



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS  
TIPO PINZA DE Ni (II) *para*-FUNCIONALIZADOS CON  
CADENAS DE ÁCIDOS GRASOS**

**TESIS**

**QUE PRESENTA:**

**VILLEGAS DELGADO EDUARDO DANIEL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

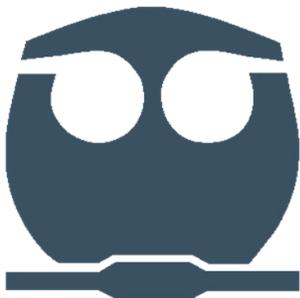
**ASESOR:**

**DR. DAVID MORALES MORALES**

**ASESOR TÉCNICO:**

**DR. ERNESTO RUFINO FELIPE**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2023**





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:

PRESIDENTE: Maestro José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Doctor José Luis López Cervantes

SECRETARIO: Doctor David Morales Morales

SUPLENTE 1: Maestra Carmela Crisóstomo Lucas

SUPLENTE 2: Doctora Lucero González Sebastián

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

Laboratorio de Química Inorgánica 3, Instituto de Química, UNAM

Asesor del tema:

---

Dr. David Morales Morales

Asesor técnico:

---

Dr. Ernesto Rufino Felipe

Sustentante:

---

Eduardo Daniel Villegas Delgado

### Agradecimientos:

Se agradece el generoso financiamiento del programa PAPIIT-DGAPA-UNAM (PAPIIT IN223323) y del CONACYT a través del proyecto A1-S-33933 para nuestra investigación.

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM; Eréndira García Ríos, a la M. en C. Lucero Mayra Ros Ruz y a la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso por los análisis de espectrometría de masas.

Al Dr. Rubén Alfredo Toscano y al M. en C. Simón Hernández Ortega por la determinación de Rayos X de monocristal.

Especial agradecimiento al Dr. David Morales Morales por recibirme en su equipo de trabajo, así como su apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto de investigación.

Asimismo quiero agradecer al Dr. Ernesto Rufino Felipe, por brindarme su tiempo, apoyo y atención a lo largo de la realización tanto del trabajo experimental, como del trabajo escrito.

### Dedicado a:

A mis padres, María Rosa y Eduardo, por el apoyo y amor incondicional que me han brindado a lo largo de toda mi vida.

A mi hermana Paola por el cariño y apoyo en todo momento.

A mis amigos, Alberto, Esteban, Manuel y Uriel, por su apoyo, consejos y compañía.

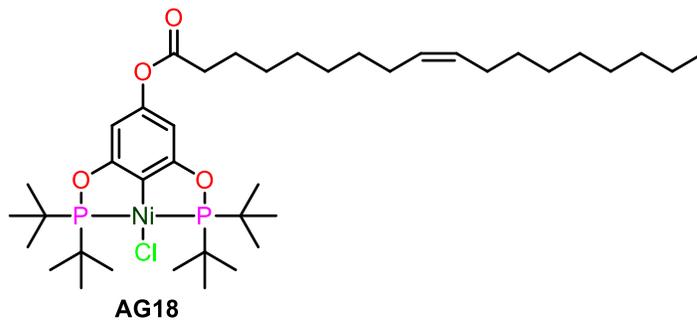
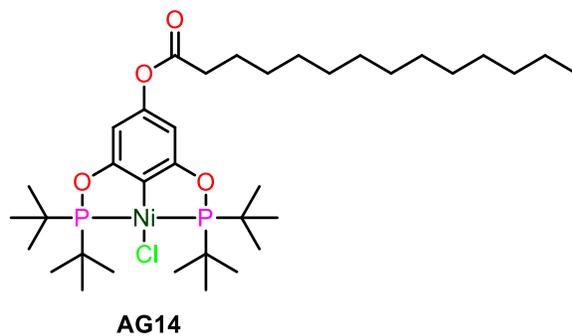
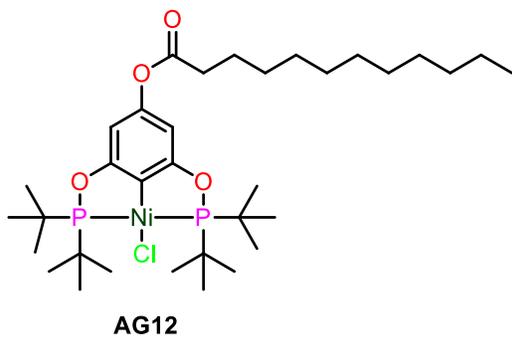
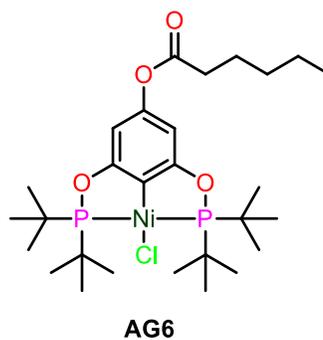
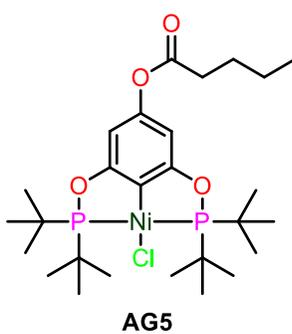
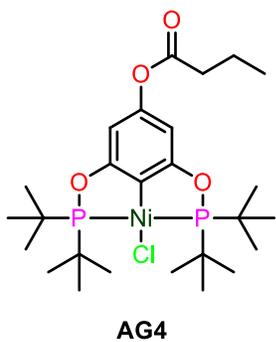
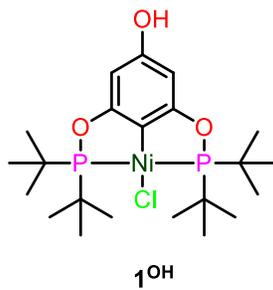
A Edith, por brindarme su amor, compañía, cariño y comprensión a lo largo de este turbulento camino, que fortuna habernos encontrado.



## Contenido

Complejos sintetizados.....	1
Abreviaturas.....	2
1. Introducción.....	3
2. Antecedentes.....	5
2.1.1 Compuestos tipo pinza.....	5
2.1.2 Síntesis de los compuestos tipo Pinza.....	11
2.1.3 Complejos tipo POCOP.....	16
2.2 Acoplamiento cruzado de C-S (S-arilación).....	19
3. Objetivos e hipótesis.....	23
3.1.1 Objetivos generales.....	23
3.1.2 Objetivos particulares.....	23
3.2 Hipótesis.....	23
4. Resultados y discusión.....	24
4.1 Síntesis de materia prima y complejos funcionalizados.....	24
4.2 Caracterización de los complejos.....	27
4.3 Reacción de acoplamiento cruzado de C-S.....	42
5. Conclusiones.....	47
6. Parte experimental.....	48
7. Referencias.....	52
Apéndice.....	55

## Complejos sintetizados



## Abreviaturas

Ar	Aromático
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
δ	Desplazamiento químico
DMF	N,N-dimetilformamida
d	Doblete
ESI+	Ionización por electrospray
EM	Espectrometría de masas
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier
ν	Frecuencia vibracional
°C	Grados Celsius
Hz	Hertz
h	Hora
MHz	Mega Hertz
mg	Miligramo
mmol	Milimol
mL	Mililitro
m	Multiplete
RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de fosforo
s	Singulete
<sup>t</sup> Bu	<i>ter</i> -butilo
t	Triplete
<b>1<sup>OH</sup></b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-OH-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]
<b>AG4</b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> )-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]
<b>AG5</b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> )-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]
<b>AG6</b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> )-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]
<b>AG12</b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-(C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> )-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]
<b>AG14</b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-(C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> )-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]
<b>AG18</b>	[NiCl{C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -4-(C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> )-2,6-(OP <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> }]

## 1. Introducción

En la actualidad, la catálisis juega un papel muy importante en diversas áreas de gran interés, como son la petroquímica, química fina, química medicinal, e ingeniería de materiales. Debido a que ha permitido aminorar el impacto ecológico de los procesos industriales, haciéndolos más eficientes, reduciendo el número de pasos y tiempos de reacción, lo que ha llevado a un menor consumo de energía en general, generando la disminución del costo de los procesos industriales.<sup>1</sup>

Un proceso catalítico que ha cobrado gran importancia en la actualidad es el acoplamiento cruzado de C-S, debido a que el enlace C-S se encuentra presente en varias moléculas de interés biológico o en diversos fármacos como el clorprotixeno, metixeno y nelfinavir.<sup>2</sup> Esta reacción de acoplamiento ha sido promovida con una variedad de catalizadores mediante catálisis homogénea. Esto motivado por las ventajas que ofrece sobre la catálisis heterogénea, por ejemplo, todos los sitios activos se encuentran disponibles, debido que el catalizador se encuentra en disolución junto con los sustratos. Además, ofrece una mayor regioselectividad y enantioselectividad en las reacciones. Sin embargo, el principal problema al que se enfrenta la catálisis homogénea, es la separación de los productos y la recuperación del catalizador, dos puntos de suma importancia por el impacto económico que tienen en los procesos. Usualmente, la separación del catalizador lleva a la descomposición y en algunos casos a la formación de subproductos no deseados. Es por ello que el diseño de los ligantes es de vital importancia para el desarrollo de nuevos catalizadores, que permitan su fácil recuperación.<sup>3</sup>

