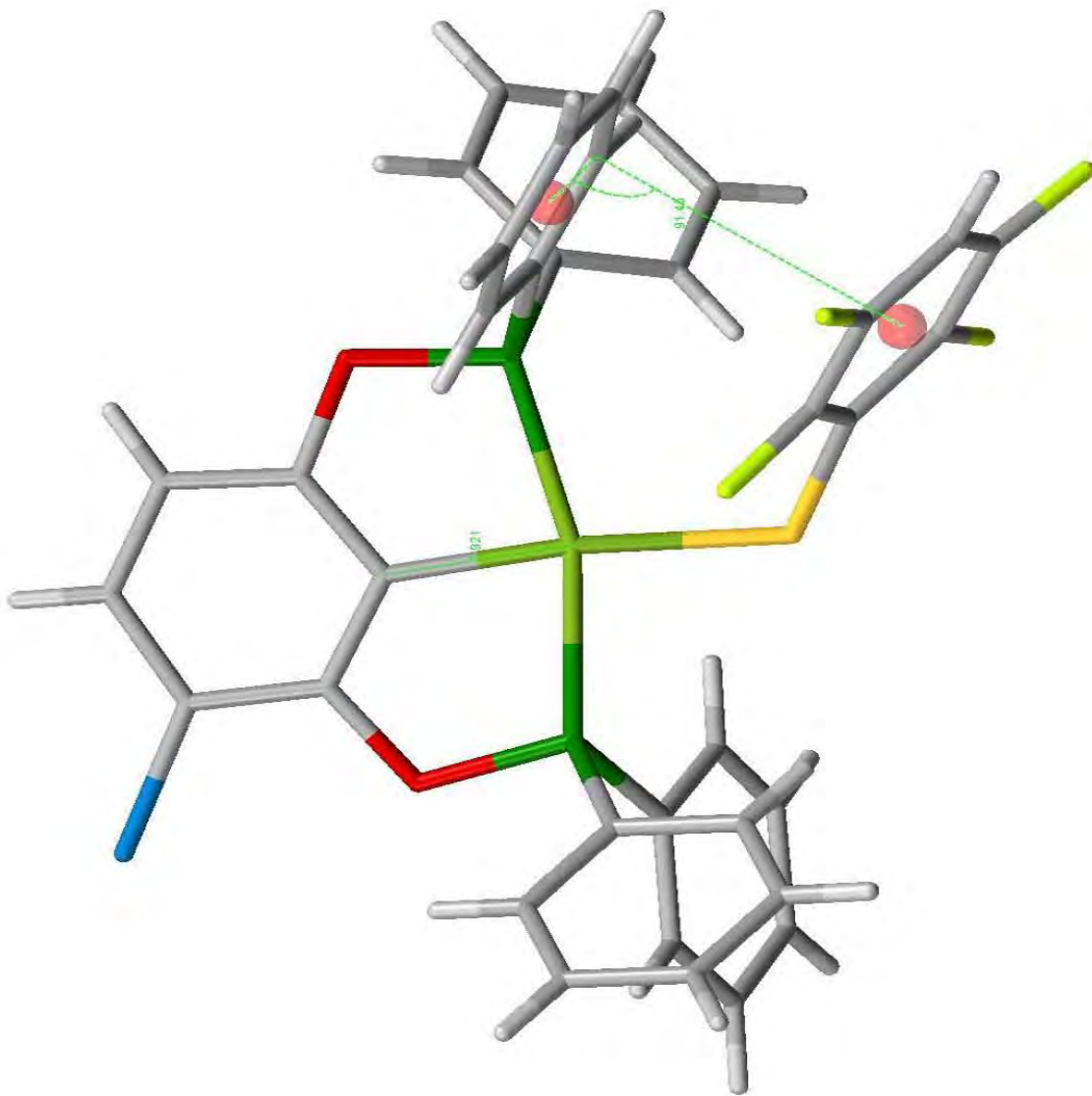


Figura 4.9: Estructura cristalina del compuesto XIV

Además a partir de las distancias de los enlaces C-Ni podemos notar de nuevo un comportamiento periódico que obedece al efecto producido por el halógeno en la pinza, siendo que entre más electronegativo es el sustituyente existe una mayor desactivación del anillo ligante y por tanto menos traslape entre los orbitales del centro metálico y el anillo, lo que hace que la distancia de enlace aumente.

Lo mismo puede conjeturarse con respecto al grado de sustitución del grupo bencenolato, en base a las estructuras de los derivados XIII y XIV, a mayor número de átomos desactivantes en tal sustituyente menor densidad electrónica en el centro de Ni(II) y mayor distancia del enlace C-Ni.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se sintetizaron tres ligantes de tipo POCOP, halógeno-sustituidos, además de los complejos de Ni(II) derivados de dichos ligantes y tres series de derivados de los complejos con sustituyentes bencen-tiolatos.
- Los ligantes y compuestos organometálicos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como EM FAB⁺ y RMN de ¹H, ³¹P y ¹⁹F. Además, se obtuvieron cristales adecuados para la obtención de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal para 5 compuestos.
- Todos los compuestos organometálicos muestran una geometría para el níquel cuadrada plana distorsionada, estabilizada por los efectos de retrodonación con los átomos de fósforo y por la aromaticidad del anillo que dona densidad electrónica al níquel.
- Los complejos con sustituyentes halógenos en el anillo aromático muestran una distribución no simétrica de la densidad electrónica en la molécula, lo cual les confiere buenas características para considerar ser usados como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento C-C de tipo Suzuki y Heck.
- La distancia Ar-Ni sigue un patrón de acuerdo a la electronegatividad del sustituyente halógeno en la molécula siendo la distancia

para $F > Cl > Br$ y confirmando la influencia remota del halógeno sobre el centro metálico.

Capítulo 6

Procedimiento Experimental

6.1. Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos fueron obtenidos comercialmente de Aldrich Chem Co., el único en recibir un tratamiento previo fue el $NiCl_2(H_2O)_6$ para la obtención del $NiCl_2$ anhidro, deshidratándolo al dejarlo por 15 días en una mufla a $200^\circ C$.

Reactivos y disolventes

Trietilamina

Clorodifenilfosfina

4-fluororesorcinol

4-clororesorcinol

4-bromoresorcinol

2,4,6-tribomoresorcinol

Cloruro de níquel anhidro

Tolueno anhidro

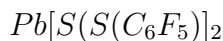
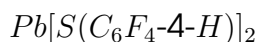
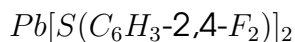
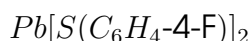
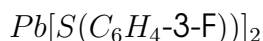
Cloruro de metileno

Isopropanol

Cloroformo deuterado

Acetona

$Pb[S(C_6H_4-2-F)]_2$



Los espectros de RMN se obtuvieron por análisis con un espectrómetro Bruker-Avance a 300MHz para 1H , 282MHz para ^{19}F y 122MHz para ^{31}P , usando TMS, $FCCL_3$ y H_3PO_4 como estándares internos y $CDCl_3$ como disolvente.

La difracción de rayos X se realizó a temperatura ambiente con un equipo difractómetro de detección de área Bruker SMART APEX con una fuente de radiación de tubo de grafito de enfocamiento fino. Todos los átomos diferentes a hidrógeno se refinaron sin restricciones geométricas con base en parámetros de desplazamiento anisotrópico.

La espectroscopía de masas FAB ión-positivo se llevó a cabo con un espectrómetro JEOL JMS-SX102A operando a un voltaje de aceleración de 10kV y usando como referencia yoduro de cesio o polietilen glicol.

6.2. Síntesis general de los ligantes

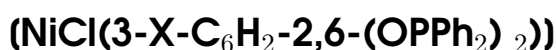
(2-X-C₆H₂-2,6-(OPPh₂)₂) (X= F, Cl, Br)

Se preparó una disolución de 50,0 mg del resorcinol 4-halógeno sustituido en tolueno anhidro en un matraz de tipo Schlenk previamente purgado y con flujo moderado de N_2 , posteriormente se agregaron 2,2 equivalentes de trietilamina y la mezcla se dejó en agitación por 10 minutos, para después añadir 2,0 equivalentes de clorodifenilfosfina. La mezcla se mantuvo en agitación y calentamiento bajo flujo de N_2 du-

rante 24 horas y pasado el tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El resultado fue un precipitado blanco, con el ligante en una disolución marrón claro la cual es muy sensible al aire y al agua.

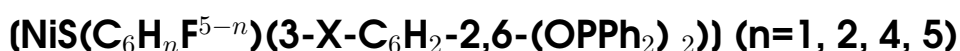
6.3. Síntesis general de los complejos I a III.



La mezcla resultante la síntesis del ligante se filtró mediante cánula hacia otro matraz Schlenk seco, purgado y con flujo de N_2 , se agregaron 20 mL de tolueno anhidro y 1 equivalente de $NiCl_2$. Posteriormente se dejó en agitación y calentamiento con flujo de N_2 por 24 horas más.

La mezcla resultante se filtró por gravedad y fue lavada con 2 porciones de éter dietílico. Después se evaporó el disolvente a presión reducida. El compuesto se cristalizó en una mezcla de CH_2Cl_2 e isopropanol.

6.4. Síntesis general de derivados: compuestos IV a XV



Se disolvieron 30 mg del complejo de níquel en tolueno y se colocaron 0.5 equivalentes de la sal de plomo $Pb(S(C_6H_nF_{5-n}))_2$ ($n=1, 2, 4, 5$), se pueden agregar porciones de acetona para favorecer la disolución de dichas sales. La mezcla se dejó en agitación por 24 horas y pasado el tiempo se filtró por columna de sílica gel, se evaporó el disolvente a vacío y se redisolvió para su cristalización en una mezcla de CH_2Cl_2 e isopropanol.

