



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANTES TIPO PINZA POCOP

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. JUAN CARLOS TEMICH ESCRIBANO

DR. RONAN MARIE LE LAGADEC
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, JULIO DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE HIERRO CON
LIGANTES TIPO PINZA POCOP**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. JUAN CARLOS TEMICH ESCRIBANO



Ciudad de México, Julio de 2020

Jurado Asignado

Presidente Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
Vocal Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval	CINVESTAV
Vocal Dr. Vojtech Jancik	CCIQS, UAEM-UNAM
Vocal Dr. Juventino José García Alejandre	Facultad de Química, UNAM
Secretario Dr. Manuel José Amézquita Valencia	Instituto de Química, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLÓ EL TEMA

Laboratorio de Química Inorgánica 2
Instituto de Química, UNAM

NOMBRE DEL TUTOR

Dr. Ronan Le Lagadec

SUSTENTANTE

I.Q Juan Carlos Temich Escribano

Dedicado con especial cariño a mi familia y a mi abuelo que está
cuidándome desde el cielo.

A mis padres y a mi hermana que siempre han estado conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por lo que me brindó durante estos dos años en mi formación durante mis estudios de maestría.

Al **CONACYT** por la beca otorgada que me permitió realizar mis estudios de maestría a través de la beca número **883259**.

A **DGAPA Proyecto PAPIIT IN-207419** y **CONACYT Proyecto Ciencia Básica A1-S-15068** por el financiamiento y apoyo al proyecto.

Al **Dr. Ronan Le Lagadec** por darme la confianza de pertenecer a su grupo de investigación, por sus consejos desde el primer día, por todo el conocimiento y habilidades que compartió conmigo, por ser una persona exigente y flexible cuando se necesitaba, por ser un gran ser humano y un excelente tutor. Finalmente, le agradezco por formar parte ahora de las personas que más admiró. Un claro ejemplo para seguir.

A los **miembros del jurado**: Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval, Dr. Juventino José García Alejandre, Dr. Anatoly Yatsimirky, Dr. Vojtech Jancik y al Dr. Manuel José Amézquita Valencia, por el tiempo que se dieron en leer este trabajo de investigación, por todos los aportes y sobre todo los consejos tan valiosos que contribuyeron a la redacción de este escrito.

Y por último al **Instituto de Química de la UNAM**, por facilitarme el uso de sus instalaciones y hacerme sentir en un ambiente de hogar.

DEDICATORIAS

A mis padres **Francisca Escribano** y **Silverio Temich**, y a mi hermana **Erika Elizabeth**, por ser ese soporte que ha estado presente durante casa segundo de mi vida, por su confianza, su amor y su apoyo, mil gracias.

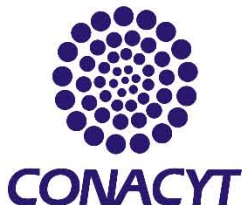
A mis amigas **Mitzi Amador**, **Olga Vaquera** y **Fernanda Córdoba**, por aportar diversión, risas, cariño y apoyo. Por ser esas amigas que desde nuestro primer semestre de maestría hemos decidido ser grandes amigos durante estos dos años y espero que sigamos haciendo nuestras reuniones en cualquier rincón de la Ciudad de México.

A todos mis compañeros del laboratorio de Inorgánica 2, a **Carolina Torres**, **Nicolás Sánchez**, **Manuel Roque**, **Amira Grain**, **Miroslava Arronte**, **Alicia Reyes**, **Mauricio Hernández**, **Isabel Murillo**, **Camilo Restrepo**, **Elkin Sánchez**, **Fernando Tiscareño**, **Claudia Villamizar**, **Rodary González** por sus consejos en el laboratorio y sus aportes en los seminarios de cada viernes de la semana, pero sobre todo por su amistad, sus anécdotas, los malos chistes de Nicolás, la buena vibra y chispa de cada uno y por hacerme sentir orgulloso de pertenecer a este maravilloso grupo de investigación. También a todos los amigos que conocí en el posgrado, **Laylet Rojas**, **Karla Trujillo**, **Jorge Benítez**, **Oliver Sosa**, **Pedro Herrera**, **Walter Fugarolas**, **Kari Salomón**, **Josue Valdes**, y **Alejandra Pilar López** que es de mis mejores amigas, gracias por darme los mejores consejos, gracias por escucharme horas y horas, mensajes tras mensajes, sobremesas y sobremesas, sobre mis disertaciones de la vida, de las decisiones que tomo, temí tomar, tomé y erré, tomé y acerté y temí pero tomé, gracias tus llamados de atención cuando me sentía solo y ayudarme con la química, creo que es una persona maravillosa y me considero afortunado de habérmela topado en esta y tantas dimensiones creo que volvería ser su amigo y por último a **Andrés Solís** compañero y amigo de laboratorio, gracias por todos tus consejos y los ánimos que me diste cuando elaboré este trabajo de investigación.

Y por último quiero mencionar a una persona que llegó a mi vida en el 2018 justo cuando estaba por iniciar mi maestría, una persona sumamente especial, que por cosas del destino todo empezó un 15 de Enero, cuando me dijo “saca el coto”, sí, me refiero a **Omar Elías Velasco**, al principio era un completo desconocido, luego paso a ser mi amigo y durante unos meses como la persona más especial en mi corazón, que me apoyó cuando me daban ataques de ansiedad, que cuando me veía mal y estresado corría abrazarme, gracias por aguantarme tanto y aunque pasamos por mucho, yo sé que aún sigue conmigo a la distancia. Creo que jamás podré encontrar una persona con el más grande cariño y amor que una persona pudo darme, y vaya que me la dio y de mi parte fue correspondido. Gracias por los bellos momentos, por los viajes que hicimos juntos a Teotihuacán, Tequisquiapan, a Ixtapa, a nuestro único concierto en Jardines de México, y por haber engordado juntos en muchos lugares cuando teníamos antojo de probar cosas nuevas para darle gusto a nuestro paladar, por las visitas a algunos muscos que la Ciudad de México nos pudo ofrecer juntos. Gracias por confiar en mí en su momento, por motivarme y animarme en todo momento a cumplir esta meta llamada “maestría”, todo esto cuando vivimos juntos y éramos roomie-pareja, y espero algún día pueda sentirse orgulloso de la persona que soy y seré. Sólo tú sabes cuánto te quiero. Mil gracias.

Universidad Nacional Autónoma de México

**Impreso en México, Ciudad de México 2020 por Juan Carlos Temich
Escribano**




**Ciencias
Químicas**

PRESENTACIÓN EN EVENTOS ACADÉMICOS

- POLYMAT 2019 International Conference about Polymers and Advanced Materials organized by the researchers of the Autonomous National University of Mexico (UNAM).


Poster: "Synthesis of non-symmetric iron-POCOP pincer complex derived from 1,3-dihydroxynaphthalene".



Posgrado
en Ciencias
Químicas

Synthesis of non-symmetric iron-POCOP pincer complex derived from 1,3-dihydroxynaphthalene

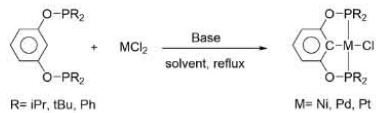
Juan C. Temich and Roman Le Lagadec
Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México



Keywords: iron complexes, non-symmetric pincer ligands

Introduction

A particular class of cyclometalated complexes bearing tridentate coordinated in a meridional conformation is known as pincer compounds. Our group have reported the synthesis of a series of chiral bimetallic complexes by regioselective π -coordination of 12-electrons arenophile fragments to the aromatic ring of non-symmetric POCOP complexes of Ru^{II}, Ni^{II}, Pd^{II} and Pt^{II}.¹ For example (Figure 1),

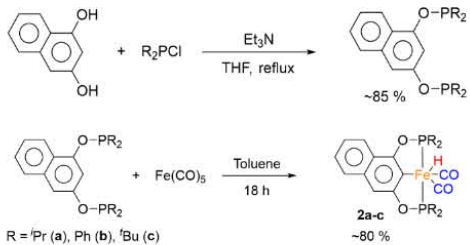


R = *i*Pr, *t*Bu, Ph
M = Ni, Pd, Pt

Fig. 1 – Reported synthesis of POCOP pincer compounds.


Methodology

In this work, we will describe the preparation of new iron(II) complexes bearing POCOP pincer ligands. Ligands were prepared from resorcinol derivatives and R₂PCl in THF and the corresponding iron(II) pincer compounds were readily obtained in ca. 80 % yield as shown in Figure 2.




R = *i*Pr (a), Ph (b), *t*Bu (c)


Fig. 2 – General synthesis of POCOP ligands (up) and [Fe(POCOP)(H)(CO)₂] complexes (down).




All experiments and manipulations were performed using standard Schlenk techniques under an inert atmosphere of dry nitrogen.



Fe(CO)₅ was added to a solution of POCOP ligand and was dissolved in toluene.



The mixture was refluxed for 18 h.



The reaction mixture was evaporated under vacuum, and the resulting yellow solid was purified and recrystallized.

Results

The complexes were fully characterized by ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} NMR, IR and mass spectrometry. The presence of a triplet around -10 ppm in the ¹H NMR spectra confirmed the hydride ligand (Figure 2). The ³¹P{¹H} NMR spectrum was consistent with ¹H NMR spectrum, showing signals at 217.14 and 213.34 ppm for **2a**. Mass spectra data were obtained by DART technique. The molecular ion is observed at 505 *m/z* (Figure 5).

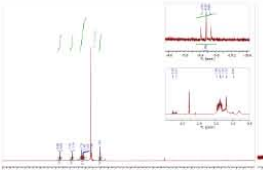


Fig. 3 – ¹H NMR Spectrum of complex 2a.

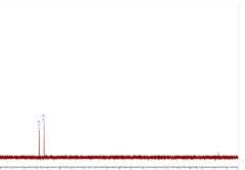


Fig. 4 – ³¹P NMR Spectrum of complex 2a.

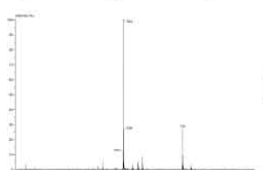


Fig. 5 – Mass spectrum of complex 2a by DART technique.

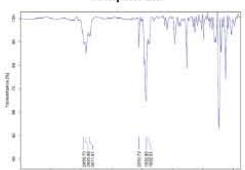


Fig. 6 – FT-IR spectrum of complex 2a.

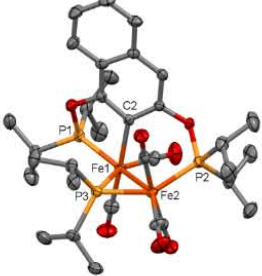


Fig. 7 – ORTEP view of the molecular structure of complex 3.

Surprisingly, complex **2a** is reactive in methanol and a bimetallic compound **3** was isolated and characterized by X-ray diffraction crystallography (Figure 7).

Conclusions

In this work, starting from the largely available Fe(CO)₅ precursor, we demonstrated the possibility of building iron pincer complexes bearing one hydride and two carbonyl ligands using 1,3-dihydroxynaphthalene as the centerpiece of the molecules. The catalytic activity of the compounds in currently under active investigation.

Acknowledgements

Financial support from DGAPA-UNAM (PAPIIT Project IN207419) and CONACyT - ECOS Nord (279063) is acknowledged.

Reference

[1] N.A. Espinosa-Jalapa, M.A. Roque Ramires, R.A. Toscano, J.P. Djukic, R. Le Lagadec, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 845, 125

CONSTANCIAS



**We deliver the present
ATTESTATION to:**

*Juan Carlos Temick Escribano, Ronan
Le Lagadec*

**For their participation with the
POSTER
presentation entitled:**

**“Synthesis of non-symmetric iron-POCOP pincer
compounds derived from 1,3-
dihydroxynaphthalene.”**

in the

**International Conference on Polymers and Advanced
Materials “Polymat-2019” & International Conference on the
Chemistry of Pincer Compounds
Huatulco, Mexico. October 20-25, 2019.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "ERNESTO RIVERA GARCIA". Below the signature, the word "POLYMAT" is printed in a stylized, bold font.

**Prof. Ernesto Rivera Garcia
President of the Organizing Committee**



EL INSTITUTO DE QUÍMICA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

otorga la presente

CONSTANCIA

α: **Juan Carlos Temich Escribano**

Por la presentación del cartel:

Synthesis of non-symmetric iron-POCOP pincer complex derived from 1,3-Dihydroxynaphthalene.

En el simposio del Instituto de Química, que se llevó del 19 al 21 de junio de

Ciudad Universitaria, CDMX, a 22 de julio de 2019

Dr. Jorge Peón Peralta
Director

Dr. Fernando Cortés Guzmán
Secretario Académico

Abreviaturas

CDCl₃: Cloroformo deuterado

Ph: fenilo

δ: Desplazamiento químico

ppm: Partes por millón

DART: Direct Analysis in Real Time
(Análisis Directo en Tiempo Real)

Py: Piridina

d: doblete

NEt₃: Trietilamina

dd: doble doblete

min: Minutos

Eq: Equivalente

RMN ¹H: Resonancia Magnética
Nuclear de Hidrógeno

Hz: Hertz

RMN ³¹P: Resonancia Magnética
Nuclear de Fósforo

ⁱPr: isopropilo

RMN ¹³C: Resonancia Magnética
Nuclear de Carbono

IR: Infrarrojo

s: Singulete

MHz: Mega-Hertz

t: Triplete

^tBu: terbutilo

td: Doble de triplete

Contenido

Abreviaturas	1
Introducción	4
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	6
1.1 Compuestos tipo pinza	7
1.2 Estabilidad de los compuestos tipo pinza.....	9
1.3 Reactividad de los compuestos tipo pinza	11
1.4 Ligantes tipo pinza POCOP basados en resorcinol.....	11
1.5 Síntesis de compuestos organometálicos con ligantes tipo pinza.....	12
1.6 Compuestos metálicos tipo pinza POCOP	13
1.7 Funcionalización de los compuestos tipo pinza.....	14
1.7.1 Introducción de un grupo funcional Z en posición <i>para</i> al enlace metal-carbono	15
1.7.2 Coordinación al fragmento aromático	17
1.7.3 Introducción de otros ligantes	20
1.8 ¿Por qué el hierro?.....	21
1.9 Química organometálica del hierro.....	22
1.10 Catálisis con hierro.....	23
1.11 Complejos de hierro con ligantes tipo pinza PCP y POCOP	24
HIPÓTESIS	29
OBJETIVOS	30
CAPÍTULO 2 SECCIÓN EXPERIMENTAL	32
2.1 Instrumentos de análisis.....	34
2.1.1 Resonancia Magnética Nuclear	34
2.1.2 Espectrometría de masas	34
2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo.....	34
2.2 Síntesis del precursor $\text{FeCl}_2(\text{Py})_4$	35
2.3 Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP.....	35
2.3.1 Síntesis del ligante LPOCOP-1.....	36
2.3.2 Síntesis del ligante LPOCOP-2.....	38

2.3.3 Síntesis del ligante LPOCOP-3.....	39
2.4 Síntesis del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con los ligantes tipo pinza POCOP	41
2.4.1 Síntesis del compuesto $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OPiPr}_2\}_2)]$ "FePOCOP-1"	41
2.4.2 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el LPOCOP-2	42
2.4.3 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el LPOCOP-3	42
2.4.4 Intentos de síntesis de complejos de hierro a partir de FeCl_2 con los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3.....	43
2.4.5 Intentos de síntesis de complejos de hierro a partir de FeCl_2/KOH con los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3.....	44
2.4.6 Intentos de síntesis de complejos de hierro a partir de $\text{FeCl}_2(\text{Py})_4$ con los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3.....	45
CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
3.1 Complejos de hierro obtenidos con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	48
3.1.1 Síntesis del compuesto FePOCOP-1.....	48
3.1.2 Caracterización del $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OPiPr}_2\}_2)]$ "FePOCOP-1"	51
3.2 Mecanismo de formación.....	58
3.2.1 Propuesta de mecanismo de formación del compuesto FePOCOP-1	59
3.3 Reacción de los ligantes LPOCOP-2 y LPOCOP-3 con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	61
3.3.1 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-2.....	61
3.3.2 Caracterización de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-2.....	61
3.3.3 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-3.....	66
3.3.4 Caracterización de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-3.....	66
CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS	74

Introducción

La química organometálica es el estudio de compuestos que contienen al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal. Los campos de la química organometálica combinan aspectos de la química inorgánica y orgánica ^[1].

Bajo este contexto, un tipo de compuestos que forman parte del grupo emergente de nuevos catalizadores, son los llamados “compuestos tipo pinza”, ya que han tenido una gran importancia en los últimos años dentro del desarrollo de diversos procesos catalíticos. Una clase particular son los compuestos tipos pinza PCP, donde estos contienen al fósforo como átomo donador. Sin embargo, también existe otros compuestos que contienen al fósforo como átomo donador y un átomo de oxígeno adicional que conecta con el esqueleto de carbono y son conocidos como compuestos tipo pinza POCOP, donde se ha logrado incorporar una variedad de centros metálicos incluyendo, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Sn, Au, Fe, Co, Cu y Ni, permitiendo su uso en algunas reacciones químicas, haciéndolos atractivos principalmente para realizar procesos de catálisis en fase homogénea debido a su alta estabilidad térmica.

En un principio, las líneas de investigación sobre estos complejos se centraron en la síntesis de compuestos a base de Pd y Pt ^[2,3]. Sin embargo, sus muy elevados costos como materia prima impiden muchas veces que los productos puedan ser considerados como una alternativa accesible en procesos a gran escala. La creciente demanda de productos químicos obtenidos a partir de reacciones catalíticas y el auge en las políticas ambientales ha hecho que sean necesarias sustancias de bajo costo y con alta eficiencia para reducir la cantidad de desechos contaminantes. Lo anterior hace que compuestos de hierro puedan ser considerados como una opción, ya que muchas veces muestran reactividad y rendimientos similares a los de sus análogos de paladio y platino.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de este trabajo, que se centró en la síntesis y caracterización de complejos de hierro con ligante tipo pinza POCOP derivado del esqueleto del naftoresorcinol.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1 Compuestos tipo pinza

En 1976, Moulton y Shaw reportaron por primera vez una especie de compuestos que recibirían el nombre de “compuestos tipo pinza” debido a la coordinación que el ligante adopta alrededor del metal ^[4]. El término “tipo pinza” fue acuñado por van Koten en 1989, éste se deriva de la palabra de origen holandés ***tang***, la cual hace referencia a una herramienta de uso común conocida como llave inglesa ^[5].

Estos ligantes tipo pinza son moléculas orgánicas en la que los átomos donadores se encuentran organizados de tal manera que le confieren la capacidad de coordinarse de manera tridentada al centro metálico ^[6]. Cuando en la estructura de una pinza está presente un enlace metal-carbono se tiene un compuesto ciclometalado, pues la coordinación del ligante da lugar a la formación de dos metalociclos, usualmente dos anillos de cinco miembros (Figura1). También, es importante mencionar que existen compuestos pinza que no son ciclometalados, pues no poseen ningún enlace metal-carbono, ejemplo de estos compuestos son aquellos en los que los tres átomos coordinados al metal son heteroátomos, como N y P.

Los compuestos pinzan más comunes son aquellos basados en un ligante central tipo arilo o piridinilo, con dos sustituyentes en las posiciones 1,3, generalmente con sustituyentes fosfino ($-PR_2$), sustituyente amino ($-NR_2$) o tioésteres (R-S-R), las cuales permiten coordinarse de forma tridentada al metal y conferirle la estructura característica de un ligante tipo pinza ^[7].

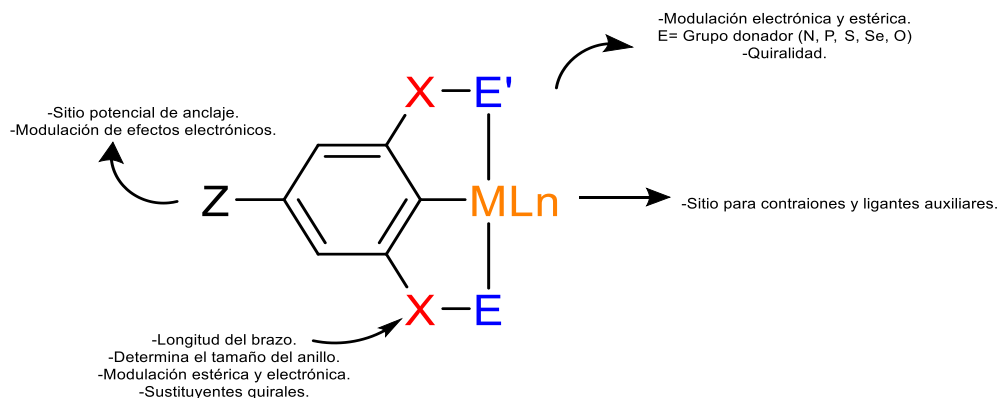


Fig. 1- Estructura general de los compuestos tipo pinza.

La estructura de los compuestos pinza les confiere a su vez una gran versatilidad sintética, ya que pueden realizarse modificaciones en diferentes puntos de la molécula conservando la misma estructura base. Dentro de las modificaciones se encuentra el uso de diferentes átomos donadores ($E = S, P, N$ y C), ya que tener esos distintos átomos, puede llevar a modular la densidad electrónica en el metal de forma muy fina. Además, se favorece la ciclometalación cuando se tiene la pinza, ya que el primer paso de la reacción es la coordinación de los átomos donadores, para ayudar a acercar el metal al enlace $C-H$ y se lleve a cabo la activación correspondiente del enlace $C-M$, lo cual dependiendo del átomo donador y sus sustituyentes, puede modular las propiedades estéricas. También se puede modificar el átomo X o hacer sustituciones sobre el esqueleto del ligante y la incorporación de diferentes sustituyentes ($C = C, N, Si, O$) tanto en los átomos donadores o de forma remota sobre la estructura del ligante (Figura 2).

Los primeros compuestos POCOP fueron sintetizados por Morales-Morales y Jensen ^[8] y Bedford ^[9] de forma independiente hace casi dos décadas (**Figura 2**). La formación de un enlace entre el fósforo y un átomo de oxígeno del esqueleto aromático permitió generar una serie de nuevos compuestos con diferentes reactividades.

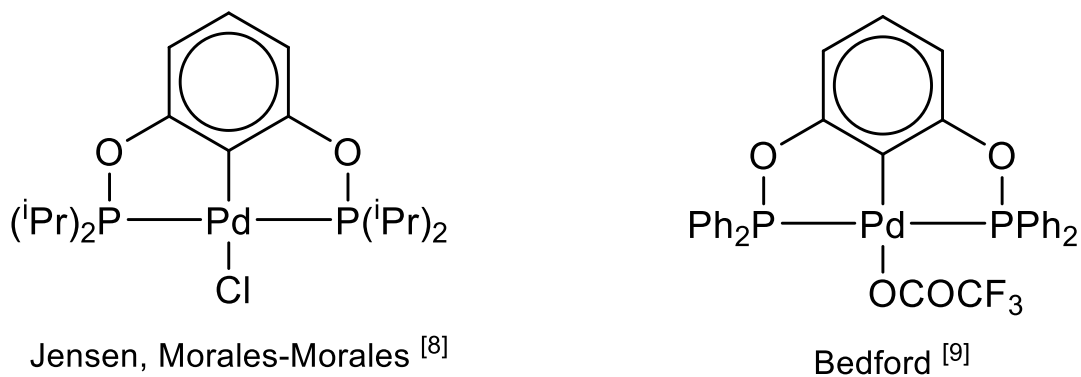


Fig. 2- Primeros compuestos difosfinito reportados ^[8,9].