Este problema ha sido atacado utilizando complejos tipo pinza, los cuales posibilitan la modificación directa del esqueleto orgánico del ligante. Lo que ha permitido soportarlos a macromoléculas como enzimas, polímeros y sílice, con la finalidad de su fácil recuperación en sistemas catalíticos. El éxito de estos compuestos tipo pinza reside en su alta estabilidad térmica, la fácil modulación de sus propiedades estéricas y electrónicas, logrando que metales no preciosos equiparen su reactividad a sus análogos de metales preciosos. Por otra parte, los complejos cuyos grupos donadores son organofosforados como fosfina y fosfinito (PCP y POCOP respectivamente) han demostrado ser muy versátiles en catálisis. Principalmente, en reacciones de acoplamiento cruzado como reacciones de Heck, Suzuki-Miyaura y S-

arilación.<sup>4</sup> Particularmente, los complejos tipo POCOP-Ni(II) han tenido gran éxito en la reacción de S-arilación tanto de disulfuros (RS-SR), como de tioles (R-SH).

Con esto presente, en este trabajo nos proponemos a realizar la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de níquel (II) con ligantes difosfinito (POCOP) *para-*funcionalizados con cadenas de ácidos grasos, y su evaluación catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado C-S, contribuyendo así al desarrollo de nuevos catalizadores basados en metales de transición más accesibles.

## 2. Antecedentes

### 2.1.1 Compuestos tipo pinza

En la década de los setenta, los compuestos tipo pinza fueron reportados por primera vez por Moulton y Shaw.<sup>5</sup> Su nombre *pinza* fue acuñado por primera vez por van Koten, este se deriva de la palabra neerlandesa *tang*, la cual hace referencia a la herramienta conocida como llave inglesa.

No obstante, se carece de una definición formal de lo que es un ligante tipo pinza; la definición más aceptada es: *un tipo de ligante quelato que se enlaza por tres sitios de coordinación de forma coplanaria al centro metálico, son ligantes donadores de 6 electrones y fuerzan a una geometría meridional del complejo,*<sup>6</sup> un aspecto importante de estos compuestos es la metalación, que da lugar a dos metalociclos de 5 o 6 miembros (Figura 1).<sup>7</sup> De forma general, estos complejos suelen abreviarse como DYD, donde D corresponde a los átomos donadores neutros, mientras que Y corresponde a un átomo central, el cual se encuentra directamente enlazado al metal, de esta forma el ligante tipo pinza se coordina de modo  $\eta^3$ -meridional (Figura 1).<sup>8</sup>

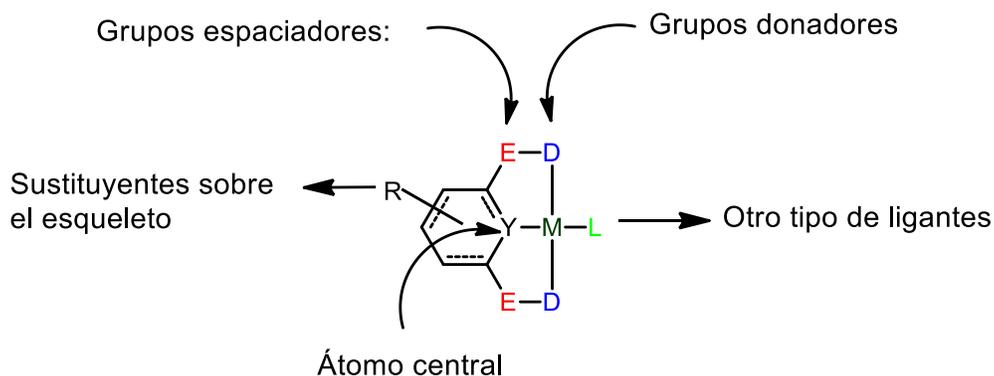


Fig. 1. Esquema general de ligante tipo pinza.<sup>7</sup>

Una característica atractiva de los complejos tipo pinza, es su alta estabilidad térmica. Esta característica es consecuencia del enlace entre el átomo central del ligante y el centro metálico (Y-M). Los compuestos que contienen un enlace carbono-metal (C-M) resultan ser

más estables que sus contrapartes que contienen un nitrógeno como átomo central (N-M) (Figura 2).

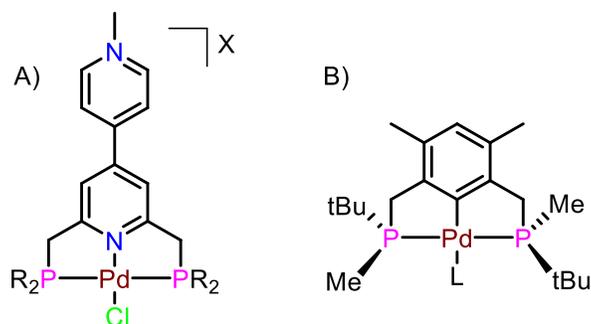


Fig. 2. Ligantes tipo DND (A) y ligante tipo DCD (B).<sup>9</sup>

Los complejos tipo DCD, en general soportan temperaturas mayores a 100 °C antes de descomponerse; más aún los complejos tipo pinza DCD exhiben una marcada estabilidad química, debido a la formación del enlace  $\sigma$  M-C<sub>ipso</sub><sup>10</sup>, previniendo así la labilización del ligante pinza y reforzando la estructura. Sin embargo, permite el intercambio del ligante L.<sup>8</sup> Además, se ha observado que el centro metálico puede sufrir cambios en su estado de oxidación manteniendo la estructura complejo.<sup>11</sup> Mostrando ser estable en condiciones como medios acuosos, ácidos débiles, incluso a moléculas pequeñas como CO y SO<sub>2</sub>, agentes oxidantes como oxígeno molecular y peróxidos, agentes reductores como compuestos de organolitio e inclusive sodio metálico.<sup>11</sup>

Las modificaciones realizadas sobre los brazos donadores (D), grupos espaciadores (E) y sustituyentes en el esqueleto del ligante (R), han permitido modificar las propiedades electrónicas y estéricas, sin una modificación significativa en el ambiente de coordinación del metal.<sup>10</sup> La elección de grupos donadores en el ligante, depende principalmente del carácter duro o blando del centro metálico. En general, los grupos donadores (D) son grupos neutros como: -NR<sub>2</sub>, -PR<sub>2</sub>, -OPR<sub>2</sub>, -AsR<sub>2</sub>, -OR y -SR. No obstante, los grupos más comunes son derivados del nitrógeno (-NR<sub>2</sub>), fósforo (-PR<sub>2</sub>) y azufre (-SR).<sup>12</sup>

Los sustituyentes en los grupos donadores son los principales encargados de modificar la reactividad del centro metálico principalmente por efectos estéricos.<sup>10,13</sup> Los grupos

donadores o espaciadores pueden ser iguales, para el caso de compuestos simétricos o diferentes para caso de compuestos asimétricos (Figura 3).

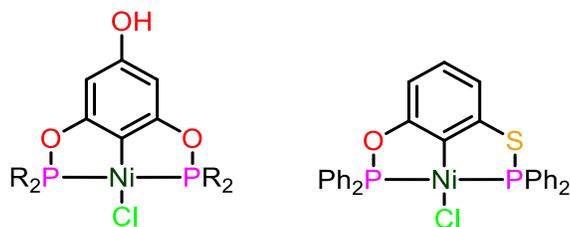


Fig. 3. Complejos tipo pinza simétrico y asimétrico.

Las fosfinas y los fosfinitos son grupos donadores empleados principalmente para la preparación de complejos utilizados en catálisis (Figura 4). Dado que el fósforo posee la habilidad para estabilizar diversos metales tanto en altos, como bajos estados de oxidación. También, resultan ser complejos relativamente fáciles de sintetizar. Aunado a esto, las modificaciones en los sustituyentes sobre los átomos de fósforo permiten modificar el ambiente estérico del metal.<sup>10</sup>

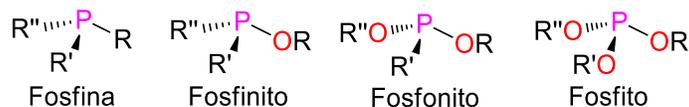


Fig. 4. Compuestos derivados de fósforo (III).