Apéndice A

Compilación de espectros de masas

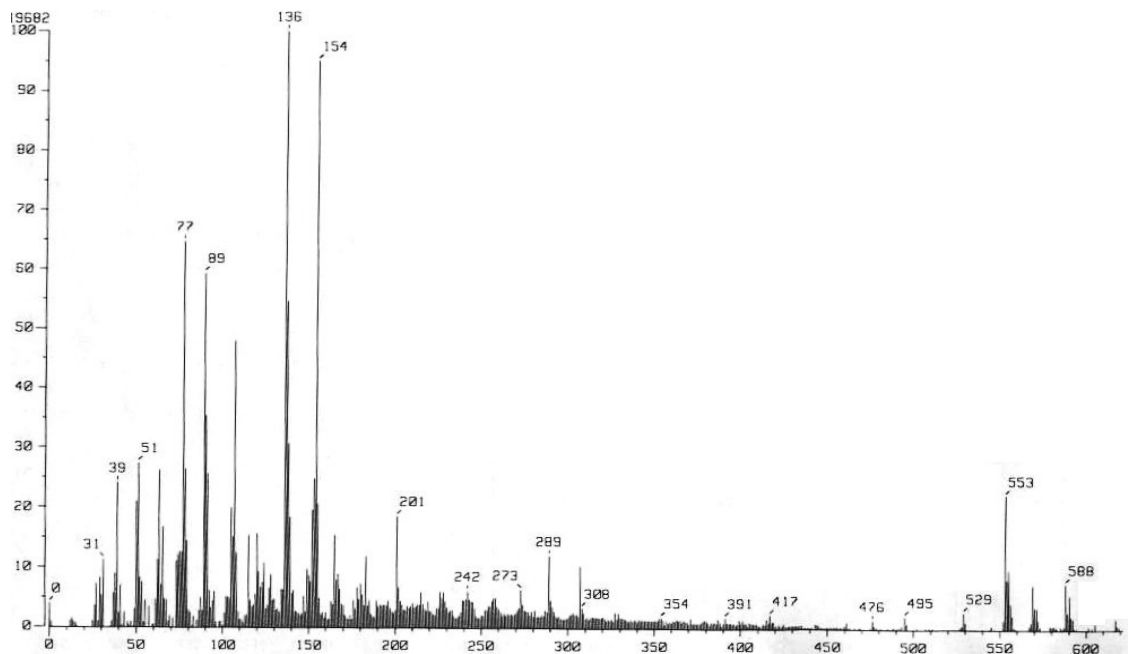


Figura A.1: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto I

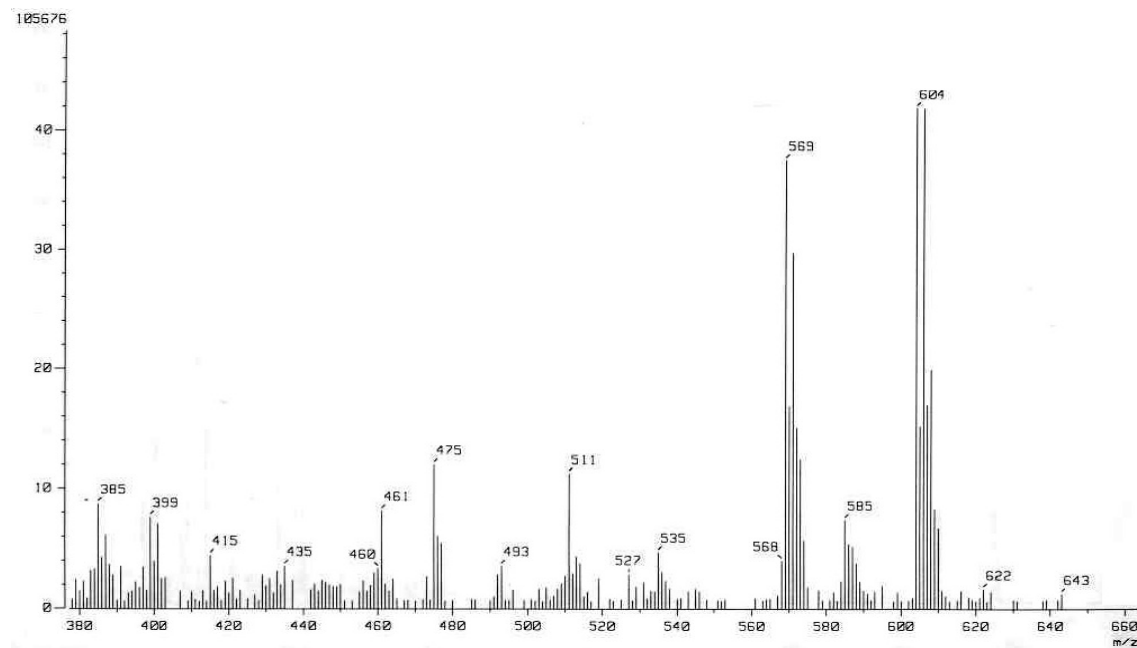


Figura A.2: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto II

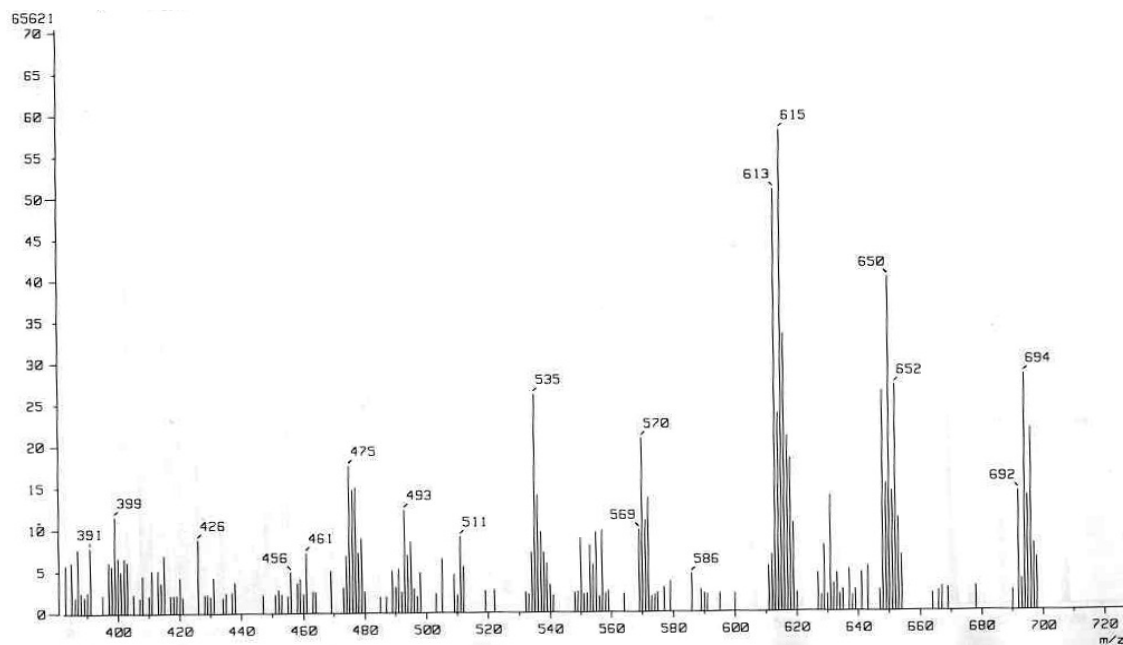


Figura A.3: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto III

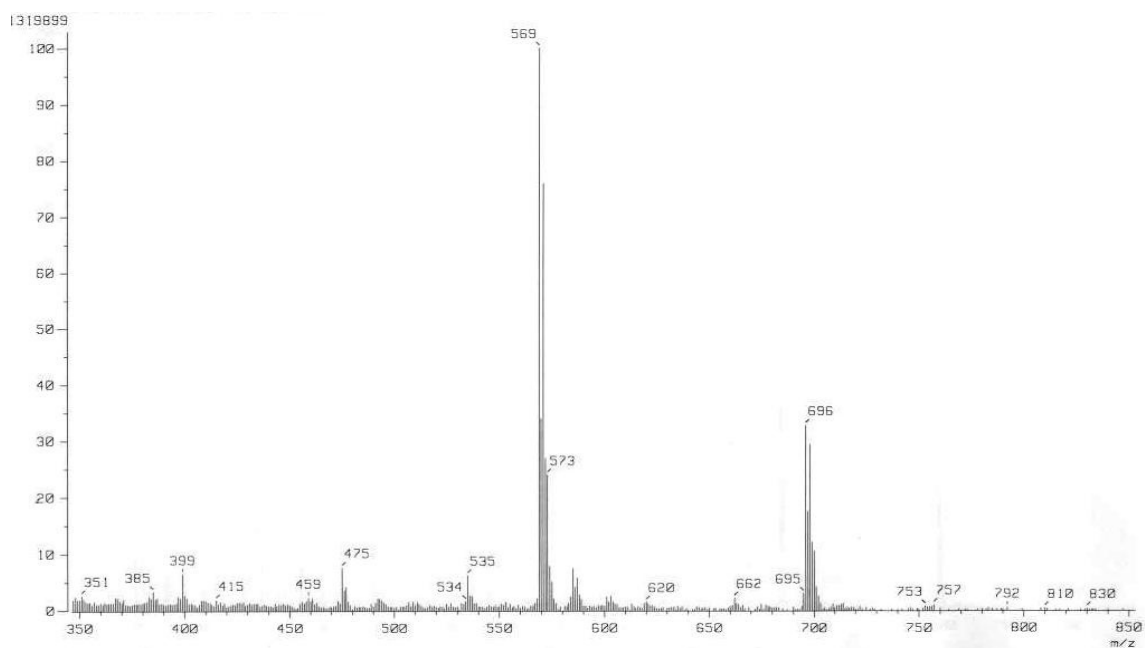


Figura A.4: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto IV

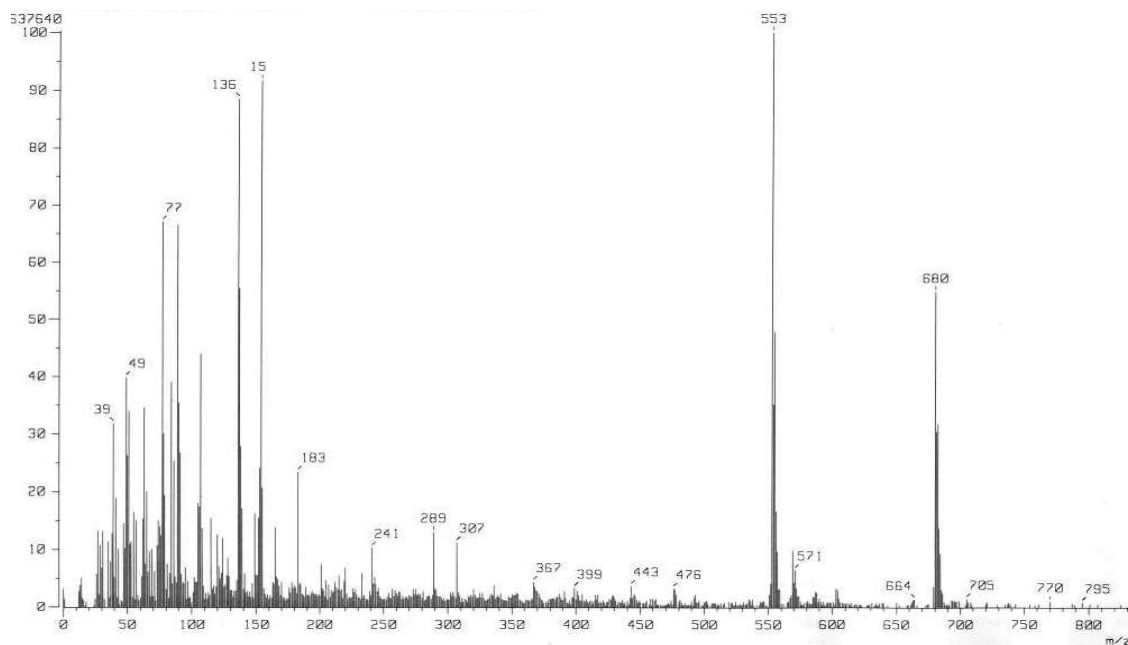


Figura A.5: Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto V

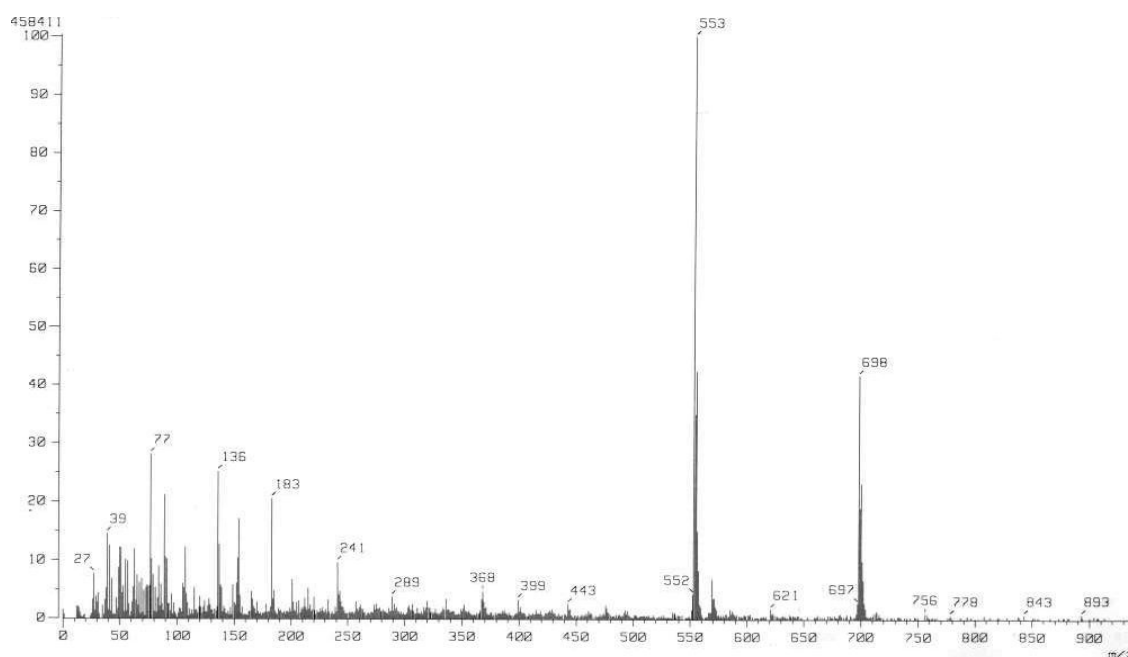


Figura A.6: Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto VI

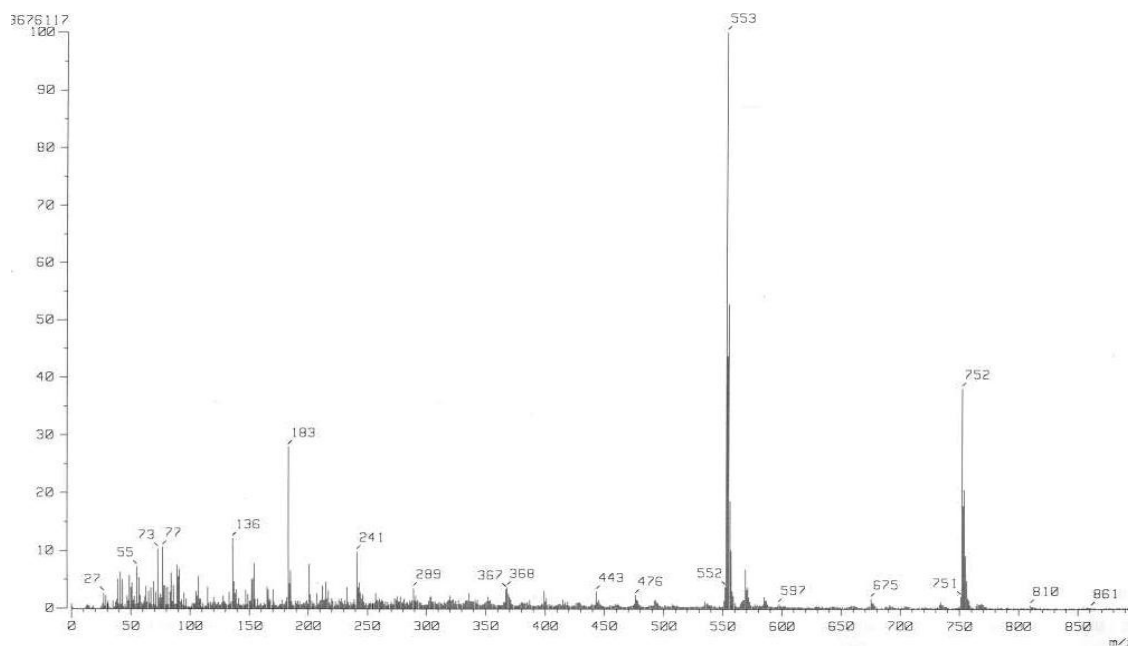


Figura A.7: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto VII

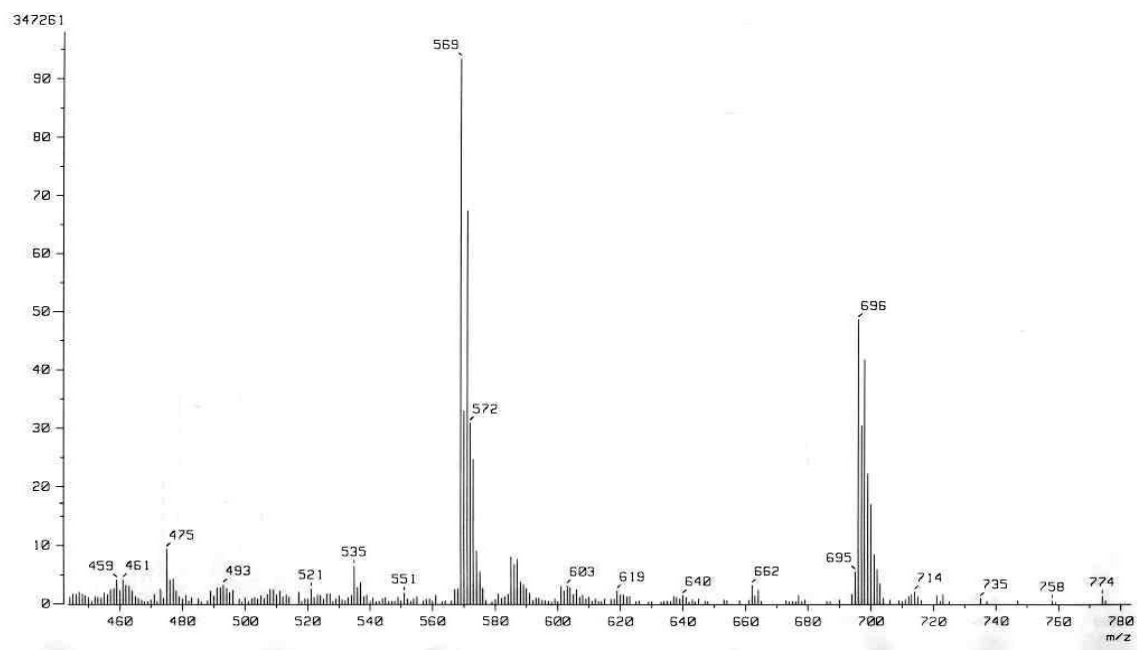


Figura A.8: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto VIII

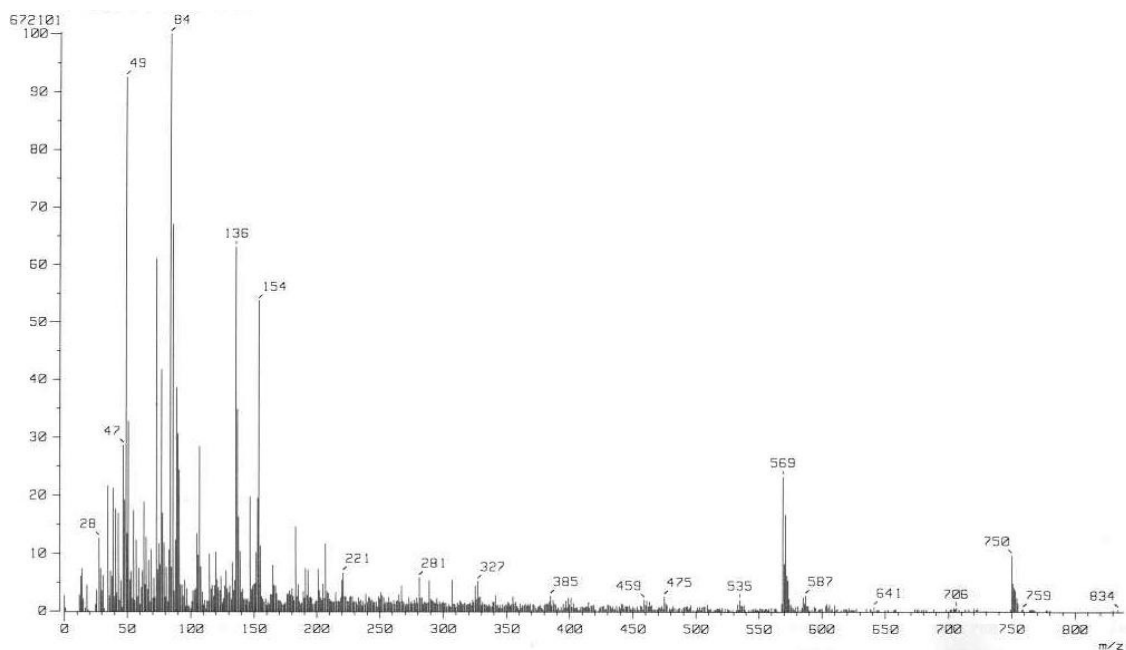


Figura A.9: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto X

