



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

*Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Compuestos Tipo Pinza no  
simétricos Derivados del 1,7-dihidroxinaftaleno y Metales del Grupo 10*

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico ROBERTO FAVELA MENDOZA

Dr. DAVID MORALES MORALES  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CDMX, JUNIO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA  
DE COMPUESTOS TIPO PINZA DERIVADOS DEL  
1,7-DIHIIDROXINAFTALENO Y METALES DEL GRUPO 10**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA  
Químico ROBERTO FAVELA MENDOZA**



Ciudad de México, 2018

## **Jurado**

### **Presidente**

Dr. David Díaz  
Facultad de Química, UNAM

### **Vocal**

Dr. José Iván Castillo Pérez  
Instituto de Química, UNAM

### **Vocal**

Dra. Susana Porcel García  
Instituto de Química, UNAM

### **Vocal**

Dra. Itzel Guerrero Ríos  
Facultad de Química, UNAM

### **Secretario**

Dr. Alejandro Dorazco González  
Instituto de Química, UNAM

## Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT IN207317.

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM; Eréndira García Ríos, a la M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruíz y a la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso por los análisis de espectrometría de masas, a la Q. María de la Paz Orta Pérez y la M. en C. Alejandra Nuñez Pineda (CCIQS) por los análisis elementales, al Dr. Rubén Alfredo Toscano y al M. en C. Simón Hernández Ortega por la determinación de Rayos X de monocristal.

Al Dr. David Morales Morales por su apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto de investigación.

Al CONACYT por haberme otorgado la beca de estudios de posgrado (con número de becario 583668), sin la cual hubiera sido imposible la culminación de este trabajo.

\*\*\*

Este proyecto de investigación fue desarrollado en el Laboratorio 3 del Instituto de Química de la UNAM.

# Índice general

## Resumen Gráfico

## Introducción

### 1 Antecedentes

1.1	Los Compuestos Tipo Pinza . . . . .	11
1.1.1	Introducción . . . . .	11
1.1.2	Aspectos Generales de los Compuestos Tipo Pinza . . . . .	12
1.2	Fosfinitos: Una Alternativa del Sistema Clásico PCP . . . . .	16
1.2.1	Fosfinitos . . . . .	16
1.2.2	Los Fosfinitos como Grupos Directores . . . . .	19
1.2.3	Complejos Fosfinito Tipo Pinza con Ni y Pd . . . . .	22
1.2.4	Complejos Fosfinito Tipo Pinza con otros Metales de Transición . . . . .	30

### 2 Objetivos

2.1	Objetivo general . . . . .	32
2.1.1	Objetivos particulares . . . . .	32
2.2	Justificación . . . . .	33
2.3	Hipótesis . . . . .	33

### 3 Materiales y Métodos

3.1	Reactivos utilizados . . . . .	35
3.2	Instrumentación . . . . .	37
3.3	Síntesis de los Ligantes Fosfinito . . . . .	38
3.3.1	Síntesis del ligante $C_{10}H_6-1,7-(OP(i-Pr)_2)_2$ . . . . .	40
3.3.2	Síntesis del ligante $C_{10}H_6-1,7-(OP(t-Bu)_2)_2$ . . . . .	40
3.3.3	Síntesis del ligante $C_{10}H_6-1,7-(OP(Ph)_2)_2$ . . . . .	41
3.4	Síntesis de los Compuestos Tipo Pinza POCOP-M(II) . . . . .	41

3.4.1	Procedimiento General para la Síntesis de los Compuestos POCOP-Ni(II) . . . . .	42
3.4.2	Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	43
3.4.3	Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	44
3.4.4	Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	45
3.4.5	Procedimiento General para la Síntesis de los Compuestos POCOP-Pd(II) . . . . .	45
3.4.6	Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	46
3.4.7	Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	47
3.4.8	Síntesis de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	47
3.4.9	Evaluación Catalítica . . . . .	48

#### 4 Resultados y Discusión

4.1	Caracterización de los Ligantes POCOP . . . . .	50
4.2	Caracterización de los Compuestos POCOP-Ni(II) . . . . .	54
4.2.1	Caracterización de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	54
4.2.2	Caracterización de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	65
4.2.3	Caracterización de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	71
4.2.4	Análisis Comparativo de la Tríada POCOP-Ni(II) . . . . .	75
4.3	Caracterización de los Compuestos POCOP-Pd(II) . . . . .	79
4.3.1	Caracterización de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	79
4.3.2	Caracterización de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	86
4.3.3	Caracterización de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	90
4.3.4	Análisis Comparativo de la Tríada POCOP-Pd(II) . . . . .	93
4.4	Estudio Cristalográfico . . . . .	96
4.5	Evaluación Catalítica . . . . .	104
4.5.1	Pruebas Catalíticas: Terna POCOP-Ni(II) . . . . .	104
4.5.2	Pruebas Catalíticas: Terna POCOP-Pd(II) . . . . .	105
4.6	Análisis de Reactividad . . . . .	107
4.6.1	¿Por qué es posible sintetizar compuestos tipo pinza POCOP? . . . . .	107

#### 5 Conclusiones

#### Bibliografía

# Índice de figuras

1.1	Los primeros compuestos tipo pinza. . . . .	11
1.2	Esquema general de la plataforma de los compuestos tipo pinza y las posibilidades de ser modificada. . . . .	12
1.3	Esquema general de reacción para el proceso de bisciclometalación. . . . .	13
1.4	Procedimiento general de síntesis para los compuestos tipo pinza derivados del sistema NCN con metales d <sup>8</sup> . . . . .	14
1.5	Algunas reacciones que puede llevar a cabo el compuesto tipo pinza NCNPt frente diversos sustratos. . . . .	15
1.6	Compuestos de fósforo(III). . . . .	17
1.7	Ligantes fosfinito que han demostrado poseer ventajas sobre ligantes análogos tipo fosfina (a) y fosfito (b); así como su aplicación en el campo de la catálisis asimétrica (c). . . . .	18
1.8	Esquema general de reacción para un fosfinito que actúa como grupo director. . . . .	19
1.9	Reacción de <i>orto</i> -arilación promovida por Rh(I) en presencia de un ligante fosfinito. . . . .	20
1.10	Hidroformilación de alcoholes homoalílicos dirigida por ligantes fosfinito. . . . .	20
1.11	Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroformilación dirigida por un ligante fosfinito. . . . .	21
1.12	Reacción de hidroacilación de olefinas catalizada por Rh(I) en presencia del ligante fosfinito Ph <sub>2</sub> POMe. . . . .	21
1.13	Jensen demostró que la reacción Mizoroki–Heck podía llevarse a cabo con la pinza POCOP-Pd obteniendo una actividad comparable a los catalizadores tipo pinza PCP-Pd. . . . .	23



1.14	La pinza tipo fosfinito demostró tener un espectro más amplio de actividad pudiendo catalizar el acoplamiento de cloruros de arilo. En (b) se muestra el ciclo catalítico propuesto para la reacción de Mizoroki–Heck. . . . .	24
1.15	Reacción general de acoplamiento cruzado tipo Suzuki–Miyaura realizada por Bedford, utilizando haluros de fenilos activados. . . . .	25
1.16	Compuestos fosfinito tipo pinza utilizados en reacciones Mizoroki Heck. . . . .	25
1.17	Reacción de acoplamiento Suzuki–Miyaura en medio acuoso. . . . .	26
1.18	Alilación de aldehídos y aldiminas catalizada por compuestos POCOP–Pd. . . . .	26
1.19	Zargarian demostró que un complejo catiónico de Ni(II) era capaz catalizar una adición tipo Michael; el ciclo catalítico involucra una transferencia de hidrógeno que genera el producto deseado. . . . .	28
1.20	Reducción de H <sup>+</sup> catalizada por un compuesto tipo POCOP–Ni. . . . .	29
1.21	Acoplamiento C–S mediado por un compuesto tipo POCOP–Ni. . . . .	29
1.22	Fluoración de haluros de alquilo promovida por un compuesto tipo POCOP–Ni. . . . .	29
1.23	Pinzas tipo POCOP con Ir, Rh y Fe; debajo de éstas, se muestran sus correspondientes reacciones catalíticas. . . . .	30
2.1	Esquema general de la síntesis de los ligantes tipo fosfinito derivados de 1,7-Dihidroxinaftaleno. . . . .	32
2.2	Esquema general de la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP con Ni(II) y Pd(II). . . . .	32
3.1	Reacción en dos pasos para la obtención de los ligantes tipo fosfinito derivados de 1,7-Dihidroxinaftaleno. . . . .	39
3.2	Esquema general de la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP con Ni(II) y Pd(II). . . . .	41
3.3	Reacción de acoplamiento cruzado C–C Suzuki–Miyaura. . . . .	48
4.1	Espectro de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}(CDCl <sub>3</sub> , 121.6 MHz) del ligante fosfinito C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> -1,7-(OP( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	50
4.2	Espectro de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}(CDCl <sub>3</sub> , 121.6 MHz) del ligante fosfinito C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> -1,7-(OP(Ph) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	52

4.3	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) del ligante fosfinito $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP}(t\text{-Bu)}_2)_2$ . . . . .	53
4.4	Comparación de los desplazamientos químicos hallados para los ligantes fosfinito. . . . .	53
4.5	Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	55
4.6	RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	55
4.7	Asignación de H's para el compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	57
4.8	Análisis de los multipletes de la región aromática. . . . .	58
4.9	Análisis de multipletes de la región alifática (2.4-2.7 ppm). . . . .	58
4.10	Análisis de los multipletes de la región alifática en 1.25-1.6 ppm. . . . .	59
4.11	RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	60
4.12	Correlación C-H obtenida del espectro HSQC para $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	61
4.13	Zona alifática del espectro HSQC de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	61
4.14	Zona aromática del espectro HSQC de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	62
4.15	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	63
4.16	Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	66
4.17	RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	66
4.18	Asignación de H's para el compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	67
4.19	RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	68
4.20	Comparación de señales obtenidas por RMN $^{13}\text{C}$ para los carbonos primarios. . . . .	69
4.21	Correlación C-H en la zona alifática de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	69
4.22	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	70
4.23	Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	72
4.24	RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	72
4.25	Análisis de la señal hallada en 7.97 ppm del complejo $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	73
4.26	RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	74
4.27	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	75
4.28	Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	80
4.29	RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	80
4.30	Análisis de múltipletes ddd del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	82

4.31	Análisis de múltipletes ddt del compuesto [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	82
4.32	Espectro COSY de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	83
4.33	RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75.5 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	84
4.34	RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}(CDCl <sub>3</sub> , 121.6 MHz) de [NiCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	85
4.35	Espectrometría de Masas del compuesto [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	87
4.36	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	87
4.37	RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}(CDCl <sub>3</sub> , 121.6 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	89
4.38	Espectrometría de Masas del compuesto [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	90
4.39	RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	91
4.40	RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 75.5 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	92
4.41	RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}(CDCl <sub>3</sub> , 121.6 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	93
4.42	Estructura molecular de los compuestos <sup>i</sup> PrPOCOP-Ni(II) y <sup>i</sup> PrPOCOP-Pd(II). Las elipsoides son mostradas al 30 % de probabilidad. . . . .	97
4.43	Arreglo generado por la interacción C4-H4 <sup>⋯</sup> Cl en el compuesto <sup>i</sup> PrPOCOP-Ni(II). . . . .	98
4.44	Representación del arreglo laminar formado por las interacciones C4-H4 <sup>⋯</sup> Cl y C20-H20 <sup>⋯</sup> C <sub>g</sub> (C5-C10) en el compuesto <sup>i</sup> PrPOCOP-Ni(II). . . . .	98
4.45	Estructura molecular de los compuestos <sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II) y <sup>Ph</sup> POCOP-Pd(II). Las elipsoides son mostradas al 30 % de probabilidad. . . . .	101
4.46	Representación del arreglo laminar formado por las interacciones C4-H4 <sup>⋯</sup> Cl y C2-H2 <sup>⋯</sup> C <sub>g</sub> (C11-C16) en el compuesto <sup>Ph</sup> POCOP-Pd(II). . . . .	102
4.47	Arreglo generado por la interacción C4-H4 <sup>⋯</sup> Cl en el compuesto <sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II). . . . .	102
4.48	Representación del arreglo laminar formado por las interacciones C4-H4 <sup>⋯</sup> Cl y C15-H15 <sup>⋯</sup> C <sub>g</sub> (C23-C28) en el compuesto <sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II). . . . .	103
4.49	Reacción de acoplamiento cruzado Suzuki Miyaura catalizada por Ni(II). . . . .	104
4.50	Reacción de estudio en donde se plantea la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP con Ni(II) y Pd(II). . . . .	107
4.51	Formación del complejo <i>n-n</i> entre el ligante fosfinito y el catión metálico. . . . .	110
4.52	Proceso de metalación iniciado por una interacción $\sigma$ - <i>n</i> . . . . .	110

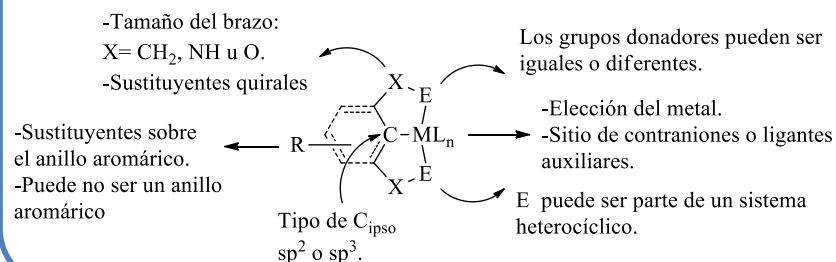
# Índice de tablas

3.1	Aspectos generales de la síntesis y caracterización de los ligantes fosfinito. . . . .	39
3.2	Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de la terna POCOP-Ni(II). . . . .	43
3.3	Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de la terna POCOP-Pd(II). . . . .	46
4.1	Información espectroscópica de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	56
4.2	Información espectroscópica de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ . . . . .	60
4.3	Carbonos cuaternarios de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ identificados mediante HMBC. . . . .	62
4.4	Información espectroscópica de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	67
4.5	Información espectroscópica de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . . . . .	68
4.6	Información espectroscópica de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	73
4.7	Información espectroscópica de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ . . . . .	74
4.8	Rendimientos y puntos de fusión de la terna POCOP-Ni(II). . . . .	76
4.9	Desplazamiento químico de H2 y H6 de la terna POCOP-Ni(II). . . . .	77
4.10	$\Delta\delta\text{P}$ en el ligante libre así como en el complejo. . . . .	77
4.11	$\Delta\delta\text{P1}$ y $\Delta\delta\text{P2}$ de los complejos POCOP-Ni(II) . . . . .	77
4.12	Información espectroscópico de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos POCOP-Ni(II) . . . . .	78

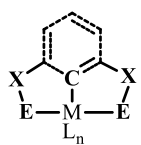
4.13	Información espectroscópica de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	81
4.14	Información espectroscópica de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	84
4.15	Información espectroscópica de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	88
4.16	Información espectroscópica de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-P <i>t</i> Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	88
4.17	Información espectroscópica de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	91
4.18	Información espectroscópica de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de [PdCl{C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> -1,7-(O-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]. . . . .	92
4.19	Rendimientos y puntos de fusión de la terna POCOP-Pd(II). . . . .	94
4.20	Desplazamiento químico de H2 y H6 de la terna POCOP-Pd(II). . . . .	94
4.21	$\Delta\delta\text{P}$ en el ligante libre así como en el complejo. . . . .	94
4.22	$\Delta\delta\text{P1}$ y $\Delta\delta\text{P2}$ de los complejos POCOP-Pd(II) . . . . .	95
4.23	Información espectroscópico de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos POCOP-Pd(II) . . . . .	95
4.24	Información cristalográfica de los compuestos tipo pinza $^i\text{Pr}$ POCOP- M(II) (M= Ni y Pd) . . . . .	96
4.25	Distancias y ángulos de enlace relevantes de los compuestos tipo pinza $^i\text{Pr}$ POCOP-M(II) (M= Ni y Pd) . . . . .	99
4.26	Información cristalográfica de los compuestos tipo pinza $^{\text{Ph}}$ POCOP- M(II) (M= Ni y Pd) . . . . .	100
4.27	Distancias y ángulos de enlace relevantes de los compuestos tipo pinza $^{\text{Ph}}$ POCOP-M(II) (M= Ni y Pd). . . . .	101
4.28	Evaluación catalítica de la terna POCOP-Ni(II) en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. <b>RT</b> (Reacción Térmica); <b>MO</b> (Microondas). . . . .	104
4.29	Evaluación catalítica de la terna POCOP-Pd(II) en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. <b>RT</b> (Reacción Térmica); <b>MO</b> (Microondas). . . . .	105
4.30	Bases utilizadas en la reacción Suzuki-Miyaura catalizada por Pd(II); MO=Microondas. . . . .	105

4.31	Variación de la carga de catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por Pd(II). . . . .	106
4.32	Clasificación de orbitales aceptores o donadores, y las combinaciones que pueden darse entre éstos. . . . .	109

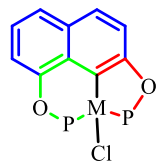
### Esquema general de los compuestos tipo pinza



Los primeros compuestos tipo pinza fueron simétricos con E=P, N ó S; y con los átomos X idénticos. No obstante, recientemente se han sintetizado pinzas no simétricas, con el objetivo de estudiar su estructura y reactividad.



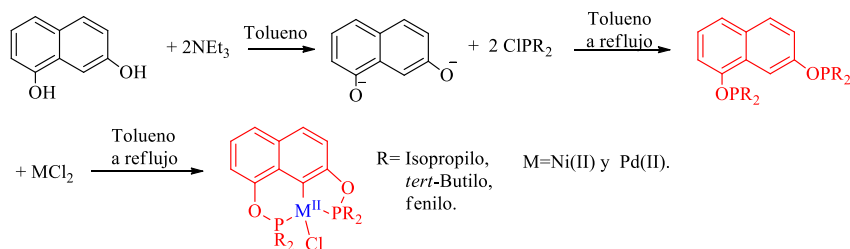
Pinza totalmente simétrica



Pinza no simétrica

Asimetría inducida por:  
-Esqueleto de naftaleno  
-Metalociclos de 5 y 6 miembros

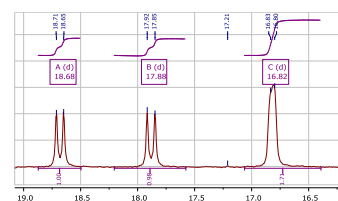
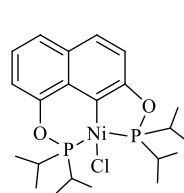
En este trabajo se sintetizaron los complejos fosfinito no simétricos, a partir de 1, 7-dihidroxinaftaleno con Ni(II) y Pd(II).



Las pinzas obtenidas fueron caracterizadas por las técnicas: IR, EM, AE, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, y <sup>31</sup>P y cuando fue posible, por Rayos X de monocristal. La prueba más contundente acerca de la asimetría de las pinzas fueron el **par de señales halladas en RMN <sup>31</sup>P**.

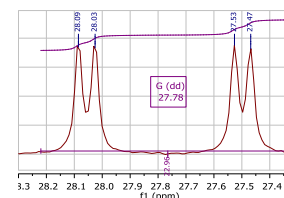
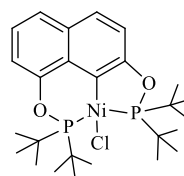
iPrPOCOP-Ni(II)	181.91, 153.51 ppm	iPrPOCOP-Pd(II)	185.45, 149.82 ppm
tBuPOCOP-Ni(II)	178.62, 152.4 ppm	tBuPOCOP-Pd(II)	186.60, 151.68 ppm
PhPOCOP-Ni(II)	141.32, 119.6 ppm	PhPOCOP-Pd(II)	143.88, 114.43 ppm

Las señales halladas en RMN de <sup>13</sup>C demuestran que sólo hay dos grupos de átomos de C no equivalentes para los grupos alifáticos de iPrPOCOP-Ni(II) y tBuPOCOP-Ni(II). Esto indica que **las pinzas obtenidas poseen un plano de simetría**.



iPrPOCOP-Ni(II)

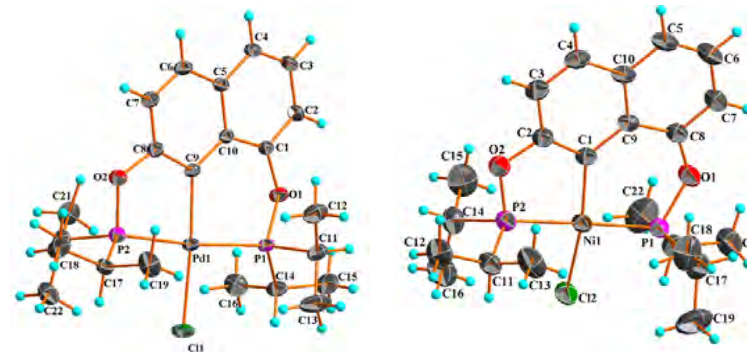
Señales en RMN de <sup>13</sup>C : tres dobletes en: 16.84, 17.91 y 18.71 ppm.



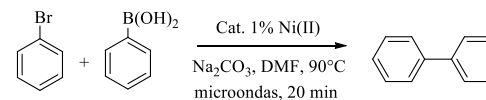
tBuPOCOP-Ni(II)

Señales en RMN de <sup>13</sup>C : dos dobletes en: 27.49 y 28.05 ppm.

La determinación por Rayos X de las pinzas iPrPOCOP-Ni(II) y iPrPOCOP-Pd(II) confirmó las predicciones estructurales inferidas por los experimentos de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, y <sup>31</sup>P.



Finalmente, la terna POCOP-Pd(II) fue probada en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura, los mejores resultados se obtuvieron con la pinza que posee los sustituyentes fenilo.



Compuesto	Conv. %; Reacción Térmica 12h	Conv. %; Microondas 20min
iPrPOCOP-Pd(II)	15.7	26.7
tBuPOCOP-Pd(II)	13.2	24.3
PhPOCOP-Pd(II)	40.2	69.7

# Introducción

El trabajo que a continuación se presenta, queda enmarcado en el campo de los *Compuestos Tipo Pinza*, área que se encuentra estrechamente vinculada con la catálisis en fase homogénea. A cuatro décadas de su aparición, estos catalizadores han demostrado gran potencial, debido a su peculiar diseño estructural que le confiere gran estabilidad térmica, así como amplias posibilidades de ser modificado. En un inicio, los complejos tipo pinza más usados fueron del estilo PCP-Pd, con los cuales es posible realizar acoplamientos C-C tipo Heck, Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Hiyyama, Stille y Negishi; adiciones de Michael; alilaciones de aldehídos e iminas, además de reacciones de borilación, entre otras. No obstante, el gran inconveniente de tales compuestos se debe a su difícil manejo en atmósferas no inertes; además de los altos costos que implica su síntesis. Así, con el afán de superar estas dificultades, surgen los compuestos fosfinito tipo pinza con Pd(II) y Ni(II), que además de haber funcionado mejor que sus análogos, también han demostrado ser eficientes en otras reacciones tan importantes, como la hidrocianación de alquenos y la producción electrocatalítica de hidrógeno, en el caso de Ni(II); o el desarrollo de catalizadores solubles en medios acuosos para acoplamientos C-C, en el caso de Pd(II). Los fosfinitos son fáciles de sintetizar y considerablemente más estables en atmósferas no inertes; se sabe que los metalaciclos que forman dichos ligantes son importantes intermediarios, precursores o catalizadores en una amplia diversidad de reacciones químicas. Por otro lado, la formación reversible del enlace P-O posibilita que los fosfinitos actúen como grupos directores, estrategia conocida como *Molecularidad Inducida*, que es única en la catálisis mediada por metales de transición. Bajo este contexto, la siguiente investigación se enfoca en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica —en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura— de los compuestos tipo pinza no simétricos derivados de 1,7- Dihidroxinaftaleno con Ni(II) y Pd(II).



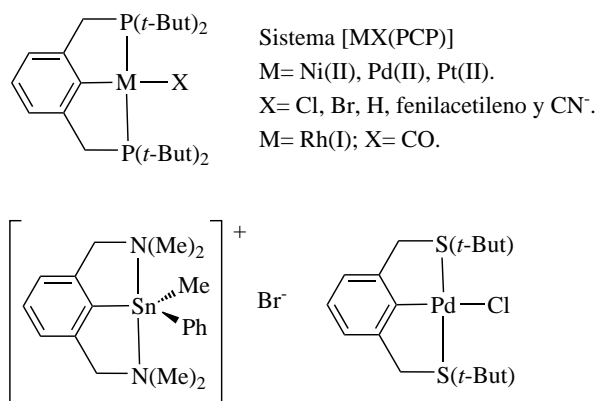
# Capítulo 1

## Antecedentes

## 1.1. Los Compuestos Tipo Pinza

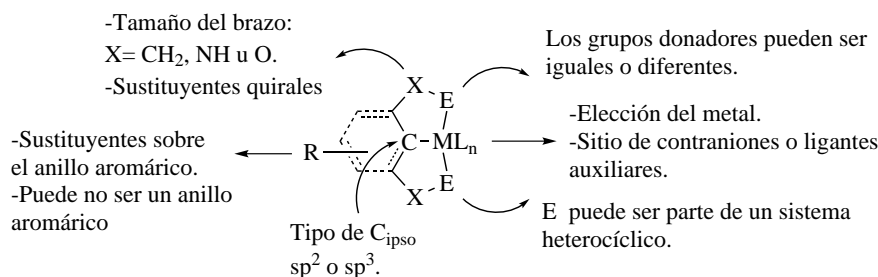
### 1.1.1. Introducción

Ha transcurrido casi medio siglo desde la aparición de los primeros compuestos tipo pinza sintetizados por Christopher J. Moulton, Bernard L. Shaw[1, 2] y Gerard van Koten[3](figura 1.1). La novedosa reactividad que mostró tal sistema dio pie a la apertura, no sólo de una amplia gama de posibilidades sintéticas, que son de capital interés para el profesional de la química, sino también a un vasto espectro de aplicaciones dentro de los que destacan los sensores o switches moleculares[4] y, por supuesto, la catálisis en fase homogénea.



**Figura 1.1.** Los primeros compuestos tipo pinza.

Pero ¿qué hay de novedoso en este tipo de compuestos? La respuesta puede hallarse al echar un vistazo en el particular diseño de estos ligantes tridentados. Moulton y Shaw hicieron patente la facilidad con la cual tales ligantes pueden llevar a cabo la formación de un enlace C-M (M= Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ir(I) y Rh(I)) mediante una reacción de ortometalación en un sólo paso y bajo condiciones de reacción relativamente suaves. Este ligante tridentado se denota como ECE, donde E representa un átomo donador, que en un principio fue fósforo y azufre, y que dos años después (en 1978) se extendió a nitrógeno con el trabajo de van Koten. El tercer átomo donador proviene de la activación del enlace C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H que deja a un C<sup>-</sup>, lo cual le proporciona al sistema un carácter monoaniónico. En la siguiente figura se muestra, de forma esquematizada, la plataforma general de los compuestos tipo pinza.



**Figura 1.2.** Esquema general de la plataforma de los compuestos tipo pinza y las posibilidades de ser modificada.

La versatilidad en la arquitectura de estos compuestos es por demás amplia, hecho que se ha demostrado por la numerosa cantidad de variantes que se han incluido en el esqueleto antes mostrado; sólo por mencionar un par de ejemplos: se ha logrado insertar un C<sub>sp3</sub> en la posición ipso[5] y se han introducido ligandos trianiónicos como: NCN<sup>3-</sup>, OCO<sup>3-</sup>, CCC<sup>3-</sup>, NNN<sup>3-</sup>, ONO<sup>3-</sup> y SNS<sup>3-</sup>, con una amplia variedad de metales [6]. De esta manera, queda demostrado que la química de los compuestos tipo pinza ha resultado ser muy fructífera y un campo en continuo crecimiento.

### 1.1.2. Aspectos Generales de los Compuestos Tipo Pinza

#### Modos de Coordinación

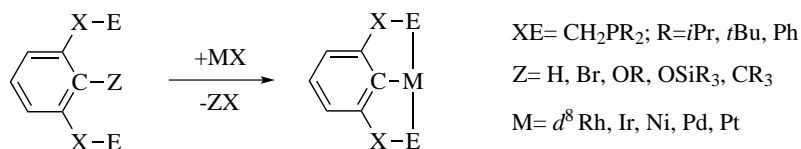
Los ligandos tipo pinza pueden actuar como ligandos donadores de dos (vía C<sub>ipso</sub>), cuatro (vía CE) y seis electrones (vía ECE). Usualmente los sistemas PCP y SCS se coordinan en forma *mer*-ECE con los átomos donadores en posición *trans*; en este caso, debido a que el ligante posee un anillo aromático, la coordinación es casi coplanar con el plano de coordinación, especialmente con metales con configuración d<sup>8</sup> (Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II) y Pt(II)) o con metales d<sup>6</sup> (Rh(III) e Ir(III)) que establecen una geometría de pirámide de base cuadrada. Aunque generalmente este es el modo de coordinación más habitual para los sistemas PCP y SCS, también se han hallado algunos otros casos en que estos ligandos se coordinan de modo *fac*-ECE [7, 8].

No obstante, cuando se utiliza el ligante NCN, los modos de coordinación son más variados. Para este sistema se han hallado ejemplos en que la coordinación del ligante puede poseer hapticidad  $\chi^1$  (vía C<sub>ipso</sub>),  $\chi^2$  (vía CN) y  $\chi^3$  (vía NCN). En este

caso el modo de coordinación está directamente relacionado con las propiedades del nitrógeno: las aminas son ligantes donadores  $\sigma$ , mientras que las fosfinas son ligantes donadores  $\sigma$ , pero también aceptores  $\pi$ ; el tamaño del átomo de P es más grande que el de N, lo cual provoca constreñimientos estéricos mayores de los grupos R cuando el átomo donador es nitrógeno; además el enlace M-P es más largo que el enlace M-N, y los sustituyentes sobre N pueden afectar el carácter básico de éste.

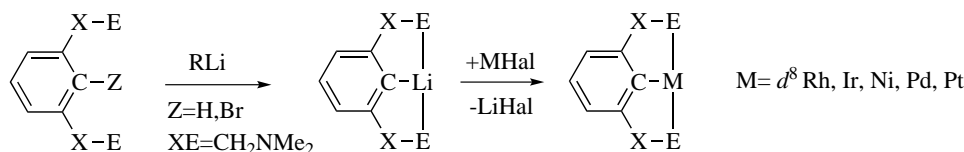
### Síntesis de los Compuestos Tipo Pinza

Las estrategias sintéticas de metalación para obtener un compuesto tipo pinza dependen ampliamente de la naturaleza del metal y de las especies E y E'. Cuando los grupos donadores son iguales (E=E'), los átomos son suaves tales como S o P; y si, adicionalmente, se utiliza un metal con configuración  $d^8$ , entonces la reacción de bisciclometalación es regioselectiva. El proceso anterior implica la activación de un enlace C-H o C-Br; no obstante, también ha funcionado bien con la activación de enlaces como C-OR, C-OSiR<sub>3</sub> y CR<sub>3</sub>, utilizando metales del grupo IX (Rh e Ir) y X (Ni, Pd y Pt). La siguiente figura esquematiza el proceso antes descrito.



**Figura 1.3.** Esquema general de reacción para el proceso de bisciclometalación.

Por otra parte, cuando se trata de sistemas NCN la metalación directa no puede ser llevada a cabo, esto puede ser explicado debido al enlace (relativamente) débil M-N y, por lo tanto, a una coordinación deficiente del nitrógeno al metal, lo cual es un prerrequisito fundamental para que la reacción de metalación sea exitosa. En tal situación el proceso de metalación se lleva a cabo en dos pasos: primero se genera la pinza litiada *in situ*, y en seguida una reacción de transmetalación (figura1.4).



**Figura 1.4.** Procedimiento general de síntesis para los compuestos tipo pinza derivados del sistema NCN con metales  $d^8$ .

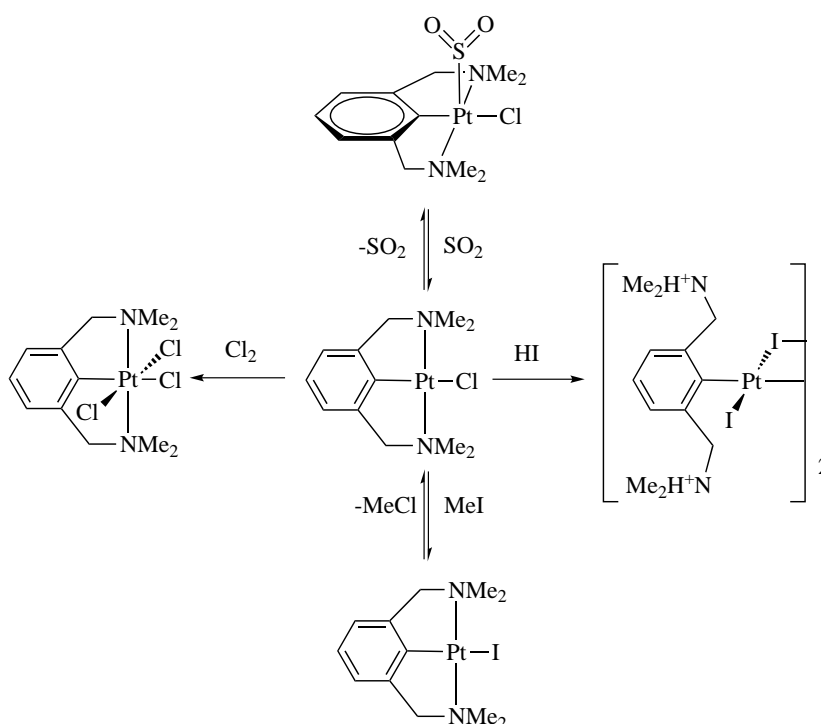
Ya que durante la reacción de bisciclometalación se genera ácido como subproducto (y éste puede intervenir en reacciones colaterales), se han desarrollado otras rutas sintéticas para la obtención de compuestos tipo pinza que involucran adiciones oxidantes, especialmente cuando se requiere una posterior funcionalización del complejo. Se ha corroborado que los metales del grupo X funcionan muy bien con este método. Otra ruta desarrollada recientemente, que no se discutirá aquí, es la transciclometalación[9] (TCM), termino que fue tomado de la química orgánica, y es análogo a la transesterificación. La TCM implica la sustitución de un ligante ciclometalado por otro, sin la formación de cantidades significativas de compuestos inorgánicos puros (sales metálicas disociadas).

### Estabilidad y reactividad

Se ha observado que los compuestos tipo pinza descomponen por encima de  $100^\circ\text{C}$ , lo cual es indicador de su gran estabilidad térmica, si se les compara con otros compuestos cuya composición posee los mismos grupos donadores además del enlace C-M, pero que no se hallan en la misma disposición en que se une un ligante tipo pinza al metal. Tal estabilidad se debe a un efecto cooperativo del enlace  $\sigma$  M-C, y el par de metalaciclos que forman parte de su estructura. Otro aspecto destacado en este tipo de sistemas, es que la interacción entre el ligante tridentado y el metal se mantiene prácticamente intacta en reacciones que involucran distintos tipos de sustratos, como agua, ácidos débiles, moléculas pequeñas como CO,  $\text{SO}_2$ , isocianuros, dihidrógeno, dihaluros, agentes reductores organolitados o inclusive sodio metálico.

Por otro lado, la reactividad que muestran los compuestos tipo pinza es amplia, quizás el ejemplo más notable sea su resistencia a sufrir una ruptura del enlace M-C en presencia de ácidos. La versatilidad del sistema NCN-Pt es un buen ejemplo de la pluralidad de reacciones que tal complejo puede desempeñar frente a diversos tipos de sustratos[10]. Algunas de estas reacciones (figura 1.5) se enumeran a continua-

ción: 1) coordinación reversible de moléculas pequeñas como  $\text{SO}_2$  en forma  $\kappa^1\text{-SO}_2$ , lo cual ha dado pie a investigaciones referentes al uso de estos compuestos como sensores moleculares; 2) reacciones con electrófilos como  $\text{H}_2$ ,  $\text{X}_2$  o haluros de alquilo, en las cuales se llevan a cabo adiciones oxidantes en el centro metálico, con la posibilidad de subsecuentes eliminaciones reductoras que involucran al ligante ancilar o al  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ; 3) intercambio del ligante ancilar con haluros de alquilo como  $\text{MeI}$ ; 4) cuaternarización del nitrógeno por medio de ácidos sin ruptura del enlace  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-M}$ .



**Figura 1.5.** Algunas reacciones que puede llevar a cabo el compuesto tipo pinza NCNPt frente diversos sustratos.

Además de la reactividad que los compuestos tipo pinza muestran frente a diversas moléculas, es importante mencionar aquella otra que se da entre el metal y el ligante; esto es, la estabilización de estados de oxidación inusuales en diversos metales por parte del ligante tridentado. Entre los ejemplos reportados hallamos al complejo paramagnético y estable  $\text{NCN-Ni(III)Br}_2$ [11] que se obtiene a partir de la reacción de  $\text{NCN-Ni(II)Br}$  con  $\text{Br}_2$ . La estabilidad del compuesto anterior pone de manifiesto el carácter fuertemente donador tipo  $\sigma$  de los grupos dimetilamino, lo cual permite estabilizar estados de oxidación poco usuales. Otros compuestos que han manifestado el mismo fenómeno son  $\text{Na[PCP-Pt(0)]}$ [12],  $\text{NCN-Rh(III)Cl}_2$ [13]

y  $\text{NCN-Cu(III)X}_2$ [14]. Hoy en día, la exploración sobre la reactividad de los compuestos tipo pinza ha llegado a tener tal magnitud, que aquí sólo nos limitaremos a mencionar algunos de los descubrimientos más recientes[15]. Algunos de ellos son: la participación del anillo areno en los sistemas PCP en la cual se involucra la formación de especies metilenquinonas, tiometilenquinonas, metilen arenios, y compuestos oxoarenios; la capacidad reversible colapso-regenerativa del sistema pinza bajo condiciones redox; la generación de interacciones agósticas C-H en sistemas PCP, lo cual ha abierto posibilidades prometedoras en el campo de la activación del enlace C-H.

## 1.2. Fosfinitos: Una Alternativa del Sistema Clásico PCP

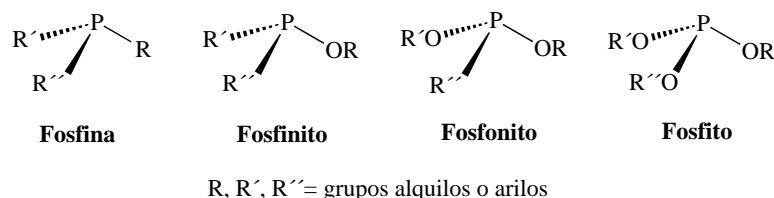
Aunque de manera breve, la sección anterior ha servido como un preámbulo a la química de los compuestos tipo pinza, lo cual es importante si se quiere entender el motivo sobre el que descansa este trabajo. Así pues, en este apartado se introducen los fosfinitos como una variante del sistema clásico PCP.