Por otra parte, los grupos espaciadores (E) han permitido modificar el ambiente estérico, controlando la accesibilidad del centro metálico por ciertos sustratos, o bien por la formación de una cavidad quiral para catálisis asimétrica. Los grupos espaciadores más utilizados en estos compuestos son  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  y  $-\text{NH}-$  (Figura 5).<sup>12</sup>

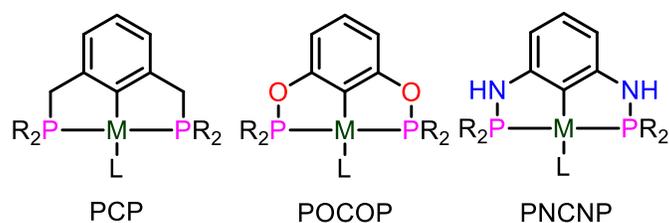


Fig. 5. Complejos con diferentes grupos espaciadores  $-\text{CH}_2-$  (PCP),  $-\text{O}-$  (POCOP) y  $-\text{NH}-$  (PNCNP).<sup>14</sup>

El ligante L (comúnmente es un halógeno) no solo funciona como contraión que mantiene la neutralidad del compuesto, sino que también permite la funcionalización del mismo. Debido a la facilidad con la que el fragmento M-L puede intercambiarse, este proceso es rápido, cuantitativo y reversible. Esta reacción generalmente es llevada a cabo usando sales de plata, precipitando halogenuro de plata y generando una especie cargada que puede coordinarse a un ligante donador (Figura 6).<sup>15</sup>

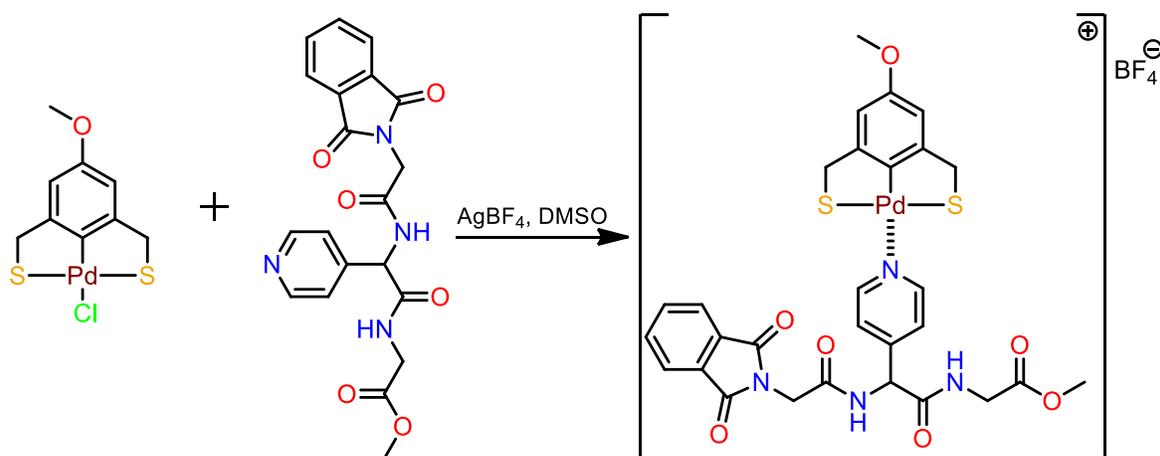


Fig. 6. Reacción de intercambio de ligante.<sup>15</sup>

Generalmente, el anillo de benceno es el esqueleto orgánico más utilizado en el ligante pinza. Principalmente por el fuerte enlace formado entre carbonos  $\text{sp}^2$  y el centro metálico, lo que permite estudiar las propiedades sintéticas, catalíticas y los mecanismos de reacción de estos

complejos.<sup>8</sup> Además, es posible funcionalizar los ligantes de manera sencilla, ya que en el esqueleto existen dos posiciones (*meta* y *para*) que pueden ser modificadas (Figura 7).

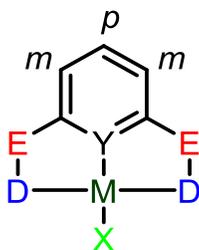


Fig. 7. Carbonos susceptibles a funcionalización, dos carbonos en posición *meta* (*m*) y uno en posición *para* (*p*).

A causa de la marcada estabilidad que ofrecen los ligantes tipo pinza, su funcionalización es relativamente sencilla, una característica muy conveniente, pues permite la unión de estos complejos metálicos a diferentes moléculas, modificando en gran medida sus propiedades físicas, como por ejemplo, su solubilidad. En particular, la posición *para* resulta la más atractiva en la cual pueda llevarse a cabo la funcionalización.<sup>16</sup>

Las modificaciones en el esqueleto del ligante en posición *para* han demostrado tener un cambio significativo en la reactividad propia de los complejos del tipo PCP y PNP.<sup>8</sup> Para ilustrar mejor, se llevó a cabo un experimento para evaluar el proceso reversible de hidrogenación/deshidrogenación en un complejo del tipo PCP de iridio (Figura 8). En el experimento, se observó que el sustituyente en la posición *para* al centro metálico modifica el equilibrio. En el caso de un esqueleto sin sustituyentes, el proceso de deshidrogenación nunca se observó (Figura 8, A). La introducción de grupos electroattractores, como el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), conducen a una lenta pero eventual deshidrogenación (Figura 8, D). Mientras que los grupos electrodonadores, como el grupo hidroxilo (-OH) y metoxilo (-OMe) conducen a una más rápida y cuantitativa deshidrogenación (Figura 8, B y C).<sup>8</sup>

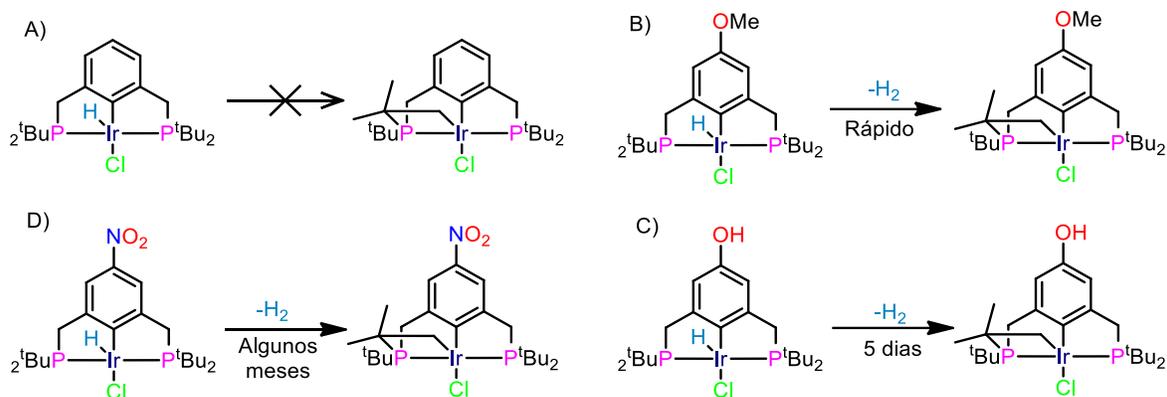


Fig. 8. Efecto de diferentes sustituyentes en para en el proceso de deshidrogenación de un complejo tipo pinza de Ir.<sup>8</sup>

La principal estrategia empleada para la post-funcionalización de los complejos tipo pinza, es la utilización de precursores que contengan al menos un grupo de fácil funcionalización, por ejemplo: -NR<sub>2</sub>, halógenos, -OSiR<sub>3</sub>, éteres, alcóxidos, -OPR<sub>2</sub> y -OH. De forma general estas reacciones siguen cuatro pasos: protección, formación de los grupos donadores, coordinación del metal y finalmente desprotección (Figura 9).<sup>9</sup>

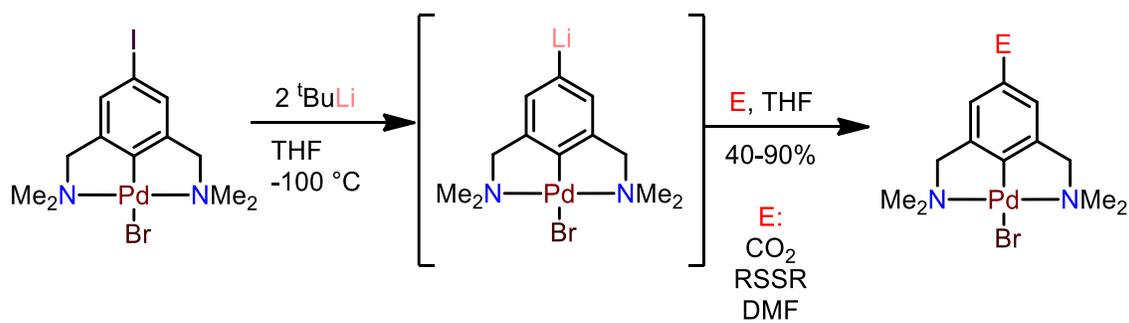


Fig. 9. Reacción de post-funcionalización de un complejo tipo pinza NCN de Pd.<sup>17</sup>