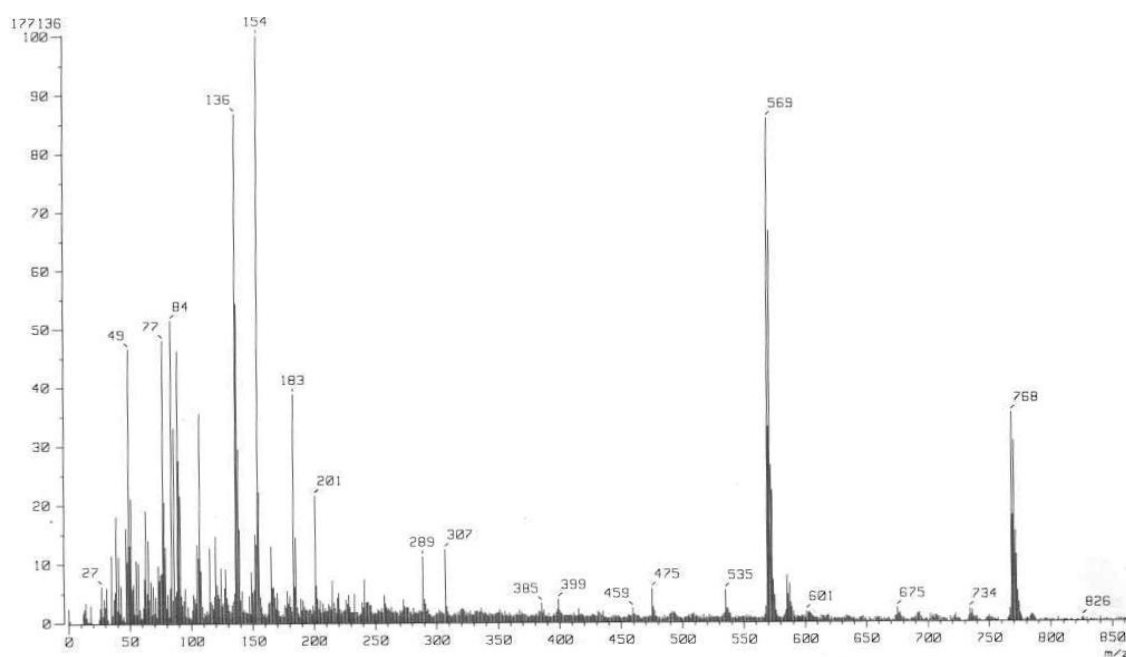


Figura A.10: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto XI

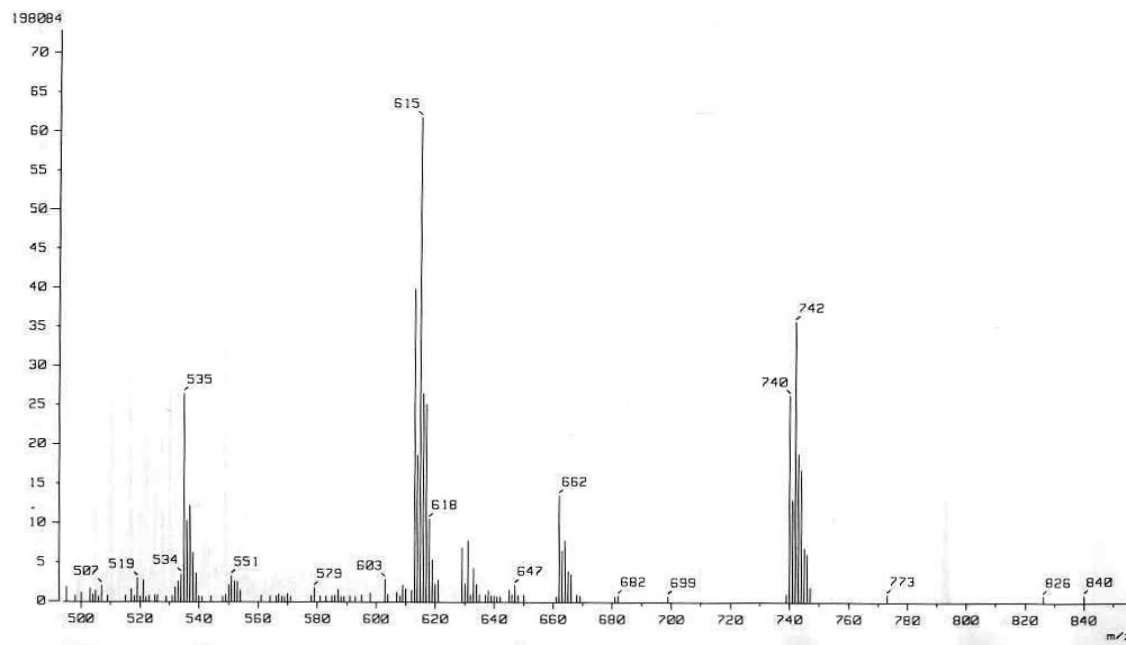


Figura A.11: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto XII

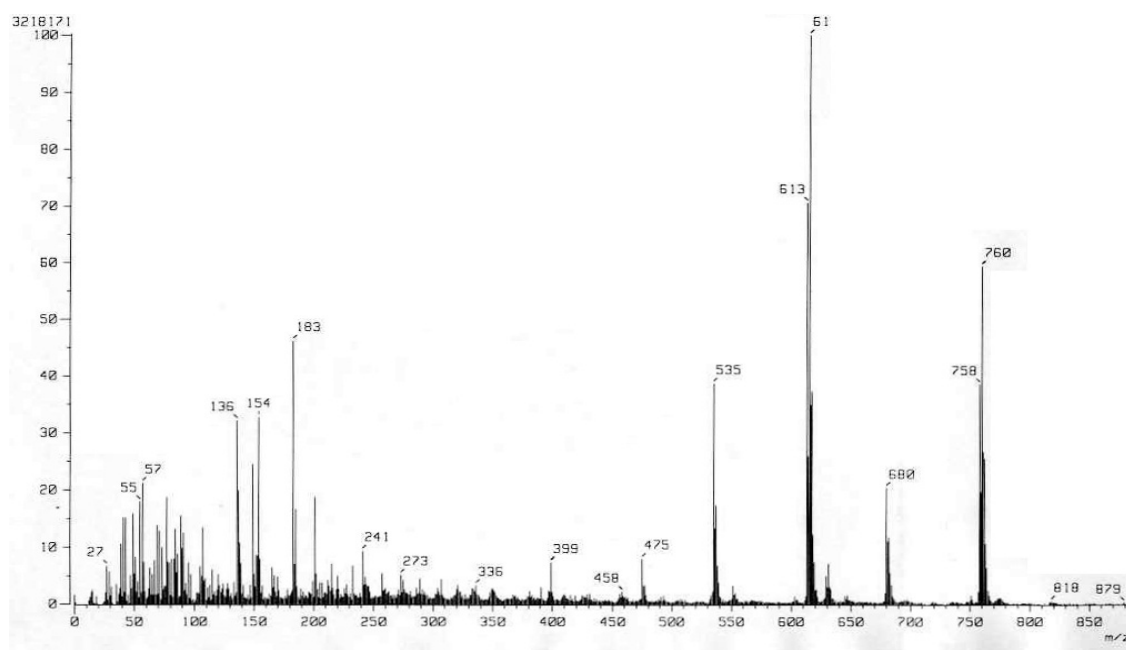


Figura A.12: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto XIII

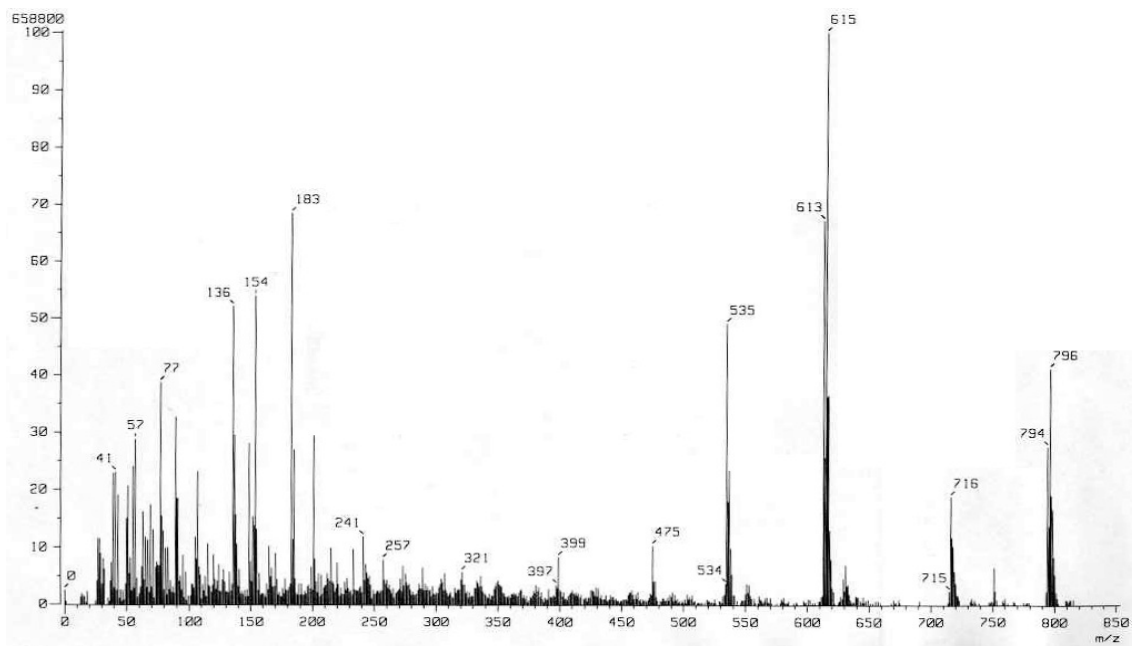


Figura A.13: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto XIV

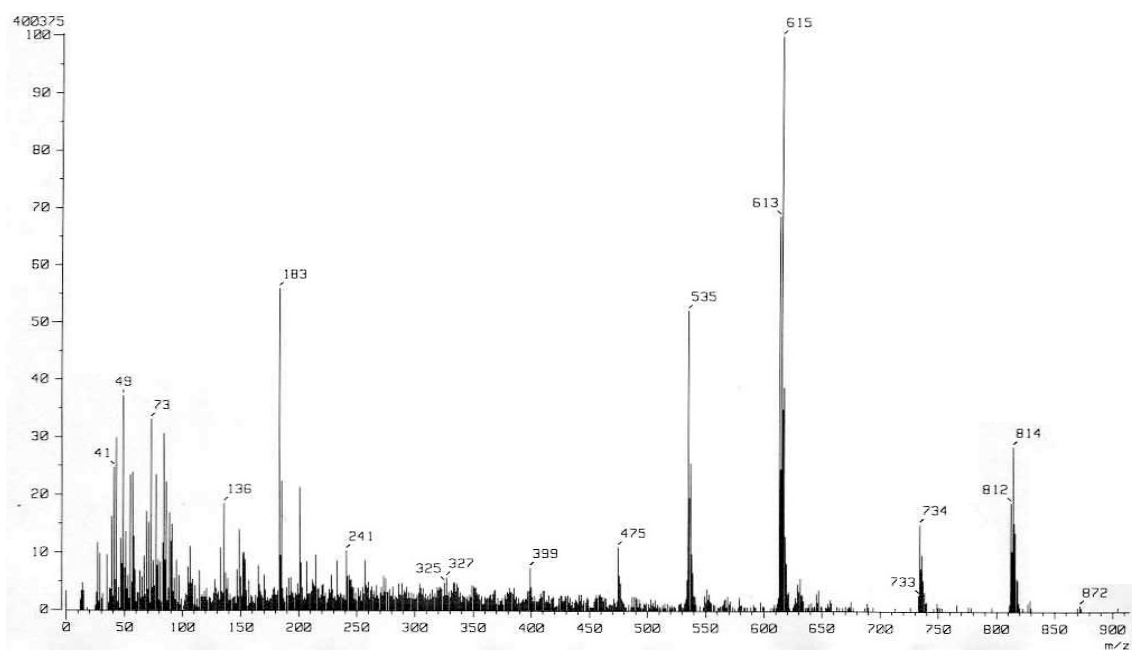


Figura A.14: Espectro de masas (FAB^+) del compuesto XV

Apéndice B

Compilación de espectros de RMN

Compuesto I [$NiCl\{3-F-C_6H_2-2,6(OPPh_2)_2\}$]

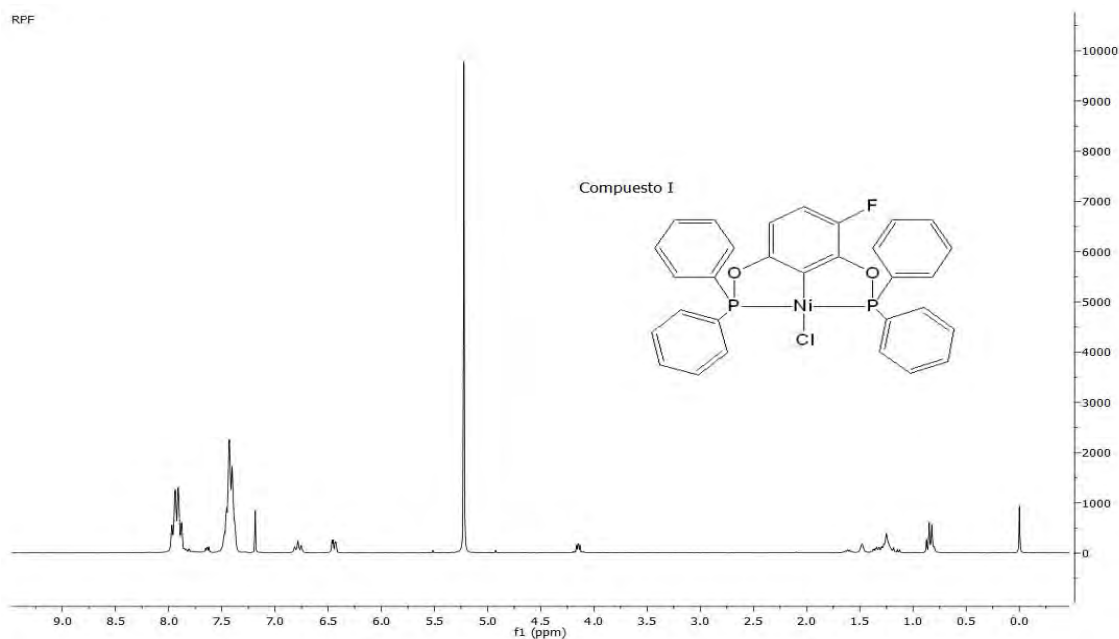


Figura B.1: Espectro de 1H RMN del compuesto I

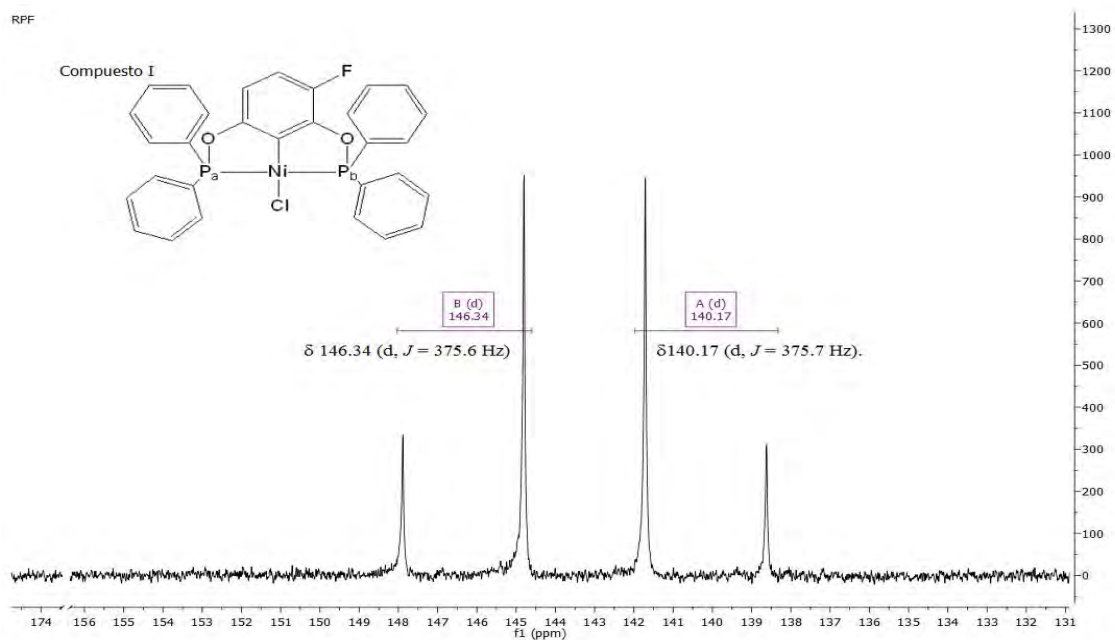


Figura B.2: Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto I

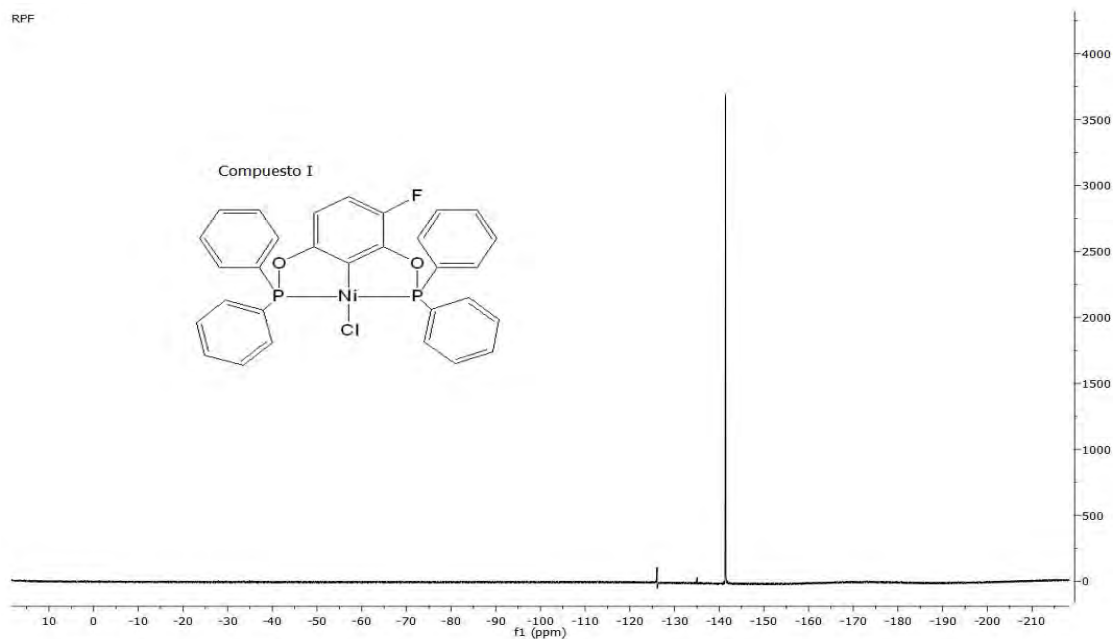


Figura B.3: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto I

Compuesto II [$\text{NiCl}\{3 - \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_2 - 2,6(\text{OPPh}_2)_2\}$]