Como se verá a lo largo de esta sección, el hecho de que estos ligantes hayan atraído tanto la atención, se debe a numerosas razones: por un lado, los metallociclos basados en fosfinitos son importantes intermediarios, precursores catalíticos o catalizadores en una gran variedad de transformaciones químicas; por el otro, la formación reversible del enlace P-O permite que los fosfinitos actúen como grupos directores, lo cual hace posible reacciones más selectivas y eficientes en la catálisis asistida por metales; finalmente, su proceso de síntesis es relativamente fácil y de bajo costo. Es importante mencionar, que aquí nos limitaremos a citar sólo algunos ejemplos, cuyo objetivo será el de enfatizar las ventajas del sistema POCOP sobre el respectivo PCP.

### 1.2.1. Fosfinitos

Los fosfinitos difieren de las fosfinas, fosfonitos y fosfitos en el número de enlaces P-O y P-C que contienen (figura 1.6) y son muy importantes por su función como ligantes en reacciones catalizadas por metales. De acuerdo a los parámetros electrónicos y

estéricos medidos por la vibración del enlace CO y los ángulos de cono de Tolman, los fosfinitos se posicionan entre las fosfinas y los fosfonitos.



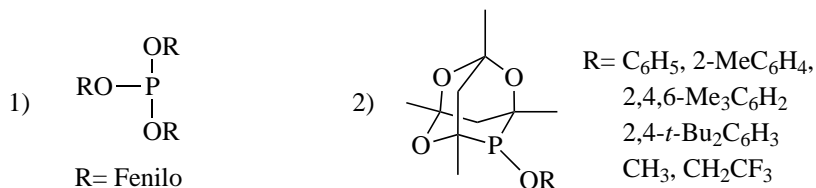
**Figura 1.6.** Compuestos de fósforo(III).

Ahora bien, en un proceso de varios pasos, algunos de ellos tendrán preferencia por un sustrato cuyos efectos tanto electrónicos como estéricos sean, en ocasiones, opuestos; no obstante, el proceso total mostrará una mayor afinidad por un sustrato con características intermedias. He ahí donde radica la importancia de los fosfinitos.

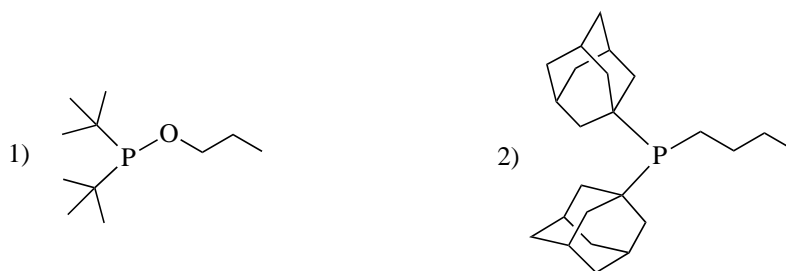
En lo que concierne a la estrategia sintética para la obtención de estos compuestos, puede decirse que es por demás simple, usualmente los ligantes fosfinito se obtienen en altos rendimientos (mayores al 80%), al hacer reaccionar un alcohol con una clorofosfina en presencia de una base como la trietil amina o la 4-dimetilaminopiridina (DMAP). Además, en comparación con los fosfitos o fosfonitos, los fosfinitos son menos susceptibles a la hidrólisis y mantienen su capacidad  $\pi$  aceptor, lo cual representa una enorme ventaja en algunas reacciones catalíticas, un ejemplo destacado es el proceso de hidrocianación de butadieno para la obtención de adiponitrilo patentado por Dupont, en él se utilizaba un catalizador de Ni(0) con ligantes fosfito[16]. El problema radicaba en la sensibilidad del catalizador a la humedad, en estas circunstancias el grupo de Pringle mostró que un fosfinito derivado del esqueleto del adamantano era igualmente efectivo en el mismo proceso, con la ventaja adicional de que el catalizador formado era estable al aire y la humedad[17]. Un caso similar es aquel en donde se reemplazó al costoso ligante fosfina  $\text{Ad}_2\text{P}(n\text{-But})$  por el fosfinito  $(n\text{-But})_2\text{PO}(n\text{-Pr})$  en el proceso de carbonilación reductiva de aril bromuros catalizada por paladio, sin la disminución del efecto catalítico[18].

En el campo de la catálisis asimétrica, los fosfinitos también han resultado ser muy útiles, en un estudio de Rjan Babu, difosfinitos quirales basados en el esqueleto de glucosa sirvieron en el proceso de hidrocianación asimétrica de algunos vinilos aromáticos, que dieron como productos precursores de algunos desinflamatorios como naproxeno o ibuprofeno[19].

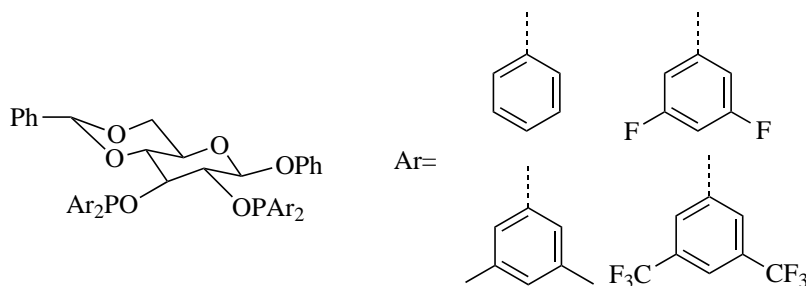




(a) Los ligantes 1 y 2 son utilizados en el proceso de hidrocianación de alquenos catalizado por níquel; no obstante, el ligante fosfinito es mucho más estable al aire y la humedad sin perder eficiencia catalítica.



(b) En el proceso de carbonilación reductora el ligante fosfito fue reemplazado por el ligante fosfinito sin pérdida en el porcentaje de conversión.



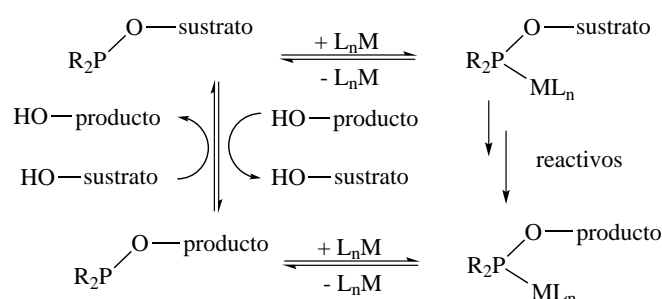
(c) Los ligantes fosfinito basados en el esqueleto de glucosa han demostrado ser eficientes en procesos de hidrocianación asimétrica catalizados por níquel.

**Figura 1.7.** Ligantes fosfinito que han demostrado poseer ventajas sobre ligantes análogos tipo fosfina (a) y fosfito (b); así como su aplicación en el campo de la catálisis asimétrica (c).

Uno de los aspectos que será enfatizado en esta sección, es la capacidad de los fosfinitos para formar metalaciclos, ya que éstos actúan como intermediarios en reacciones catalíticas durante las cuales dichas especies pueden sufrir transformaciones capaces de modular la reactividad del sitio metálico.

### 1.2.2. Los Fosfinitos como Grupos Directores

El grupo fosfinito puede actuar de diversas maneras en un ciclo catalítico, pudiendo ser convertido en otro grupo funcional de particular interés, por ejemplo, en un grupo hidroxilo; en tal situación se dice que el fosfinito funge como un fragmento director desechable. En otras ocasiones puede servir para acarrear el grupo  $PR_2$  entre sustratos y productos, con o sin la ayuda de un sitio metálico y en cantidades catalíticas. A esta estrategia se le conoce como *Molecularidad Inducida* (o *Molecularidad Temporal*) y es una forma única de utilizar un ligante específico en una reacción catalizada por un metal[20].

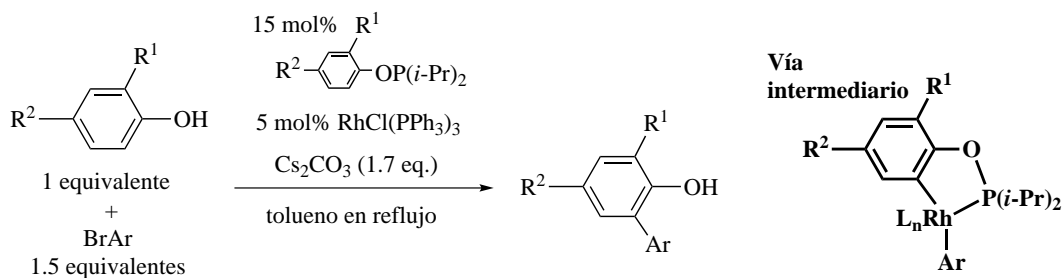


**Figura 1.8.** Esquema general de reacción para un fosfinito que actúa como grupo director.

Aunque aquí no se realizará una revisión exhaustiva de todos los casos en donde los grupos fosfinito actúan como grupos directores, sí se hará mención de los casos más representativos del tema, sin menoscabo de la gran cantidad de ejemplos que a la fecha se conocen.

#### Activación del enlace C-H

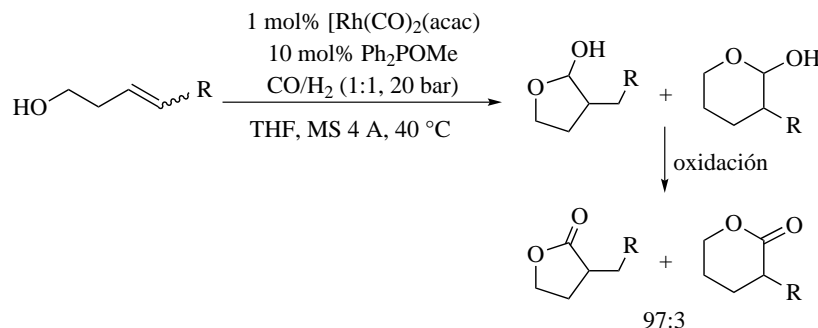
Quizás uno de los temas más relevantes en el campo de la catálisis homogénea sea la activación del enlace C-H, y es ahí precisamente donde podemos hallar el rol que desempeñan los fosfinitos. Bedford demostró que era posible realizar una reacción de *orto*-arilación utilizando el catalizador de Wilkinson y añadiendo un ligante fosfinito, que se prepara fácilmente a partir del fenol correspondiente en presencia de diisopropilclorofosfina y una base[21]. El ciclo catalítico propuesto involucra la generación de un intermediario tipo metalacido que se forma a través de la activación directa del enlace C-H.



**Figura 1.9.** Reacción de *orto*-arilación promovida por Rh(I) en presencia de un ligante fosfinito.

### Hidroformilación de Alquenos

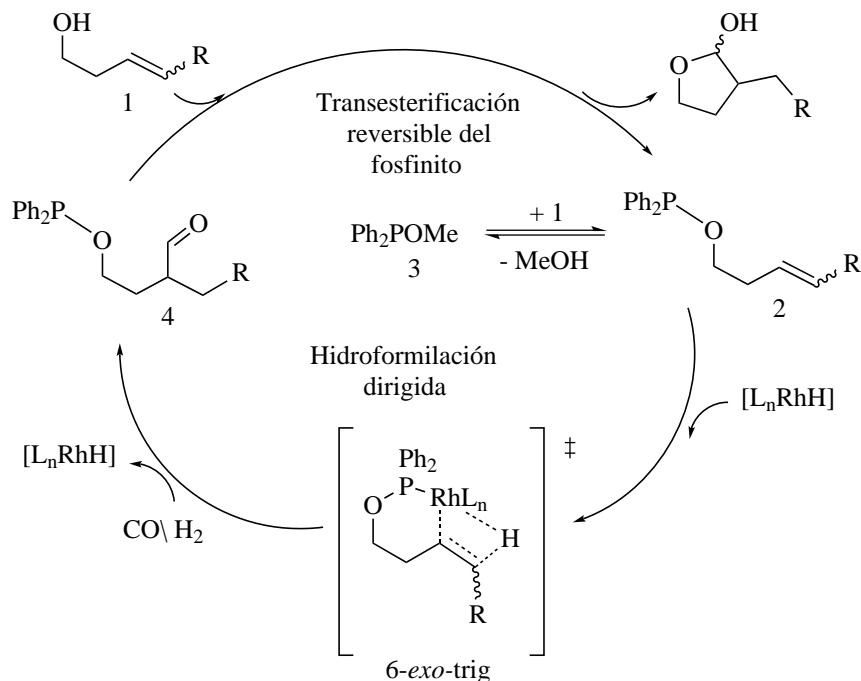
Otra aplicación de los fosfinitos como grupos directores se halla en el proceso de hidroformilación de alquenos. Breit mostró que en la reacción catalítica de hidroformilación de alcoholes homoalílicos, en presencia de un 10 mol % del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ , se obtenían excelentes grados de regioselectividad[22]. Asimismo se observó que cuando se empleaba la misma cantidad del ligante  $\text{PPh}_3$  en vez de  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  se producía una mezcla de productos isoméricos.



**Figura 1.10.** Hidroformilación de alcoholes homoalílicos dirigida por ligantes fosfinito.

La efectividad del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  fue explicada en términos del intercambio de los grupos alcóxido sobre el átomo de fósforo, el cual forma un nuevo fosfinito que contiene la cadena del sustrato, y que posteriormente dirigirá al rodio para que inicie el proceso de hidroformilación. Por otra parte, la alta selectividad se explica por la formación de los metalaciclos intermediarios 6-*exo*-trig y 7-*endo*-trig. No es difícil ver que la cerradura del anillo de seis miembros será más favorable y conducirá a una formación preferente de la  $\delta$ -lactona.

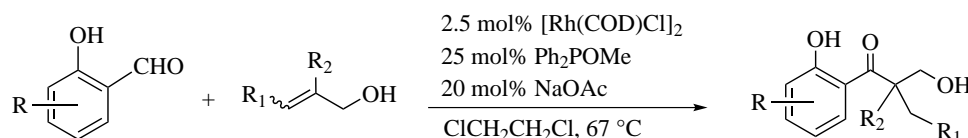
Para mayor claridad, el mecanismo de reacción del proceso de hidroformilación se muestra a continuación.



**Figura 1.11.** Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de hidroformilación dirigida por un ligante fosfinito.

### Hidroacilación de Alquenos

El ligante fosfinito mencionado en la reacción anterior también fue empleado exitosamente en el proceso de hidroacilación de olefinas obteniendo alta regioselectividad. El grupo de investigación de Dong reportó que la combinación de [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> y Ph<sub>2</sub>POMe proporciona una excelente efectividad en la reacción catalítica de hidroacilación de alcoholes alílicos con una amplia variedad de salicilaldehídos[23].



**Figura 1.12.** Reacción de hidroacilación de olefinas catalizada por Rh(I) en presencia del ligante fosfinito Ph<sub>2</sub>POMe.

### 1.2.3. Complejos Fosfinito Tipo Pinza con Ni y Pd

Es importante destacar que los metalaciclos mencionados hasta ahora, sólo son posibles intermediarios cuya existencia se infiere de la reactividad y selectividad observada en las reacciones catalíticas; sin embargo, tales especies intermediarias raramente han sido aisladas. Por otra parte, existe una gran variedad de complejos tipo fosfinito que poseen metalaciclos discretos en su estructura y que a diferencia de los ejemplos previos, éstos no llevan a cabo reacciones de intercambio con los sustratos.

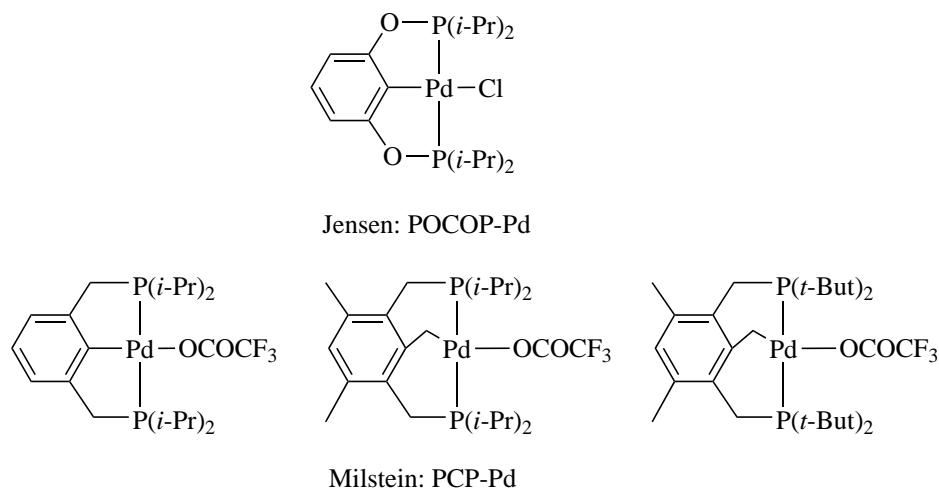
En esta sección nos concentraremos en los complejos fosfinito tipo pinza. Estos compuestos aparecieron por primera vez en la primera década del siglo XXI y fueron introducidos por Jensen[24] y Bedford[25]. Las características que más atrajeron la atención de la comunidad dedicada a la catálisis fueron numerosas: la funcionalización del esqueleto fosfinito era modificable en buena medida; mostraban gran estabilidad térmica; su espectro de reactividad era amplio, así como la relativa facilidad y bajo costo que implicaba sintetizar un ligante de este tipo.

La primera revisión seria de las aplicaciones catalíticas de los compuestos tipo pinza basados en fosfinitos fue realizada por Morales-Morales[26] en 2008; sin embargo, recientemente se han realizado otras revisiones que se concentran en la estructura y reactividad de éstos compuestos con metales como níquel[11], paladio[27] e iridio[28].

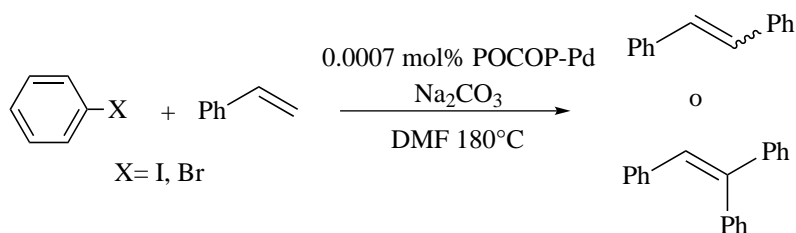
### Reactividad de Pinzas Tipo POCOP con Metales del Grupo 10 (Ni y Pd)

El trabajo de Jensen demostró que el catalizador POCOP-Pd fue muy efectivo en la reacción de Mizoroki–Heck con TONs iguales o mayores que  $1.4 \times 10^5$ [24]. Durante el proceso catalítico se utilizó estireno además de los yodo y bromo fenilos; en el caso en que se llevó a cabo el acoplamiento entre yodobenceno y estireno se obtuvo el producto E de forma mayoritaria en una relación E/Z=7:1. Por otro lado cuando se utilizó bromobenceno la reacción produjo exclusivamente trifeniletileno.

El mismo proceso fue utilizado para el acoplamiento regioselectivo de otras olefinas como metil acrilato, *n*-butil metacrilato y  $\alpha$ -metilestireno. Se observó que en comparación con las pinzas sintetizadas por Milstein (PCP-Pd) y utilizadas en el mismo tipo de acoplamiento, tanto los TONs como los rendimientos obtenidos fueron comparables, aunque la temperatura de la reacción fue 40 °C mayor[29].



(a) Arriba se observa el compuesto POCOP-Pd usado por Jensen en la reacción de acoplamiento cruzado Mizoroki–Heck; abajo, las pinzas PCP-Pd sintetizadas por Milstein.



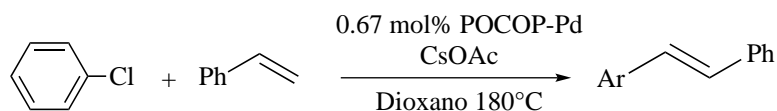
(b) Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck usando una pinza tipo fosfinito POCOP-Pd.

**Figura 1.13.** Jensen demostró que la reacción Mizoroki–Heck podía llevarse a cabo con la pinza POCOP-Pd obteniendo una actividad comparable a los catalizadores tipo pinza PCP-Pd.

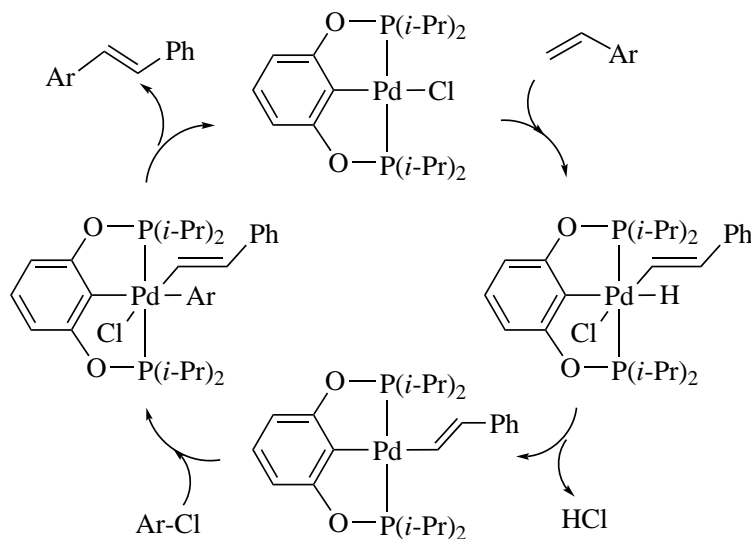
Más allá de esto, la mayor ventaja en el uso de la pinza POCOP-Pd fue su éxito en el acoplamiento de cloruros de arilo, ya que el sistema PCP-Pd resultó ser inactivo para el mismo proceso[30]. De acuerdo a las interpretaciones mecanísticas, la mayor actividad del sistema POCOP-Pd en comparación con el PCP-Pd, se debe a la eliminación más favorable de una molécula de HCl de un centro metálico deficiente en electrones tal como el Pd(IV) (véase la figura 1.14).

Sin embargo, estudios con DFT han dilucidado la posibilidad de que en un disolvente aprótico como el DMF podría haber una disociación de cloruro, después de lo cual el intermediario catiónico reaccionaría con bromobenceno para formar la

especie de Pd(IV) que posterior a una inserción migratoria del estireno y seguida de una  $\beta$ -eliminación de hidruro generaría el producto del acoplamiento[31].



(a) La pinza POCOP-Pd también puede catalizar el acoplamiento de cloruros de arilo, lo cual contrasta con la pobre actividad del la pinza PCP-Pd en el mismo proceso.



(b) Ciclo catalítico propuesto por Blaque para la reacción Mizoroki-Heck donde es claro que un centro de Pd(IV) eliminará con mayor facilidad una molécula de HCl.

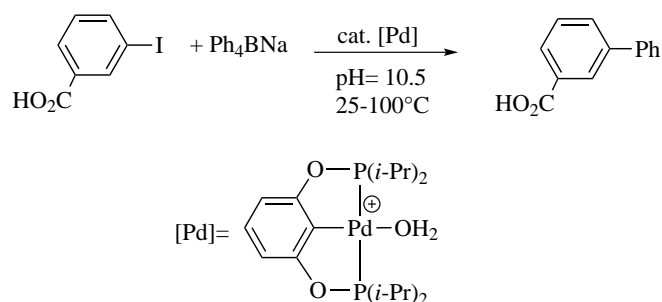
**Figura 1.14.** La pinza tipo fosfito demostró tener un espectro más amplio de actividad pudiendo catalizar el acoplamiento de cloruros de arilo. En (b) se muestra el ciclo catalítico propuesto para la reacción de Mizoroki-Heck.

Los compuestos del tipo POCOP-Pd fueron estudiados de forma independiente por Bedford en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura[25]. En sus estudios fue notable la facilidad de la conversión catalítica cuando se usaron bromuros de arilo, pero sobretodo, al emplear cloruros de arilo activados como el 4-cloronitrobenzoceno en el acoplamiento con ácido fenilborónico, donde se utilizó una cantidad de catalizador tan baja como 0.0001 mol %.



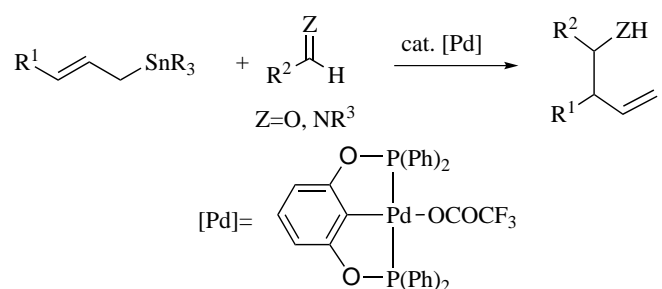


puede romperse más fácilmente en presencia de una base. Otra ventaja en el uso de estos catalizadores se ha extendido al acoplamiento Suzuki–Miyaura de sustratos solubles en agua[36], tal es el caso de la reacción entre el ácido 3-yodobenzóico y tetrafenilborato de sodio, donde se utilizó un catalizador tipo fosfinito igualmente soluble en agua; la carga de catalizador utilizada fue 0.0002 mol % y se obtuvieron TONs mayores a  $1.23 \times 10^5$  (figura 1.17).



**Figura 1.17.** Reacción de acoplamiento Suzuki–Miyaura en medio acuoso.

Aunque es en el campo de las reacciones de acoplamiento C–C donde mejor se han estudiado las pinzas derivadas de fosfinitos con paladio, también se han desempeñado muy bien en procesos de alilación de aldehídos y aldminas (figura 1.18). Según Szabó y colaboradores, la fuerte quelación de la pinza al paladio impide la coordinación de dos grupos alilo al centro metálico de Pd(II), lo cual podría conducir a una reacción de eliminación reductora que generaría productos no deseados[37].



**Figura 1.18.** Alilación de aldehídos y aldminas catalizada por compuestos POCOP-Pd.

Níquel es otro metal con el que se han explorado diversas posibilidades catalíticas de la plataforma POCOP. La relativa facilidad con que se sintetizan estos compuestos aunado al bajo precio de su síntesis, representa una gran posibilidad para explorar la reactividad de estos compuestos tipo pinza.

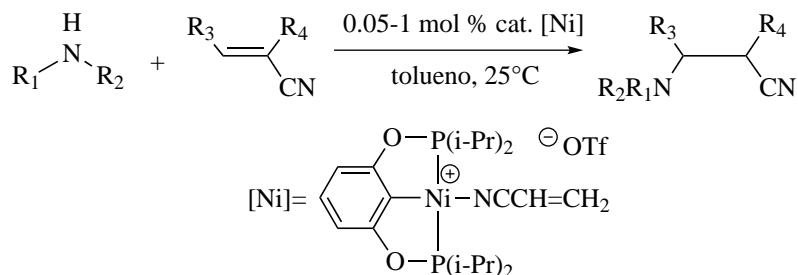
Recientemente Asay y Morrales Morales han revisado las aplicaciones catalíticas de estos compuestos[38], dentro de las cuales se hallan:

- Acoplamiento cruzado C–S (tiolación).
- Hidroaminación y alcoholisis de nitrilos insaturados (Adiciones de Michael).
- Hidrosilación de aldehídos y cetonas.
- Reducción de dióxido de carbono.
- Cianometilación de aldehídos.
- Reacciones de acoplamiento cruzado Alquil-Alquínil.
- Homoacoplamiento de haluros de bencilo.
- Acoplamiento Suzuki–Miyaura.
- Producción electrocatalítica de hidrógeno.
- Reacciones de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira.
- Fluoración y bencilación directa de arenos desactivados.

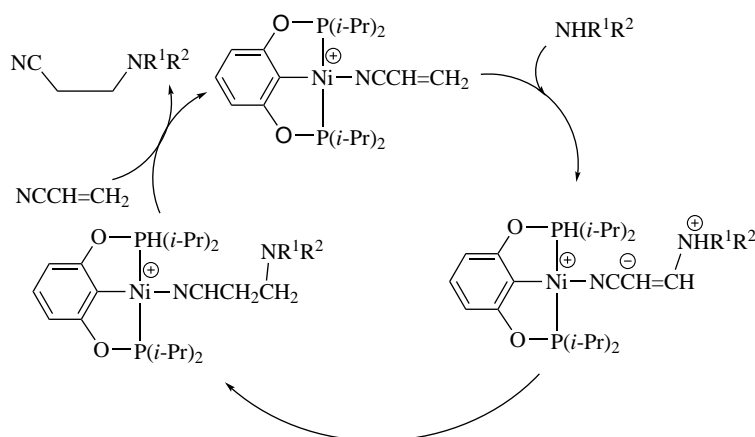
Ya que la lista anterior es extensa, me limitaré a discutir algunas de estas reacciones sin ningún criterio en su selección, pues lo que deseo, es dar algunos ejemplos breves y claros al lector, antes que hacer una completa exposición del tema. Dicho lo anterior, comenzaré con las adiciones de Michael.

Níquel y paladio han sido explorados en las reacciones catalíticas tipo Michael. Se ha observado que los catalizadores organometálicos catiónicos poseen poca retrodonación, por lo cual estas especies no son efectivas en la activación de moléculas pequeñas como CO, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, ya que un nucleófilo ligeramente más fuerte los desplazaría con facilidad; sin embargo, Zargarian ha reportado un catalizador catiónico de níquel que puede catalizar la adición de aminas y anilinas a acrilonitrilo o sus derivados[39]. La actividad catalítica de la pinza fosfinito de níquel se atribuye a su habilidad de incrementar la electrofilicidad del doble enlace C=C en el acrilonitrilo a través de la coordinación del grupo nitrilo al centro catiónico de níquel[40]. El mecanismo de reacción para el ciclo catalítico propone la adición nucleofílica de una

amina o anilina, seguida de una transferencia intramolecular de protón, la cual puede ser liberada por la coordinación de una nueva molécula de acrilonitrilo, que a su vez regenera la especie catalítica (figura 1.19).



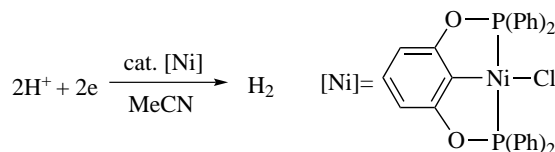
(a) Adición tipo Michael entre una amina y acrilonitrilo mediada por un catalizador POCOP-Ni.



(b) Ciclo catalítico propuesto para la reacción tipo Michael que se muestra arriba.

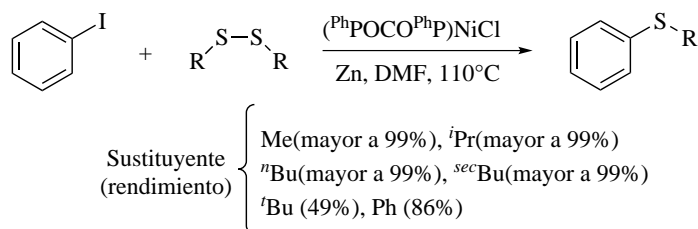
**Figura 1.19.** Zargarian demostró que un complejo catiónico de Ni(II) era capaz catalizar una adición tipo Michael; el ciclo catalítico involucra una transferencia de hidrógeno que genera el producto deseado.

Otro proceso catalítico que es muy prometedor es la producción electrocatalítica de hidrógeno. Esto se debe a la actual interés por producir hidrógeno de manera económica, limpia y sustentable. La pinza tipo POCOP que se muestra en la figura 1.20 fue utilizada en la reducción catalítica de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub>, el TOF calculado fue 54.6 s<sup>-1</sup> y el rendimiento faradáico fue cercano al 90 % [41].



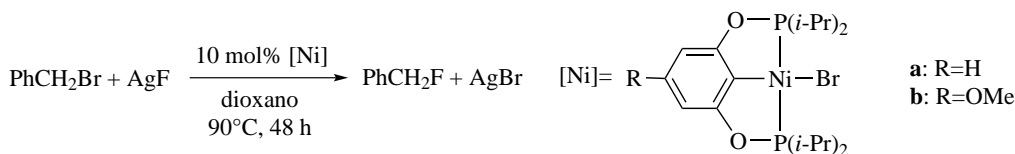
**Figura 1.20.** Reducción de  $\text{H}^+$  catalizada por un compuesto tipo POCOP-Ni.

La misma pinza que se muestra en la figura de arriba (que por cierto fue el primer compuesto POCOP-Ni) demostró tener muy buena actividad catalítica en la reacción de acoplamiento C-S entre iodobenceno y un amplio espectro de disulfuros[42]. Este proceso requiere de la presencia de zinc metálico para llevarse a cabo, y los rendimientos obtenidos son excelentes; no obstante, éstos se ven considerablemente afectados por el tamaño del sustituyente en el disulfuro; así, pequeños grupos como metilo dan altos rendimientos, mientras que con tert-butil disulfuro se obtiene sólo el 49% y con fenildisulfuro se produce de forma mayoritaria el producto del homoacoplamiento.



**Figura 1.21.** Acoplamiento C-S mediado por un compuesto tipo POCOP-Ni.

El último proceso que mencionaré es la fluoración de haluros de arilo, que recientemente ha sido estudiada por Zargarian y colaboradores[43]. Esta reacción se lleva a cabo entre bromuro de bencilo y fluoruro de plata, usando un catalizador tipo POCOP-Ni (figura 1.22).



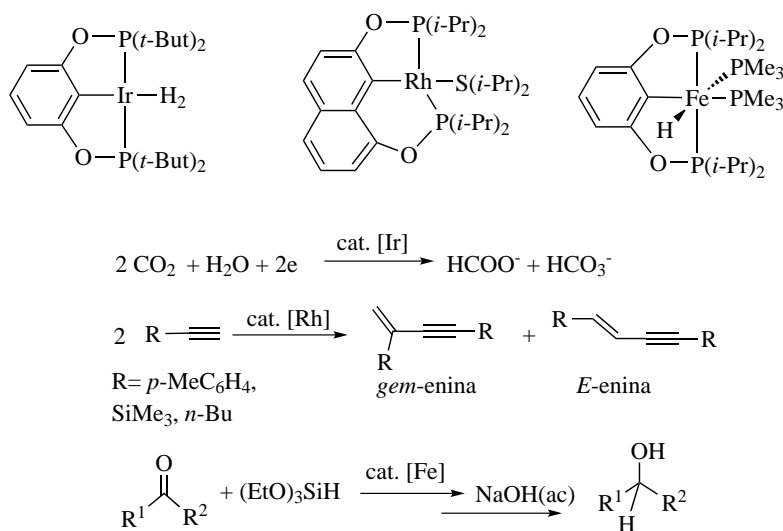
**Figura 1.22.** Fluoración de haluros de alquilo promovida por un compuesto tipo POCOP-Ni.

El TON determinado con el catalizador **a** fue 3.5 y se mejoró a 6.5 cuando se utilizaron cinco equivalentes de AgF. La pinza sustituida con el grupo metoxi (**b**)

exhibió mayor actividad catalítica, con un TON de 5 bajo las mismas condiciones. La fluoración de bromuro de *para*-nitrobencilo y cloruro de bencilo fue menos efectiva con rendimientos del 10 y 15 % respectivamente.

### 1.2.4. Complejos Fosfito Tipo Pinza con otros Metales de Transición

Como último apartado de este capítulo quiero mencionar de forma resumida algunos procesos catalíticos que se han explorado con la plataforma POCOP y otros metales de transición. Iridio, es un metal que ha sido ampliamente estudiado en reacciones catalíticas desde la aparición del complejo de Vaska. Recientemente se han introducido catalizadores tipo POCOP-Ir en reacciones de hidroariloxilación de olefinas y reducción electrocatalítica de CO<sub>2</sub>[44, 45]. En cuanto a los complejos POCOP-Rh hallamos, principalmente, procesos de dimerización de alquinos terminales[46]. El reciente uso de hierro con el esqueleto POCOP también ha dado frutos, pues se ha encontrado que estos complejos son eficientes en la reacción de hidrosilación de aldehídos y cetonas con (EtO)<sub>3</sub>SiH[47].



**Figura 1.23.** Pinzas tipo POCOP con Ir, Rh y Fe; debajo de éstas, se muestran sus correspondientes reacciones catalíticas.

# Capítulo 2

## Objetivos

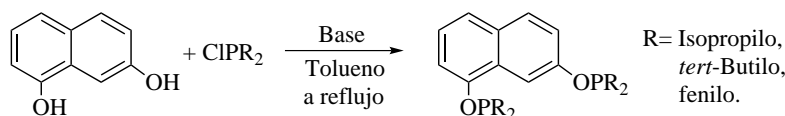
## 2.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo está enfocado en la síntesis y caracterización de una serie de compuestos organometálicos tipo POCOP no simétricos derivados del 1,7-Dihidroxi-naftaleno con metales del grupo X (Ni(II) y Pd(II)). Adicionalmente, se llevará a cabo la evaluación catalítica de los compuestos resultantes, en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura.

### 2.1.1. Objetivos particulares

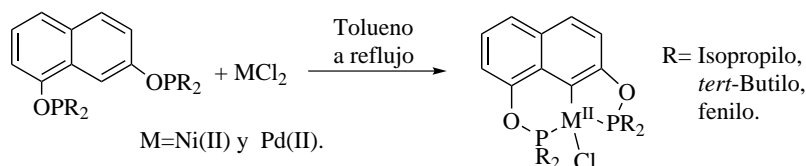
Los objetivos particulares se enlistan a continuación:

1. Sintetizar los ligantes tipo fosfito derivados del 1,7-Dihidroxi-naftaleno con: a) clorodisopropilfosfina; b) cloroditertbutilfosfina y c) clorodifenilfosfina. Los ligantes anteriores solamente serán caracterizados por RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ .



**Figura 2.1.** Esquema general de la síntesis de los ligantes tipo fosfito derivados de 1,7-Dihidroxi-naftaleno.

2. Con los ligantes anteriores, se sintetizarán los compuestos POCOP tipo pinza no simétricos con los metales Ni(II) y Pd(II). Los compuestos obtenidos serán caracterizados por las técnicas: IR, Resonancia Magnética Nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ ), Espectrometría de Masas (FAB $^+$  y ESI), Análisis Elemental y cuando sea posible, por la técnica de Difracción de Rayos X de Monocristal.



**Figura 2.2.** Esquema general de la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP con Ni(II) y Pd(II).

3. Realizar una discusión crítica en torno a las características estructurales de estos compuestos.
4. Llevar a cabo la evaluación catalítica de los compuestos derivados de Ni(II) y Pd(II) en la reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura.

## 2.2. Justificación

Hemos revisado en los antecedentes de este trabajo, el amplio grado de aplicabilidad de los compuestos fosfinito tipo pinza, lo cual ha provocado un auge en la investigación en torno a esta área. En un inicio el estudio de las pinzas tipo POCOP se concentró en aquellos complejos con esqueleto simétrico; sin embargo, el caso opuesto, en donde hay grupos sustituyentes sobre el complejo o dónde se induce la asimetría de la pinza de otro modo, han sido poco estudiados. Así, la importancia del estudio de las pinzas POCOP no simétricas, radica en la capacidad que tienen para producir diversos efectos electrónicos y estéricos, que bien pudieran ser de capital importancia en su desempeño como catalizadores.

