



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DE HIERRO(II) CON LIGANTES
PINZA DERIVADOS DEL
1,3-DI(2-PIRIDIL)BENCENO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

LUIS MAURICIO HERNÁNDEZ VILLAVERDE



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente: Del Rio Portilla José Federico

Vocal: García Alejandro Juventino José

Secretario: Le Lagadec Ronan Marie

1° Suplente: González Sebastián Lucero

2° Suplente: Gaviño Ramírez Rubén Luis

Sitio dónde se realizó el proyecto: Laboratorio de química inorgánica "IN2", del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México

Asesor: Le Lagadec Ronan Marie

Sustentante: Hernández Villaverde Luis Mauricio

Agradecimientos

Me gustaría comenzar agradeciendo a la UNAM, la institución que me permitió cumplir mi sueño de ser químico y la cual me ha brindado los mejores años de mi vida académica. Particularmente, agradecer a los profesores que tuve, que forjaron mis conocimientos y habilidades y a los que les debo toda mi formación, pero también me gustaría agradecer a aquellas otras personas que usualmente no son reconocidas, los trabajadores administrativos, los de mantenimiento, de limpieza, los vendedores de comida y los de la cafetería, mi camino en la facultad de química no hubiera sido el mismo sin su trabajo.

De igual manera, me gustaría agradecer al CONACyT (proyecto A1-S-15068) y a la DGAPA (proyecto PAPIIT 207419) por el financiamiento y por la beca otorgada.

Agradecer a mi familia, quienes me han apoyado todos los días de mi vida y siempre me ha motivado para dar lo mejor de mí, en todo tipo de aspecto. El amor incondicional que me han brindado a pesar de tantas cosas que han ocurrido han hecho que yo sea la persona que soy ahora. Y me siento feliz por eso. Mi mamá Vero, mi tía Claudia, mi abuelita Taty, mi Papá Ricardo, mis hermanos Karen y Chucho, mis otros hermanos Alann y Sergio, mis tíos Víctor, Cesar, Manolo e Imelda, no lo hubiera logrado sin ustedes.

Al Dr. Ronan, que me dio la oportunidad de mostrar mis habilidades y conocimientos en un grupo de investigación y me tuvo la confianza para pertenecer a su equipo, ayudándome a lograr objetivos importantes en mi vida académica, con sus consejos, conocimientos y experiencias.

A mis compañeros del laboratorio IN2, los cuales me guiaron en este proyecto dándome consejos para mis experimentos y correcciones para mis presentaciones y quienes son un gran ejemplo de que en la amistad no importa el tiempo que lleves de conocerlos, ya que puedes hacer grandes amigos en tan poco tiempo.

A los amigos que hice en la universidad, Amairany, Sebas, Elías, Silvana, Diego, Ashley, Héctor, Quique y Alexis, no solo por las fiestas que tuvimos y las risas, sino también por hacerme sentir que estar en la universidad se sienta igual que estar en casa y que no importa que tan mal día hayas tenido, siempre habrá amigos ahí contigo, y espero que sigan ahí para toda la vida.

Y finalmente, a mis amigos de años, los que han estado una gran parte de mi vida, no solo hablando de tiempo si no también en experiencias, Lois, Bryan, Rafa, Juancho, Aarón, Quiroz, Camila, Escamilla y Denisse, las palabras sobran para decir cuanto los quiero y cuanto aprecio los momentos juntos, los consejos y la ayuda que me han brindado. Solamente me queda decirles gracias por todo.

1	INTRODUCCIÓN.....	7
2	ANTECEDENTES.....	8
2.1	Estructura electrónica de los compuestos organometálicos	8
2.1.1	Ligantes σ -donadores	11
2.1.2	Ligantes π -donadores y π -aceptores	12
2.1.3	Desdoblamiento de orbitales d	14
2.2	Fotoquímica y fotofísica de los compuestos organometálicos	15
2.3	Propiedades fotofísicas de los complejos polipiridínicos del grupo 8	18
2.4	Desestabilización de los orbitales E_g^*: Los complejos organometálicos tipo pinza	21
2.5	Influencia de grupos electroattractores y grupos electrodonadores en las propiedades de los complejos pinza	23
3	HIPOTESIS.....	25
4	OBJETIVOS.....	25
5	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
5.1	Reactivos.....	26
5.2	Disolventes	26
5.3	Equipos	26
5.4	Síntesis de ligantes	26
5.4.1	Síntesis del ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenzoceno [$\text{Phpy}_2\text{-NO}_2$].....	26
5.4.2	Halogenación del ligante [$\text{Phpy}_2\text{-NO}_2$].....	29
5.4.3	Síntesis del compuesto organomercurado [$\text{Hg}(\text{Phpy}_2\text{-NO}_2)$].....	30
5.4.4	Síntesis del ligante N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina [$\text{Phpy}_2\text{-N}(\text{Me})_2$].....	30
6	RESULTADOS Y ANALISIS	33
6.1	Síntesis del ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenzoceno [$\text{Phpy}_2\text{-NO}_2$].....	33
6.2	Halogenación del ligante [$\text{Phpy}_2\text{-NO}_2$].....	41
6.3	Síntesis del compuesto organomercurado [$\text{Hg}(\text{Phpy}_2\text{-NO}_2)$]	44

6.4	Síntesis del ligante N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina.	45
6.5	Experimentos de ciclometalación con el ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno.....	49
7	<i>Conclusiones</i>	51
8	<i>Referencias</i>	51

ABREVIATURAS

HOMO: Orbital molecular ocupado más alto

LUMO: Orbital molecular desocupado más bajo

MC: Centrado en el metal

LC: Centrado en el ligante

MLCT: Transferencia de carga Metal-Ligante

LMCT: Transferencia de carga Ligante-Metal

THF: Tetrahidrofurano

AcOH: Ácido acético

EtOH: Etanol

NBS: N-bromosuccinimida

Bpy: 2,2-bipiridina

Tpy: 2,2':6,2''-terpiridina

s: Singulete

d: Doblete

t: Triplete

ddd: Doble doblete de dobles

dt: Doblete de triples

td: Triple de dobletes

m: Multiplete

1 INTRODUCCIÓN

Dentro de la química inorgánica los complejos organometálicos, corresponden a una familia importante de compuestos con diversas aplicaciones en diferentes campos de la tecnología y la investigación. De manera clásica, estos complejos se definen como aquellos en los cuales un átomo de carbono se encuentra enlazado a un átomo metálico mediante un enlace σ o un enlace π . No obstante, en la actualidad dicha definición llega a ser excluyente, debido a que existen compuestos que no cumplen como tal las características antes mencionadas y a pesar de esto, se consideran compuestos organometálicos. Tal es el caso de los hidruros metálicos que, debido a las propiedades electrónicas del enlace H-Metal, pueden presentar una reactividad semejante a los compuestos organometálicos clásicos.

En los últimos años, los complejos organometálicos tipo pinza han tenido grandes avances en cuanto al estudio de sus propiedades, así como las posibles aplicaciones que estos puedan tener, debido a la particular configuración que presentan al tener ligantes tridentados.

Concretamente, los complejos organometálicos tipo pinza de hierro han captado la atención de diversos grupos de investigación en todo el mundo, ya que la gran versatilidad propia de los ligantes tipo pinza junto con la vasta disponibilidad del metal de transición, sugieren una alternativa importante para el desarrollo de nuevas tecnologías con costos relativamente bajos de producción.

Conocer los factores que influyen en las propiedades electrónicas y estructurales de dichos complejos organometálicos permiten el diseño dirigido de nuevas moléculas con características de interés.

En el presente trabajo se planteó la síntesis de dos nuevos ligantes derivados del 1,3-di(2-piridil)benceno, los cuales, presentan como sustituyentes grupos electroattractores y grupos electrodonadores, así como sus respectivos complejos organometálicos de hierro, para estudiar sus características espectroscópicas y de oxido-reducción, y observar cómo influyen dichos sustituyentes en las propiedades de absorción electromagnética y potenciales de media onda.

2 ANTECEDENTES

2.1 Estructura electrónica de los compuestos organometálicos

A lo largo de la historia se han postulado con diferentes teorías y modelos que pretenden explicar de manera exitosa las características estructurales y electrónicas de los compuestos de coordinación y los compuestos organometálicos. Con los nuevos descubrimientos experimentales y la nueva tecnología disponible, estas teorías se han vuelto más y más sofisticadas, a fin de generar un mejor concepto del enlace químico y las propiedades de los complejos ^[1-3].

Inicialmente, una de las teorías más utilizadas para describir las propiedades electrónicas de los complejos, es la teoría de campo cristalino, la cual, indica que la interacción que existe entre los ligantes y el centro metálico es puramente electrostática, ignorando aquellas posibles contribuciones de naturaleza covalente^[4]. Si bien algunos postulados de dicha teoría permiten explicar ciertos fenómenos de los complejos (tales como el color), la evidencia experimental de enlaces covalentes en dichos compuestos sugiere que esta teoría no es del todo completa, por lo que es necesario un nuevo modelo más exacto.

La teoría de orbitales moleculares, es un modelo que pretende explicar la naturaleza del enlace químico a través de la mecánica cuántica^[5]. Dicha teoría, permite describir de una forma completa la interacción que existe entre los orbitales del metal y los orbitales de los ligantes. Concretamente, en el caso del metal son los orbitales de valencia los que participan en el enlace químico, mientras que, en los ligantes, los responsables de la reactividad son los denominados “orbitales frontera”. Los orbitales moleculares fronteras de una especie son aquellos que se encuentran en la frontera que divide aquellos orbitales ocupados de los no ocupados y corresponden al orbital molecular desocupado más bajo de energía (LUMO) y al orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO).

Se asume que la formación de un enlace covalente en un compuesto de coordinación o un compuesto organometálico es debido a que existe un traslape entre los orbitales de valencia del metal y el orbital HOMO del ligante, lo que genera un nuevo orbital molecular.

En términos de mecánica cuántica, tanto los orbitales de valencia como los orbitales frontera, tienen una función de onda asociada y, por lo tanto, la formación de un nuevo orbital molecular puede ser representada como la combinación lineal de dichas funciones de onda.

Conviene subrayar, que para formar un orbital molecular es necesario que los orbitales que participan en la combinación lineal tengan una energía similar y exactamente la misma simetría^[6], por lo cual existen combinaciones específicas que pueden ocurrir.

Para empezar a describir las propiedades electrónicas de los compuestos organometálicos, figuremos que un complejo presenta una esfera de coordinación octaédrica, donde los seis ligantes se encuentren situados a lo largo de los ejes X, Y y Z (Figura 1), asimismo, dichos ligantes se comportan únicamente como donadores de un par electrónico y son indistinguibles entre sí.

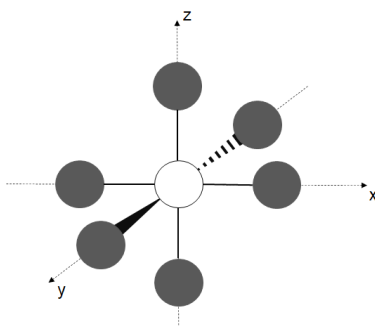


Figura 1. Representación genérica de un complejo octaédrico con ligantes indistinguibles entre sí.

Para un metal de transición, se tienen nueve orbitales atómicos de valencia que participan en el enlace químico, los cuales son cinco orbitales nd (donde n es el

numero cuántico principal), un orbital $(n+1)s$ y tres orbitales $(n+1)p$. Se sabe que los orbitales de valencia del centro metálico presentan una simetría específica, en función de su forma y de su distribución en el espacio. Para clasificar dicha simetría se utiliza la nomenclatura de Mulliken, la cual asigna un símbolo que describe la simetría del orbital en cuestión, en función del grupo puntual y de las operaciones de simetría que este contiene, dicha clasificación se obtiene directamente de la tabla de caracteres reportada en la literatura^[7], la cual, para el caso en el que el sistema presente una geometría octaédrica con grupo puntual O_h (octaedro), la clasificación de simetría de los orbitales se asigna de la siguiente manera

ORBITAL	SIMETRÍA
$(n+1)p$ — — —	T_{1u}
$(n+1)s$ —	A_{1g}
nd — — — — —	E_g, T_{2g}

Figura 2. Orbitales de valencia de un ion metálico y su simetría asociada

Del mismo modo, se puede asignar simetría a los orbitales frontera de los seis ligantes, modelándolos como un conjunto único y utilizando las operaciones de simetría pertinentes. De ahí que, es posible obtener las representaciones irreducibles de dicho conjunto, tomándolas de igual manera de la tabla de caracteres (Figura 3).

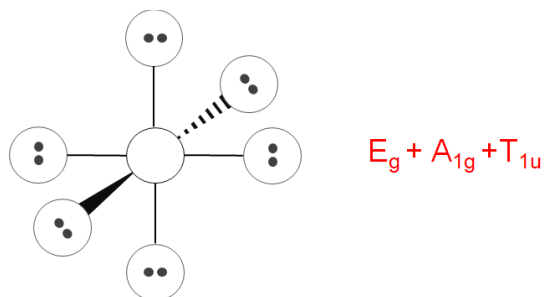


Figura 3. Conjunto de orbitales de ligantes y simetría asociada

2.1.1 Ligantes σ -donadores

En este punto, es posible construir el diagrama de orbitales moleculares para un complejo octaédrico utilizando la combinación lineal de los orbitales de valencia del metal y los orbitales de los ligantes que presenten la misma simetría. Como resultado de esto, se obtendrán dos nuevos orbitales moleculares provenientes de cada combinación; el primero de estos corresponde al caso en el que ambos orbitales se encuentran completamente en fase (las funciones de onda de los orbitales tienen el mismo signo) y el segundo corresponderá al caso en que los orbitales se encuentren completamente fuera de fase (las funciones de onda de los orbitales tienen signos contrarios).

El primer caso, genera un efecto estabilizador en el orbital molecular, haciendo que la energía de este sea menor en comparación con la energía de los orbitales que participan en la combinación lineal, mientras que, en el segundo caso, se genera un efecto desestabilizador, aumentando la energía del orbital molecular por encima de los orbitales que participan en la combinación (Figura 4). Dichos orbitales se denominan orbitales de enlace y orbitales de anti-enlace respectivamente, además, debido a las propiedades de simetría que presentan los orbitales moleculares estos se denominan orbitales tipo σ ^[8].

Es importante mencionar que los orbitales con simetría T_{2g} provenientes del metal, no se combinan, ya que no existen orbitales con la misma simetría en el conjunto de los ligantes, por lo que, en el orbital molecular se mantienen como orbitales de no enlace.