Esta modificación fue una estrategia para generar metodologías de síntesis más sencillas, comparadas con la de sus análogos con grupos donadores fosfina.

1.2 Estabilidad de los compuestos tipo pinza

Los compuestos tipo pinza, han cobrado gran importancia en las últimas décadas. Esto en gran parte debido a la notable estabilidad térmica que estos exhiben por la coordinación tridentada de los ligantes, formando tres enlaces al centro metálico. Esta propiedad ha permitido, el uso de los complejos tipo pinza en procesos catalíticos que requieren condiciones drásticas de reacción, como por ejemplo la activación de enlaces C-Cl en reacciones de acoplamiento cruzado, o de enlaces C-H en alcanos ^[4].

La presencia del enlace metal-carbono y de los átomos donadores es responsable de la alta estabilidad de estos compuestos. Unas de las características de estos ligantes es que son buenos donadores σ , debido al enlace M-C que forman, lo que confiere un marcado carácter nucleofílico al centro metálico. En este caso, los ligantes fosfinito POCOP tienen un átomo de oxígeno

entre el fósforo y el areno central. Esta modificación les confiere una mayor estabilidad térmica, además de que no se descomponen al aire, lo que representa una gran ventaja para su manejo. Por ejemplo las disoluciones de NiCl(POCOP-ⁱPr) en DMF pueden ser calentadas hasta los 200°C sin sufrir alteración alguna, además dichos complejos son estables en estado sólido cuando se exponen al al aire ^[10,11].

En un inicio, la estructura bastante simple exhibida por estos compuestos no anticipó la amplia variedad de posibles funcionalizaciones en la estructura principal del compuesto. Hasta la fecha estos ligantes han sido modificados para incluir diferentes grupos donadores tales como carbenos N-heterocíclicos, fosfinas, tioéteres, fosfinitos, aminas, entre otros. Adicionalmente, y el hecho de tener tres sitios de coordinación en el ligante provoca que el compuesto resultante sea un compuesto estable y rígido. Esta estabilidad puede explicarse por la formación de los ciclos en el compuesto pinza, esto se le conoce como efecto quelato ^[3].

Para el caso de los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza POCOP, respecto a los PCP, se sabe que al tener enlazado un oxígeno a cada uno de los átomos de fósforo del ligante, dichos átomos de oxígeno proveen de un aumento en la electronegatividad al ligante, volviendo a los átomos de fósforo mejores aceptores π en comparación con los átomos de fósforo de un ligante PCP, lo cual fortalece el enlace P-M, es decir, una mayor estabilidad de los ligantes tipo pinza POCOP comparada con la de sus análogos PCP.

Los complejos tipo pinza con metales de transición usando fósforo como átomo donador fueron primeramente reportados en los años 70. No fue sino hasta los años 80, cuando una revisión cuidadosa de las propiedades de dichos compuestos reveló que estas especies, debido a sus puntos de fusión

relativamente altos subliman sin descomponer y presentaban una alta estabilidad térmica, propiedad importante que podría ser utilizada en catálisis homogénea.

1.3 Reactividad de los compuestos tipo pinza

Una característica de los compuestos metálicos con ligantes tipo pinza es la alta densidad electrónica del centro metálico, lo cual permite que se comporte como una base de Lewis o bien como nucleófilo. Como ya se ha mencionado, esta riqueza electrónica sobre el metal puede ser modulada o modificada al cambiar los átomos donadores o bien los sustituyentes de éste. La rigidez del sistema dada por el modo de coordinación antes mencionado obliga al anillo aromático central del ligantes tipo pinza a adoptar una disposición coplanar con el átomo metálico.

Una consecuencia importante del modo de coordinación de los ligantes tipo pinza con el metal, es que los ligantes pinza ocupan 3 sitios de coordinación. Esta reducción en el número de sitios de coordinación accesibles del átomo metálico representa un factor importante que permite aumentar la regioselectividad y estereoselectividad en las transformaciones orgánicas, o bien, para alterar la reactividad del átomo metálico central. Por esta razón, el interés actual para la aplicación de compuestos metálicos con ligantes tipo pinza como catalizadores en síntesis orgánica se justifica claramente.

1.4 Ligantes tipo pinza POCOP basados en resorcinol

Compuestos metálicos con ligantes tipo pinza basados en resorcinol (POCOP) han tenido un amplio uso debido a la “simplicidad” y versatilidad de su síntesis, comparado con sus análogos PCP, los cuales pueden ser obtenidos con buenos rendimientos a partir de la reacción de resorcinol y una clorofosfina en presencia de una base orgánica, todo esto en condiciones anhidras y en atmósfera inerte

debido a la fácil oxidación de la clorofosfina así como del mismo ligante tipo pinza POCOP. Este tipo de ligantes han permitido llevar a cabo la síntesis de sistemas donde el heteroátomo tiene una mayor capacidad electrodonadora.

1.5 Síntesis de compuestos organometálicos con ligantes tipo pinza

La ciclometalación ocurre cuando un ligante tipo pinza se coordina de tal manera que forma dos ciclos de cinco miembros para tener una estructura del tipo $[M(ECE)X_nL_m]$ como se muestra en la figura 1. Dentro de las rutas sintéticas, la más utilizada es la ciclometalación directa, por activación C-H (**Figura 4, a**) [12]. Esta ruta es sobre todo utilizada para la síntesis de complejos PCP y SCS. Otra ruta sintética implica la adición oxidante de precursores metálicos en bajo estado de oxidación al precursor del ligante pinza o sobre el ligante pinza (**Figura 4, b**) [13]. Una ruta alternativa implica la síntesis inicial del derivado litiado del ligante pinza y la posterior adición del precursor metálico (**Figura 4, c**) [14]. Esta ruta generalmente sólo se aplica a ligantes pinza NCN, debido a que la litiación del ligante PCP no ocurre selectivamente sobre el carbono central del ligante pinza.

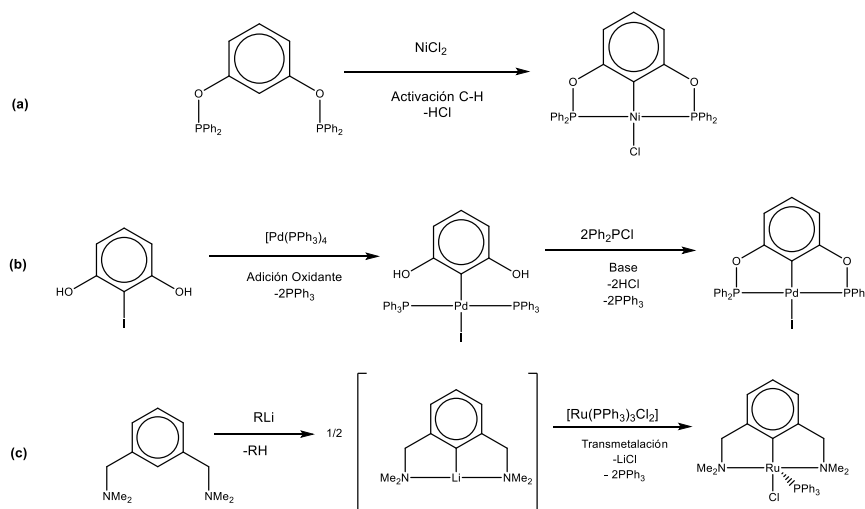


Fig. 4 – Rutas sintéticas para la obtención de un compuesto tipo pinza por ciclometalación [12, 13, 14].

1.6 Compuestos metálicos tipo pinza POCOP

Como ya se mencionó, el proceso de metalación puede presentar dificultades debido a impedimentos estéricos o electrónicos del ligante preformado, conduciendo a la metalación en un sitio diferente e incluso la recuperación de la materia prima sin metalar. Por otro lado, la introducción del tipo POCOP presentó un medio para superar estas dificultades además de presentar una alternativa muy eficiente en catálisis.

Las pinzas metálicas POCOP, también llamadas bisfosfinitos, basan su estructura en el átomo de oxígeno como puntos de unión a los átomos electrodonadores de fósforo, además de un enlace covalente central, M-C. La preparación de estos compuestos está basada en el uso de un diol o un derivado de resorcinol al cual se adicionan 2 equivalentes de base y 2 equivalentes de una clorofosfina del tipo ClPR_2 ($\text{R} = \text{iPr}^{[12]}$, $\text{tBu}^{[15]}$, $\text{Ph}^{[16]}$; $\text{Z} =$ sustituyente). Los reactivos metalantes han sido variados, así, por ejemplo, para introducir níquel se ha usado $\text{NiCl}_2^{[12]}$ o la introducción de un átomo de Pd se ha realizado usando PdCl_2 , $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]^{[17]}$, por mencionar algunos ejemplos.

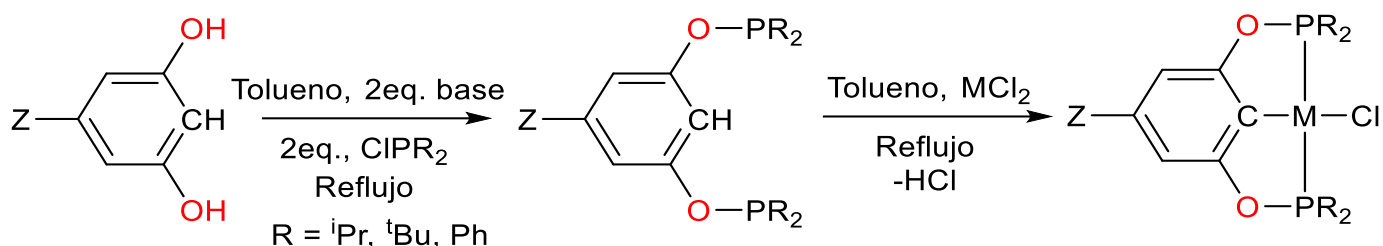


Fig. 5 - Síntesis de complejo tipo pinza POCOP.

El proceso de la metalación de los compuestos tipo pinza POCOP se favorece (en comparación con sus análogos NCN) debido al mayor tamaño de los átomos

de fósforo, permitiendo formar un quelato sin tensiones, dando paso a un acomodo tal que permita la activación C-H para originar el enlace central C-M. Estos compuestos han sido sintetizados usualmente con níquel, paladio, platino [6][17-20], iridio [21], rodio y rutenio [22].

1.7 Funcionalización de los compuestos tipo pinza

Como ejemplo de aplicación de estos compuestos, un aspecto fundamental del desarrollo de catalizadores es la posibilidad de unirlos a otras moléculas ya que las características de la nueva molécula formada pueden ser diversas y muy novedosas [7].

La unión de un compuesto tipo pinza a otra molécula, también llamada funcionalización, puede darse a través de diferentes vías. Basándonos en la estructura de los compuestos pinzas se pueden distinguir 3 sitios potenciales de funcionalización (Figura 6).

- a) **Introducción de un grupo funcional Z sustituido en posición *para* al enlace metal-carbono:** Sitio de unión a otros fragmentos a través de grupos -OH, NH₂, etc.
- b) **Coordinación al fragmento aromático:** Posibilidad de coordinación a otros fragmentos organometálicos a través de la nube π del areno.
- c) **Introducción de otros ligantes:** Sitio vacante de coordinación para ensamblaje intra o intermolecular.

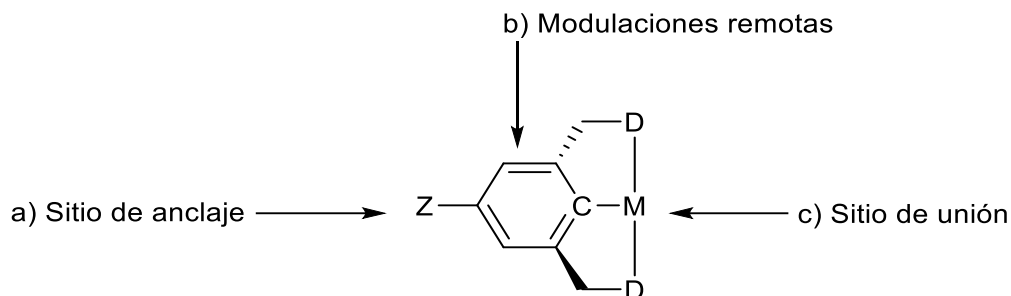


Fig. 6 - Sitios de funcionalización de un compuesto tipo pinza.

El aprovechamiento de estos sitios dependerá de la aplicación final, ya sea en síntesis de catalizadores multimetálicos, síntesis de nuevos materiales o diseño de especies supramoleculares. A continuación, se describirá brevemente las bases de cada funcionalización.

1.7.1 Introducción de un grupo funcional Z en posición *para* al enlace metal-carbono

En el diseño de catalizadores cada vez más robustos, es de vital interés la recuperación del compuesto utilizado, así como el posterior reúso en un nuevo ciclo, evitando pérdidas monetarias por la adquisición repetida de estos compuestos como catalizadores. Lo anterior es especialmente cierto para la industria química, influenciada por el aspecto económico de los procesos usados. De igual manera, las implicaciones ambientales debido al aumento de residuos, es un criterio para el diseño y síntesis de nuevas especies catalíticas que sean potencialmente reutilizables.

Por ejemplo, se ha llevado a cabo la síntesis de compuestos tipo pinza que contienen grupos funcionales que les permiten modular las características estéricas y electrónicas. Sin embargo, la síntesis de algunos de estos

compuestos ha mostrado ser larga, tediosa y costosa, tal como se muestra a continuación (Figura 7) [23].

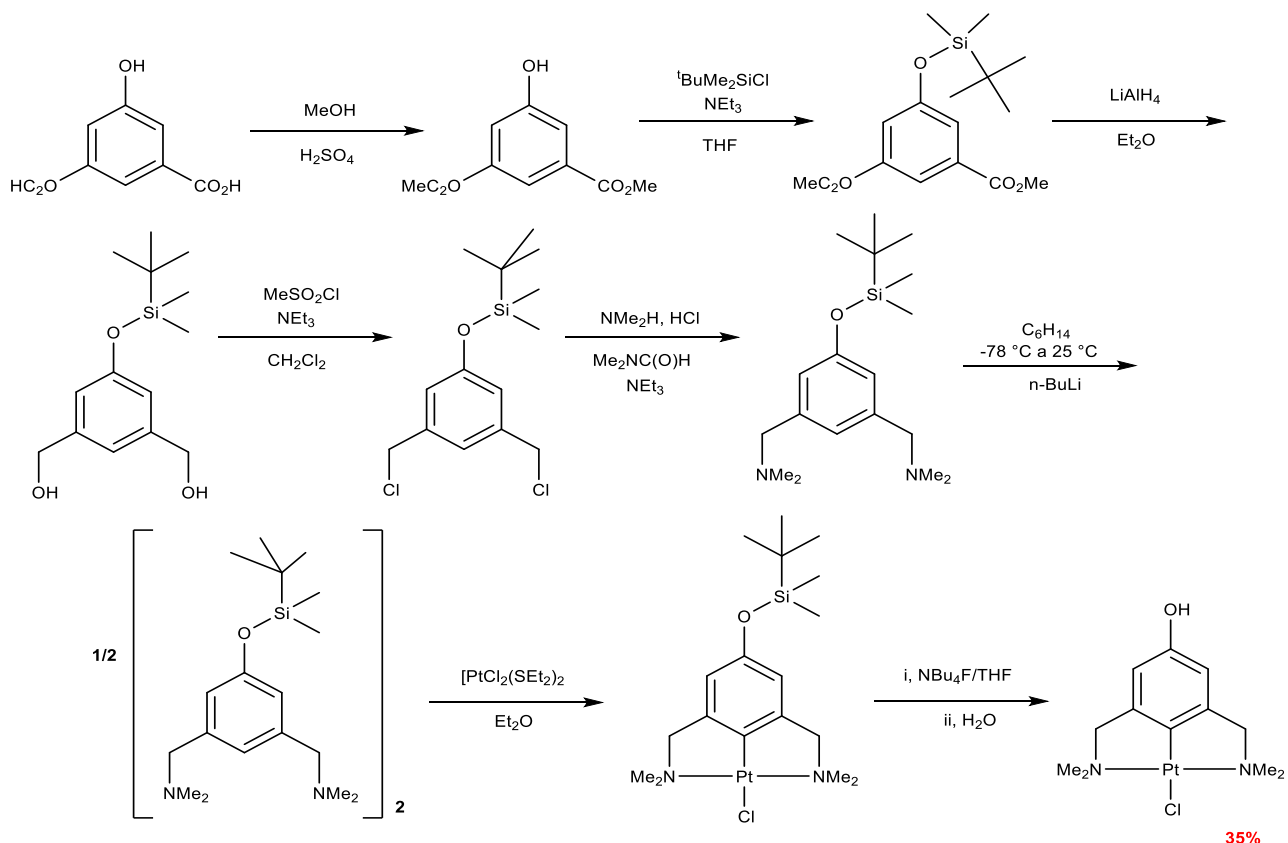


Fig. 7 – Síntesis de un compuesto tipo pinza NCN *para*-hidroxi sustituido [23].

Existe una variedad de reportes, mismos que hacen uso de diferentes grupos funcionales en posición *para* al enlace metal-carbono. Así, han sido sintetizados compuestos NCN [24], SPS y PCP [25] conteniendo grupos OH, NH_2 . La búsqueda de métodos que puedan introducir grupos funcionales sobre el anillo aromático ha llevado al desarrollo de síntesis alternas basadas en sustratos que puedan ser modificados en pasos posteriores a la metalación.

1.7.2 Coordinación al fragmento aromático

Básicamente, la introducción del segundo metal al anillo aromático del compuesto pinza puede llevarse a cabo por **coordinación σ** o por **coordinación π** . Por coordinación σ , se realiza a partir de la presencia de un compuesto tipo pinza que incluye un halógeno, a través de la adición oxidativa sobre el segundo metal (Figura 8) [26].

Como una opción más de funcionalización del anillo aromático del compuesto tipo pinza, y en la búsqueda de obtención de compuestos heterobimetálicos, se ha evaluado la posibilidad de aprovechar la densidad electrónica sobre el anillo aromático central. La formación de complejos del tipo $M(\eta^6\text{-areno})$ se puede realizar una vez formado el compuesto tipo pinza.

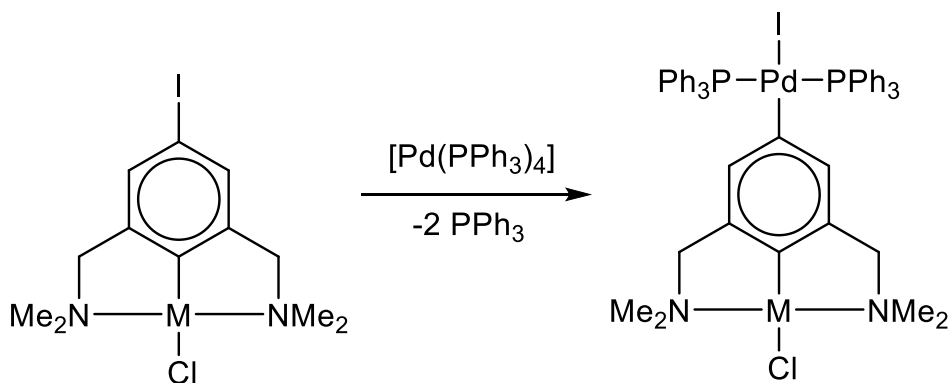


Fig. 8 - Modificación de complejos pinza por coordinación σ de un segundo metal al anillo aromático [26].

Los compuestos sándwich pueden ser formados a partir de compuestos tipo pinza haciendo posible la introducción de un metal de diferente naturaleza. Generalmente se lleva a cabo en 2 etapas, la primera se basa en la coordinación π de un metal al precursor del ligante pinza, la segunda etapa se basa en la formación de un enlace σ C-M por ciclometalación. Compuestos derivados de Rh, Pd e Ir han sido formados a partir de ferroceno o rutenoceno, aprovechando

que uno de los anillos es capaz de soportar la subsecuente coordinación σ (Figura 9). Aunque la actividad catalítica de estos sistemas está en desarrollo, han probado ser eficaces en la deshidrogenación de alcanos [27].

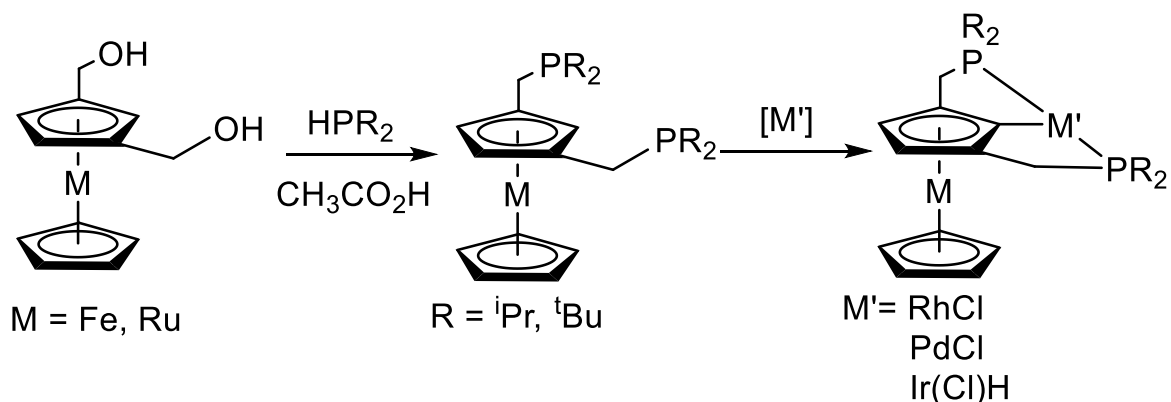


Fig. 9 – Síntesis de compuestos heterobimetálicos pinza-metaloceno [27].

El grupo de Van Koten ha demostrado que la inversión de la ruta sintética es más eficaz, debido a que aumenta la selectividad de la coordinación π del segundo metal en sistemas poliaromáticos, basándose en la modificación del compuesto pinza previamente sintetizado como se muestra en la Figura 10 [28].