## 2.3. Hipótesis

De acuerdo a los estudios reportados en torno a la síntesis de los compuestos POCOP tipo pinza, será posible sintetizar las pinzas no simétricas derivadas de 1,7-Dihidroxi-naftaleno con Ni(II) y Pd(II), siguiendo el método originalmente introducido por Jensen[24] y Bedford[25]. En cuanto a la eficiencia catalítica de estos compuestos, en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura, se espera que la actividad de los compuestos POCOP-Pd(II) sea buena; esta afirmación se encuentra fundamentada por las investigaciones revisadas en el apartado 1.2.3 de los antecedentes, donde se estudiaron diversos casos en los cuales, pinzas no simétricas POCOP-Pd(II), funcionaron muy bien en reacciones de acoplamiento C-C. Ahora bien, en relación a los compuestos POCOP-Ni(II), no hay mucha evidencia de que Ni(II) sea un metal muy bien dotado para las reacciones de acoplamiento C-C; no obstante, se espera que este centro metálico, al coordinarse con el ligante fosfinito, mejore su actividad catalítica en la reacción previamente mencionada.



# Capítulo 3

## Materiales y Métodos

### 3.1. Reactivos utilizados

Algunas características de los reactivos utilizados en los experimentos aquí descritos, se muestran a continuación.

#### Líquidos

##### **Clorodiisopropilfosfina** ( $C_6H_{14}ClP$ )

Apariencia: líquido incoloro de aspecto aceitoso. P.M.=  $152.60 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $69 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $33 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 0.959 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 96 %; número CAS: 40244-90-4.

##### **Clorodifenilfosfina** ( $C_{12}H_{10}ClP$ )

Apariencia: líquido incoloro de aspecto aceitoso. P.M.=  $220.63 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $760 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 1.229 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 96 %; número CAS: 1079-66-9.

##### **Cloroditertbutilfosfina** ( $C_8H_{18}ClP$ )

Apariencia: líquido incoloro de aspecto aceitoso. P.M.=  $180.66 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $48 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $3 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 0.951 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 96 %; número CAS: 13716-10-4.

##### **Tolueno** ( $C_7H_8$ )

Apariencia: líquido incoloro de fuerte olor característico. P.M.=  $92.14 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $110.6 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $760 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 0.87 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 108-88-3.

##### **Diclorometano** ( $CH_2Cl_2$ )

Apariencia: líquido incoloro de fuerte olor característico. P.M.=  $84.93 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $39.6 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $760 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 1.325 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 75-09-2.

##### **Isopropanol** ( $C_3H_8O$ )

Apariencia: líquido incoloro de suave olor característico. P.M.=  $60.09 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $82.6 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $760 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 0.786 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 67-63-0.

##### **n-Hexano** ( $C_6H_{14}$ )

Apariencia: líquido incoloro de fuerte olor característico. P.M.=  $86.18 \text{ g mol}^{-1}$ ; p.e.=  $68.5 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $760 \text{ mmHg}$ ;  $\rho^{25^\circ} = 0.6548 \text{ g mL}^{-1}$ . Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 110-54-3.

**Trietil amina** ( $C_6H_{15}N$ )

Apariencia: líquido incoloro de fuerte olor característico. P.M.= 101.19 g mol<sup>-1</sup>; p.e.= 89 °C a 760 mmHg;  $\rho^{25^\circ} = 0.726$  g mL<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 121-44-8.

**N,N-Dimetilformamida** ( $C_3H_7NO$ )

Apariencia: líquido incoloro de fuerte olor característico de aminas. P.M.= 73.09 g mol<sup>-1</sup>; p.e.= 153 °C a 760 mmHg;  $\rho^{25^\circ} = 0.944$  g mL<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99.8 % pureza; número CAS: 68-12-2.

**Bromobenceno** ( $C_6H_5Br$ )

Apariencia: líquido incoloro de olor dulce. P.M.= 157.01 g mol<sup>-1</sup>; p.e.= 156 °C a 760 mmHg;  $\rho^{25^\circ} = 1.5$  g mL<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99.5 % pureza; número CAS: 108-86-1.

**Cloroformo-*d*** ( $CDCl_3$ )

Apariencia: líquido incoloro de olor característico. P.M.= 157.01 g mol<sup>-1</sup>; p.e.= 60.9 °C a 760 mmHg;  $\rho^{25^\circ} = 1.5$  g mL<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99.8 % pureza; número CAS: 865-49-6.

**Sólidos****1,7-Dihidroxinaftaleno** ( $C_{10}H_8O_2$ )

Apariencia: sólido fino de color café. P.M.= 160.17 g mol<sup>-1</sup>; p.f.= 183-184 °C. Marca Aldrich 97 % pureza; número CAS: 575-38-2.

**NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O**

Apariencia: sólido fino de color verde. P.M.= 237.69 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99.9 % pureza; número CAS: 7791-20-0.

**PdCl<sub>2</sub>**

Apariencia: sólido fino de color café. P.M.= 177.33 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 7647-10-1.

**Carbonato de sodio** ( $Na_2CO_3$ )

Apariencia: sólido color blanco. P.M.= 105.99 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99.5 % pureza; número CAS: 497-19-8.

**Carbonato de litio** ( $Li_2CO_3$ )

Apariencia: sólido color blanco. P.M.= 73.89 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 554-13-2.

**Carbonato de potasio** ( $K_2CO_3$ )

Apariencia: sólido color blanco. P.M.= 138.21 g mol<sup>-1</sup>. Marca Merc 99 % pureza; número CAS: 584-08-7.

**Carbonato de rubidio** (Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Apariencia: sólido color blanco. P.M.= 230.94 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 584-09-8.

**Carbonato de calcio** (CaCO<sub>3</sub>)

Apariencia: sólido color blanco. P.M.= 100.09 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99 % pureza; número CAS: 471-34-1.

**Carbonato de estroncio** (SrCO<sub>3</sub>)

Apariencia: sólido color blanco. P.M.= 147.63 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 98 % pureza; número CAS: 1633-05-2.

**Gases**

**Nitrógeno** (N<sub>2</sub>)

Apariencia: gas incoloro e inodoro. P.M.= 28.01 g mol<sup>-1</sup>. Marca Aldrich 99.998 % pureza; número CAS: 7727-37-9.

## 3.2. Instrumentación

### Resonancia Magnética Nuclear

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizaron en un equipo Bruker Avance de 300 MHz. En todos los casos se utilizó cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como disolvente. La frecuencia utilizada para los experimentos de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} fue 300, 75.5 y 121 MHz de manera correspondiente.

### Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de IR se realizaron en pastilla de KBr, en un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27.

### Espectrometría de Masas

La técnica de espectrometría de masas empleada fue FAB, el equipo usado fue JEOL JMS-SX 102A.

### Difracción de Rayos X

El análisis por Difracción de Rayos X de monocristal se llevó a cabo con un difractómetro marca Bruker modelo Smart Apex, equipado con radiación de  $M_0$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ), con detector bidimensional CCD con dispositivo para baja temperatura.

### Análisis Elemental

Los resultados de Análisis Elemental se obtuvieron mediante el equipo Thermo Scientific/Flash 2000.

### Equipo de Microondas

Las reacciones catalíticas realizadas por calentamiento mediante microondas, se llevaron a cabo en equipo CEM Discover SP acoplado a un sistema robótico CEM Explorer.

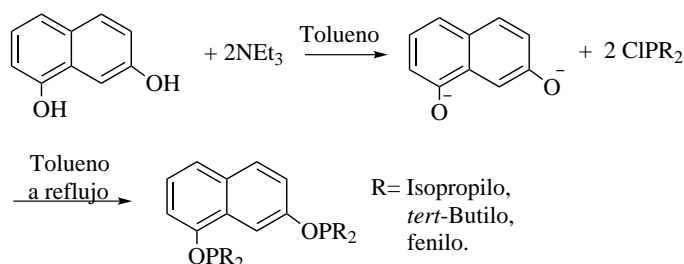
### Cromatografía de Gases

Las muestras analizadas por CG se realizaron en un equipo Agilent 6890N con columna capilar DB-1MS de 30 m, acoplado a un aparato Agilent 5973 Inert Mass Selective Detector.

## 3.3. Síntesis de los Ligantes Fosfinito

A continuación se describe la síntesis y caracterización de los ligantes fosfinito tipo pinza:  $C_{10}H_6-1,7-(OPR_2)_2$ , siendo  $R=i$ -Propilo, *tert*-Butilo y Fenilo. Básicamente la reacción se lleva a cabo en dos pasos: primero se realiza la desprotonación de los grupos hidroxilo del 1,7-Dihidroxinaftaleno con una base ( $NEt_3$ ), y posteriormente se adiciona la diclorofosfina correspondiente, la cual sufre un ataque nucleofílico por parte de los átomos de oxígeno desprotonados, generando con ello los ligantes fosfinitos deseados. La estrategia sintética empleada consistió en una variación del método desarrollado por Morales y colaboradores[30]; en la nueva metodología, se utilizó tolueno como disolvente (en lugar de THF) porque su baja polaridad promueve la precipitación de sales, paso que es esencial en la obtención de estos ligantes. Dado que la base DMAP no funcionó en la síntesis de los compuestos, en su lugar se usó

trietilamina, con la cual se consiguieron resultados considerablemente mejores. Los tres ligantes se obtuvieron como líquidos aceitosos de color amarillo, y se utilizaron sin ninguna purificación posterior, debido, principalmente, a su alta sensibilidad en atmósfera no inerte, por la misma razón sólo fueron caracterizados por RMN  $^{31}\text{P}$ . Esta técnica fue de especial utilidad para seguir el avance de la reacción y determinar el tiempo necesario en la síntesis de cada ligante, así como las impurezas que éstos contenían<sup>1</sup>.



**Figura 3.1.** Reacción en dos pasos para la obtención de los ligantes tipo fosfinito derivados de 1,7-Dihidroxinaftaleno.

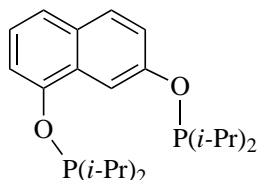
En la siguiente tabla se muestran algunos aspectos referentes a la obtención de los ligantes anteriormente descritos. En la última columna se registraron los valores de desplazamiento químico observados en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ; para cada ligante corresponden dos señales de los núcleos de fósforo característicos de los fosfinitos. Además se detectaron impurezas que fueron identificadas como óxidos de fosfinas (véase capítulo cuatro). Por otra parte, los valores de tiempo de reacción (R.T.) se obtuvieron, analizando alícuotas de 0.5 mL de la mezcla de reacción, a intervalos de una hora, por medio de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Ligante	T.R. (h)	Apariencia	$\delta$ ppm RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
<i>i</i> PrPOCOP	7	Aceite color ámbar	147.5 y 150
<i>t</i> BuPOCOP	10	Aceite color amarillo claro	146.6 y 146.7
PhPOCOP	6	Aceite color anaranjado	110.9 y 111.4

**Tabla 3.1.** Aspectos generales de la síntesis y caracterización de los ligantes fosfinito.

<sup>1</sup>Es importante mencionar que las clorofosfinas utilizadas en la síntesis de los ligantes, contenían algunas impurezas que fueron detectadas por medio de la resonancia de fósforo; sin embargo, así fueron utilizadas, puesto que realizar una purificación de éstas hubiese sido poco práctico debido a la alta sensibilidad que presentan en atmósferas no inertes.

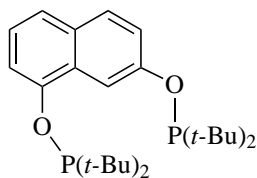
### 3.3.1. Síntesis del ligante $C_{10}H_6-1,7-(OP(i-Pr)_2)_2$



El ligante  $C_{10}H_6-1,7-(OPi-Pr_2)_2$  fue sintetizado de acuerdo al siguiente procedimiento: en un matraz Schlenk de 100 mL, —previamente purgado con nitrógeno, en la línea doble de vacío— se colocaron 30 mL de tolueno seco, posteriormente se agregaron  $3.12 \times 10^{-4}$  mol (50 mg) de 1,7-dihidroxi-naftaleno, la mezcla anterior se dejó en agitación

por veinte minutos a una temperatura de  $35^\circ C$  para que el sólido agregado se disolviera por completo. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionaron  $6.24 \times 10^{-4}$  mol (0.087 mL) de trietil amina, esta mezcla permaneció en agitación por quince minutos a la misma temperatura. A la mezcla de reacción anterior, se agregaron  $6.24 \times 10^{-4}$  mol (0.1 mL) de diisopropilclorofosfina, después de lo cual se elevó la temperatura hasta observar reflujo; la reacción culminó transcurridas siete horas. El ligante obtenido se utilizó para la síntesis de sus pinzas correspondiente sin una purificación posterior.

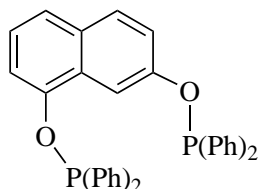
### 3.3.2. Síntesis del ligante $C_{10}H_6-1,7-(OP(t-Bu)_2)_2$



El ligante  $C_{10}H_6-1,7-(OP(t-Bu)_2)_2$  fue sintetizado de acuerdo al siguiente procedimiento: en un matraz Schlenk de 100 mL, —previamente purgado con nitrógeno, en la línea doble de vacío— se colocaron 30 mL de tolueno seco, posteriormente se agregaron  $3.12 \times 10^{-4}$  mol (50 mg) de 1,7-dihidroxi-naftaleno, la mezcla anterior se dejó en agitación

por veinte minutos a una temperatura de  $35^\circ C$  para que el sólido se disolviera por completo. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionaron  $6.24 \times 10^{-4}$  mol (0.087 mL) de trietil amina, esta mezcla permaneció en agitación por quince minutos a la misma temperatura. A la mezcla de reacción anterior, se agregaron  $6.24 \times 10^{-4}$  mol (0.12 mL) de ditertbutilclorofosfina, después de lo cual se elevó la temperatura hasta observar reflujo; la reacción culminó transcurridas diez horas. El ligante obtenido se utilizó para la síntesis de sus pinzas correspondiente sin una purificación posterior.

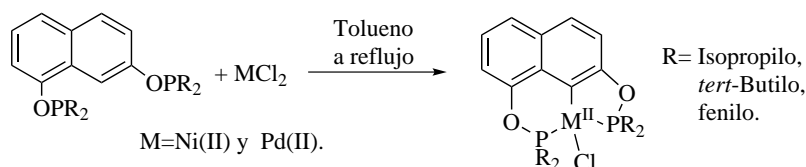
### 3.3.3. Síntesis del ligante $C_{10}H_6-1,7-(OP(Ph)_2)_2$



El ligante  $C_{10}H_6-1,7-(OP(Ph)_2)_2$  fue sintetizado de acuerdo al siguiente método: en un matraz Schlenk de 100 mL, —previamente purgado con nitrógeno, en la línea doble de vacío— se colocaron 30 mL de tolueno seco, posteriormente se agregaron  $3.12 \times 10^{-4}$  mol (50 mg) de 1,7-dihidroxinaftaleno, la mezcla anterior se dejó en agitación por veinte minutos a una temperatura de  $35^\circ C$  para que el sólido se disolviera por completo. Una vez transcurrido este período, se adicionaron  $6.24 \times 10^{-4}$  mol (0.087 mL) de trietil amina, esta mezcla permaneció en agitación por quince minutos a la misma temperatura. A la mezcla de reacción anterior, se agregaron  $6.24 \times 10^{-4}$  mol (0.11 mL) de ditertbutilclorofosfina, después de lo cual se elevó la temperatura hasta observar reflujo; la reacción culminó transcurridas seis horas. El ligante obtenido se utilizó para la síntesis de sus pinzas correspondiente sin una purificación posterior.

## 3.4. Síntesis de los Compuestos Tipo Pinza POCOP-M(II)

A continuación se describe la metodología general empleada para la síntesis de los seis compuestos aquí presentados. La reacción general es relativamente simple, ya que, para realizar la metalación no se necesita un precursor metálico más complejo, sino únicamente las sales de éstos ( $NiCl_2$  y  $PdCl_2$ ) (figura 3.2). No obstante, la purificación del producto crudo es un poco más compleja, razón por la cual, en esta sección se explican todas las particularidades que requiere este paso.



**Figura 3.2.** Esquema general de la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP con Ni(II) y Pd(II).



### 3.4.1. Procedimiento General para la Síntesis de los Compuestos POCOP-Ni(II)

La síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP-Ni(II) se realizó de acuerdo al siguiente protocolo experimental:

1. En un matraz Schlenk de 100 mL, previamente purgado con nitrógeno, en la línea doble de vacío, se colocan 20 mL de tolueno seco, y se adicionaron  $3.12 \times 10^{-4}$  mol (40 mg) de  $\text{NiCl}_2$  anhidro.
2. A la mezcla anterior se adiciona el ligante  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP(R))}_2$  ( $\text{R} = i\text{-Pr}$ ,  $t\text{-Bu}$  y  $\text{Ph}$ ) por medio de una cánula. Es importante mencionar que el fosfito se toma directamente de la mezcla de reacción (figura 3.1). La adición se realiza gota a gota durante veinte minutos. Una vez terminado este paso, se retira la cánula (procurando que en todo momento haya flujo de nitrógeno), posteriormente se coloca el refrigerante y la temperatura de la reacción se eleva hasta observar reflujo de tolueno. A los pocos minutos se observa la desaparición del cloruro de níquel sólido, y un cambio de color en la mezcla de reacción, tornándose anaranjada. La reacción tarde en completarse entre 6 y 12 horas dependiendo del grupo R que posea el ligante; esto fue determinado siguiendo la reacción por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , tomando alícuotas de 0.5 mL a intervalos de una hora.
3. Una vez que termina la formación del producto, y la mezcla de reacción se enfria por completo, se procede a filtrar la disolución a través de celita y se coloca en el rotavapor para llevarla a sequedad; al remover todo el tolueno se observa un sólido color marrón, del cual se toma una mínima cantidad para ser analizada por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y corroborar que se haya obtenido la pinza esperada.
4. En esta etapa el producto crudo recibe un tratamiento previo antes de ser purificado por cromatografía en columna, para ello, el sólido obtenido en el paso anterior, se coloca en un matraz Erlenmeyer de 10 mL y se le agrega la mínima cantidad de diclorometano en que pueda disolverse; a ésta disolución se agrega sílica y se espera hasta que todo el diclorometano se evapore por completo; de esta forma se prepara el punto de aplicación que será depositado en la columna.

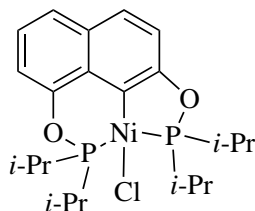
- La mejor separación se consigue utilizando una columna de 50 cm de largo y 2.5 cm de diámetro, ésta se empaca con silica hasta tres cuartos de su capacidad, y se eluye únicamente con hexano antes de agregar el punto de aplicación (producto crudo preparado). Una vez que se agrega la muestra, se utiliza como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano (1:4), con lo cual es posible separar de forma óptima el producto, obteniéndolo en las primeras dos fracciones de 25 mL; la coloración de la disolución que contenía el producto puro es amarillo ámbar.
- El último paso consiste en concentrar las fracciones colectadas hasta sequedad para obtener el sólido puro. Todos los compuestos de esta terna fueron obtenidos como sólidos de color ámbar.

En la siguiente tabla se muestra los valores de rendimiento, punto de fusión y análisis elemental (A.E.) de la terna de compuestos POCOP-Ni(II).

Compuesto	p.f. (°C)	Rend. (%)	A.E. exp.(teó.)(%)
<i>i</i> PrPOCOP-Ni(II)	117-118	86.16	C, 54.35(54.4); H, 6.85(6.85)
<i>t</i> BuPOCOP-Ni(II)	217-218	18.90	C, 58.7(57.9); H, 7.97(7.45)
<sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II)	183-184	96.15	C, 61.25(61); H, 4.14(3.76)

**Tabla 3.2.** Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de la terna POCOP-Ni(II).

### 3.4.2. Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$

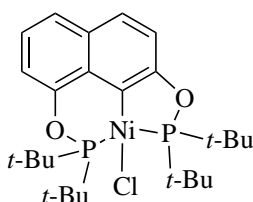


La síntesis de este compuesto culminó transcurridas ocho horas. El producto tiene color amarillo y la cantidad obtenida fue 126 mg ( $2.6 \times 10^{-4}$  mol) que corresponde a un rendimiento del 86.16 % (calculado en base al reactivo 1,7 dihidroxinaftaleno). El compuesto fue analizado por: espectroscopia de IR, espectrometría de masas; análisis elemental:  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$  experimental(teórico) %: C, 54.35(54.42);

H, 6.85(6.85). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.35 (td,  $J_{\text{P-H/H-H}}=13.5$ , 7; 12H, 4 x  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (dd,  $J_{\text{P-H/H-H}}=7.3$ , 2.3; 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (dd,  $J_{\text{P-H/H-H}}=7.3$ , 2.2; 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (dtd,  $J_{\text{P-H/H-H/H-H}}=14.1$ , 7.07, 2.74 ; 2H, 2 x CH), 2.6 (ddt,

$J_{\text{P-H/H-H/H-H}}=14.3, 7.2, 2.2$  ; 2H, 2 x CH), 7.08 (m, 2H-Ar), 7.15 (t,  $J_{\text{H-H}}=7.7$ ; 1H-Ar), 7.41 (dd,  $J_{\text{H-H}}=7.9, 1.6$ ; 1H-Ar), 7.57 (t,  $J_{\text{H-H}}=8.59, 1.86$ ; 1H-Ar). RMN  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  16.84 (d,  $J_{\text{P-C}}=2.7$ ; 4C, 4 x  $\text{CH}_3$ ), 17.91 (d,  $J_{\text{P-C}}=5.2$ ; 2C, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 18.71 (d,  $J_{\text{P-C}}=5.2$ ; 2C, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 27.39 (dd,  $J_{\text{P-C}}=19.9, 3.2$ ; 2C, 2 x CH), 28.43 (dd,  $J_{\text{P-C}}=23.1, 3.7$ ; 2C, 2 x CH), 114.17 (d,  $J_{\text{P-C}}=5.2$ ; 1C-Ar), 114.54 (d,  $J_{\text{P-C}}=14$ ; 1C-Ar), 122 (s, 1C-Ar), 124.19 (s, 1C-Ar), 127.81 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 127.98 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 131.39 (s, 1C<sub>cuat</sub>-NiAr), 153.73 (s, 1C<sub>cuat</sub>-OAr), 168.13 (d,  $J_{\text{P-C}}=18$ ; 1C<sub>cuat</sub>-OAr). RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  181.91 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=337$ ; 1P), 153.51 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=337$ ; 1P). Además se realizaron experimentos en dos dimensiones HSQC, HMBC y COSY. Afortunadamente este compuesto pudo ser cristalizado en un mezcla de diclorometano-isopropanol (1:4), por lo cual también fue posible caracterizar esta pinza por medio de rayos X de monocristal.

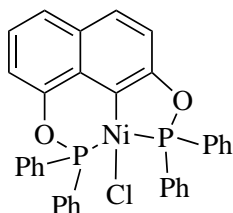
### 3.4.3. Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{-Bu}_2)_2\}]$



La síntesis de este compuesto culminó transcurridas doce horas. El producto tiene color amarillo y la cantidad obtenida fue 32 mg ( $5.9 \times 10^{-5}$  mol) que corresponde a un rendimiento del 18.9% (calculado en base al reactivo 1,7-dihidroxinaftaleno). El compuesto fue analizado por espectroscopia de IR, espectrometría de masas, análisis elemental:

$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$  experimental(teórico) %: C, 58.72(56.9); H, 7.97(7.45). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.46 (d,  $J_{\text{P-H}}=2.6$ ; 18H, 6 x  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (d,  $J_{\text{P-H}}=2.6$ ; 18H, 6 x  $\text{CH}_3$ ), 6.98 (m, 2H-Ar), 7.06 (dd,  $J_{\text{H-H}}=7.7$ ; 1H-Ar), 7.31 (dd,  $J_{\text{H-H}}=7.9, 1.5$ ; 1H-Ar), 7.46 (dd,  $J_{\text{H-H}}=8.6, 1.8$ ; 1H-Ar). RMN  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.49 (d,  $J_{\text{P-C}}=4.4$ ; 6C, 6 x  $\text{CH}_3$ ), 28.05 (d,  $J_{\text{P-C}}=4.5$ ; 6C, 6 x  $\text{CH}_3$ ), 38.44 (dd,  $J_{\text{P-C}}=10.8, 3.7$ ; 2C, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 40.14 (dd,  $J_{\text{P-C}}=13, 4.4$ ; 2C, 2 x CH), 112.71 (d,  $J_{\text{P-C}}=4.9$ ; 1C-Ar), 113.5 (d,  $J_{\text{P-C}}=13.4$ ; 1C-Ar), 121.5 (s, 1C-Ar), 122.83 (s, 1C-Ar), 126.49 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 126.63 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 130.14 (s, 1C<sub>cuat</sub>-NiAr), 152.74 (d,  $J_{\text{P-C}}=2.7$ ; 1C<sub>cuat</sub>-OAr), 167.43 (dd,  $J_{\text{P-C}}=17.1, 3.4$ ; 1C<sub>cuat</sub>-OAr). RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  178.62 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=320$ ; 1P), 152.4 (d,  $^2J_{\text{P-P}}=320$ ; 1P). También se realizaron experimentos en dos dimensiones HSQC, HMBC y COSY.

### 3.4.4. Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$



La síntesis de este compuesto culminó transcurridas diez horas. El producto tiene color amarillo y la cantidad obtenida fue 188 mg ( $5.9 \times 10^{-5}$  mol) que corresponde a un rendimiento del 96.15 % (calculado en base al reactivo 1,7-dihidroxi-naftaleno). El compuesto fue analizado por: espectroscopia de IR, espectrometría de masas, análisis elemental:

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$  experimental(teórico) %: C, 61.25(61.01);

H, 4.14(3.76). RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.21 (m, 3H-Ar), 7.56-7.35 (m, 10H, 2 x  $\text{OPPh}_2$ ), 7.64 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2$ ; 1H-Ar), 7.67 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2$ ; 1H-Ar), 7.97 (dddd,  $J_{\text{H-H}} = 12.3, 10.9, 8.2, 1.6$ ; 10H, 2 x  $\text{OPPh}_2$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  115.29 (s, 1C-Ar), 115.6 (d,  $J_{\text{P-C}} = 6.1$ ; 1C-Ar), 123.18 (s, 1C-Ar), 125.05 (s, 1C-Ar), 128.26 (d,  $J_{\text{P-C}} = 10.2$ ; 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 128.62 (d,  $J_{\text{P-C}} = 10.2$ ; 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 131.30 (d,  $J_{\text{P-C}} = 2.4$ ; 1C<sub>cuat</sub>-NiAr), 151.32 (s, 1C<sub>cuat</sub>-OAr), 166.56 (s, 1C<sub>cuat</sub>-OAr). RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  141.32 (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 392.3$ ; 1P), 119.6 (d,  $^2J_{\text{P-P}} = 392.42$ ; 1P). Debido a que este compuesto pudo ser cristalizado en un mezcla de diclorometano-isopropanol (1:5), también fue posible caracterizarlo por medio de rayos X de monocristal.

### 3.4.5. Procedimiento General para la Síntesis de los Compuestos POCOP-Pd(II)

La síntesis de los compuestos POCOP-Pd(II) se realizó siguiendo el método descrito para sus análogos de níquel (subsección 3.2.1), pero con las variantes que se enlistan a continuación:

1. Se requieren  $3.12 \times 10^{-4}$  mol (55 mg) de  $\text{PdCl}_2$ .
2. El tiempo de reacción oscila entre 10 y 15 horas dependiendo del grupo R que posea el ligante. Esto fue determinado siguiendo la reacción por RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ , tomando alícuotas de 0.5 mL a intervalos de una hora.
3. El producto crudo debe ser preparado e inmediatamente colocado en la columna para su purificación, porque el producto se descompone si se deja por más de una hora depositado en la sílica.

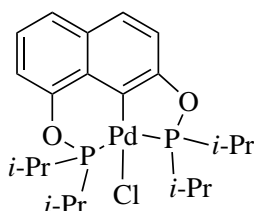
4. Para llevar a cabo la purificación de estos compuestos mediante cromatografía en columna, sólo se utiliza diclorometano como eluyente, el producto puro, en los tres casos, sale en las primeras dos fracciones de 25 mL y muestra una coloración verde agua.

En la siguiente tabla se muestra los valores calculados de punto de fusión, rendimiento y análisis elemental para la terna de compuestos POCOP-Pd(II).

Compuesto	p.f. (°C)	Rend. (%)	A.E. exp.(teó.)(%)
<i>i</i> PrPOCOP-Pd(II)	127-128	50.32	C, 50.4(49.55); H, 6.45(6.24)
<i>t</i> BuPOCOP-Pd(II)	268-269	10.32	C, 51.18(52.98); H, 7.52(7)
PhPOCOP-Pd(II)	233-234	49.17	C, 61.8(61.7); H, 4.53(4)

**Tabla 3.3.** Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de la terna POCOP-Pd(II).

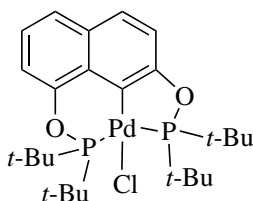
### 3.4.6. Síntesis de [PdCl{C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-1,7-(O-P*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]



La reacción para la síntesis de este compuesto finalizó transcurridas diez horas. El producto tiene color verde agua y la cantidad obtenida fue 83 mg ( $1.57 \times 10^{-4}$  mol) que corresponde a un rendimiento del 50.32 % (calculado en base al reactivo 1,7-dihidroxi-naftaleno). El compuesto fue analizado por: espectroscopia de IR, espectrometría de masas, análisis elemental: C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>ClPdO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> experimental(teórico) %: C, 50.4(49.55); H, 6.45(6.24). RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.29 (ddd,  $J_{P-H/H-H/H-H}$ =17.3, 15, 7.5; 12H, 4 x CH<sub>3</sub>), 1.41 (ddd,  $J_{P-H/H-H/H-H}$ =19.1, 7.8, 5.4; 12H, 4 x CH<sub>3</sub>), 2.54 (ddd,  $J_{P-H/H-H/H-H}$ = 13.9, 6.9, 4.4; 2H, 2 x CH), 2.65 (ddt,  $J_{P-H/H-H/H-H}$ =10.3, 7.14, 3.56; 2H, 2 x CH), 7.18 (m, 3H-Ar), 7.49 (dd,  $J_{H-H}$ =8, 1.81; 1H-Ar), 7.63 (dd,  $J_{H-H}$ =8.8, 1.84; 1H-Ar). RMN <sup>13</sup>C{H} (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 16.77 (d,  $J_{P-C}$ =2.2; 4C, 4 x CH<sub>3</sub>), 17.55 (d,  $J_{P-C}$ =6.7; 2C, 2 x CH<sub>3</sub>), 18.10 (d,  $J_{P-C}$ =5.7; 2C, 2 x CH<sub>3</sub>), 28.39 (dd,  $J_{P-C}$ =18.3, 5.4; 2C, 2 x CH), 28.81 (dd,  $J_{P-C}$ =22.2, 6; 2C, 2 x CH), 115.07 (d,  $J_{P-C}$ =5.7; 1C-Ar), 115.38 (d,  $J_{P-C}$ =15.3; 1C-Ar), 122.95 (s, 1C-Ar), 124.68 (s, 1C-Ar), 126.07 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 126.23 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 131.69 (d,  $J_{P-C}$ =2.5; 1C<sub>cuat</sub>-NiAr), 154.51 (s, 1C<sub>cuat</sub>-OAr), 166.48 (d,  $J_{P-C}$ =14.9; 1C<sub>cuat</sub>-OAr). RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 185.45 (d, <sup>2</sup> $J_{P-P}$ =441.3; 1P), 149.82

(d,  $^2J_{P-P}=441.2$ ; 1P). También se realizaron los experimentos: DEPT 90, DEPT 135, HSQC, HMBC y COSY. Este compuesto pudo ser cristalizado en un mezcla de diclorometano-isopropanol (1:4), por lo cual también fue posible caracterizar esta pinza por medio de rayos X de monocristal.

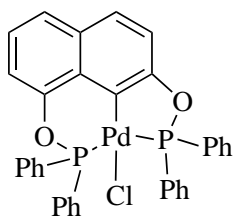
### 3.4.7. Síntesis de $[PdCl\{C_{10}H_5-1,7-(O-P^tBu_2)_2\}]$



La síntesis de este compuesto culminó transcurridas doce horas. El producto es de color verde agua y la cantidad obtenida fue 19.2 mg ( $3.25 \times 10^{-5}$  mol) que corresponde a un rendimiento del 10.44 % (calculado en base al reactivo 1,7-dihidroxinaftaleno). El compuesto fue analizado por espectroscopia de IR, espectrometría de masas, análisis elemental:

$C_{26}H_{41}ClPdO_2P_2$  experimental(teórico) %: C, 51.18(52.98); H, 7.52(7.01). RMN de  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.40 (d,  $J_{P-H}=1.7$ ; 18H, 6 x  $CH_3$ ), 1.45 (d,  $J_{P-H}=1.7$ ; 18H, 6 x  $CH_3$ ), 7.17-7.02 (m, 3H-Ar), 7.4 (dd,  $J_{H-H}=7.5, 1.9$ ; 1H-Ar), 7.55 (dd,  $J_{H-H}=8.7, 2$ ; 1H-Ar). RMN  $^{13}C\{H\}$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  27.04 (d,  $J_{P-C}=5.6$ ; 6C, 6 x  $CH_3$ ), 27.44 (d,  $J_{P-C}=5.6$ ; 6C, 6 x  $CH_3$ ), 113.56 (s, 1C-Ar), 113.63 (s, 1C-Ar), 121.75 (s, 1C-Ar), 122.83 (s, 1C-Ar), 123.28 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 128.05 (s, 1C<sub>cuat</sub>-Ar), 130.51 (s, 1C<sub>cuat</sub>-NiAr), 159.39 (s, 1C<sub>cuat</sub>-OAr), 169.84 (s, 1C<sub>cuat</sub>-OAr). RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  186.60 (d,  $^2J_{P-P}=421.3$ ; 1P), 151.68 (d,  $^2J_{P-P}=421$ ; 1P). Además se realizaron experimentos en dos dimensiones HSQC, HMBC y COSY.

### 3.4.8. Síntesis de $[PdCl\{C_{10}H_5-1,7-(O-PPh_2)_2\}]$



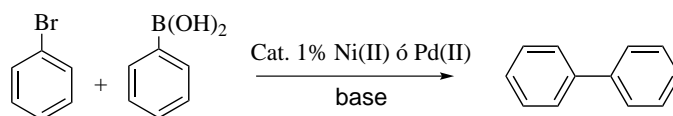
La síntesis de este compuesto culminó después nueve horas. El producto es de color verde agua y la cantidad obtenida fue 102.7 mg ( $1.53 \times 10^{-4}$  mol) que corresponde a un rendimiento del 49.17 % (calculado en base al reactivo 1,7-dihidroxinaftaleno). El compuesto fue analizado por: espectroscopia de IR, espectrometría de masas, análisis elemental:

$C_{34}H_{25}ClPdO_2P_2$  experimental(teórico) %: C, 61.79(61.69); H, 4.53(4.05). RMN de  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.18 (m, 3H-Ar), 7.50-7.29 (m, 10H, 2 x  $OPPh_2$ ), 7.61 (d,  $J_{H-H}=2.3$ ; 1H-Ar), 7.64 (d,  $J_{H-H}=2.3$ ; 1H-Ar), 7.97 (m, 10H, 2 x  $OPPh_2$ ). RMN  $^{13}C\{H\}$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  114.77 (s, 1C-Ar), 115 (s, 1C-

Ar), 122.25 (s, 1C-Ar), 124.45 (s, 1C-Ar), 127.45 (d,  $J_{P-C} = 11$ ;  $1C_{\text{cuat-Ar}}$ ), 127.75 (d,  $J_{P-C} = 10.9$ ;  $1C_{\text{cuat-Ar}}$ ), 131.52 (s,  $1C_{\text{cuat-NiAr}}$ ), 150.85 (s,  $1C_{\text{cuat-OAr}}$ ), 163.94 (s,  $1C_{\text{cuat-OAr}}$ ). RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  143.88 (d,  $^2J_{P-P} = 509.6$ ; 1P), 114.43 (d,  $^2J_{P-P} = 509.6$ ; 1P). Debido a que este compuesto pudo ser cristalizado en un mezcla de diclorometano-isopropanol (1:5), también fue posible caracterizarlo por medio de rayos X de monocristal.

### 3.4.9. Evaluación Catalítica

Los complejos POCOP-Ni(II) y POCOP-Pd(II), fueron empleados como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura (figura 3.3)<sup>2</sup>.



**Figura 3.3.** Reacción de acoplamiento cruzado C-C Suzuki-Miyaura.

Para realizar esta tarea, se hizo lo siguiente: en un matraz de bola se colocaron 15 mL de dimetilformamida (DMF), 80 mg de ácido fenilborónico,  $5 \times 10^{-4}$  mol de bromobenceno (78 mg), 1 eq de base (se realizaron pruebas con:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{RbCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ). A la mezcla anterior se añadió, en cada caso, la cantidad correspondiente al 1% de catalizador: 2.5 mg de  $^{i\text{Pr}}\text{POCOP-Ni(II)}$ ; 2.7 mg de  $^{t\text{Bu}}\text{POCOP-Ni(II)}$ ; 3.1 mg de  $^{\text{Ph}}\text{POCOP-Ni(II)}$ ; 2.9 mg de  $^{i\text{Pr}}\text{POCOP-Pd(II)}$ ; 3 mg de  $^{t\text{Bu}}\text{POCOP-Pd(II)}$ ; y 3.4 mg de  $^{\text{Ph}}\text{POCOP-Pd(II)}$ . La reacción se llevó a cabo con calentamiento térmico y con microondas. En el primer caso, el tiempo de reacción fue 12 horas; mientras que en el segundo fue de 20 min. Una vez finalizado este proceso, se tomó una alícuota de la mezcla de reacción, se filtró en celita, se diluyó con cloroformo grado analítico, y finalmente se inyectó en el cromatógrafo para su análisis.

<sup>2</sup>Las condiciones de reacción utilizadas, son las descritas por Estudiante Negrete *ibid*.