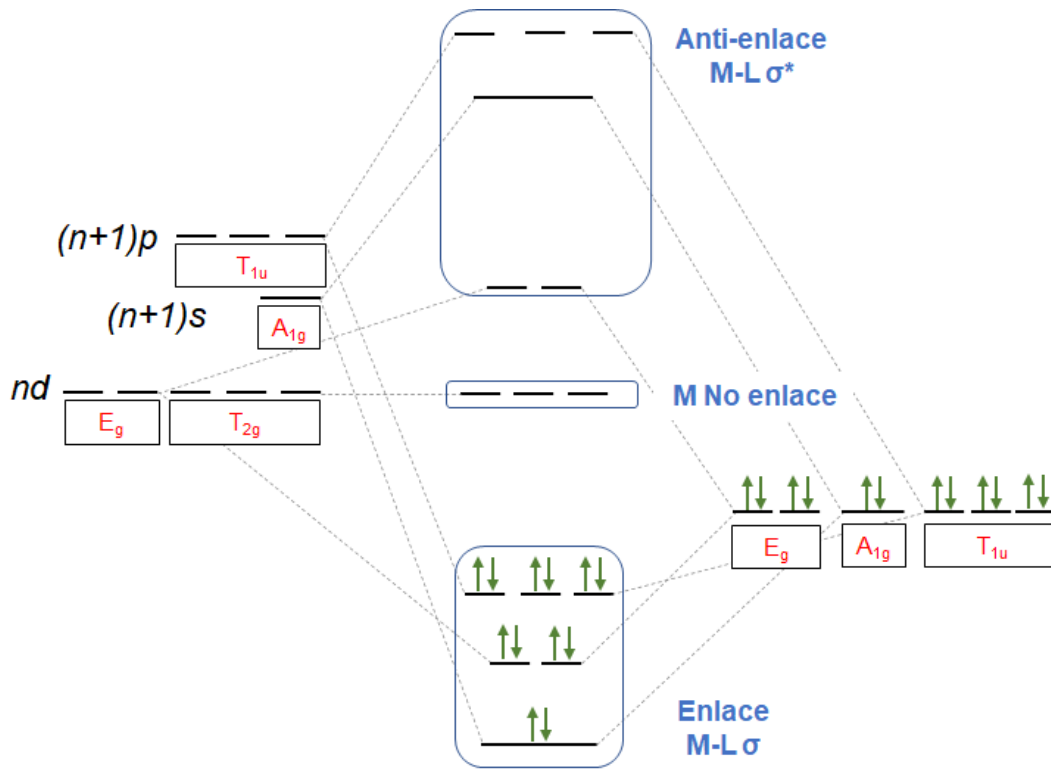


Figura 4. Orbitales moleculares para un complejo octaédrico considerando solo contribuciones σ

A partir del diagrama de orbitales moleculares, es posible observar la formación de los seis enlaces entre los ligandos y el metal, ya que los doce electrones provenientes de los ligandos se sitúan en orbitales de enlace σ , cada par electrónico situado en un orbital de enlace σ , corresponderá a un enlace covalente coordinado en el complejo. Dado que estos ligandos únicamente contribuyen en la formación de enlaces tipo σ , estos se denominan “ σ -donadores”.

2.1.2 Ligantes π -donadores y π -aceptores

Por otra parte, existen diferentes ligandos que pueden contribuir al enlace químico no solo a través de un enlace σ , sino que también exhiben las propiedades adecuadas para la formación de un enlace tipo π . En el caso anterior se mencionó que los ligandos σ -donadores no presentaban orbitales con la simetría adecuada para interactuar con

los orbitales T_{2g} del metal y, por lo tanto, estos se mantenían sin combinarse. Sin embargo, existen una clase de ligantes que dentro de su estructura electrónica presentan orbitales con simetría T_{2g} , los cuales pueden interactuar con aquellos de misma simetría provenientes del metal y combinarse, para generar un nuevo conjunto de orbitales moleculares los cuales, en función de sus propiedades simétricas, se denominan orbitales π y del mismo modo que en la formación de orbitales σ existirán orbitales de enlace y orbitales de anti-enlace π (Figura 5).

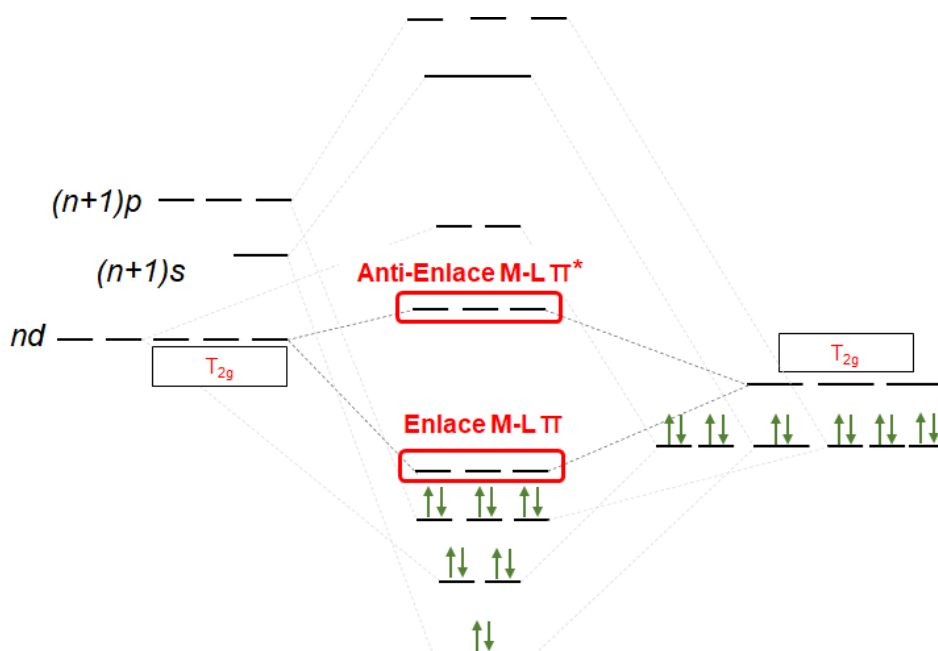


Figura 5. Orbital molecular para un complejo octaédrico considerando tanto contribuciones σ como contribuciones π

Dentro de esta familia de ligantes, se encuentran los ligantes “ π donadores” los cuales se caracterizan por tener orbitales T_{2g} de baja energía y ocupados por al menos un par electrónico, el cual, será situado en los orbitales π más bajos en energía (siguiendo el mismo principio de llenado que en los orbitales atómicos) para formar el enlace π . En particular, los ligantes halogenuro y alcóxido son ejemplos de esta clase de ligantes.

Por otro lado, existen los ligantes “ π aceptores” los cuales se caracterizan por tener orbitales con simetría T_{2g} vacíos y de alta energía. En este caso, al no existir electrones de dichos orbitales, serán los electrones provenientes del metal los que se sitúen en los orbitales moleculares formados, para generar así, el enlace π . Tal es el caso de los ligantes carbonilos metálicos (CO) y las fosfinas (PR_3).

2.1.3 Desdoblamiento de orbitales d

Un concepto importante que se utiliza frecuentemente es el desdoblamiento de los orbitales d^[9], el cual, es un concepto tomado de la teoría de campo cristalino que considera a los ligantes como cargas puntuales negativas que interactúan con los orbitales de valencia del metal a través de efectos electrostáticos. Concretamente, son los orbitales d_{z^2} y $d_{z^2-y^2}$ los que interactúan con dichas cargas puntuales, puesto que son estos orbitales los que se encuentran orientados en la misma dirección que los ligantes. El resultado de dicha interacción es un efecto desestabilizador en los orbitales E_g , aumentando la energía de estos y rompiendo la degeneración de los orbitales **d**. La diferencia de energía entre los orbitales E_g y los orbitales T_{2g} se conoce como Δ_o y su valor depende tanto de la naturaleza del ligante como del ion metálico con el que se esté trabajando. Los ligantes π -donadores presentan un valor menor de Δ_o en comparación con los ligantes σ -donadores, y estos a su vez presentan un valor menor que los ligantes π -aceptores (Figura 6).

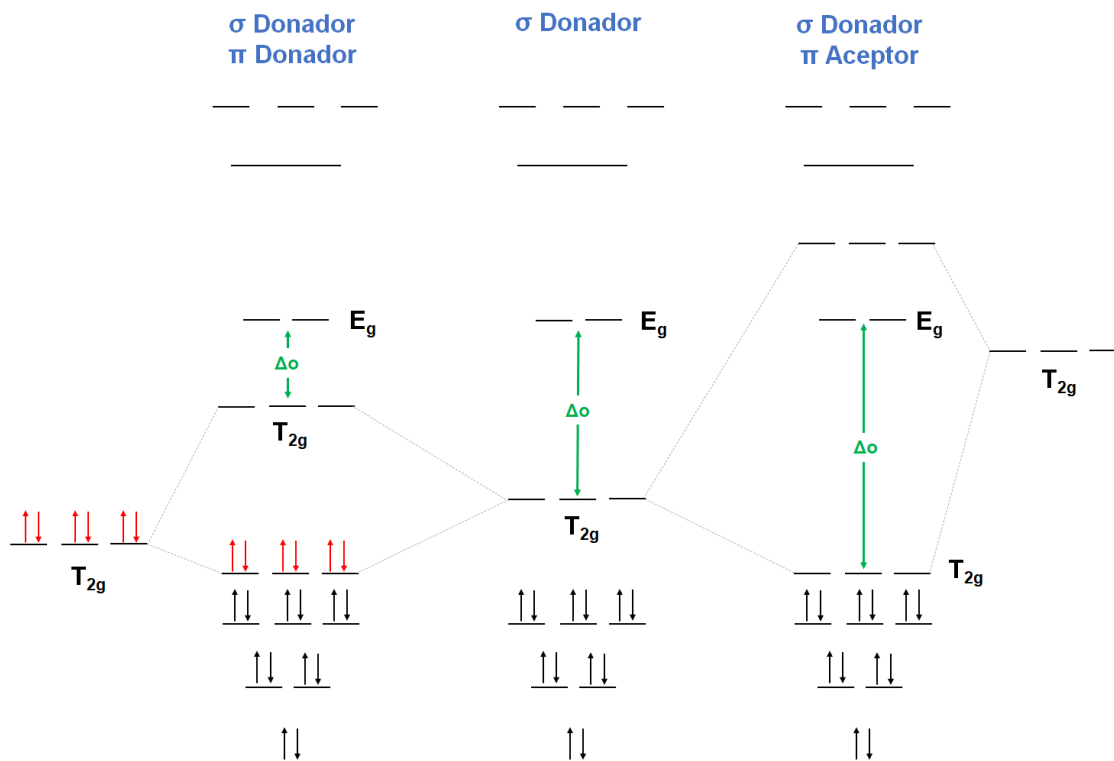


Figura 6. Efecto de los diferentes tipos de ligantes en el valor de Δ_o para una geometría octaédrica

De esta manera, el orbital molecular contempla diferentes factores que influyen en las características electrónicas y estructurales de los complejos. El conocer la configuración electrónica de un complejo y las energías relativas de los orbitales moleculares permite predecir diferentes propiedades de gran interés en los compuestos organometálicos y de coordinación, tales como energías de ionización o transiciones electrónicas.

2.2 Fotoquímica y fotofísica de los compuestos organometálicos

Lo antes presentado son los factores que influyen en las energías relativas de los orbitales, es posible estudiar de mejor manera las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de diferentes complejos, y como es que participan en un proceso fotoquímico.

Los procesos fotoquímicos son aquellos en los cuales es necesaria la absorción de luz para que estos se efectúen, a diferencia de los procesos térmicos, los cuales requieren de calentamiento para que se lleven a cabo. Dicho proceso inicia cuando un fotón de energía específica es absorbido por un electrón perteneciente a la molécula, llevándolo a un nivel más alto de energía (transición electrónica) y generando una nueva configuración, denominada “Estado excitado”, el cual corresponde a una especie química diferente a la proveniente del estado basal^[10].

Los estados excitados pueden tener propiedades diferentes en comparación con el estado basal, tales como longitudes de enlace, potenciales oxidación-reducción o momentos dipolares eléctricos. Es por eso, que los estados excitados pueden participar en procesos físicos o químicos, donde el estado basal se encontraba relativamente inerte, como pueden ser transferencias de electrones o reacciones de sustitución de ligante. Para ello, es importante que el estado excitado presente un tiempo de vida lo suficientemente largo para que pueda participar en un proceso secundario, antes de regresar al estado basal y generar la desactivación del estado excitado, esto, a través de la emisión de un fotón o de la emisión de energía térmica. .

En los complejos octaédricos ocurren cuatro principales transiciones electrónicas, las cuales se ejemplifican en la figura 7^[10], y corresponden a transiciones centradas en el metal (MC), transiciones centradas en el ligante (LC) y transiciones de transferencia de carga, en este último caso podemos distinguir dos casos, transferencias ligante-metal (LMCT) o transferencias metal-ligante (MLCT).

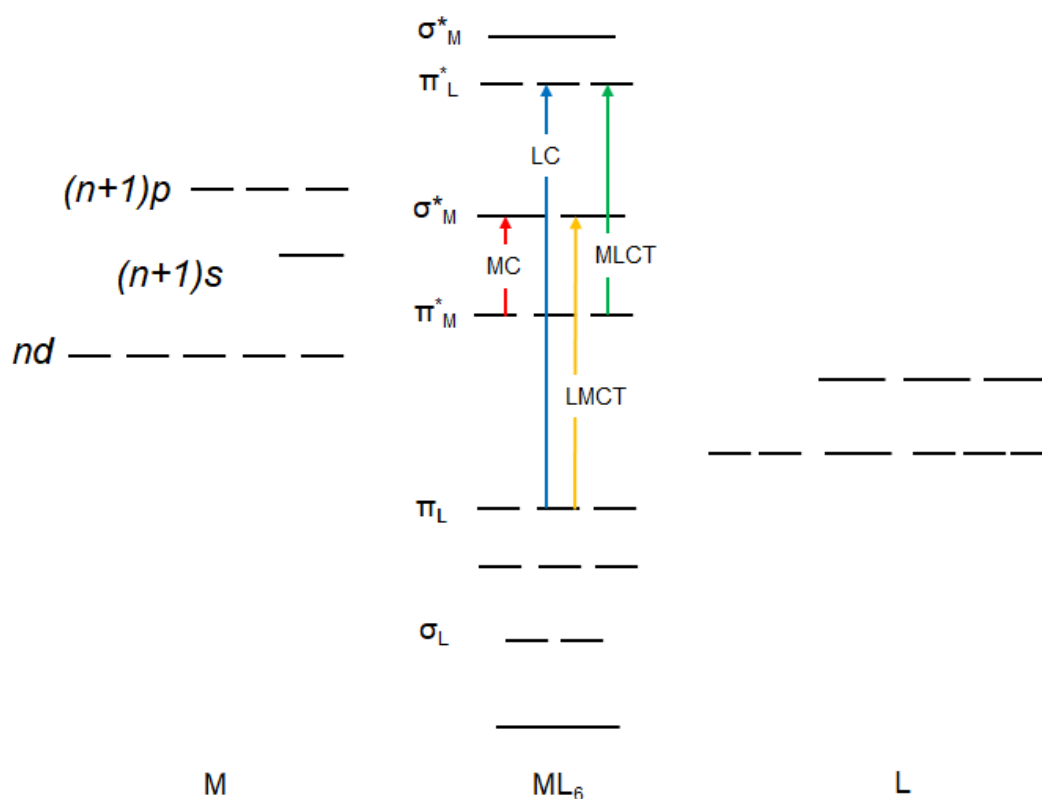


Figura 7. Posibles transiciones electrónicas en un complejo con simetría octaédrica

Las transiciones MC corresponden a aquellas en las cuales, el electrón que participa en la transición del estado basal al estado excitado se encuentra inicialmente situado en un orbital molecular con características predominantes de metal y es promovido a un orbital de las mismas características, tal y como ocurre en las transiciones d-d.