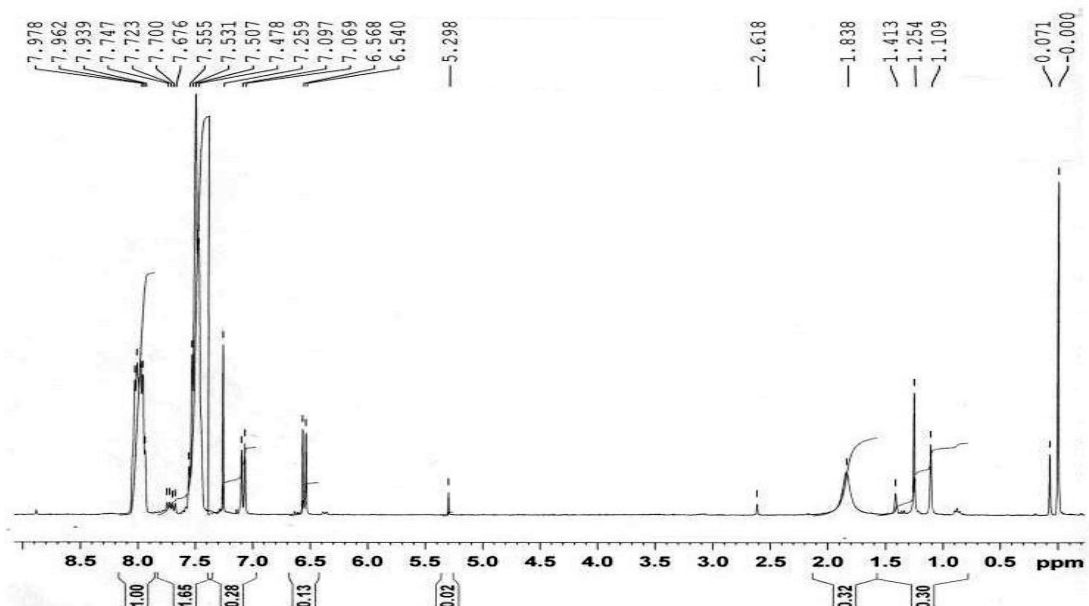


Figura B.4: Espectro de ^1H RMN del compuesto II

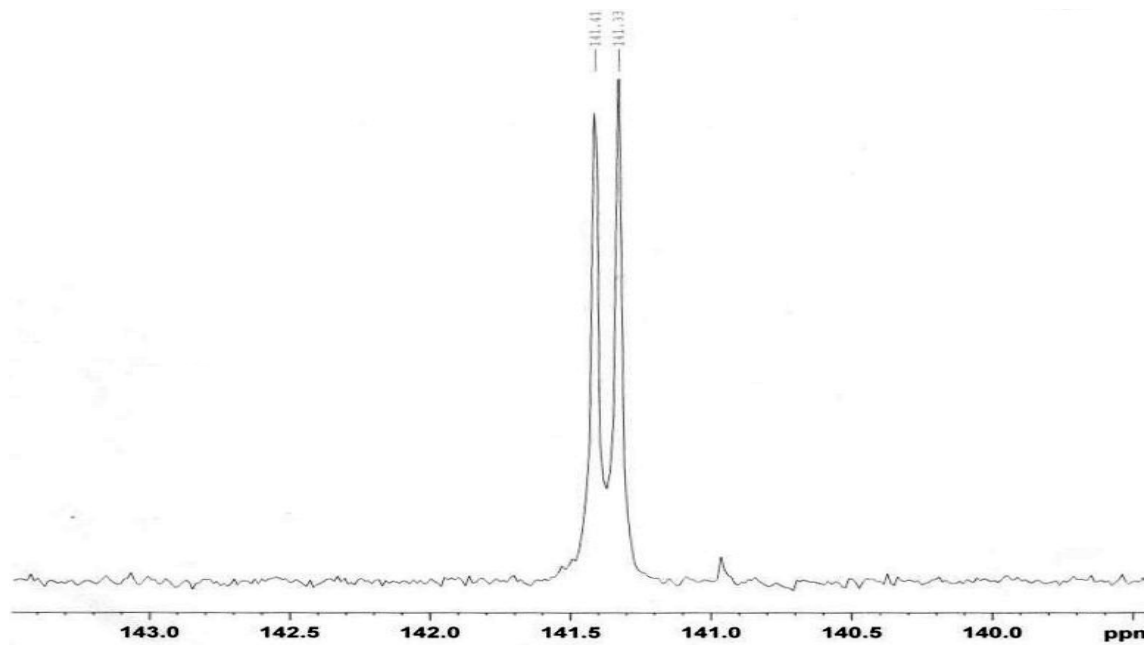


Figura B.5: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto II

Compuesto III [$\text{NiCl}\{3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-}2,6(\text{OPPh}_2)_2\}$]

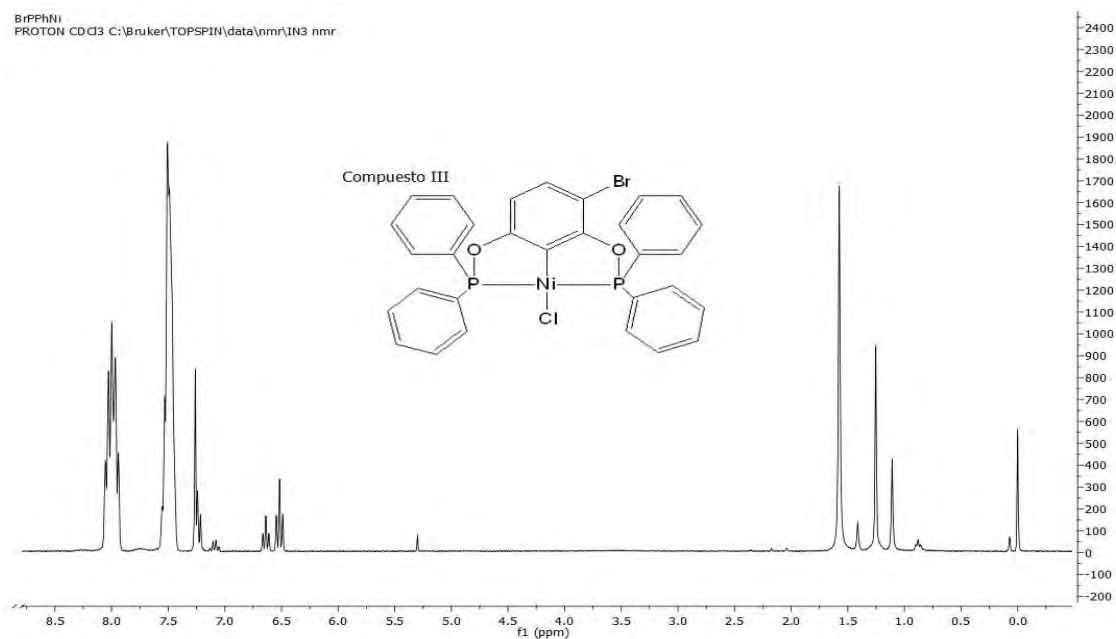


Figura B.6: Espectro de ^1H RMN del compuesto III

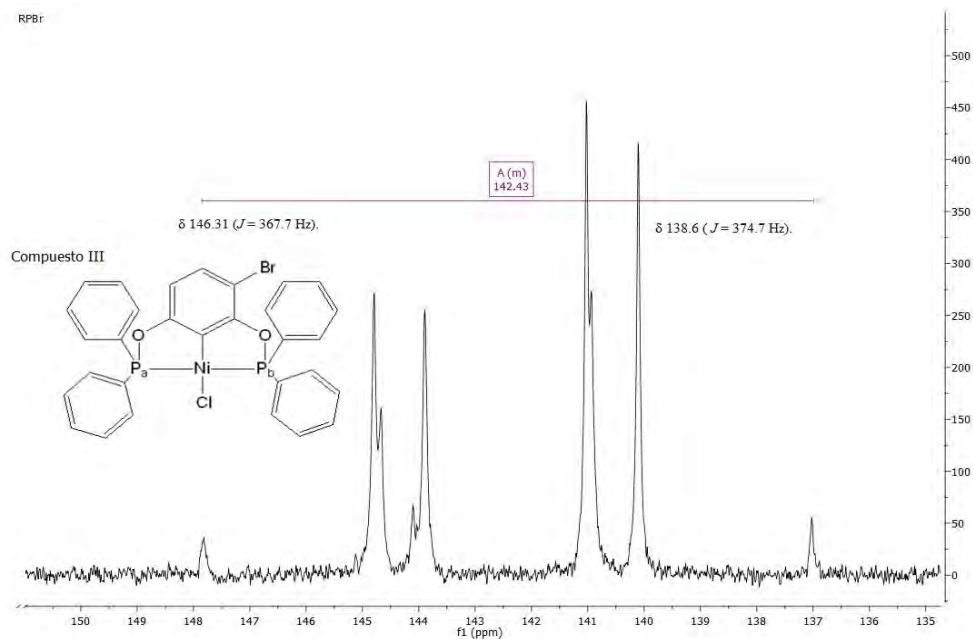


Figura B.7: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto III

Compuesto IV ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^{-2})(3\text{-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2$)

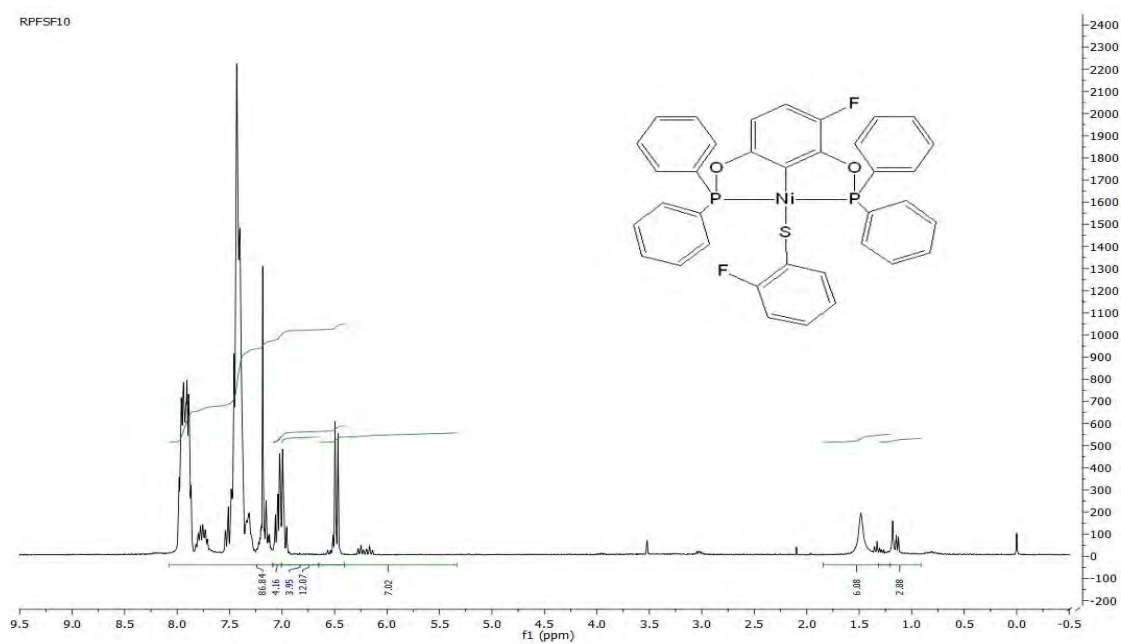


Figura B.8: Espectro de ^1H RMN del compuesto IV

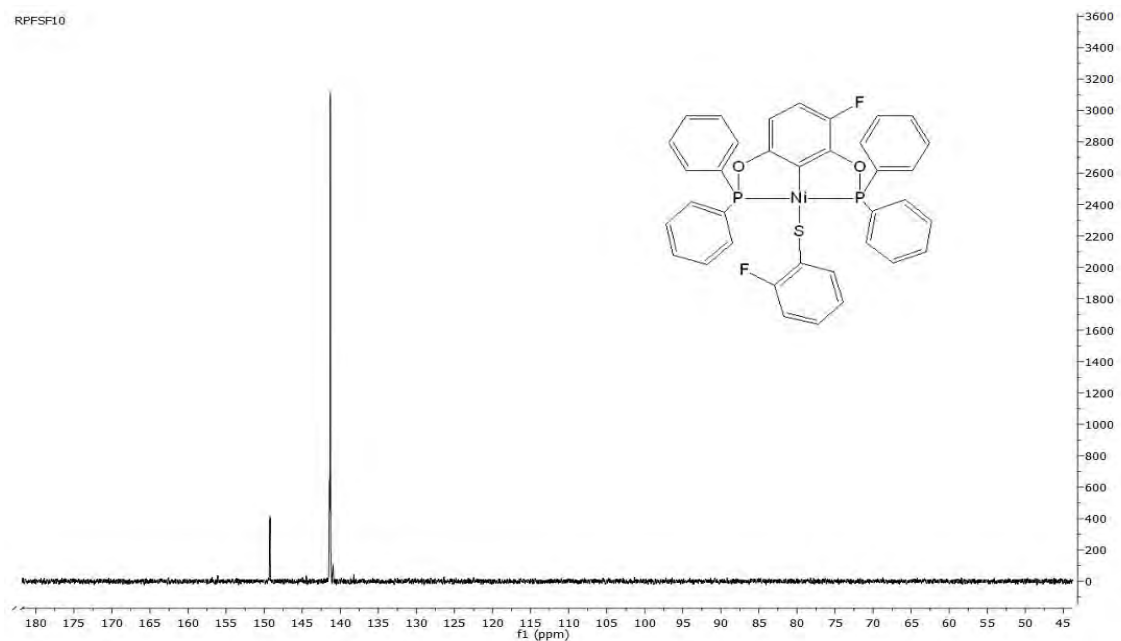


Figura B.9: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto IV

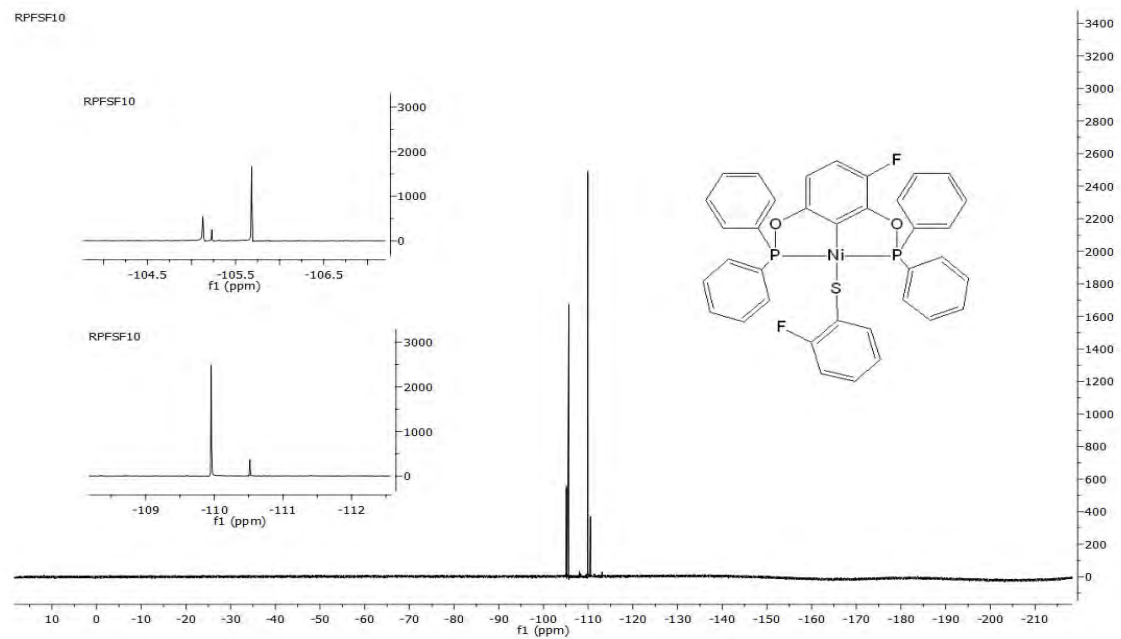


Figura B.10: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto IV

Compuesto V($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^{-3})(3\text{-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$)