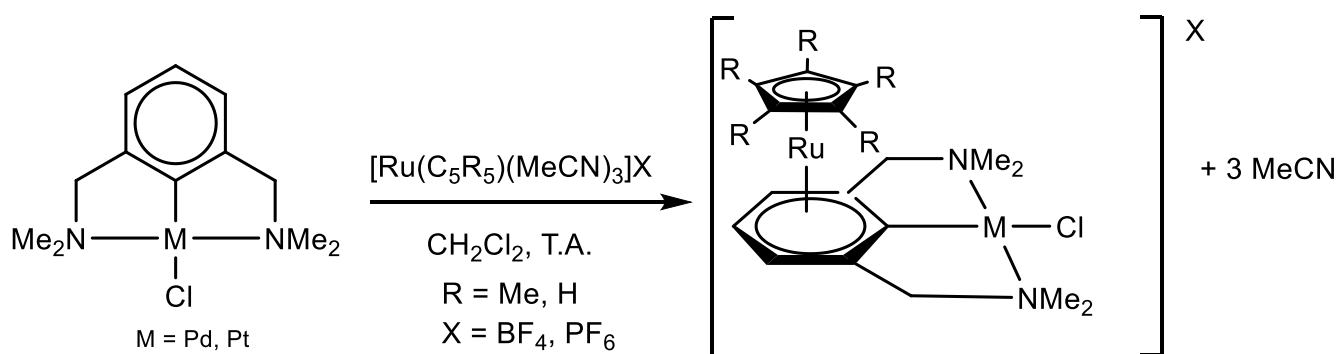


Fig. 10 - Modificación de compuesto tipo pinza NCN como ligante areno [28].

Le Lagadec y Morales-Morales reportaron la modificación de compuestos pinza POCOP con metales del grupo 10, por coordinación η^6 de los fragmentos organometálicos arenofilos $[\text{CpRu}]^+$ y $[\text{CpFe}]^+$ (Figura 11). De manera adicional se preparó una serie de derivados heterobimetálicos por coordinación selectiva de los fragmentos $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ y $[\text{CpFe}]^+$ sobre el anillo aromático más alejado del metal de compuestos pinza POCOP derivados del 1,3-naftoresorcinol (Figura 12) otorgando quiralidad planar. [20].

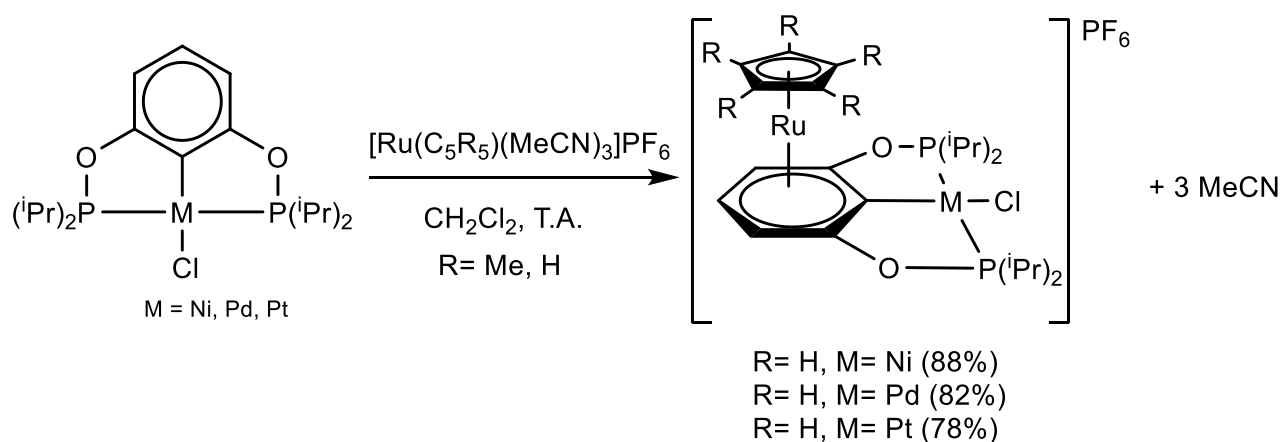


Fig. 11 – Modificación de un compuesto bisfosfinito como ligante areno [20].

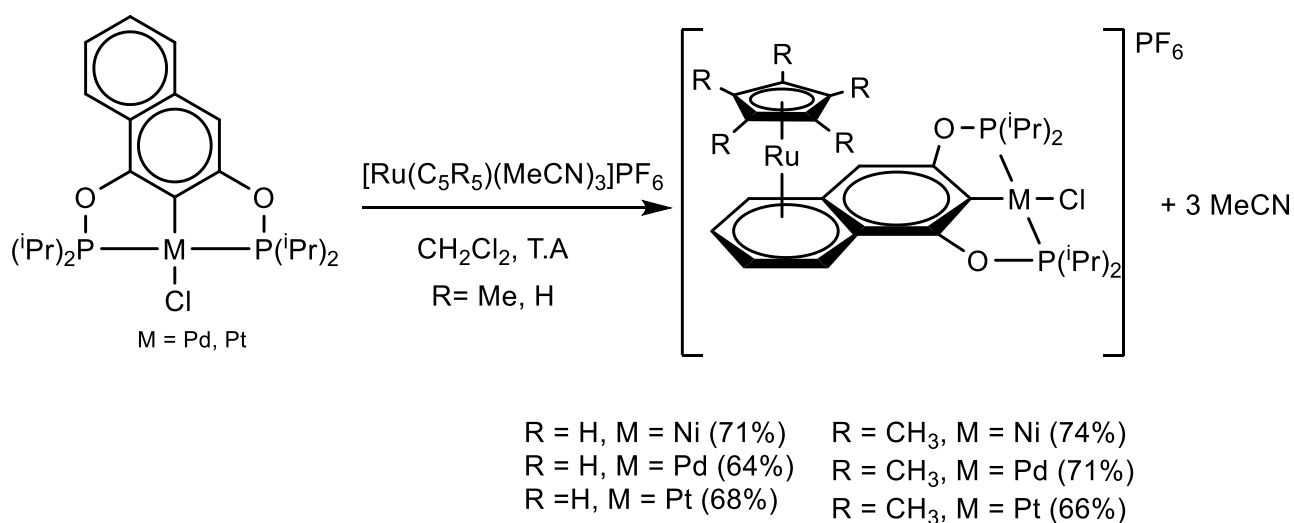


Fig. 12 - Compuestos heterobimetálicos derivados de la coordinación π de un complejo pinza POCOP no simétrico [20].

Como se ha observado, es posible llevar a cabo funcionalizaciones y además modulaciones a través de los anillos aromáticos de los compuestos tipo pinza POCOP. Lo anterior reitera el potencial de estos fragmentos, de formar parte de complejos heterobimetálicos, mismos que abren la puerta a reacciones del tipo tándem, incrementando el interés por estos compuestos.

1.7.3 Introducción de otros ligantes

La capacidad de coordinarse de manera selectiva y direccional a través del fragmento metal-ligante ofrece una herramienta de construcción. Así, se han utilizado estas interacciones haciendo uso de los compuestos tipo pinza en el ensamblaje de metalodendrimeros, funcionalización de superficies o cadenas poliméricas.

Por ejemplo, el proceso durante el cual se intercambia un ligante previamente diseñado en una geometría cuadrado plano, se conoce como “coordinación metálica quimioactivada del cuarto sitio”, el cual ha mostrado ser rápido, cuantitativo y quimiorreversible [29]. Es decir, se mantiene la coordinación meridional con el ligante pinza, intercambiando o eliminando el ligante aniónico (usualmente un halogenuro X). Van Manen ha logrado llevar a cabo este proceso con una pinza SCS-Pd, coordinándola a un ligante piridinico (Figura 13) [30].

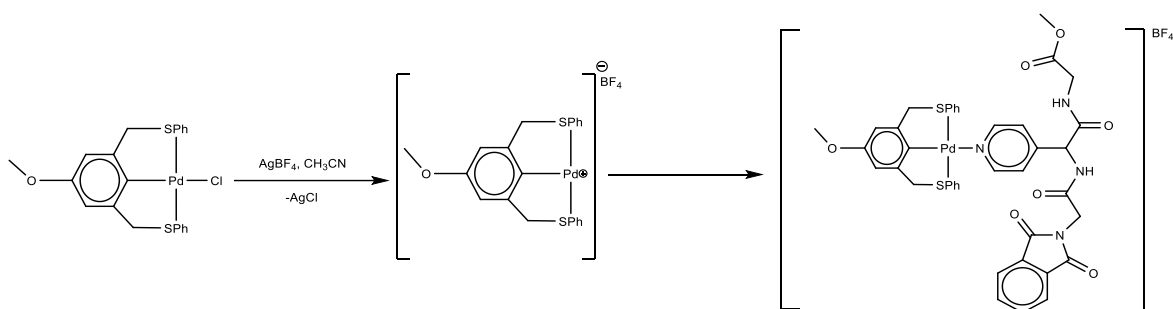


Fig. 13 – Activación y coordinación de una pinza SCS-Pd frente a un ligante donador [30].

1.8 ¿Por qué el hierro?

Consideramos que es relevante abordar brevemente las razones por las cuales el uso de compuestos de hierro como catalizadores en síntesis orgánica es atractivo. Los factores económicos a menudo se citan como la fuerza impulsora detrás de la transición a catalizadores homogéneos de hierro. El hierro es el primer metal de transición más abundante en la corteza terrestre, por lo tanto, es mucho más barato que los metales preciosos que busca reemplazar. El hierro tiene una configuración electrónica de $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Los estados de oxidación más comunes para el hierro son +II y +III. Además, los estados de oxidación +VI, 0, -I y -II son importantes. Sin embargo, hay muchos factores más allá del precio que hacen del hierro una alternativa atractiva:

- La ubicación del hierro en el centro del bloque d le permite comportarse como uno de los metales más versátiles para su uso en catálisis; el hierro puede actuar como un elemento metálico "temprano" y "tardío".
- El intervalo de estados de oxidación formal del hierro varía de -II a +VI y permite que el hierro se despliegue en procesos oxidativos y reductivos.
- El hierro es un ácido de Lewis sintonizable, es decir, puede variar de ser un ácido de Lewis modesto a muy fuerte; dado que esta propiedad está típicamente relacionada con el estado de oxidación del metal y la elección de ligantes en la esfera de coordinación, es relativamente fácil de manipular.
- La capacidad de los cationes de hierro para unirse fuertemente a los ligantes con grupos donadores basados en N u O, así como a los carbenos N-heterocíclicos, nos permite también hacer uso de fosfinas, lo que puede conducir a reducir el costo y el trabajo asociado con la síntesis del catalizador.
- La preparación de moléculas como fármacos a menudo se basa, en parte, en uno o más pasos que implican catálisis con metales de transición.

Actualmente, las autoridades reguladoras consideran que el hierro es un "metal con una preocupación mínima de seguridad"; 1300 ppm de hierro residual se considera aceptable en sustancias farmacológicas hasta la fecha ^[31]. Esto representa una enorme ventaja en comparación con los niveles considerados aceptables para la mayoría de los otros metales de transición (≤ 10 ppm). Por lo tanto, el uso de hierro puede ayudar a evitar pasos de purificación costosos y que llevan mucho tiempo y conducir (en última instancia) a síntesis simplificadas de nuevos productos farmacéuticos.

- En términos de aplicación en catálisis homogénea, la química organometálica del hierro está siendo desarrollada de manera muy activa. En particular, el uso de ligantes tipo pinza anuncia una ola de complejos nuevos y robustos que servirán para resaltar el potencial de hierro en catálisis.

1.9 Química organometálica del hierro

Los compuestos organometálicos de hierro han desempeñado un papel muy importante en el nacimiento de esta química. En primer lugar, en la química de los carbonilos metálicos que se desarrolló con anterioridad a la Segunda Guerra Mundial. El posterior descubrimiento y la caracterización del ferroceno en 1951 se considera el hito fundacional de la química organometálica moderna. Los avances de ésta en lo que al hierro se refiere han alcanzado desde entonces una amplitud extraordinaria, y esta sección sólo pretende exponer algunos de los más destacados con el fin de situar las secciones posteriores en un contexto adecuado.

1.10 Catálisis con hierro

La catálisis es un campo importante en la investigación académica e industrial porque conduce a reacciones más eficientes. La formación del producto debe ocurrir con la regeneración de las especies catalíticamente activas. Un buen catalizador se caracteriza por tener elevada estabilidad, actividad y selectividad. La estabilidad de un catalizador es una medida de su capacidad para convertir reactivos en productos y se expresa por la cantidad de moles de productos obtenidos por moles de catalizador o turnover number (TON).^[32]

Por los años 50, el hierro era visto como un metal de baja actividad para ser usado en catálisis. Esta opinión ha cambiado recientemente, gracias al complejo de hierro(II) desarrollado por Casey y Guan, el que fue utilizado para la hidrogenación de cetonas y aldehídos en condiciones suaves de presión y temperatura (25°C, 3 atm de H₂), alcanzando sobre un 83% de conversión a las 20 horas y obteniendo resultados similares para la hidrogenación por transferencia de hidrógeno (87% de conversión en 16 horas)^[33]. En 2006 Beller y colaboradores reportaron la síntesis de complejos de hierro(II) con ligantes de trifenilfosfina para la hidrogenación por transferencia de hidrógeno de cetonas con isopropanol como fuente de hidrógeno, alcanzando resultados entre el 99% usando como precursor al FeCl₂ o resultados entre el 63% con el precursor de [Fe₃(CO)₁₂](en presencia de base, 100°C)^[34]. Por otra parte, Morris y colaboradores reportaron conversiones cercanas al 90% tras 40 minutos de reacción con complejos de hierro(II) para la hidrogenación de cetonas conteniendo ligantes del tipo diamino difosfina^[35].

1.11 Complejos de hierro con ligantes tipo pinza PCP y POCOP

Diferentes complejos de hierro tipo pinza han sido aplicados en catálisis. La mayoría de estos han sido probados en reacciones de hidrosililación y se basan en ligantes tipo pinza POCOP. En particular, Guan et al. recientemente descubrieron que los complejos hidruro de hierro con ligantes tipo pinza POCOP, originalmente aplicados en las reacciones de hidrosililación, podrían ser catalizadores eficientes para la deshidrogenación de amonio-borano [36-38].

Darcel et al. con base a los resultados obtenidos por su grupo de investigación y debido a la importancia de los complejos tipo pinzas de hierro con fosfinas en la catálisis, reportaron nuevos complejos de hierro ciclometalados que pueden obtenerse directamente en un solo paso a partir del precursor de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ disponible comercialmente. Como se menciona Darcel presentó la síntesis directa de cuatro complejos de pinzas de hierro que llevan un hidruro y dos ligantes carbonilo. Los complejos ciclometalados sintetizados por este grupo sirven como catalizadores para la borilación deshidrogenativa selectiva del estireno usando pinacolborano. La metodología aplicada para la síntesis de estos complejos de hierro con este tipo de ligante fue que describieron un método nuevo y eficiente basado en el precursor de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ en condiciones suaves e irradiación UV (Figura 14) [39].

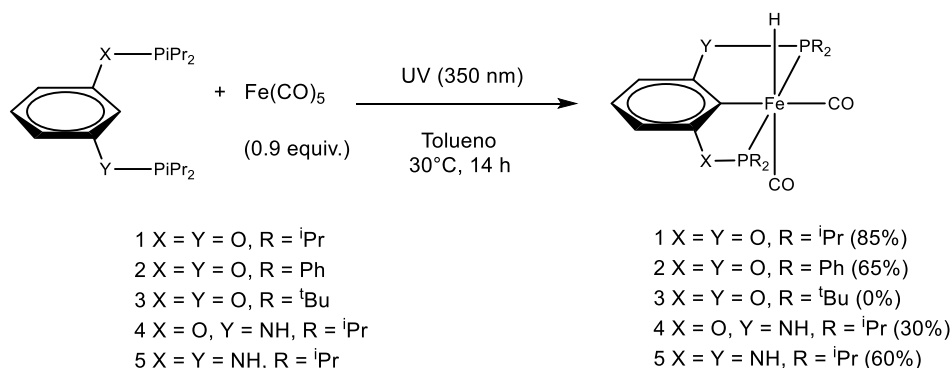


Fig. 14 – Síntesis general de los complejos $[(\text{PCP})\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2]$ [39].

Los complejos tipo pinza PCP y POCOP se conectan a través de enlaces de CH₂, O ó NR a un esqueleto aromático en las dos posiciones *orto*. Este tipo de compuestos pueden diseñarse racionalmente de manera modular, lo que permite la preparación de catalizadores altamente activos para una variedad de reacciones químicas que proceden con altas eficiencia y selectividad. Un enfoque sintético establecido es una coordinación del enlace C-H dirigida a fragmentos del metal de baja valencia que es rica en electrones, seguido de la adición oxidativa del enlace C-H del ligante P(C-H)P a la generación de complejos de hidruro [37].

Guan y colaboradores sintetizaron complejos de pinzas POCOP de Fe(II) a través de una ruta de ciclometalación directa mediante el precursor de [Fe(PMe₃)₄] con ligantes pinza POCOP derivados de resorcinol [36-40] (Figura 15).

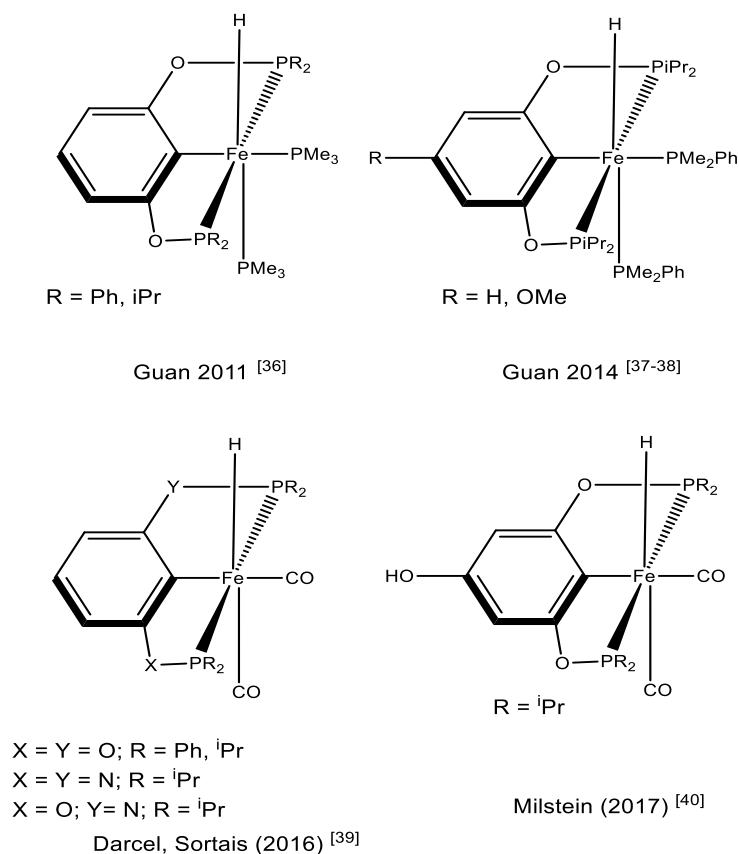


Fig. 15 – Complejos de hierro con ligantes tipo POCOP [36-40].

En este trabajo en perspectiva muestra una visión general de los avances en el campo de los complejos tipo pinza de hierro con ligantes tipo pinza PCP y POCOP aniónicos con la inclusión de sistemas alifáticos como se muestra en la Figura 16.

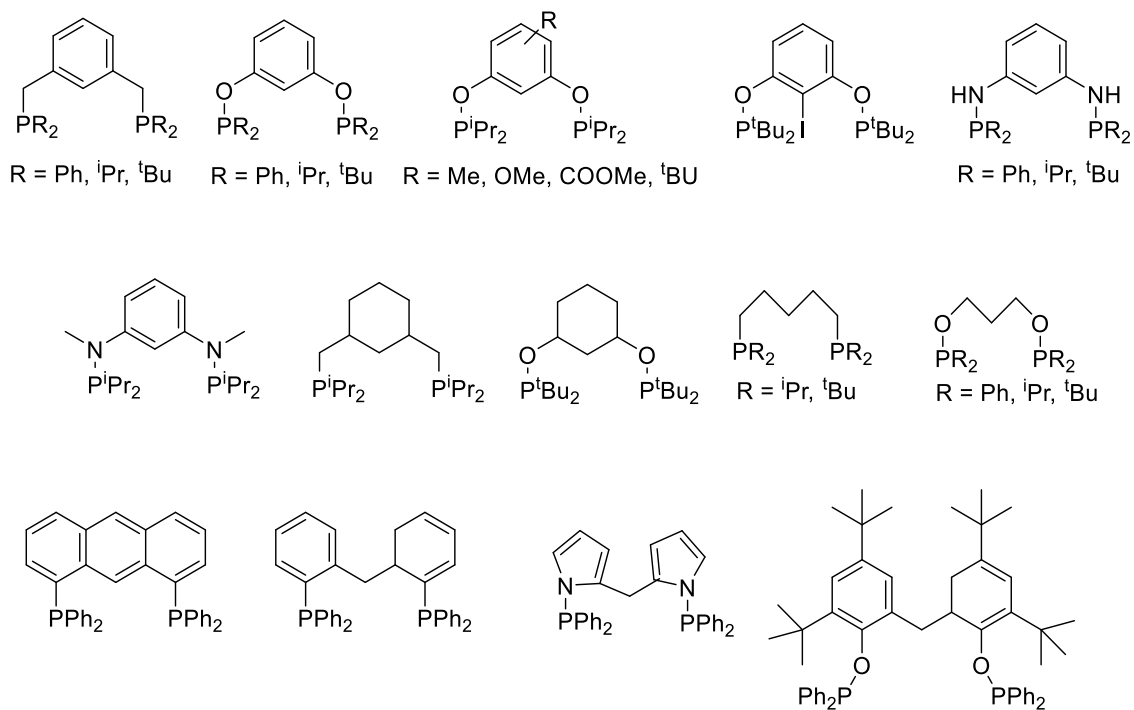


Fig. 16– Ejemplos de ligantes pinza tipo PCP y POCOP que han sido coordinado al hierro.

Hasta la fecha, solo se informan muy pocos complejos pinza de POCOP de hierro en la literatura. Una descripción general de los complejos de pinzas de PCP de hierro se muestra en la figura 17 [41].