Asimismo, de manera análoga, las transiciones LC son aquellas en las que el orbital molecular de inicio, y el orbital molecular después la transición tienen características predominantes del ligante. En las transiciones de transferencia de carga la transición se lleva a cabo desde un orbital con características de ligante hacia un orbital con características del metal (LMCT) o viceversa, de un orbital con características de metal hacia un orbital con características del ligante (MLCT).

En un espectro de UV-Vis es posible observar las diferentes transiciones de un complejo a través de las bandas de absorción que se presentan, y diferenciarlas en función de la intensidad y la longitud de onda a la cual aparezca la señal.

Las bandas de transferencia de carga suelen ser las más intensas en comparación con las demás, debido a que, para que ocurra una transición electrónica se deben cumplir ciertos requisitos, denominados reglas de selección^[11]. Si se obedece una regla de selección se dice que es una transición permitida, por lo cual, la probabilidad de que se lleve a cabo dicha transición es alta, en consecuencia, la intensidad de la señal asociada a dicha transición será mayor. Sin embargo, en el caso contrario de que no se cumpla, se dice que es una transición prohibida y, por lo tanto, la probabilidad de que se presente esta transición será menor en comparación a una permitida, lo que se ve reflejado al presentar una intensidad baja en un espectro de UV-Visible.

Al tratarse de una transición permitida por las reglas de selección, las transiciones de transferencia de carga suelen ser las de mayor interés de estudio, particularmente, en el campo de la luminiscencia.

Un proceso luminiscente, se define como aquel en el cual la desactivación de un estado excitado se lleva cabo mediante la emisión de un fotón, con la particularidad de que dicha desactivación se lleva a cabo de forma relativamente lenta^[12]. De manera ideal, se espera que los complejos organometálicos y de coordinación presenten una actividad luminiscente destacable, lo que se traduce, a largos tiempos de vida del estado excitado y una fácil accesibilidad a estos, para que, de esta forma, tengan una posible aplicación tecnológica.

2.3 Propiedades fotofísicas de los complejos polipiridínicos del grupo 8

Cuando se habla de compuestos de coordinación con propiedades luminiscentes, los compuesto polipiridínicos de rutenio suelen ser los más importantes y los más

estudiados por la comunidad científica^[13-16]. Los compuestos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2-bipiridina) y $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (tpy = 2,2':6,2''-terpiridina) corresponden a prototipos importantes de una familia muy grande de complejos que incluye cientos de diferentes ligantes de tipo polipiridina. La razón por la cual dichos complejos tienen gran importancia en este campo es debido a que muestran los mejores resultados en cuanto a procesos fotoquímicos y fotofísicos^{[17] [18]}, ya que el tiempo de vida relativamente largo de los estados excitados y la facilidad para acceder a estos, ha dado pie al estudio y desarrollo de nueva tecnología con posible aplicación en dispositivos como celdas solares sensibilizadas (DSSCs) o diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs). No obstante, el desarrollo a gran escala de tecnología basada en estos compuestos ha sido limitada, debido a la poca abundancia natural del rutenio y los altos costos de producción que esta tendría.

De ahí que la comunidad científica ha optado por una alternativa más económica y viable para el desarrollo de dicha tecnología; esta estrategia pretende sustituir el rutenio por un elemento que presente propiedades químicas similares a las del rutenio, con la ventaja de tener una mayor disponibilidad en la corteza terrestre y, por lo tanto, un menor precio. El hierro cumple la mayor parte de estas características antes mencionadas, por lo que distintos grupos de investigación han puesto su atención en estudiar los complejos polipiridínicos que tengan al hierro como átomo central^[19].

Sin embargo, los compuestos de hierro $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ no presentan los rendimientos óptimos como los análogos de rutenio, es decir, los tiempos de vida del estado excitado para los complejos de hierro son menores a los 10 femtosegundos, mientras que los tiempos de vida obtenidos para los análogos de rutenio se encuentran en el orden de los picosegundos. Esto genera que los estados excitados no tienen un tiempo de vida suficientemente largo para participar en la transferencia de electrones, o para reaccionar con otros compuestos^{[19][20]}. Principalmente por que el estado excitado de más baja energía (y por lo tanto el más fácil de acceder) es centrado en el metal, es decir, aquel que proviene de la transición $T_{2g} - E_g^*$ (Figura 8). Debido a que

la diferencia de energía entre estos orbitales es mínima, la desactivación se lleva a cabo de manera instantánea.

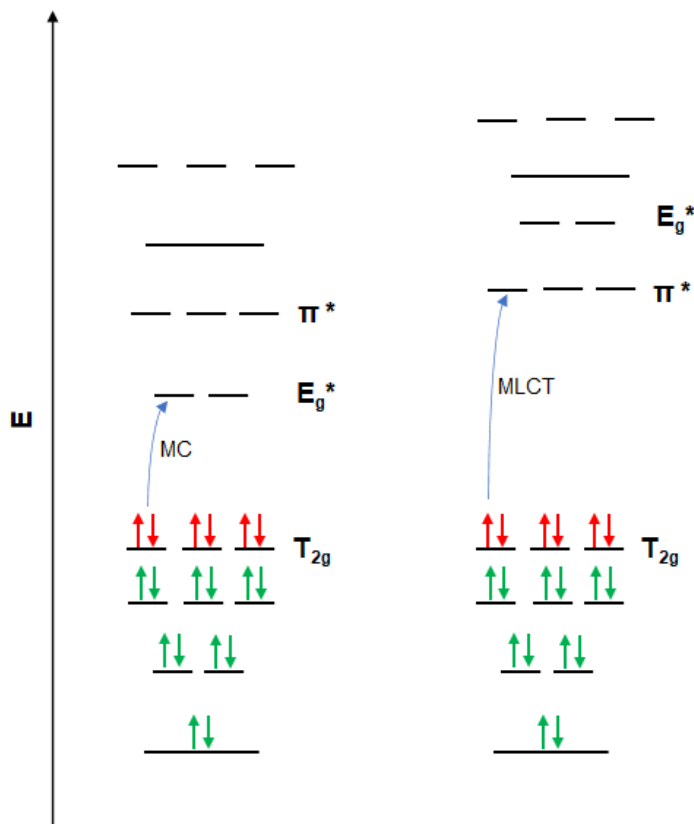


Figura 8. Esquema simplificado de las energías relativas de los compuestos $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ y su transición de más baja energía

A diferencia de los compuestos de hierro, en el caso de los complejos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ los orbitales E_g^* se encuentran por encima de los orbitales π^* ^[21], esto debido a que los orbitales que forman el grupo E_g son los orbitales de valencia 4d del rutenio, en comparación con los 3d del hierro. Es importante recordar que la función de distribución radial del orbital 4d muestra que la mayor probabilidad de encontrar los electrones es lejos del núcleo, a diferencia de los orbitales 3d, los cuales presentan el máximo de probabilidad de encontrar a los electrones a distancias más cortas. Un electrón de carga negativa que, en promedio, está más cerca del núcleo positivo siente

una mayor fuerza de atracción que un electrón que se encuentra lejos, en consecuencia, su energía es menor. Así mismo, al estar más hacia la superficie, los electrones de orbitales 4d interactúan de forma más intensa con la densidad electrónica de los ligantes, aumentando el valor de Δ_o lo suficiente para posicionar los orbitales E_g^* por encima de los orbitales π^* , en consecuencia, la transición de más baja energía será la de transferencia de carga $T_{2g} - \pi^*$.

Una estrategia interesante para generar estados MLCT de fácil acceso en los complejos de hierro, es desestabilizar los orbitales E_g^* aumentando el valor de Δ_o y posiciionándolos por encima de los orbitales π^* , del mismo modo que con el rutenio.

Una opción importante para desestabilizar los orbitales E_g^* es utilizar ligantes con un fuerte carácter σ -donador, que favorezcan el aumento del Δ_o , lo suficiente para modificar las posiciones relativas de los orbitales a nuestro favor. Este es el concepto clave para el uso de ligantes NCN en los complejos de hierro (dónde la nomenclatura NCN hace referencia a los átomos que se coordinan al centro metálico nitrógeno-carbono-nitrógeno), puesto que la sustitución de un nitrógeno por un carbono en los ligantes polipiridínicos favorecerá el aumento del Δ_o , al ser el carbono un σ -donador mucho más fuerte que el nitrógeno^[22].

2.4 Desestabilización de los orbitales E_g^* : Los complejos organometálicos tipo pinza

El grupo de investigación de Warnmark y colaboradores^[23] fueron los primeros en poner en evidencia la estabilización de los estados MLCT al utilizar ligantes NHC que contengan carbenos como átomos donadores, dichos resultados dieron pie al estudio y desarrollo de nuevos complejos de hierro en donde los ligantes contengan al menos un carbono como átomo donador.

Un ejemplo de dichos compuestos, son los complejos organometálicos tipo pinza, los cuales tienen la característica de presentar ligantes tridentados, y al menos un enlace σ metal-carbono. En estos, los tres sitios de coordinación se encuentran en una

disposición coplanar y, por lo tanto, el ligante se sitúa en una conformación meridional alrededor del metal (Figura 9), dicha conformación tiene un efecto positivo en la estabilidad del complejo, pues los dos anillos formados por el metal y el ligante, generan una estructura rígida y estable (efecto quelato) [24].

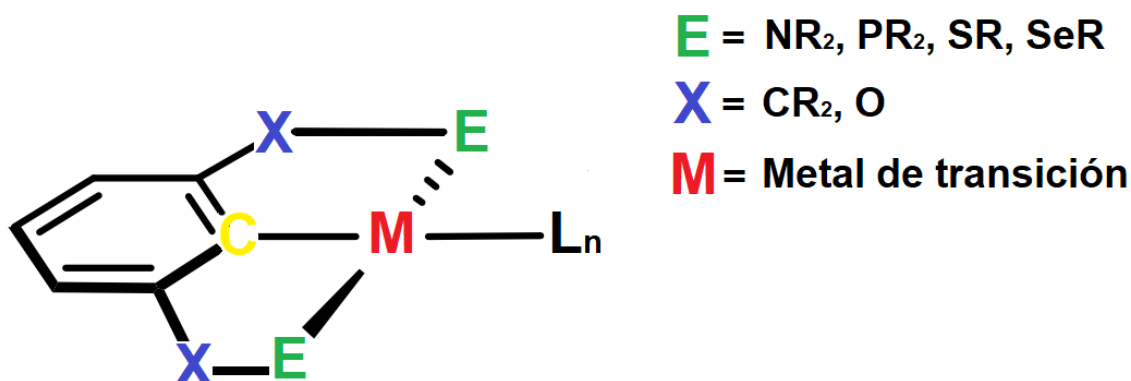


Figura 9. Ejemplo de un complejo tipo pinza aromático y organometálico.

Una ventaja importante que se presenta al utilizar compuestos organometálicos tipo pinza es la versatilidad de estos para modificar las propiedades electrónicas y estéricas del complejo. Dentro de este, existen átomos donadores **E** (bases de Lewis) que ayudan a estabilizar el complejo, debido a la formación de enlaces covalentes coordinados hacia el centro metálico, además ser especies que pueden presentar sustituyentes aromáticos o alifáticos para modular las propiedades estéricas. Los sustituyentes **X** pueden presentar de igual manera sustituyentes que permitan modificar las propiedades electrónicas, así como las propiedades ópticas del compuesto al agregar sustituyentes con grupos quirales [25].

En el presente trabajo se planea estudiar complejos de hierro tipo pinza con ligantes NCN. Anteriormente, dentro del grupo de investigación se ha sintetizado el compuesto

tipo pinza de hierro(III) $[\text{Fe}(\text{NCN})_2] \text{PF}_6$ dónde $\text{NCN} = 1,3\text{-di}(2\text{-piridil})\text{benceno}$ ^[26] (figura 10), sin embargo, no mostró propiedades luminiscentes destacables.

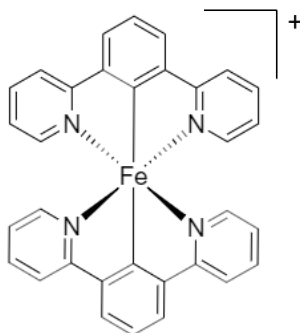


Figura 10. Complejo ciclometalado de hierro(III) $[\text{Fe}(\text{NCN})_2]^+$ ^[26]

2.5 Influencia de grupos electroattractores y grupos electrodonadores en las propiedades de los complejos pinza.

Una desventaja que existe al utilizar ligantes con un fuerte carácter σ -donador como el 1,3-di(2-piridil)benceno, es que el centro metálico de hierro(II) se vuelve más fácil de oxidar debido a la gran densidad electrónica que este soporta^[27], por lo que los complejos que utilizan ligantes con grupos arilo son menos estables que sus análogos polipiridínicos^[26].

Recientes estudios computacionales con complejos que presentan en su estructura ligantes derivados del 1,3-di(2-piridil)benceno han demostrado que manteniendo la estructura general del ligante y únicamente variando los sustituyentes *para* a los anillos aromáticos, con grupos electroattractores, se pueden conseguir grandes variaciones en los potenciales de oxido-reducción, debido a que el grupo electroattractor retira densidad electrónica del centro metálico a través de efectos inductivos, lo que hace más difícil la oxidación de este.^[28]

Por el contrario, dichos estudios también han demostrado que, las energías relativas de los orbitales no se ven afectadas de manera significativa ante la adición de un grupo

electroatractor en el ligante, ya que se sigue manteniendo la estructura general del ligante, así como los átomos que se coordinan al metal. [28]

Los resultados de dichos estudios teóricos sugieren que la adición de grupos electroattractores en ligantes derivados 1,3-di(2-piridil)benceno es una estrategia interesante para el diseño de compuestos con propiedades luminiscentes, ya que la existencia de un enlace σ carbono-metal favorece los estados excitados de transferencia de carga, al mismo tiempo que el sustituyente electroatractor retira densidad electrónica del centro metálico para hacerlo más estable ante la oxidación.