Estos complejos también han sido utilizados como bloques de construcción a *posteriori*, teniendo como principal objetivo la recuperación del complejo en procesos catalíticos<sup>9</sup>. Esto ha permitido preparar sistemas muy novedosos como son los metalodendrimeros, sistemas autoensamblados, complejos anfífilos e inclusive se han soportado en sílice o en macromoléculas (enzimas y polímeros), Figura 10.<sup>9,16</sup>

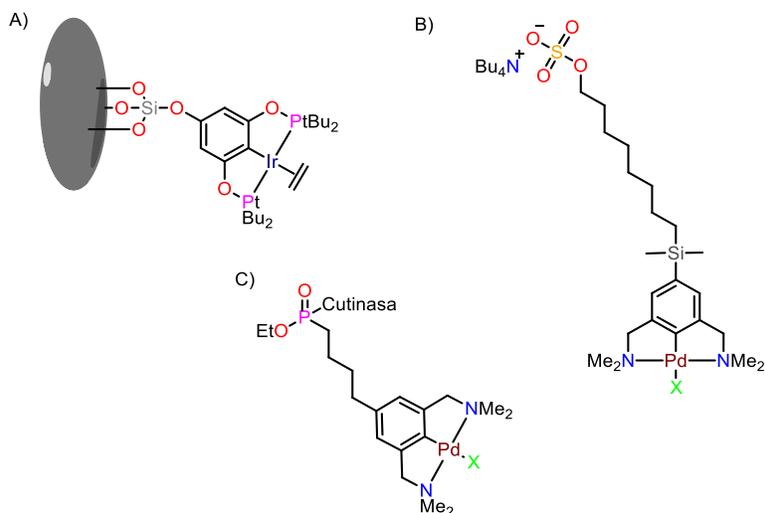


Fig. 10. A) Complejo tipo POCOP soportado en sílice; B) Complejo tipo NCN capaz de generar sistemas autoensamblados; C) Complejo tipo NCN unido a cutinasa.<sup>9,16</sup>

### 2.1.2 Síntesis de los compuestos tipo Pinza

La preparación de los compuestos tipo pinza puede llevarse a cabo por cuatro metodologías principalmente, la ciclometalación directa, la metalación por adición oxidativa, la transmetalación y la transciclometalación.<sup>7</sup> Los métodos dependen en gran parte del tipo de metal de transición que se utilice y de la naturaleza de los grupos donadores en los brazos del ligante (D), Figura 11.

La ciclometalación directa, es el método más simple para la formación del enlace  $\sigma$  C<sub>ipso</sub>-M, debido a que no requiere de previa funcionalización del ligante para lograr la metalación, la activación ocurre en el enlace C-R' (Figura 11). Este método fue utilizado con éxito en 1976 para formar complejos tipo PCP con metales de los grupos 9 y 10. La hibridación en el átomo de carbono influye en el proceso de metalación, donde la hibridación sp<sup>2</sup> se ve más favorecida que la hibridación sp<sup>3</sup>.<sup>10</sup>

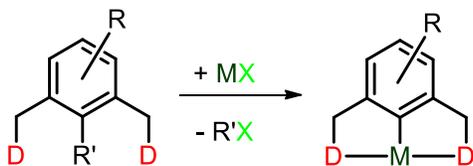


Fig. 11. Reacción general de ciclometalación directa.<sup>7</sup>

En 2012, para comprender mejor la metalación directa en los sistemas PCP y POCOP, se realizaron diferentes estudios, en los cuales se analizó la influencia que presentan los sustituyentes en el esqueleto, la hibridación del átomo central y los grupos donadores (Figura 12). En el estudio, se encontró que la metalación se ve favorecida cuando en la estructura del ligante se encuentra grupos electrodonadores. Se observó que la velocidad de reacción fue casi cinco veces mayor en ligantes del tipo PCP en comparación con ligantes tipo POCOP (Figura 12, 2), esto puede explicarse por un efecto quelato más eficiente. Así mismo, se encontró que esqueletos aromáticos reaccionan cerca de 100 veces más rápido que sus homólogos alifáticos, (Figura 12, 1). Los sustituyentes en los brazos donadores también influye en el proceso de metalación, viéndose menos favorecidos los sustituyentes más voluminosos, por ejemplo los *ter*-butilo (Figura 12, 3). La introducción de sustituyentes en la posición *para* del anillo aromático también modifica el proceso de metalación, favoreciéndose cuando existen grupos electrodonadores (Figura 12, 5,8).<sup>18,19</sup>

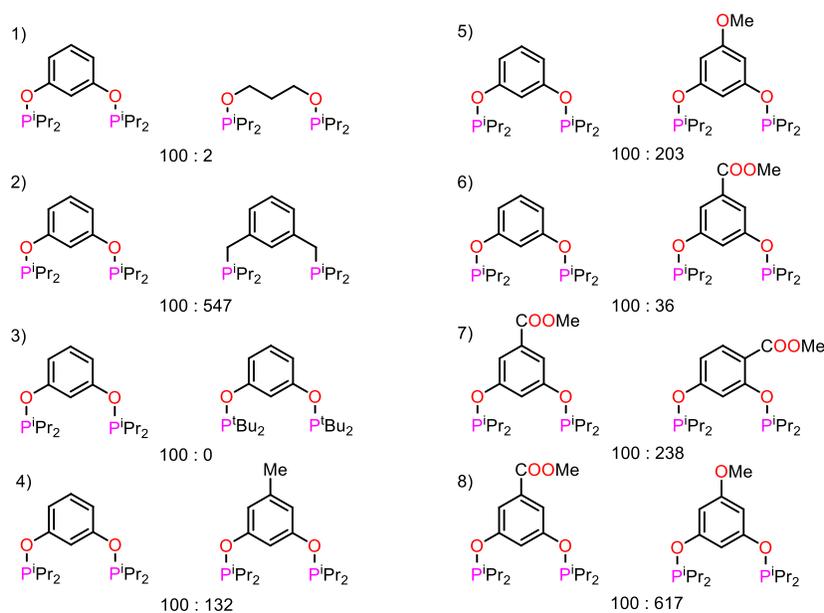


Fig. 12. Comparación en tasas de metalación comparando diferentes sustituyentes en ligantes tipo pinza PCP y POCOP.<sup>18</sup>

A continuación se presentan los mecanismos propuestos para la reacción de metalación. El primer mecanismo propone la adición oxidante del enlace central C-H al metal, generando un intermediario octaédrico hidruro-pinza (Figura 13, A). Sin embargo, en estudios computacionales no se encontró evidencia de que el enlace C-H participe activamente en la adición oxidante. El segundo, propone la metátesis del enlace  $\sigma$ , sin embargo, para metales de transición como el níquel, al poseer un radio covalente pequeño y diferencias energéticas pequeñas en sus orbitales  $d$ , características dificultan los procesos de metátesis en el orbital  $\sigma$ . Finalmente, se propuso un mecanismo de disociación iónica, a través de estudios computacionales se encontró que este mecanismo es el más favorecido. La metalación inicia con la coordinación de los grupos donadores al centro metálico, seguido de la ruptura heterolítica de uno de los enlaces M-X, generando así el par iónico. Posteriormente, el anión  $X^-$  abstrae el hidrogeno del enlace C-H. Para estabilizar la carga generada sobre el átomo de carbono se enlaza directamente con el centro metálico generando así el enlace  $\sigma$  C-M (Figura 14).<sup>18,19</sup>

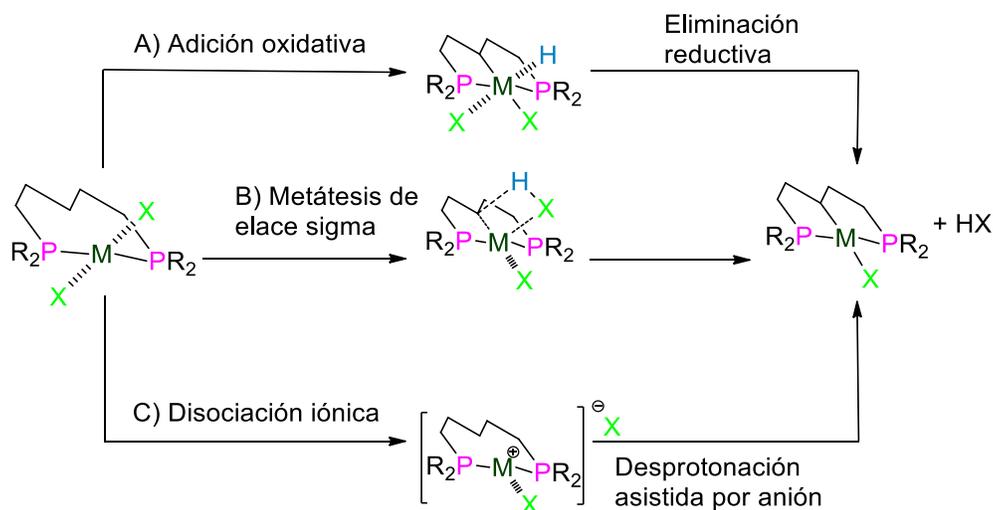


Fig. 13. Mecanismos de metalación.<sup>18</sup>

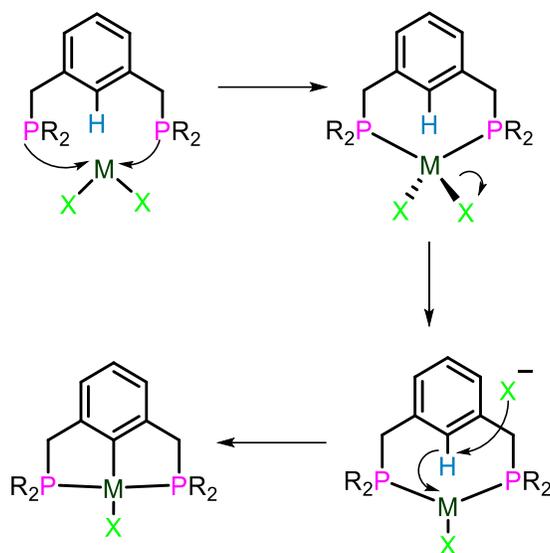


Fig. 14. Mecanismo de metalación directa vía disociación iónica.