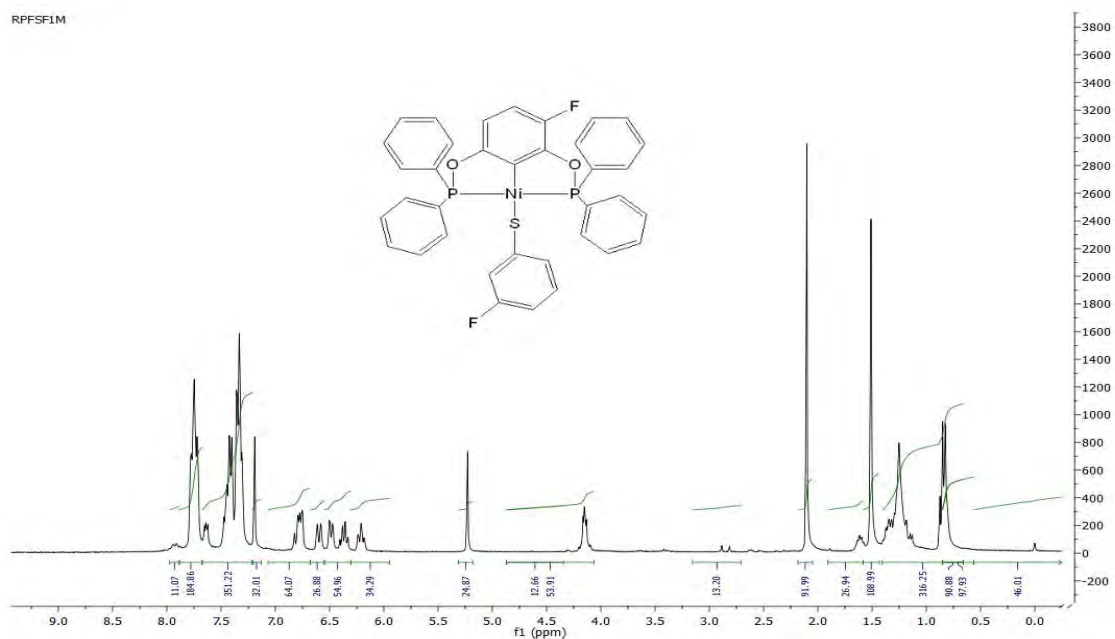


Figura B.11: Espectro de ^1H RMN del compuesto V

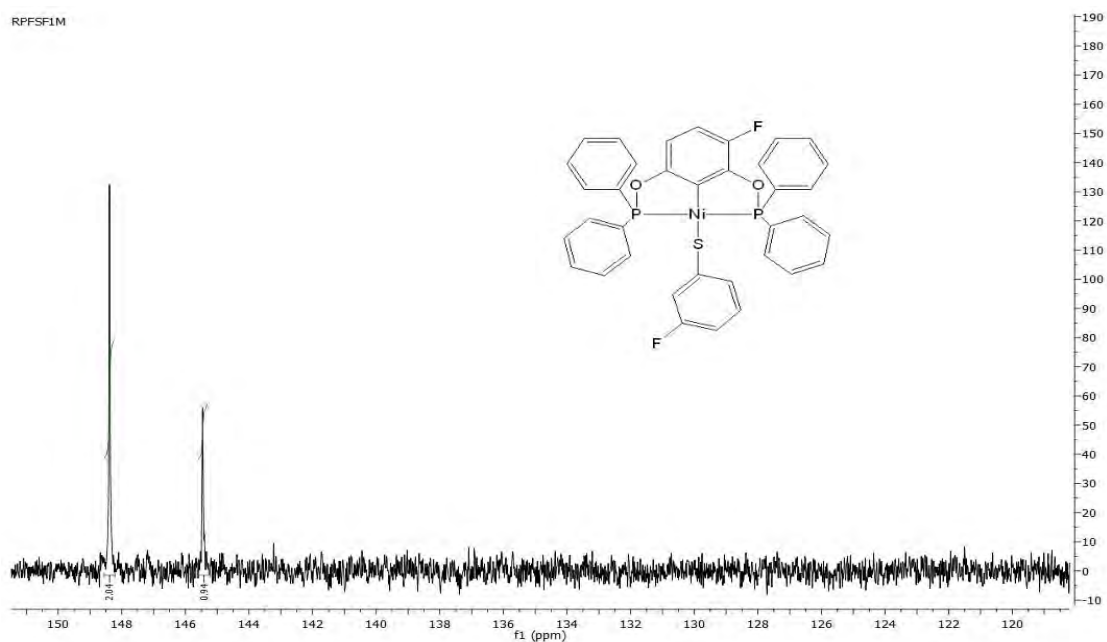


Figura B.12: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto V

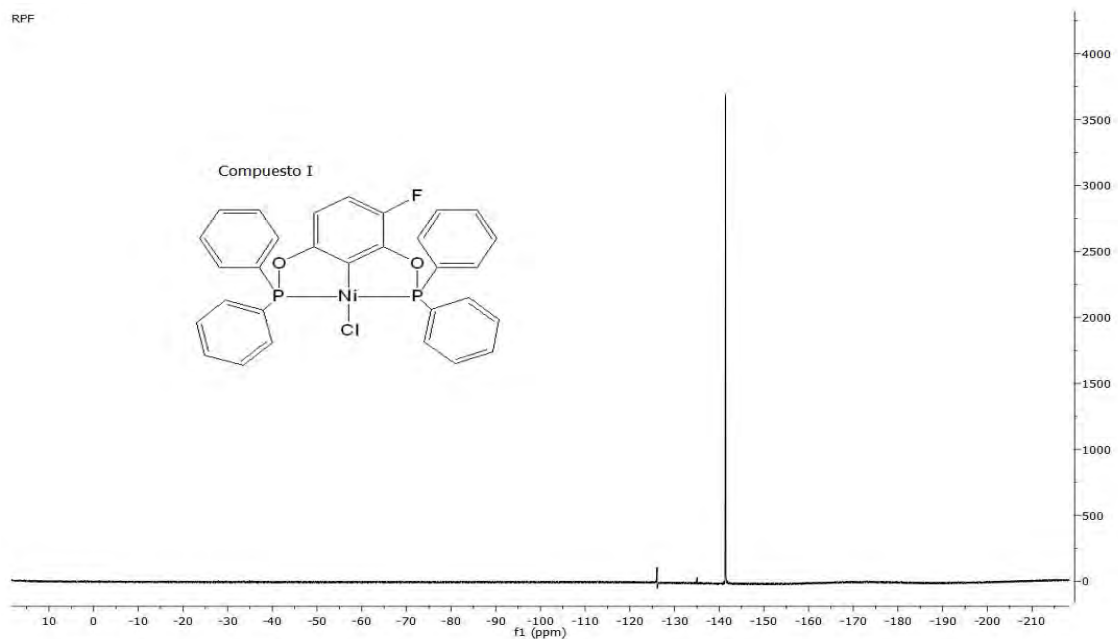


Figura B.13: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto V

Compuesto VI ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^{-2,4})(3\text{-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$)

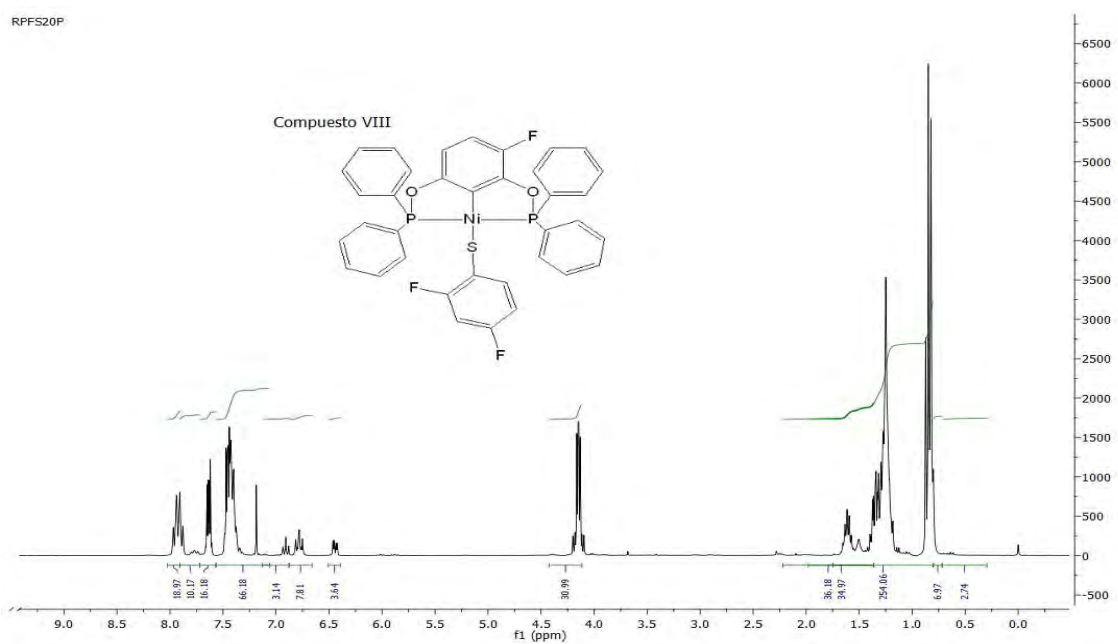


Figura B.14: Espectro de ^1H RMN del compuesto VI

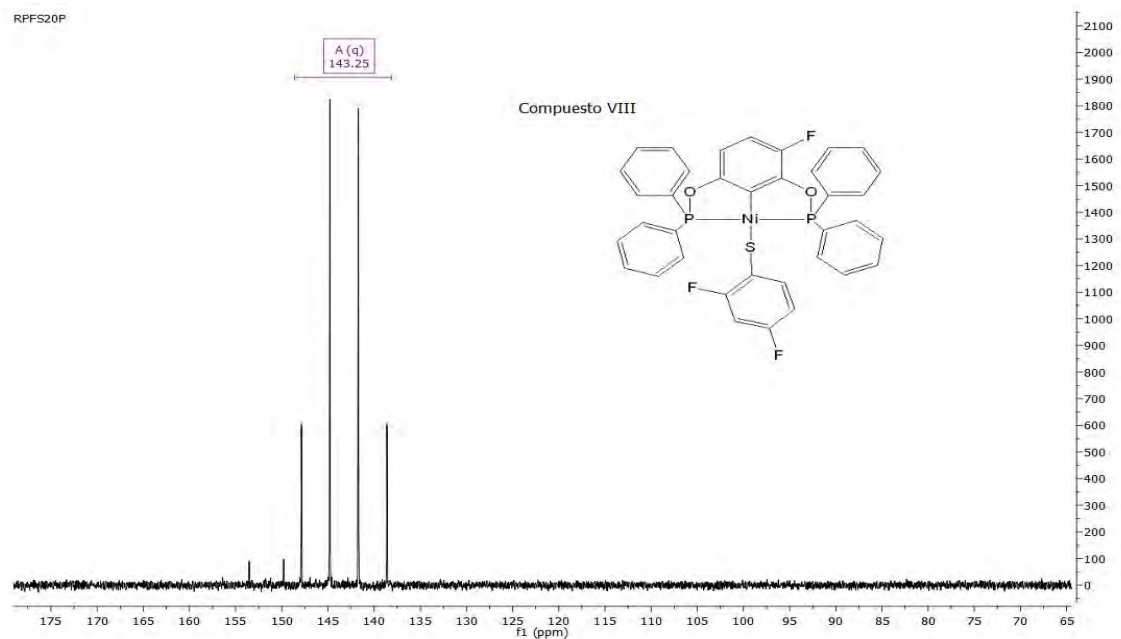


Figura B.15: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto VI

Compuesto VII ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{F}_5)(3\text{-F-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2$)