Lo antes presentado, permite especular que los compuestos pinza de hierro con ligantes derivados del 1,3-di(2-piridil)benceno pueden presentar propiedades luminiscentes importantes con una posible aplicación tecnológica, esto debido a su alta estabilidad al aire y la humedad^[28] consecuencia de los ligantes tridentados con grupos electroattractores en el anillo aromático central. Sin embargo, la preparación de dichos complejos no ha sido publicada.

3 HIPOTESIS

La reacción entre un precursor de hierro y ligantes derivados del 1,3-di(2-piridil)benzoceno que contengan sustituyentes electroattractores o electrodonadores en la posición *para* al carbono del anillo central, generará complejos tipo pinza de hierro, en los cuales se podrá controlar los potenciales de oxido-reducción, manteniendo las propiedades espectroscópicas de absorción constantes.

4 OBJETIVOS

Sintetizar los ligantes 3,5-di(2-piridil)nitrobenzoceno y N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina, así como sus respectivos complejos organometálicos de hierro, y evaluar las propiedades espectroscópicas y los potenciales de oxido-reducción de dichos complejos.

5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos

Los reactivos *p*-nitroanilina, bromo, ácido sulfúrico concentrado, nitrito de sodio, 2-bromopiridina, cloruro de zinc (II), *n*-butillitio (1.6 M) y *p*-dimetilaminoanilina fueron adquiridos a través del proveedor Sigma-Aldrich.

5.2 Disolventes

Los disolventes tolueno, ácido acético glacial y etanol absoluto fueron adquiridos a través del proveedor J.T Baker. El disolvente tetrahidrofurano (THF) se compró en Sigma-Aldrich.

Los disolventes ácido acético glacial y etanol absoluto se utilizaron sin un tratamiento previo directamente del envase.

5.3 Equipos

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo Bruker de 300 MHz para ¹H. Los experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en un equipo JEOL mediante el método DART⁺. Los experimentos de espectroscopia de infrarrojo se realizaron en un equipo Bruker – Alpha ATR.

5.4 Síntesis de ligantes

5.4.1 Síntesis del ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno [Phpy₂-NO₂].

En la siguiente sección se describe la ruta sintética utilizada para la síntesis del ligante 1,3-di(2-piridil)nitrobenceno.

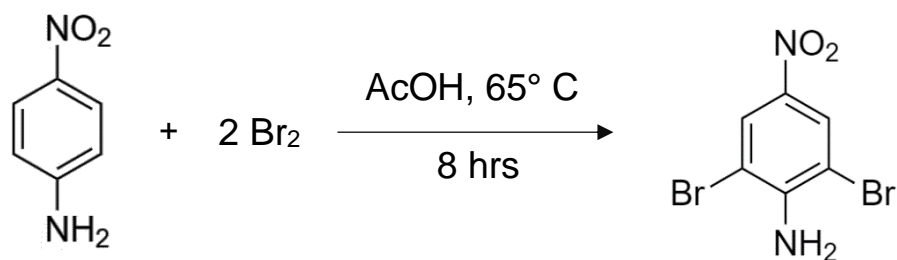


Figura 11. Síntesis del compuesto 2,6-dibromo-4-nitroanilina^[31]

Una disolución de 10 g de *p*-nitroanilina (72.4 mmol) en 90 mL de ácido acético glacial se agitó durante 40 minutos a una temperatura de 65° C. Posteriormente, con ayuda de un embudo de adición se agregó lentamente una disolución de bromo (7.5 mL, 145 mmol) en ácido acético glacial (55 mL) y se agitó durante una hora. A continuación, se agregaron 10 mL de agua para disolver el precipitado blanco formado y se dejó agitando 4 horas más a 65°C. Al término de la reacción, ésta se vertió en una mezcla de agua/hielo (200 mL y 300 g aproximadamente) y el precipitado amarillo formado se filtró para posteriormente lavarse con agua (2 x 50 mL). El producto fue secado calentándose a 80°C con ayuda de una mufla y finalmente se obtuvieron 19.1 g (64.5 mmol) de un precipitado amarillo (89% de rendimiento). **RMN-¹H** (CDCl₃): δ (ppm) 8.38 (s, 2H, H-Ar), 5.32 (s, 2H, H₂-N). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3470 (NH₂), 3365 (NH₂), 1605 (N-O), 1500 (C-C), 1298 (C-C), 742 (C-Br) . **EM** (m/z): 296 [C₆H₄N₂O₂Br₂]⁺

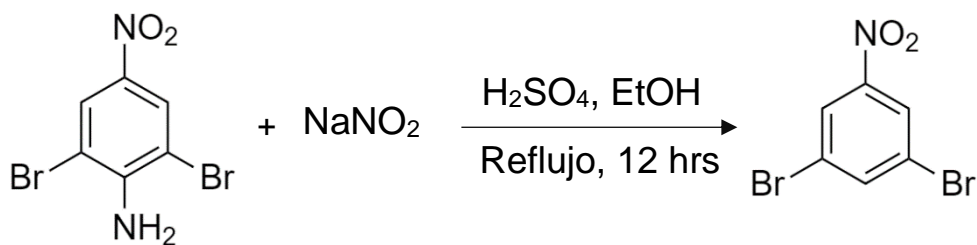


Figura 12. Síntesis del compuesto 3,5-dibromonitrobenzeno^[32]

En un matraz bola de 500 mL se disolvieron 15 g (50.6 mmol) 2,6-dibromo-4-nitroanilina en 200 mL de etanol absoluto y se agregaron 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, dicha mezcla se enfrió a 0°C con un baño de hielo y se

adicionaron 3.5 g de NaNO_3 (50.7 mmol) en pequeñas porciones con agitación. A continuación, la mezcla se retiró del hielo, se adaptó un refrigerante al matraz y se llevó a reflujo durante 12 horas. Posteriormente, la mezcla se retiró del calentamiento, se dejó que llegara a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla agua/hielo (150 mL/ 300g). El precipitado formado se filtró y se recrystalizó de diclorometano para obtenerse 14.8 g (52.8 mmol) de producto final (94% de rendimiento). **RMN- ^1H** (CDCl_3): δ (ppm) 8.32 (d, 2H, H-C2), 8.05 (t, 1H, H-C4). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 1603 (N-O), 1503 (C-C), 1430 (C-C), 747 (C-Br). **EM** (m/z): 279 [$\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{Br}_2$] $^+$

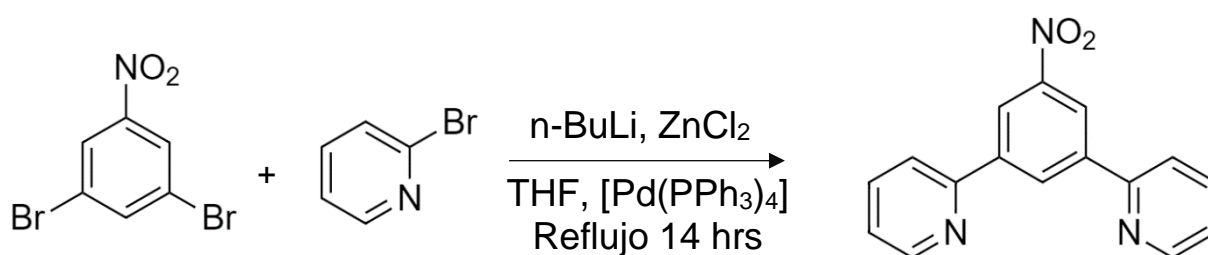


Figura 13. Síntesis del compuesto 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno [$\text{Phpy}_2\text{-NO}_2$]

A una disolución de 2-bromopiridina (5.22 g, 33 mmol) en THF (25 mL) previamente enfriada a -78°C , se le adicionaron 20 mL de una disolución de *n*-butillitio en hexano (1.6 M) y se agitó durante 2 horas a -78°C . Posteriormente, se le agregó lentamente una disolución de ZnCl_2 (4.5 g, 33 mmol) en THF (20 mL) y se dejó que llegara a temperatura ambiente para agitarse durante 2 horas. A continuación, se le agregó una disolución de 3,5-dibromonitrobenceno (4.60 g, 16 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina) paladio(0) (1% en mol) en THF (25 mL) y se llevó a reflujo durante 14 hrs. Terminado el tiempo de reacción, se agregaron 200 mL de salmuera y se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 100 mL). Las fases orgánicas se lavaron con salmuera (100 mL) y posteriormente se agregó sulfato de sodio anhidro, la mezcla se filtró, y el disolvente se removió al vacío para obtenerse un aceite café. El producto se purificó con una columna de silica, usando como eluyente una mezcla Hexano/Éter 4:1. Finalmente se obtuvo 3.11 g (11.2 mmol) de un sólido blanco (68% de rendimiento). **RMN- ^1H** (CDCl_3): δ (ppm) 9.06 (t, 1H, H-Ar4), 8.92 (d, 2H, H-Ar2), 8.77 (ddd, 2H, H-

Py5), 7.93 (dt, 2H, H-Py2), 7.85 (td, 2H, H-Py3), 7.35 (m, 2H, H-Py4). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3094 (=C-H), 1527 y 1346 (N-O), 1587 y 1456 (C=C), 1430 (C-C). **EM** (m/z): 277[C₁₆H₁₁N₃O₂]⁺

5.4.2 Halogenación del ligante [Phpy₂-NO₂] (Adaptado de [40]).

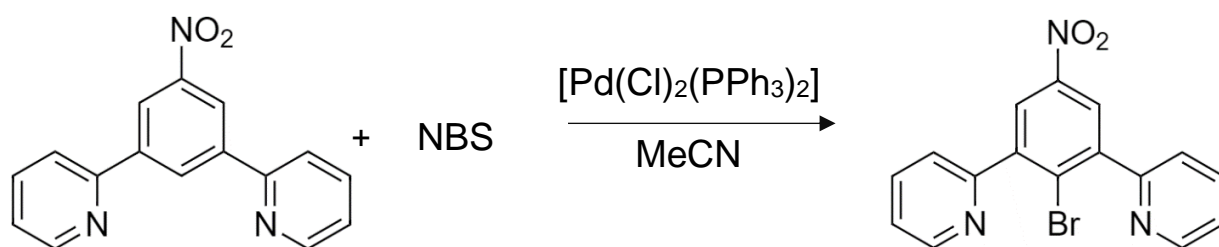


Figura 14. Halogenación del ligante [Phpy₂-NO₂]

La metodología utilizada en esta reacción fue adaptada de la referencia [40] cambiando únicamente la temperatura de reacción y el sustrato ([Phpy₂-NO₂]).

En un matraz bola de 25 mL se agregaron 180 mg (0.65 mmol) de 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno, 115.7 mg (0.65 mmol) de N-bromosuccinimida y 15 mg (5 mmol%) de Pd(OAc)₂. A continuación, se adicionaron 15 mL de acetonitrilo y se calentó a 120° durante 24 horas. Posteriormente se retiró del calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró sobre Celita y el disolvente se evaporó al vacío. El sólido amarillo se lavó con hexano (3 x 15mL) y posteriormente se secó al vacío para finalmente obtener 40 mg (0.11 mmol, 17%) de un sólido amarillo. **RMN-¹H** (CDCl₃): δ (ppm) 8.72 (s, 2H, H-Ar2), 8.58 (d, 2H, H-Py5), 7.83 (d, 2H, H-Py2), 7.73 (t, 2H, H-Py3), 7.23 (t, 2H, H-Py4). **IR:** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3102 (=C-H), 1532 y 1353 (N-O), 1598 y 1486 (C=C), 1437 (C-C). **EM** (m/z): 355 [C₁₆H₁₀N₃O₂Br]⁺.

5.4.3 Síntesis del compuesto organomercurado [Hg(Phpy₂-NO₂)] (adaptado de [33])

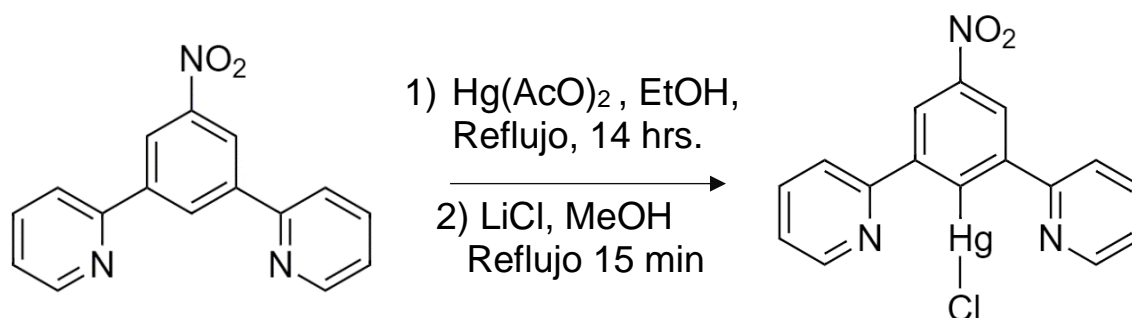


Figura 15. Síntesis del compuesto organomercurado [Hg(Phpy₂-NO₂)]

La metodología utilizada en esta reacción fue adaptada de la referencia [33] cambiando únicamente el sustrato (ligante [Phpy₂-NO₂]).

En un matraz bola de 150 mL se colocaron 0.5 g (1.8 mmol) de 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno y 0.57 g (1.2 mmol) de acetato de mercurio(II). Posteriormente, a dicha mezcla se le agregaron 20 mL de etanol absoluto y se llevó a reflujo durante 24 horas. Al término de la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó una disolución de 0.13 g (3.3 mmol) de cloruro de litio en 15.0 mL de metanol y se llevó a reflujo durante 15 minutos. A continuación, la disolución es vertida en 100 mL de agua, el precipitado blanco se filtra y es lavado con agua y metanol frío.

Finalmente se obtiene un precipitado blanco el cual no ha sido purificado.