Es necesario recalcar que en la metalación directa, se requiere de periodos largos de reacción y de temperaturas elevadas. Conviene subrayar que no todos los metales pueden llevar a cabo la activación del enlace C-R', por lo que esta metodología se encuentra limitada a los complejos del tipo DCD con metales con configuración  $d^8$ .<sup>7</sup>

Otra metodología, para llevar a cabo la metalación es mediante la adición oxidativa. Usualmente, esta es utilizada para metales con bajo estado de oxidación (Figura 15). Este método resulta más útil para reacciones en las que se requiere una posterior funcionalización del ligante, y que contengan sustituyentes sensibles a la temperatura o a condiciones ácidas. Principalmente, esta reacción se lleva a cabo en sistemas del tipo NCN y con metales como Ni, Pd y Pt. En donde la ciclometalación directa resulta complicada de llevarse a cabo.<sup>7</sup>

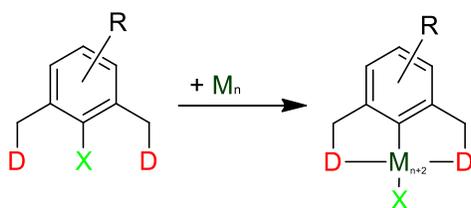


Fig. 15. Proceso de metalación por adición oxidativa.<sup>7</sup>

Una tercera alternativa es la transmetalación, esta utiliza compuestos de organolitio para desprotonar al carbono central (Figura 16). Esto resulta conveniente para la síntesis de complejos del tipo NC(H)N. Sin embargo, estas reacciones dependen en gran medida del tipo de disolvente utilizado, en diversos experimentos se ha demostrado que el uso de disolventes etéreos o la presencia de grupos funcionales éter (RO-), favorece la formación de la especie *orto*, *para*-sustituida, esto ocurre debido a la fuerte influencia direccional causada por los pares de electrones libres en el átomo de oxígeno, mientras que el uso de hexano favorece la activación del enlace C-H en la posición *orto*, *orto*. Esta estrategia se utiliza principalmente en la preparación de complejos de iridio, níquel, paladio, platino y rutenio.<sup>7</sup>

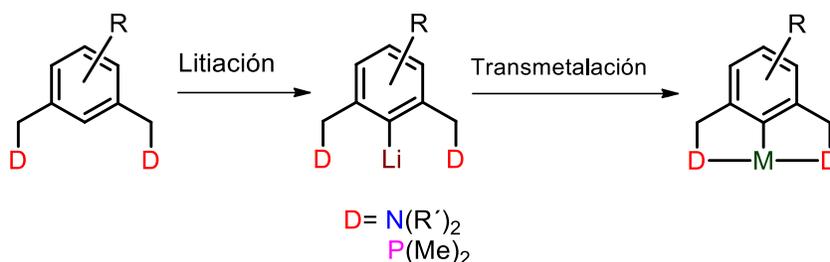


Fig. 16. Ciclometalación por transmetalación.<sup>7</sup>

Por último, la transciclometalación recientemente ha sido empleada. Esta consiste en la sustitución de un ligante ciclometalado por otro, sin la formación de sales metálicas. La fuerza motriz de esta reacción, es la fuerza de los enlaces M-D entre el precursor ciclometalado y el ligante que se intercambiara. Los complejos del tipo NCN suelen emplearse como precursores para este tipo de reacción. Esta estrategia, resulta muy útil para la síntesis de complejos tipo rueda (cartwheel) polifuncionales, que no pueden ser sintetizados por las estrategias anteriormente mencionadas.<sup>7</sup>

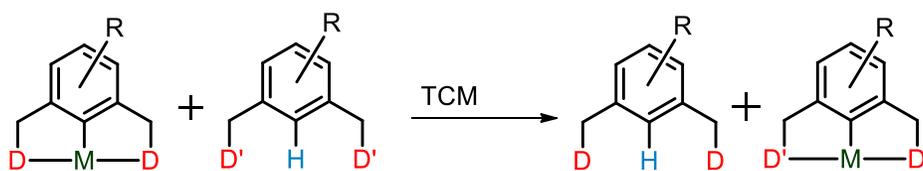


Fig. 17. Proceso de transciclometalación.

### 2.1.3 Complejos tipo POCOP

Los complejos del tipo PCP han sido ampliamente utilizados en procesos catalíticos. Sin embargo, una de las principales desventajas que presentan. Es la difícil síntesis de los ligantes, así como el proceso de metalación de estos. En algunos casos no resulta eficiente, aumentado así los pasos para su preparación. Una variación importante en este tipo de ligantes, fue la sustitución del grupo espaciador  $-\text{CH}_2-$  por un átomo de oxígeno. Esto dio lugar a un nuevo tipo de ligantes denominados POCOP, los cuales fueron sintetizados simultáneamente en el año 2000 por Morales-Morales & Jensen<sup>20</sup> y por Bedford<sup>21</sup> (Figura 18). Este tipo de compuestos presentan una síntesis más sencilla. Además, poseen una actividad catalítica superior a la de sus análogos del tipo PCP. Por ejemplo, el compuesto **2-Pd** fue mucho más activo que **1-Pd** y **3-Pd**, en la reacción de acoplamiento haluros de arilo y estireno (reacción de Heck).<sup>4</sup>

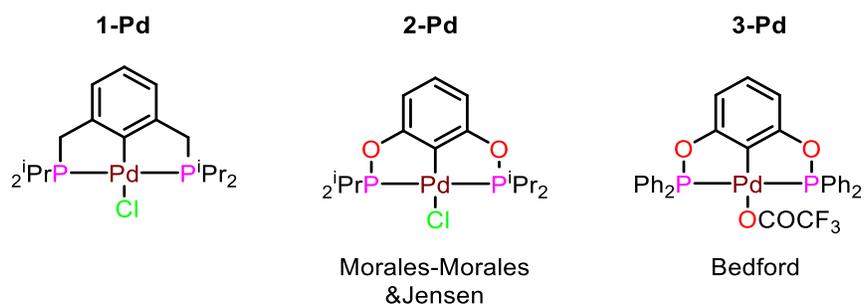


Fig. 18. Complejos Morales-Morales & Jensen y Bedford.<sup>20,21</sup>

Por otra parte, la síntesis de los complejos tipo pinza POCOP, es llevada a cabo por la reacción entre fenoles y clorofosfinas en presencia de una base (Figura 19). Estas reacciones, son llevadas a cabo en condiciones suaves y el ligante es preparado *in situ*. Posteriormente es agregado el precursor metálico adecuado.<sup>20</sup>

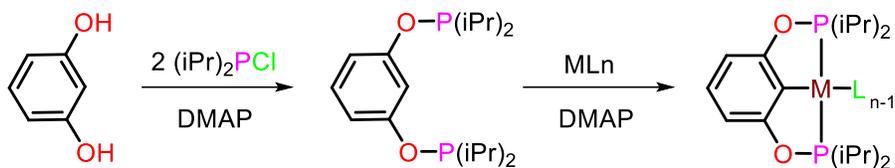


Fig. 19. Esquema general de síntesis de complejos tipo pinza POCOP.<sup>20</sup>

Ahora bien, existe una segunda alternativa para la preparación de estos. Esta es una reacción multicomponente, la cual se realiza en un solo paso en ausencia de base. Esta involucra la reacción directa de níquel elemental, resorcinol y clorofosfina usando acetonitrilo como disolvente (Figura 21).<sup>22</sup>