## Capítulo 4

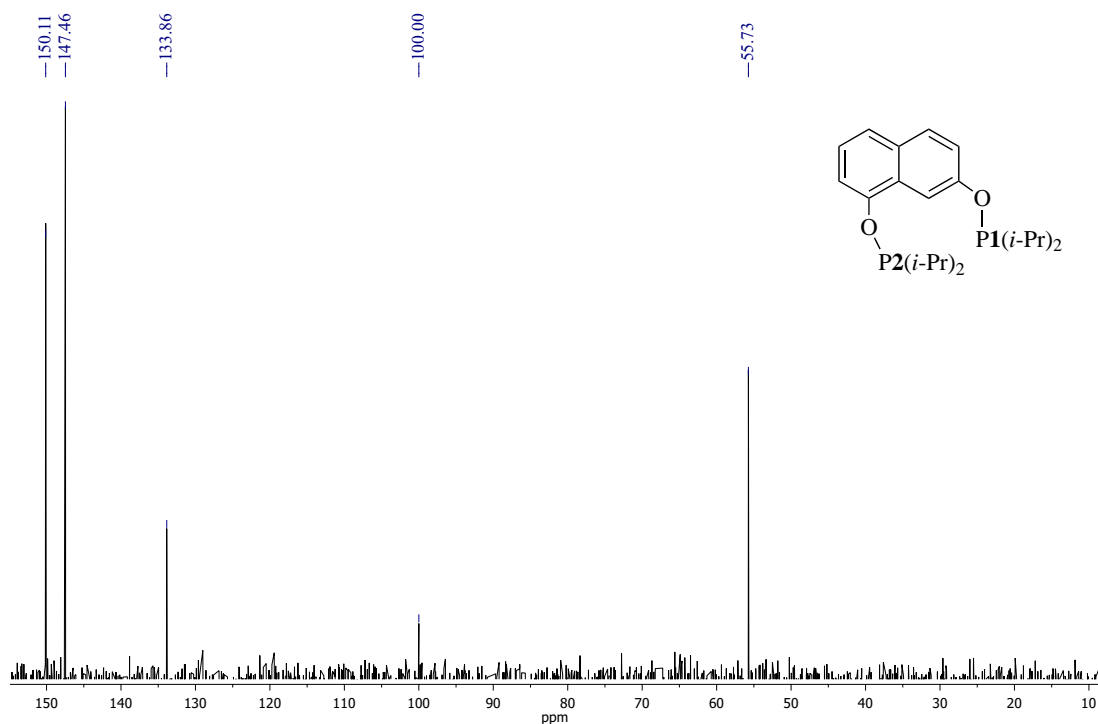
### Resultados y Discusión



## 4.1. Caracterización de los Ligantes POCOP

Como se mencionó en el apartado experimental, los tres ligantes utilizados para la síntesis de las pinzas aquí presentadas, sólo fueron caracterizados por RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y se utilizaron sin ninguna purificación posterior. A continuación se discutirán los resultados obtenidos.

El espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del ligante fosfinito  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP}(i\text{-Pr)}_2)_2$  se muestra en la figura 4.1. En primer lugar, se observaron dos picos en 100 y 53.73 ppm que fueron identificados como dos compuestos del tipo  $\text{O}=\text{PC}_2\text{Haluro}$ . Adicionalmente en 133.86 ppm se observó una señal característica del átomo de fósforo contenido en la clordiisopropilfosfina. Finalmente se hallaron dos señales correspondientes a los núcleos de fósforo del ligante fosfinito en 150.11 y 147.46 ppm; de estas, la primera señal pertenece al átomo de fósforo 1, mientras que la otra pertenece al fósforo que se halla en la posición 2.

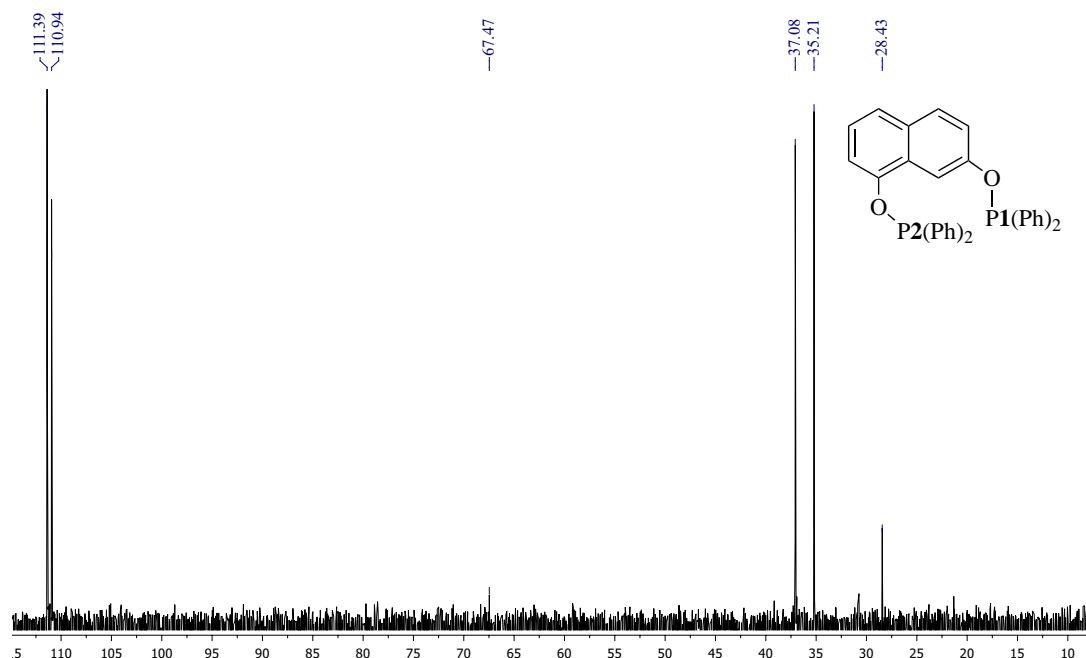


**Figura 4.1.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) del ligante fosfinito  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP}(i\text{-Pr)}_2)_2$ .

La asignación se realizó tomando en cuenta las siguientes consideraciones: por una parte, Estudiante-Negrete[48], quien utilizó un ligante análogo (derivado de 1,3-dihidroxinaftaleno) pero sustituido en las posiciones 1,3 en lugar de 1,7; reportó dos señales en 146.52 y 147.34 ppm, para los átomos de fósforo en este compuesto. La peculiaridad del ligante sustituido en 1,3 radica en que el ambiente electrónico alrededor de los átomos de fósforo es equivalente, por lo cual las señales de este fosfinito son muy parecidas. Lo anterior se puede fundamentar en el único valor de pKa (9.51) para los protones del 1,3-dihidroxinaftaleno; lo cual es una prueba de que la densidad electrónica alrededor del oxígeno es muy similar en ambas posiciones. Esto significa que el entorno químico de los átomos de fósforo en el ligante sustituido en 1 y 7, es todavía menos equivalente que en el caso en que la sustitución es en las posiciones 1 y 3, porque las señales aparecen más separadas; sin embargo, esto no es un criterio para discernir entre un núcleo de fósforo y otro. Para realizar dicha tarea se recurrió al trabajo de Spasyuk[49] quien utilizó el ligante fosfinito 1-(*i*-Pr<sub>2</sub>PO),3-(*i*-Pr<sub>2</sub>POCH<sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, y reportó que la señal del P que se halla desplazada a campo más bajo, proviene del brazo que se generó en la posición donde originalmente se hallaba el protón más ácido. Por esta razón me di a la tarea de buscar los valores de pKa del 1,7-dihidroxinaftaleno, y hallé que el grupo alcohol en la posición uno es el que posee el protón más ácido con un valor de pKa=9.64[50]; de esta manera es posible concluir que la señal que aparece en 150.11 ppm corresponde al núcleo de fósforo ubicado en dicha posición.

Por otra parte, en el espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del ligante C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-1,7-(OP(Ph)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (figura 4.2) se observó una señal típica del óxido de fosfina O=PPh<sub>3</sub> en 28.43 ppm; además en 35.21, 37.08 y 67.47 ppm, se identificaron picos característicos de óxidos de fosfina del tipo O=PC<sub>2</sub>Haluro o O=PCHaluro<sub>2</sub>. Es importante mencionar que éstas señales se hallaron al analizar la clorodifenilfosfina, lo cual significa que estaba impura; sin embargo, la ausencia del pico en 81.5 ppm (clorodifenilfosfina), indica que la reacción fue cuantitativa. Finalmente en 110.94 y 111.39 hallamos las señales correspondientes a los fosfinitos. Siguiendo el razonamiento discutido para el primer ligante, la señal en 111.39 fue asignada para P1, y la señal en 110.94 para P2.

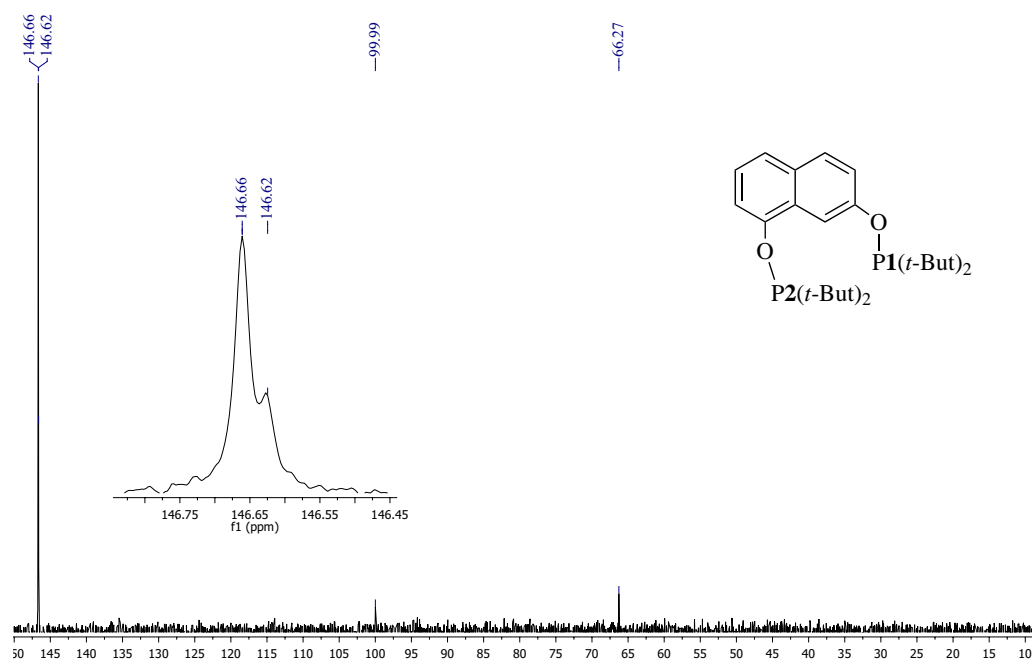
En cuanto al espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-1,7-(OP(*t*-Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> puede decirse que fue el más limpio de los tres, lo cual refleja la alta cuantitatividad de la reacción. Se hallaron señales en 66.27, 99.99, 146.62 y 146.66 ppm, la primera es típica del óxido de fosfina O=P(*t*-But)<sub>3</sub>; la segunda, se halla usualmente en com-



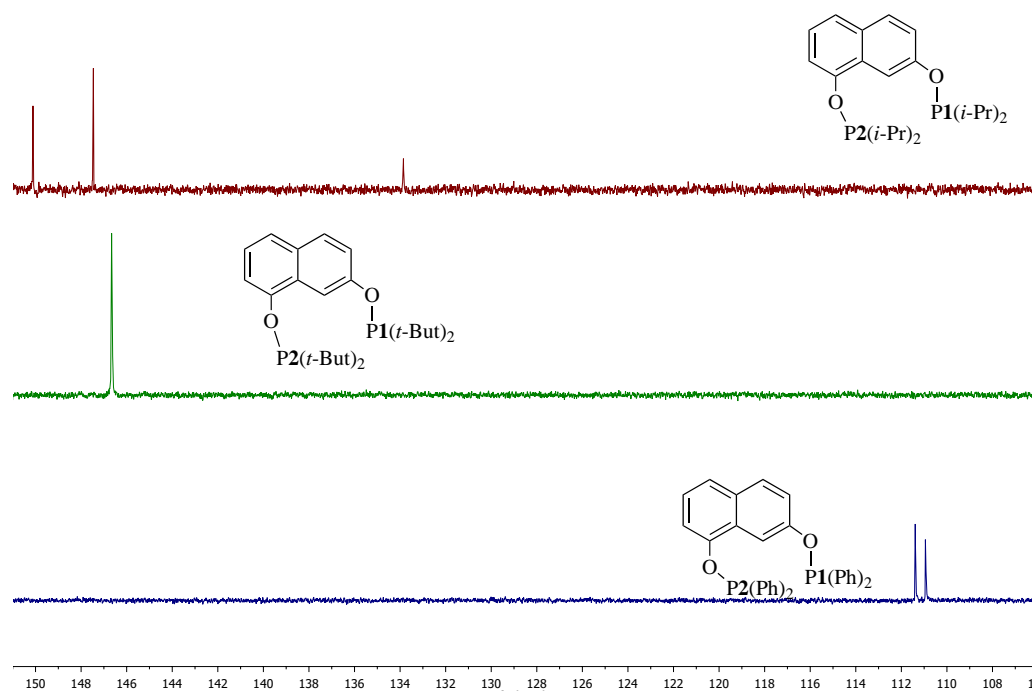
**Figura 4.2.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) del ligante fosfinito  $\text{C}_{10}\text{H}_6$ -1,7-( $\text{OP}(\text{Ph})_2$ ) $_2$ .

puestos del tipo  $\text{O}=\text{PC}_2\text{Haluro}$ ; las dos últimas corresponden a los núcleos de fósforo del ligante fosfinito: 146.66 ppm para P1, y 146.62 ppm para P2<sup>1</sup>. A primera vista sólo se aprecia un pico, pero al ampliar la zona cercana a 146 ppm (figura 4.3), se observan claramente dos señales. Por último quiero mostrar, de forma comparativa, los espectros discutidos anteriormente (figura 4.4). Se ha observado que los grupos voluminosos sobre el átomo de fósforo, es decir, aquellos que generan un ángulo de Tolman grande, también provocan un mayor desplazamiento de las señales hacia campo alto. Estos ligantes parecen seguir dicha tendencia.

<sup>1</sup>De acuerdo al reporte de Ozerov *ibid*, las señales de este ligante aparecen en 150.5 y 154.8 ppm; no obstante, yo realicé repetidas veces la síntesis, y en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  siempre observé los mismos picos en 146.62 y 146.66 ppm.



**Figura 4.3.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) del ligante fosfito  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-}(\text{OP}(t\text{-Bu})_2)_2$



**Figura 4.4.** Comparación de los desplazamientos químicos hallados para los ligantes fosfito.

## 4.2. Caracterización de los Compuestos POCOP-Ni(II)

### 4.2.1. Caracterización de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$

El compuesto tipo pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$  fue obtenido como un sólido diamagnético de color amarillo, con un p.f.=117-118°C y un rendimiento del 86.16 %. Es soluble en diclorometano, cloroformo, hexano, dimetilformamida; poco soluble en éter y acetona, y completamente insoluble en agua, etanol, metanol e isopropanol. El análisis elemental hallado fue: 54.35 % C y 6.85 % H que corresponde con la fórmula mínima  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$ . El análisis elemental teórico fue: 54.42 % C y 6.85 % H. Las bandas más representativas halladas en el espectro de IR fueron las siguientes: en  $3053\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de intensidad media que corresponde a la vibración  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$  de un compuesto aromático, y que puede estar traslapando a la vibración más característica del enlace  $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$  de los grupos isopropilo; en 2962, 2924 y  $2867\text{ cm}^{-1}$  se observaron bandas para la vibración simétrica y asimétrica del enlace C-H en el grupo metilo; también se observaron dos señales de intensidad alta en 512 y  $717\text{ cm}^{-1}$  características del esqueleto conjugado de naftaleno. Por otra parte, en el análisis por espectrometría de masas (figura 4.5) se observa el pico base en 485 (100 % de intensidad), dato que concuerda con el P.M.=485.69  $\text{g mol}^{-1}$  de la pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ ; otra señal importante se halla en 449 con intensidad cercana al 30 %, que explica la pérdida de un átomo de cloro de la molécula.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 4.6) muestra dos regiones perfectamente discernibles; de 7 a 7.7 ppm pueden observarse la zona de los protones aromáticos pertenecientes al esqueleto de naftaleno, y de 1.2 a 2.8 ppm hallamos las señales de los protones alifáticos pertenecientes a los grupos isopropilos. Antes de llevar a cabo una asignación específica para cada protón, se procedió a integrar las señales para tener un indicio de la cantidad de átomos de hidrógeno presentes en la molécula. El doblete que se halla en 7.6 ppm se seleccionó como referencia, pues se sabía que integraba para un protón, de esta manera, al integrar las demás señales se obtuvo un total de 33 protones, de los cuales 5 son aromáticos y 29 alifáticos. Otro aspecto que prueba la formación de la pinza esperada, es la ausencia del singulete en 8.41 ppm, que de acuerdo al reporte de Ozerov *ibid.*, pertenece al átomo de hidrógeno que se pierde, después de que se lleva a cabo la metalación.

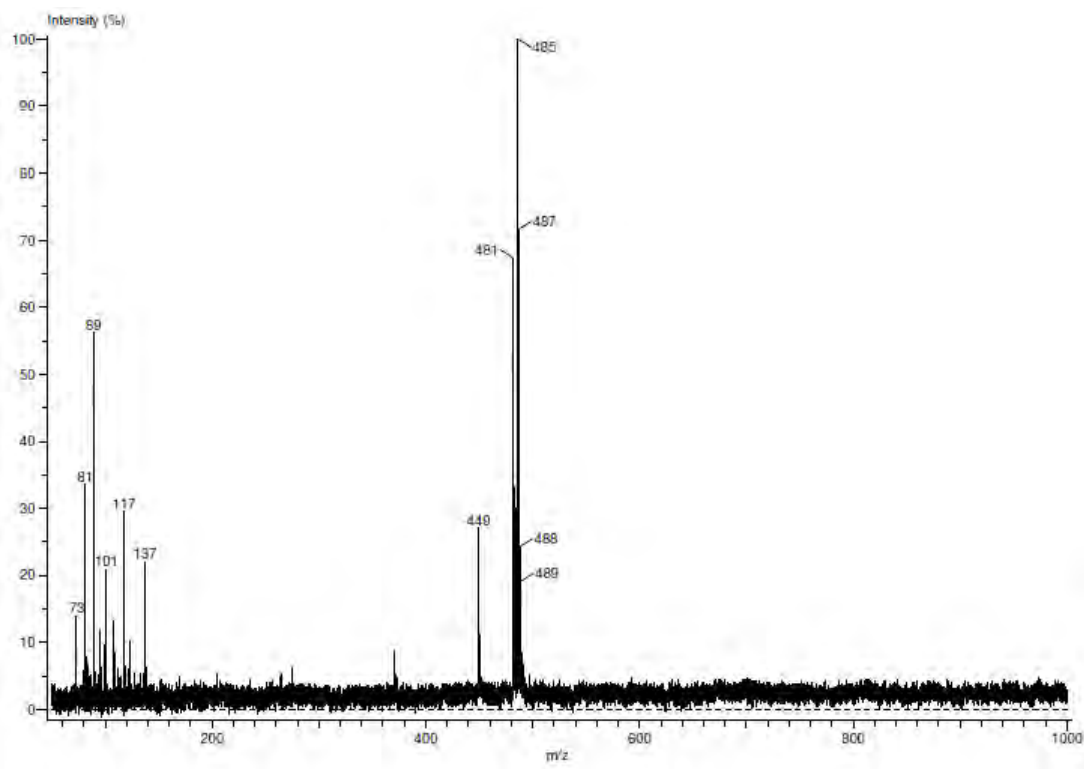


Figura 4.5. Espectrometría de Masas del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

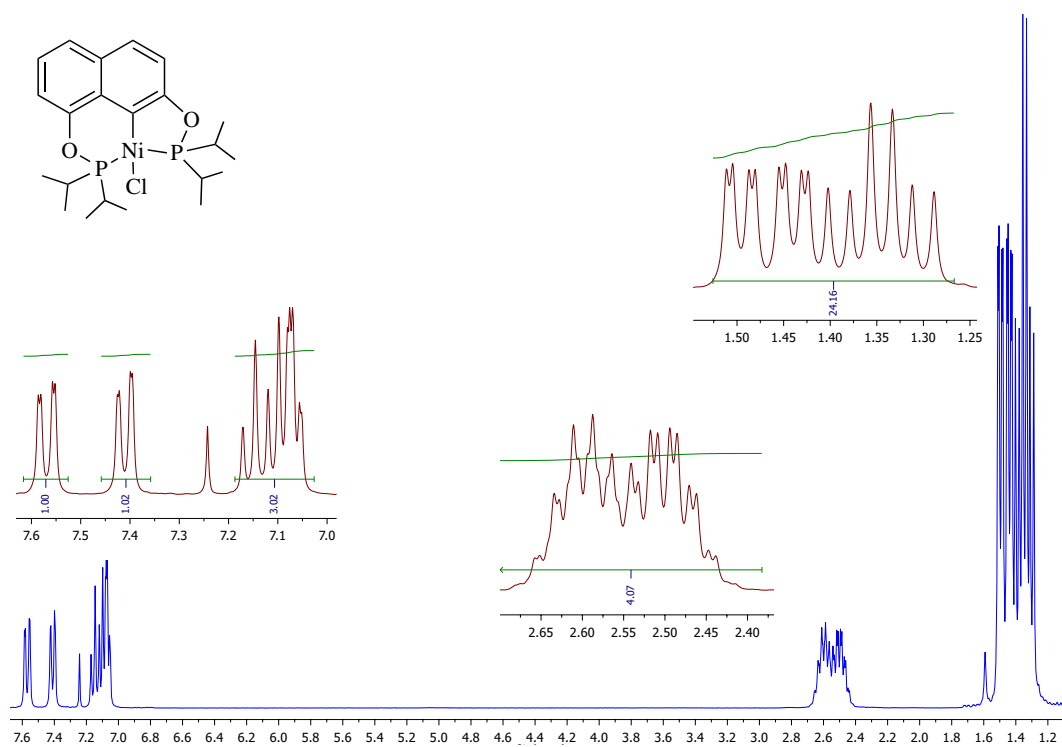


Figura 4.6. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

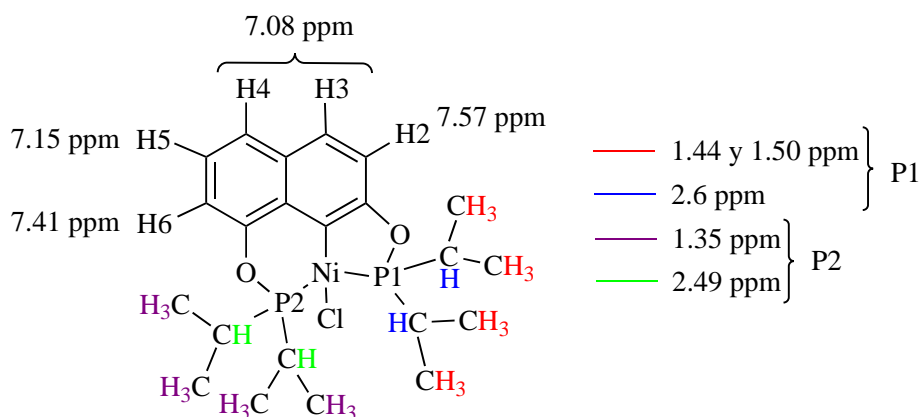
$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	Integración
7.57	8.59, 1.86	dd	1
7.41	7.9, 1.6	dd	1
7.15	7.7	t	1
7.08	—	m	2
2.6	14.3, 7.2 y 2.2	ddt	2
2.49	14.1, 7.07 y 2.74	dtd	2
1.50	7.3 y 2.2	dd	6
1.44	7.3 y 2.3	dd	6
1.35	13.5, 7	td	12

**Tabla 4.1.** Información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

La asignación completa de protones así como de los valores de  $J$  para este compuesto se muestra en la tabla 4.1. La claridad del espectro permitió distinguir los tipos de señal, aspecto que facilitó una asignación preliminar (figura 4.7). Por ejemplo, en la parte alifática se pueden apreciar claramente cinco de señales: por una parte, en 2.6 y 2.9 ppm; por la otra, en 1.50, 1.44 y 1.35 ppm. Las primeras integran para cuatro protones y corresponden a los hidrógenos enlazados a los carbonos terciarios de los sustituyentes isopropilo; ahora bien, el hecho de que cada una integre para dos, significa que estos pares no son equivalentes. Lo mismo sucede con las segundas señales: las dos primeras integran para 6H's, mientras la última integra para doce. Dicha evidencia es consistente con el tipo de molécula que se esperaba obtener, puesto que —a pesar de que los sustituyentes isopropilos sobre los átomos de fósforo son iguales— los desplazamientos químicos son distintos, y esto es consecuencia de que los átomos donadores de fósforo formen parte de los metalociclos de cinco y seis miembros. En pocas palabras, la evidencia espectroscópica es un claro indicio del carácter no simétrico de la pinza.

Por otra parte, las señales correspondientes a la parte aromática no sólo son concluyentes en cuanto al número de hidrógenos, sino también en lo que se refiere a su posición específica dentro de la molécula; los valores de  $J_{\text{H-H}}$  fueron bastante útiles para diferenciar los protones (sabiendo que  $J_{\text{orto}}=6\text{-}10$  Hz;  $J_{\text{meta}}=1\text{-}3$  Hz y  $J_{\text{para}} < 1$  Hz). Así, los hidrógenos en las posiciones 2 y 6 (figura 4.7) son los que se hallan en 7.57 y 7.41 ppm. La justificación reside en que ambas señales se muestran

como dobles de dobles, y se encuentran separadas del resto de picos (a campo más bajo) por su cercanía con el átomo de oxígeno. Esto se ha observado cuando los protones de un sistema aromático son adyacentes a un átomo muy electronegativo. Además las constantes de acoplamiento para el dd en 7.57 ppm sugieren la presencia de protones a dos enlaces de distancia; lo cual concuerda con la posición de H2; lo mismo sucede con H6. Mientras que el triplete hallado en 7.15 ppm con  $J=7.7$  Hz, sugiere la presencia única de vecinos en posiciones *orto*, lo cual es cierto para H5; además este átomo se ve afectado (en tercer lugar) después de H2 y H6, por sus vecinos electronegativos. En lo que se refiere al multiplete en 7.08 ppm, no fue posible distinguir H3 y H4.



**Figura 4.7.** Asignación de H's para el compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2\text{)}_2\}]$ .

Con la finalidad de hacer más comprensible la discusión anterior, a continuación se muestran cuatro figuras (4.8-4.10) donde se analizan a detalle los multipletes observados. De éstos fue posible obtener el árbol de  $J$ s, la integración y el valor exacto de los picos, además de una simulación del tipo de señal que fue de gran ayuda para interpretar y asignar los protones de la pinza obtenida.



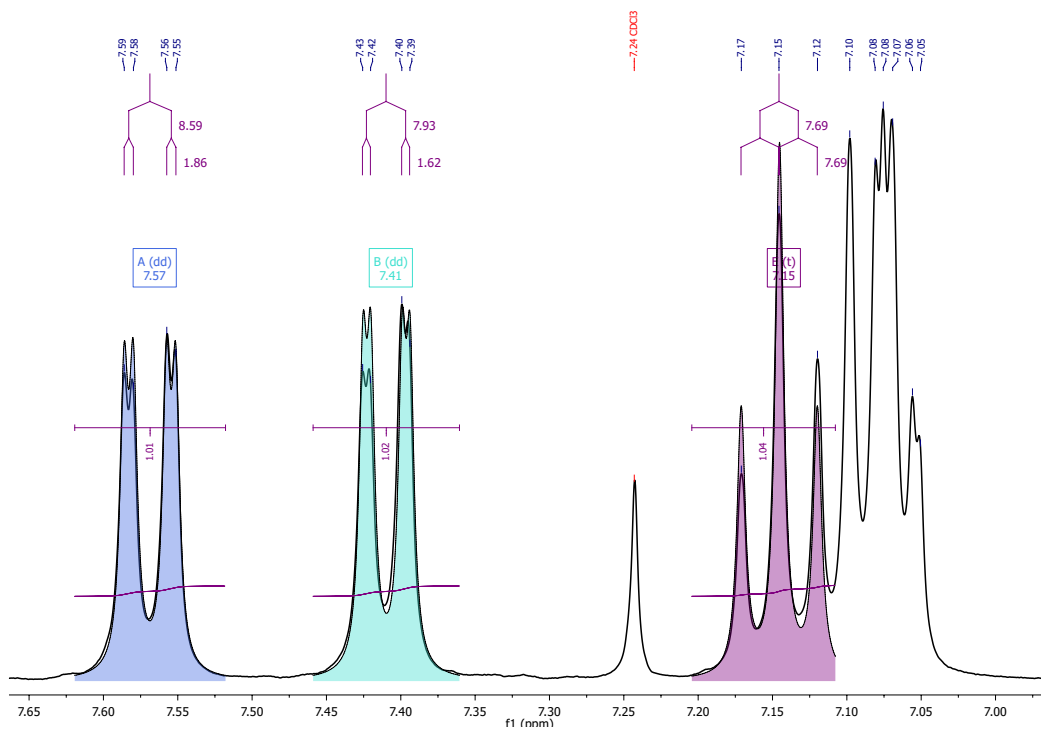


Figura 4.8. Análisis de los multipletes de la región aromática.

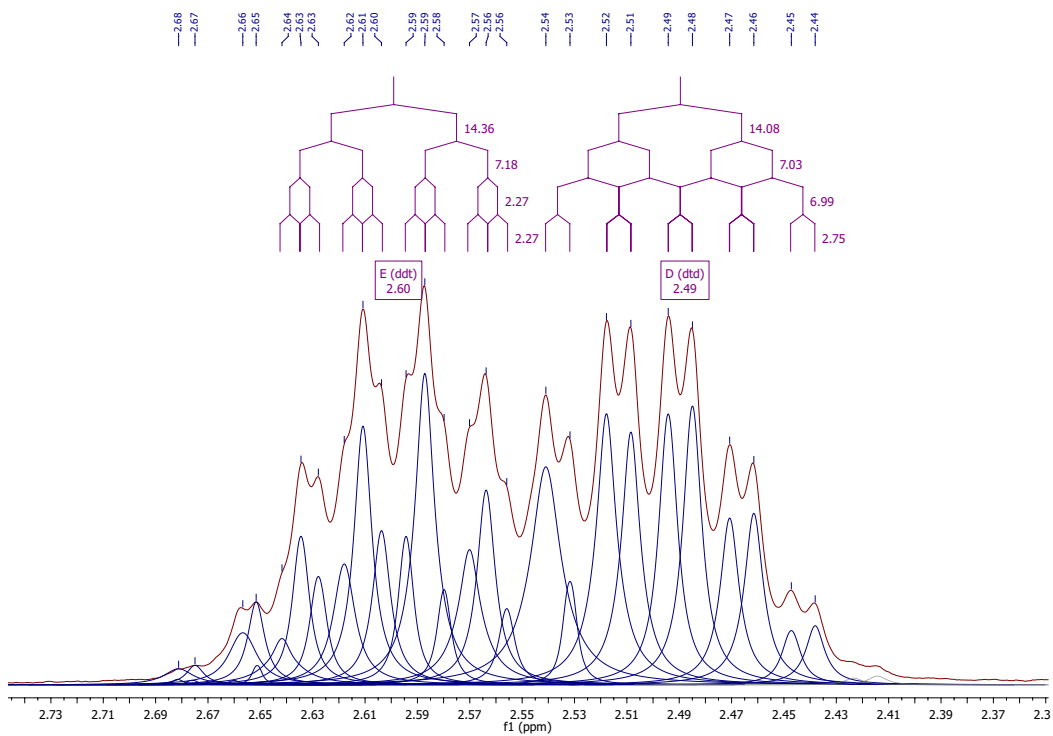
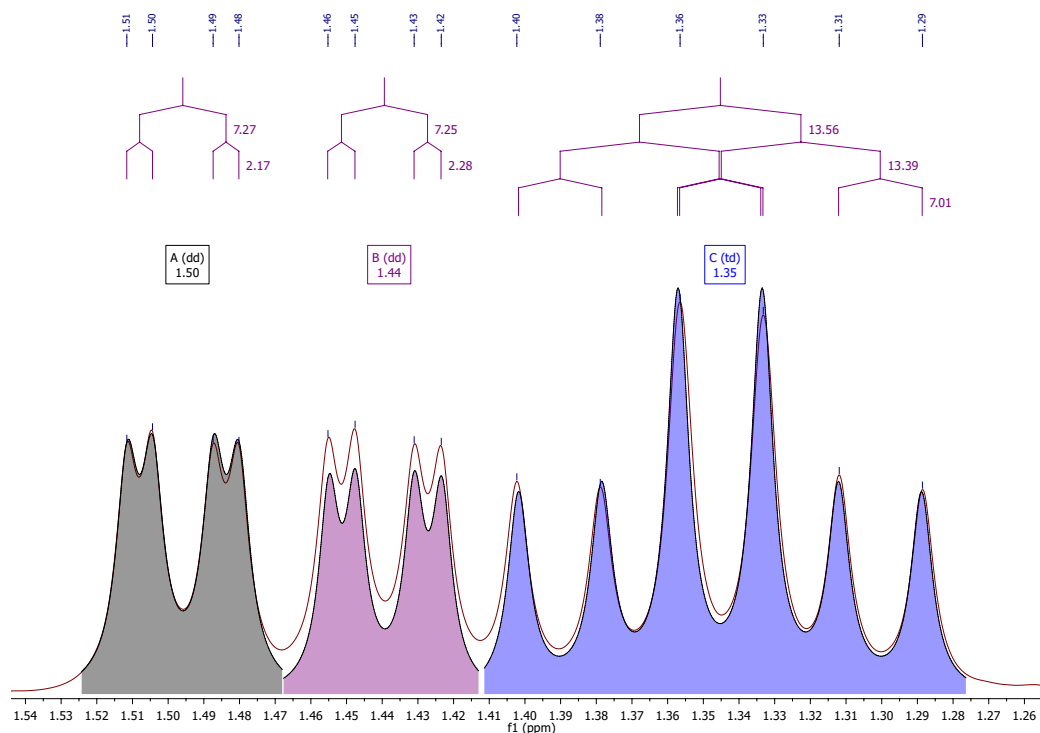


Figura 4.9. Análisis de multipletes de la región alifática (2.4-2.7 ppm).

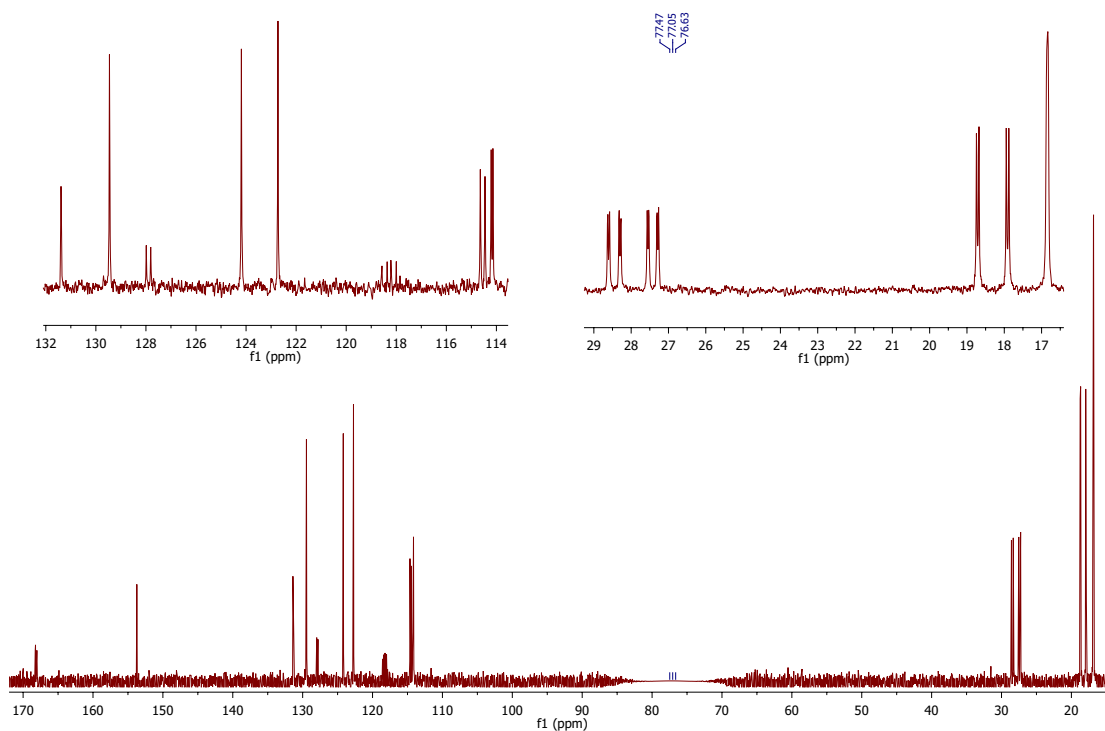


**Figura 4.10.** Análisis de los multipletes de la región alifática en 1.25-1.6 ppm.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 4.11) se observaron todas las señales esperadas, en algunos casos se obtuvieron multipletes como resultado del acoplamiento C-P. Este espectro se divide en dos regiones: la primera, que va de 10 a 35 ppm contiene las señales correspondientes a la parte alifática; la segunda, que abarca una zona más amplia de, 110 a 170 ppm, muestra las señales respectivas a la parte aromática. En la tabla 4.2 se muestra la asignación de las señales observadas. Aunque se identificaron todos los picos, eso no fue suficiente para diferenciar los distintos tipos de átomos de carbono que posee la molécula, para realizar esta tarea, lo primero que se hizo fue acudir al experimento de dos dimensiones HSQC, que arroja información sobre acoplamiento heteronuclear C-H a un enlace de distancia. Así fue posible identificar cinco señales en la región aromática y siete, en la alifática (figuras 4.12, 4.13 y 4.14). Por otro lado, con el experimento HMBC —que permite hallar correlaciones heteroatómicas a dos y tres enlaces de distancia— fue posible hallar los cinco carbonos cuaternarios que posee el esqueleto de naftaleno de la pinza (figura 4.13).

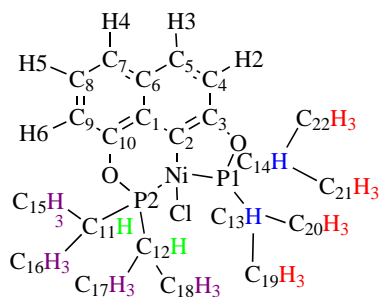
$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal
16.84	2.7	d	124.19	—	s
17.91	5.2	d	127.81	—	s
18.71	4.8	d	127.98	—	s
27.39	19.9 y 3.2	dd	129.45	—	s
28.43	23.1 y 3.7	dd	131.39	—	s
114.17	5.2	d	153.73	—	s
114.54	14	d	168.13	18.32	dd
122.73	—	s	—	—	—

**Tabla 4.2.** Información espectroscópica de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .



**Figura 4.11.** RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$

## Correlación C-H



[C<sub>4</sub>](129.45 ppm, s.)-H<sub>2</sub>(7.57 ppm; dd, 8.59,1.86 Hz)

[C<sub>5</sub> y C<sub>7</sub>]  $\left\{ \begin{array}{l} (114.17 \text{ ppm, d.}) \\ (114.54 \text{ ppm, d.}) \end{array} \right\}$  -H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> (7.08 ppm, m.)