5.4.4 Síntesis del ligante N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina [Phpy₂-N(Me)₂].

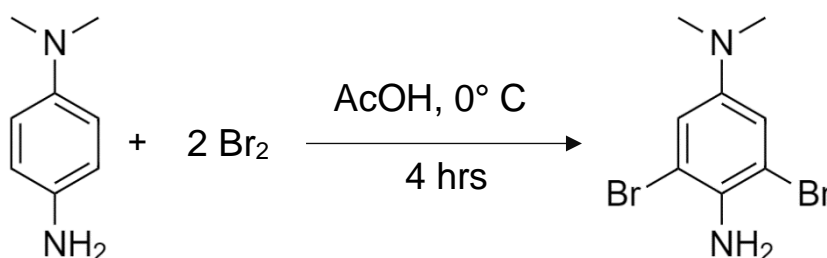


Figura 16. Síntesis del compuesto 2,6-dibromo-4-(N,N-dimetilamino)anilina

Una disolución de 0.5 g de *p*-dimetilaminoanilina (3.67 mmol) en 3 mL de ácido acético glacial se agitó durante 40 minutos a una temperatura de 0 °C. Posteriormente, se agregó lentamente una disolución de bromo (0.4 mL, 0.74 mmol) en ácido acético glacial (1 mL) y se agitó durante 4 horas a 0°C. Al término de la reacción, se agregaron 10 mL de una disolución saturada de hidróxido de sodio y se agitó durante una hora, posteriormente, la mezcla se extrajo con diclorometano (2 x 5 mL). Las fases orgánicas se juntaron y se secaron con sulfato de sodio anhidro, finalmente, se filtró la mezcla y se removió el disolvente al vacío, obteniéndose 0.734 g (2.49 mmol) de un precipitado amarillo (52 % de rendimiento). **RMN-1H** (CDCl₃): δ (ppm) 6.92 (s, 2H, H-C3), 4.12 (s, 2H, H-NH), 2.95 (s, 6H, H-Me). **IR**: ν_{co} 3435 y 3372 (N-H), 3107 (=C-H), 1650 y 1525 (C=C), 1211 (C-N), 780 (C-Br) cm⁻¹. **EM** (m/z): 295 [C₈H₁₀N₂Br₂-H]⁺

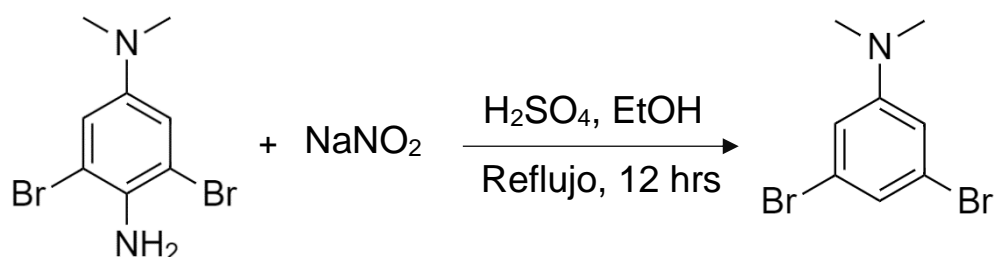


Figura 17. Síntesis del compuesto 3,5-dibromo-N,N-dimetilanilina

En un matraz bola de 50 mL se disolvieron 0.5 g (1.7 mmol) de 2,6-dibromo-4-(N,N-dimetilamino)anilina en 10 mL de etanol absoluto y se agregaron 2 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, dicha mezcla se enfrió a 0°C con un baño de hielo y se adicionaron 0.117 g de NaNO₃ (1.7 mmol) en pequeñas porciones con agitación. A continuación, la mezcla se retiró del hielo, se adaptó un refrigerante al matraz y se llevó a reflujo durante 12 horas. Posteriormente, la mezcla se retiró del calentamiento, se dejó que llegara a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla agua/hielo (10 mL/20 g). El precipitado formado se filtró, se lavó con agua (2 x 5 mL) y se secó a 60° con ayuda de una mufla, obteniéndose 0.404 g (1.44 mmol) de un precipitado amarillo (85% de rendimiento) **RMN-1H** (CDCl₃): δ (ppm) 6.80 (s, 1H, H-

C4), 6.66 (2, 2H, H-C2), 2.89 (s, 6H, H-Me). IR: ν_{CO} 3098 (=C-H), 1489 y 1586 (C=C), 1220 (C-N), 777 (C-Br) cm^{-1} . EM (m/z): 280[$\text{C}_8\text{H}_9\text{NBr}_2\text{-H}$]⁺

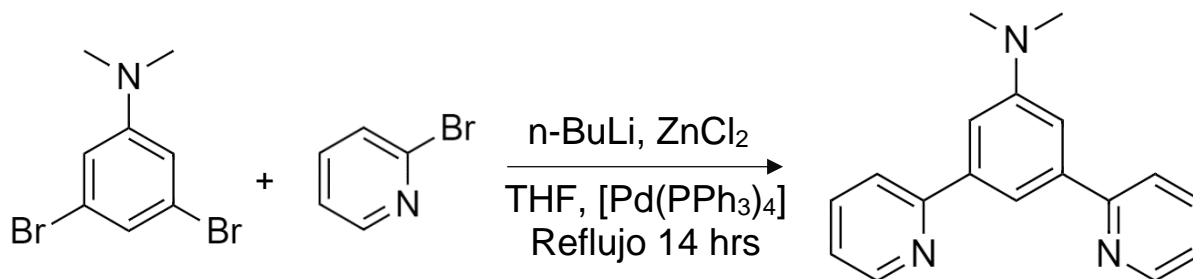


Figura 18. Síntesis del compuesto N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina [$\text{Phpy}_2\text{-N}(\text{Me})_2$]

A una disolución de 2-bromopiridina (1.1 g, 7 mmol) en THF (15 mL) previamente enfriada a -78°C , se le adicionaron 4.8 mL de una disolución de *n*-butillitio en hexano (1.6 M) y se agitó durante 2 horas a -78°C . Posteriormente, se le agregó lentamente una disolución de ZnCl_2 (0.95 g, 7 mmol) en THF (15 mL) y se dejó que llegara a temperatura ambiente para agitarse durante 2 horas. A continuación, se le agregó una disolución de 3,5-dibromo-N,N-dimetilanilina (1 g, 3.5 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina) paladio(0) (1% en mol) en THF (15 mL) y se llevó a reflujo durante 14 hrs. Terminado el tiempo de reacción, se agregaron 200 mL de salmuera y se realizaron extracciones con diclorometano (3 x 100 mL). Las fases orgánicas se lavaron con salmuera (100 mL) y posteriormente se agregó sulfato de sodio anhidro, la mezcla se filtró, y el disolvente se removió al vacío para obtenerse un aceite café.

Nota: Debido a la situación actual de emergencia sanitaria la purificación del producto de reacción por cromatografía en columna no se llevó a cabo, por ende, no se tienen datos analíticos de dicho compuesto.

6 RESULTADOS Y ANALISIS

6.1 Síntesis del ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno [Phpy₂-NO₂].

Inicialmente la reacción utilizada para la síntesis del ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno fue la misma que se utilizó previamente en el grupo de investigación^[26] para la síntesis del ligante sin sustituyentes, la cual se muestra a continuación:

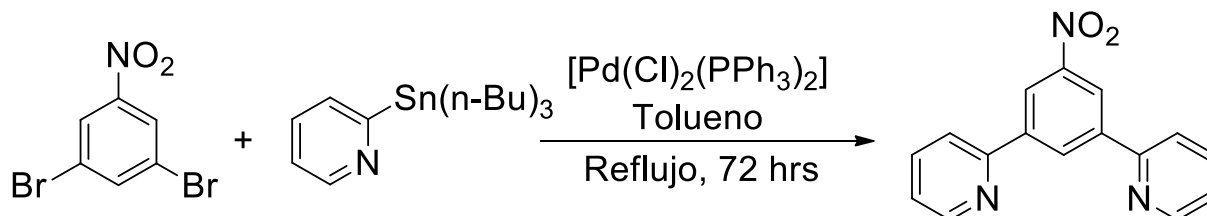


Figura 19. Síntesis del compuesto 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno mediante acoplamiento cruzado tipo Stille

Dicha reacción utiliza un derivado organoestánnico para realizar un acoplamiento cruzado carbono-carbono catalizado por Pd (acoplamiento tipo Stille) y el cual, mostró rendimientos aceptables (80 %)^[34] al trabajar con el compuesto 1,3-dibromobenceno (sustrato que presenta como sustituyente H en lugar de NO₂). Sin embargo, al extrapolar dicha reacción a la materia prima 3,5-dibromonitrobenceno, los rendimientos obtenidos se quedaron por debajo de los alcanzados anteriormente (máximo 15 %) a pesar de trabajar a diferentes tiempos de reacción y diferentes temperaturas. Con el fin de entender las razones por las cuales se obtenía este resultado, se prosiguió a identificar los subproductos generados de la reacción principal, donde el producto que se encontró en mayor proporción corresponde al compuesto orgánico 2,2-bipiridina.

Al analizar la reacción propuesta, se observa que dicho compuesto es generado cuando el acoplamiento cruzado se lleva a cabo entre dos derivados organoestánnicos y donde no participa el compuesto halogenado; es evidente que al existir un acoplamiento no deseado entre las piridinas el rendimiento de la reacción principal se verá afectado de manera significativa.

La reacción tipo Stille presenta de manera general las etapas más comunes en un acoplamiento cruzado catalizado por paladio^[34], los cuales son la adición oxidativa del compuesto halogenado, una transmetalación entre el derivado organoestannico y el catalizador de paladio y posteriormente, una eliminación reductiva para generar el producto final (Figura 20). En dicho mecanismo se observa que la formación del enlace carbono-carbono se lleva a cabo entre las especies enlazadas al catalizador de paladio.

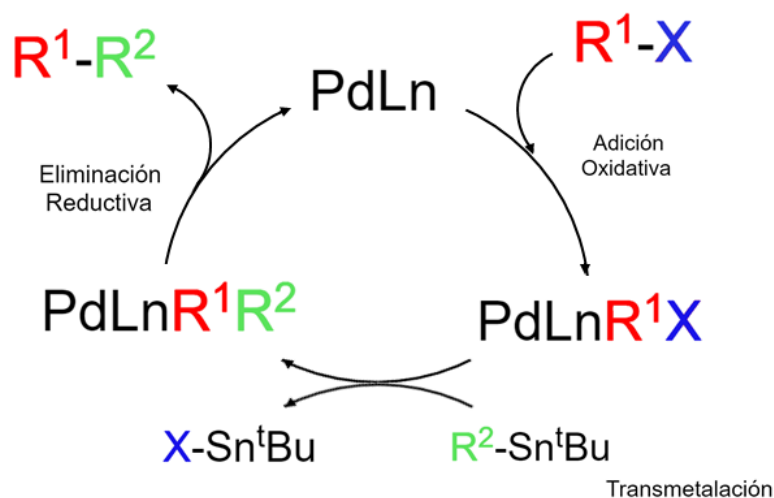


Figura 20. Mecanismo general para el acoplamiento cruzado tipo Stille

Por lo tanto, es probable que la formación de 2,2-bipiridina se deba a que la reacción siguió una ruta alterna, en la cual, se presentó una doble transmetalación entre el catalizador de paladio y dos equivalentes del derivado organoestannico, para generar un intermediario con dos piridinas enlazadas al centro metálico, las cuales formaron el producto indeseado después de la eliminación reductiva.

Debido a dichos resultados, se buscó una mejor alternativa que permita obtener el ligante con mejores rendimientos, por lo que se planteó utilizar la reacción de Negishi, la cual, corresponde a un acoplamiento cruzado catalizado por paladio que se lleva a cabo entre reactivos de organozinc y haluros (o triflatos) de alquilo, arilo, vinilo o alquinilo^[35].

Al utilizar dicha reacción, los rendimientos obtenidos para la síntesis del ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenzoceno se vieron mejorados (alrededor de 68%), por lo que se prefirió utilizar esta nueva ruta para continuar con el proyecto y descartar la reacción empleada anteriormente en el grupo de investigación.

No obstante, uno de los subproductos que se logró identificar al término de la reacción fue nuevamente la 2,2-bipiridina, aunque en este caso se obtuvo en una menor cantidad, dicho resultado sugiere que igual que en el experimento anterior, la reacción siguió una ruta alterna, la cual genera el producto de homoacoplamiento (acoplamiento entre dos mismos reactivos) y no el producto del acoplamiento cruzado.

Es importante analizar detenidamente la reacción de Negishi, con el objetivo de dilucidar las características estructurales y electrónicas que son determinantes en el ciclo catalítico, y el por qué se obtienen mejores resultados que utilizando la reacción de Stille, a pesar de que ambos son acoplamientos cruzados catalizados por paladio. De esta manera, el diseño de nuevas rutas sintéticas para nuevos ligantes será más eficaz.

Con relación al ciclo catalítico, se ha demostrado que la reacción de Negishi presenta los mismos pasos determinantes mencionados anteriormente para la reacción de Stille, los cuales son adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva^[36] (Figura 21, Ruta A), por lo cual es posible analizar las diferencias que presentan ambos procesos, en dichos pasos.

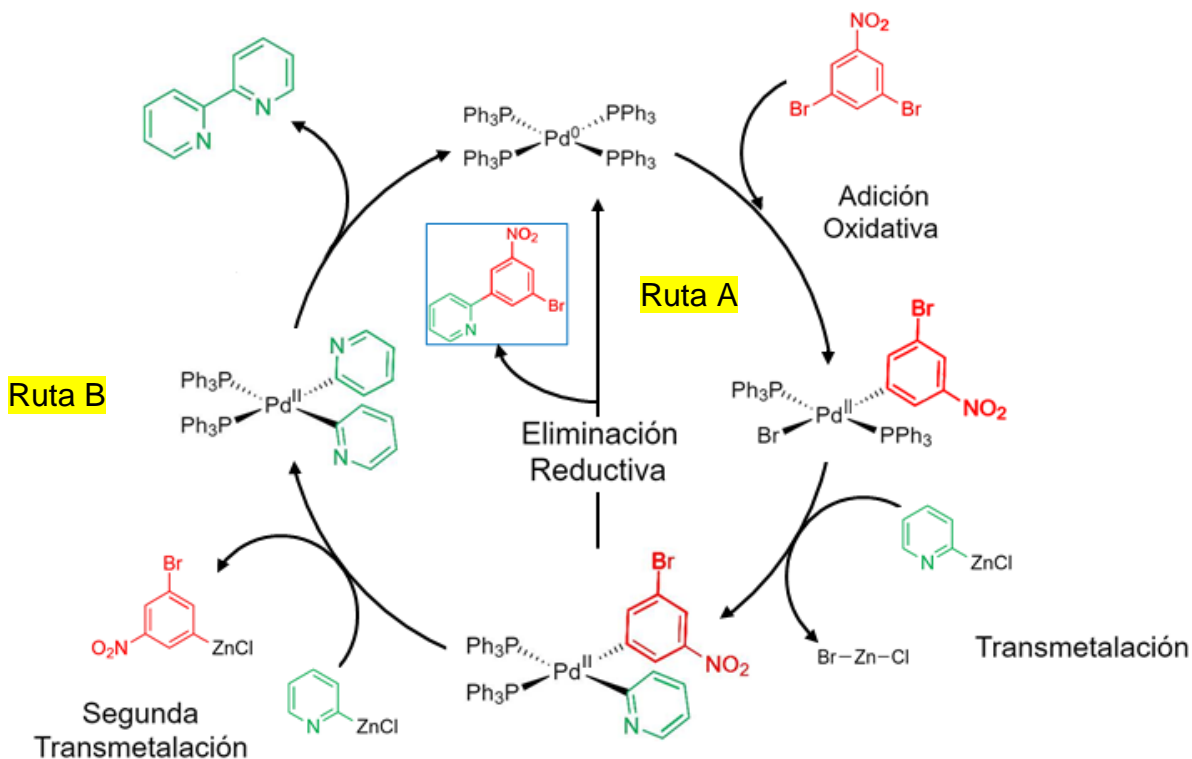


Figura 21. Mecanismo para el acoplamiento cruzado Negishi

Con respecto a la transmetalación, Liqun Jina y Aiwen Lei propusieron anteriormente que dentro del ciclo catalítico puede existir una segunda transmetalación entre el catalizador de paladio y un segundo equivalente del compuesto de organozinc^[37] (Figura 21, Ruta B) antes de que la eliminación reductiva se lleve a cabo (y genere el compuesto deseado).