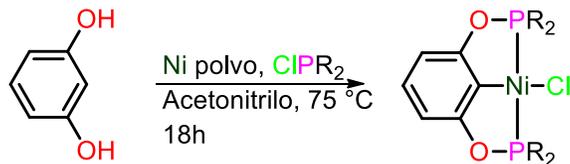


Fig. 20. Síntesis en un paso de complejos POCOP Ni(II).<sup>22</sup>

Cabe señalar que los fosfinitos se posicionan entre las fosfinas y los fosfitos, esto en cuanto a sus parámetros estéricos y electrónicos, medidos por la vibración del enlace  $M-C=O$ , así como por los ángulos de cono de Tolman.<sup>23</sup> Adicionalmente, una característica muy importante de los fosfinitos es la facilidad con la que es posible llevar a cabo la modificación de sus propiedades donadoras-aceptoras, logrando que sus propiedades sean similares a las de otros grupos de organofosforo.<sup>24</sup>

Dependiendo del metal utilizado, los complejos tipo POCOP han realizado un gran número de reacciones catalíticas, por ejemplo condensaciones aldólicas, reacciones de transferencia de hidrogeno, deshidrogenación de alcanos, hasta reacciones de acoplamiento cruzado C-C (Heck y Suzuki-Miyaura), e incluso han catalizado reacciones de acoplamiento cruzado C-heteroátomo, concretamente el acoplamiento cruzado de C-S (Figura 21).<sup>25</sup>

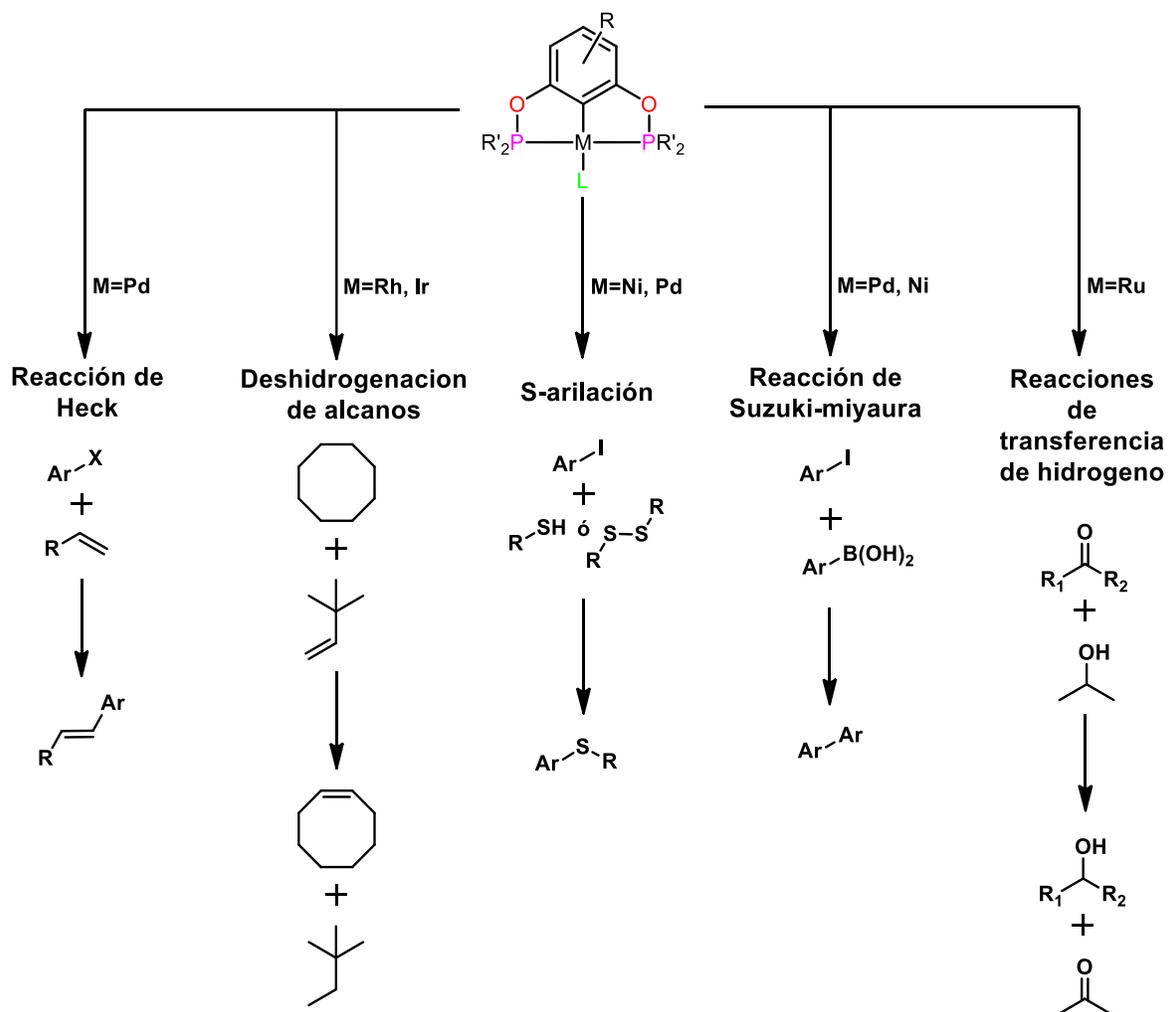


Fig. 21. Complejos tipo POCOP-M utilizados en diversas reacciones catalíticas.<sup>4,25</sup>

## 2.2 Acoplamiento cruzado de C-S (S-arilación).

En los últimos años, la química de organosulfuros C-S ha cobrado especial interés, principalmente porque este tipo de enlaces funcionan como auxiliares en diversas secuencias sintéticas o bien se encuentran presentes en diversos fármacos, productos naturales y en materiales de gran importancia industrial (Figura 22).

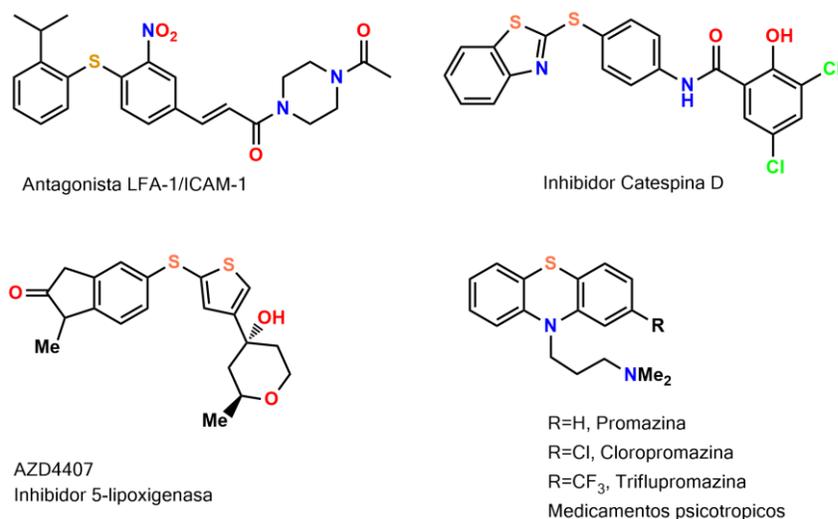


Fig. 22. Ejemplos destacados de moléculas con acción biológica con un enlace C-S.<sup>26</sup>

No obstante, la química de los organosulfuros ha recibido poca atención. Principalmente, debido a que el azufre es un elemento que “envenena” a los catalizadores que contienen metales de transición, esto se debe a los fuertes enlaces metal-azufre y a las propiedades de adsorción que muchas veces causan que este tipo de reacciones resulten inefectivas. Por otra parte, la química organometálica ha permitido en muchos casos aminorar este tipo de problemas.<sup>27</sup>

Esta reacción de S-arilación, ha sido llevada a cabo con diferentes catalizadores basados en metales de transición como son Ni<sup>2</sup>, Mn<sup>28</sup>, Fe<sup>29</sup>, Rh<sup>30</sup>, In<sup>31</sup>, Cu<sup>2</sup> y Co<sup>32</sup> (Figura 23). Esto, ha permitido en gran medida el desarrollo de este tipo de reacciones.<sup>35</sup> El primer trabajo reportado relacionado al acoplamiento cruzado entre tioles y haluros de arilo, fue hecho por Migita en 1980 utilizando a Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como catalizador. El mecanismo general de esta reacción se muestra en la figura 24. Inicialmente, paladio (II) es reducido a Pd<sup>0</sup>, generando la especie activa. Posteriormente ocurre la adición oxidante de una molécula de halogenuro

de arilo al centro metálico, generándose una especie de Pd<sup>II</sup>. Seguido de esto, ocurre la reacción de metátesis entre el intermediario de Pd<sup>II</sup> y un tiolato de metal alcalino, para finalmente llevar a cabo una eliminación reductiva, liberando el tioeter y regenerándose la especie de Pd<sup>0</sup>.<sup>33</sup>