[C<sub>8</sub>](122.79 ppm, s.)-H<sub>5</sub>(7.15 ppm; t, 7.7 Hz)

[C<sub>9</sub>](124.21 ppm, s.)-H<sub>6</sub>(7.41 ppm; dd, 7.9, 1.6 Hz)

[C<sub>11</sub> y C<sub>12</sub>]  $\left\{ \begin{array}{l} (27.29 \text{ ppm; d, 3.3 Hz}) \\ (27.55 \text{ ppm; d, 3.3 Hz}) \end{array} \right\}$  -H(2.49 ppm; dtd, 14.1, 7.07 y 2.74 Hz)

[C<sub>13</sub> y C<sub>14</sub>]  $\left\{ \begin{array}{l} (28.29 \text{ ppm; d, 3.7 Hz}) \\ (28.60 \text{ ppm; d, 3.3 Hz}) \end{array} \right\}$  -H(2.6 ppm; dtd, 14.3, 7.2 y 2.2 Hz)

[C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>](16.84 ppm; d, 2.7 Hz)-H(1.35 ppm; td, 13.5 y 7 Hz)

[C<sub>19</sub>-C<sub>22</sub>]  $\left\{ \begin{array}{l} (17.91 \text{ ppm; d, 5.2 Hz}) \\ (18.71 \text{ ppm; d, 4.2 Hz}) \end{array} \right\}$  -H(1.47 ppm; ddd, 17.1, 7.2 y 2.3 Hz)

Figura 4.12. Correlación C-H obtenida del espectro HSQC para [NiCl{C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-1,7-(O-P*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}].

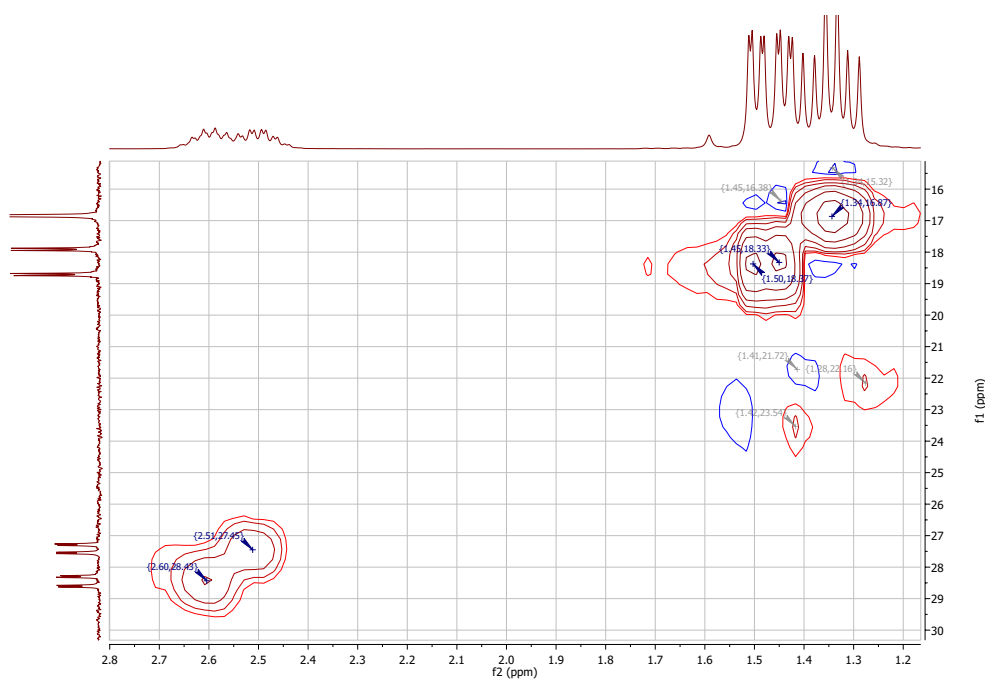
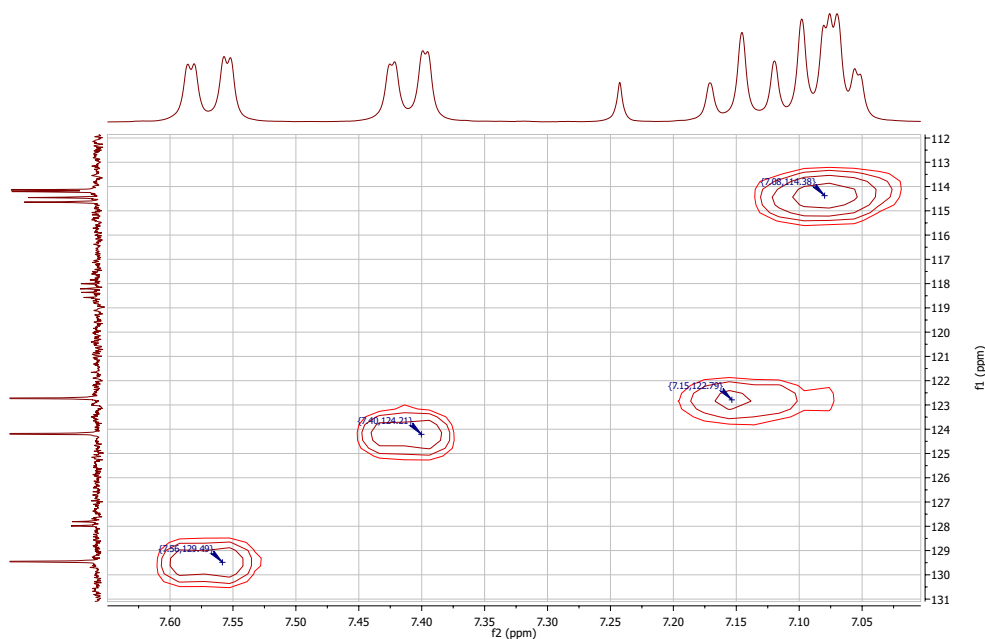


Figura 4.13. Zona alifática del espectro HSQC de [NiCl{C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-1,7-(O-P*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}].



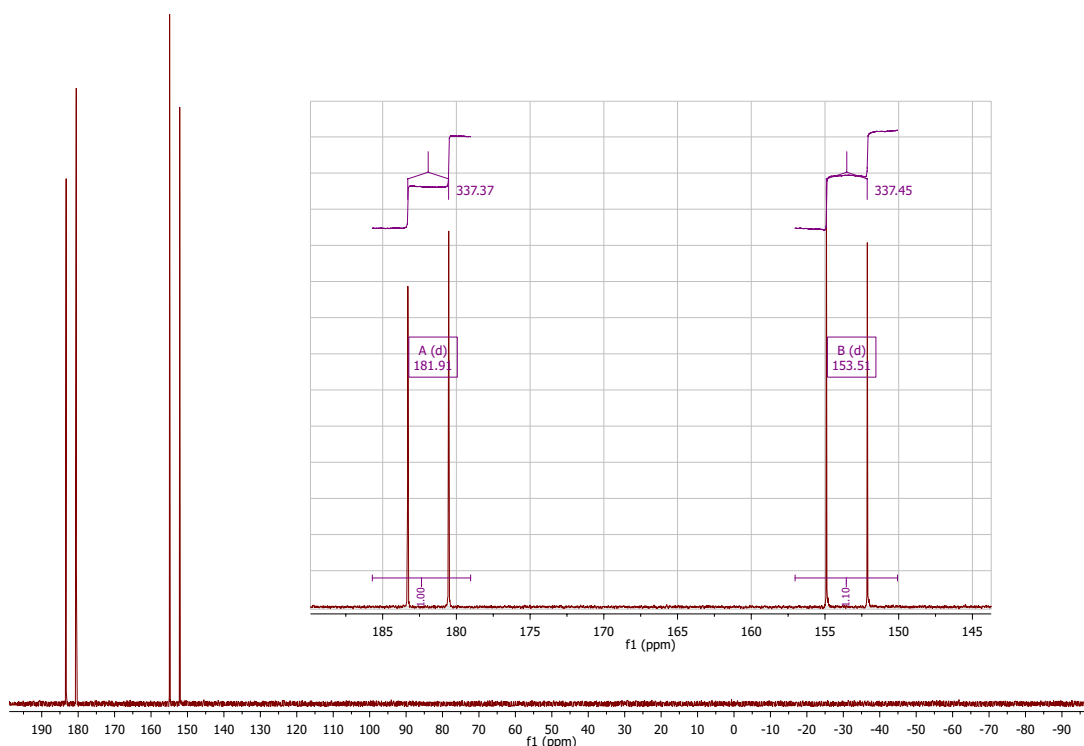
**Figura 4.14.** Zona aromática del espectro HSQC de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

Como se había mencionado, el experimento HMBC fue muy útil para hallar los carbonos cuaternarios. En la tabla 4.3 se enlistan dichas señales. Es interesante notar que el carbono metalado exhibe un singulete, puesto que otras pinzas POCOP-Ni(II) exhiben dobletes o inclusive multipletes. Es importante mencionar que las aseveraciones hechas en torno a la asignación de las señales (tanto de carbono como de hidrógeno) consisten en una propuesta, ya que hacen falta experimentos que corroboren particularidades estructurales más complejas.

$\delta$ ppm	$\text{C}_{\text{cuaternario}}$	Tipo de señal
168.13	Naft-C3-OP( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	m
153.73	Naft-C10-OP( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	s
131.39	Naft-C2-Ni(II)	s
127.98	Naft-C1	s
127.81	Naft-C6	s

**Tabla 4.3.** Carbonos cuaternarios de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$  identificados mediante HMBC.

Para finalizar con este apartado, se presenta el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$  (figura 4.15). En este se observaron un par de dobletes en 153.51 y 181.91 ppm, con  $^2J_{\text{P-P}} = 337$  Hz, lo cual constituye una prueba sólida de que el compuesto obtenido es la pinza no simétrica que se esperaba. De hecho, la evidencia espectroscópica de RMN de protón y carbono, ya lo venía anunciando, pues en la parte alifática se mostraban señales que no eran equivalentes. Tal inequivalencia es muchos más fácil de determinar al *observar* los átomos de fósforo.



**Figura 4.15.** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

En una pinza totalmente simétrica, las señales de fósforo se muestran como una sola, véase, por ejemplo, la pinza resorcinol- $i\text{Pr}$ POCOP $i\text{Pr}$ -Ni(II) de Morales-Morales (*ibid*), que muestra un singulete en 187.68 ppm; sin embargo, a medida que la pinza se torna menos simétrica, las señales se separan cada vez más debido al cambio en el ambiente químico de los átomos de fósforo. El complejo naftoresorcinol- $i\text{Pr}$ POCOP $i\text{Pr}$ -Ni(II) reportado por Estudiante-Negrete (*ibid*) es ilustrativo al respecto. En tal compuesto la asimetría esta inducida por la modificación del esqueleto de la pinza, y el espectro muestra dos señales en 187.16 y 187.13 ppm. Ahora bien, en el compuesto que yo presento, la asimetría se genera porque el tamaño de los metalaci-

elos es diferente. Mientras los complejos anteriores poseen dos metalaciclos de cinco miembros; la pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_{5-1,7}(\text{O}-\text{P}i\text{Pr}_2)_2\}]$  contiene un metalaciclo de cinco, y otro de seis miembros. En este caso, como en otros similares, se ha observado la aparición de dos dobletes, con altos valores de  ${}^2J_{\text{P-P}}$ .

### 4.2.2. Caracterización de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$

El segundo compuesto tipo pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$  fue obtenido como un sólido diamagnético de color amarillo, con un p.f.=217-218°C y un rendimiento del 18.9%. Es muy soluble en diclorometano, cloroformo, dimetilformamida; poco soluble en hexano, éter, acetona, y metanol, y completamente insoluble en agua, etanol e isopropanol. El análisis elemental obtenido fue: 58.72% C y 7.97% H; que concuerda con el análisis teórico: 56.9% C y 7.45%. El resultado anterior corresponde con la fórmula mínima  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$ . Las bandas más representativas halladas en el espectro de IR fueron las siguientes: en  $3057\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de intensidad baja que corresponde a la vibración  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  de un compuesto aromático; en  $2944.64$ ,  $2919.65$ ,  $2898.54$  y  $2863.61\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas de intensidad media que corresponden a la vibración simétrica y asimétrica de los enlace C-H de los grupos metilo, así mismo, se observan dos señales de intensidad alta en  $514$  y  $714\text{ cm}^{-1}$  típicas del esqueleto de naftaleno. El espectro de masas (figura 4.16) revela el pico base en 541 con una intensidad del 87%, que concuerda perfectamente con el P.M.=541.69  $\text{g mol}^{-1}$  de la pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{-Bu}_2)_2\}]$ ; es interesante señalar que el pico hallado en 505 con intensidad del 100%, corresponde con el fragmento de la pinza que ha perdido el átomo de cloro.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 4.17), al igual que en el caso anterior, revela dos regiones: la alifática, donde se observan dos dobletes en 1.46 y 1.50 ppm, cada uno de los cuales integra para 18 protones, hecho que corresponde con el número de hidrógenos de los cuatro grupos tert-Butilo; por otra parte, en la zona alifática de 6.9 a 7.6 ppm, hallamos las mismas señales que para el compuesto anterior: dos dobles de dobles, cada uno de los cuales integra para un protón; un triplete que integra para un protón, y un multiplete que integra para dos protones. En total suman los cinco protones que se hallan sobre el esqueleto de naftaleno. Como esta zona ya fue analizada con detalle en el apartado anterior, no se discutirá nuevamente ni la asignación de los protones, ni la correlación C-H. Sin embargo, es notable que estas señales se hallan desplazadas a campo más bajo en relación con las encontradas para la pinza que posee los grupos isopropilos, lo cual está relacionado con la fuerza donadora de los grupos R, siendo mayor para el grupo *t*-Bu respecto del sustituyente *i*-Pr. En la tabla 4.3 se enlistan las señales antes discutidas.



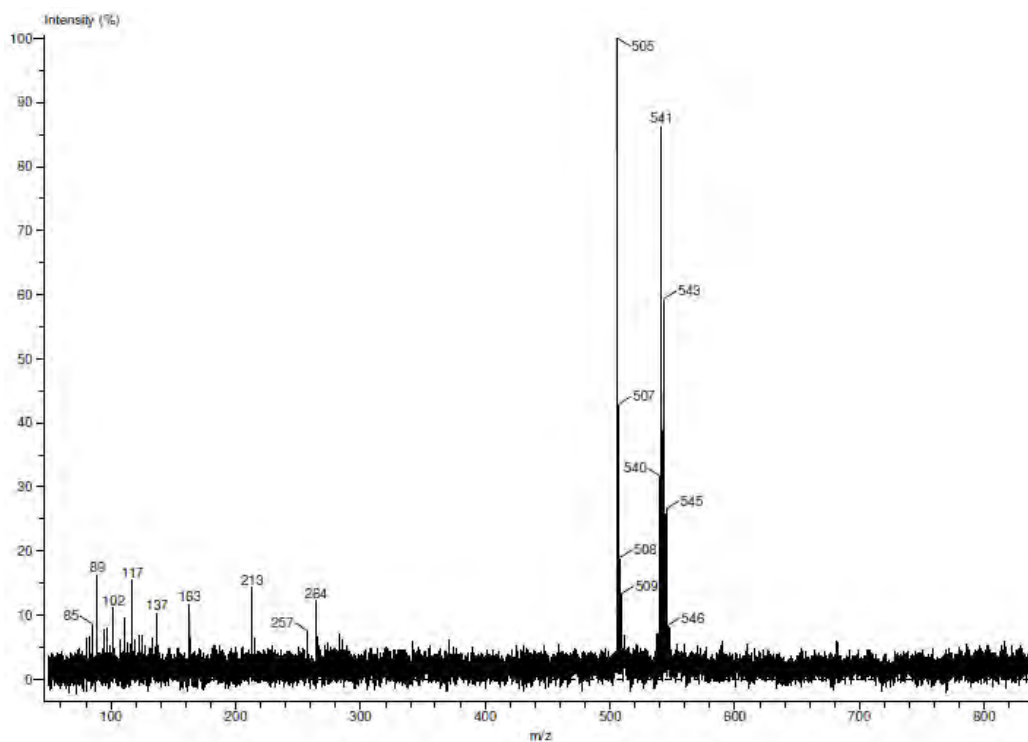


Figura 4.16. Espectrometría de Masas del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

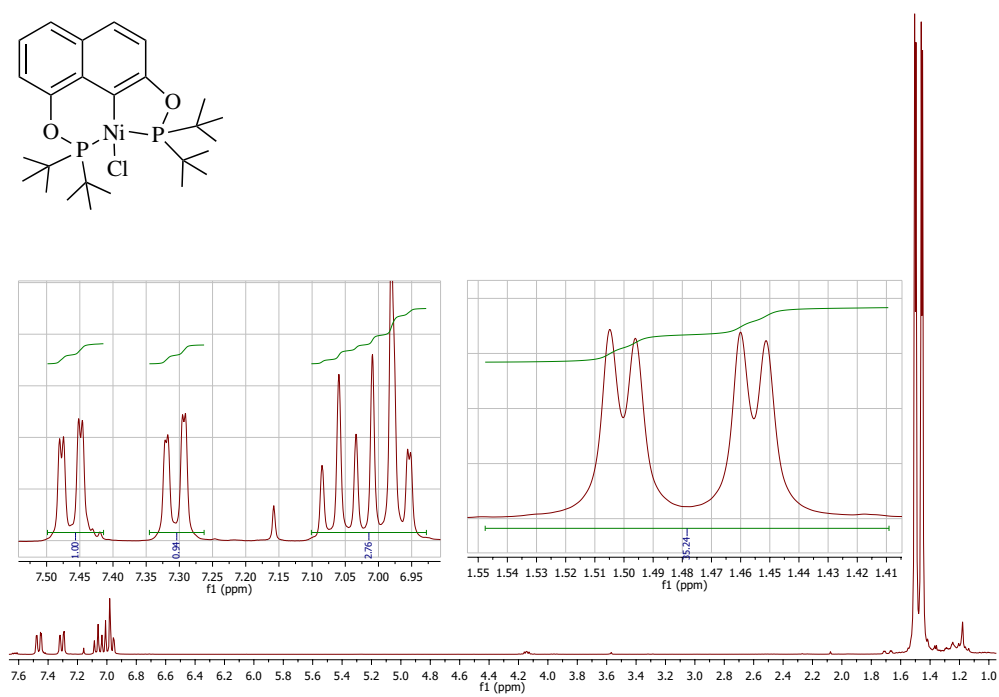
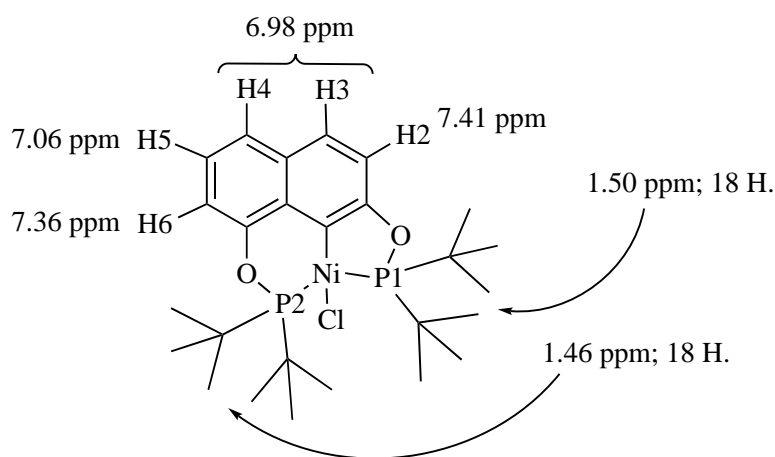


Figura 4.17. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	Integración
7.46	8.6, 1.8	dd	1
7.31	7.9, 1.5	dd	1
7.06	7.7	t	1
6.98	—	m	2
1.50	2.6	d	18
1.46	2.6	d	18

**Tabla 4.4.** Información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

El estudio de este compuesto permite comprender algunos aspectos estructurales de la pinza analoga que contiene los grupos isopropilos. El hecho de que este complejo presente dos dobletes en 1.46 y 1.50 ppm, explica, de la misma forma que en el caso anterior, que hay dos grupos de 18 protones químicamente no equivalentes. Esto significa que la pinza no es totalmente simétrica, porque de serlo exhibiría solo una señal que integraría para 36H's. También es importante mencionar, que aunque los dos grupos de 18H's no son químicamente equivalentes, sí lo son magnéticamente, porque el valor de  $J_{\text{P-H}}=2.6$  Hz, es igual en ambos casos.

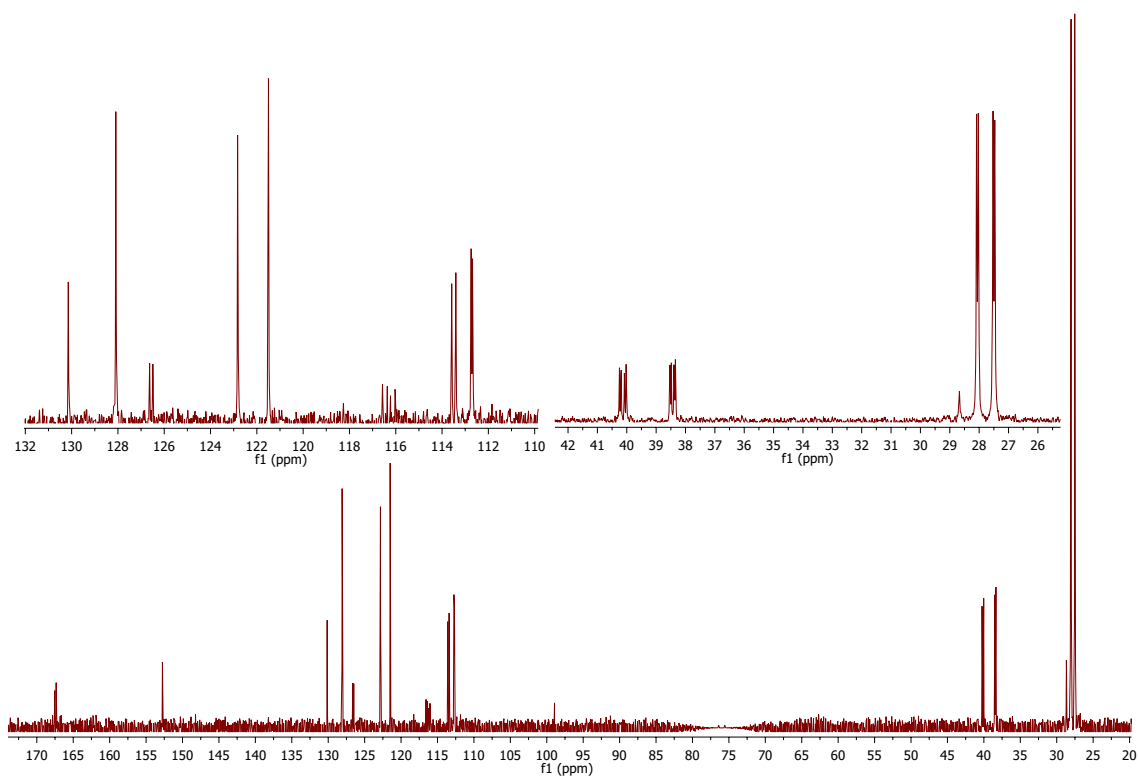


**Figura 4.18.** Asignación de H's para el compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

Por otra parte, el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observan catorce señales (tabla 4.5); sin embargo, la molécula posee 26 carbonos. A campo bajo se observan diez señales, lo cual concuerda con los diez carbonos del esqueleto de naftaleno.

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal
27.49	4.4	d	122.83	—	s
28.05	4.5	d	126.49	—	s
38.44	10.8 y 3.7	dd	126.63	—	s
40.14	13 y 4.4	dd	128.09	—	s
112.71	4.9	d	130.14	—	s
113.5	13.4	d	152.74	2.7	d
121.5	—	s	167.43	17.1 y 3.4	dd

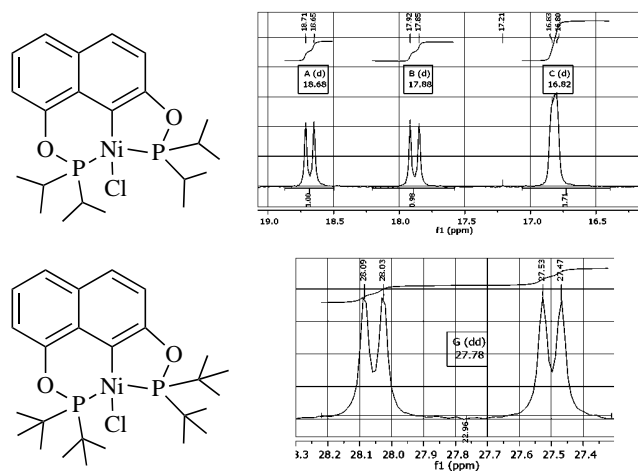
**Tabla 4.5.** Información espectroscópica de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .



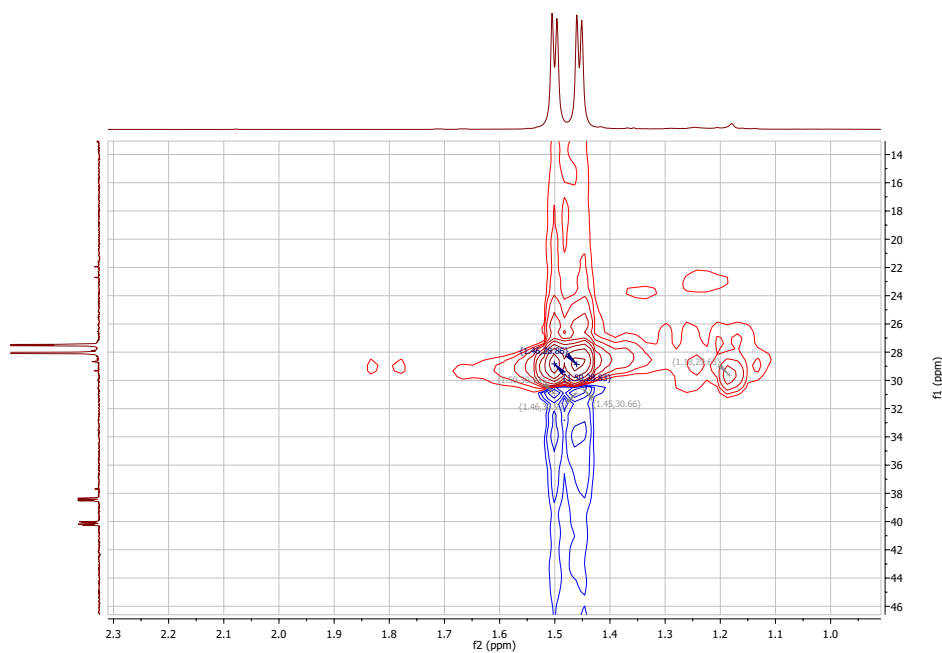
**Figura 4.19.** RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$

Pero a campo alto sólo se observan cuatro señales (27.49, 28.05, 38.44 y 40.14 ppm) que indican cuatro clases de átomos de carbono químicamente no equivalentes. Es decir, los dos dobletes (27.49 y 28.05 ppm) son producidos por los doce carbonos metílicos de los grupos *t*-Bu; el dd en 38.44 ppm, se debe a carbonos cuaternarios

enlazados al átomo de fósforo del metalaciclo de seis miembros; y el último dd en 40.14 ppm, es generado por los carbonos cuaternarios unidos al átomo de fósforo perteneciente al metalaciclo de cinco miembros. En la figura 4.20 se muestra una comparación de las señales observadas en la zona alifática, entre el compuesto en turno y su análogo que posee sustituyentes isopropilo.

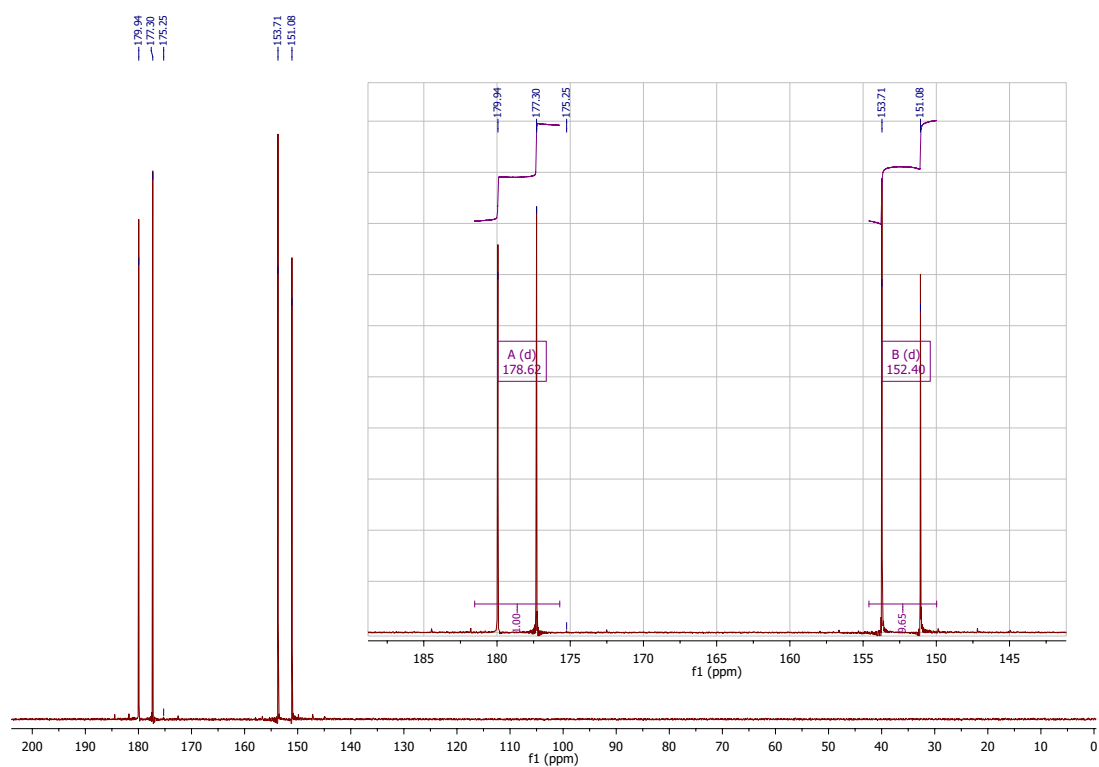


**Figura 4.20.** Comparación de señales obtenidas por RMN  $^{13}\text{C}$  para los carbonos primarios.



**Figura 4.21.** Correlación C-H en la zona alifática de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

El espectro HSQC de esta pinza (figura 4.21) fue muy útil para demostrar el punto anterior, porque en él se muestran acopladas las señales de los carbonos (27.49 y 28.05 ppm) con las señales de los protones (1.46 y 1.50 ppm), de la parte alifática de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ . En cuanto a la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de esta pinza, se hallaron las señales esperadas: dos dobletes en 152.4 y 178.62 ppm, con la misma  $^2J_{\text{P-P}} = 320$  Hz. El doblete se explica por el acoplamiento *trans* P-P. El valor grande de la segunda constante de acoplamiento es común en este tipo de compuestos. La señal que se halla en 178.62 ppm, se asignó al núcleo de fósforo que forma parte del metalaciclo de cinco miembros; puesto que en la literatura se ha descrito que el desplazamiento de la señales de fósforo depende del tamaño del metalaciclo al que éste pertenece. Así, el desplazamiento químico de la señal de un núcleo de fósforo que pertenezca a un metalaciclo de 3 y 5 miembros será mayor, que el de uno que pertenezca a un metalaciclo de 4 y 6 miembros.



**Figura 4.22.** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

### 4.2.3. Caracterización de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$

El tercer compuesto tipo pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$  fue obtenido como un sólido diamagnético de color amarillo ocre, con un p.f.=183-184°C y un rendimiento del 96.15 % (el mejor de esta primera terna). Muestra una alta solubilidad en diclorometano, cloroformo, benceno y dimetilformamida; es poco soluble en éter, acetona y metanol, y completamente insoluble en agua, etanol, propanol e isopropanol. El análisis elemental obtenido fue: 61.25 % C y 4.14 % H; que concuerda con el análisis teórico: 61.01 % C y 3.76 % H. El resultado anterior corresponde con la fórmula mínima  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$ . Las bandas más representativas halladas en el espectro de IR, fueron las siguientes: en  $3054.49\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de baja intensidad característica de la vibración  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  de un compuesto aromático; de 1890 a  $1950\text{cm}^{-1}$  se observan los sobretonos típicos de la monosustitución de un anillo de benceno; por último en  $476.87$  y  $716.76\text{ cm}^{-1}$  hay dos picos de intensidad alta, que corresponden al esqueleto de naftaleno. El espectro de masas (figura 4.23) muestra un pico en 620 con una intensidad del 27 %, que corresponde con el P.M.=  $621.65\text{ g mol}^{-1}$  de la pinza  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ ; por otro lado, el pico base en 341 (intensidad 100 %), parece ser producido por la pérdida de un fragmento que se conforma de  $\text{NiClPPh}_2$  P.M.=  $279.28\text{ g mol}^{-1}$ . Es interesante observar que, a diferencia de los dos compuestos anteriores, en este espectro no se observe el pico producido por la pérdida del átomo de cloro (585); sin embargo, se halla un pico en 527 (intensidad 69 %) que quizás se debe a la pérdida de níquel y cloro, cuyas masas atómicas suman  $94.1\text{ g mol}^{-1}$ .

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 4.24) no muestra ninguna señal a campo alto, lo cual era de esperarse porque el compuesto no posee ningún protón alifático. En cambio, a campo bajo se observan cinco señales, tres de las cuales (7.21, 7.64 y 7.67 ppm) integran para cinco protones y pertenecen al esqueleto de naftaleno de la pinza. Las otras dos señales (7.46 y 7.97 ppm) integran para diez, y deben pertenecer a los protones de los anillos aromáticos que se hallan sobre los átomos de fósforo. Una evidencia que prueba esto, es que el dddd en 7.97 ppm sólo puede generarse por el acoplamiento entre cuatro hidrógenos, y esto sólo sucede con los protones de los anillos bencénicos. El espectro era tan claro que se pudo realizar una simulación del multiplete para corroborar que era un dddd (figura 4.25). En la tabla 4.6 se enlistan las señales halladas en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  discutido anteriormente.

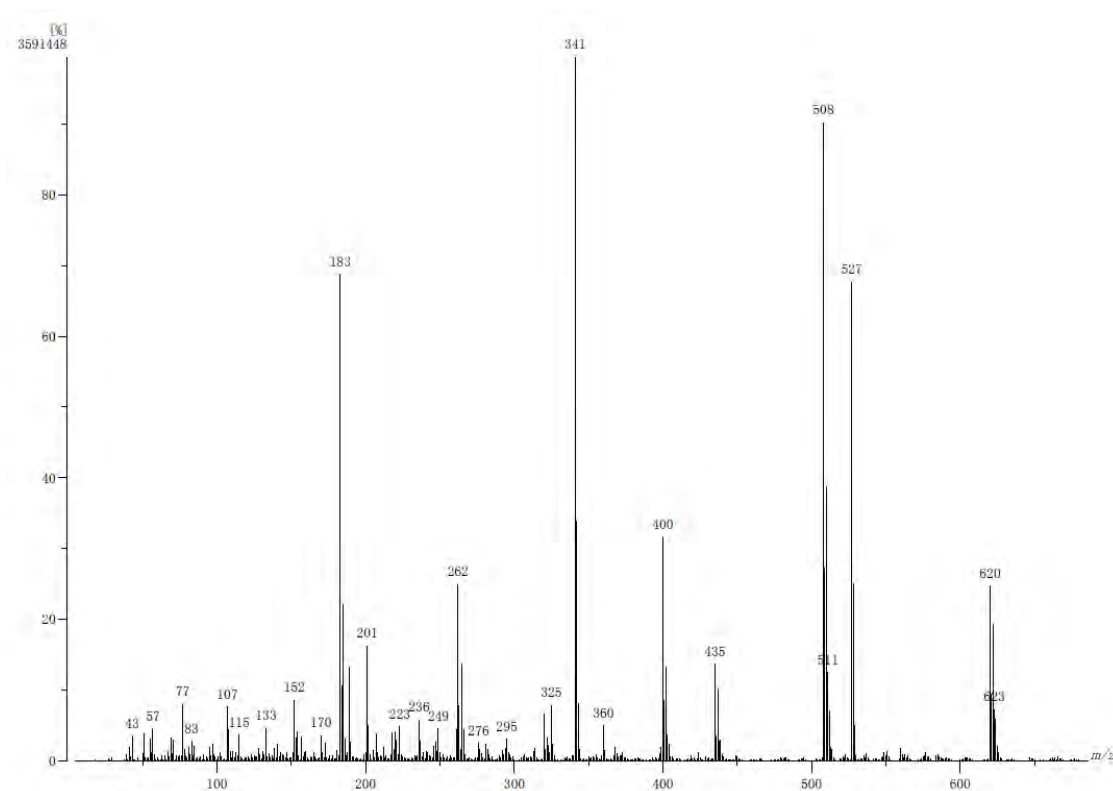


Figura 4.23. Espectrometría de Masas del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2\text{)}_2\}]$ .