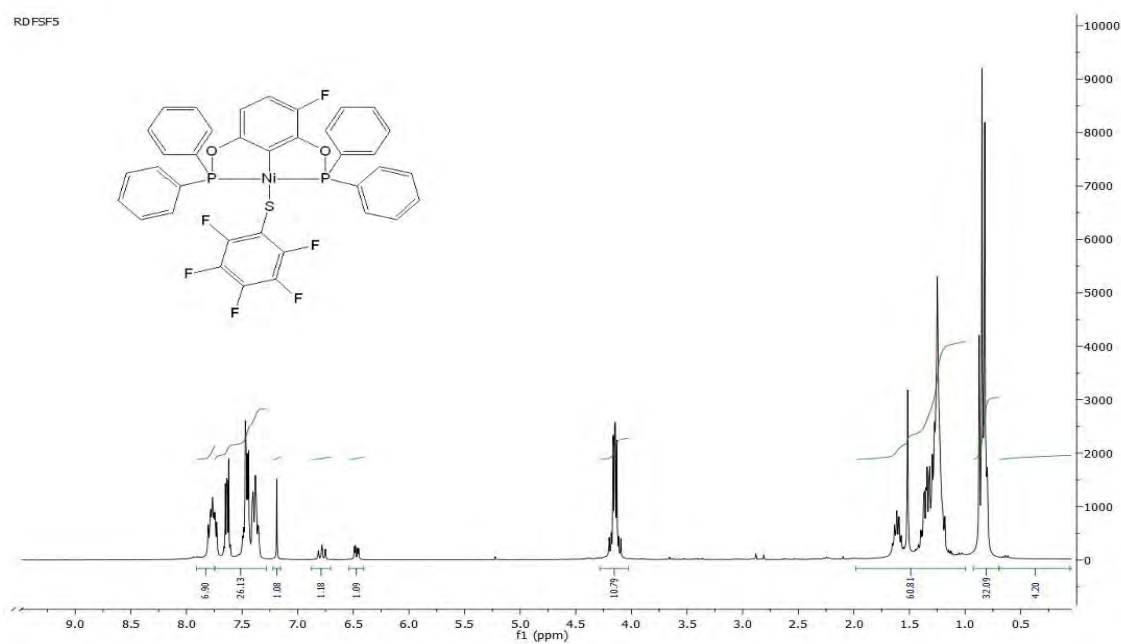
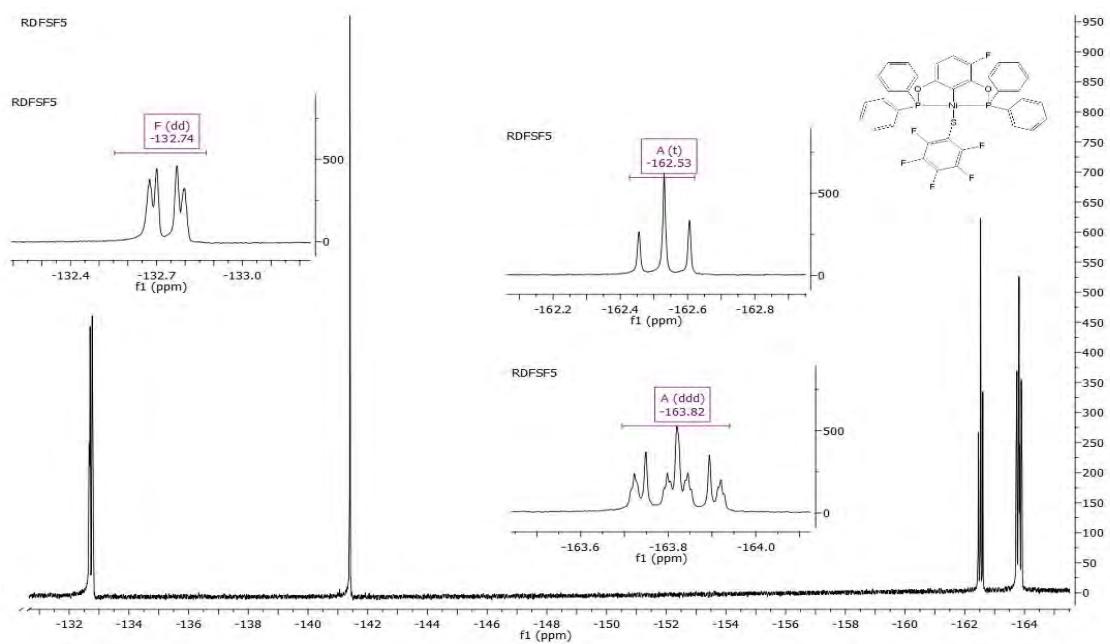
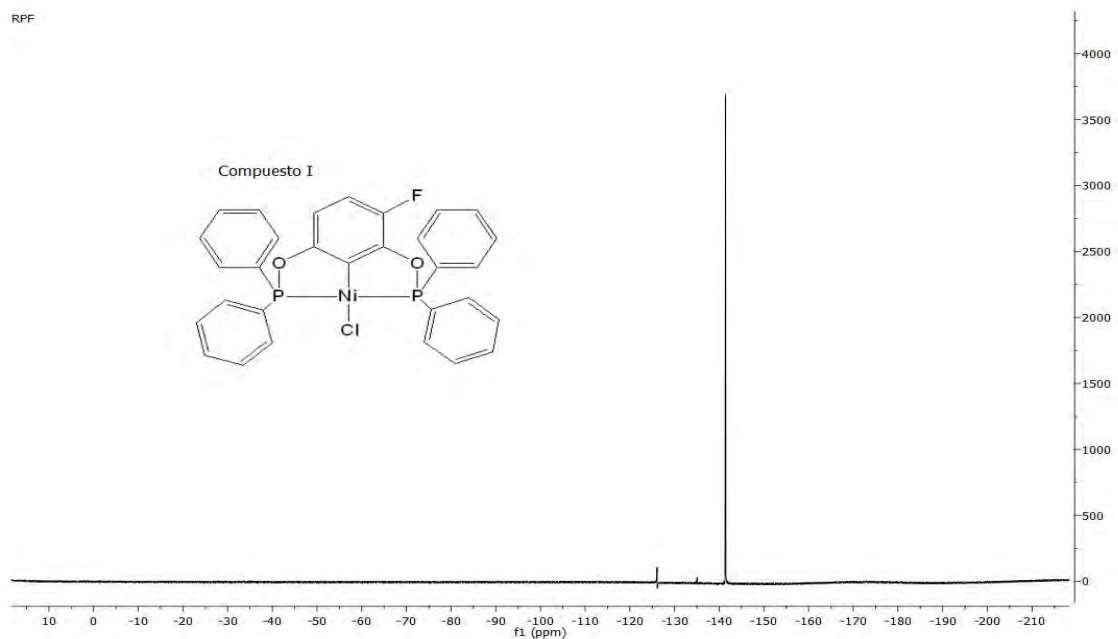


Figura B.16: Espectro de ^1H RMN del compuesto VII



Compuesto IX ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^{-3})(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$)

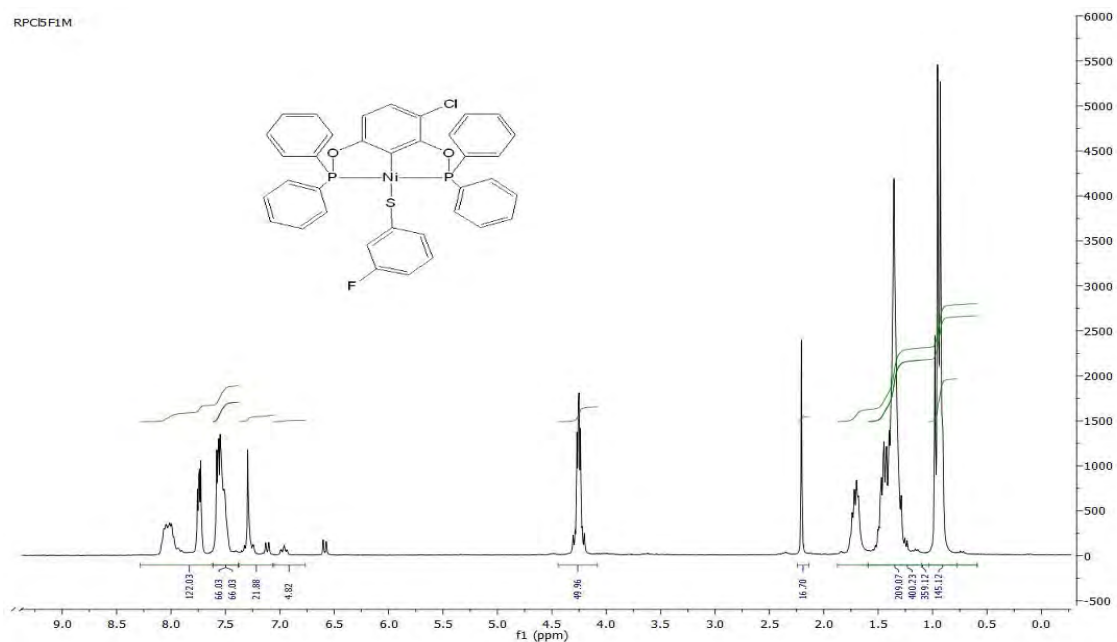


Figura B.19: Espectro de ^1H RMN del compuesto IX

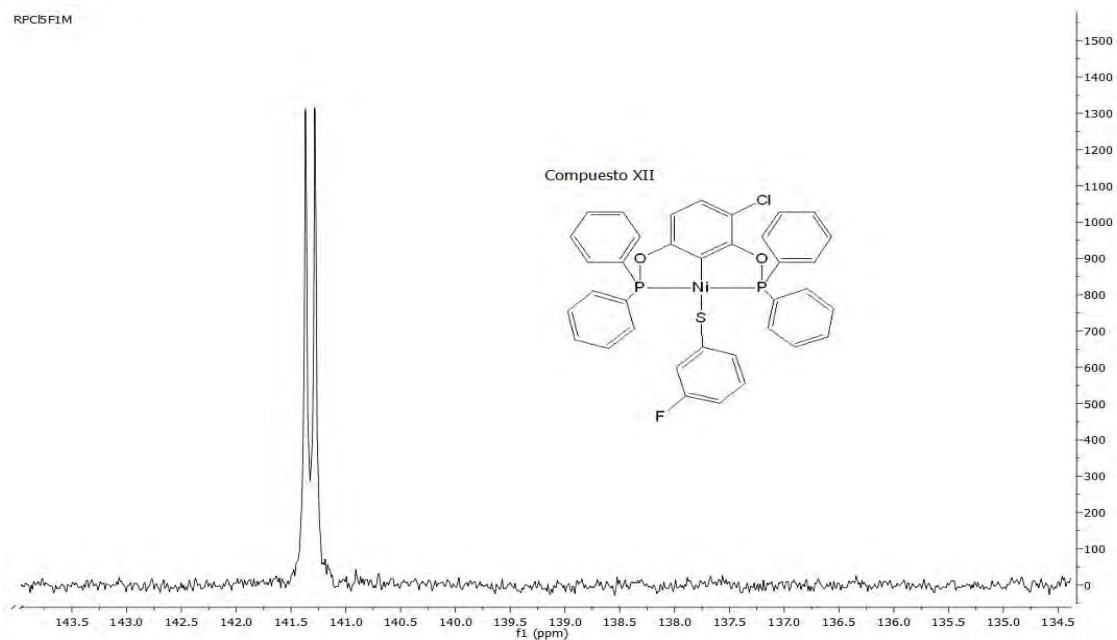


Figura B.20: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto IX

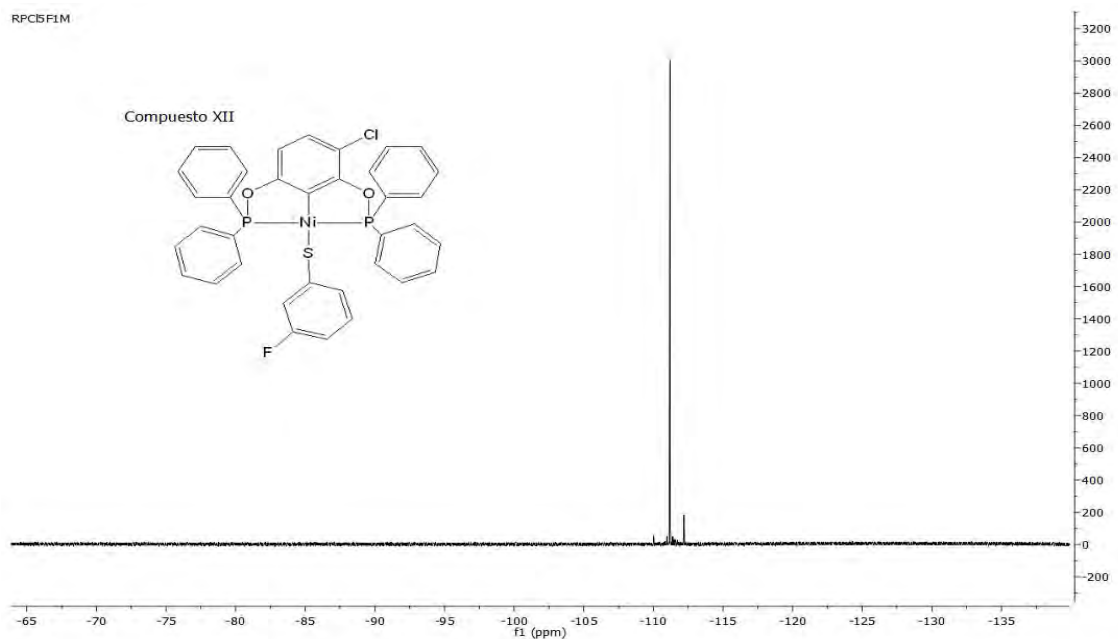


Figura B.21: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto IX

Compuesto X ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_1^{-4}\text{F}_4)(3\text{-Cl-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2$)

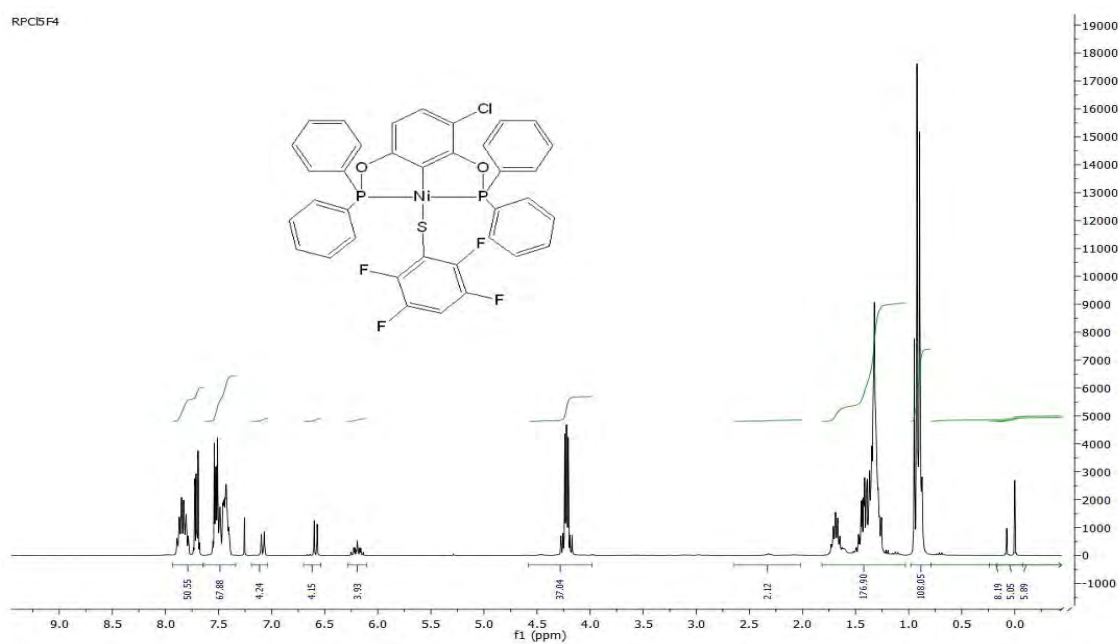


Figura B.22: Espectro de ^1H RMN del compuesto X

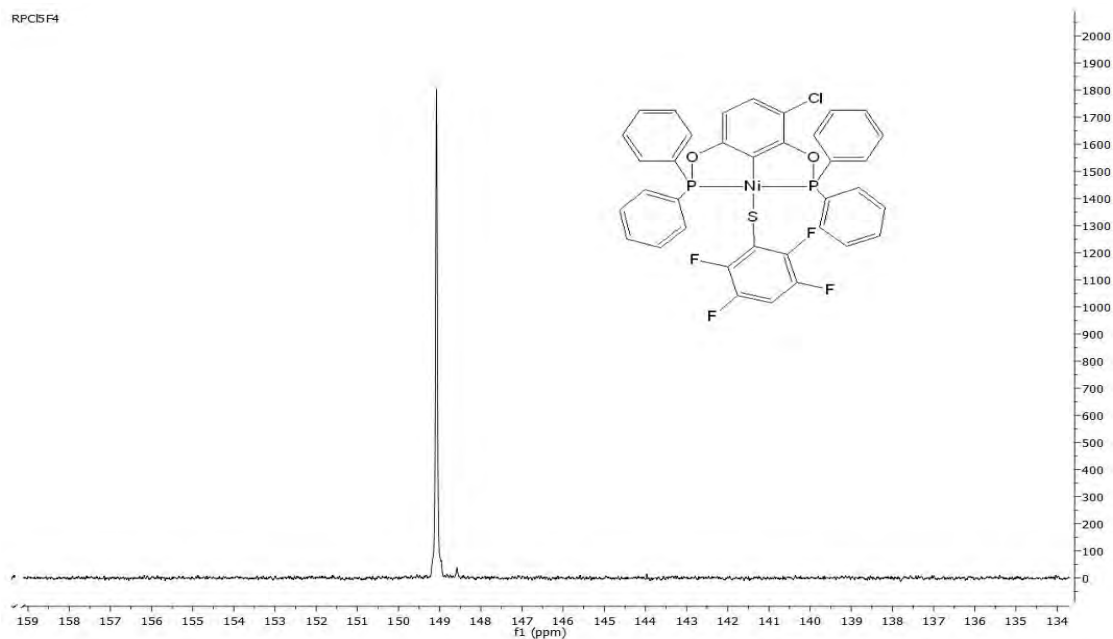


Figura B.23: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto X

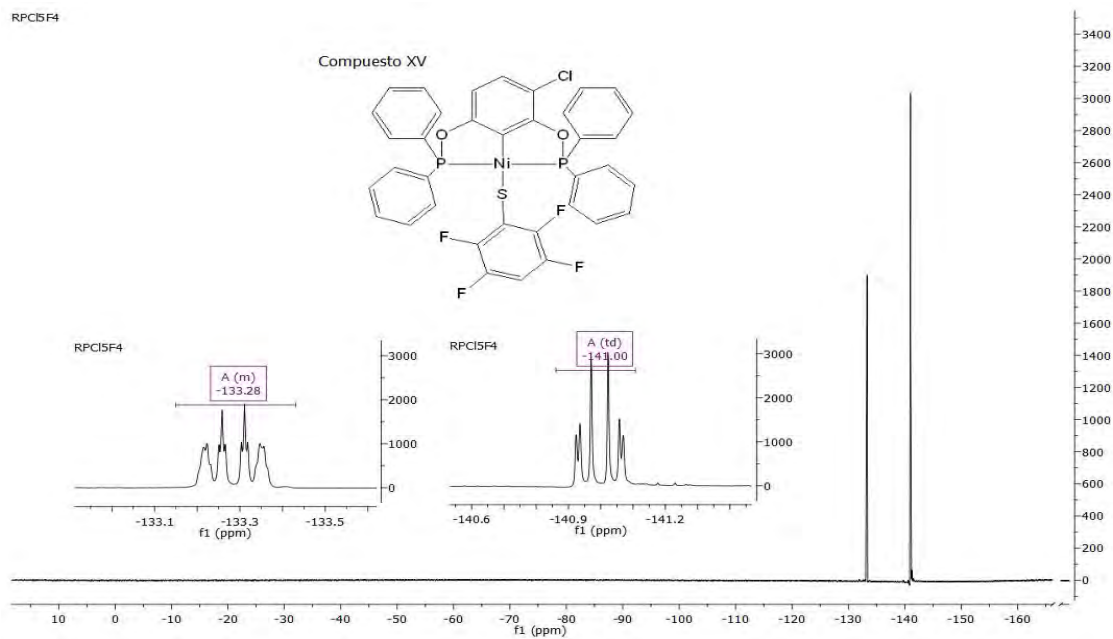


Figura B.24: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto X

Compuesto XII ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^{-4})(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$)