Esta segunda transmetalación desplaza el ligante proveniente de la adición oxidativa, para generar una especie en la cual existan dos ligandos idénticos coordinados al paladio, los cuales, después de la eliminación reductiva formarán el producto de homoacoplamiento.

De manera análoga, estudios realizados por el grupo de investigación de Edward Piers han demostrado que existe el mismo comportamiento en el ciclo catalítico de la

reacción de Stille^[38], dichos resultados permiten explicar el porqué de la formación de 2,2-bipiridina al término de las reacciones.

Sin embargo, la proporción entre el producto deseado y la 2,2-bipiridina difiere en ambos procesos, siendo más eficaz el acoplamiento Negishi, al mostrar una proporción de 12:1 donde el producto mayoritario es el ligante 3,5-di(2-piridil) nitrobenzeno, mientras que en la reacción de Stille, el producto mayoritario es aquel proveniente del homoacoplamiento, con una proporción de 5:1.

Como ambas rutas mencionadas anteriormente pueden ocurrir en el ciclo catalítico, se espera que la selectividad detrás de la formación de un producto u otro dependa de la competición entre la eliminación reductiva y la segunda transmetalación.

Un estudio realizado por Qiang Liu y colaboradores mostró que al trabajar con anillos aromáticos, la eliminación reductiva y la segunda transmetalación en un acoplamiento Negishi, presentan requerimientos energéticos muy similares, esto es, que la barrera energética para cada uno de los procesos varía únicamente alrededor de $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, esta mínima diferencia genera que ambas rutas existan en el ciclo catalítico y que no predomine una sobre otra, sin embargo, también se demostró que la adición de sustituyentes al anillo aromático, así como interacciones con el centro metálico, genera que dicha diferencia entre energías aumente, favoreciendo un proceso en lugar de otro.

El haber obtenido una mayor proporción del producto de acoplamiento cruzado en la reacción de Negishi, sugiere que la barrera energética para la eliminación reductiva es considerablemente menor en cuanto a la energía necesaria para la segunda transmetalación, esto probablemente debido a los sustituyentes que presenta el anillo aromático, así como la interacción con el átomo de zinc.

Por otra parte, podría pensarse que el paso determinante que genera la diferencia de reactividad entre el acoplamiento de Stille y el acoplamiento Negishi es la transmetalación, debido a que, tanto en la adición oxidativa como en la eliminación

reductiva únicamente participan el sustrato halogenado y el catalizador de paladio y no participan de manera directa ni el compuesto de organozinc ni el compuesto de organoestaño, que son las diferencias principales entre ambos procesos. Sin embargo, se ha demostrado que la presencia de sales del tipo ZnX_2 , favorece la adición oxidativa hacia el catalizador de paladio, ya que el carácter de ácido de Lewis que presenta el átomo de zinc genera un efecto inductivo que aumenta la polarización del enlace X-C del sustrato^[39], y por ende favorece la adición oxidativa.

En definitiva, la reacción de Negishi es una ruta alterna más eficaz para la síntesis del ligante, en comparación con la reacción de Stille, no solo por los rendimientos que se obtienen, sino también porque los tiempos de reacción disminuyen considerablemente, además de que no se emplean los compuestos de organoestaño, los cuales presentan una mayor toxicidad en comparación con los derivados de organozinc.

Por lo que se refiere a la caracterización del compuesto, en la figura 22 se presenta el espectro de resonancia magnética nuclear de protón para el ligante 3,5-di(2-piridil) nitrobenzeno, el cual no se encuentra reportado en la literatura, dicho espectro corresponde con lo esperado para la estructura propuesta, al existir 6 señales distintas en la zona aromática, atribuidas a los 6 hidrógenos pertenecientes a la molécula.

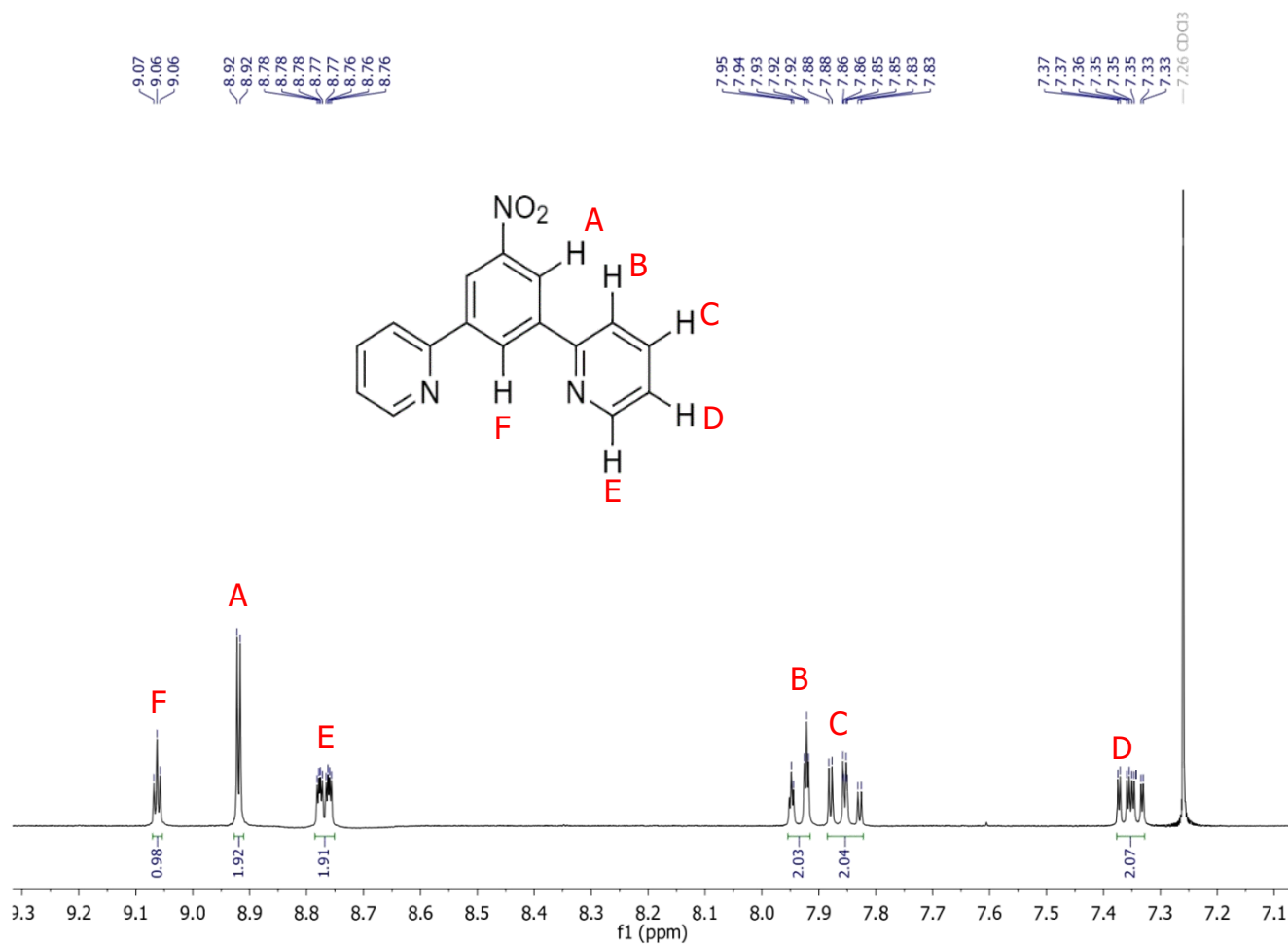


Figura 22. Espectro de RMN-¹H para el ligante [Phy₂-NO₂]

Por otra parte, el espectro de infrarrojo (Figura 23) muestra las bandas características asociadas a un sistema aromático, así como aquellas atribuidas al grupo funcional nitro, generadas por la flexión simétrica y asimétricas, las cuales se observan a 1527 y 1346 cm⁻¹ respectivamente.

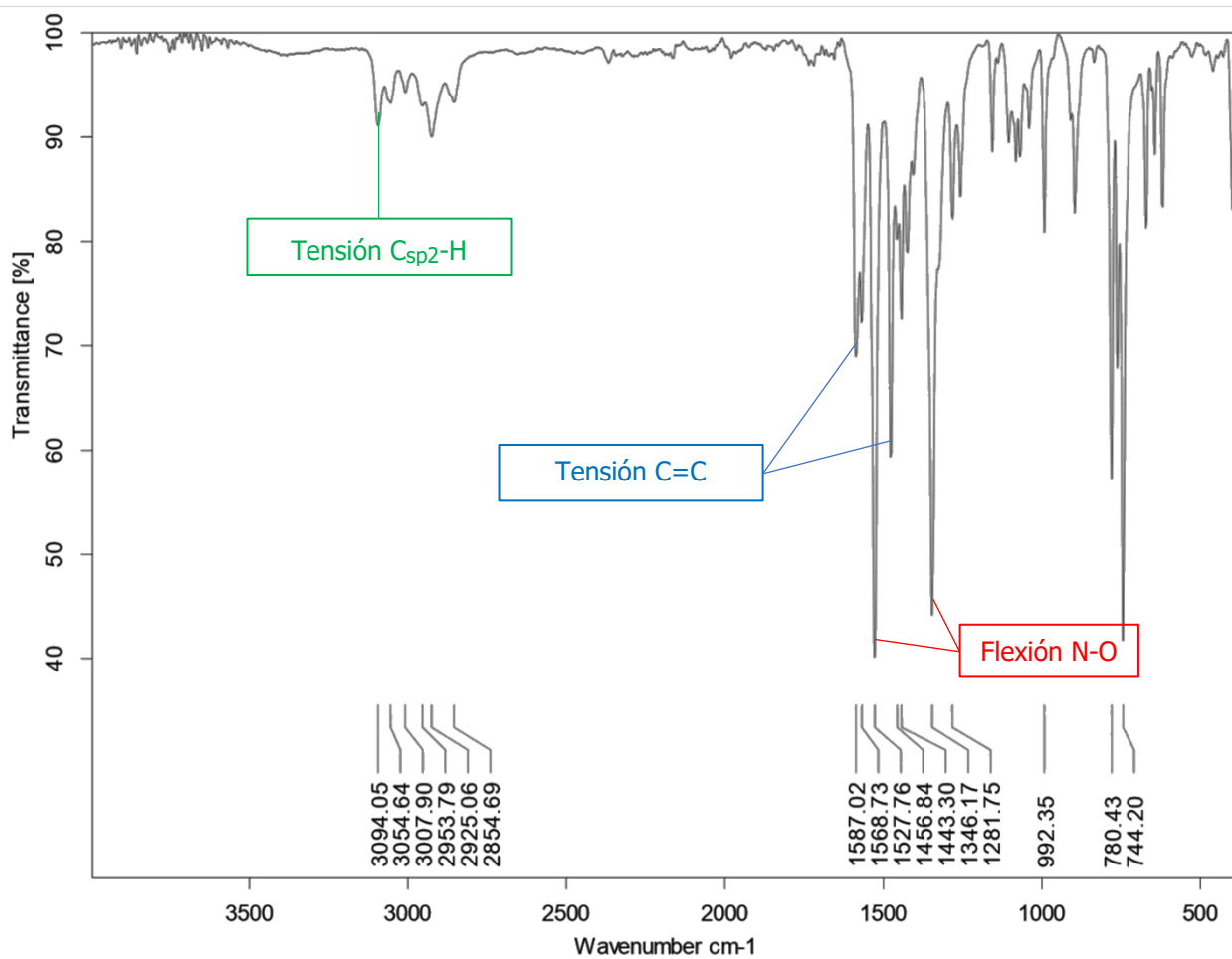


Figura 23 Espectro de infrarrojo para el ligante [Phy₂-NO₂]

Al mismo tiempo, el espectro de masas (Figura 24) obtenido a través de la técnica DART⁺, muestra una señal a un valor m/z que corresponde a la masa molecular esperada con la estructura propuesta.

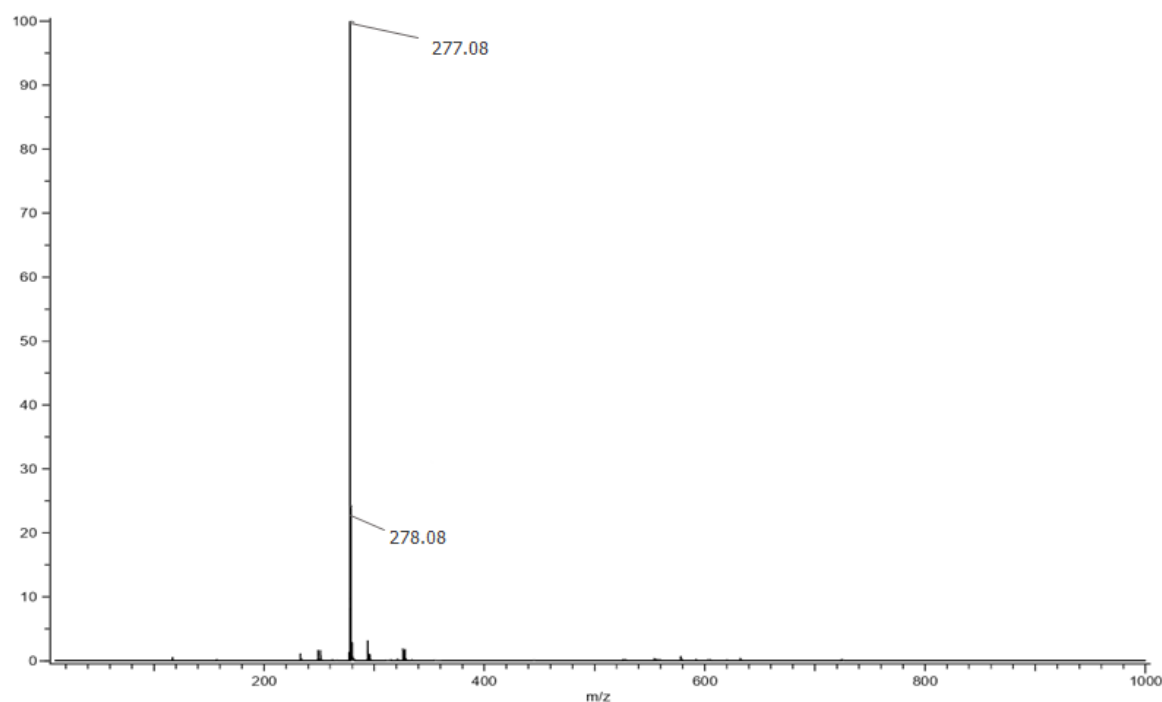


Figura 24. Espectro de masas para el ligante [Phpy₂-NO₂]

Dichos resultados indican que el compuesto sintetizado es el deseado.