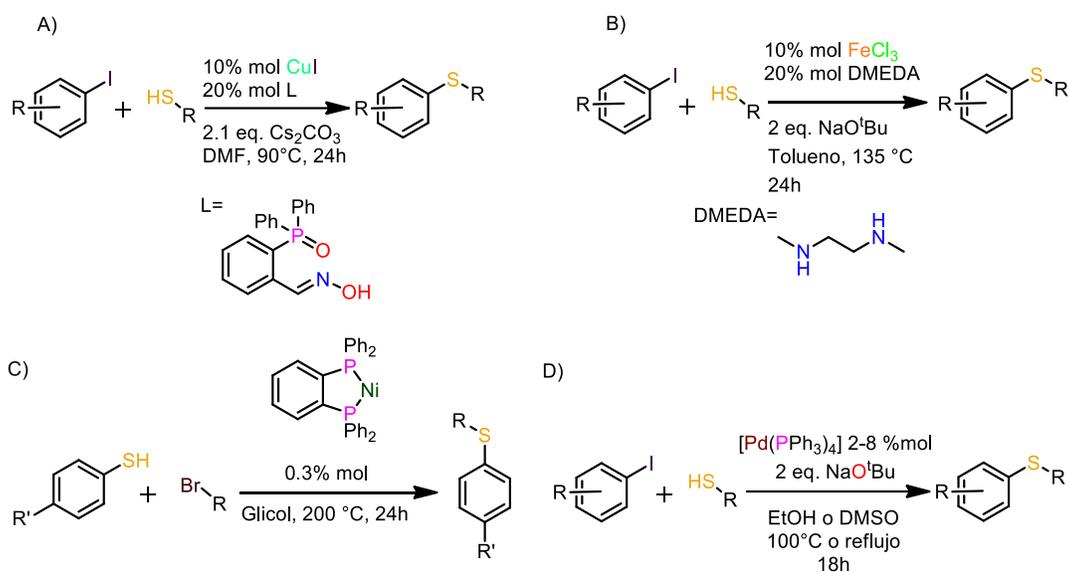


Fig. 23. Reacciones de S-arilación catalizadas con metales de transición. A) Cu<sup>2</sup>, B) Fe<sup>29</sup>, C) Ni<sup>2</sup>, D) Pd<sup>33</sup>.

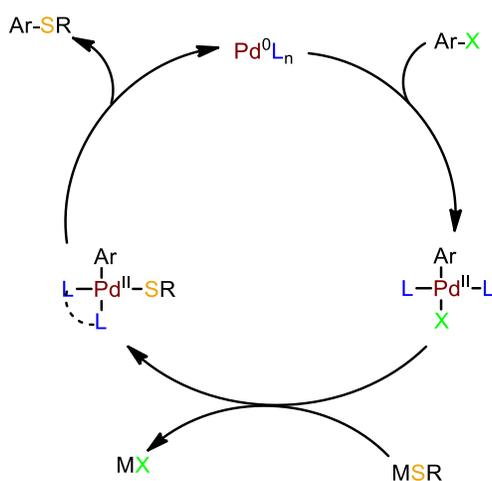


Fig. 24. Mecanismo general de S-arilación catalizada por Pd.<sup>2</sup>

Particularmente, en las reacciones de acoplamiento cruzado C-S, los complejos tipo pinza derivados de níquel han sido poco estudiados. Sin embargo, estos han mostrado ser muy activos. Por ejemplo, el grupo Dr. Morales ha realizado esta reacción empleando al complejo **4**, logrando obtener altos rendimientos del producto deseado (99-46%). En esta reacción se utilizó como sustratos a yodobenceno y a una gran variedad de disulfuros aromáticos o alifáticos.<sup>34</sup> Continuando con este estudio, el grupo de Guan también llevo a cabo esta reacción de acoplamiento utilizando los complejos **1-4**, pero cambiando el sustrato de disulfuro por un tiol aromático. Interesantemente, el compuesto **1** mostro ser el más efectivo de la serie logrando una conversión del 99 %.<sup>35,36-41</sup>

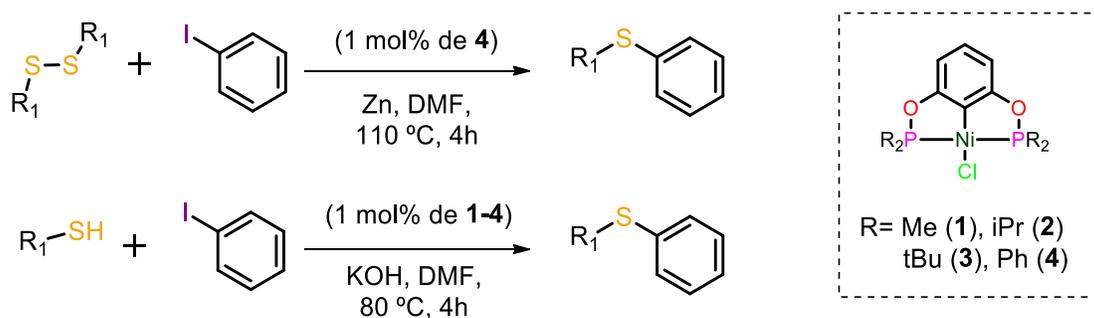


Fig. 25. Complejos tipo pinza usados en acoplamiento cruzado C-S.<sup>34,35</sup>

El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en la Figura 26. El primer paso involucra la reducción del centro metálico de Ni<sup>II</sup> a Ni<sup>I</sup> debido al zinc metálico (**B**). Consecutivamente, esta especie es atacada por RS-SR vía adición oxidativa, para formar una especie del tiolato (**C**). Posteriormente, el complejo tiolato de níquel sufre una adición concertada de yodobenceno con posterior eliminación del producto de acoplamiento (**D**), para obtener finalmente la especie inicial (**A**) cerrado el ciclo catalítico.

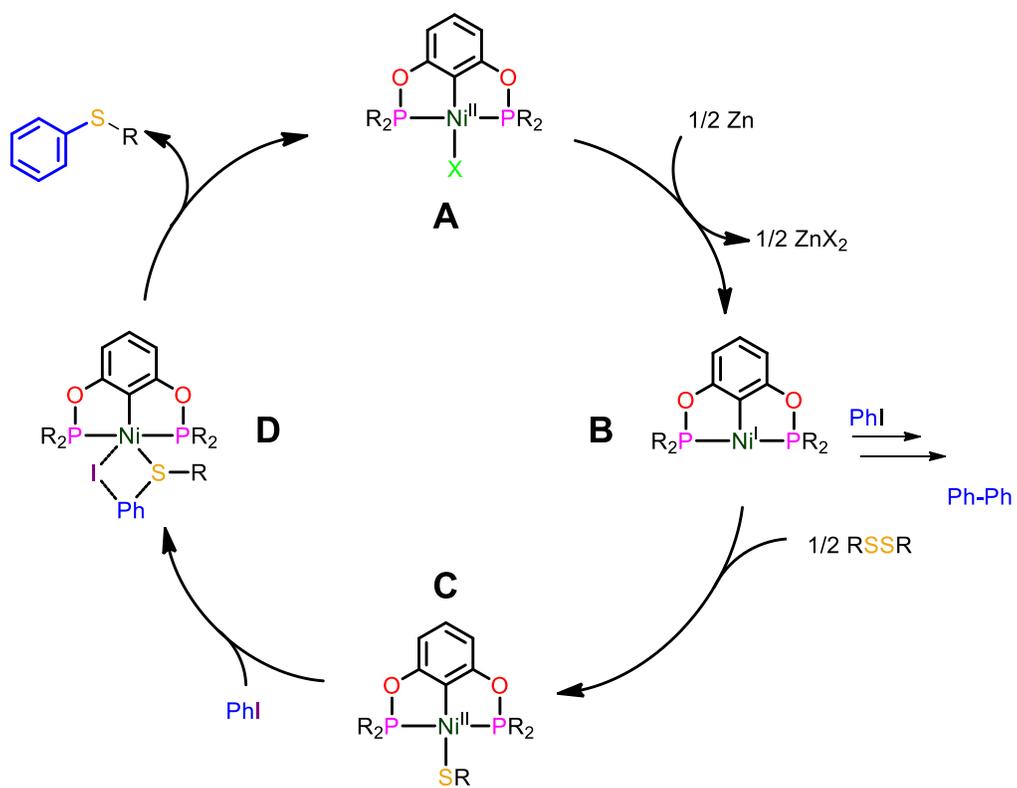


Fig. 26. Mecanismo de reacción de acoplamiento cruzado de C-S.<sup>34</sup>

### 3. Objetivos e hipótesis

#### 3.1.1 Objetivos generales

- Llevar a cabo la síntesis y caracterización de una serie de compuestos tipo pinza POCOP *para*-éster sustituidos de níquel (II).
- Evaluar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en reacciones de acoplamiento cruzado C-S.