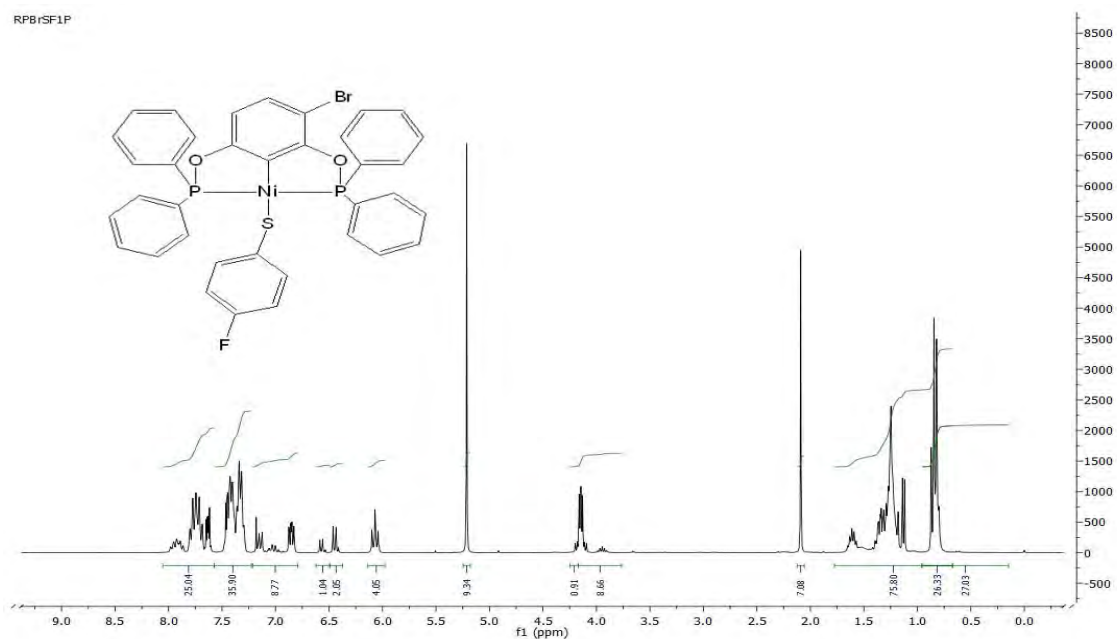


Figura B.25: Espectro de ^1H RMN del compuesto XII

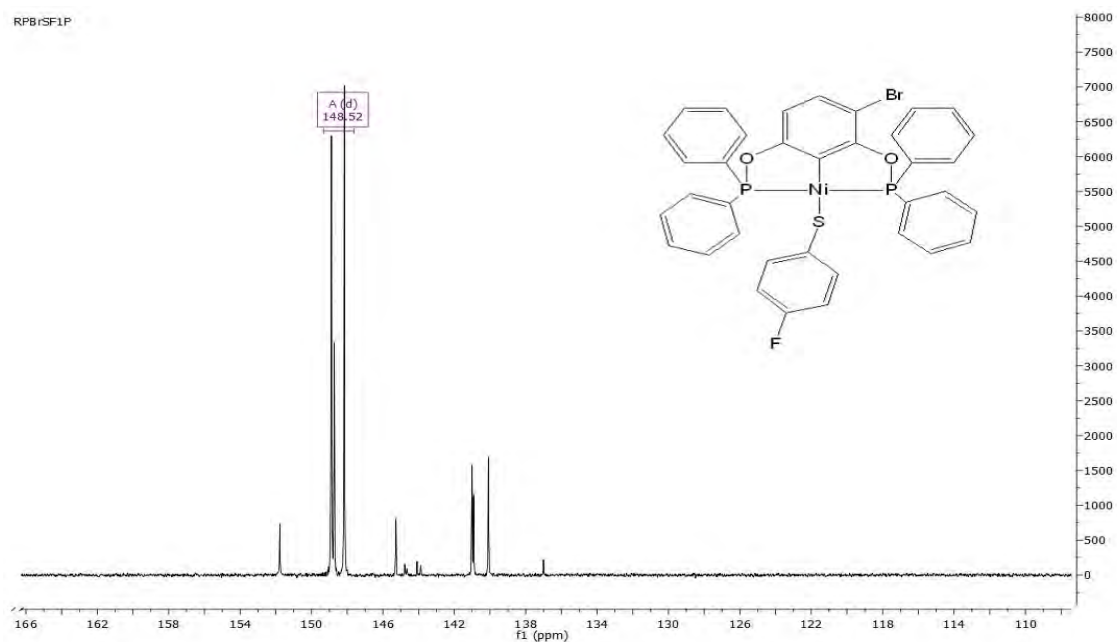


Figura B.26: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto XII

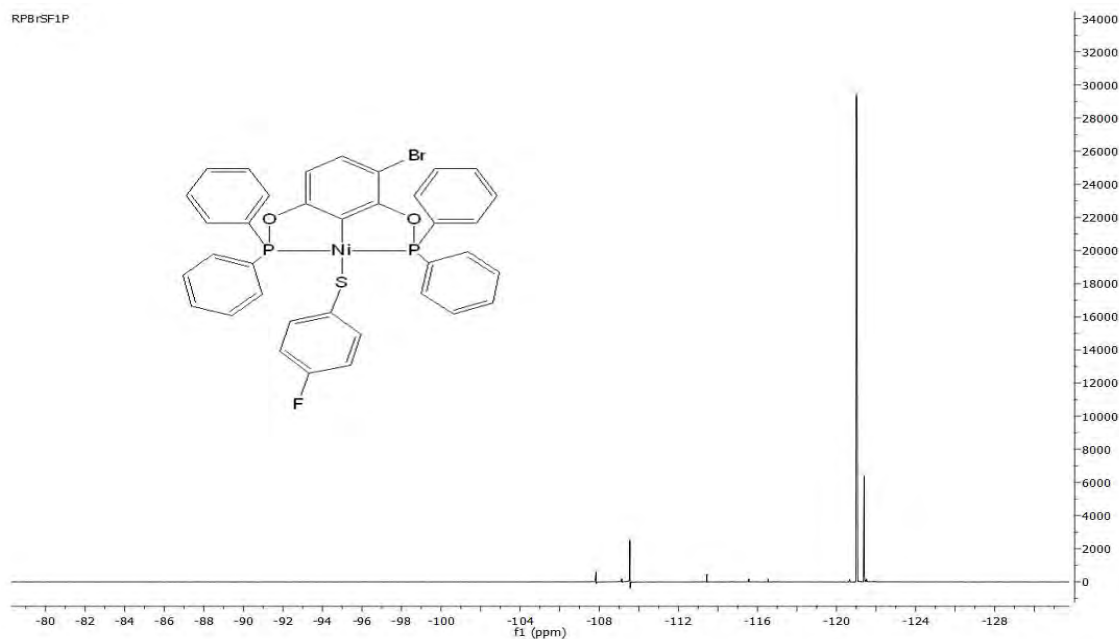


Figura B.27: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XII

Compuesto XIII ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2^{-2,4})(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2$)

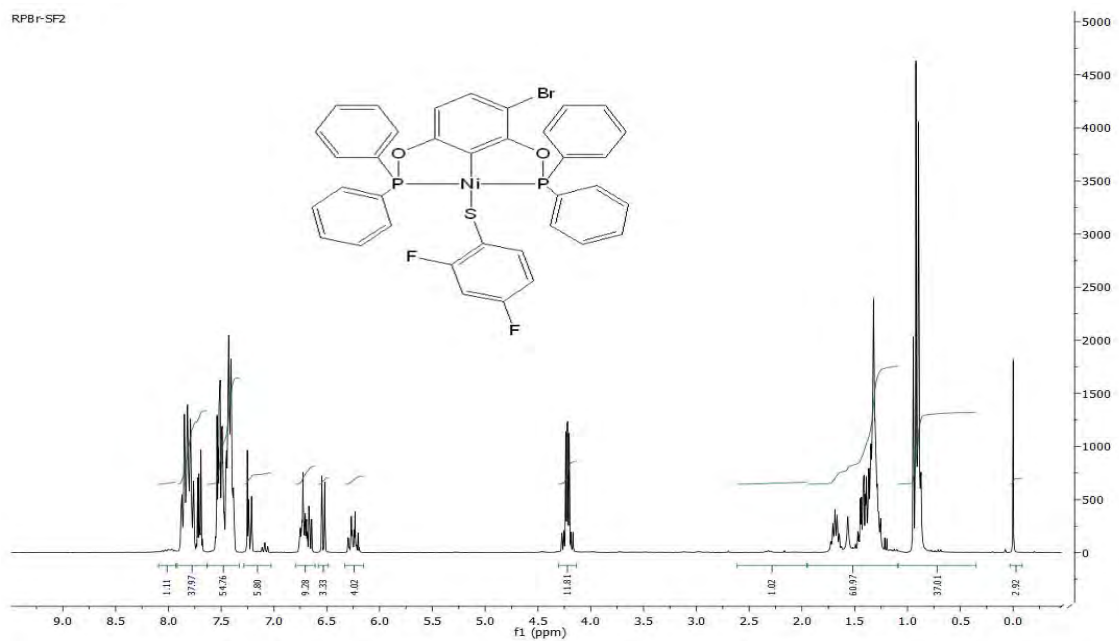


Figura B.28: Espectro de ^1H RMN del compuesto XIII

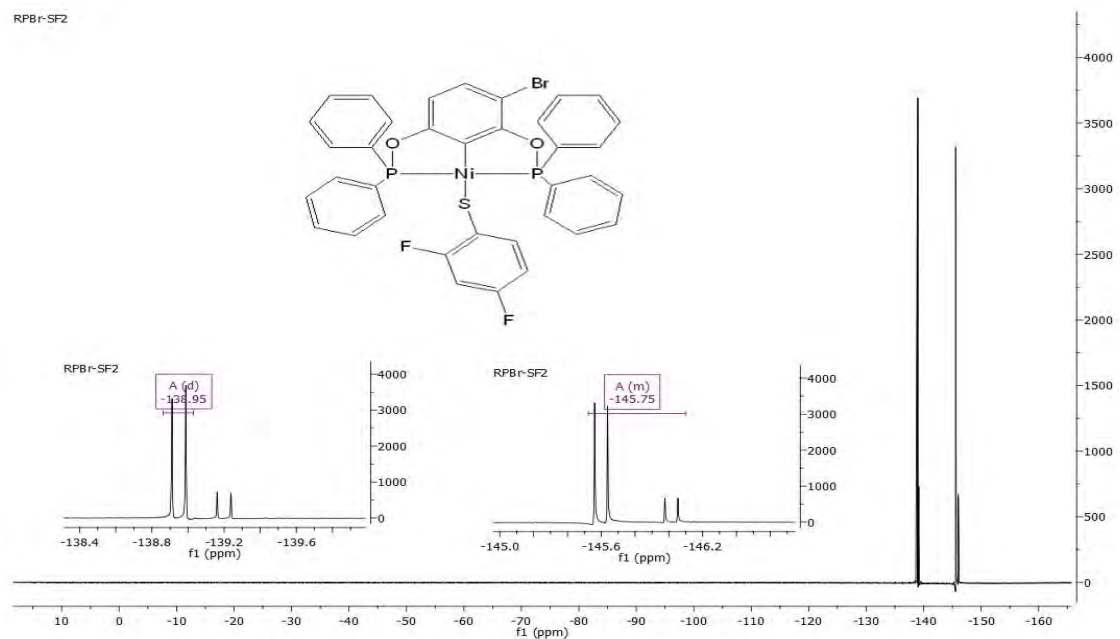


Figura B.29: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XIII

Compuesto XIV ($\text{NiS}(\text{C}_6\text{H}_1^{-4}\text{F}_4)(3\text{-Br-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2)$)