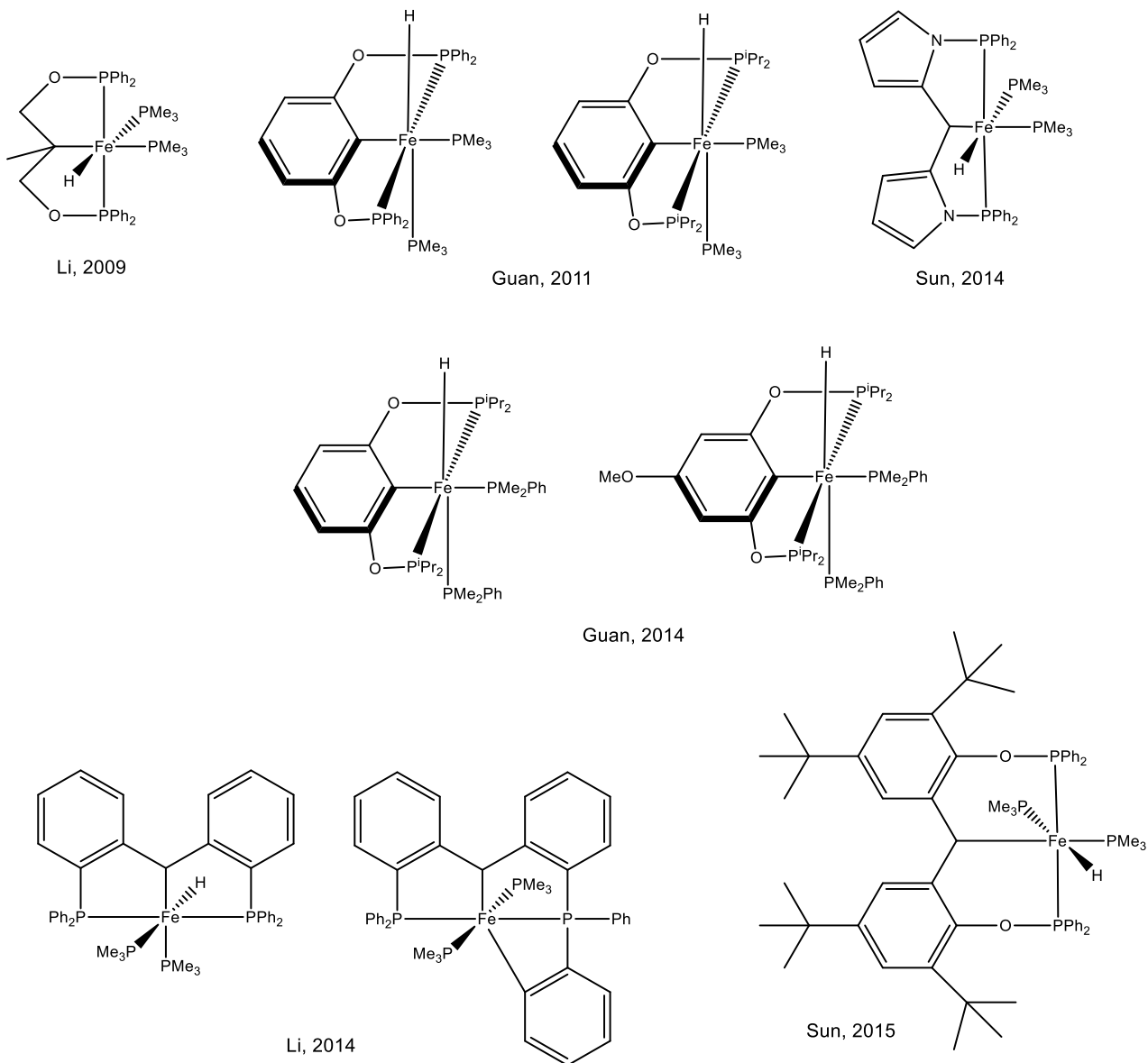


Fig. 17 – Complejos de hierro con ligante tipo pinza PCP y POCOP [41].

La química de los compuestos pinza de hierro es un campo atractivo por explorar, dado el reto que implica su síntesis y sus potenciales aplicaciones. Es así, que el diseño de estos complejos organometálicos con hierro sin duda podría ser una contribución importante en catálisis homogénea. La perspectiva hará énfasis en la combinación de hierro con el ligante tipo pinza POCOP para dar como resultado el desarrollo de un nuevo catalizador novedoso, versátil y eficiente para reacciones catalíticas con cierta eficiencia. Por lo cual, las reacciones presentadas ayudarán a brindar nuevas oportunidades para desarrollar transformaciones catalíticas y contribuirán a avanzar en este campo de la química.

HIPÓTESIS

La reacción entre ligantes tipo pinza POCOP no-simétricos y diferentes precursores de hierro tales como FeCl_2 , $[\text{FeCl}_2(\text{Py})_4]$ y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ darán lugar a la formación de nuevos complejos tipo pinza POCOP de hierro.

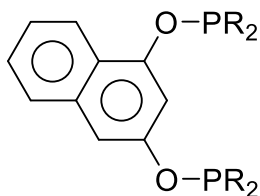
OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar compuestos tipo pinza de hierro con los ligantes 1,3-bis(diisopropilfosfinito)naftaleno, 1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftaleno y 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno).

Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar los ligantes fosfinito tipo pinza basados en 1,3-naftoresorcinol de fórmula general $[\{C_{10}H_6-1,9-(OPR_2)_2\}]_2$ donde R= Ph, ⁱPr, ^tBu.
 - 1,3-bis(diisopropilfosfinito)naftaleno.
 - 1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftaleno.
 - 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno.



R= ⁱPr, ^tBu, Ph

Esquema 1. Estructura general de los ligantes tipo pinza POCOP.

2. Sintetizar los compuestos de hierro con ligantes tipo pinza POCOP, 1,3-bis(diisopropilfosfinito)naftaleno, 1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftaleno y 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno).

CAPÍTULO 2 SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas, la instrumentación y los disolventes utilizados en la síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP y los compuestos de hierro con ligantes tipo pinza POCOP.

Las materias primas en este proyecto se adquirieron comercialmente. La síntesis y manipulación de los compuestos, se realizó bajo atmósfera inerte utilizando líneas de vacío-nitrógeno (técnicas de Schlenk).

Se utilizaron disolventes de Sigma-Aldrich, como tolueno, diclorometano, hexano. Los disolventes fueron destilados y secados con su respectivo agente desecante conforme a la literatura ^[42].

Tolueno: En un sistema de destilación bajo atmósfera de nitrógeno se colocó un matraz bola de 500 mL con tolueno y sodio metálico. El sistema se colocó a reflujo con agitación, para posteriormente recibir el destilado en un colector de destilación.

Diclorometano: En un sistema de destilación bajo atmósfera de nitrógeno se colocó un matraz bola de 2 L con diclorometano y P_4O_{10} . El sistema se colocó a reflujo para posteriormente recibir el destilado en un colector.

Hexano: En un sistema de destilación bajo atmósfera de nitrógeno se colocó un matraz bola de 2 L con hexano y sodio metálico. El sistema se colocó a reflujo, para posteriormente recibir el destilado en un colector.

Los reactivos cloruro de hierro ($FeCl_2$), pentacarbonilo de hierro [$Fe(CO)_5$], 1,3-dihidroxinaftaleno, clordiisopropilfosfina, clorditertbutilfosfina, clorodifenilfosfina, trietilamina, hexafluorofosfato de potasio (KPF_6), hidróxido de potasio (KOH), cloroformo deuterado y silica gel fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados sin previa purificación como se recibieron, excepto la clorodifenilfosfina que se purificó por destilación. También se llevó a cabo la síntesis del precursor de hierro(II) [$Fe(Cl)_2(Py)_4$] tal y como se describe en la literatura ^[43].

2.1 Instrumentos de análisis

2.1.1 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ fueron obtenidos con un equipo Bruker de 400 MHz empleando como disolvente CDCl_3 y se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM.

2.1.2 Espectrometría de masas

Los espectros de masas se obtuvieron de un espectrómetro JEOL modelo JMS-T100LC por método de ionización DART (Direct Analysis in Real Time) y se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM.

2.1.3 Espectroscopia de infrarrojo

Para obtener los espectros de infrarrojo se utilizó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Bruker, modelo Alpha ATR. Los espectros de infrarrojo se realizaron en el Instituto de Química, en el Laboratorio de Inorgánica 2.

2.2 Síntesis del precursor $\text{FeCl}_2(\text{Py})_4$

El siguiente procedimiento fue adaptado de la literatura ^[43]

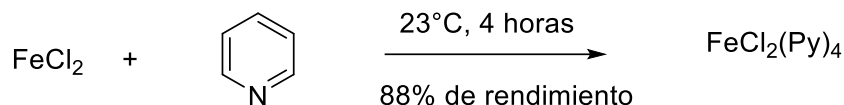


Fig.18 - Síntesis del precursor $\text{FeCl}_2(\text{Py})_4$.

En un matraz Schlenk se añadió FeCl_2 (10.0 g, 78.9 mmol, 1.0equiv.) y piridina (62.8 g, 64.0 mL, 794 mmol, 10.1 equiv) que se había desgasificado con Ar. La mezcla de reacción se agitó a 23°C durante 4 h, el precipitado amarillo se dejó sedimentar. La suspensión amarilla se filtró y el sólido se lavó con hexano y se secó al vacío para dar el compuesto $\text{FeCl}_2(\text{Py})_4$ siendo un sólido amarillo (30,5 g, 69 mmol, 88% de rendimiento).

2.3 Síntesis de ligantes tipo pinza POCOP

En esta sección se describe la síntesis de los ligantes tipo POCOP basados en el esqueleto del 1,3 naftoresorcinol. La obtención de los ligantes tipo pinza se llevó a cabo siguiendo una ruta sintética informada por Le Lagadec ^[20]. La metodología consistió en hacer reaccionar 1.0 equivalente de naftoresorcinol y 2.0 equivalentes de la correspondiente clorofosfina en condiciones de reflujo de tolueno por 24 horas, en atmósfera inerte en presencia de trietilamina como base (Figura 19), cabe mencionar que los volúmenes pequeños se midieron con una microjering. Los ligantes se almacenaron en atmósfera inerte para posteriormente ser caracterizados a través de la resonancia magnética nuclear de RMN ^{-1}H y RMN $^{-31}\text{P} \{^1\text{H}\}$.

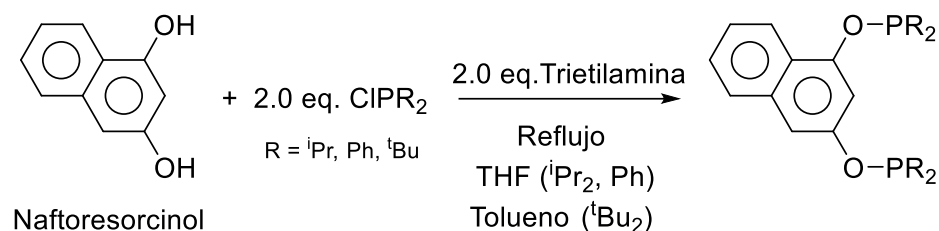
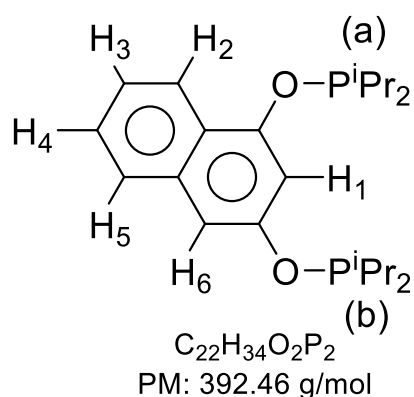


Fig.19 - Síntesis de los ligantes tipo pinza POCOP.

2.3.1 Síntesis del ligante LPOCOP-1



Se colocaron 50 mg (0.31 mmol) de 1,3-naftoresorcinol en un matraz de Schlenk. Posteriormente se agregaron 0.09 mL (0.62 mmol) de trietilamina junto con 10 mL de tolueno. Esta mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Por otro lado, se colocó 0.10 mL (0.62 mmol) de clordiisopropilfosfina en un matraz de Schlenk en 10 mL de THF.

Posteriormente, la primera disolución se agregó gota a gota a la disolución de la clorosfosfina. Al término de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y se filtró a través de una cánula. Finalmente se evaporó el disolvente a sequedad obteniendo 102 mg (0.25 mmol) de un producto aceitoso de color amarillo. (Rendimiento 83%). La caracterización fue conforme a lo reportado. **RMN ⁻¹H** (CDCl₃): δ 8.03 ppm (d, 1H, H₃), 7.55 ppm (d, 1H, H₆), 7.29 ppm (td, 1H, H₅), 7.19 ppm (td, 2H, H₄), 7.12 ppm (m, 1H), 7.04 ppm (m, 1H), 1.89 ppm (m, 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 ppm (m, 24H, CH(CH₃)₂). **RMN ⁻³¹P {¹H}** (CDCl₃): δ 147.34 ppm (s, P_a), 146.52 ppm (s, P_b).

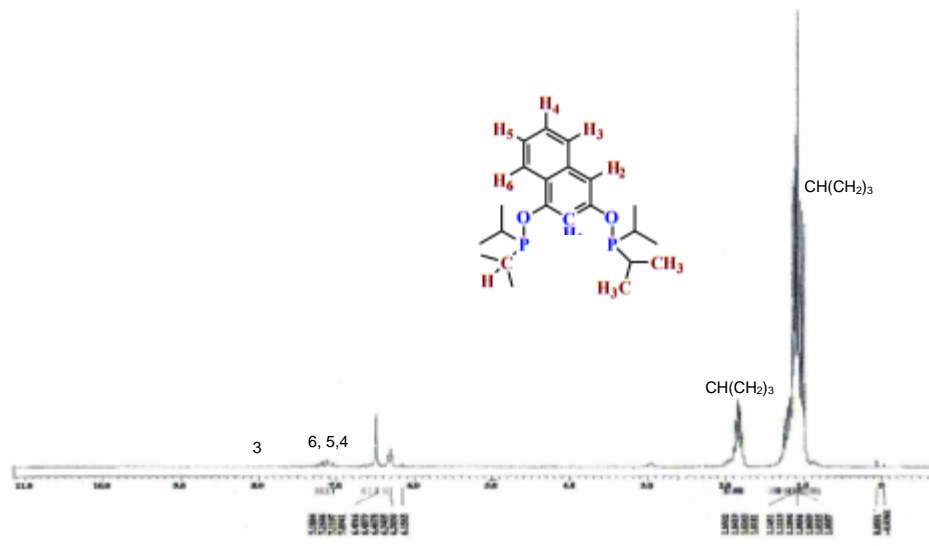


Fig. 20 - Espectro de RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C) del LPOCOP-1.

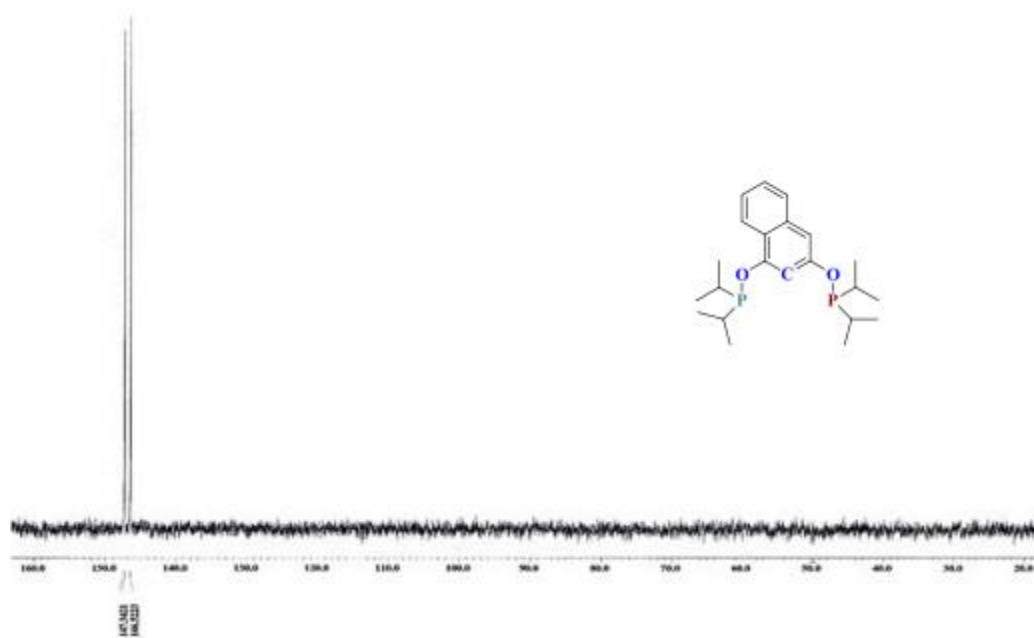
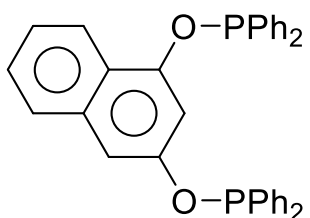


Fig. 21 - Espectro de RMN-³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃, 25°C) del LPOCOP-1.

2.3.2 Síntesis del ligante LPOCOP-2



$C_{34}H_{26}O_2P_2$
PM: 528.53 g/mol

Se colocaron 50 mg (0.31 mmol) de 1,3-naftoresorcinol en un matraz Schlenk. Posteriormente se agregaron 0.09 mL (0.62 mmol) de trietilamina junto con 10 mL de tolueno. Esta mezcla se colocó en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Por otro lado, se colocó clorodifenilfosfina (0.11 mL, 0.62 mmol) de en un matraz Schlenk en 10 mL de THF. Posteriormente, la primera disolución se agregó gota a gota a la disolución de la clorofosfina. Al término de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtró a través de una cánula. Finalmente se evaporó el disolvente a sequedad obteniendo 140 mg (0.25 mmol) de un producto aceitoso de color amarillo (Rendimiento 83%). La caracterización fue conforme a lo reportado. **RMN ^{-1}H** ($CDCl_3$): δ 7.95 ppm (d, 1H, H3), 7.62 ppm (d, 1H, H6), 7.29 ppm (td, 1H, H5), 7.19 ppm (td, 2H, H4), 7.12 ppm (m, 1H, Fenilos), 7.04 (m, 1H, Fenilos). **RMN $^{-31}P \{^1H\}$** ($CDCl_3$): δ 111.78 (s, P_a), 111.15 (s, P_b).

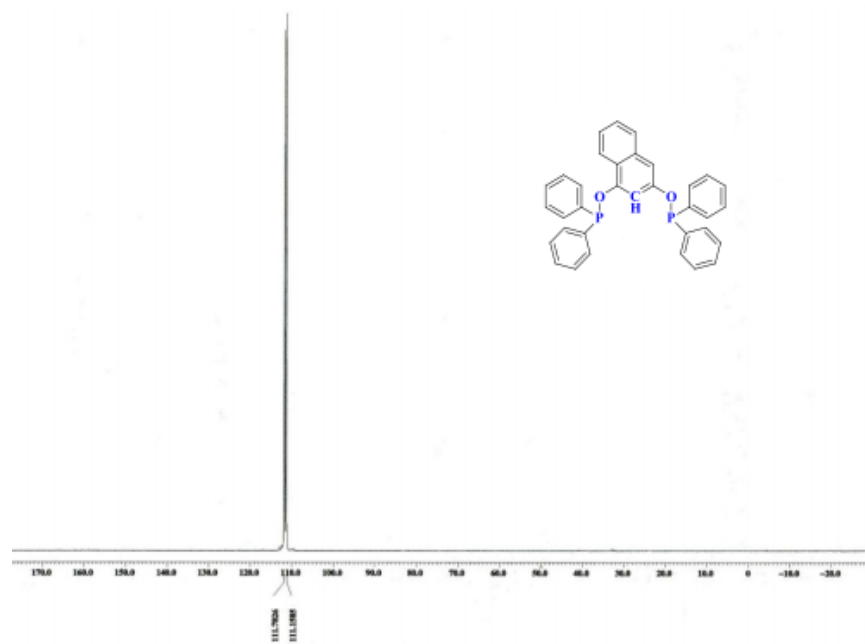
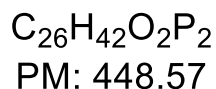
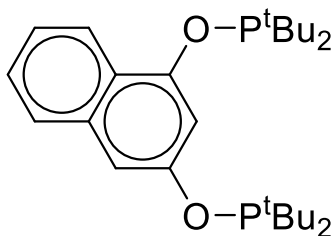


Fig. 22 - Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (121 MHz, $CDCl_3$, 25°C) del LPOCOP-1.

2.3.3 Síntesis del ligante LPOCOP-3



Se colocaron 50 mg (0.31 mmol) de 1,3-naftoresorcinol en un matraz Schlenk. Posteriormente se agregaron 0.09 mL (0.62 mmol) de trietilamina junto con 10 mL de tolueno. Esta mezcla se colocó en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Por otro lado, se colocó 0.12 mL (0.62 mmol) ditertbutilclorofosfina (0.12 mL, 0.62 mmol) en un matraz Schlenk junto con 10 mL de tolueno.

Posteriormente, la primera disolución se agregó gota a gota a la disolución de la clorosfosfina. Al término de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo, se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente, se filtró mediante una cánula y finalmente se evaporó a sequedad el disolvente obteniendo 116 mg (0.25 mmol) de un producto aceitoso de color amarillo (Rendimiento 82%). La caracterización fue conforme a lo reportado.

RMN ¹H (CDCl₃): δ 8.03 ppm (d 1H, H3), 7.55 ppm (d 1H, H6), 7.29 ppm (m, 3H, H5), 7.19 ppm (d, 1H, H4), 7.12 ppm (m, 3H, H10), 7.04 ppm (s, 1H, H8), 6.91 ppm (s, 1H, H1), 1.17 ppm (m, 36H, CH(CH₃)₂). **RMN ³¹P {¹H}** (CDCl₃): δ 149.62 ppm (s, P_a), 153.65 ppm (s, P_b).