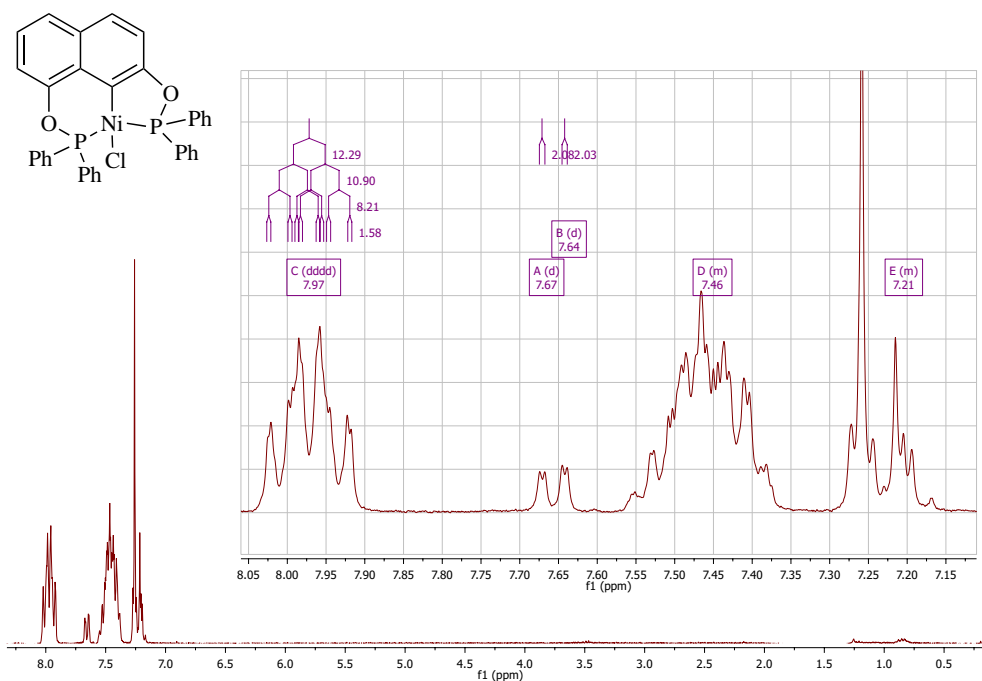
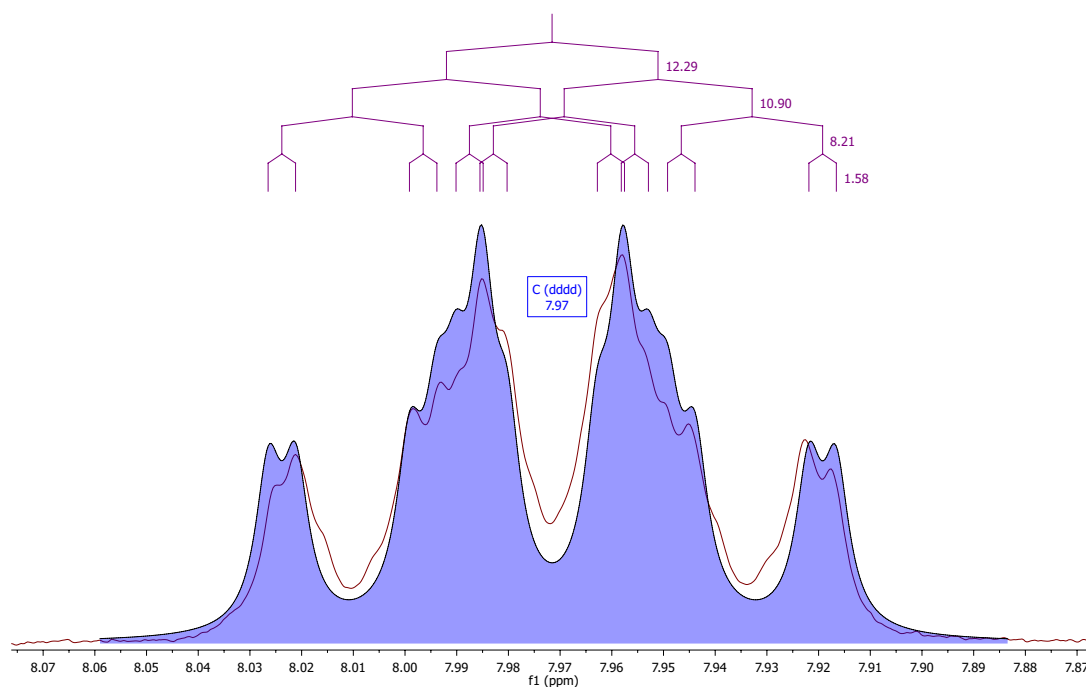


Figura 4.24. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2\text{)}_2\}]$ .



**Figura 4.25.** Análisis de la señal hallada en 7.97 ppm del complejo  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	Integración
7.97	12.3, 10.9, 8.2 y 1.6	dddd	10
7.67	2.1	d	1
7.64	2	d	1
7.56-7.35	—	m	10
7.21	—	m	3

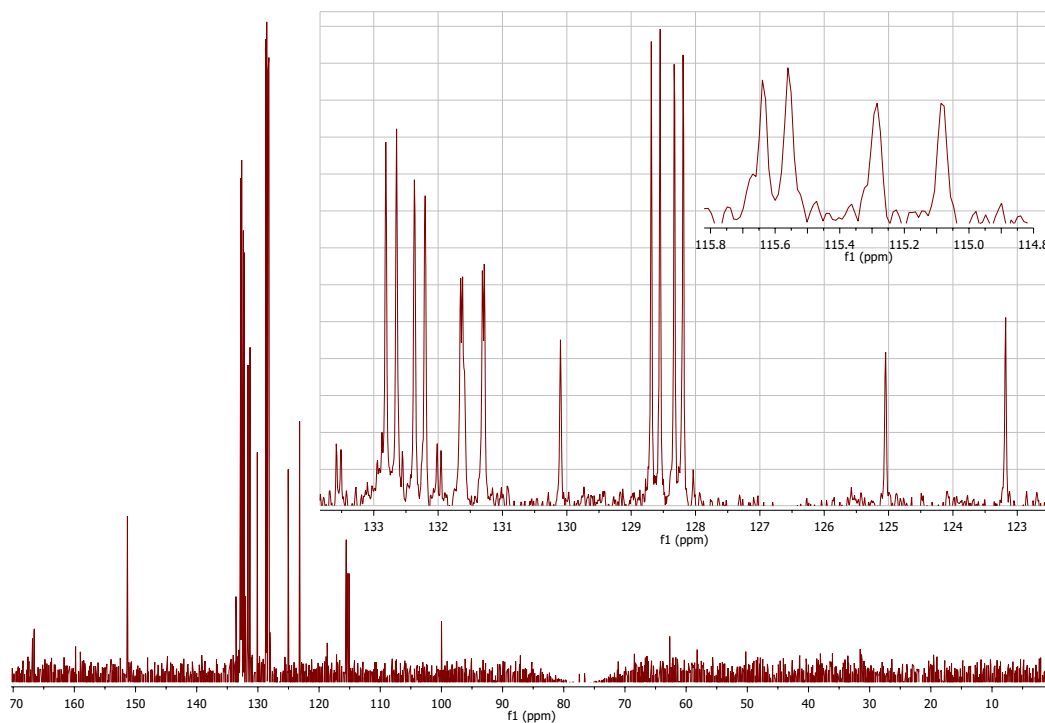
**Tabla 4.6.** Información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

La calidad del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 4.26), permitió distinguir diez y seis señales a campo bajo, todas pertenecientes a carbonos aromáticos. De estas, diez corresponden al esqueleto de naftaleno; las otras seis deben ser generadas por los carbonos de los sustituyentes fenilo (tabla 4.7).



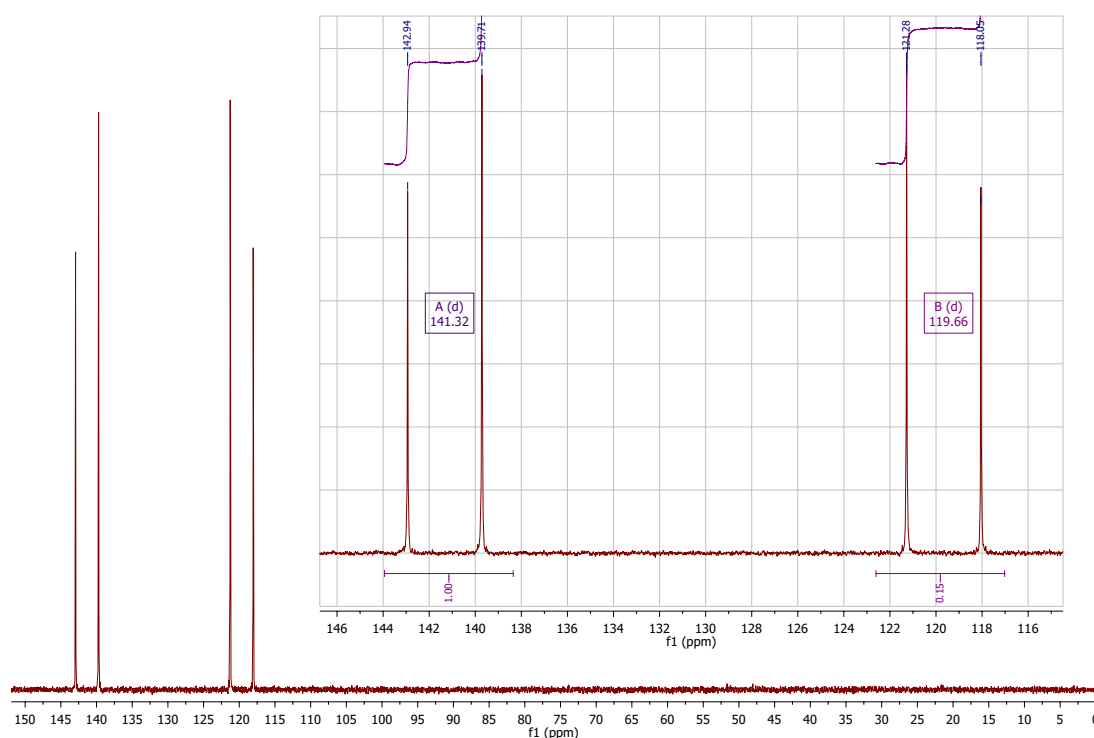
$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal
115.08	—	s	131.30	2.4	d
115.29	—	s	131.64	2.5	d
115.6	6.1	d	131.98	4.6	d
123.18	—	s	132.29	12.4	d
125.05	—	s	132.73	12.6	d
128.26	10.2	d	133.54	5.3	d
128.62	10.3	d	151.32	—	s
130.1	—	s	166.56	—	s

**Tabla 4.7.** Información espectroscópica de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .



**Figura 4.26.** RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

El espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura 4.27) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$  muestra dos dobletes: el primero en 119.6 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 392.42$  Hz; el segundo, en 141.32 ppm con  $^2J_{\text{P-P}} = 392.3$  Hz. A diferencia de los dos compuestos anteriores, éste muestra un desplazamiento de las señales a campo alto y un valor de  $^2J_{\text{P-P}}$  considerablemente mayor. Tales detalles serán abordados con mayor detenimiento en la siguiente sección, donde se realizará un análisis comparativo de la primera terna de compuestos POCOP-Ni(II).



**Figura 4.27.** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

#### 4.2.4. Análisis Comparativo de la Tríada POCOP-Ni(II)

A continuación se presenta una serie de corolarios acerca de los símiles, disímiles y tendencias comunes halladas en la primera terna de compuestos POCOP-Ni(II).

En la siguiente tabla se muestra los puntos de fusión y rendimientos hallados para la primera terna de compuestos sintetizada. La tendencia en cuanto al rendimiento es la siguiente:  $^{\text{Ph}}\text{POCOP-Ni(II)} > ^{\text{iPr}}\text{POCOP-Ni(II)} > ^{\text{tBu}}\text{POCOP-Ni(II)}$ . El mayor rendimiento obtenido para la pinza que posee sustituyentes fenilo, puede ser

explicado en terminos de la cuantitatividad de la reacción de formación del ligante correspondiente: el sustituyente fenilo, al ser un grupo electroattractor, favorece la electrofilicidad de los átomos de fósforo, lo cual a su vez favorece la reacción de ataque nucleófilico de los aniones alcóxido a sendos átomos de fósforo. Ahora bien, debido a que el sustituyente tert-Butilo es el grupo electrodonador más fuerte de la terna, provoca el efecto contrario, esto es: el átomo de fósforo en la  $\text{ClP}(t\text{Bu})_2$  no es muy electrofílico debido a la fuerte donación de densidad electrónica, por esta razón, la reacción de formación del ligante no es cuantitativa, así como la reacción de síntesis de la pinza. Con los argumentos anteriores es fácil entender que el compuesto  ${}^i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$  se encuentre a la mitad de la serie; el sustituyente isopropilo no es un grupo electroattractor, y aunque es un fuerte electrodonador, no lo es tanto como el grupo tert-Butilo.

Compuesto	p.f. (°C)	Rendimiento (%)
${}^i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$	117-118	86.16
${}^t\text{BuPOCOP-Ni(II)}$	217-218	18.90
${}^{\text{Ph}}\text{POCOP-Ni(II)}$	183-184	96.15

**Tabla 4.8.** Rendimientos y puntos de fusión de la terna POCOP-Ni(II).

En cuanto a la información obtenida por RMN  ${}^1\text{H}$  también se puede observar una tendencia en el desplazamiento de las señales. Para ello se utilizaron los valores asignados a los protones 2 y 6 (véase figura 4.7) que pertenecen al anillo de naftaleno y nunca se traslaparon con otros picos. La tendencia hallada para el desplazamiento químico, es la siguiente:  ${}^{\text{Ph}}\text{POCOP-Ni(II)} > {}^i\text{PrPOCOP-Ni(II)} > {}^t\text{BuPOCOP-Ni(II)}$ . Nuevamente entran en juego los efectos inductivos de los sustituyentes: el hecho de que las señales de los protones 2 y 6, en el complejo  ${}^{\text{Ph}}\text{POCOP-Ni(II)}$ , se encuentren a mayor campo bajo obedece al efecto electroattractor de los grupos fenilos que desprotege a dichos hidrógenos. Por otra parte, el alto efecto electrodonador de los grupos tert-butilo genera el fenómeno opuesto, por eso las señales de estos H's en  ${}^t\text{BuPOCOP-Ni(II)}$  aparecen a campo alto. Nuevamente la pinza  ${}^i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$  aparece a la mitad de la serie, hecho que concuerda con la fuerza inductiva de este sustituyente.

Compuesto	RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ ppm)
<i>i</i> PrPOCOP-Ni(II)	H6=7.57; H2=7.41
<i>t</i> BuPOCOP-Ni(II)	H6=7.46; H2=7.31
<sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II)	H6=7.67; H2=7.64

**Tabla 4.9.** Desplazamiento químico de H2 y H6 de la terna POCOP-Ni(II).

La espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  también arroja información interesante. Al analizar la diferencia en el valor de desplazamiento químico entre los átomos de fósforo en los ligantes libres, nos percatamos de que ésta no llega a ser mayor a 3 ppm. Sin embargo, cuando el P comparte su par electrónico —para formar dos metalaciclos con níquel (uno de seis miembros y otro de cinco)— ambas señales de P se desplazan hacia campo bajo, en comparación con el ligante libre. El razonamiento anterior nos lleva a la conclusión de que, los átomos de P, al coordinarse a Ni(II) se vuelven aún menos (químicamente) equivalentes de lo que ya eran en el ligante libre (tabla 4.10).

Ligante libre	$\Delta\text{P}$ (ppm)	Compuesto	$\Delta\text{P}$ (ppm)
<i>i</i> PrPOCOP	2.65	<i>i</i> PrPOCOP-Ni(II)	28.4
<i>t</i> BuPOCOP	0.04	<i>t</i> BuPOCOP-Ni(II)	26.22
<sup>Ph</sup> POCOP	0.4	<sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II)	21.72

**Tabla 4.10.**  $\Delta\delta\text{P}$  en el ligante libre así como en el complejo.

Otro aspecto destacable es que, en todos los complejos de esta terna,  $\Delta\delta\text{P1}$  ( $\delta$  P1 del complejo -  $\delta$  P1 del ligante libre), es considerablemente mayor que  $\Delta\delta\text{P2}$  ( $\delta$  P2 del complejo -  $\delta$  P2 del ligante libre).

Sustituyente	$\Delta\delta\text{P1}$ (ppm)	$\Delta\delta\text{P2}$ (ppm)
<i>i</i> Pr	31.8	6.05
<i>t</i> Bu	31.96	5.78
Ph	29.98	8.66

**Tabla 4.11.**  $\Delta\delta\text{P1}$  y  $\Delta\delta\text{P2}$  de los complejos POCOP-Ni(II)

De la información anterior podemos sacar otra conclusión: que la notable diferencia entre los valores de  $\Delta P1$  y  $\Delta P2$  para los tres compuestos, no depende de los efectos inductivos o estéricos de los sustituyentes, porque ambos átomos de P poseen los mismos grupos. Esto quiere decir que el desplazamiento químico de tales P's, sólo está determinado por el tamaño del metalacido al que pertenece; y que la señal que se desplaza más hacia campo bajo, es la de P1, quien forma el metalacido de cinco miembros.

Compuesto	$\delta$ P1 (ppm)	$\delta$ P2 (ppm)	$\Delta P$ (ppm)	${}^2J_{P-P}$ (Hz)
<i>i</i> PrPOCOP-Ni(II)	181.91	153.51	28.4	337
<i>t</i> BuPOCOP-Ni(II)	178.62	152.4	26.22	320
<sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II)	141.32	119.6	21.72	392

**Tabla 4.12.** Información espectroscópica de RMN  ${}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  de los complejos POCOP-Ni(II)

Por último podemos observar que los valores de  ${}^2J_{P-P}$  indican una fuerte interacción P-P. Es notorio que la constante de acoplamiento de <sup>Ph</sup>POCOP-Ni(II) es considerablemente más grande que las de *i*PrPOCOP-Ni(II) y *t*BuPOCOP-Ni(II). Esto parecería indicar que, en este sistema, los grupos electroattractores generan valores más grandes de  ${}^2J_{P-P}$  en comparación con los grupos electrodonadores. No obstante, la escasa literatura acerca de estos compuestos, no permite establecer una tendencia fiable, que relacione los efectos inductivos con el valor de  $J$ .

### 4.3. Caracterización de los Compuestos POCOP-Pd(II)

#### 4.3.1. Caracterización de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$

Este compuesto fue obtenido como un sólido diamagnético de color verde agua, con un p.f.=127-128°C y un rendimiento del 50.32%. Al igual que su análogo de níquel, es muy soluble en diclorometano, cloroformo, hexano y dimetilformamida; poco soluble en éter y acetona; y completamente insoluble en agua, etanol, metanol e isopropanol. Se observó que este compuesto no es muy estable en disolución, pues descompone luego de tres horas de estar disuelto en cloroformo. El análisis elemental hallado fue: 50.4% C y 6.45% H, que corresponde con la fórmula mínima  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClPdO}_2\text{P}_2$ . El análisis elemental teórico fue: 54.42% C y 6.24% H. Las bandas más representativas halladas en el espectro de IR (practicamente las mismas que para su análogo de Ni(II)) fueron las siguientes: en  $3057.54\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de intensidad baja que corresponde a la vibración C-H en un compuesto armático, y que puede estar traslizando a la vibración más característica del enlace  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  de los grupos isopropilo; en  $2959.84$ ,  $2924.74$  y  $2868.66\text{ cm}^{-1}$  se observaron bandas para la vibración simétrica y asimétrica del enlace C-H en el grupo metilo; las bandas de intensidad fuerte en  $514.51$  y  $717.23\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a vibraciones típicas del esqueleto de naftaleno. El análisis por espectrometría de masas (figura 4.28) muestra el pico base en 534 (100% de intensidad) lo cual corresponde a la perfección con el P.M.=  $533.32\text{ g mol}^{-1}$  de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ . Otro pico que se reconoce inmediatamente, es el ubicado en 497 (45% de intensidad) que se debe a la pérdida del átomo de cloro de la pinza.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 4.29), se distingue la zona aromática (7-7.75 ppm) y la zona alifática (1-3 ppm). En la primera, se observan tres señales (7.18, 7.49 y 7.63 ppm), que en total integran para 5 protones. En la segunda, se aprecian cuatro señales (1.28, 1.41, 2.54 y 2.65 ppm) que en total integran para 26 protones (tabla 4.8). Al analizar los resultados con más detenimiento, lo primero que se advierte son las señales en 1.28 y 1.41 ppm, que aparecen como ddd (doble de dobles de dobles), mientras que en el espectro de su compuesto análogo de níquel, aparece un td (1.35) y dos dobles de dobles (1.44 y 1.50 ppm), con un desplazamiento químico recorrido hacia campo bajo.

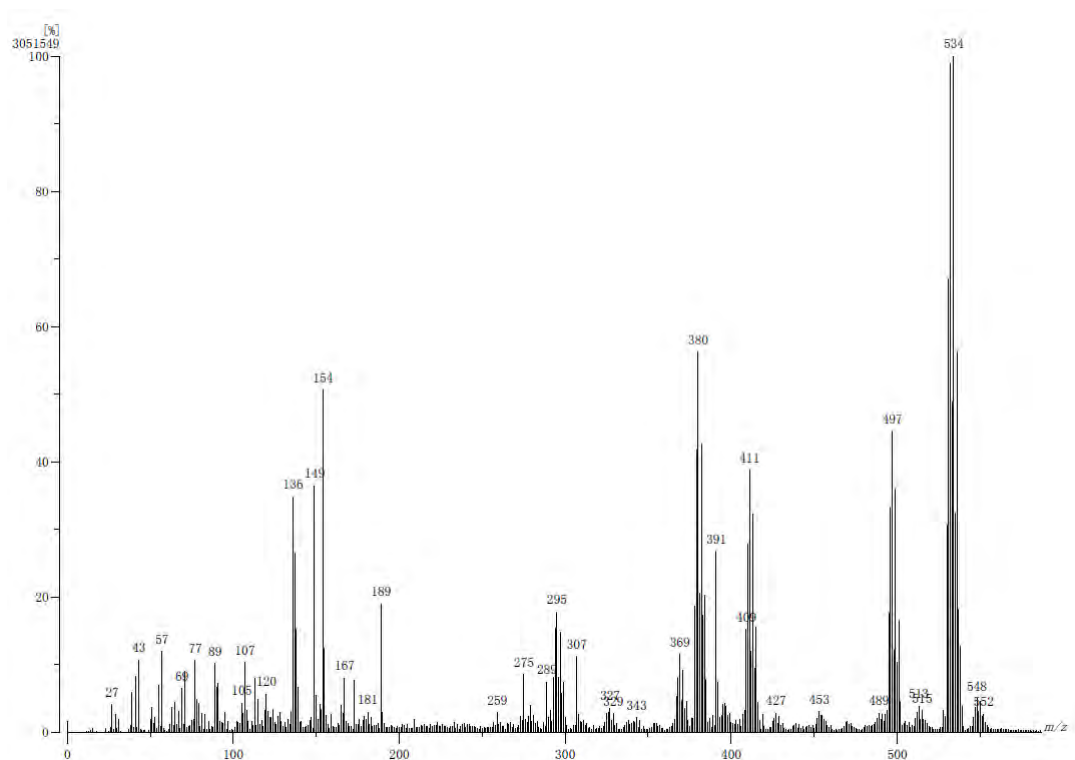


Figura 4.28. Espectrometría de Masas del compuesto  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ .

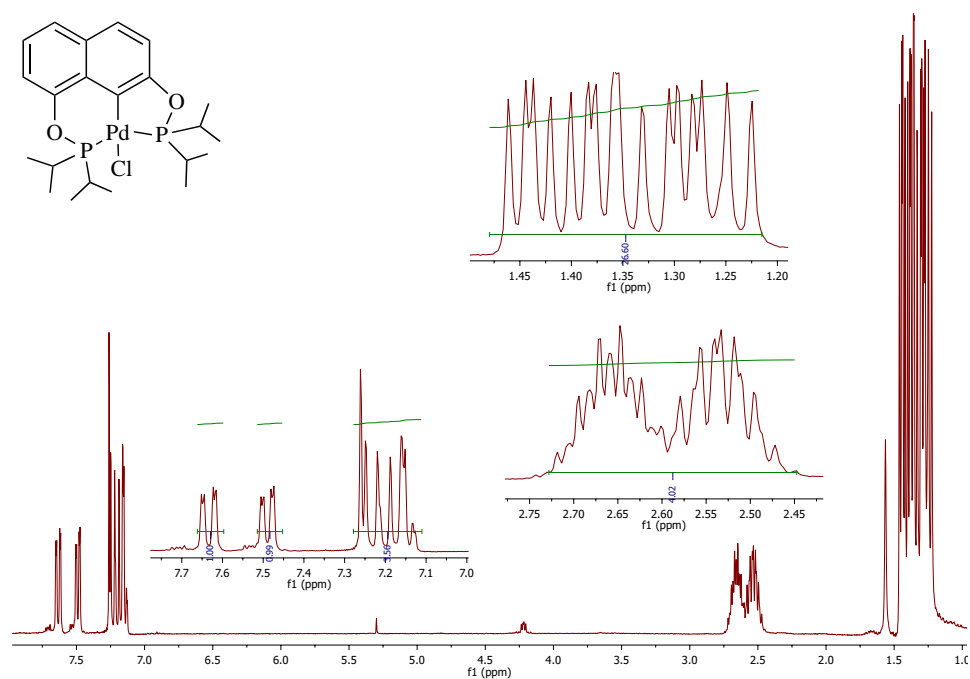


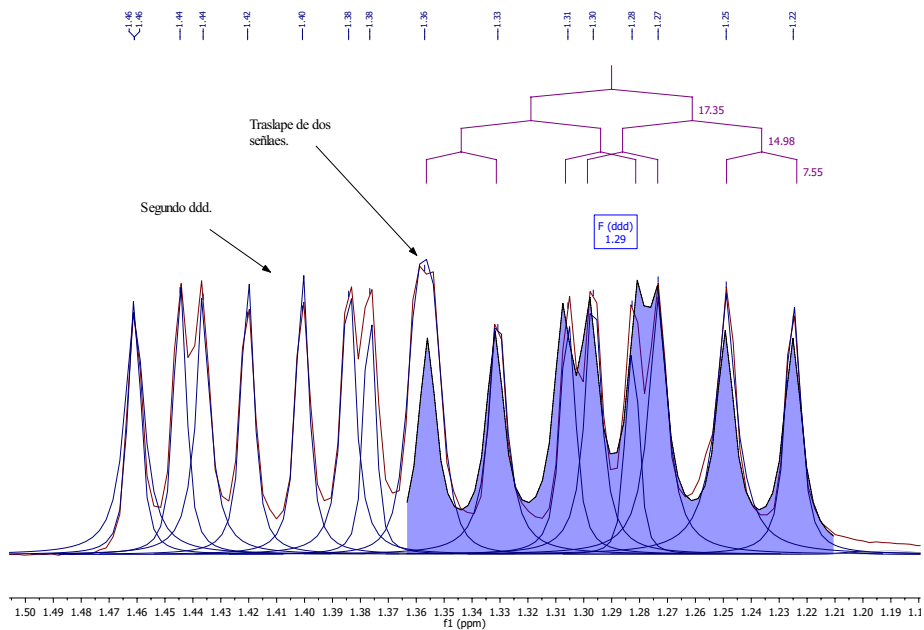
Figura 4.29. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ .

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	Integración
7.63	8.8, 1.84	dd	1
7.49	8, 1.81	dd	1
7.18	—	m	3
2.65	10.3, 7.14 y 3.56	ddt	2
2.54	13.9, 6.9 y 4.4	ddd	2
1.41	19.1, 7.8 y 5.4	ddd	12
1.29	17.3, 15 y 7.5	ddd	12

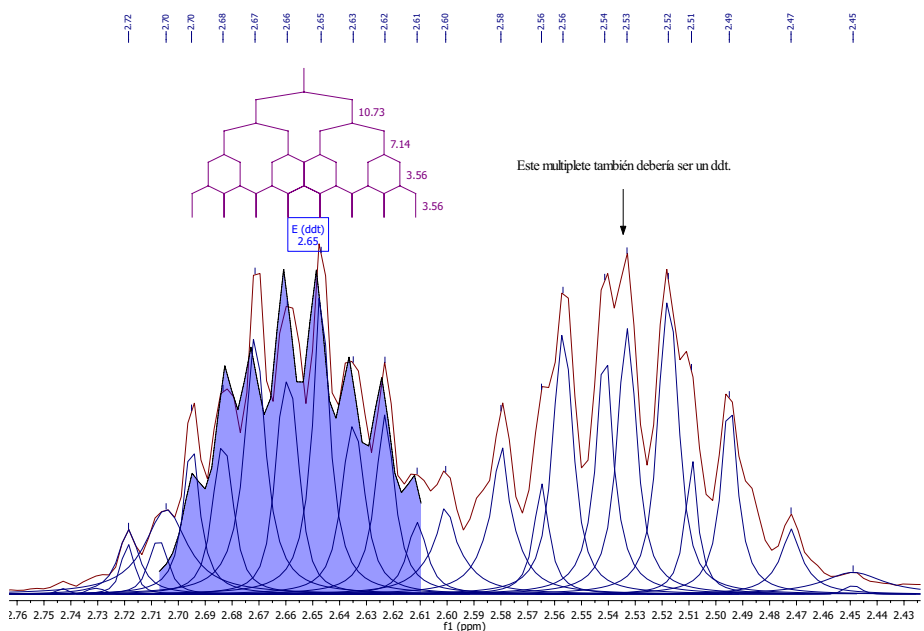
**Tabla 4.13.** Información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ .

Los dos ddd hallados (figura 4.30) a campo alto, fueron asignados a los protones metálicos e indican la interacción de tres núcleos (2H, y P), cuyas constantes de acoplamiento son diferentes entre sí. Es probable que los valores de  $J$ : 17.3, 19.1 Hz; 15, 7.8 Hz; y 5.4, 7.5 Hz, obtenidos mediante el análisis de múltipletes, correspondan a  $^3J_{\text{P-H}}$ ,  $^3J_{\text{H-H}}$  y  $^4J_{\text{H-H}}$ . Recapitulemos un poco, y veámos porque este resultado es interesante: las primeras señales que hallamos a campo alto fueron dos ddd consecutivos, cada uno de los cuales integra para 12H, esto quiere decir que cada señal corresponde a dos de los cuatro grupos isopropilos que se hallan sobre los átomos de fósforo. El hecho de que la señales aparezca en diferentes desplazamientos, indica una ligera inequivalencia química, que concuerda con el carácter no simétrico de la pinza; sin embargo, el tipo de señal es el mismo, con valores de  $J$  muy parecidos, lo cual es indicativo de equivalencia magnética. Otro aspecto significativo, es el mayor desplazamiento (respecto de su análogo) a campo alto de los múltipletes en 2.54 y 2.65 ppm, que fueron asignados a los H's isopropílicos. El segundo de éstos, fue propuesto como un ddt (figura 4.31), lo cual concuerda para un acoplamiento entre cuatro átomos (3H y P), donde las dos primeras constantes de acoplamiento son diferentes, y las dos últimas son pequeñas y de la misma magnitud. Tales valores de  $J$  se asignaron de la siguiente manera:  $^2J_{\text{P-H}}=10.73$  Hz;  $^3J_{\text{H-H}}=7.14$  Hz; y  $^4J_{\text{H-H}}=3.56$  Hz. Este último valor de  $J$  fue confirmado por el experimento COSY (figura 4.32) donde se puede observar la correlación entre H-H de un grupo isopropilo a otro.

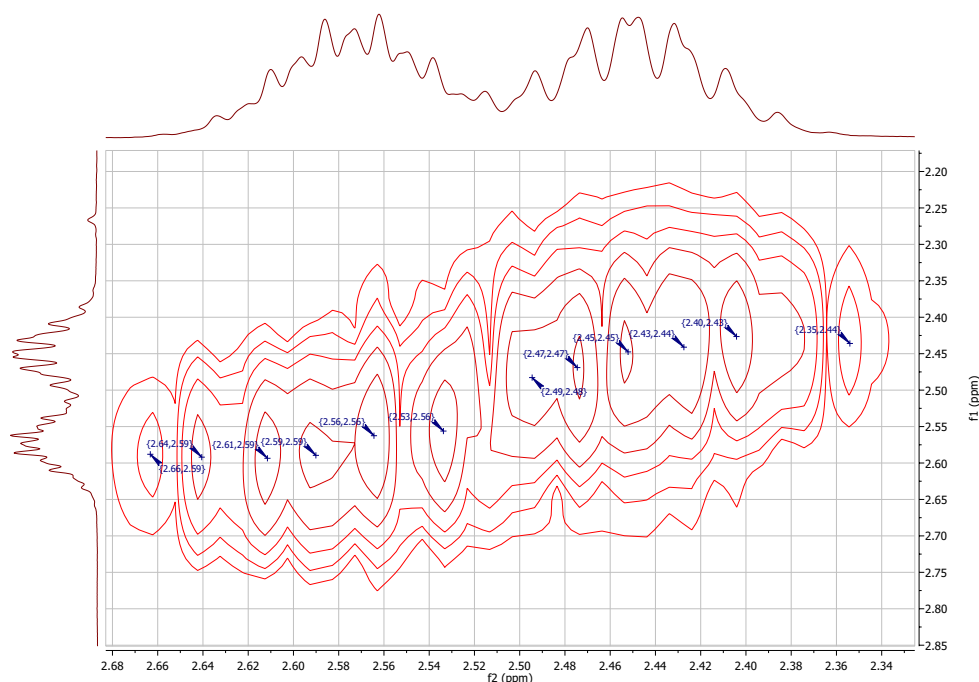




**Figura 4.30.** Análisis de múltipletes ddd del compuesto  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2\text{)}_2\}]$ .



**Figura 4.31.** Análisis de múltipletes ddt del compuesto  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2\text{)}_2\}]$ .

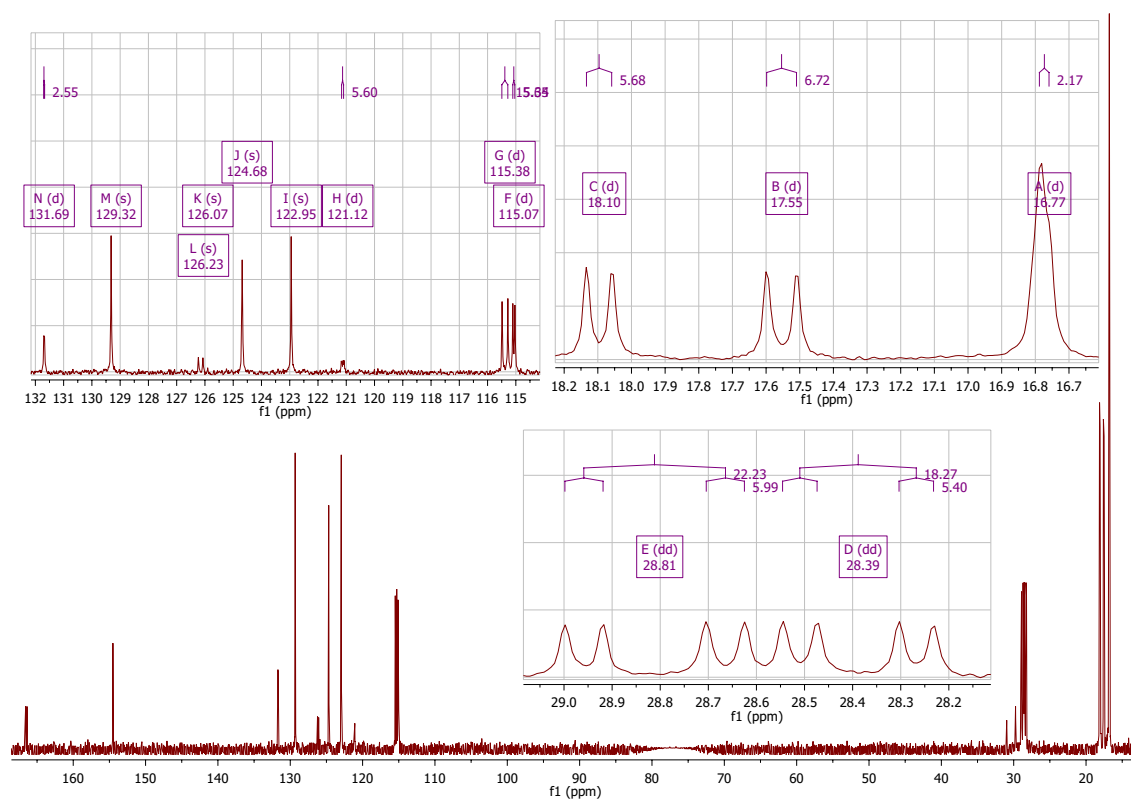


**Figura 4.32.** Espectro COSY de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

Por otra parte, en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 4.33), se observan diez y seis señales: cinco a campo alto que corresponden a los doce carbonos alifáticos, y diez a campo bajo, de los carbonos del esqueleto de naftaleno (tabla 4.9). La primera señal en 16.77 ppm con  $^2J_{\text{P-C}}=2.2$  Hz, integra para los 4C metálicos del fósforo que se halla en el metalacido de seis miembros. Esto indica que tales carbonos son química y magnéticamente equivalentes. Ahora bien, los dobletes en 17.55 ppm con  $^2J_{\text{P-C}}=6.7$  Hz; y 18.10 ppm con  $^2J_{\text{P-C}}=5.7$  Hz, corresponden a los otros cuatro carbonos metálicos, que se encuentran sobre el átomo de fósforo perteneciente al metalacido de cinco miembros, pero en este caso, hay dos pares de C's que no son ni química ni magnéticamente equivalentes. Lo mismo sucede con los carbonos unidos directamente a fósforo: se dividen en dos dobles de dobles; el primero en 28.39 ppm con  $J_{\text{P-C}}=18.3$  y 5.4 Hz, dicha señal pertenece a los C's unidos al fósforo del metalacido de seis miembros; mientras que el segundo dd en 28.81 ppm con  $J_{\text{P-C}}=22.6$  y 6 Hz, pertenece a los C's unidos al fósforo del metalacido de cinco miembros.

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal
16.77	2.2	d	122.95	—	s
17.55	6.7	d	124.68	—	s
18.10	5.7	d	126.07	—	s
28.39	18.3 y 5.4	dd	126.23	—	s
28.81	22.2 y 6	dd	129.32	—	s
115.07	5.7	d	131.69	2.5	d
115.38	15.3	d	154.51	—	s
121.12	5.6	d	166.48	14.9	d

**Tabla 4.14.** Información espectroscópica de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ .



**Figura 4.33.** RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$

Por últimos, se presenta el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PiPr}_2)_2\}]$ , donde se muestran los dobletes esperados en 149.82 y 185.45 ppm con  $^2J_{\text{P-C}}=441.3$  Hz.

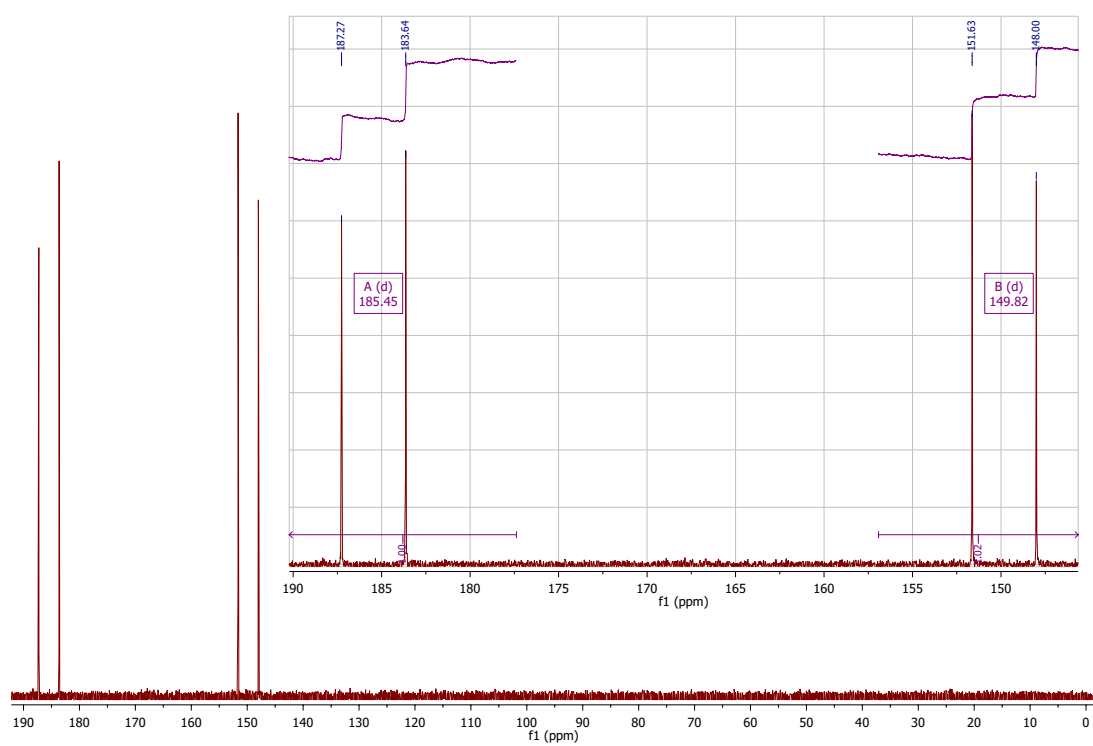


Figura 4.34. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}i\text{Pr}_2)_2\}]$ .