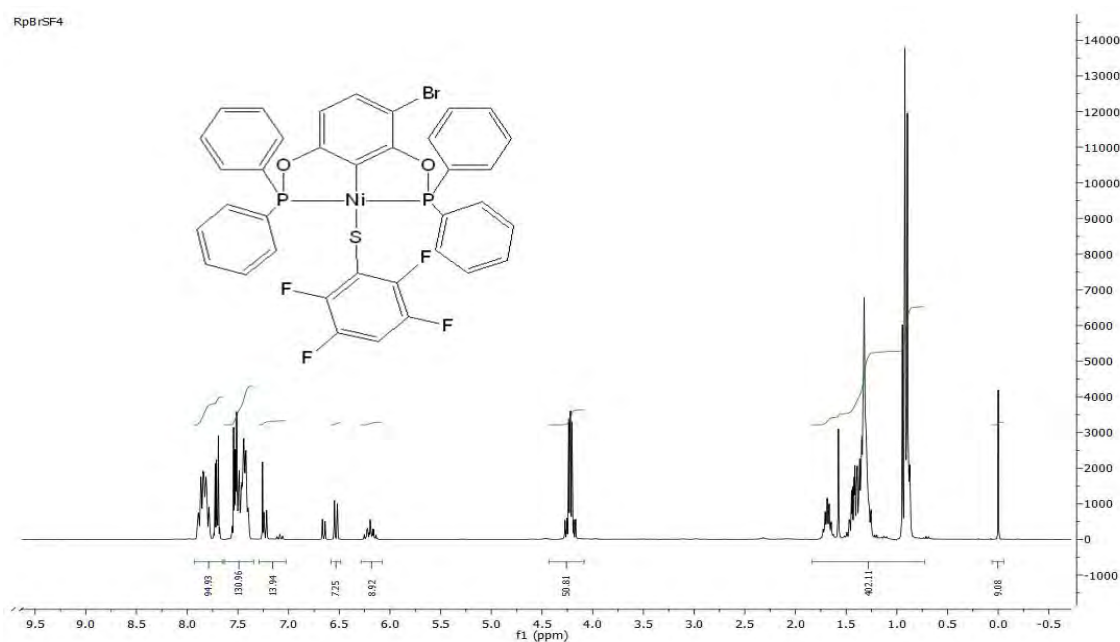


Figura B.30: Espectro de ^1H RMN del compuesto XIV

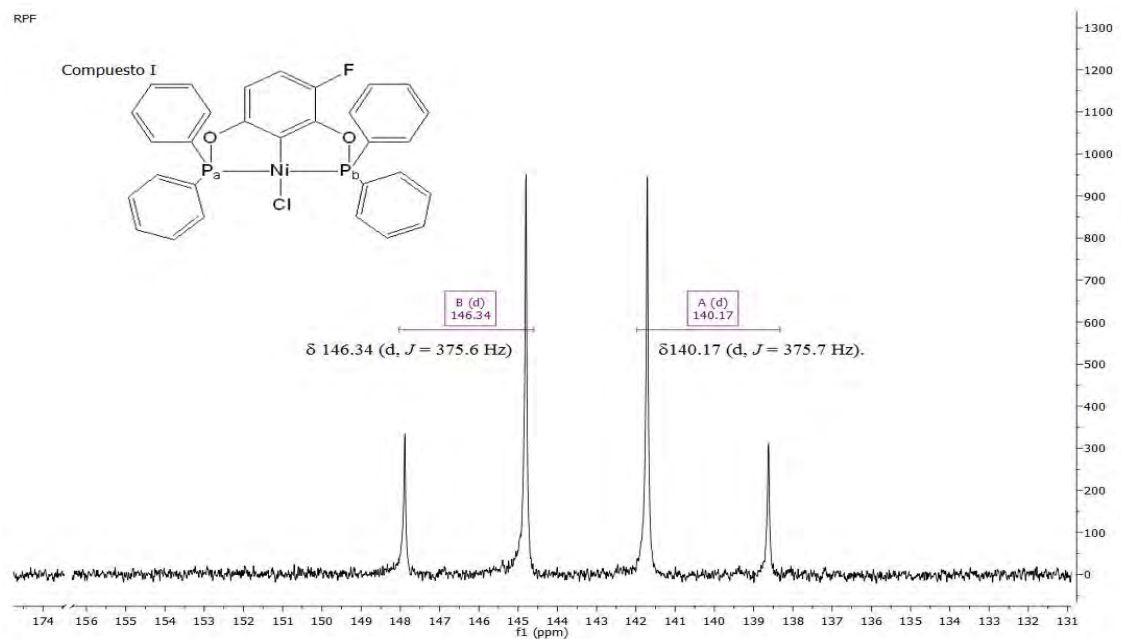


Figura B.31: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto XIV

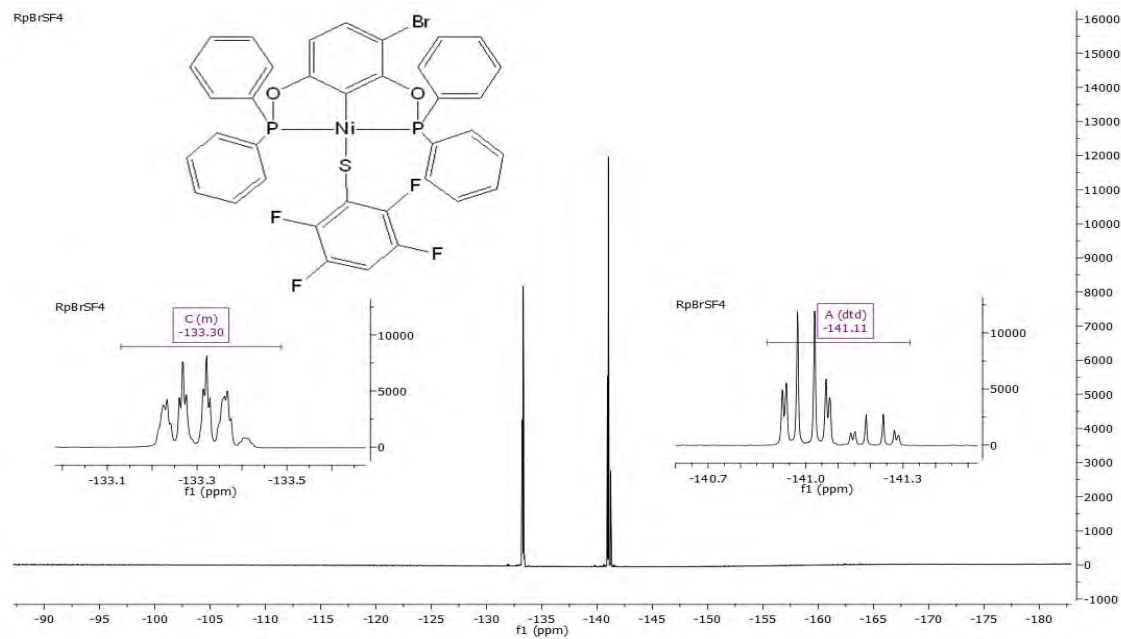


Figura B.32: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XIV

Compuesto XV ($NiS(C_6F_5)(3-Br-C_6H_2-2,6-(OPPh_2)_2)$)

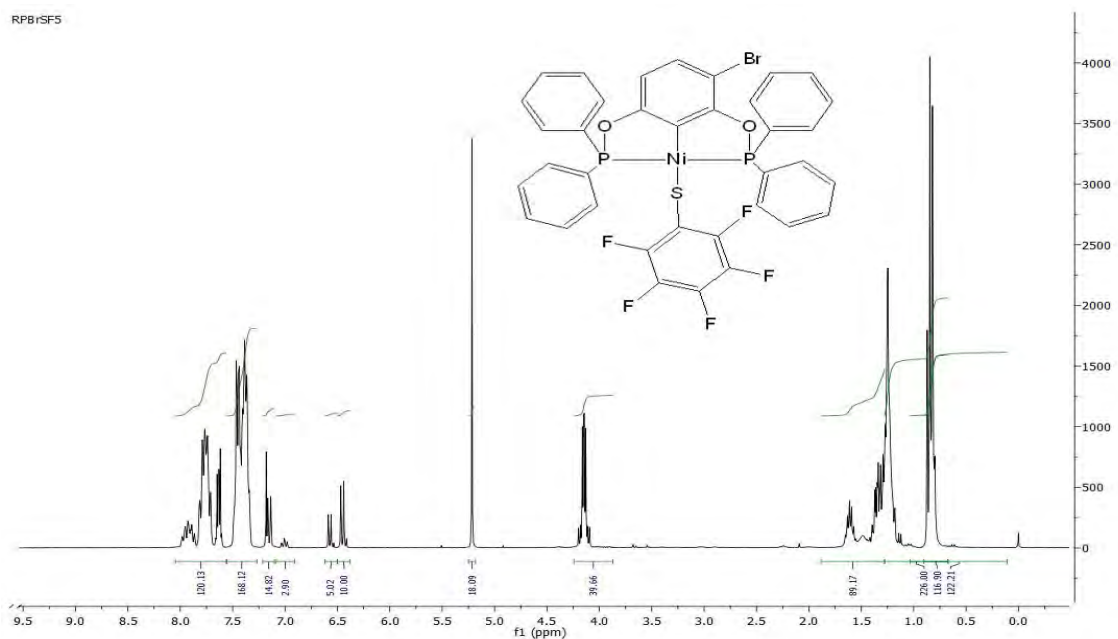


Figura B.33: Espectro de 1H RMN del compuesto XV

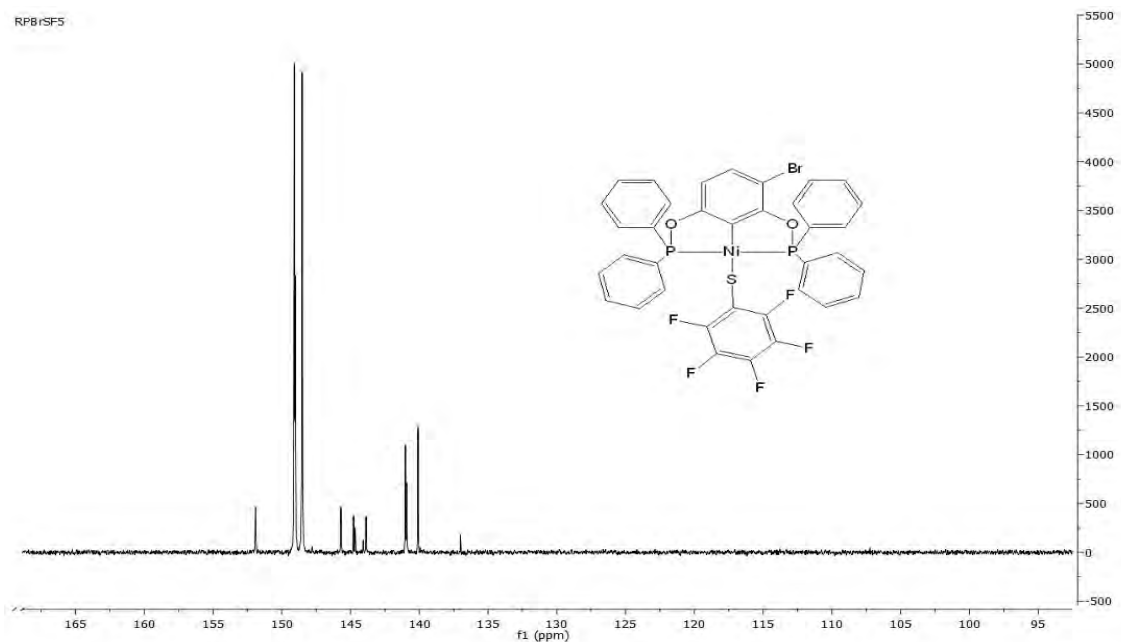


Figura B.34: Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del compuesto XV

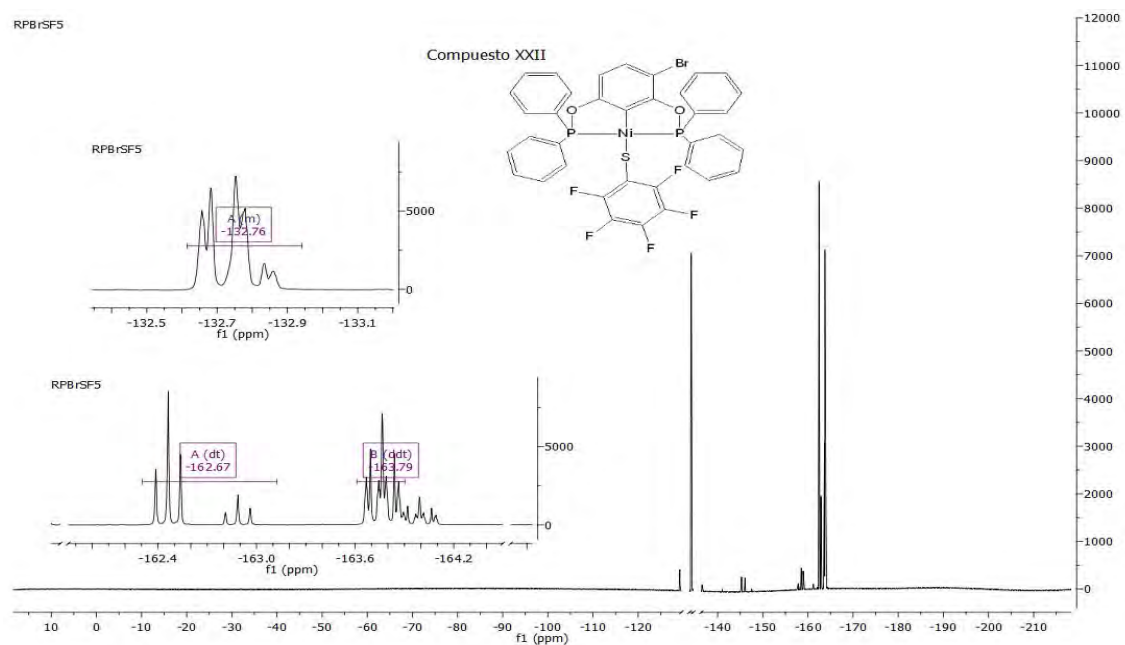


Figura B.35: Espectro de ^{19}F RMN del compuesto XV

Bibliografía

- (1) Morales-Morales D. y Jensen Craig M., *The chemistry of pincer compounds*. El Sevier, 1^a edición, 2007.
- (2) Morales-Morales D. *Recent Applications of Phosphinite POCOP Pincer Complexes Towards Organic Transformations*. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 2008, 5, 141-152.
- (3) Inés Blanca, SanMartín Raul, Churruca Fatima, Domínguez Esther, Urtiaga Miren K. y Arriortua Mara I., *A Nonsymmetric Pincer-Type Palladium Catalyst In Suzuki, Sonogashira, and Hiyama Couplings in Neat Water*. Organometallics 2008, 27, pp. 28332839.
- (4) Lefèvre Xavier, Spasyuk Denis M. y Zargarian Davit, *New POCOP-type pincer complexes of Nickel(II)*. Journal of Organometallic Chemistry, 15 Febrero 2011 Volumen 696, 4, pp. 864-870.
- (5) Solano-Prado M.A., Estudiante- Negrete F. y Morales-Morales D., *Group 10 phosphinite POCOP pincer complexes derived from 4-n-dodecylresorcinol: an alternative way to produce nonsymmetric pincer compounds*. Polyhedron, 2010, Volumen 9, pp. 592-600.
- (6) Tsutomu Kimura y Yasuhiro Uozumi, *PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via the Electrophilic Ligand Introduction Route*. Organometallics, 2006, 25(20), pp. 48834887.
- (7) Hughes, D. R., Bevan, R.C. *A study of the catalysis by the nickel of the union of hydrogen and oxygen by a new method*. Proceedings of

- the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character, Vol. 117, No. 776, Dec. 1, 1927, pp. 101-108
- (8) 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
- (9) Moulton C. J. y Shaw B. L., *Transition metalcarbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis((di-*t*-butylphosphino)methyl)phenyl*. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, pp. 1020.
- (10) Labinger Jay A. y Bercaw John E., *Understanding and exploiting CH bond Activation*. *Nature*, 30 mayo, 2002 , vol 417,pp. 507-514.
- (11) 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.
- (12) Albrecht M., Lutz M., Spek A. L. y van Koten G., *Organoplatinum crystals for gas-triggered switches*. *Nature*, 2000, 406, 970.
- (13) Grubbs Robert B., *Hybrid MetalPolymer Composites from Functional Block Copolymers*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, Vol. 43, pp. 4323-4336.
- (14) 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.
- (15) Huang Zheng, White Peter S. y Brookhart Maurice, *Ligand exchanges and selective catalytic hydrogenation in molecular single crystals*. *Nature*, 3 June 2010, Vol 465, pp. 598-601.

- (16) Jun-Long Niu, Xin-Qi Hao, Jun-Fang Gong y Mao-Ping Song, *Symmetrical and unsymmetrical pincer complexes with group 10 metals: synthesis via aryl CH activation and some catalytic applications*. Dalton Trans., 2011, 40, pp. 51355150.
- (17) Alexey M. Sheloumov, Pietro Tundo, Fedor M. Dolgushin y Avthandil A. Koridze *Suzuki Aryl Coupling Catalysed by Palladium Bis(phosphane) Pincer Complexes Based on Ferrocene; X-ray Structure Determination of PdCl(2,5 (tBu₂PCH₂)₂C₅H₂Fe(C₅H₅))OTf*. Eur. J. Inorg. Chem. 2008, pp. 572576.
- (18) Guillena Gabriela, Rodríguez Gema y van Koten Gerard, *Palladium(II) pincer complexes of -amino acids: towards the synthesis of catalytically active artificial peptides*. Tetrahedron Letters, 20 May 2002, Volumen 43, Issue 21, pp. 3895-3898.
- (19) Serrano-Becerra J. M. y Morales-Morales D., *Applications in catalysis and organic transformations mediated by platinum Group PCP and PNP aromatic-based pincer complexes: Recent advances*. Current Organic Synthesis, 2009, 6, pp. 169-192.
- (20) Goldman Alan S., *Dual catalyst System for alkane metathesis*. No patentent: US 7902417B2, Mar 8 2011.
- (21) Fischer Jacob, *Catalysis comprising a complex of a metal from subgroup VIII based on a bidentate phosphonate ligand, a method for producing nitriles*. No. Patent: US 6521778 B1, feb 18 2003.
- (22) [http : //www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf](http://www.uv.es/jcastell/Espectroscopia.pdf)
- (23) [http : //www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc2/curso0809/4Masas1.pdf](http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc2/curso0809/4Masas1.pdf)
- (24) Clark Christine M. y Dutrow Barbara L., *What is Single-crystal X-ray Diffraction*. [http : //serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).
- (25) [http : //www.siliconfareast.com/lattice_constants.htm](http://www.siliconfareast.com/lattice_constants.htm).

-
- (26) Michael N. Burnett y Carroll K. Johnson *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. *http* :
//www.ornl.gov/sci/ortep/ortep.html, VERSION 1.0.3, Enero 31 2000.