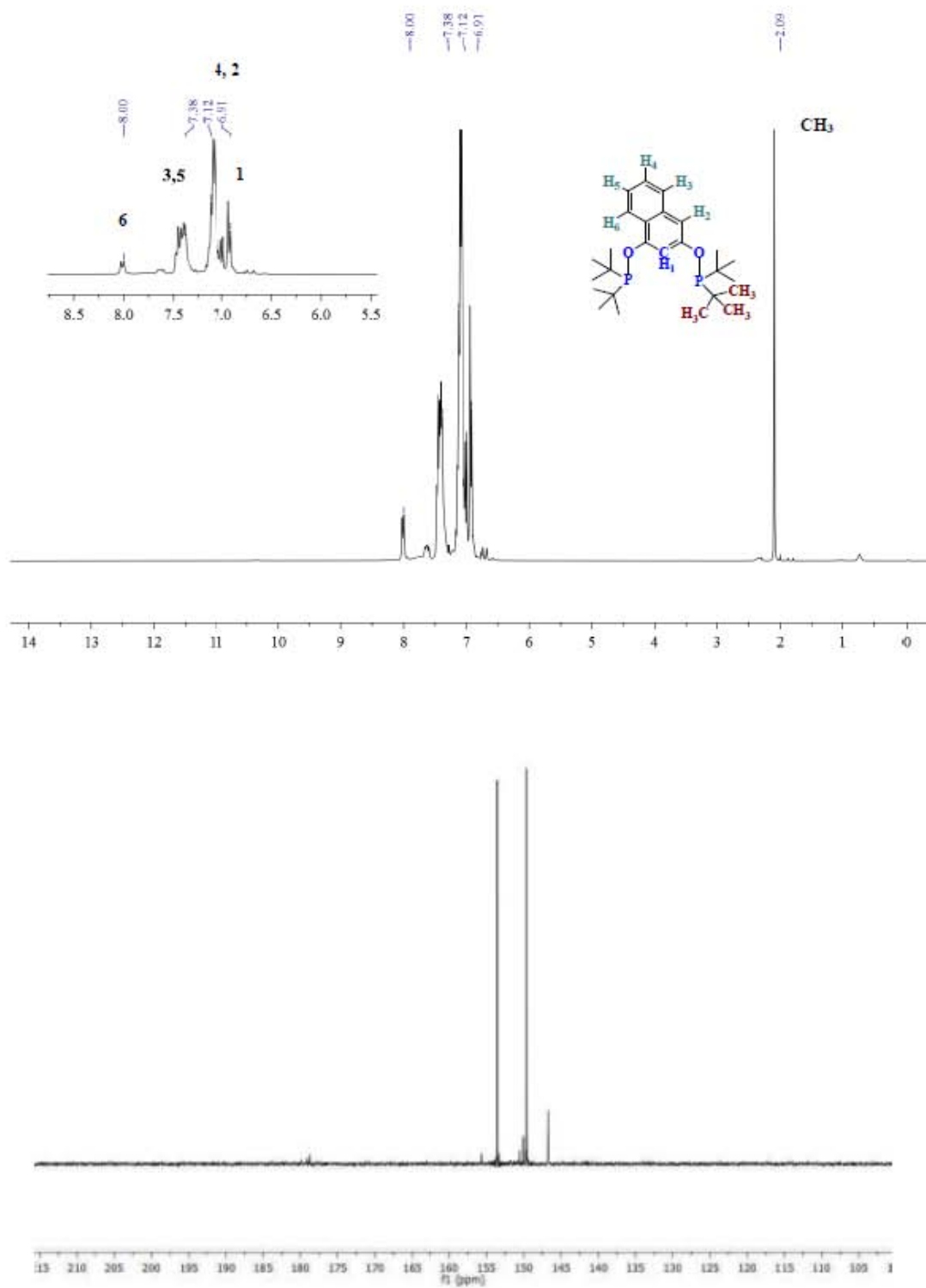


Fig. 23 - Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , 25°C) y de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , 25°C) del LPOCOP-3.

2.4 Síntesis del [Fe(CO)₅] con los ligantes tipo pinza POCOP

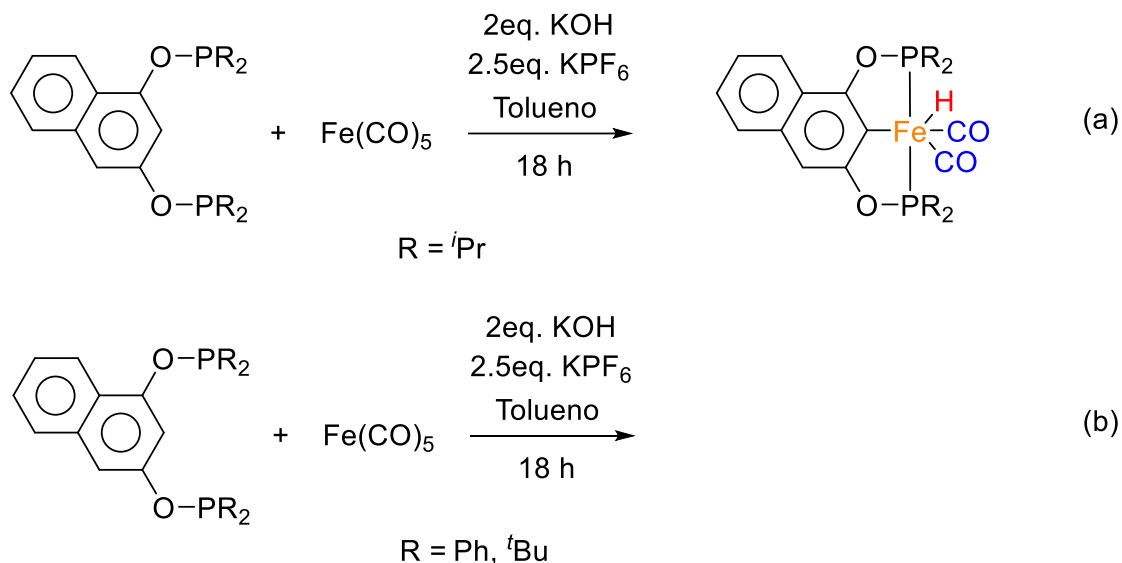
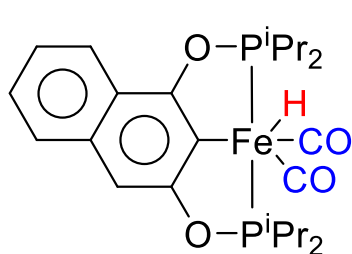


Fig. 24 – (a) Síntesis para la obtención del complejo organometálicos de hierro FePOCOP-1, (b) Intento de síntesis para la obtención de complejos de hierro con los ligantes LPOCOP-2 y LPOCOP-3.

2.4.1 Síntesis del compuesto [Fe(H)(CO)₂(C₁₀H₅-1,3-{OP^{*i*}Pr₂})₂] “FePOCOP-1”



C₂₄H₃₄FeO₄P₂
PM: 504.32 g/mol

Se colocaron 102 mg (0.26 mmol) del ligante POCOP en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N₂, junto con 41.03 μL (0.312 mmol) de [Fe(CO)₅] tomados con una microjeringa, 2 equivalentes (17.5 mg) de KOH, 2.5 equivalentes (143.6 mg) de KPF₆, finalmente se agregaron 10 mL de tolueno, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de N₂ durante 18 horas.

Pasado este tiempo, se obtuvo una solución de color café y un precipitado blanco que aún no se ha caracterizado, se procedió a filtrar y evaporar la solución a sequedad. Se obtuvieron 157.4 mg de un sólido café. Este sólido se disolvió en diclorometano y la solución se purificó a través de una columna de silica. Como

eluyente se utilizó una mezcla de diclorometano:hexano (80:20) con la cual eluyó una fracción de color amarilla. Esta fracción se recolectó y se evaporó a vacío obteniendo 125 mg (0.24 mmol) de un sólido amarillo (Rendimiento 79%).

2.4.2 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el LPOCOP-2

Se colocaron 137.2 mg (0.259 mmol) del ligante POCOP [1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno] en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 junto con 41.02 μL (0.31 mmol) de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, 2 equivalentes (0.0175 g) de KOH, 2.5 equivalentes (0.1435 g) de KPF_6 , finalmente se agregaron 10 mL de tolueno, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de N_2 durante 18 horas. Pasado este tiempo, se obtuvo una solución café y un precipitado blanco que no se ha caracterizado, se procedió a filtrar la solución del precipitado blanco y a evaporar la solución a sequedad. Se obtuvieron 187.3 mg de un sólido café. Este sólido se disolvió en diclorometano:hexano y la solución se purificó a través de una columna de sílica. Como eluyente se utilizó una mezcla de diclorometano:hexano (80:20) con la cual eluyó una fracción de color amarilla, esta fracción se recolectó y se evaporó a vacío obteniendo 76.2 mg de un sólido amarillo.

2.4.3 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el LPOCOP-3

Se colocaron 115 mg (0.26 mmol) del ligante POCOP [1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftateno] en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 junto con 41.03 μL (0.31 mmol) de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, 2 equivalentes (17.5 mg) de KOH, 2.5 equivalentes (143.5 mg) de KPF_6 , finalmente se agregaron 10 mL de tolueno, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de N_2 durante 18 horas. Pasado este tiempo, se obtiene una solución verde y un precipitado blanco que no se ha caracterizado, se procedió a filtrar ese precipitado y a evaporar la solución a sequedad. Se obtienen 119 mg de un sólido verde. Este sólido se disolvió en diclorometano y se hizo pasar a través de una columna de sílica. Como eluyente se utiliza una mezcla de diclorometano:hexano (80:20) con la cual eluyó una

fracción verde que se recolectó y se evaporó a vacío obteniendo 105 mg de un sólido verde.

2.4.4 Intentos de síntesis de complejos de hierro a partir de FeCl_2 con los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3

Se realizaron intentos de síntesis de complejos de hierro utilizando como precursor al FeCl_2 . Estas pruebas se hicieron colocando 2.0 eq. LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3 más 1.0 eq. de FeCl_2 bajo reflujo de tolueno. Sin embargo, los resultados no fueron favorables ya que el FeCl_2 no reaccionó con el ligante. Posteriormente se filtró mediante una cánula y se procedió a evaporar la solución a vacío, una vez evaporada la reacción se obtuvo un producto aceitoso de color amarillo, el cual se hizo pasar por una columna de silica gel utilizando diclorometano como eluyente (se probaron otros disolventes como metanol, etanol, hexano, pero el compuesto no era soluble en ellos), el producto de reacción quedó retenido y no fue posible recuperarlo, cabe mencionar que se repitió dicha reacción con cada uno de los ligantes y el resultado fue el mismo (Figura 25).

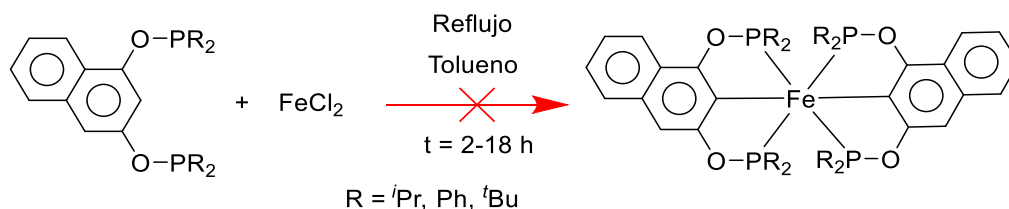


Fig. 25 – Reacción del ligante tipo pinza POCOP y FeCl_2 .

Ligante	Tiempo	Disolvente	Eq. Ligante	Precursor	Rend.
LPOCOP-1	2, 4, 8, 12, 16,18 horas	Tolueno	2.0	1.0	0
LPOCOP-2	2, 4, 8, 12, 16,18 horas	Tolueno	2.0	1.0	0
LPOCOP-3	2, 4, 8, 12, 16,18 horas	Tolueno	2.0	1.0	0

Tabla 1 – Condiciones de reacción al utilizar FeCl_2 .

2.4.5 Intentos de síntesis de complejos de hierro a partir de FeCl₂/KOH con los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3

Se realizó otra reacción usando 2.0 eq. de los ligantes LPOCOP- 1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3 junto con 1.0 eq. de FeCl₂ pero esta vez agregando 2.0 eq. de KOH, para neutralizar el HCl que se formaría, siguiendo los mismos intervalos de tiempo de la reacción anterior y bajo reflujo de tolueno. En un principio la reacción era color café y en 45 minutos de haber puesto la reacción bajo reflujo se tornaba de un color negro. Una vez terminada la reacción, se procedió a evaporar la mezcla de reacción y se hizo pasar por una columna de silica gel o alumina utilizando como disolvente diclorometano (se probaron otros disolventes como metanol, etanol, hexano, pero el compuesto no era soluble en ellos). Cabe mencionar que el sólido negro se retuvo dentro de la columna y no se logró recuperar el producto de reacción (Figura 26).

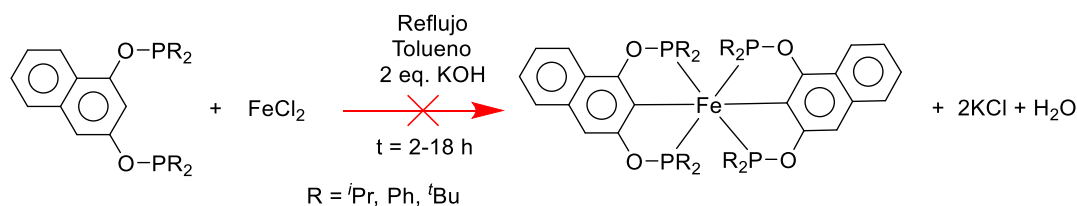


Fig. 26 – Reacciónj entre el ligante tipo pinza POCOP y FeCl₂ en presencia de KOH.

Ligante	Tiempo	Eq. Lig.	Precursor	Eq. KOH	Rend.
LPOCOP-1	2, 4, 8, 12, 16,18 horas	2.0	1.0	2.0	0
LPOCOP-2	2, 4, 8, 12, 16,18 horas	2.0	1.0	2.0	0
LPOCOP-3	2, 4, 8, 12, 16,18 horas	2.0	1.0	2.0	0

Tabla 2 – Condiciones de reacción al utilizar FeCl₂ y KOH.

2.4.6 Intentos de síntesis de complejos de hierro a partir de $\text{FeCl}_2(\text{Py})_4$ con los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3

Después de llevar a cabo intentos con el FeCl_2 , se decidió cambiar el precursor por el $[\text{FeCl}_2(\text{Py})_4]$. Se tomó 1.0 eq. del LPOCOP-1 más 1.0 eq. del precursor de hierro pero esta vez usando como disolvente en THF, ya que el precursor $[\text{FeCl}_2(\text{Py})_4]$ es insoluble en tolueno pero soluble en THF. La mezcla de reacción se dejó por 18 horas a reflujo y al finalizar la reacción se procedía a evaporar y se obtenía un sólido naranja que era inestable ya que al dejar pasar cierto tiempo dentro del matraz Schlenk dicho sólido se tornaba a un color café. Se intentó purificar en una columna de silica usando una mezcla de disolventes 95:5 de diclorometano:hexano pero el sólido café se quedaba retenido en la columna, no se logró recuperar el producto de reacción ni caracterizarlo. Se llevó a cabo la reacción para los otros ligantes LPOCOP-2 y LPOCOP-3 pero los resultados fueron los mismos en cuanto a color y estabilidad. Para esta reacción se esperaba obtener un complejo de hierro(II) como se muestra en la figura 27.

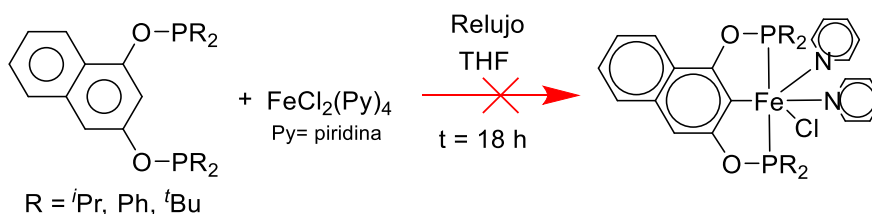


Fig. 27 – Reacción entre el ligante tipo pinza POCOP y $[\text{FeCl}_2(\text{Py})_4]$.

Todos estos intentos fueron fallidos, podríamos decir que los efectos electrónicos que presentan estos ligantes, al ser ligantes con cierto carácter aceptor para el caso del LPOCOP-2 puede que no haya favorecido la formación o estabilidad de los compuestos propuestos. También este efecto electrónico presente en el hierro, haría que fuera muy rico en densidad electrónica, donde el hierro podría oxidarse fácilmente, por ejemplo a Fe(III) y así formar un compuestos inestables.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se realiza el análisis de la síntesis de los ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3 basados en el 1,3-naftoresorcinol al hacerlo reaccionar con el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Para los ligantes 1,3-bis(diisopropilfosfinito)naftaleno (LPOCOP-1) y 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno (LPOCOP-2) se generó mejor rendimiento cuando se utilizó como disolvente el THF.

Cl-PR ₂ , R= ⁱ Pr ₂ , Ph	Base	Disolvente	Rendimiento (%)
Ph	NEt ₃	Tolueno	76
Ph	NEt ₃	THF	83
ⁱ Pr ₂	NEt ₃	Tolueno	43
ⁱ Pr ₂	NEt ₃	THF	83

Tabla 3 - Condiciones para definir el disolvente a utilizar en la síntesis de los ligantes tipo pinza, utilizando la clorodifenilfosfina y el clordiisopropilfosfina.

Por otra parte, para el ligante 1,3-bis(*ter*-butilfosfinito)naftaleno al utilizar clorod*ter*-butilfosfina procede mejor empleando tolueno como disolvente que el THF. La mejoría en los rendimientos puede estar relacionado con las energías de activación del proceso; al utilizar una clorofosfina con grupos tan voluminosos como el grupo *ter*-butilo, pueden ser mayores a las que presentan con grupos menos impedidos, y que éstas se pueden alcanzar con temperaturas más altas como la generada al trabajar bajo reflujo de tolueno.

Cl-PR ₂ , R= ^t Bu ₂ ,	Base	Disolvente	Rendimiento (%)
^t Bu ₂	NEt ₃	Tolueno	82
^t Bu ₂	NEt ₃	THF	22

Tabla 4 - Condiciones óptimas al utilizar clorod*ter*-butilfosfina.

Una vez obtenidos los ligantes, los parámetros que se evaluaron para llevar a cabo algunas síntesis fueron el tipo de base y el precursor de hierro con el que la reacción procediera favorablemente.

3.1 Complejos de hierro obtenidos con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

3.1.1 Síntesis del compuesto FePOCOP-1

En el 2016, Darcel publicó la síntesis de un complejo de hierro(II) (figura 14) en tolueno a 30°C con una lámpara UV de 350 nm con rendimientos entre el 85% usando el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Para este caso, decidimos hacer pruebas haciendo la síntesis con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y nuestros ligantes LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3.

La primera reacción llevada a cabo fue la reacción del ligante LPOCOP-1 con el precursor $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Para esto, se colocó 1.0 eq. LPOCOP-1 junto con 1.0 eq. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ en reflujo de tolueno por 18 horas en un matraz Schlenk. Al finalizar las 18 horas de reacción, se observó una solución amarilla. Se procedió a purificar columna de silica gel. El sólido obtenido se caracterizó por IR, donde no se observó ninguna banda característica de los carbonilos. Solo recuperamos el ligante libre sin reaccionar.

En una segunda reacción se colocó en un matraz Schlenk, 1.0 eq. del ligante más 1.0 eq. de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ junto con KOH puesto que en la literatura se ha reportado que en un medio básico el pentacarbonilo de hierro reacciona. Esta reacción se dejó por 18 horas bajo reflujo de tolueno. Dando el mismo resultado que en la anterior.

Posteriormente, en una tercera reacción se colocaron 1.0 eq. de KPF_6 para tratar de formar un complejo de hierro que tuviera como contraión PF_6 como se muestra en la figura 28.

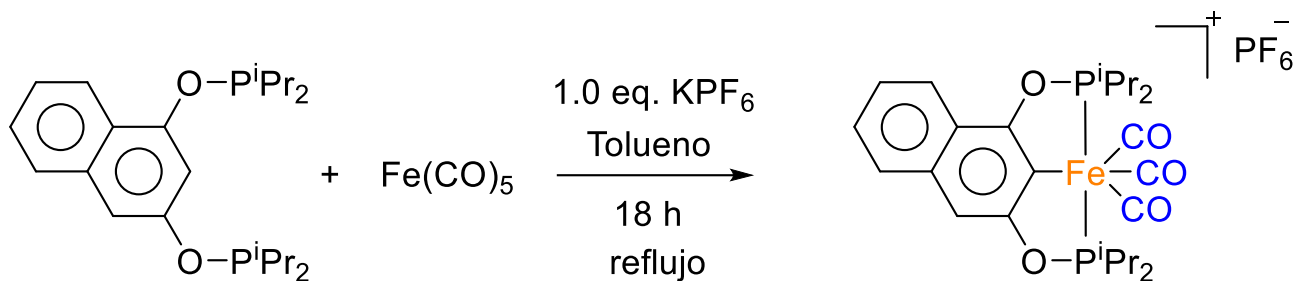


Fig. 28 – Síntesis y estructura propuesta del compuesto usando 1.0 eq. de KPF₆.

El producto que se obtuvo se caracterizó por IR. Sin embargo, nuevamente las bandas de los carbonilos no aparecieron, pero se logró observar las señales del ligante libre sin reaccionar. Por otra parte, la RMN de ³¹P{¹H} solo mostró un desplazamiento químico del óxido del ligante en 54.60 ppm y los dos singuletes característicos de los fósforos no simétricos del ligante. Este mismo resultado se observó con los ligantes con sustituyentes fenilo y terbutilo.

Por último, en un matraz Schlenk que contenía el LPOCOP-1 se agregó el pentacarbonilo de hierro y posteriormente se añadieron los 2.5 eq. de KPF₆, 2 eq. de KOH (cabe mencionar que se hicieron intentos partiendo de 1 eq. en el uso de KOH y KPF₆ hasta llegar a los adecuados), dando como producto de reacción una solución de color amarillo intenso que se filtró y evaporó, obteniendo un sólido amarillo intenso que se purificó por cromatografía de columna en silica gel en una mezcla de diclorometano:hexano como fase móvil donde eluyó una fracción amarilla que se evaporó a sequedad obteniendo un rendimiento del 79% de compuesto FePOCOP-1, cabe mencionar que esta reacción es reproducible y se ha obtenido los mismos resultados en las caracterizaciones (Figura 29).

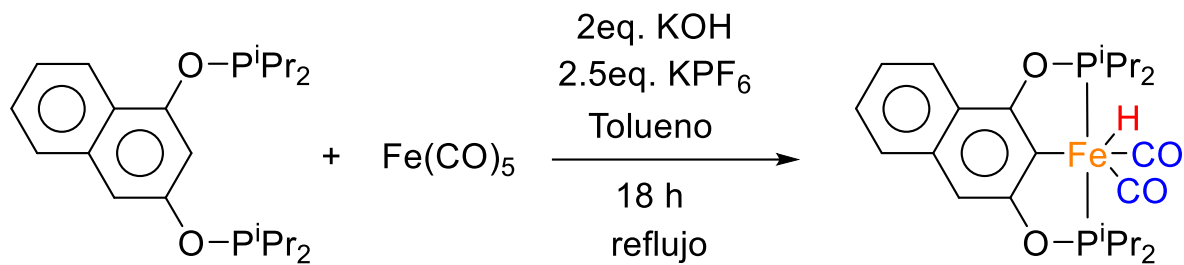


Fig. 29 – Síntesis y estructura propuesta del compuesto usando 2.5 eq. de KPF_6 y KOH .

También hay que hacer mención que para la reacción anterior se optó por probar con otro contraíón, esta vez empleando KCl en vez del KPF_6 . Las señales observadas en el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ fueron anchas, mientras que en el espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}$ { ^1H } solo se observó un singulete a 54 ppm, lo cual es característico del óxido del ligante. Los resultados de esta reacción no mostraron que se llevara a cabo la coordinación del pentacarbonilo de hierro al ligante. Este intento fue fallido, podría justificar que los *efectos electrónicos* y *efectos estéricos* que presentan los ligantes no hayan favorecido la formación o estabilidad del compuesto propuesto al usar KCl . También podría mencionar el *efecto de sal*, al agregar sales puede modificar una reacción que a veces no intervienen en la reacción, pero pueden modificar la constante dieléctrica del sistema para que pueda llevarse o no la reacción y formar el producto deseado.