### 4.3.2. Caracterización de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$

El segundo miembro de la terna de paladio, también se obtuvo como un sólido diamagnético de color verde con un p.f.=268-269°C y en un rendimiento del 10.44 % (el más bajo de los seis compuestos obtenidos). Debido a la cantidad tan pequeña de producto obtenido, no se pudo determinar su solubilidad como en los casos anteriores, pero se observó que descomponía luego de dos horas de estar disuelto en diclorometano y cloroformo. El análisis elemental encontrado fue: 51.18 % C y 7.52 % H, que corresponde con la fórmula mínima  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{ClPdO}_2\text{P}_2$ . El análisis elemental teórico es: 52.98 % C y 7.01 % H. Las bandas más representativas encontradas en el espectro de IR fueron las mismas que para su análogo de níquel: en  $3057.54\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de intensidad baja que corresponde a la vibración  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  de un compuesto aromático; en  $2921.09$  y  $2853.75\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas de intensidad media que corresponden a la vibración simétrica y asimétrica de los enlace C-H de los grupos metilo, así mismo, se observan dos señales de intensidad alta en  $513.18$  y  $713\text{ cm}^{-1}$  típicas del esqueleto de naftaleno. El espectro de masas (figura 4.35) muestra una señal en 590 con intensidad del 38 % que concuerda muy bien con el P.M.=589.42  $\text{g mol}^{-1}$  del compuesto  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{-Bu}_2)_2\}]$ . Es interesante notar que este es el único espectro en el que aparecen picos cuyos valores rebasan el P.M. del producto.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de esta pinza (figura 4.36), se observan las mismas señales que para su análogo de níquel, pero ligeramente desplazadas hacia campo bajo (tabla 4.10). Es importante mencionar que el doble de dobles situado en 1.43 ppm, indica la equivalencia química y magnética de todos los protones alifáticos. En lo que concierne a la RMN  $^{13}\text{C}$ , no fue posible obtener un buen espectro, debido a la cantidad tan pequeña de muestra de la que se disponía, además el experimento DEPT 135 mostró señales negativas que delataron la presencia de grupos metileno que sólo pueden corresponder a una impureza. No obstante, algunos picos pudieron ser reconocidos (tabla 4.11). A pesar de este inconveniente, no cabe duda de que el compuesto en turno era la pinza esperada. La prueba de ello es la RMN de  $^{31}\text{P}$  (figura 4.37) que muestra los dobletes correspondientes en 151.68 y 186.60 ppm con  $^2J_{\text{P-P}}=421.3\text{ Hz}$ .

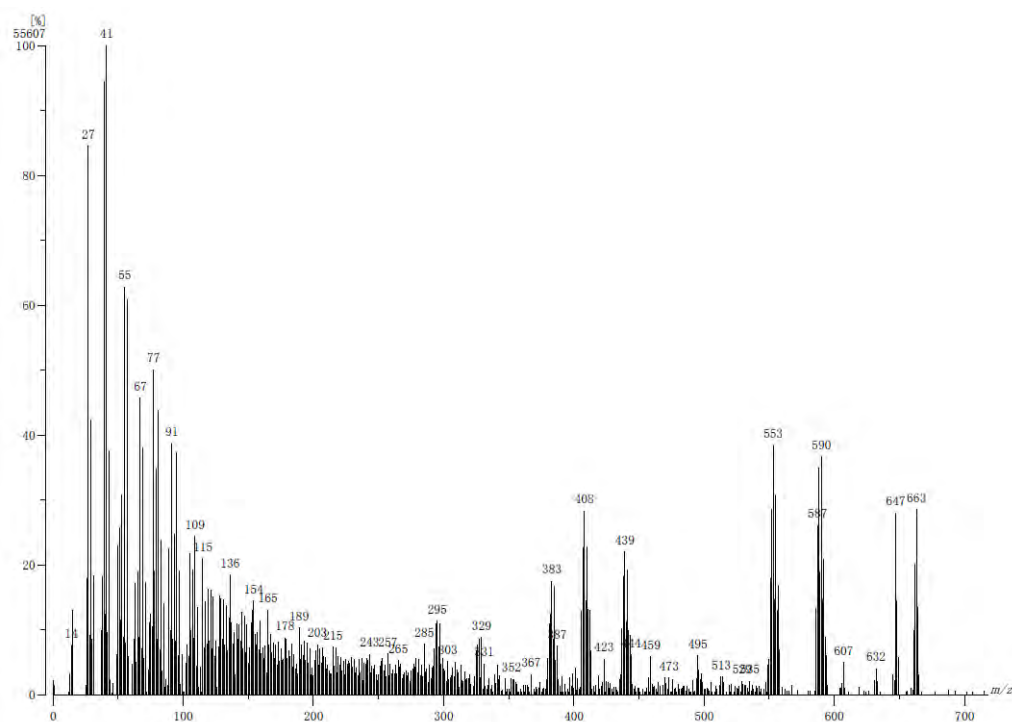


Figura 4.35. Espectrometría de Masas del compuesto  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

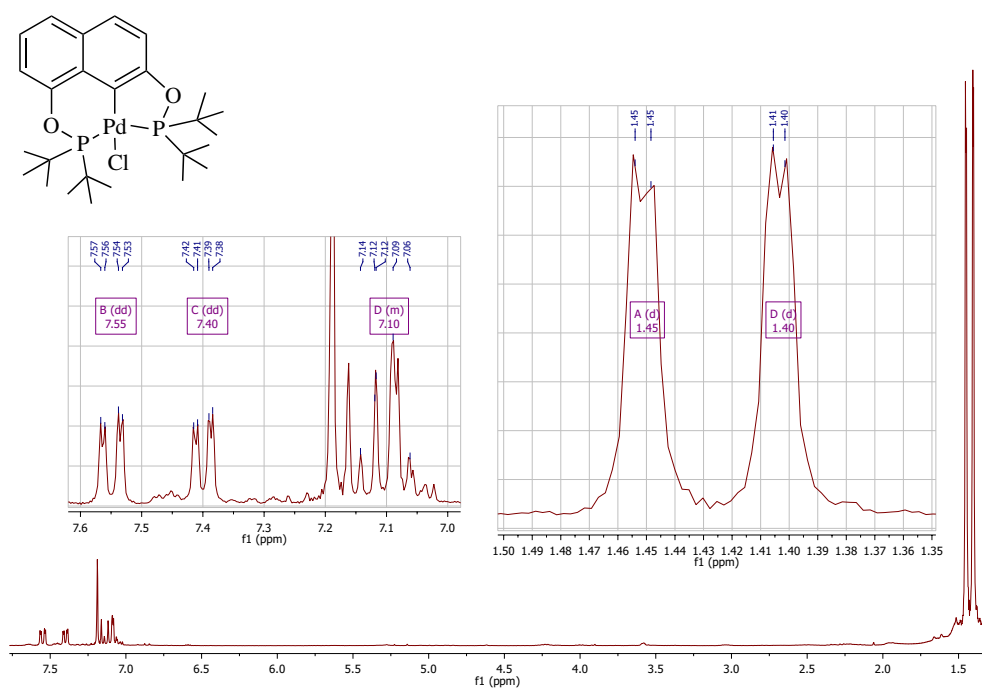


Figura 4.36. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	Integración
7.55	8.7, 2	dd	1
7.4	7.5, 1.9	dd	1
7.17-7.02	—	m	3
1.45	1.7	d	18
1.40	1.7	d	18

**Tabla 4.15.** Información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal
27.04	5.6	d	123.28	—	s
27.44	5.6	d	128.05	—	s
113.56	—	s	130.51	—	s
113.63	—	s	159.39	—	s
114.25	—	s	169.84	—	s
121.75	—	s	—	—	—

**Tabla 4.16.** Información espectroscópica de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .

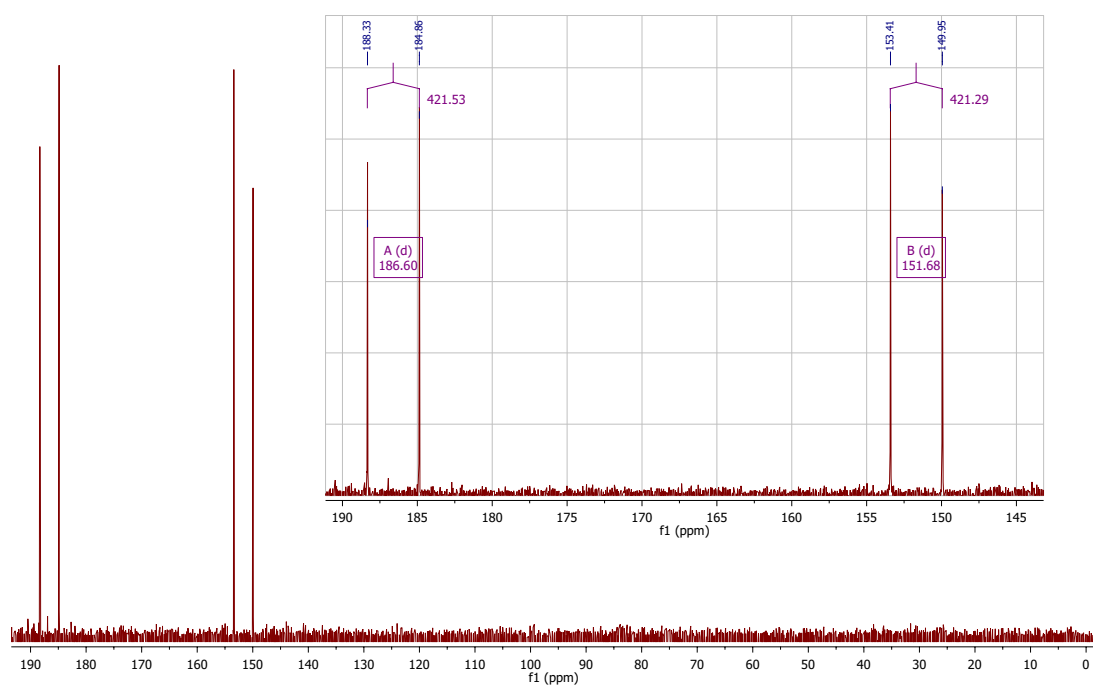


Figura 4.37. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3, 121.6 \text{ MHz})$  de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-P}t\text{Bu}_2)_2\}]$ .



### 4.3.3. Caracterización de $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$

El último compuesto de esta terna fue obtenido como un sólido diamagnético de color verde claro, con un p.f.= 233-234°C y un rendimiento de 49.17%. Es muy soluble en diclorometano, cloroformo, benceno y dimetilformamida; es parcialmente soluble en éter y acetona, y completamente insoluble en agua, metanol, etanol, propanol e isopropanol. El análisis elemental obtenido fue: 61.25 % C y 4.14 % H, que concuerda con el análisis teórico: 61.01 % C y 3.76 % H. El resultado anterior concuerda con la fórmula mínima  $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClPdO}_2\text{P}_2$ . Las bandas más representativas halladas en el espectro de IR, fueron las siguientes: en 3058.36  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda de baja intensidad característica de la vibración  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$  de un compuesto aromático; de 1890 a 1950  $\text{cm}^{-1}$  se observan los sobretonos típicos de la monosustitución de un anillo de benceno; por último en 479.96 y 712.26  $\text{cm}^{-1}$  hay dos picos de intensidad alta, que corresponden al esqueleto de naftaleno. El espectro de masas (figura 4.38) muestra un pico en 670 con una intensidad menor a 5%, que corresponde con el P.M.= 669.38  $\text{g mol}^{-1}$  de la pinza  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

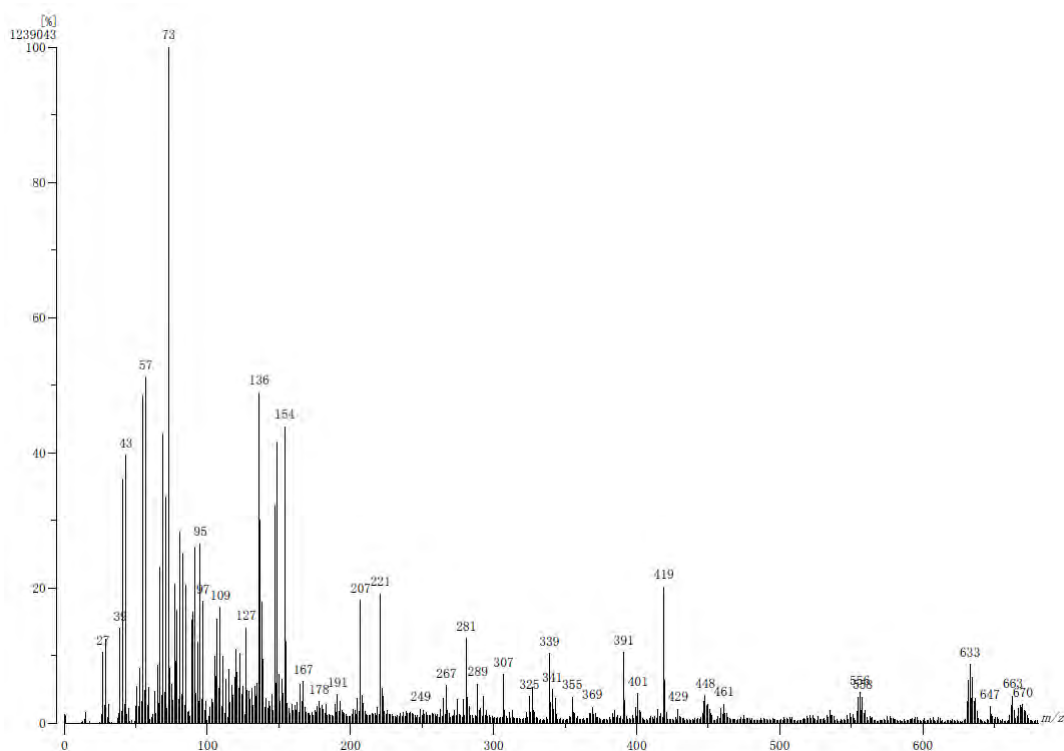
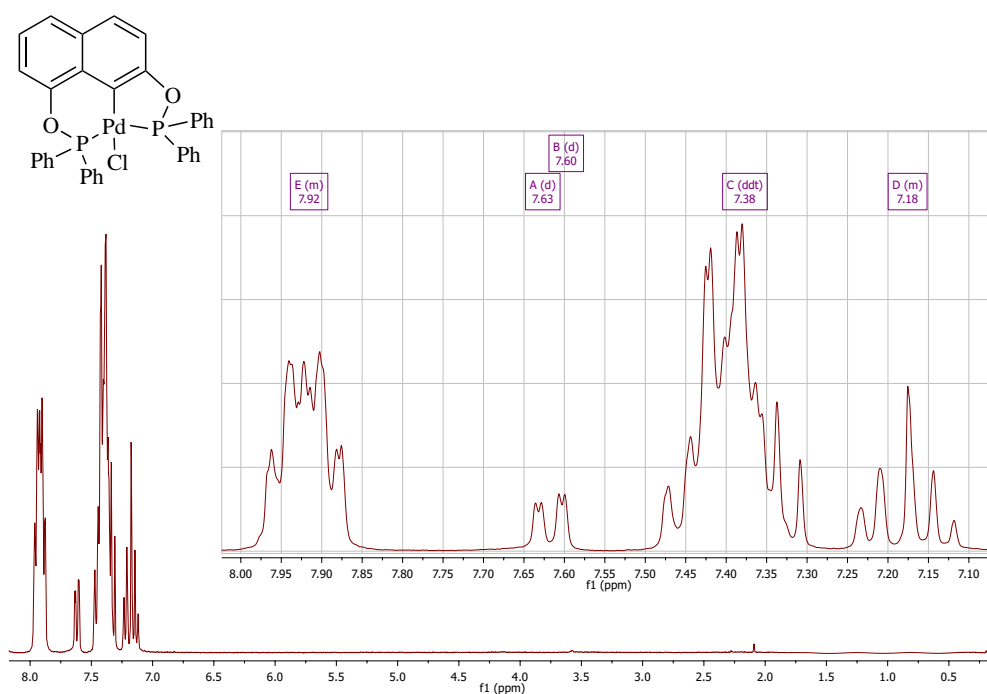


Figura 4.38. Espectrometría de Masas del compuesto  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	Integración
7.92	—	m	10
7.64	2.3	d	1
7.61	2.3	d	1
7.50-7.29	—	m	10
7.18	—	m	3

**Tabla 4.17.** Información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .



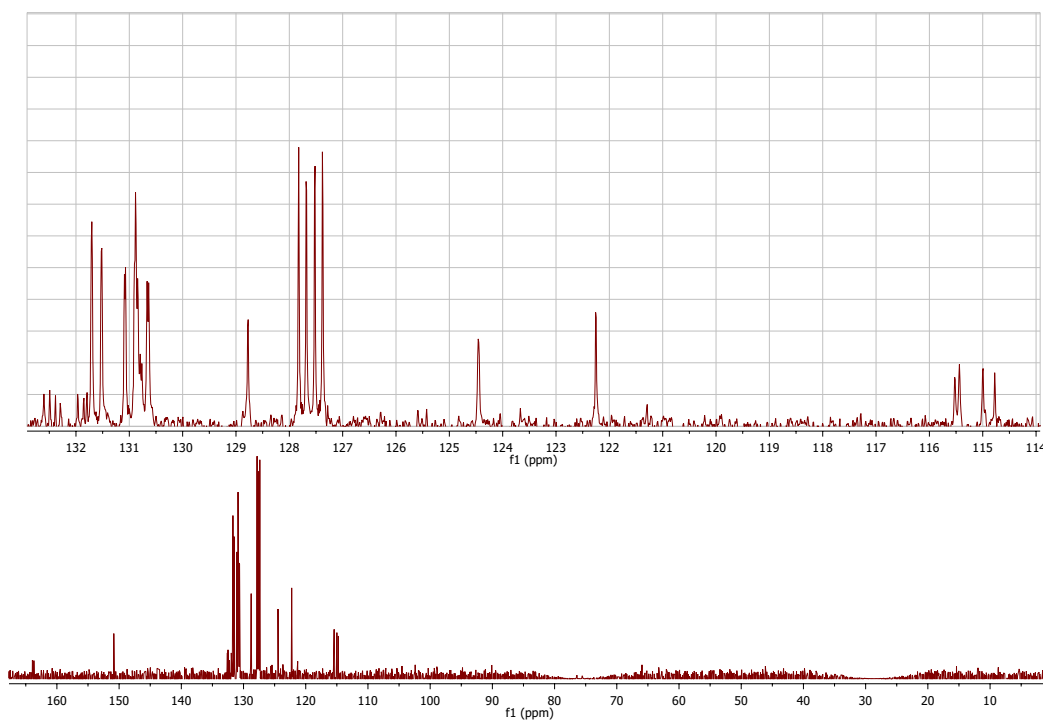
**Figura 4.39.** RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , se observaron las mismas señales que en el compuesto análogo de níquel. La aparición de dos multipletes en 7.92 y 7.50-7.29 ppm, se debe a los protones de los sustituyentes fenilo. Cada grupo de diez protones pertenece a un átomo de fósforo diferente, el que se halla desplazado a campo más bajo pertenece al átomo de P que forma parte del metalaciclo de cinco miembros. Llama la atención que dichas señales estén significativamente más separadas en comparación con las de aquellos sustituyentes que poseen protones alifáticos. Esto indica que hay una menor equivalencia química entre grupos de H's aromáticos, que entre grupos de

H's alifáticos. En lo que se refiere a la RMN  $^{13}\text{C}$  se encontraron diez y seis señales, todas a campo bajo y correspondientes a carbonos de carácter aromático. De éstas, seis pertenecen a carbonos de los sustituyentes fenilo, y las demás al esqueleto de naftaleno.

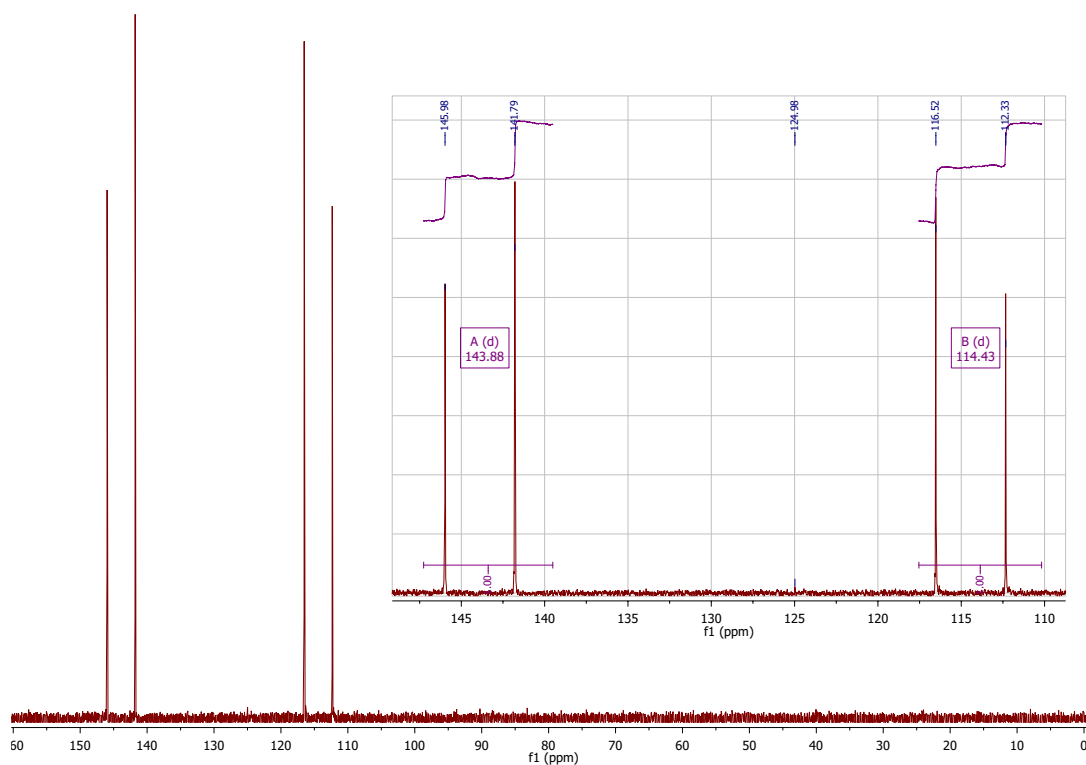
$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal	$\delta$ ppm	$J$ Hz	Tipo de señal
114.77	—	s	130.65	2.4	d
115	—	s	130.88	—	s
115.98	6.3	d	131.52	—	s
122.25	—	s	131.71	—	s
124.45	—	s	132.34	7	d
127.45	11	d	132.54	8.5	d
127.75	10.9	d	150.85	—	s
128.78	—	s	163.94	—	s

**Tabla 4.18.** Información espectroscópica de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .



**Figura 4.40.** RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.5 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

En el espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes en 114.43 y 143.88 ppm con  $^2J_{\text{P-P}}=509.6$  Hz.



**Figura 4.41.** RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz) de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,7-(O-PPh}_2)_2\}]$ .

#### 4.3.4. Análisis Comparativo de la Tríada POCOP-Pd(II)

Esta terna se analizará de forma similar a como se realizó con los compuestos POCOP-Ni(II). En la tabla 4.19 se muestran los puntos de fusión y rendimientos obtenidos para los complejos POCOP-Pd(II). A partir de los valores de rendimiento no podemos establecer la misma tendencia que para la terna de níquel, puesto que  $i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$  y  $\text{PhPOCOP-Pd(II)}$  fueron obtenidos en proporciones muy parecidas. No obstante, la pinza  $t\text{BuPOCOP-Pd(II)}$ , al igual que su análogo de Ni(II), se obtuvo en rendimientos muy bajos. En cuanto a los valores de puntos de fusión, llama la atención que se obtenga la misma tendencia que para la tríada de Ni(II):  $t\text{BuPOCOP-Pd(II)} > \text{PhPOCOP-Pd(II)} > i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$ .

Compuesto	p.f. (°C)	Rendimiento (%)
<i>i</i> PrPOCOP-Pd(II)	127-128	50.32
<i>t</i> BuPOCOP-Pd(II)	268-269	10.32
<sup>Ph</sup> POCOP-Pd(II)	233-234	49.17

**Tabla 4.19.** Rendimientos y puntos de fusión de la terna POCOP-Pd(II).

La información espectroscópica de RMN <sup>1</sup>H muestra un desplazamiento a campo bajo de las señales H6 y H2, de acuerdo al siguiente orden: <sup>Ph</sup>POCOP-Ni(II) > *i*PrPOCOP-Ni(II) > *t*BuPOCOP-Ni(II). Esto se puede explicar por el efecto inductivo de los sustituyentes (véase sección 4.2.4). Una particularidad en los valores de  $\delta$ , es que están aún más desplazados que los de la terna POCOP-Ni(II); hecho que puede ser explicado por la mayor electronegatividad de Pd (2.20) en comparación con la de Ni (1.91), que provoca un efecto adicional de desprotección en los protones H6 y H2.

Compuesto	RMN <sup>1</sup> H ( $\delta$ ppm)
<i>i</i> PrPOCOP-Ni(II)	H6=7.63; H2=7.49
<i>t</i> BuPOCOP-Ni(II)	H6=7.55; H2=7.40
<sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II)	H6=7.64; H2=7.61

**Tabla 4.20.** Desplazamiento químico de H2 y H6 de la terna POCOP-Pd(II).

En RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se advierte una mayor separación entre las señales de los átomos de P no equivalentes en las tres pinzas ( $\Delta\delta P_{\text{comp.}} = \delta P_{1\text{comp.}} - \delta P_{2\text{comp.}}$ ) respecto a los valores hallados para la terna POCOP-Ni(II). Lo cual significa que estos átomos de P son menos equivalentes de lo que eran en el ligante libre, y todavía menos equivalentes que en los complejos de níquel.

Ligante libre	$\Delta\delta P_{\text{lig.}}$ (ppm)	Compuesto	$\Delta\delta P_{\text{comp.}}$ (ppm)
<i>i</i> PrPOCOP	2.65	<i>i</i> PrPOCOP-Pd(II)	35.63
<i>t</i> BuPOCOP	0.04	<i>t</i> BuPOCOP-Pd(II)	34.92
<sup>Ph</sup> POCOP	0.4	<sup>Ph</sup> POCOP-Pd(II)	29.45

**Tabla 4.21.**  $\Delta\delta P$  en el ligante libre así como en el complejo.

Nuevamente se observa que en todos los complejos de esta terna,  $\Delta\delta\text{P1}$  ( $\delta$  P1 del complejo -  $\delta$  P1 del ligante libre), es considerablemente mayor que  $\Delta\delta\text{P2}$  ( $\delta$  P2 del complejo -  $\delta$  P2 del ligante libre)(tabla 4.23). Pero además hay otro aspecto bastante sugestivo:  $\Delta\delta\text{P1}$  de Pd(II) >  $\Delta\delta\text{P1}$  de Ni(II), fenómeno que era de esperarse debido a la mayor electronegatividad de paladio; no obstante,  $\Delta\delta\text{P2}$  de Ni(II) >  $\Delta\delta\text{P2}$  de Pd(II) ¿porqué, si de acuerdo al alto valor de X de Pd(II), se esperaría la tendencia inversa? Una posible explicación es que la capacidad aceptora  $\pi$  de P2, quien forma parte del metalacilo de seis miembros, se vuelva más efectiva frente a un átomo con mayor densidad electrónica como paladio.

Sustituyente	$\Delta\delta\text{P1}$ (ppm)	$\Delta\delta\text{P2}$ (ppm)
<i>i</i> Pr	35.34	2.36
<i>t</i> Bu	39.946	5.06
Ph	32.54	3.49

**Tabla 4.22.**  $\Delta\delta\text{P1}$  y  $\Delta\delta\text{P2}$  de los complejos POCOP-Pd(II)

Terminaremos este apartado señalando otra tendencia común entre ambas ternas, esto es, la relación del valor de  ${}^2J_{\text{P-P}}$  respecto de los grupos sustituyentes; dicha relación queda establecida de la siguiente manera:  ${}^{\text{Ph}}\text{POCOP-Pd(II)} > {}^{\text{iPr}}\text{POCOP-Pd(II)} > {}^{\text{tBu}}\text{POCOP-Pd(II)}$ . Esta evidencia parece reforzar la aseveración de que el grupo electroatractor fenilo provoca un dramático incremento en el valor de  ${}^2J_{\text{P-P}}$ ; sin embargo también debe tomarse en cuenta el cambio del metal, puesto que hay un incremento de 100 Hz, en los valores de las constantes de acoplamiento al pasar de Ni(II) a Pd(II).

Compuesto	$\delta$ P1 (ppm)	$\delta$ P2 (ppm)	$\Delta\text{P}$ (ppm)	${}^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>i</i> PrPOCOP-Pd(II)	185.45	149.82	35.63	441.3
<i>t</i> BuPOCOP-Pd(II)	186.60	151.68	34.92	421.3
<sup>Ph</sup> POCOP-Pd(II)	143.88	114.43	29.45	509.6

**Tabla 4.23.** Información espectroscópico de RMN  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos POCOP-Pd(II)

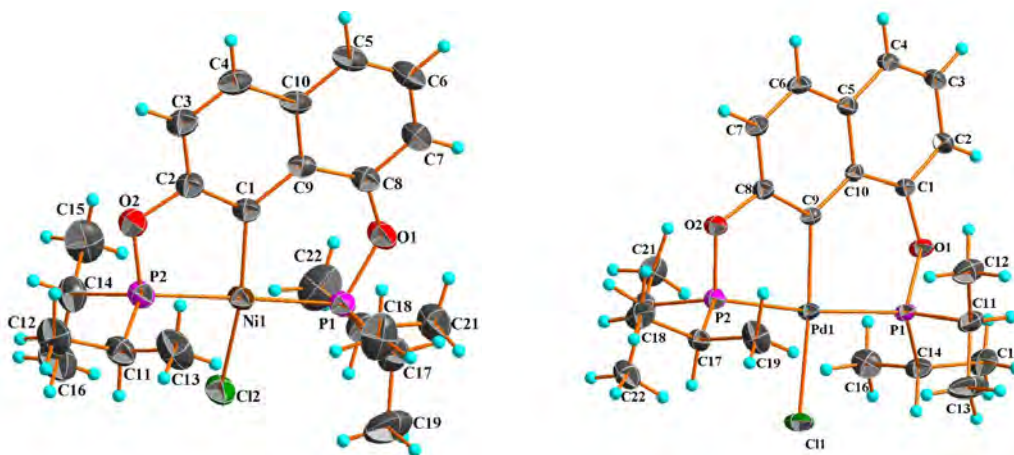
## 4.4. Estudio Cristalográfico

En esta sección se analizarán las estructuras cristalinas de los compuestos  $i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$ ,  $\text{PhPOCOP-Ni(II)}$ ,  $i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$  y  $\text{PhPOCOP-Pd(II)}$ . De acuerdo al orden en que se han analizado los compuestos, se comenzará con las pinzas  $i\text{PrPOCOP-M(II)}$  (M= Ni y Pd).

	$i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$	$i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$
Fórmula	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{Ni}$	$\text{C}_{88}\text{H}_{130.5}\text{Cl}_4\text{O}_8\text{P}_8\text{Pd}_4$
P.M. ( $\text{g mol}^{-1}$ )	485.58	2131.58
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	C2/c	P-1
<b>Datos de celda</b>		
a (Å)	34.753(5)	10.9837(6)
b (Å)	7.8683(11)	12.0244(7)
c (Å)	19.627(3)	37.302(2)
$\alpha$ (°)	90	88.564(2)
$\beta$ (°)	114.194(7)	88.711(2)
$\gamma$ (°)	90	88.400(2)
V(Å <sup>3</sup> )	4895.5(13)	4921.9(5)
Z	8	2
$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.318	1.438
Mu( $\text{mm}^{-1}$ )	1.047	1.007
<b>Datos de colección</b>		
Temperatura (K)	298	150
Radiación Å	0.71073	0.71073
$\Theta$ Min-Max (°)	2.3, 28.8	2.2, 28.8
<b>Refinamiento</b>		
Nref, Npar	6363, 271	24401, 1099
R, wR2, S	0.0394, 0.1093, 1.02	0.0428, 0.0915, 1.08
Dens. [ $\text{e Å}^{-3}$ ]	-0.45, 0.78	-1.00, 1.44

**Tabla 4.24.** Información cristalográfica de los compuestos tipo pinza  $i\text{PrPOCOP-M(II)}$  (M= Ni y Pd)

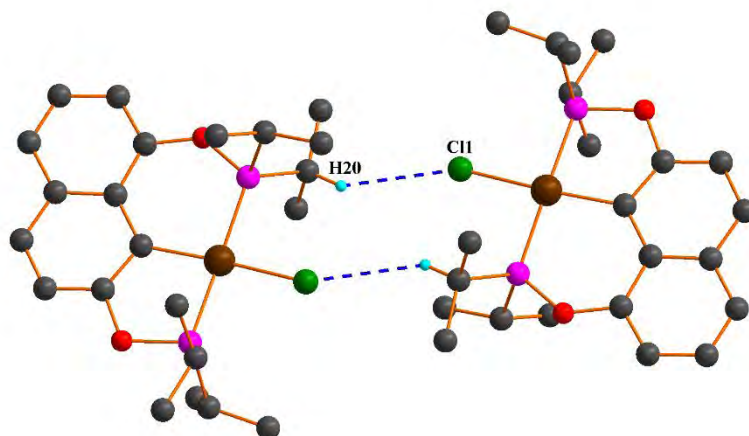
El compuesto tipo pinza  $i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$  cristalizó en un sistema triclínico (P-1) con cuatro moléculas del complejo en la unidad asimétrica, por otro lado, su análogo de níquel cristalizó en un sistema monoclinico (C2/c) con una molécula en la unidad asimétrica y ocho en la celda unitaria. En ambos casos, como era de esperarse, el centro metálico se halla tetracoordinado; el ligante POCOP ocupa tres posiciones, con el ión cloruro en el cuarto sitio de coordinación. La geometría alrededor del átomo central es cuadrada y se halla ligeramente distorsionada. Las estructuras cristalinas revelan, inequívocamente, la formación de dos metalaciclos de cinco y seis miembros, con sendos ángulos de  $82.54(8)^\circ$  y  $91.12(8)^\circ$  en el caso de  $i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$ ; y  $84.91(8)^\circ$ ,  $95.09(7)^\circ$ , en el caso de  $i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$ . El hecho de que dichos ángulos sean mayores en el caso de Ni(II) se puede explicar por el menor tamaño de éste en comparación con Pd(II). Como era de esperarse, las distancias de enlace M-Cl, M-C<sub>ipso</sub> y M-P, son más largas en el complejo de Pd(II) en comparación con el de Ni(II)(tabla 4.25).



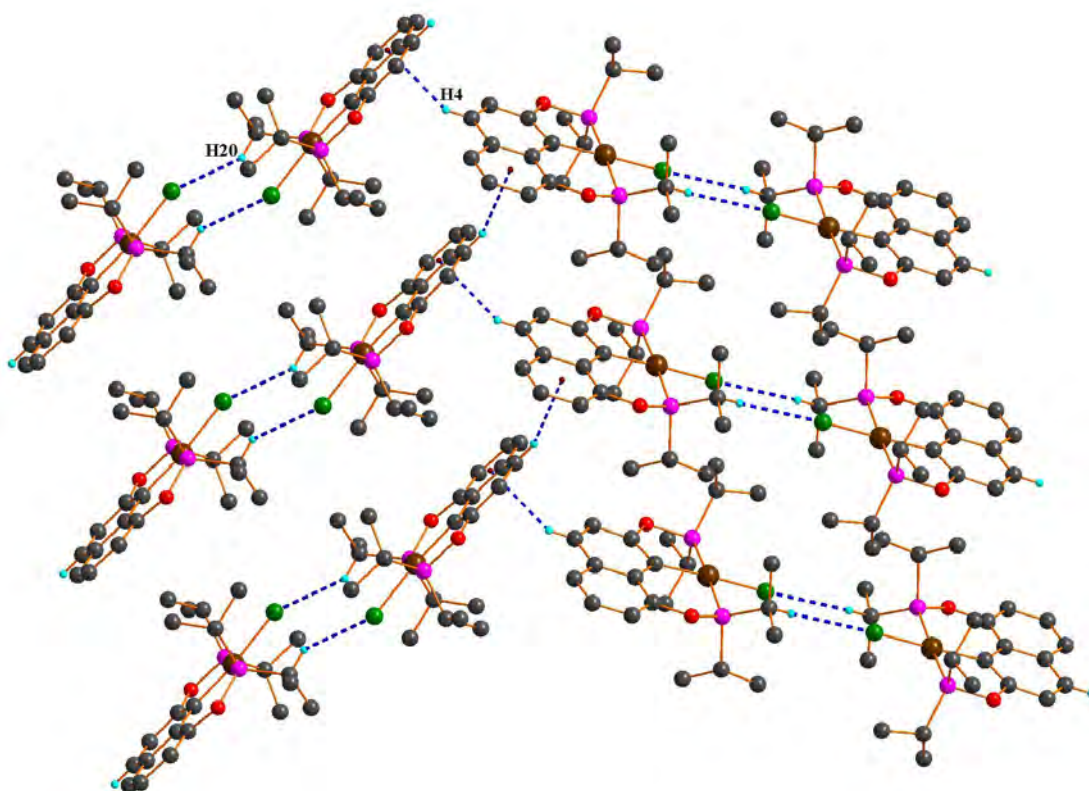
**Figura 4.42.** Estructura molecular de los compuestos  $i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$  y  $i\text{PrPOCOP-Pd(II)}$ . Las elipsoides son mostradas al 30 % de probabilidad.