6.2 Halogenación del ligante [Phpy₂-NO₂].

Para la formación del complejo tipo pinza se propuso realizar una reacción de ciclometalación a través de una adición oxidativa, la cual, requiere la previa halogenación del ligante en la posición donde se desea formar el enlace σ metal-carbono.

Para ello, se siguió un procedimiento reportado en la literatura^[40] adaptado para el sustrato en cuestión, el cual, corresponde a una halogenación directa y regioselectiva catalizada por paladio, donde la fuente de halógeno (en este caso bromo) corresponde a la N-bromosuccinimida (NBS). Dicha reacción se muestra a continuación:

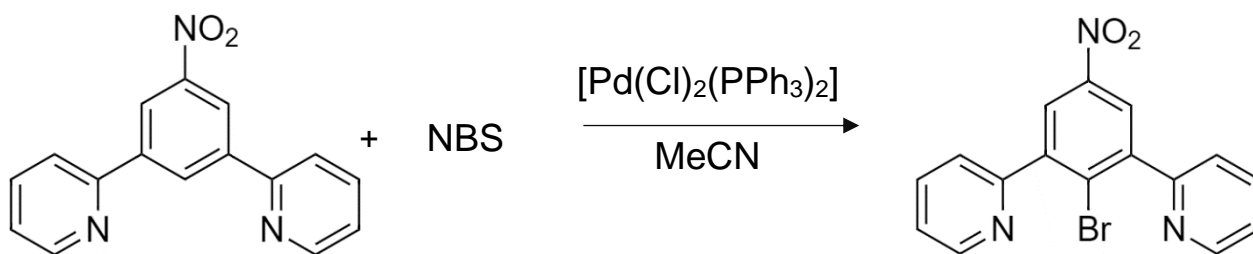


Figura 25. Halogenación directa y regioselectiva del ligante [Phpy₂-NO₂]

El espectro de resonancia (Figura 26) muestra similitudes en las señales observadas para el ligante sin sustituir, con la particularidad de no presentar la señal atribuida al hidrogeno en posición *para* al grupo nitro, (en la cual se espera la halogenación del sustrato), así como un ligero desplazamiento de las demás señales

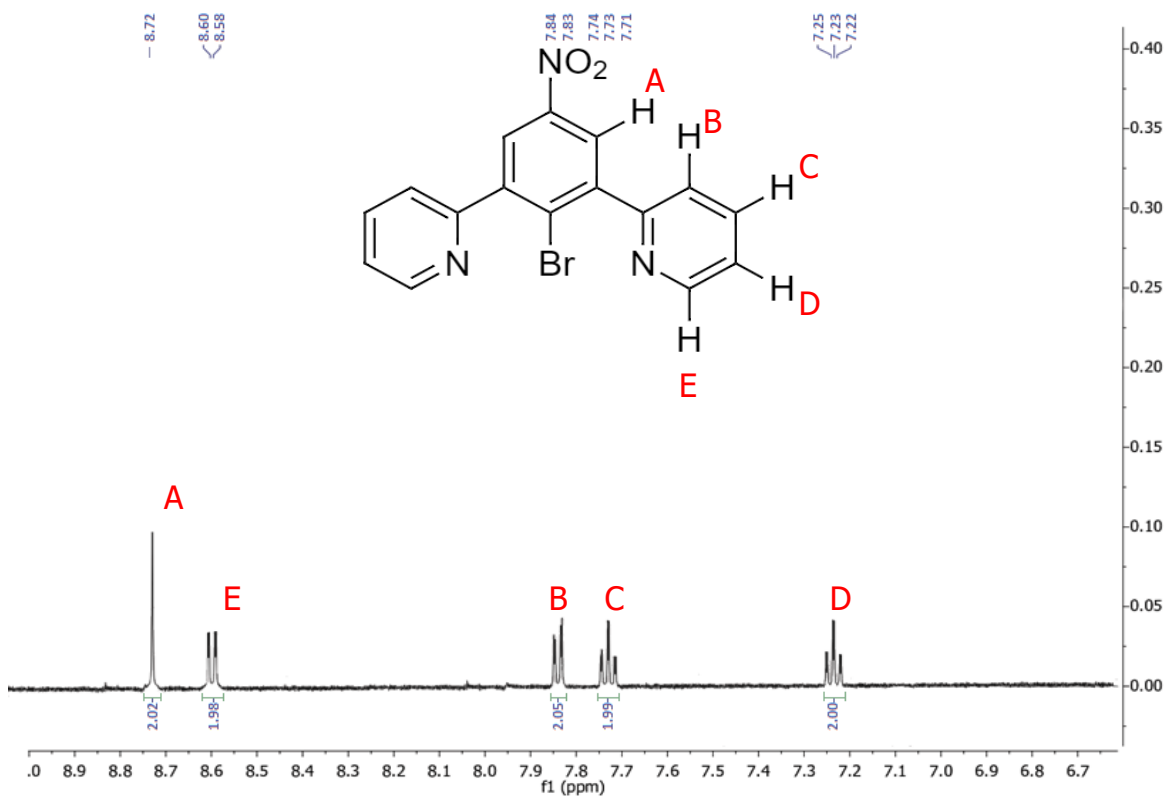


Figura 26. Espectro de RMN-¹H para el ligante [Phpy₂-NO₂] halogenado

Asimismo, el espectro de masas (Figura 27) obtenido mediante la técnica DART+ muestra un ion molecular con un valor de m/z que corresponde al peso molecular esperado para la estructura propuesta.

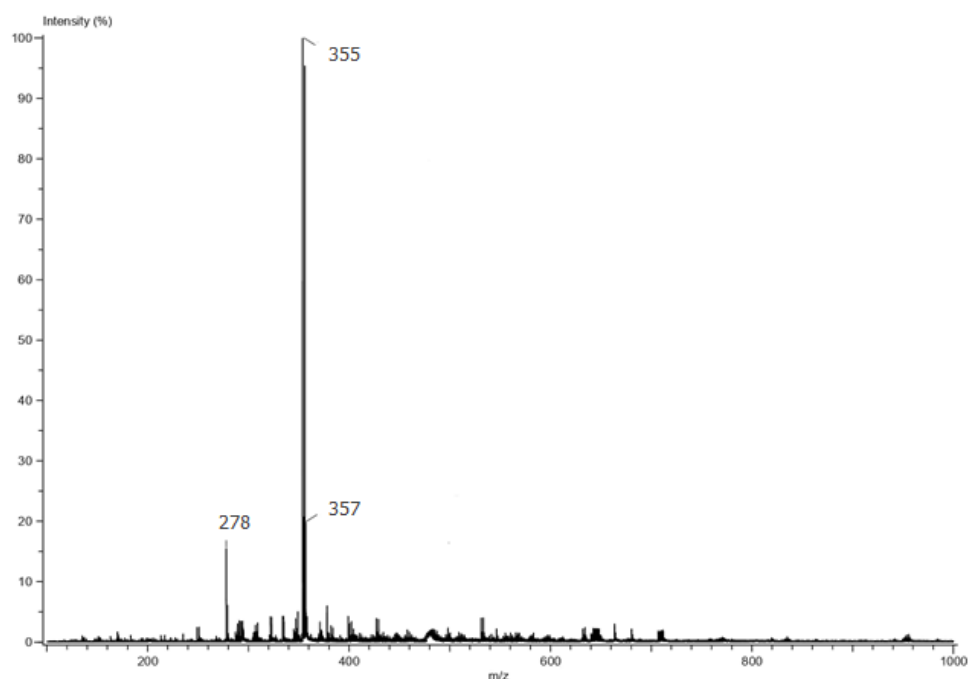


Figura 27. Espectro de masas para el ligante $[\text{Phy}_2\text{-NO}_2]$ halogenado

A pesar de que los datos espectroscópicos indican que el producto sintetizado ha sido el deseado, el rendimiento de la reacción no permite obtener el compuesto de una manera cuantitativa (máximo 17 % de rendimiento). Dicho resultado no es conveniente, puesto que solamente se logra obtener un máximo de 40 mg. De manera ideal, se espera que todas las reacciones realizadas para sintetizar el ligante muestren rendimientos óptimos, que permitan obtener una cantidad de ligante suficiente para realizar experimentos posteriores de ciclometalación, sin desperdiciar reactivos o tiempo de trabajo.

Con el objetivo de optimar la reacción y obtener mejores rendimientos, se prosiguió a variar las condiciones de trabajo, tales como temperatura, tiempos de reacción y disolvente (Tabla 1). Sin embargo, a pesar de ello el máximo rendimiento obtenido fue del 17 % utilizando una temperatura de 120° y acetonitrilo como disolvente (Entrada 2).

Tabla 1. Condiciones de trabajo utilizadas para la halogenación directa

Entrada	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (hrs)	Disolvente	% Catalizador (% mol)	Rendimiento (%)
1	100	12	MeCN	5	13
2	120	12	MeCN	5	17
3	100	24	MeCN	5	15
4	100	12	AcOH	5	8
5	100	12	AcOH	0.1	11
6	120	24	AcOH	5	12

Los resultados de la tabla 1 sugieren que existe un incremento del rendimiento apenas perceptible cuando se aumenta la temperatura de 100°C a 120°C (Entradas 2 y 5), sin embargo, trabajando a dicha temperatura, la conversión no mejora ni siquiera aumentando al doble el tiempo de reacción (Entradas 3 y 6).

6.3 Síntesis del compuesto organomercurado [Hg(Phpy₂-NO₂)]

Al obtenerse resultados no favorables para la halogenación del ligante, se buscó una alternativa para la reacción de ciclometalación, la cual corresponde a una transmetalación utilizando el respectivo derivado organomercurado^[26], tal y como se muestra a continuación.

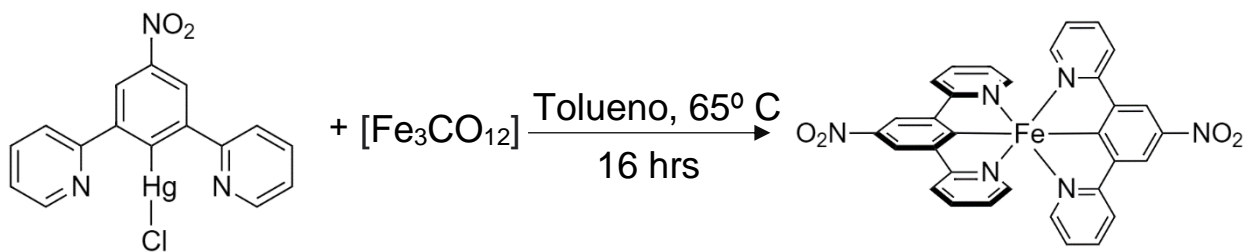


Figura 28. Reacción de ciclometalación con el compuesto [Hg(Phpy₂-NO₂)]

Para ello, el primer paso es la formación del respectivo derivado organomercurado. Se conoce que las sales de mercurio, particularmente el acetato de mercurio, reaccionan fácilmente con los compuestos aromáticos^[41], por lo que se espera que la activación del enlace C-H en este caso, se lleve a cabo más fácilmente.

En el presente trabajo se llevó a cabo la anterior reacción en el laboratorio, tomando como referencia el trabajo realizado anteriormente en el grupo de investigación. Al término de dicha reacción se logra obtener un precipitado blanco, similar al reportado anteriormente. Sin embargo, debido a la situación actual de emergencia sanitaria la purificación exhaustiva y la caracterización no se pudo llevar a cabo.

6.4 Síntesis del ligante N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina.

El primer problema que se presentó en la ruta sintética del ligante N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina es la formación de múltiples isómeros en la sustitución electrofílica aromática (SEAr) con bromo molecular. Dichos isómeros fueron separados con ayuda de una columna de sílica y la proporción de cada uno fue cuantificada utilizando como 100% la suma en mmol de cada uno de los isómeros al término de la separación.

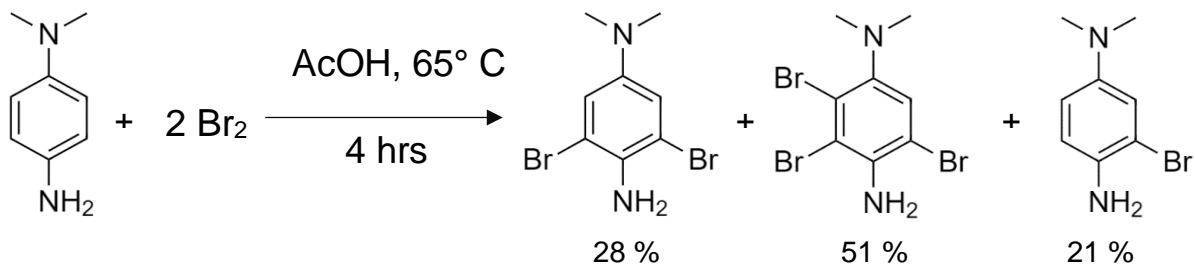


Figura 28. Formación de isómeros en la sustitución electrofílica aromática del compuesto N,N-dimetil-3,5-(2-piridil)anilina con bromo molecular

Al no existir precedentes de dicha reacción, las condiciones en las que se trabajó inicialmente fueron las mismas que con el sustrato nitrado, debido a los buenos resultados que esta mostró. Sin embargo, al término de la reacción se observan más de un producto en la mezcla de reacción, los cuales son el resultado de la adición de bromo en posiciones no deseadas del anillo.

Para explicar dicho resultado es importante analizar más a fondo la reacción de sustitución electrofílica aromática.

Se conoce que la SEAr es una reacción que depende del carácter nucleofílico que presente el sistema aromático y la cual se ve favorecida cuando existen grupos “activadores” en el anillo, esto es, grupos que, a través de efectos resonantes o efectos inductivos, aumenten la densidad electrónica en el anillo y, por lo tanto, aumenten el carácter nucleofílico de este^[42].

Dichos grupos activadores también generan que la sustitución se lleve a cabo de manera regioselectiva, ya que los efectos resonantes e inductivos mencionados anteriormente son evidenciados de diferente manera dependiendo de la posición en la que se encuentren, es decir, que cuando se tiene un anillo aromático con un sustituyente activador, solo ciertas posiciones del anillo se verán favorecidas por los efectos electrónicos y, por lo tanto, la reacción se llevará a cabo en dichas posiciones.