3.1.2 Caracterización del $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OPiPr}_2\}_2)]$ “FePOCOP-1”

La caracterización del compuesto FeLPOCOP-1 se llevó a cabo mediante las técnicas de RMN- ^1H , RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR y espectrometría de masas.

IR

En el análisis de FT-IR, comparamos el espectro del LPOCOP-1 y la del FePOCOP-1 (Figura 30 y 31). En la figura 31, se puede observar que contiene dos bandas de absorción en 2050 cm^{-1} y 1932 cm^{-1} , asignado a las frecuencias de estiramiento del CO, con este dato se confirma la presencia de carbonilos metálicos enlazados al hierro. También se logra observar la banda característica de la zona aromática de la frecuencia de estiramiento $\text{Csp}^2\text{-H}$ centrada en 2958 cm^{-1} . Los metilos tienen una absorción característica de $1375\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$. Cuando hay isopropilos, se observan dos bandas características para los metilos alrededor de 1380 cm^{-1} y además dos señales en 1170 cm^{-1} y 1145 cm^{-1} .

Por otra parte, se observó una banda en 1892 cm^{-1} , la cual fue asignada a la vibración Fe-H. En el 2016, Darcel reportó un complejo hidruro metálico de hierro (Figura 14), cuyo espectro de IR muestra tres bandas, dos a 2011 y 1929 cm^{-1} y una en 1890 cm^{-1} , las cuales se asignaron a las frecuencias de estiramiento de carbonilo y Fe-H, respectivamente. Asimismo Guan en el 2014 informó una banda para el estiramiento Fe-H, para el compuesto mostrado en la figura 15, en una frecuencia similar (1890 cm^{-1}) [37].

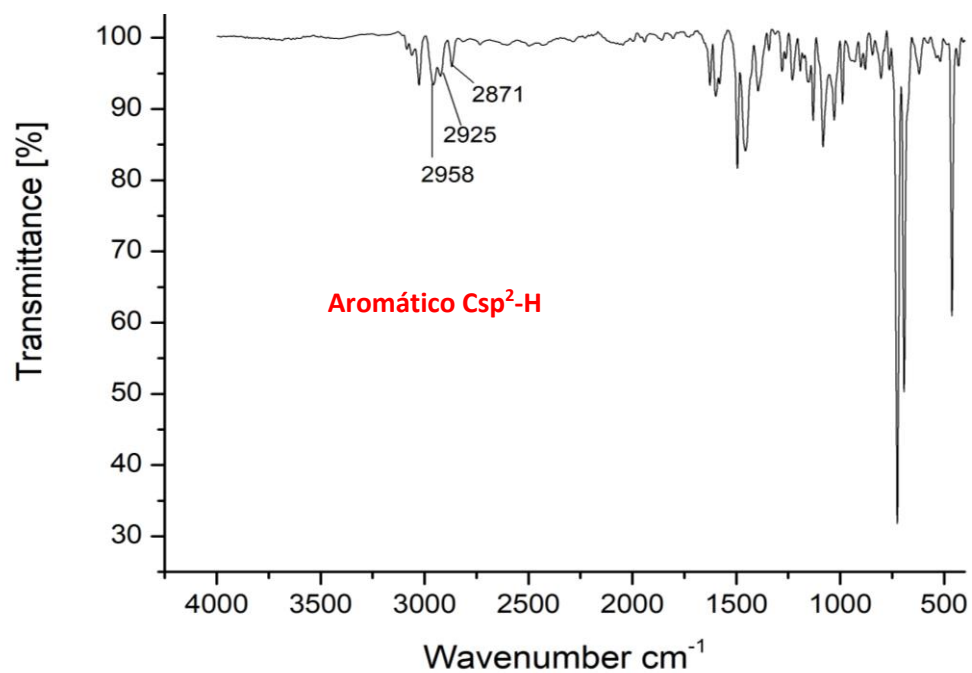


Fig. 30 – Espectro de Infrarrojo del LPOCOP-1.

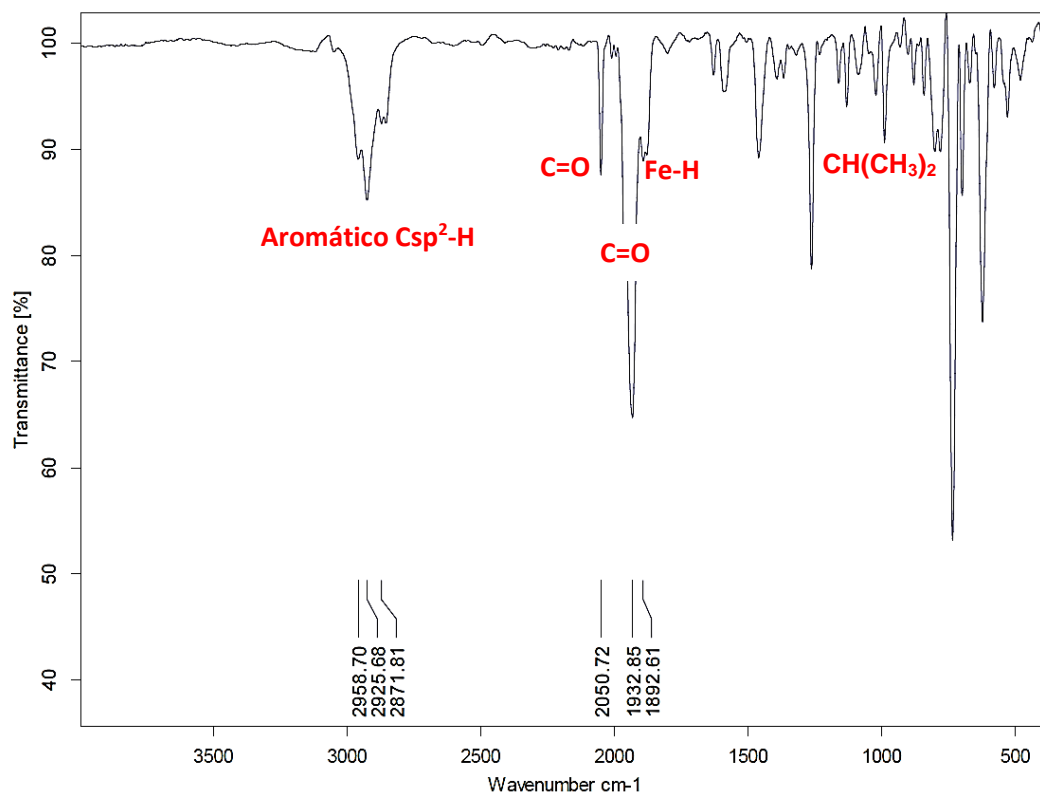


Fig. 31 – Espectro de Infrarrojo del compuesto FePOCOP-1.

RMN-¹H

El espectro de RMN ¹H muestra un triplete en -9.56 ppm que se encuentra en la zona de hidruros metálicos para el compuesto FePOCOP-1 confirmando la presencia de un enlace Fe-H. La señal se ve como un triplete debido al acoplamiento con los átomos de fósforo del compuesto. Sin embargo, se esperaría observar un dd ya que el P_a es diferente de P_b. El triplete observado podría deberse a que estos fósforos tengan desplazamientos químicos cercanos uno del otro y al tener una constante de acoplamiento similar, estos se junten. También en el espectro se observa claramente un multiplete en δ 1.38 ppm correspondiente a los protones de los metilos de los grupos isopropilo. Además a campo bajo se observa dos septuplete alrededor de δ 2.7 ppm que corresponde a los grupos metino de los isopropilos, además de las señales distintivas de los protones aromáticos del compuesto pinza en δ 7.02-8.09 ppm. **RMN -¹H** (CDCl₃): δ 8.09 ppm (d, *J* 6 Hz, 1H, H3), 7.76 ppm (d, *J* 6 Hz, 1H, H6), 7.49 ppm (m, 1H, H4,H5), 7.02 ppm (m, 1H), 1.89 ppm (m, 28H, CH(CH₃)₂), -9.56 ppm (t, *J* 39 Hz, 1H).

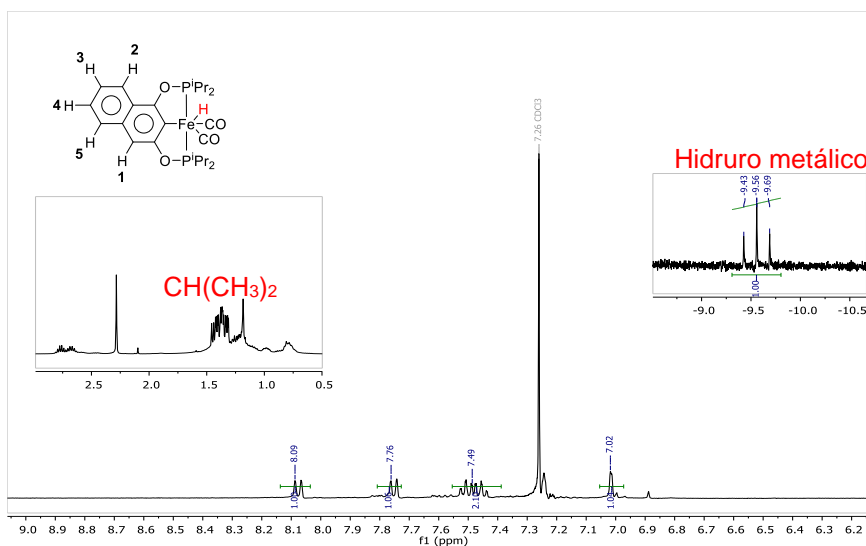


Fig. 32 – Espectro de RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C) del compuesto FePOCOP-1.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 33) proporciona información relevante ya que se observan las señales esperadas para la estructura propuesta: una señal en 217.17 ppm y otra en 213.34 ppm. Se esperaba encontrar dos distintas señales debido a que la molécula no es simétrica y tenemos dos distintos tipos de fósforo en el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En este mismo espectro se observó un singlete en δ 66.25 ppm, correspondiente al óxido del ligante fosfinito.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 217.14 ppm (s, P_a), 213.34 ppm (s, P_b).

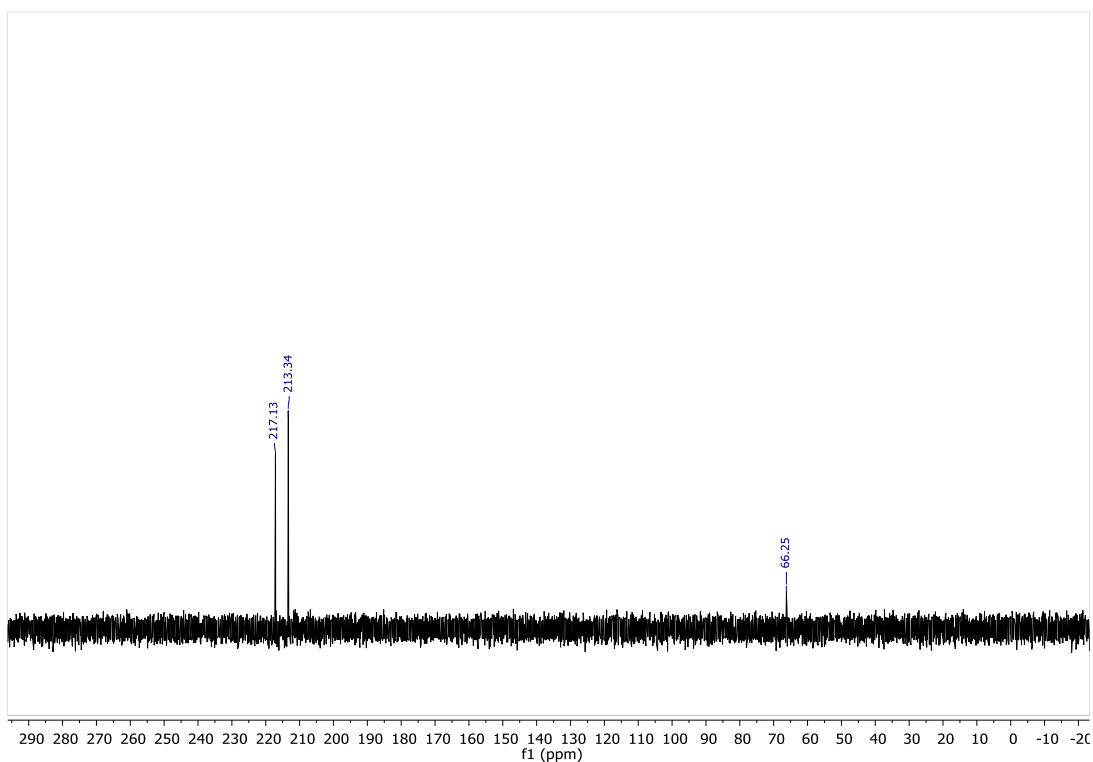


Fig. 33 - Espectro de RMN- $^{31}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , 25°C) para el complejo FePOCOP-1.

RMN-¹³C

En el análisis de espectro de RMN-¹³C{¹H} se encuentran también todas las señales esperadas para el compuesto FePOCOP-1 como los dos dobletes en 212.3 y 212.08 ppm correspondientes a los dos ligantes carbonilos metálicos (Figura 34), se observan dos dobles debido al acoplamiento que hay entre C-P. Así mismo, en la zona de aromáticos hay señales que corresponden a los 10 carbonos del esqueleto del naftoresorcinol.

RMN ¹³C{¹H}(CDCl₃) del LPOCOP-1 conforme a lo reportado: δ 156.4 ppm (d, ²J_{CP} 8.3 Hz, C1), 154.9 ppm (d, ²J_{CP} 8.3 Hz, C9), 134.0 ppm (s, C7), 125.7 ppm (s, C6), 125.6 ppm (s, C5), 122.1 ppm (s, C4), 120.9 ppm (s, C3), 105.2 ppm (d, ²J_{CP} 14.3 Hz, C10), 104.8 ppm (d, ³J_{CP} 7.5 Hz, C2), 104.5 ppm (d, ³J_{CP} 7.5 Hz, C8), 27.3 ppm (d, ¹J_{CP} 18 Hz, CH(CH₃)₂), 17.5, 16.9, 16.5 y 16.1 ppm (d, ²J_{CP} 2.2 Hz, CH(CH₃)₂).

RMN ¹³C{¹H}(CDCl₃) del compuesto FePOCOP-1: δ 212.30 ppm (d, *J* 13.5 Hz, CO_a), 212.08 ppm (d, *J* 12.75 Hz, CO_b), δ 156.23 ppm (d, ²J_{CP} 3.75 Hz, C1), 154.9 ppm (d, ²J_{CP} 2.25 Hz, C9), 148.77 ppm (s, C7), 148.67 ppm (s, C6), 133.21 ppm (s, C5), 126.55 ppm (s, C4), 126.45 ppm (s, C3), 120.42 ppm (d, ²J_{CP} 15.7 Hz, C10), 113.47 ppm (d, ³J_{CP} 3.75 Hz, C2), 110.57 ppm (d, ³J_{CP} 3.75 Hz, C8), 28.3 ppm (d, ¹J_{CP} 25.5 Hz, CH(CH₃)₂), 18.7, 16.9, 16.6 y 16.21 ppm (d, ²J_{CP} 3 Hz, CH(CH₃)₂).

Por otra parte se identificaron las señales en δ 53.2 ppm que corresponde a la señal CH₂ del diclorometano, las señales alrededor entre δ 29.7, 32 y 14.1 ppm que corresponden al CH₂(2), CH₂(3) y CH₃ del hexano, disolventes que se ocuparon para la purificación en columna.

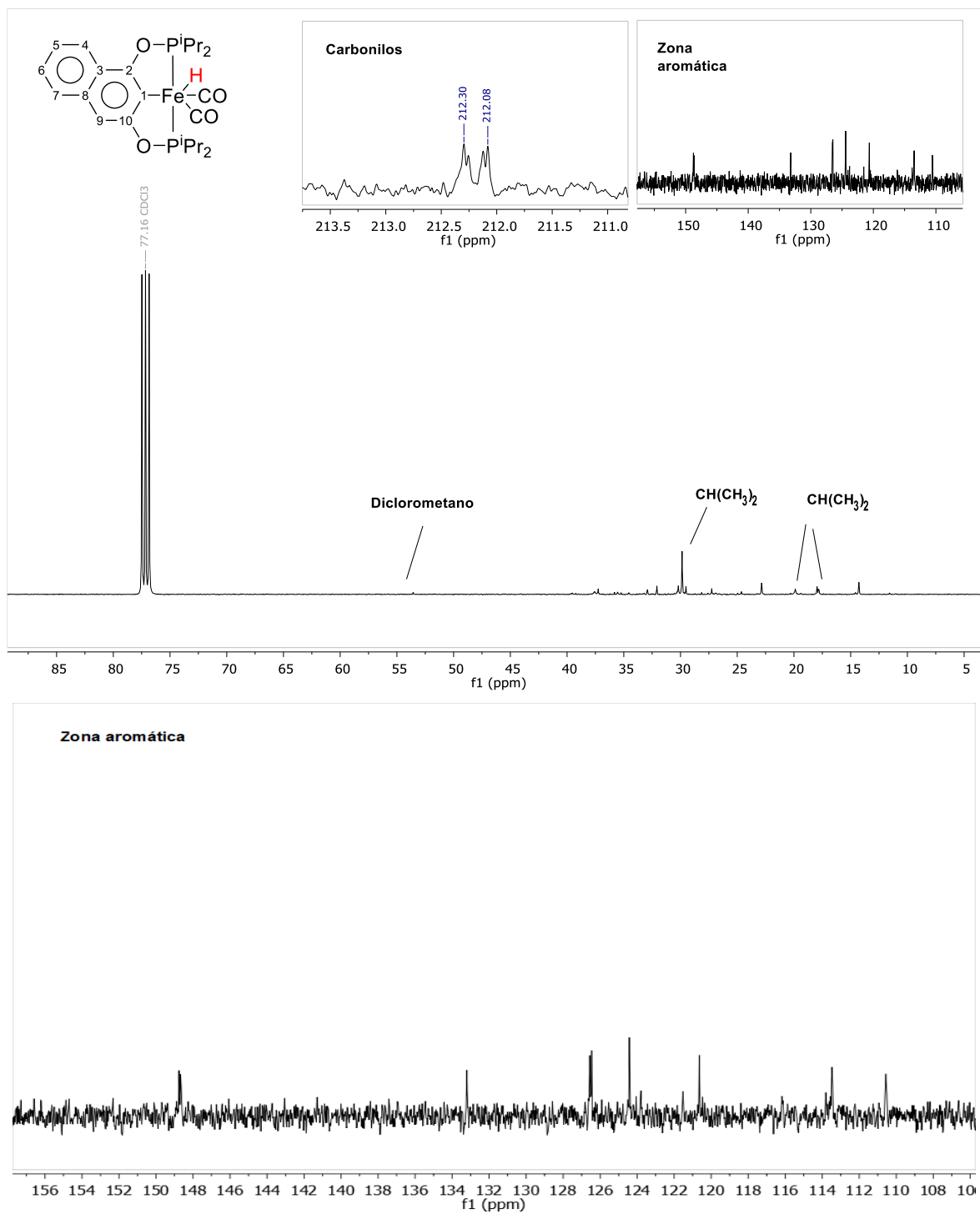


Fig. 34 - Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C) para el complejo FePOCOP-1.

Espectrometría de masas

La caracterización de este compuesto mediante espectrometría de masas DART (Direct Analysis in Real Time) mostró el pico del ion molecular $[M+1]$ a 505 m/z (Figura 35). La estructura propuesta tiene un peso molecular de 504.32 g/mol . En la figura 35, podemos observar el patrón isotópico teórico (abajo) y el espectro de masas experimental (arriba). Además, es posible observar un pico en 729 m/z , que no se logró asignar.

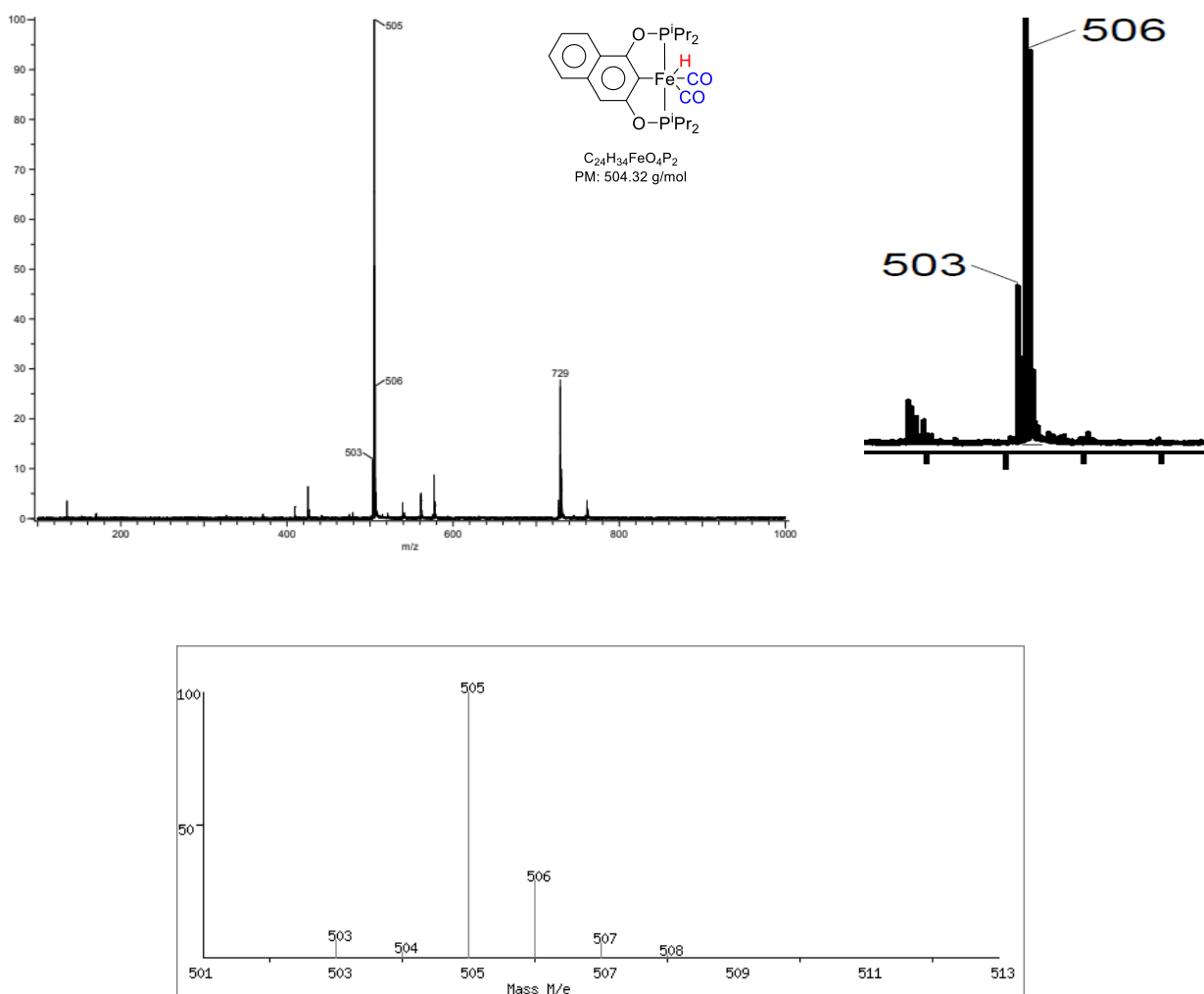


Fig. 35- Espectro de masas DART experimental (arriba) y teórico esperado (abajo) para el FePOCOP-1.