La estabilidad de la red cristalina está dada, principalmente, por la presencia de interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  y C-H $\cdots$ Cl. Por ejemplo la interacción C4-H4 $\cdots$ C11 [2.9 Å] en el complejo  $i\text{PrPOCOP-Ni(II)}$  genera un arreglo dimérico (figura 4.43). Asimismo estos dímeros se asocian entre sí formando arreglos bidimensionales a través de la interacción C20-H20 $\cdots$ C<sub>g</sub>(C5-C10)[2.81 y 3.651(3)Å, 152°](figura 4.44).





**Figura 4.43.** Arreglo generado por la interacción C4-H4 $\cdots$ Cl en el compuesto *i*PrPOCOP-Ni(II).



**Figura 4.44.** Representación del arreglo laminar formado por las interacciones C4-H4 $\cdots$ Cl y C20-H20 $\cdots$ C<sub>g</sub>(C5-C10) en el compuesto *i*PrPOCOP-Ni(II).

<i>i</i> PrPOCOP-Ni(II)			
Enlace	Distancia de enlace (Å)	Ángulo de enlace	[°]
Ni-Cl	2.216	C1NiP1	95.09
Ni-C1	1.932	C1NiP2	84.91
Ni-P1	2.1342		
Ni-P2	2.1417		
<i>i</i> PrPOCOP-Pd(II)			
Pd-Cl	2.3650	C9PdP1	91.12
Pd-C9	2.039	C9PdP2	82.54
Pd-P1	2.2498		
Pd-P2	2.2607		

**Tabla 4.25.** Distancias y ángulos de enlace relevantes de los compuestos tipo pinza *i*PrPOCOP-M(II) (M= Ni y Pd)

El hecho de que estas pinzas formen dímeros es importante, porque se ha observado que tales arreglos disminuyen la actividad catalítica de los complejos. De hecho, la evaluación de los catalizadores demuestran que tanto en el caso de *i*PrPOCOP-M(II) como de *t*BuPOCOP-M(II) (M= Ni y Pd), la actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura es muy baja. Evidentemente en el caso de los complejos con sustituyentes *t*Bu, sólo estaría especulando porque no se obtuvieron las estructuras cristalinas; sin embargo, por su similitud estructural se esperaría que formarían los mismos arreglos.

Por otro lado, los compuestos <sup>Ph</sup>POCOP-Ni(II) y <sup>Ph</sup>POCOP-Pd(II) cristalizaron en un sistema monoclinico P21/c (tabla 4.26) con una molécula del complejo en la unidad asimétrica. Ambos centros metálicos presentan una geometría cuadrada, ligeramente distorsionada. Al igual que en caso anterior, los sitios de coordinación están ocupados por el ligante tridentado POCOP y un ión cloruro (figura 4.45). La pinza <sup>Ph</sup>POCOP-Pd(II) cristalizó desordenada en dos posiciones, con proporciones 0.712(6)/0.288(6). Los ángulos de mordida de los anillos quelato de cinco y seis miembros, son 84.72(6)° y 92.25(7)° para <sup>Ph</sup>POCOP-Ni(II); y 83.5(4)°, 91.0(4)° para <sup>Ph</sup>POCOP-Pd(II). El análisis cristalino del compuesto de paladio, revela la presencia de interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  y C-H $\cdots$ Cl que estabilizan la red cristalina. Se identifica la relación de C4-H4 $\cdots$ Cl [2.77 y 3.689(16)Å, 168°] que hace posible la formación de arreglos lineales a lo largo del eje *b* como se muestra en la figura 4.46; la disposición

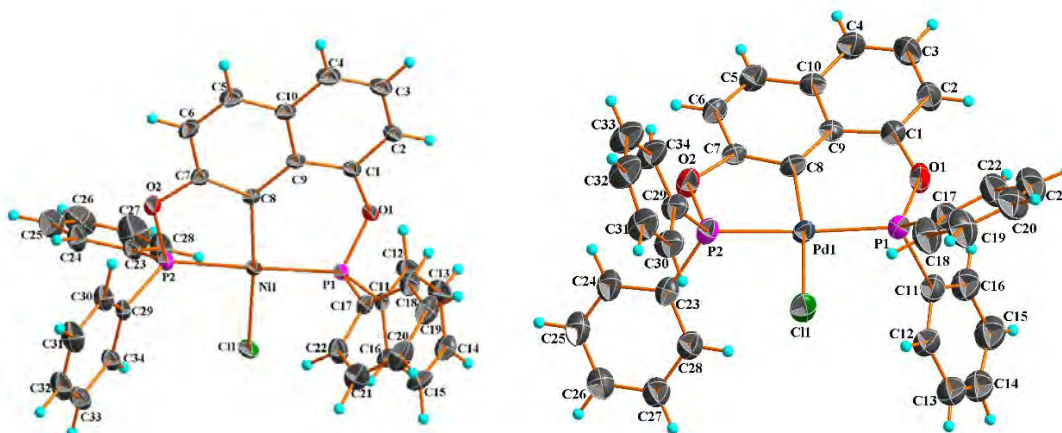
anterior se complementa por la presencia de la interacción C2-H2.....C<sub>g</sub>(C11-C16) [2.92 y 3.61(2) Å, 131°]. También se identifica la conexión de C25-H25.....C<sub>g</sub>(C11-C16) [2.92 y 3.75(2) Å, 150°], la cual une los arreglos lineales en uno laminar paralelo al plano *bc*.

	<b><sup>Ph</sup>POCOP-Ni(II)</b>	<b><sup>Ph</sup>POCOP-Pd(II)</b>
Fórmula	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ni	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd
P.M. (g mol <sup>-1</sup> )	621.64	669.33
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P21/c	P21/c
<b>Datos de celda</b>		
a (Å)	10.073(2)	17.0344(7)
b (Å)	14.760(3)	11.1605(4)
c (Å)	19.728(4)	16.8609(7)
α (°)	90	90
β (°)	90.727(4)	112.853(2)
γ (°)	90	90
V(Å <sup>3</sup> )	2932.9(10)	2953.9(2)
Z	4	4
ρ (g cm <sup>-3</sup> )	1.408	1.505
Mu(mm <sup>-1</sup> )	0.892	0.857
<b>Datos de colección</b>		
Temperatura (K)	123	298
Radiación Å	0.71073	0.71073
Θ Min-Max (°)	2.3, 27.5	1.3, 27.1
<b>Refinamiento</b>		
Nref, Npar	6710, 361	27172, 723
R, wR2, S	0.0386, 0.0905, 1.02	0.0921, 0.2181, 1.08
Dens. [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.32, 0.35	-0.90, 1.38

**Tabla 4.26.** Información cristalográfica de los compuestos tipo pinza <sup>Ph</sup>POCOP-M(II) (M= Ni y Pd)

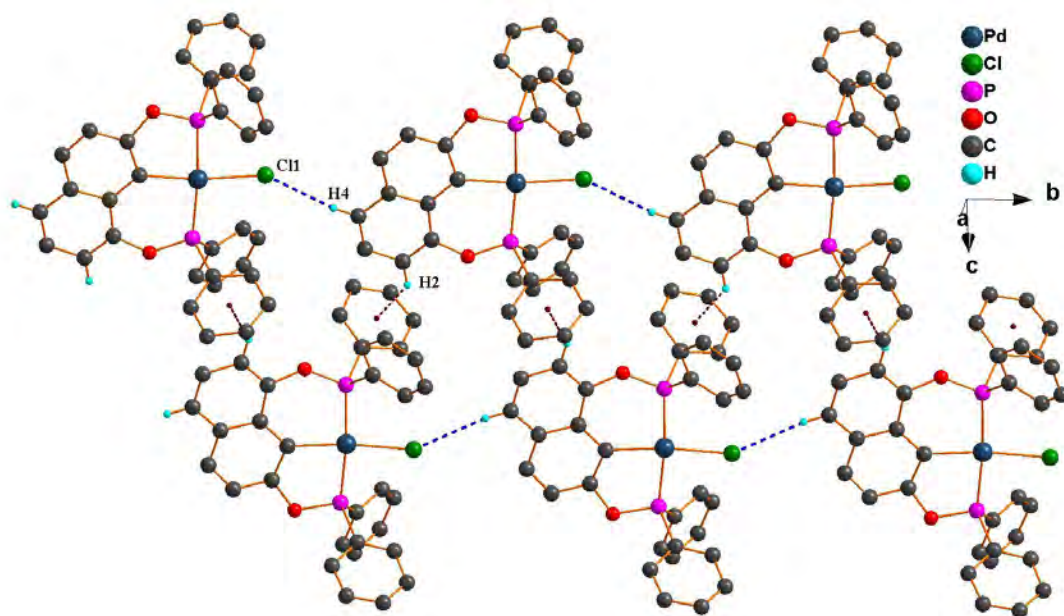
PhPOCOP-Ni(II)			
Enlace	Distancia de enlace (Å)	Ángulo de enlace	[°]
Ni-Cl	2.1918	C8NiP1	92.25
Ni-C8	1.941	C8NiP2	84.72
Ni-P1	2.1403		
Ni-P2	2.1433		
PhPOCOP-Pd(II)			
Enlace	Distancia de enlace (Å)	Ángulo de enlace	[°]
Pd-Cl	2.371	C8PdP1	91.04
Pd-C8	2.061	C8PdP2	83.54
Pd-P1	2.244		
Pd-P2	2.256		

**Tabla 4.27.** Distancias y ángulos de enlace relevantes de los compuestos tipo pinza PhPOCOP-M(II) (M= Ni y Pd).



**Figura 4.45.** Estructura molecular de los compuestos PhPOCOP-Ni(II) y PhPOCOP-Pd(II). Las elipsoides son mostradas al 30% de probabilidad.

En la tabla 4.27 pueden observarse que las distancia de enlace son mayores para el complejo de paladio, lo cual era de esperarse debido al mayor tamaño de este átomo en relación con el de níquel. En cuanto a los valores del ángulo de mordida se observa la tendencia opuesta, es decir, éstos son mayores en el caso de níquel; la explicación de ello es, nuevamente, la relación de tamaño entre ambos átomos.

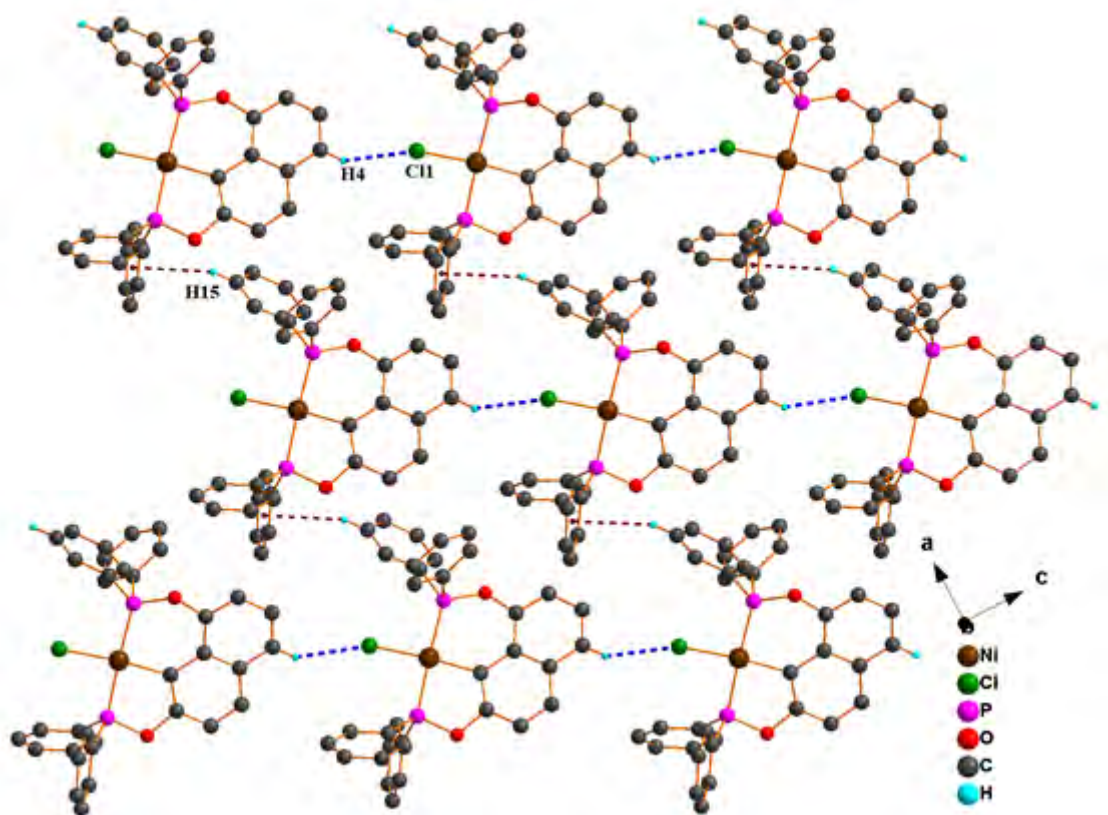


**Figura 4.46.** Representación del arreglo laminar formado por las interacciones C4-H4 Cl y C2-H2 $\cdots$ C<sub>g</sub>(C11-C16) en el compuesto  $\text{PhPOCOP-Pd(II)}$ .

El compuesto  $\text{PhPOCOP-Ni(II)}$  se halla estabilizado por las mismas interacciones que su análogo de paladio (figuras 4.47 y 4.48).



**Figura 4.47.** Arreglo generado por la interacción C4-H4 $\cdots$ Cl en el compuesto  $\text{PhPOCOP-Ni(II)}$ .



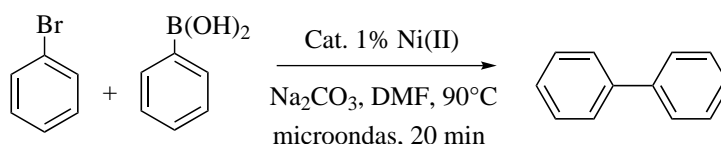
**Figura 4.48.** Representación del arreglo laminar formado por las interacciones C4-H4 Cl y C15-H15...C<sub>g</sub>(C23-C28) en el compuesto PhPOCOP-Ni(II).

## 4.5. Evaluación Catalítica

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas catalíticas de las ternas POCOP-Ni(II) y POCOP-Pd(II), en la reacción de acoplamiento cruzado C-C Suzuki-Miyaura.

### 4.5.1. Pruebas Catalíticas: Terna POCOP-Ni(II)

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los complejos POCOP-Ni(II), en el proceso de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura (figura 4.49). Las condiciones de reacción utilizadas fueron tomadas del trabajo de Negrete-Estudiente *ibid.*, que constituye el antecedente inmediato de esta investigación.



**Figura 4.49.** Reacción de acoplamiento cruzado Suzuki Miyaura catalizada por Ni(II).

Una variante de este método fue el uso de microondas, lo cual constituyó una ventaja ante el uso de calentamiento térmico, porque se obtuvieron mejores rendimientos, en tiempos mucho más cortos de reacción (12h *vs* 20 min.). En general el porcentaje de conversión a bifenilo fue baja; de los tres complejos, la pinza <sup>Ph</sup>POCOP-Ni(II) fue la más efectiva con un 19.3% de conversión catalítica.

Compuesto	Conv. %; RT/12h	Conv. %; MO/20 min.
<sup>i</sup> PrPOCOP-Ni(II)	1.3	3
<sup>t</sup> BuPOCOP-Ni(II)	3.2	9
<sup>Ph</sup> POCOP-Ni(II)	5	19.3

**Tabla 4.28.** Evaluación catalítica de la terna POCOP-Ni(II) en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. **RT** (Reacción Térmica); **MO** (Microondas).

### 4.5.2. Pruebas Catalíticas: Terna POCOP-Pd(II)

La terna POCOP-Pd(II) dio mejores resultados que en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura; en primer lugar, se probaron los tres complejos utilizando las mismas condiciones de reacción descritas en el apartado anterior; nuevamente la pinza <sup>Ph</sup>POCOP-Pd(II) resultó ser el mejor catalizador (tabla 4.29).

Compuesto	Conv. %; RT/12h	Conv. %; MO/20 min.
<sup>iPr</sup> POCOP-Pd(II)	15.7	26.7
<sup>tBu</sup> POCOP-Pd(II)	13.2	24.3
<sup>Ph</sup> POCOP-Pd(II)	40.2	69.7

**Tabla 4.29.** Evaluación catalítica de la terna POCOP-Pd(II) en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. **RT** (Reacción Térmica); **MO** (Microondas).

En aras de mejorar los porcentajes de conversión, se realizó un *screening* de bases, y se encontró que al utilizar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  el rendimiento se elevaba a 73.4% (tabla 4.26). Adicionalmente se modificó la carga de catalizador, para observar cómo se modificaba el porcentaje de conversión del producto (bifenilo). Los resultados indican que al utilizar 0.01% de catalizador, el rendimiento cae al 46.29%; y cuando se usa 0.001%, la conversión de bifenilo ya es mucho menor (12.30%). También se puede advertir que al pasar de 1 al 0.01% de carga de catalizador, la obtención de bifenilo no disminuye en gran medida.

Base	Conv. %; MO/20 min.
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	73.4
$\text{K}_2\text{CO}_3$	52.3
$\text{RbCO}_3$	48.2
$\text{CaCO}_3$	55.3
$\text{SrCO}_3$	66.7

**Tabla 4.30.** Bases utilizadas en la reacción Suzuki-Miyaura catalizada por Pd(II); MO=Microondas.



% Cat.	% Conv.
1	73.40
0.1	68.76
0.01	46.29
0.001	12.30

**Tabla 4.31.** Variación de la carga de catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por Pd(II).

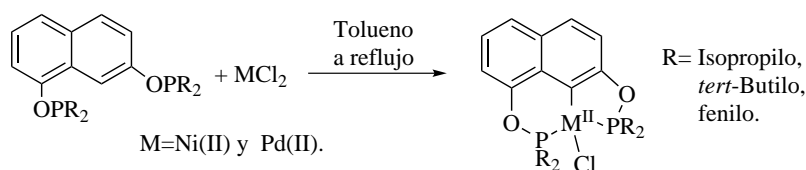
Es importante señalar que tanto en el caso de la terna de Pd(II) como de Ni(II), se observó la misma tendencia en actividad catalítica, siendo la pinza con los sustituyentes fenilo, la que desempeño la mejor conversión. Esto es coherente con el mecanismo de reacción propuesto para este ciclo catalítico, pues se ha comprobado que la reacción de acoplamiento cruzado C-C, se ve favorecida cuando el átomo de P tiene sustituyentes que generan un valor alto del ángulo de Tolman; también se ha observado que los grupos electroattractores favorecen el proceso de eliminación reductora, paso que es de capital importancia en el ciclo catalítico para la obtención del bifenilo. Por último, debe mencionarse que estas pruebas representan un primera aproximación a la actividad catalítica de los compuestos tipo pinza aquí descritos.

## 4.6. Análisis de Reactividad

Es este apartado reflexionaré en torno a una pregunta que es fundamental para todo químico que desee comprender a fondo su sistema de estudio, y que sin ella, la experimentación se vuelve más un protocolo a seguir, que un procedimiento racionalmente estructurado. La pregunta en cuestión es: ¿por qué la reacción sucede? Nada hemos dicho al respecto, porque hasta ahora sólo se han discutido las razones que —a través de la evidencia espectroscópica— justifican que hayamos obtenido el producto que sostengo haber sintetizado. Es decir, se han mostrado las características estructurales de los compuestos POCOP con Ni(II) y Pd(II), pero no se ha dicho nada respecto al por qué es posible obtener dichos compuestos. Así pues, lo que habremos de discutir aquí, son las características químicas de los reactivos, que posibilitan el proceso de complejación y metalación, entre un fosfinito bidentado, y Ni(II) o Pd(II), para obtener un complejo metalado neutro, en donde, además, se ha incrementado la denticidad del ligante mediante la activación de un enlace C-H.

### 4.6.1. ¿Por qué es posible sintetizar compuestos tipo pinza POCOP?

Para empezar, fijémonos en nuestra reacción de estudio, que se esquematiza en la siguiente figura:



**Figura 4.50.** Reacción de estudio en donde se plantea la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP con Ni(II) y Pd(II).

Esta ecuación química, representa un equilibrio no reversible de reactivos a productos, donde, a partir de un fosfinito bidentado y los cloruros de Ni(II) y Pd(II) correspondientes, obtenemos, **en un paso**, un complejo organometálico tetracoordinado neutro, con una geometría cuadrada, donde los átomos de fósforo ocupan dos sitios de coordinación y quedan en posición *trans* uno respecto del otro; un tercer sitio está ocupado por un C<sup>-</sup>; y la posición restante se halla ocupada por un ion

cloruro<sup>2</sup>. Ahora bien, lo primero que debemos hacer es clasificar los reactivos que estamos utilizando. El fosfinito es un ligante bidentado, cuyos átomos de fósforo son las especies donadoras, en el sentido de que cada átomo posee un par de electrones disponible para formar un enlace. Entonces diremos que el ligante es una base de Lewis<sup>3</sup>. Por otra parte, los metales que estamos empleando (Ni(II) y Pd(II)) pertenecen a la familia 10 y en estado de oxidación 2+ tienen una configuración  $d^8$ . De acuerdo a la teoría química actual, los átomos poseen orbitales atómicos ( $s, p, d, f$ ) que están determinados por un conjunto de números cuánticos; en el caso de los metales de transición, se sabe que las brechas energéticas entre los orbitales  $d$  y los subsecuentes orbitales (es decir, los de mayor número cuántico principal) son menores; por esa razón, estos metales tienen la capacidad de aceptar pares electrónicos en dichos orbitales, lo cual también les da la posibilidad de formar múltiples enlaces y adoptar distintas geometrías. La característica de que, tanto Ni(II) y Pd(II), puedan aceptar pares de electrones, hace que los podamos definir como ácidos de Lewis. De esta manera, en un primer paso, hemos identificado qué tipo de especies son nuestros reactivos; sabemos que va a reaccionar un ácido con una base. Pero ¿qué tipo de orbitales contienen los electrones que cederá la base y en qué tipo de orbitales los albergará el ácido? Para realizar esta tarea, nos apoyaremos en la caracterización que ha hecho la Teoría de Orbitales Moleculares. De acuerdo a esta clasificación, un ácido o una base, puede definirse en términos de la interacción entre sus orbitales moleculares y de la simetría de los mismos. En el lenguaje de la TOM, un ácido de Lewis es, *una especie que emplea un orbital doblemente ocupado para iniciar una*

---

<sup>2</sup>Debe entenderse, que el hecho mismo de plantear una ecuación química como la que acabamos de describir, representa por sí misma una hipótesis, porque los principios de reactividad química me proveen de elementos, hasta cierto punto *sistemáticos*, para prever lo que sucederá cuando hago reaccionar diferentes tipos de especies químicas.

<sup>3</sup>La definición original de ácido y base de Lewis dice: “*que una base es una sustancia que posee una par de electrones libres que puede ser usado para completar el **grupo estable** de otro átomo; por otra parte, un ácido es una sustancia que puede adoptar un par de electrones de otra especie para completar su **grupo estable**. En otras palabras, la base provee de una par electrones al ácido para formar un enlace.*” Esta definición es de capital importancia, porque toma en cuenta tanto al ácido como a la base, fuera de las consideraciones impuestas por el disolvente, y se enfoca en sus características electrónicas. También debe mencionarse que, en la actualidad, cuando hablamos de ácido y base, no nos atenemos estrictamente a la definición original de Lewis, puesto que el tratamiento mecano-cuántico ha aportado nuevos conceptos, para entender el enlace químico; sin embargo, la aportación de Lewis alumbró los fundamentos para el entendimiento del enlace químico en términos electrónicos, y por ello podemos seguir utilizando las nociones desarrolladas por él.

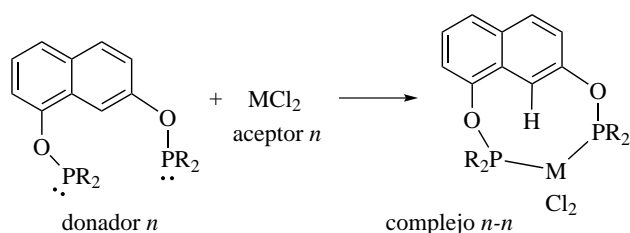
reacción; análogamente, una base es *una especie que emplea un orbital vacío para iniciar una reacción*.

Así, el orbital donador de una base puede ser de no enlace ( $n$ ), o de enlace ( $b$ ) en cuyo caso, el par de electrones puede donarse mediante un orbital molecular de tipo  $\sigma$  o  $\pi$ . Por otra parte, el orbital aceptor de una base puede ser de no enlace ( $n$ ), o de antienlace ( $a$ ), en cuyo caso, el par de electrones puede ser aceptado en un orbital tipo  $\sigma^*$  o  $\pi^*$ . En la tabla 4.32 se muestran las combinaciones que pueden darse, entre los

Orbital donador		Orbital aceptor		
		$n$	$a$	
			$\sigma^*$	$\pi^*$
$n$		$n-n$	$n-\sigma^*$	$n-\pi^*$
$b$	$\sigma$	$\sigma-n$	$\sigma-\sigma^*$	$\sigma-\pi^*$
	$\pi$	$\pi-n$	$\pi-\sigma^*$	$\pi-\pi^*$

**Tabla 4.32.** Clasificación de orbitales aceptores o donadores, y las combinaciones que pueden darse entre éstos.

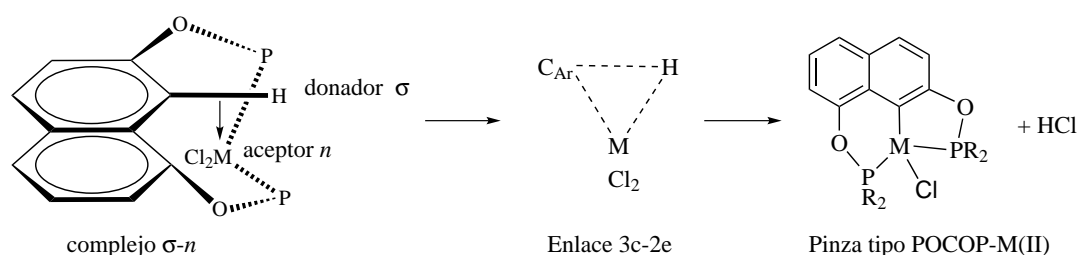
orbitales aceptores o donadores, de un ácido o una base. Habiendo planteado esta cuestión, debemos clasificar a nuestro ligante de acuerdo al tipo de orbital donador que posee. Dentro de la categoría de los compuestos que poseen orbitales donadores tipo  $n$ , se hallan los aniones simples, los aniones complejos, moléculas neutras con pares de electrones no enlazados, como los carbaniones, aminas alifáticas, óxidos de amina, sulfuros, fosfinas, sulfóxidos, cetonas, ésteres, alcoholes y haluros. La base que se utilizó en este trabajo fue un fosfinito, y como se ha explicado en los antecedentes, éste sólo difiere de las fosfinas por el número de enlaces P-O que contiene; pero el tipo de orbital donador no cambia. Esto quiere decir que nuestra especie donadora de carga, tiene su par electrónico en un orbital molecular de no enlace. Por otra parte, los ácidos de Lewis que usamos ( $\text{NiCl}_2$  o  $\text{PdCl}_2$ ), son cationes simples, que al igual que los intermediarios de reacción con octeto incompleto —como los iones carbenio,  $\text{BH}_3$  y  $\text{BR}_3$ — poseen orbitales aceptores de no enlace. Con esto en mente, podemos ver que la primera interacción que se lleva a cabo entre el ligante fosfinito y el catión metálico es del tipo  $n-n$ . Esta clase de interacción se ha observado, de forma predominante, en los complejos de coordinación; por ello es muy probable, que en una primera etapa, sólo se forme el compuesto que se observa en la figura 4.51; también podemos clasificar este proceso como una reacción de adición.



**Figura 4.51.** Formación del complejo  $n-n$  entre el ligante fosfinito y el catión metálico.

Se debe tomar en cuenta que la formación del compuesto  $n-n$  es de carácter *intermolecular*, y que una vez que se ha formado el nuevo complejo, pueden darse otras interacciones *intramoleculares* como la retrodonación, lo cual es muy probable, porque el átomo de fósforo tiene orbitales  $\sigma^*$  donde puede recibir densidad electrónica

proveniente del metal. Aunque hemos logrado un buen avance en la explicación de la formación del compuesto tipo pinza, hace falta racionalizar cómo se forma el enlace C-M. No hay duda de que el orbital aceptor del metal es del tipo  $n$ , pero ¿cuál es el tipo de orbital que alberga el par de electrones que se utilizará para formar el enlace C-M? Necesariamente debe ser aquel que aloja el par electrónico del enlace  $C_{Ar}-H$ , es decir, un orbital donador  $\sigma$ . Por lo tanto, para que pueda realizarse la metalación, debe darse una interacción del tipo  $\sigma-n$ . Sin embargo, para que se rompa el enlace  $C_{Ar}-H$  y se forme el C-M, debe haber un paso intermedio, que consiste en la formación de un enlace de 3c-2e (tres centros dos electrones), cuando finalmente se genera el enlace entre el carbono y el metal, se libera un protón, que ahora posee un orbital aceptor de no enlace ( $n$ ), y que reacciona con la base cloruro, que es un donador  $n$ , para formar HCl. En la siguiente figura se esquematizan los pasos descritos anteriormente.



**Figura 4.52.** Proceso de metalación iniciado por una interacción  $\sigma-n$ .

Para perfilarnos hacia el final de esta sección, hace falta decir que los compuestos tipo pinza descritos aquí, adoptan una geometría cuadrada ligeramente distorsionada (como fue corroborado por los resultados de la cristalografía de rayos X), eso se debe a que los metales con configuración  $d^8$  muestran este comportamiento. Además todas

las pinzas obtenidas fueron diamagnéticas, lo cual concuerda con el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un complejo cuadrado, porque siendo el orbital  $d_{x^2-y^2}$  muy alto en energía, es muy difícil, que un electrón del orbital  $d_{xy}$  pueda poblarlo. De esta manera, damos por terminado nuestro análisis de reactividad.

# Capítulo 5

## Conclusiones

A manera de cierre, a continuación se muestran las conclusiones extraídas de esta investigación.

1. De acuerdo a los objetivos originalmente planteados para la realización de este trabajo, fue posible verificar la tendencia de reactividad esperada para la reacción de bisciclometalación entre Ni(II) y Pd(II), con el ligante fosfinito derivado del 1,7-dihidroxinaftaleno. La exitosa obtención de los compuestos tipo pinza POCOP-Ni(II) y POCOP-Pd(II) demuestra que el método inicialmente propuesto Bedford y Jensen, continúa siendo efectivo aún cuando se utilizan ligantes fosfinitos no simétricos.
2. A través de la espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los ligantes POCOP, se confirmó que los sustituyentes que generan un mayor ángulo de Tolman, provocan que las señales de P se desplacen hacia campo alto. La tendencia queda establecida de la siguiente manera:  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP(Ph)}_2)_2 > \text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP}(t\text{-Bu)}_2)_2 > \text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,7-(OP(Ph)}_2)_2$ .
3. La información espectroscópica de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  fue contundente para confirmar el carácter no simétrico de la pinza, que es generado por la falta de un plano de simetría vertical en la molécula.
4. En las ternas de Ni(II) y Pd(II) se comprobó que los átomos de fósforo coordinados al metal, son aún menos equivalentes de lo que lo eran en el ligante libre, porque en todos los casos  $\Delta\delta\text{P}_{\text{comp.}} > \Delta\delta\text{P}_{\text{lig.}}$ .

5. En todos los complejos de Ni(II) y Pd(II) se observó que la señal de P1 que pertenece al metalacido de cinco miembros, es la que se desplaza más hacia campo bajo en relación con el P1 del ligante libre. Así mismo se observó que la señal de P2, que pertenece al metalacido de seis miembros, también se desplaza hacia campo bajo en relación con el P2 del ligante libre; sin embargo, dicho desplazamiento no es comparable con el que se observa para P1; es decir:  $\Delta\delta\mathbf{P1} > \Delta\delta\mathbf{P2}$ .
6. Al comparar las señales de P de las tríadas POCOP-Ni(II) y POCOP-Pd(II), se observó algo muy interesante:  $\Delta\delta\mathbf{P1}$  de Pd(II)  $>$   $\Delta\delta\mathbf{P1}$  de Ni(II), fenómeno que era de esperarse debido a la mayor electronegatividad de paladio; no obstante,  $\Delta\delta\mathbf{P2}$  de Ni(II)  $>$   $\Delta\delta\mathbf{P2}$  de Pd(II). Una posible explicación es que la capacidad aceptora  $\pi$  de P2, quien forma parte del metalacido de seis miembros, se vuelva más efectiva frente a un átomo con mayor densidad electrónica como paladio.
7. Los altos valores observados de  ${}^2J_{\text{P-P}}$  en todas las pinzas obtenidas, concuerdan con los valores característicos del acoplamiento trans P-P en este tipo de compuestos; llama la atención que el valor de  ${}^2J_{\text{P-P}}$  de  ${}^{\text{Ph}}\text{POCOP-Ni(II)}$  y  ${}^{\text{Ph}}\text{POCOP-Pd(II)}$ , es considerablemente más grande que las de sus compañeros de terna. Esto parece indicar que el carácter electroatractor del grupo fenilo incrementa el valor de la constante de acoplamiento.
8. Se confirmó la capacidad catalítica de las pinzas de Ni(II) y Pd(II), en la reacción de acoplamiento cruzado C-C Suzuki-Miyaura, siendo mejores catalizadores los compuestos de Pd(II) que los de Ni(II). Los resultados indican que el sustituyente fenilo favorece el acoplamiento C-C, lo cual es coherente con el mecanismo de reacción propuesto para este ciclo catalítico, pues se ha comprobado que esta transformación, se ve favorecida cuando el átomo de P tiene sustituyentes que generan un valor alto del ángulo de Tolman; también se ha observado que los grupos electroattractores favorecen el paso de eliminación reductora, que es de capital importancia para la obtención del bifenilo.
9. De acuerdo al análisis cristalográfico de los complejos  ${}^{i\text{Pr}}\text{POCOP-Ni(II)}$  y  ${}^{i\text{Pr}}\text{POCOP-Pd(II)}$ , ambos forman dímeros mediante puentes de hidrógeno. Este fenómeno podría explicar la baja actividad catalítica de estos compues-



tos, pues se ha demostrado que la formaciones diméricas entre catalizadores, repercute en gran medida sobre su actividad.

Es menester aclarar que dichas conclusiones no limitan las futuras posibilidades de este trabajo, sino todo lo contrario, establecen un sólido fundamento, a partir del cual se puede continuar explorando la reactividad de los compuestos tipo pinza no simétricos.

# Bibliografía

- [1] Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [2] Errington, J.; McDonald, W. S.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312–2314.
- [3] van Koten, G.; Jastrzebski, J. T.; Noltes, J. G.; Spek, A. L.; Schoone, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148.
- [4] Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750–3781.
- [5] Van Der Boom, M. E.; Liou, S.-Y.; Shimon, L. J.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4015–4023.
- [6] O'Reilly, M. E.; Veige, A. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6325–6369.
- [7] Kossoy, E.; Iron, M. A.; Rybtchinski, B.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J.; Konstantinovski, L.; Martin, J. M.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2319–2326.
- [8] Adams, J. J.; Arulsamy, N.; Roddick, D. M. *Organometallics* **2011**, 30, 697–711.
- [9] Dupont, J.; Beydoun, N.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1715–1720.
- [10] Koten, G. v.; Milstein, D. *Topics in organometallic chemistry* **2013**,
- [11] Zargarian, D.; Castonguay, A.; Spasyuk, D. M. *Organometallic Pincer Chemistry*; Springer, 2013; pp 131–173.
- [12] Schwartsburd, L.; Cohen, R.; Konstantinovski, L.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3603–3606.

- [13] Gerisch, M.; Krumper, J. R.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2003**, *22*, 47–58.
- [14] Huffman, L. M.; Stahl, S. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8959–8963.
- [15] Poverenov, E.; Milstein, D. *Organometallic Pincer Chemistry*; Springer, 2013; pp 21–47.
- [16] Bini, L.; Müller, C.; Vogt, D. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8325–8334.
- [17] Mikhel, I. S.; Garland, M.; Hopewell, J.; Mastroianni, S.; McMullin, C. L.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G. *Organometallics* **2011**, *30*, 974–985.
- [18] Neumann, H.; Kadyrov, R.; Wu, X.-F.; Beller, M. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2213–2216.
- [19] Casalnuovo, A. L.; RajanBabu, T.; Ayers, T. A.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9869–9882.
- [20] Pascal, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 1813–1824.
- [21] Bedford, R. B.; Limmert, M. E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8669–8682.
- [22] Grünanger, C.; Breit, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7346–7349.
- [23] Murphy, S. K.; Coulter, M. M.; Dong, V. M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 355–358.
- [24] Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 958–963.
- [25] Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Noelle Scully, P.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745–747.
- [26] Morales-Morales, D. *Mini Rev. Org. Chem.* **2008**, *5*, 141–152.
- [27] Selander, N.; Szabo, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *3*, 2048–2076.
- [28] Haibach, M. C.; Kundu, S.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 947–958, PMID: 22584036.
- [29] Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687–11688.

- [30] Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2000**, 1619–1620.
- [31] Blacque, O.; Frech, C. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1521–1531.
- [32] Churruca, F.; SanMartin, R.; Tellitu, I.; Domínguez, E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3233–3237.
- [33] Naghipour, A.; Sabounchei, S.; Morales-Morales, D.; Canseco-González, D.; Jensen, C. M. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1445–1448.
- [34] Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393–6401.
- [35] Eberhard, M. R. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2125–2128.
- [36] Ogo, S.; Takebe, Y.; Uehara, K.; Yamazaki, T.; Nakai, H.; Watanabe, Y.; Fukuzumi, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 331–338.
- [37] Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026–7033.
- [38] Asay, M.; Morales-Morales, D. *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*; Springer, 2015; pp 239–268.
- [39] Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321–4334.
- [40] Salah, A. B.; Offenstein, C.; Zargarian, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5352–5364.
- [41] Luca, O. R.; Blakemore, J. D.; Konezny, S. J.; Praetorius, J. M.; Schmeier, T. J.; Hunsinger, G. B.; Batista, V. S.; Brudvig, G. W.; Hazari, N.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8704–8709.
- [42] Bichler, P.; Love, J. A. *CX Bond Formation*; Springer, 2010; pp 39–64.
- [43] Vabre, B.; Petiot, P.; Declercq, R.; Zargarian, D. *Organometallics* **2014**, *33*, 5173–5184.
- [44] Haibach, M. C.; Lease, N.; Goldman, A. S. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10324–10327.

- [45] Kang, P.; Cheng, C.; Chen, Z.; Schauer, C. K.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5500–5503.
- [46] Pell, C. J.; Ozerov, O. V. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3470–3480.
- [47] Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 4720–4729.
- [48] Estudiante, N. F. *Tesis de Doctorado: Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nuevos compuestos fosfinito tipo pinza derivados de 1,3-naftoresorcinol y metales del grupo 10.* **2015**, 123–124.
- [49] Spasyuk, D. M. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6649–6658.
- [50] Rajendiran, N.; Radha, N.; Swaminathan, M. **2001**,