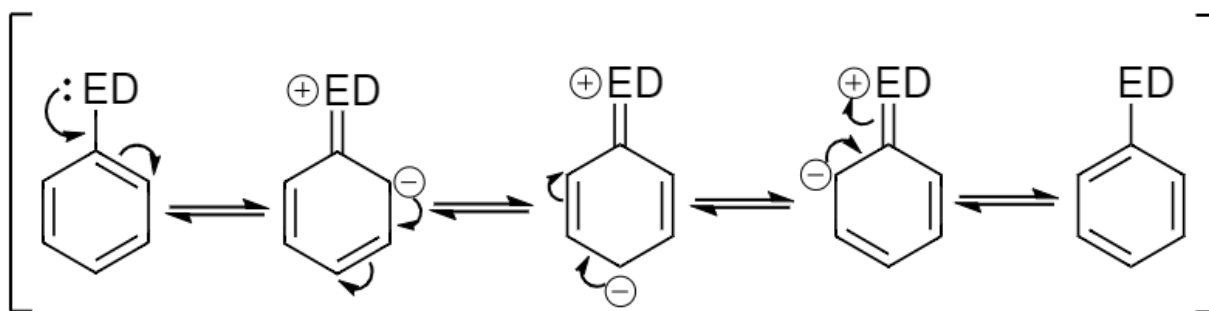


Figura 30. Estructuras resonantes para un compuesto aromático con un grupo electrodonador ED

Dicho comportamiento se puede explicar planteando las estructuras resonantes de un sistema aromático con un grupo electrodonador (ED) (Figura 30), donde se observa que los carbonos *orto* y *para* al sustituyente ED soportan una carga negativa en un determinado momento, por lo cual, dichos carbonos tienen un mayor carácter nucleofílico y, por lo tanto, son más susceptibles a realizar la adición de un electrófilo.

En consecuencia, estos grupos activadores también se conocen como *orto*, *para* directores.

De ahí que, la formación de los isómeros no deseados en la sustitución electrofílica aromática del compuesto *p*-dimetilaminoanilina con bromo molecular, es debido a que existen varias posiciones favorecidas para realizar la sustitución.

Los grupos funcionales amino son grupos activadores frente a la SEAr, de modo que, al encontrarse en una posición *para* uno respecto al otro, la *p*-dimetilaminoanilina favorecerá la adición del electrófilo en las 4 posiciones restantes del anillo (Figura 31).

Dicho problema no se presentó en el caso del compuesto *p*-nitroanilina, debido a que la molécula presenta un grupo nitro, el cual se comporta como un desactivador y director *meta*; la combinación de los efectos de ambos sustituyentes genera solo dos posibles sitios en los cuales se puede llevar a cabo la adición, los cuales son los deseados en dicha reacción.

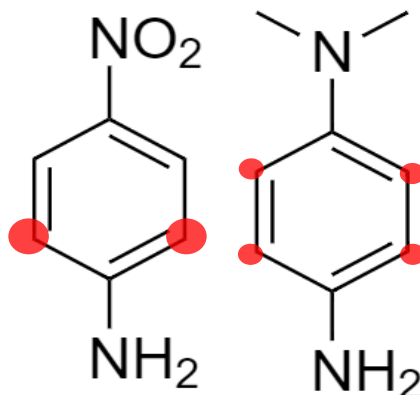


Figura 31. Posiciones favorecidas del anillo aromático debido a los sustituyentes en la reacción de SEAr.

A pesar de que tanto el grupo amino, y el grupo N,N-dimetilamino son grupos activadores del anillo aromático, los efectos de estos sustituyentes difieren en cuanto a magnitud, ya que además de los efectos resonantes provenientes del par electrónico libre del nitrógeno, los efectos inductivos y estéricos están presentes.

Se espera que los carbonos *orto* al grupo N,N-dimetilamino se vean menos favorecidos en comparación con los que se encuentran *orto* al grupo amino, puesto que, a pesar de tener un carácter nucleofílico alto, el tamaño del sustituyente N,N-dimetilamino puede complicar la adición del electrófilo en dichas posiciones, ya que se ha observado que los impedimentos estéricos también pueden ser un criterio importante para la regioselectividad en la sustitución electrofílica aromática^[43]. Por lo tanto, se espera que la barrera energética para estas posiciones sea mayor en comparación con aquellas posiciones *orto* al grupo amino.

Una estrategia interesante para resolver el problema es la modificación de la temperatura de reacción. Al disminuir la temperatura de reacción es probable que las posiciones no deseadas se vean bastante afectadas por la barrera energética antes mencionada. Por otro lado, al no existir impedimentos estéricos considerables en el grupo amino, las adicciones en las posiciones deseadas no se verán afectadas de

forma significativa ante la disminución de la temperatura. Por consiguiente, la temperatura de reacción con la que se trabajó fue de 0°C en lugar de 40°C.

Al disminuir la temperatura 40 grados, se observa que la proporción de los isómeros cambia (Figura 32), favoreciendo la formación del producto deseado en comparación con los demás. Dicho resultado comprueba la hipótesis antes mencionada en cuanto a la diferencia de reactividad de parte de los carbonos del anillo aromático.

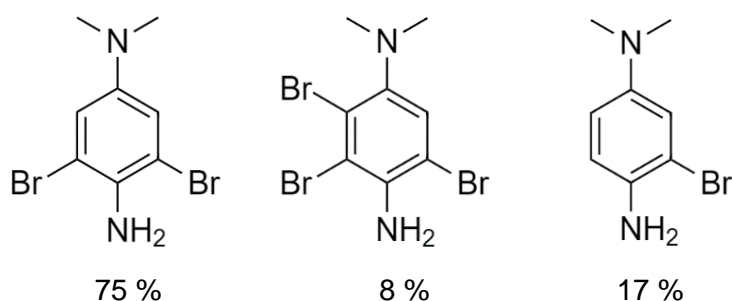


Figura 32. Proporción de isómeros obtenida en la SEAr después de la disminución de temperatura.

Por lo tanto, los siguientes experimentos realizados para dicha reacción se trabajaron a la temperatura de 0°C.

Con respecto a la reacción final de la ruta sintética, la cual corresponde al acoplamiento cruzado carbono-carbono para obtener el correspondiente ligante no se ha logrado aun la purificación, debido a la limitación de tiempo por la situación actual.

6.5 Experimentos de ciclometalación con el ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno

Teniendo ya el ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno halogenado, se prosiguió a realizar experimentos de ciclometalación, utilizando como precursor de hierro el dodecacarbonilo de hierro

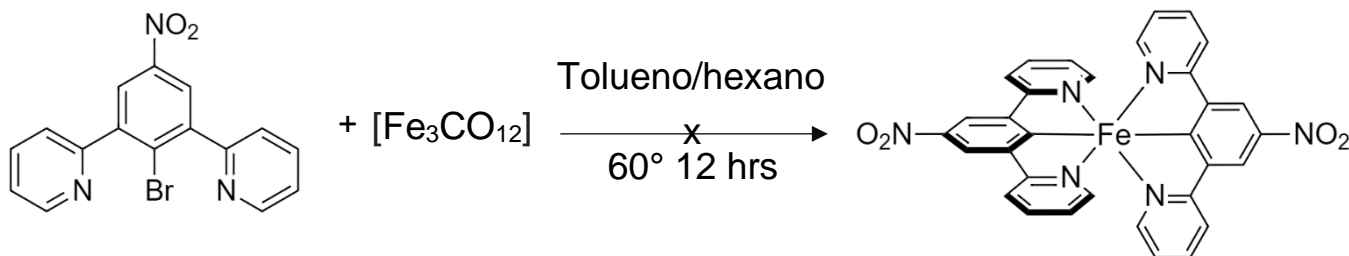


Figura 33. Reacción de ciclometalación con el ligante (Phpy₂-NO₂) halogenado

Las condiciones de reacción en las que se trabajó fueron las mismas que se utilizaron anteriormente por el grupo de investigación, para realizar la ciclometalación del ligante 1,3-di(2-piridil)benceno sin sustituyentes. Sin embargo, al término de la reacción la pinza bromada se recuperó en su totalidad, lo que indica que dicha reacción no se llevó a cabo ni si quiera aumentando la temperatura hasta 120 °C.

Se conoce que las adiciones oxidativas pueden ocurrir a través de una sustitución electrofílica biomolecular (SN2) ^[44] en donde un par electrónico proveniente de un metal nucleofílico ataca al carbono electrofílico del ligante.

Al presentar una sustituyente fuertemente electroatractor en el anillo central de ligante, se esperaría que existiera un efecto inductivo que aumente el carácter electrofílico del carbono que soporta al halógeno, al mismo tiempo que aumenta la polarización del enlace C-Br, haciéndolo más reactivo ante una adición oxidativa.

Sin embargo, al no observarse dicha adición es probable que el precursor de metal no sea lo suficientemente reactivo para realizar dicho ataque electrofílico, esto probablemente debido a que los carbonilos que se encuentra enlazados a este pueden retirar densidad electrónica del metal, debido a la retro donación que estos presentan, generando una disminución en el carácter nucleofílico para realizar la adición oxidativa a través de una SN2

Es probable que utilizando precursores de hierro en donde el metal tenga una alta densidad electrónica la adición oxidativa se lleve a cabo en las condiciones trabajadas.

7 Conclusiones

El acoplamiento cruzado catalizado con paladio con reactivos derivados de organozinc (reacción de Negishi) es un método más eficaz para la síntesis de ligantes derivados del 1,3-(2-piridil)benceno.

El grupo nitro del anillo central en el ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno disminuye la reactividad del carbono en posición *para*, ante una adición oxidativa del ligante y el dodecacarbonilo de hierro, en comparación con el compuesto sin sustituir.

Los resultados de los experimentos de adición oxidativa entre el ligante 3,5-di(2-piridil)nitrobenceno y el dodecacarbonilo de hierro sugieren que esta ruta no es un método apto para la síntesis del complejo pinza.

La quimioselectividad en la halogenación del compuesto *p*-dimetilaminoanilina vía una SEAr puede ser controlada con la modulación de la temperatura.

8 Referencias

[1] Pauling L. *J. Chem. Educ.* **1962**, 39, 461

[2] Companion A. L.; Komarynsky M. A. *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 257

[3] Figgis, B.; Hitchman, M. *Ligand Field Theory and Its Applications*. Wiley. New York. **2000**

[4] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Mexico. **2003**

[5] Wagniere, G. H. *Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory and to Semiempirical Methods*. Springer. New York. **1973**

- [6] Dias, J. *Molecular Orbital Calculations Using Chemical Graph Theory*. Springer. Berlin: Springer. **1993**.
- [7] Cotton, F. *Chemical Applications of Group Theory*. 3rd ed. Wiley-Interscience. New York. p.90. **1993**.
- [8] McCleverty, J.; Meyer, T.; Que, L.; Tolman, W. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Elsevier. Amsterdam **2004**.
- [9] Konig, E. *Ligand Field: Energy Diagrams*. Springer. New York **2013**.
- [10] Balzani, V.; Ceroni, P.; Juris, A. *Photochemistry and Photophysics*. Wiley-VCH Weinheim. **2014**.
- [11] Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.; Gálvez Flores, J.; López López, G.; Iranzo Rubio, V. *Conceptos Y Modelos De Química Inorgánica*. Reverté. Barcelona. **1994**
- [12] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Química inorgánica*. Reverté. Barcelona 1998
- [13] Fabrice, O.; Hervé, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5600-5611
- [14] Mei, J. L.; Zuofeng, C. C.; Vivian, W.W.; Yanbing, Z. *ACS Nano* **2008**, 2, 905-912
- [15] Schramm, F.; Meded, V.; Fliegl, H.; Fink, K.; Fuhr, O.; Qu, Z.; Klopper, W.; Finn, S.; Keyes, T.; Ruben, M. *Inor. Chem.* **2009**, 48, 5677-5684.
- [16] Pellegrin, Y.; Le Pleux, L.; Blart, E.; Renaud, A.; Chavillon, B.; Szuwarski, N.; Boujtita, M.; Cario, L.; Jobic, S.; Jacquemin, D.; Odobel, F. *J. Photoch. Photobio. A* 2011, 219, 235-242.
- [17] Makoto, O.; Tomoyuki, N.; Jun-ichi, M.; Kazuyuki, K. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 8554-8556
- [18] Van der Westhuizen, D.; Von Eschwege, K.; Conradie, J. *Electrochim. Acta.* **2019** 329, 1347-1356.

- [19] Auböck, G.; Chergui, M.; *Nature Chem.* **2015**, *7*, 629–633.
- [20] James, N.; David, B.; Sriparna, M.; Elena, J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11259-11268.
- [22] Corneliu.; Oprea, B.; Boris, F.; Mihai A. *Mol. Phys.* **2011**, *21*, 2511-2523.
- [22] Antonova, N.; Carbó, J.; Poblet, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 4283-4287.
- [23] Liu, Y.; Harlang, T.; Canton, S.; Chábera, P.; Suárez-Alcántara, K.; Fleckhaus, A.; Vithanage, D.; Göransson, E.; Corani, A.; Lomoth, R.; Sundström, V.; Wärnmark, K. *Chem Commun* **2013**, *49*, 6412
- [24] Morales-Morales, D.; Jensen, C. *The chemistry of pincer compounds*. Elsevier. Holanda. **2007**
- [25] Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576 – 623
- [26] Estrada-Montaña, A. S.; Ryabov, A. D.; Gries, A.; Gaidon, C.; Le Lagadec, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1673- 1678
- [27] Liu, Y.; Kjaer, K.; Fredin, L.; Chábera, P.; Harlang, T.; Canton, S.; Lidin, S.; Zhang, J.; Lomoth, R.; Bergquist, K.; Persson, P.; Wärnmark, K.; Sundström, V. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3831-3831
- [28] Ashley, D.; Mukherjee, S.; Jakubikova, E. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 374.
- [29] Armarego, W. *Purification of laboratory chemicals*. Oxford: Butterworth-Heinemann. **2009**
- [30] Simas, A.; Pereira, V.; Barreto Jr., C.; Sales, D.; Carvalho, L. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2473-2475.
- [31] Garden, S.; Torres, J.; Ferreira, A.; Silva, R.; Pinto, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1501-1504.

- [32] Chanteau, S.; Tour, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750-8766.
- [33] Soro, B.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Gladiali, S.; Sansoni, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 53–61
- [34] Cordovilla, C.; Bartolomé, C.; Martínez-Ilarduya, J.; Espinet, P. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3040-3053.
- [35] Heravi, M.; Hashemi, E.; Nazari, N. *Mol. Divers.* **2014**, *18*, 441-472.
- [36] Haas, D.; Hammann, J.; Greiner, R.; Knochel, P. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1540-1552.
- [37] Jin, L.; Lei, A. *Org. Biomol. Chem* **2012**, *10*, 6817.
- [38] Piers, E.; Gladstone, P. L.; Yee, J. G.; Mceachern, E. J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10609–10626.
- [39] Ghosh, I.; Jacobi, P. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9304–9309.
- [40] Klein, A.; Rausch, B.; Kaiser, A.; Vogt, N.; Krest, A. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *774*, 86-93
- [41] Wardell, J. L. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon: Oxford, U.K **1982**
- [42] Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry: Part A*. Springer, New York. **2008**
- [43] LeRoi, N. K. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 145-155
- [44] Crabtree, R; Peris, E. *Química Organometálica de los metales de transición*. Universitat Jaume I. **1997**