Diversos intentos por purificar el compuesto vía cristalización no dieron lugar a obtención de cristales para poder realizar los estudios de difracción de rayos X y de esta manera poder confirmar inequívocadamente la estructura del compuesto FePOCOP-1.

3.2 Mecanismo de formación

Se sabe que el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ no se protona fácilmente, pero es atacado por hidróxidos. En esta reacción, un ion hidróxido reacciona con el ligante CO de un carbonilo metálico, tal como el pentacarbonilo de hierro, en un ataque nucleófilo para formar un ácido metalocarboxílico. Este intermediario carboxilato al añadirle otro equivalente de la base KOH, en una segunda etapa da el tetracarbonilhidruroferrato $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ [44,45].

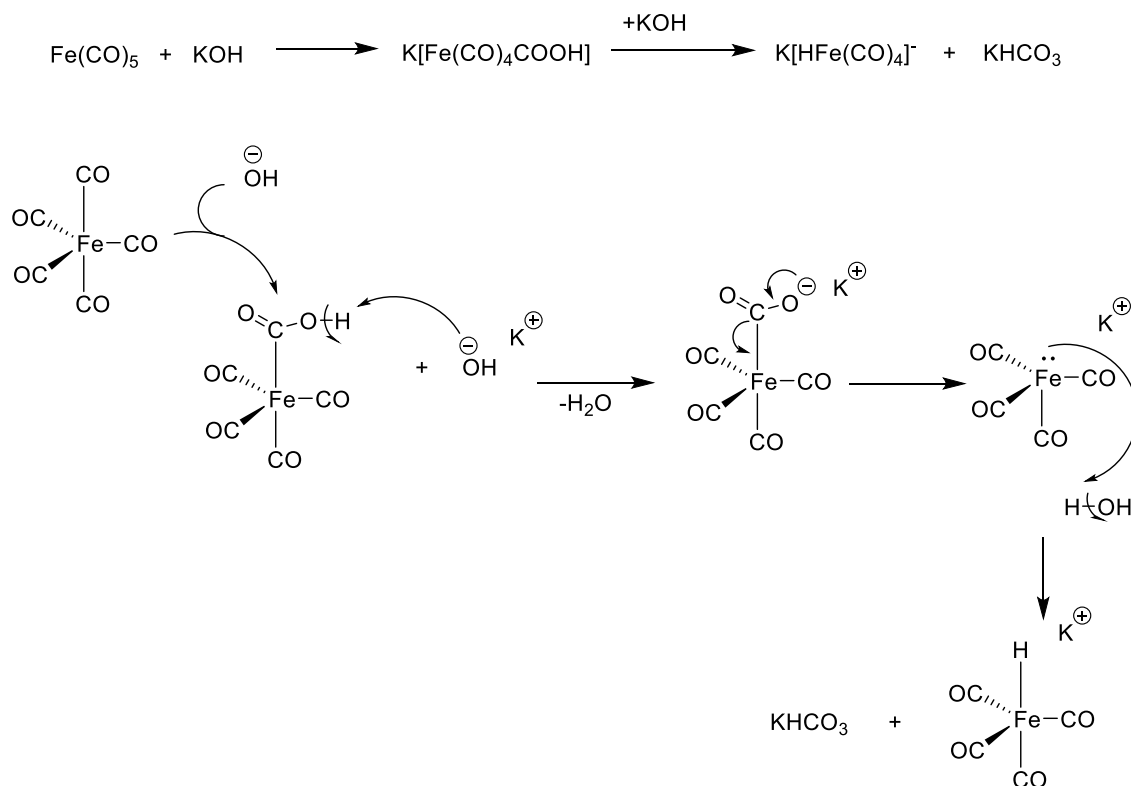


Fig. 36- Mecanismo de formación del $\text{K}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$.

3.2.1 Propuesta de mecanismo de formación del compuesto FePOCOP-1

Para la formación del compuesto FePOCOP-1, se propone que el pentacarbonilo de hierro reaccione con KOH para formar $K[HFe(CO)_4]$ y este sea el que reaccione con el LPOCOP-1 [46].

El primer paso del mecanismo consiste en la coordinación de los átomos de fósforo del ligante pinza al $K[HFe(CO)_4]$ con la eliminación de un carbonilo e hidrógeno y la precipitación de $K_2[Fe(CO)_4]$ para formar el intermediario (Figura 37). Posteriormente, una adición oxidante del enlace C-H del anillo aromático y la liberación de una molécula de CO llevan al complejo FePOCOP-1 [46,47].

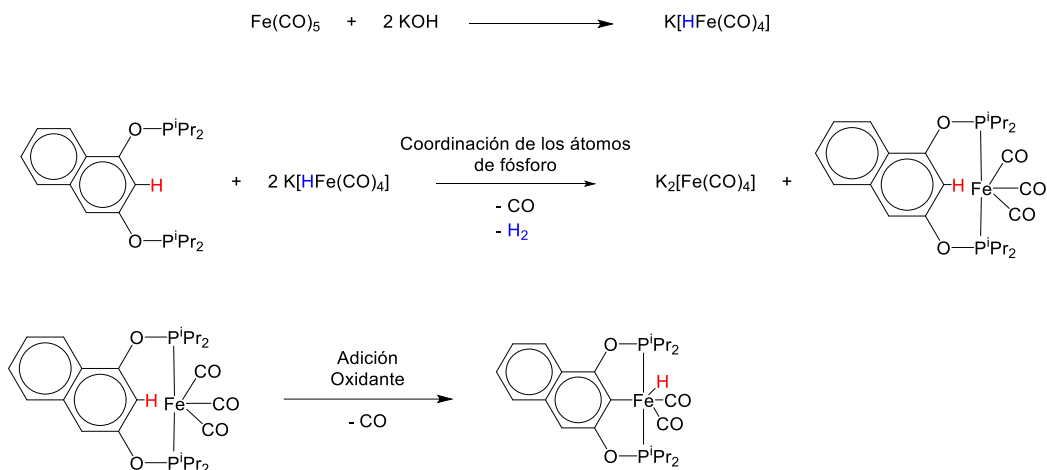


Fig. 37 - Mecanismo propuesto de formación del complejo FePOCOP-1.

Para poder sustentar el mecanismo de reacción propuesto, se podría utilizar hidróxido de potasio marcado isotópicamente. Se haría reaccionar 1.0 eq. de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ junto 2.0 eq. de KOD, para obtener el derivado deuteruro. Posteriormente, este complejo se haría reaccionar con el LPOCOP-1 sin marcar isotópicamente. Si el mecanismo propuesto resulta ser correcto, el derivado final no debería estar marcado con deuterio y su espectro de RMN no presentaría cambios debido a que el hidruro proviene de la adición oxidante del C-H del ligante. En este caso de detectar D en el producto, otro mecanismo tendría que ser considerado.

Otra propuesta de mecanismo sería pensar que el KOH y el KPF_6 no participan en el mecanismo de reacción, solo alteran la fuerza iónica del medio y por ende la velocidad de reacción.

3.3 Reacción de los ligantes LPOCOP-2 y LPOCOP-3 con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Se realizaron las reacciones de la figura 38, de las cuales se aislaron los productos correspondientes para cada ligante, sin embargo no se logró determinar su estructura. En los espectros de IR se observan dos bandas que pueden corresponder a las vibraciones características de carbonilos y en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un cambio en los desplazamientos químicos comparados con los de los ligantes libres. Los experimentos de RMN- ^1H no permitieron elucidar la estructura de los compuestos aislados, por lo que aún se trabaja en la caracterización de estos compuestos.

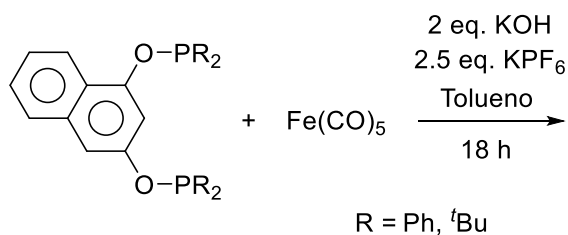


Fig. 38 – Reacción de los ligantes LPOCOP-2 y LPOCOP-3 con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

3.3.1 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-2

La reacción entre el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y el LPOCOP-2 se obtuvo de manera similar a su análogo con isopropilos a partir de la reacción estequiométrica entre el ligante LPOCOP-2 y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, junto con 2.5 equivalentes de KPF_6 y 2 equivalentes de KOH , y una vez evaporado la mezcla de reacción se obtuvo un sólido café, la caracterización de esta mezcla de reacción se muestra a continuación.

3.3.2 Caracterización de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-2

La caracterización del compuesto se llevó a cabo mediante las técnicas de RMN- ^1H , RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, IR y espectrometría de masas.

IR del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-2

El producto de reacción entre el LPOCOP-2 y el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo y se observaron las bandas en 2050 cm^{-1} y 1933 cm^{-1} correspondientes a CO metálicos (Figura 39). Si comparamos estos valores con las observadas para el FePOCOP-1 en 2050 y 1932 cm^{-1} . Así mismo se muestra la frecuencia de estiramiento del $\text{Csp}^2\text{-H}$ centrada a 2929 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} . Por otra parte, se observa una banda a 3054 cm^{-1} que podría ser asignada al grupo funcional -OH que pueden provenir del KOH que usamos en la reacción.

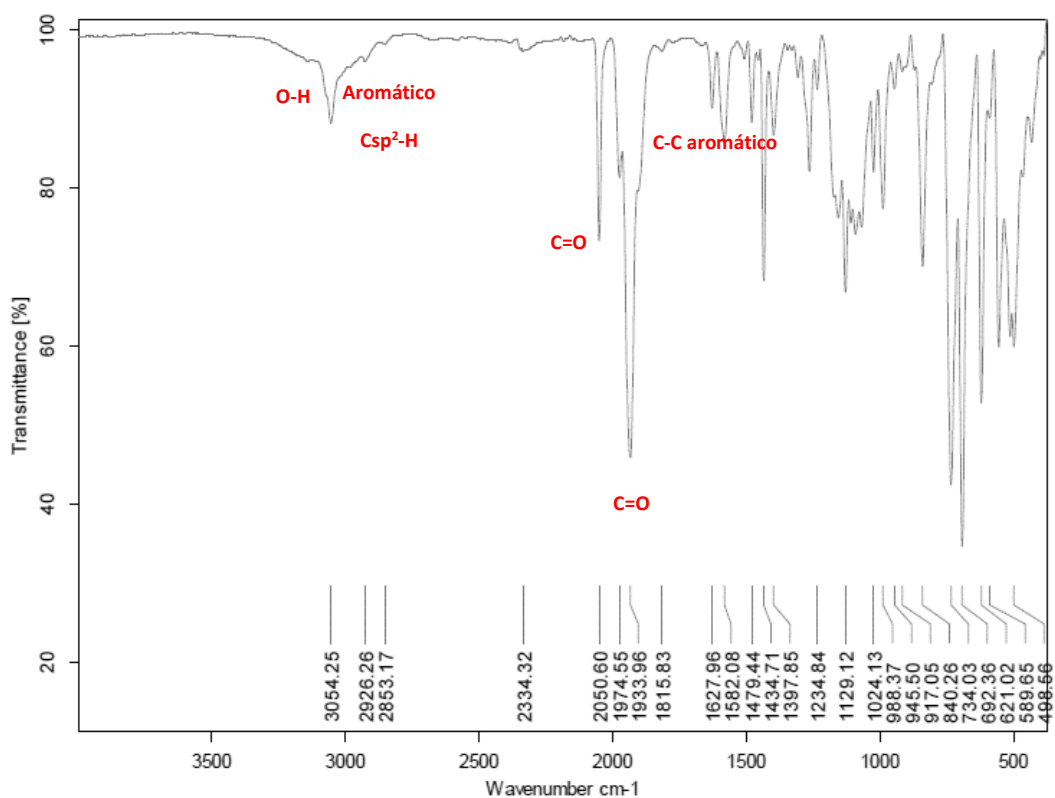


Fig. 39- Espectro de IR de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el ligante LPOCOP-2 en el equipo de ATR.

RMN-¹H del [Fe(CO)₅] con LPOCOP-2

Para el producto de reacción entre el LPOCOP-2 y el [Fe(CO)₅] se obtuvo el espectro de RMN-¹H en el que se observan las señales de los protones correspondientes al esqueleto aromático que se sitúan entre δ 7.19-8.07 ppm (Figura 40). Sin embargo, no se observa ninguna señal que indique la presencia de un hidruro metálico por debajo de las 0 ppm, esto a pesar de llevar a cabo esta reacción en las mismas condiciones que se utilizaron con el ligante con isopropilos como sustituyentes. Así mismo, el ancho de la señal para este producto de reacción también nos hace pensar que podría tratarse un complejo paramagnético o que el producto de nuestra reacción sea inestable.

RMN -¹H del LPOCOP-2 (CDCl₃): δ 7.95 ppm (d, 1H, H3), 7.62 ppm (d, 1H, H6), 7.29 ppm (td, 1H, H5), 7.19 ppm (td, 2H, H4), 7.12 ppm (m, 1H, Fenilos), 7.04 (m, 1H, Fenilos).

RMN -¹H del Producto de Reacción (CDCl₃): δ 8.07 ppm (d, 1H, H3), 7.85 ppm (d, 1H, H6), 7.71 ppm (td, 1H, H5), 7.54 ppm (td, 2H, H4), 7.40 ppm (m, 1H, Fenilos), 7.19 (m, 1H, Fenilos).

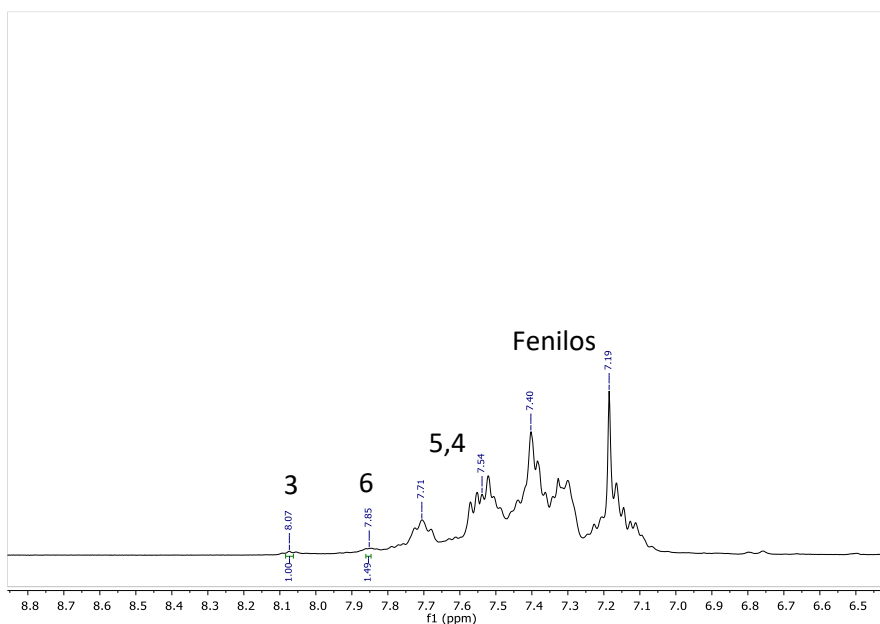


Fig. 40- Espectro de RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C) del producto de reacción del [Fe(CO)₅] con el LPOCOP-2.

RMN-³¹P{¹H} del [Fe(CO)₅] con LPOCOP-2

Finalmente, en el experimento de RMN-³¹P{¹H} (Figura 41) si hubo un cambio en el desplazamiento químico, ya que el ligante libre se observa dos singuletes a 111.15 y 111.78, y en el espectro tenemos un singulete con desplazamiento químico de 142.38 ppm a pesar de que se esperaba un desdoblamiento típico de un sistema AB al ser un ligante no simétrico que tiene fósforos que no son químicamente equivalentes. Por otra parte, la señal en 144 ppm se puede asignar a un subproducto ya que la intensidad es pequeña comparada con las demás señales. También se observó un pico sobresaliente en 51.1 ppm para el óxido de la fosfina (Figura 41).

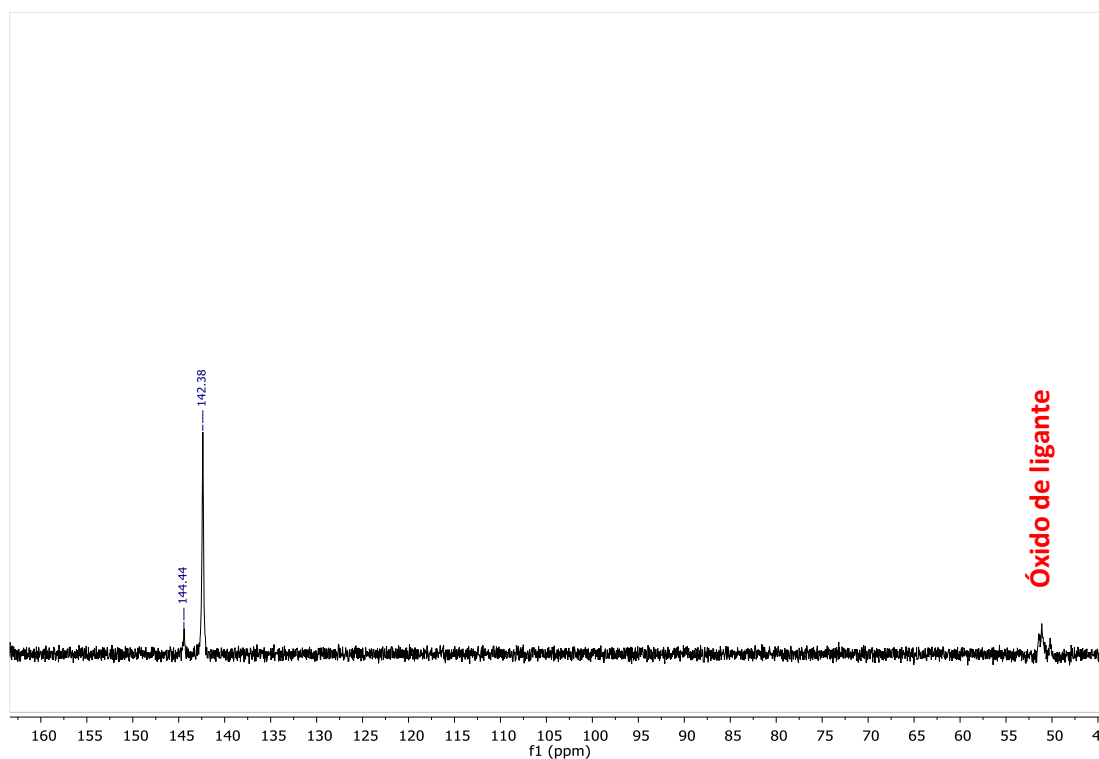


Fig. 41 - Espectro de RMN-³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃, 25°C) del producto de reacción del [Fe(CO)₅] con el LPOCOP-2.

Espectrometría de masas del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-2

El análisis de espectrometría de masas se realizó mediante técnica DART. Se observa un pico en 617 m/z (Figura 42). El producto de reacción esperado era un complejo hidruro metálico de hierro con dos carbonilos metálicos con fórmula $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{Fe}$ con un peso molecular de 640.47 g/mol, por lo que esperaba que el ion molecular ($\text{M}+1$) se encontrara en una relación m/z de 641.

Ya que el pico observado en el espectro de masas en 617 m/z no corresponde al compuesto esperado se propuso una estructura que tuviera la relación m/z observada experimentalmente, que se muestra en la figura 42, esta estructura no tiene ningún hidruro metálico y los carbonilos en el IR podrían ser residuos del precursor. Se tratará de buscar una manera de purificar dicho compuesto y eliminar impurezas que puedan corroborar la estructura.

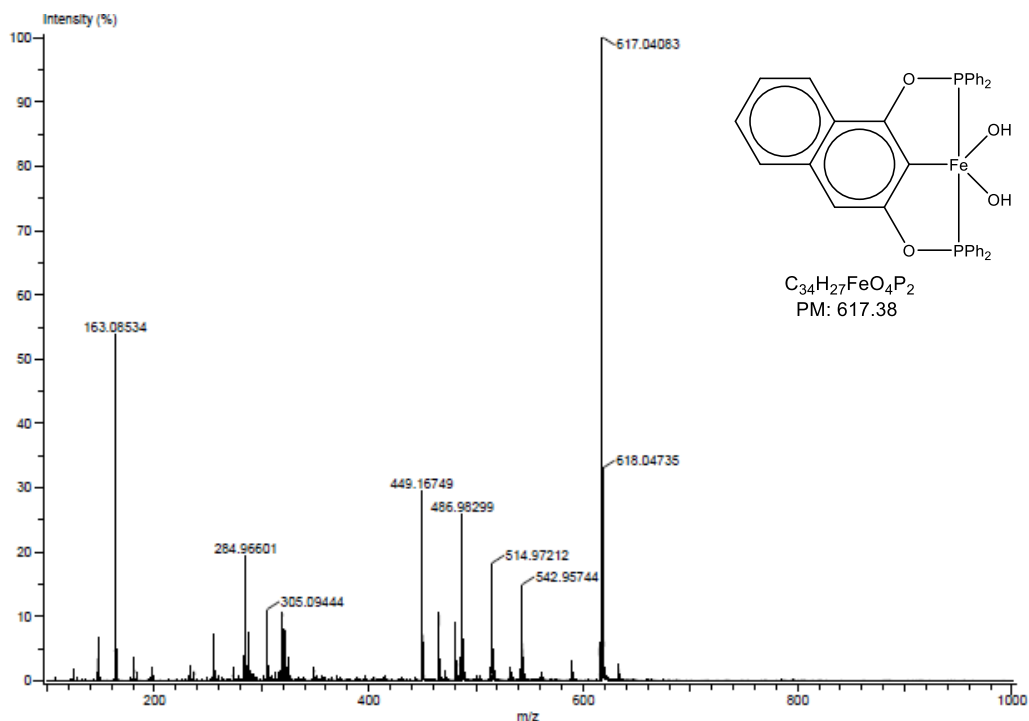


Fig. 42 - Espectro de masas DART de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el LPOCOP-2.

3.3.3 Reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-3

La siguiente reacción se obtuvo de manera similar a su análogo con isopropilos a partir de la reacción estequiométrica entre el ligante LPOCOP-3 y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, junto con 2.5 equivalentes de KPF_6 y 2 equivalentes de KOH , una vez evaporado la mezcla de reacción. Después de purificar se obtuvo sólido verde y los resultados de la caracterización se muestran a continuación.

3.3.4 Caracterización de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-3

La caracterización de este producto sólido de color verde se llevó a cabo mediante las técnicas de RMN- ^1H , RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, IR y espectrometría de masas. La determinación de la estructura no ha sido del todo clara, los resultados de la caracterización para este producto de reacción se detalla a continuación.

IR de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-3

Se realizó el análisis de FT-IR y se observan bandas en 2049 cm^{-1} y 1928 cm^{-1} (Figura 43), zona característica de los CO metálicos. Con este dato podríamos confirmar la presencia de carbonilos metálicos enlazados al hierro. De las bandas que se asignaron a las vibraciones CO, se sabe que los compuestos con más de un ligante carbonilo tienen, con frecuencia, más de una vibración de tensión CO activa en el IR. Cada frecuencia de tensión corresponde a la simetría del complejo, es decir, cada una de las frecuencias corresponde a una combinación lineal de los alargamientos y compresiones de los enlaces CO, que se transforma igual que alguna representación irreducible del grupo puntual al que pertenece la molécula. Para nuestro caso, un carbonilo puede estar en posición ecuatorial trans al carbono del ligante y otro en posición axial respecto al carbono del ligante, y en este caso, al estar en diferentes posiciones, tendríamos modos vibracionales distintos.

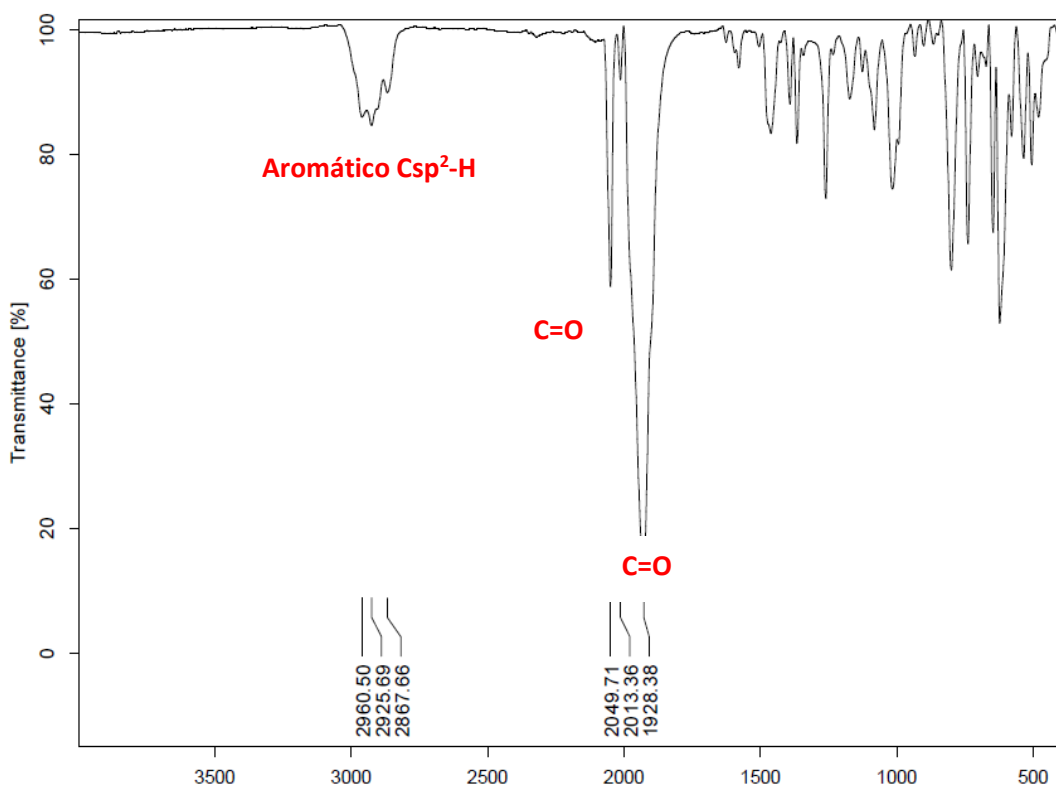


Fig. 43- Espectro de IR de la mezcla de reacción del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-3

RMN-¹H de la mezcla de reacción del [Fe(CO)₅] y LPOCOP-3

En el espectro de RMN ¹H (Figura 44), se puede observar un multiplete correspondiente a los protones de los metilos del grupo terbutilo en 1.32 ppm, tal y como se observa en el espectro del ligante libre a 1.17 ppm. Además es posible observar otras señales anchas correspondientes a los protones del sistema aromático del ligante entre δ 7.04-8.02 ppm que integran para los 5 protones del esqueleto del naftorescinol. Estas señales anchas también podrían indicarnos la presencia de una impureza paramagnético o bien que el producto de reacción sea inestable ya que al hacer el experimento de resonancia hubo una variación de color. También es importante mencionar que para este compuesto no se observan señales características de los hidruros metálicos por debajo de las 0 ppm.

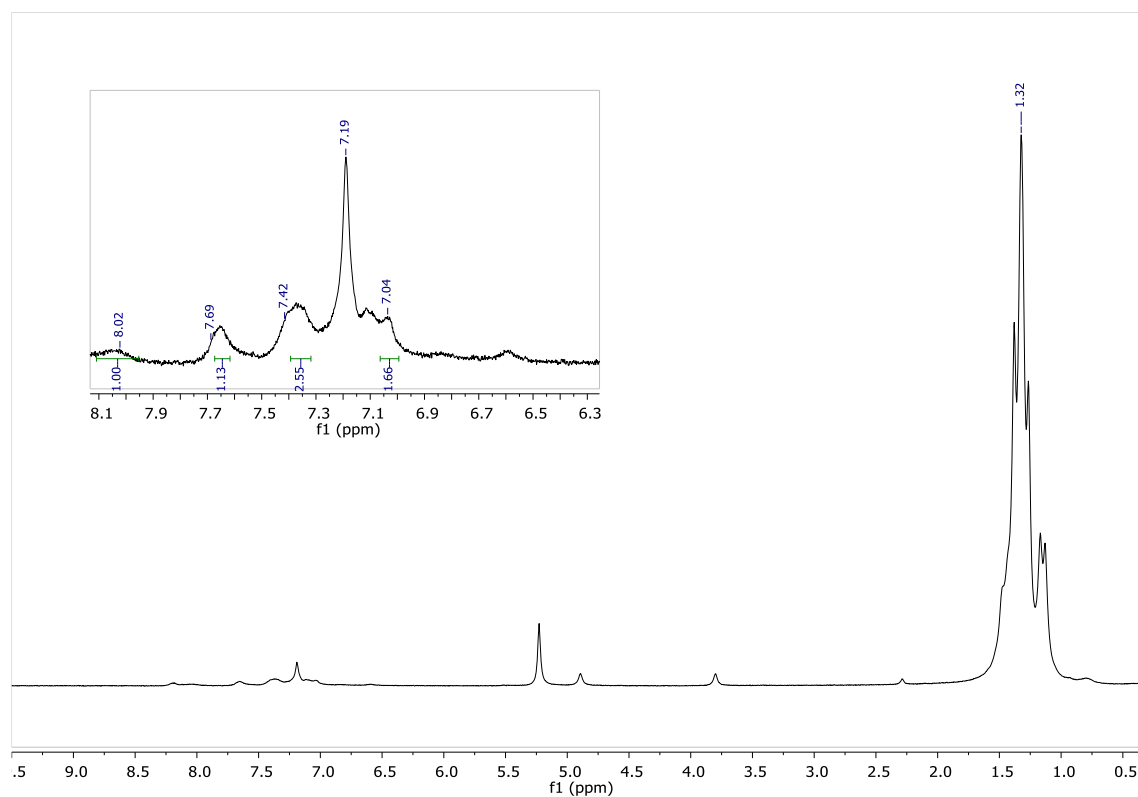


Fig. 44 – Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C) de la mezcla de reacción del [Fe(CO)₅] con LPOCOP-3.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-3

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) (Figura 45) muestra 6 singuletes. Dos singuletes correspondientes al ligante sin reaccionar en 149 y 153 ppm. El singulete a 212.49 ppm correspondería al compuesto deseado, a pesar de que se esperaba un desdoblamiento típico de un sistema AB al ser un ligante no simétrico que tiene fósforos que no son químicamente equivalentes. Las otras dos señales en 231.86 y 213.16 ppm al ser de intensidad pequeña comparada con la de 212.49 ppm puede ser asignada a un subproducto.

Por otra parte, en el espectro observamos un singulete a 85 ppm correspondiente al óxido de ligante. Si comparamos los desplazamientos químicos del ligante libre con el de este compuesto, podemos corroborar que si hubo coordinación de los fósforos al hierro.

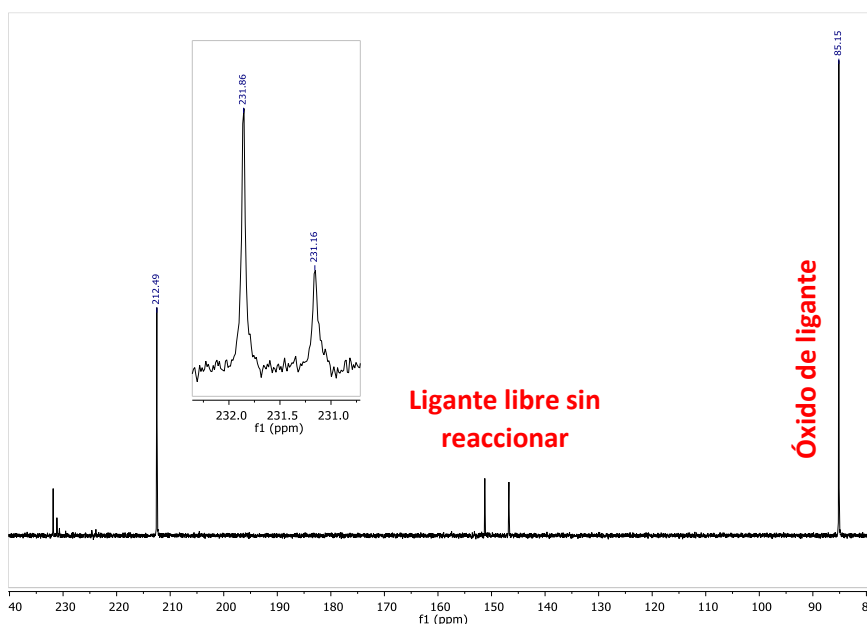


Fig. 45 – Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , 25°C) de la mezcla de reacción del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y LPOCOP-3.

Espectrometría de masas del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y LPOCOP-3

El análisis de espectrometría de masas se realizó por la técnica DART. El producto de reacción esperado era un complejo hidruro metálico de hierro con dos carbonilos metálicos con fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}_2\text{Fe}$ con un peso molecular de 532.38 g/mol.

Ya que el pico observado en el espectro de masas en 622 m/z no corresponde al compuesto esperado se propuso una estructura que tuviera la relación m/z observada experimentalmente, que se muestra en la figura 46, donde se trata de un compuesto de 18 electrones y con un hierro en estado de oxidación +II, con dos carbonilos metálicos y un ligante bicarbonato que puede provenir de la reacción entre el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y el KOH, donde aparte de dar como producto un hidruro de hierro también forma bicarbonato de potasio. Para este compuesto tratará de buscar una manera de purificar y eliminar impurezas que puedan corroborar la estructura.

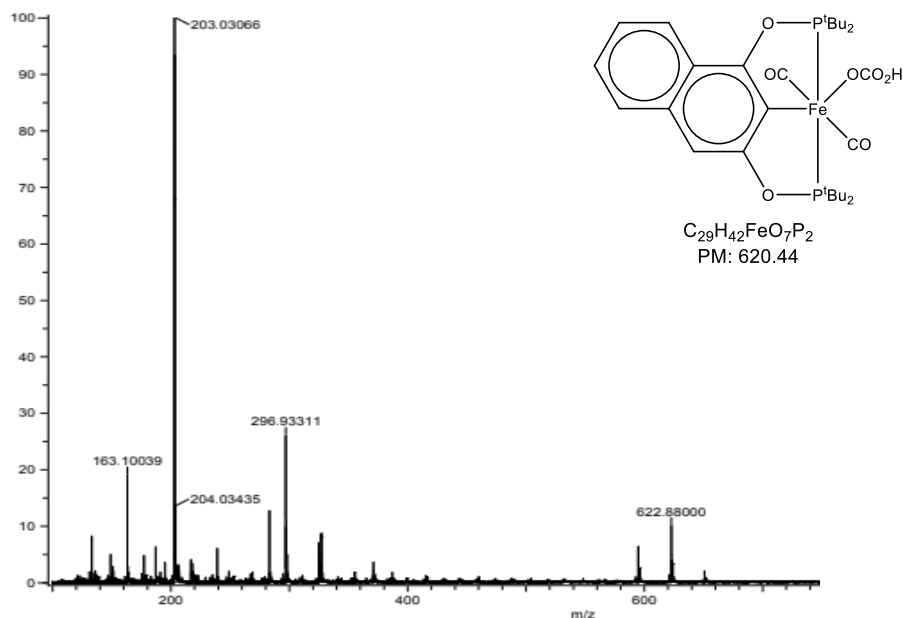


Fig. 46 – Espectrometría de masas de la mezcla de reacción $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con LPOCOP-3.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron tres ligantes tipo pinza POCOP (LPOCOP-1, LPOCOP-2 y LPOCOP-3), a través de la desprotonación del naftoresorcinol con una base (NEt_3) y la posterior adición de diferentes clorofosfinas tal como se menciona la literatura. Para los LPOCOP-1 y LPOCOP-2 se encontró que usando THF como disolvente mejorábamos el rendimiento, para el caso del LPOCOP-3 al usar tolueno como medio de reacción el rendimiento mejoraba en vez de usar THF. Finalmente se hicieron reacciones con estos ligantes, de las cuales se obtuvo un compuesto organometálico de Fe(II) empleando el ligante LPOCOP-1.
- El compuesto obtenido FePOCOP-1 fue caracterizado por técnicas espectroscópicas, tales como espectrometría de masas DART, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{13}C . Con estas técnicas espectroscópicas confirmaron la presencia de un hidruro y carbonilos metálicos enlazados al hierro, ya que como se reportó por Darcet et al, obtuvieron un complejo similar al de nosotros. Así mismo, se propuso un mecanismo donde primero el $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ reacciona con el KOH dando como producto de esta reacción un hidruro de hierro aniónico que reaccionó con el LPOCOP-1. Con base a este mecanismo de reacción, se puede lograr más adelante, determinar las condiciones de reacción adecuadas para obtener de forma selectiva el compuesto FePOCOP-1.
- Los intentos por cristalizar el compuesto FePOCOP-1 no han sido exitosos, ya que con ello sería posible realizar el análisis estructural del compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal, que permitiría detallar la arquitectura molecular de esta especie organometálica.
- Para los ligantes LPOCOP-2 y LPOCOP-3, se pone en evidencia la dificultad de sintetizar los compuestos de hierro a pesar de mantener los mismas condiciones del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con el LPOCOP-1. Para el caso del

LPOCOP-2, el efecto electrónico, al ser un ligante con cierto carácter aceptor puede que no haya favorecido la formación o estabilidad de un compuesto de hierro. Por otra parte, se esperaba que el LPOCOP-3 no fuera tan diferente del LPOCO-1, aunque si es algo más voluminoso, el efecto estérico que este presenta, puede que no haya favorecido la formación o estabilidad de un compuesto de hierro. Con esto podemos decir, que aún no se logra conocer con exactitud cómo se comporta el hierro en ciertas condiciones.

REFERENCIAS

1. Housecroft, C. and Shape, A., *Química Inorgánica. 2nd Ed. Madrid: Pearson Educación*, 2006 pp. 503-504.
2. Morales-Morales, D. *Mini Reviews in Organic Chemistry*, 2008, 5, 141-152.
3. Solano, Prado M.A., Estudiante-Negrete, F., Morales, Morales, D. *Polyhedron*, 2010, 29, 592-600.
4. Morales, Morales, D. Pincer complexes: Applications in Catalysis. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2004, 48,338-346.
5. van Koten, G. *Pure & Appl. Chem.* 1989, 1681-1694.
6. Lefèvre X.; Spasyuk, D.; Zargarian, D.; *J. Organomet. Chem.* 2011, 696, 864-870.
7. Peris, E.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 1959-1968.
8. Morales-Morales, D.; Redón R.; Yung C.; Jensen C.M. *Chem. Commun.* 2000, 1619-1620.
9. Bedford, R.B., Scully P. N.; Welch S.L. *Chem. Commun.* 2001, 129-130.
10. Grubbs, Robert B., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43, 4323-4336.
11. Chase, P. A.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Top. Organomet. Chem.* 2016, 54, 1-15.
12. Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R.A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 5059-5062.
13. Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics*, 2006, 25, 4883-4887
14. Karlen, T.; Dani, P.; Grove, D.M.; Steenwinkel, P.; van Koten, G. *Organometallics*, 1996, 15, 5687-5694.
15. Goettker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M., *J. Am. Chem Soc.* 2004, 126, 1804-1811.
16. Bedford, R.B.; Draper, S. M.; Noelle, S. P.; Welch, S.L., *New J. Chem.* 2000, 24, 745-747.

17. Morales-Morales, D; Grausse C.; Kasaoka K., Redón R.; Cramer R.E.; Jensen C.M. *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 958, 300-302.
18. Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Curr. Org. Synth.* 2009, 6, 169-192.
19. Wang, Z.; Sugiarti, S.; Morales, C. M.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 1923-1928.
20. Espinosa-Jalapa, N.Á.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D.; Le Lagadec, R., *J. Organomet. Chem.*, 2012, 716, 103-109.
21. Göttker-Schnetmann, I.; White, P.S.; Brookhart, M. *Organometallics*, 2004, 23, 1766-1776.
22. Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E. ; Coles, S.J-; Drapper, S.M.; Hursthouse, M. B.; Scully, P.N. *Inorg. Chem.* 2006, 359, 1870-1878.
23. Davies, P. J.; M. Grove, D.; van Koten., *Organometallics*, 1997, 16, 800-802.
24. Para revisión de compuestos tipo pinza NCN: a) van de Kuil, L. A.; Luitjes, H.; Grove, D. M.; Zwikker, J. W.; Van Der Linden, J. G. M.; Roelofsen, A. M.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; van Koten, G. *Organometallics*, 1994, 13, 468-477 b) Davies, P. J.; M. Grove, D.; van Koten G., *Organometallics* 1997, 16, 800-802. c) Van De Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Gossage, R. A.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; van Koten, G. *Organometallics*, 1997, 16, 4985-4994 d) Albrecht, M.; Kocks, B. M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* 2001, 624, 271-286 e) Guillena, G.; Rodríguez, G.; Albrecht, M.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 5368-5376. e) Dijkstra, H. P.; Slagt, M. Q.; McDonald, A.; Kruithof, C. A.; Kreiter, R.; Mills, A. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Klopper, W.; Van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Eur. J. Inor. Chem.* 2003, 830-838 f) Suijkerbuijk, B. M. J. M.; Shu, L.; Gebbink, R. J. M. K.; Schlüter, A. D.; van Koten, G. *Organometallics*, 2003, 22, 4175-4195 g) Slagt, M. Q.; Stiriba, S. E.; Kautz, H.; Klein Gebbink, R. J. M.; Frey, H.; van Koten, G. *Organometallics* 2004, 23, 1525-1532 h) Slagt, M. Q.; Rodríguez, G.; Grutters, M. M. P.; Klein Gebbink, R. J. M.; Klopper, W.; Jenneskens, L. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.;

- van Koten, G. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1331-1344 i) Tromp, M.; van Bokhoven, J. A.; Slagt, M. Q.; Klein Gebbink, R. J. M.; van Koten, G.; Ramaker, D. E.; Koningsberger, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 4090-4091.
25. Para revisión de compuestos tipo pinza PCP y SCS: a) Mehendale, N. C.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Klein Gebbink, R. J. M.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* 2008, 693, 2971-2981.
26. Rodríguez, G.; Albrecht, M.; Schoenmaker, J.; Ford, A.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 5127-5138.
27. Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Ezernitskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Koridze, A. A. *Organometallics*, 2006, 25, 5466-5476.
28. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Koten, G. v.; Klein Gebbink, R. J. M. *Organometallics*, 2008, 27, 159-162.
29. Gerhardt, W. W.; Weck, M. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 6333-6341.
30. van Manen. H.; Fokkens, Roel, H.; van Veggel, Frank C. *J. Org. Chem.* 2002, 3189-3197.
31. European Medicines Agency, Guideline on the Specification Limits for Residues of Metal Catalysts or Metal Reagents, London, February 21, 2008.
32. (a) Pearson, A.J; *Metallo-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, 1985; (b) Collman, J. P.; Hegedus, L.S; Norton, J.R; R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987; (c) Davies, S.G.; *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1989; (d) L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, 2nd edn., University Science Books, Sausalito, CA, 1999; (e) J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts, Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 2000.
33. Charles P. Casey, H. Guan. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 5816-5817.

34. Enthaler, S.; Hagemann, B.; Erre, G.; Junge, K.; Beller, M. *J. Chem. Asian*, 2006, 1, 598-604.
35. Meyer, N.; Lough, A.J.; R. Morris, R.H. *J. Chem. Eur.* 2009, 15, 5605-5610.
36. Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics*, 2011, 30, 4720-4729.
37. Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 11153-11161.
38. Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics*, 2014, 33, 6113-6121.
39. Jiang, S.; Quintero-Duque, S.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Grellier, M.; Sabo-
Etienne, S.; Darcel, C.; Sortais, J.-B. *Dalton Trans.* 2016, 45, 11101-11108.
40. Dauth, A.; Gellrich, U.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 2799-2807.
41. Murugesan, S.; Kirchner, K.; *Dalton Trans*, 2016, 45, 416-439.
42. Wilfred L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemistry*, 8th Ed. 2016.
43. Jessica Y. Wu, Benjamin N. Stanzl, and Tobias Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13214-13216.
44. Boldrini GP.; Umani-Ronchi A., *Synthesis*, 1976, 596.
45. Hieber, W.; Leutert, F., *Naturwissenschaften*, 1931, 19, 360-361.
46. Baby, A.; Brunet, Jean-Jacques; Kindela, F.B.; Neibecker, D.; *Synthetic Communication*, 1994, 24, 2827-2834.
47. Brunet, J. J.; Chauvin R.; Neibecker, D. *Synthetic Communication*, 1997, 27, 1433-1437.