#### 3.1.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar el compuesto que servirá como materia prima de fórmula general  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-OH-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$ .
- Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos tipo pinza POCOP *para*-éster sustituidos derivados del 1, 3, 5-bencenotriol con fórmula general  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-(C}_n\text{H}_m\text{O}_2\text{)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$ .
- Llevar a cabo la optimización del sistema para evaluar su efectividad en reacciones de acoplamiento cruzado C-S entre yodobenceno y tiofenol.
- Llevar a cabo la optimización del sistema para evaluar su efectividad en reacciones de acoplamiento cruzado C-S entre yodobenceno y diferentes tioles.

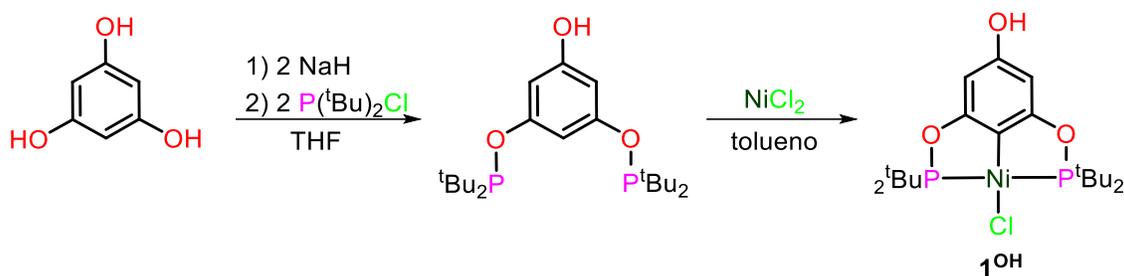
#### 3.2 Hipótesis

Será posible la síntesis de compuestos pinza POCOP de níquel (II) derivados del floroglucinol (1, 3, 5-bencenotriol) *para*-éster sustituidos con cadenas de ácidos grasos que exhibirán una actividad catalítica aceptable en reacciones de acoplamiento cruzado C-S entre yodobenceno y diferentes tioles.

## 4. Resultados y discusión

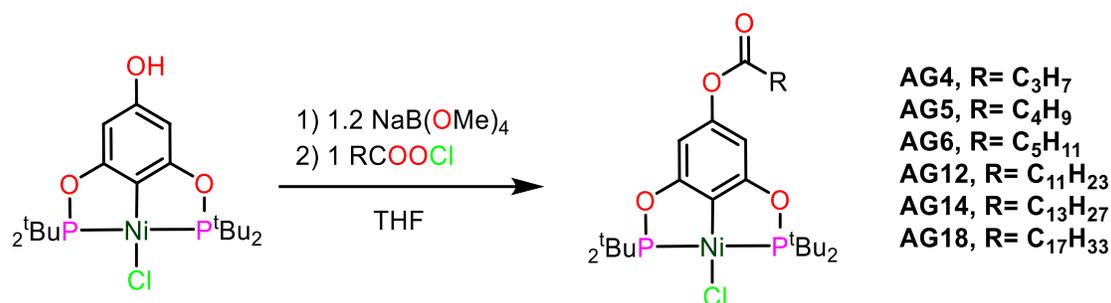
### 4.1 Síntesis de materia prima y complejos funcionalizados

La metodología utilizada para la síntesis del compuesto **1<sup>OH</sup>** se describe en el esquema 1. La reacción se llevó de la siguiente manera: primero se realizó la desprotonación de dos grupos hidroxilo del floroglucinol con NaH, y consecutivamente se adiciona dos equivalentes de la cloro di-*ter*-butil fosfina. Posteriormente, *in situ* es agregado el NiCl<sub>2</sub> y la reacción es llevada a reflujo por 12 h, y el producto final es purificado por cromatografía en columna. El compuesto fue obtenido con un rendimiento del 69 %. El compuesto es un sólido de color amarillo estable al ambiente y soluble en disolventes orgánicos. El producto fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, los datos obtenidos de RMN fueron similares a los reportados previamente.<sup>42</sup>



Esquema 1. Reacción general para la obtención del complejo **1<sup>OH</sup>**.

El esquema 2, describe la metodología para llevar a cabo la síntesis de los compuestos **AG4-AG18**. El primer paso, fue llevar a cabo la desprotonación del hidroxilo en la posición *para* con la base de NaB(OMe)<sub>4</sub>. Posteriormente, es agregado el cloruro de acilo correspondiente, finalmente el producto es purificado por cromatografía en columna. Los compuestos fueron solidos amarillos estables al ambiente, a excepción del compuesto **AG18** que resultó ser un aceite espeso, todos los compuestos fueron insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos polares. En la Tabla 1, se presentan los rendimientos para cada compuesto, así como su apariencia física y punto de fusión.



Esquema 2. Reacción general para la síntesis de los complejos **AG4-AG18**.

Tabla 1. Puntos de fusión y apariencia física de los complejos sintetizados.

Complejo	Rendimiento (%)	Apariencia física	Punto de fusión (°C)
<b>1<sup>OH</sup></b>	69.42	Sólido	268-270
<b>AG4</b>	57.80	Sólido	170-172
<b>AG5</b>	56.52	Sólido	154-156
<b>AG6</b>	59.70	Sólido	142-145
<b>AG12</b>	74.60	Sólido	94-96
<b>AG14</b>	78.30	Sólido	68-66
<b>AG18</b>	71.80	Aceite	---

La tendencia observada en los puntos de fusión está influenciada por la longitud de la cadena del ácido graso, mientras sea de mayor tamaño la cadena carboxílica menor será su punto de fusión, esto se debe a que al modificar el tamaño de la cadena carboxílica del sustituyente, la manera en la que las moléculas se apilan unas con otras se vuelve menos efectiva, lo que disminuye el punto de fusión. Otro aspecto a remarcar, es que el complejo **AG18** con la cadena más larga y con una insaturación, es un aceite viscoso a temperatura ambiente, esto ocurre debido a la presencia de la insaturación en la cadena carboxílica, lo que limita la capacidad de las moléculas de apilarse de forma efectiva causando un punto de fusión menor a la temperatura ambiente. Así mismo, todos los complejos fueron caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, infrarrojo y espectrometría de masas por la técnica de ESI+.

Además, el compuesto **AG5** fue analizado por la técnica de difracción de rayos-X de monocristal.

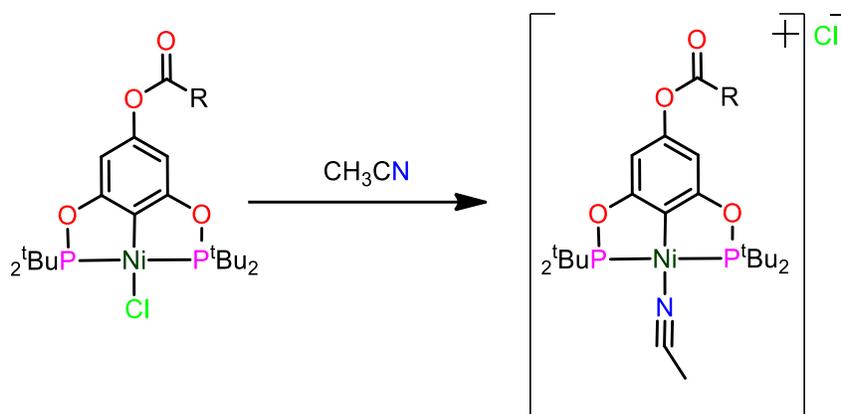
## 4.2 Caracterización de los complejos

Los compuestos **AG4-AG18** fueron analizados por espectrometría de masas por la técnica de ESI+, los datos obtenidos son mostrados en la Tabla 2, con unidades de m/z.

Tabla 2. Valores teóricos y experimentales de espectrometría de masas.

Compuesto (fórmula mínima)	Valor teórico	Valor experimental
<b>AG4</b> C <sub>26</sub> H <sub>45</sub> ClNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	576.2	582.3
<b>AG5</b> C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> ClNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	590.2	596.4
<b>AG6</b> C <sub>28</sub> H <sub>49</sub> ClNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	604.2	610.4
<b>AG12</b> C <sub>34</sub> H <sub>61</sub> ClNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	688.3	694.5
<b>AG14</b> C <sub>36</sub> H <sub>65</sub> ClNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	716.3	722.5
<b>AG18</b> C <sub>40</sub> H <sub>71</sub> ClNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	770.4	776.5

Los valores de m/z presentados en la tabla 2 obtenidos de forma experimental no coinciden con los valores teóricos esperados, la explicación más plausible para esta diferencia se muestra en el esquema 3. Lo que ocurre es la formación del par iónico, debido al intercambio de un ligante cloruro por una molécula de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN), el cual fue utilizado como disolvente en la técnica de ESI+. Esta reacción de intercambio de ligantes, ha sido observada con anterioridad en complejos similares a los que se presentan en este trabajo. Por ejemplo, en 2015 se reportó la formación de aductos catiónicos producto del intercambio del halogenuro, estas especies catiónicas, se forman de manera sencilla y cuantitativa.<sup>43</sup>



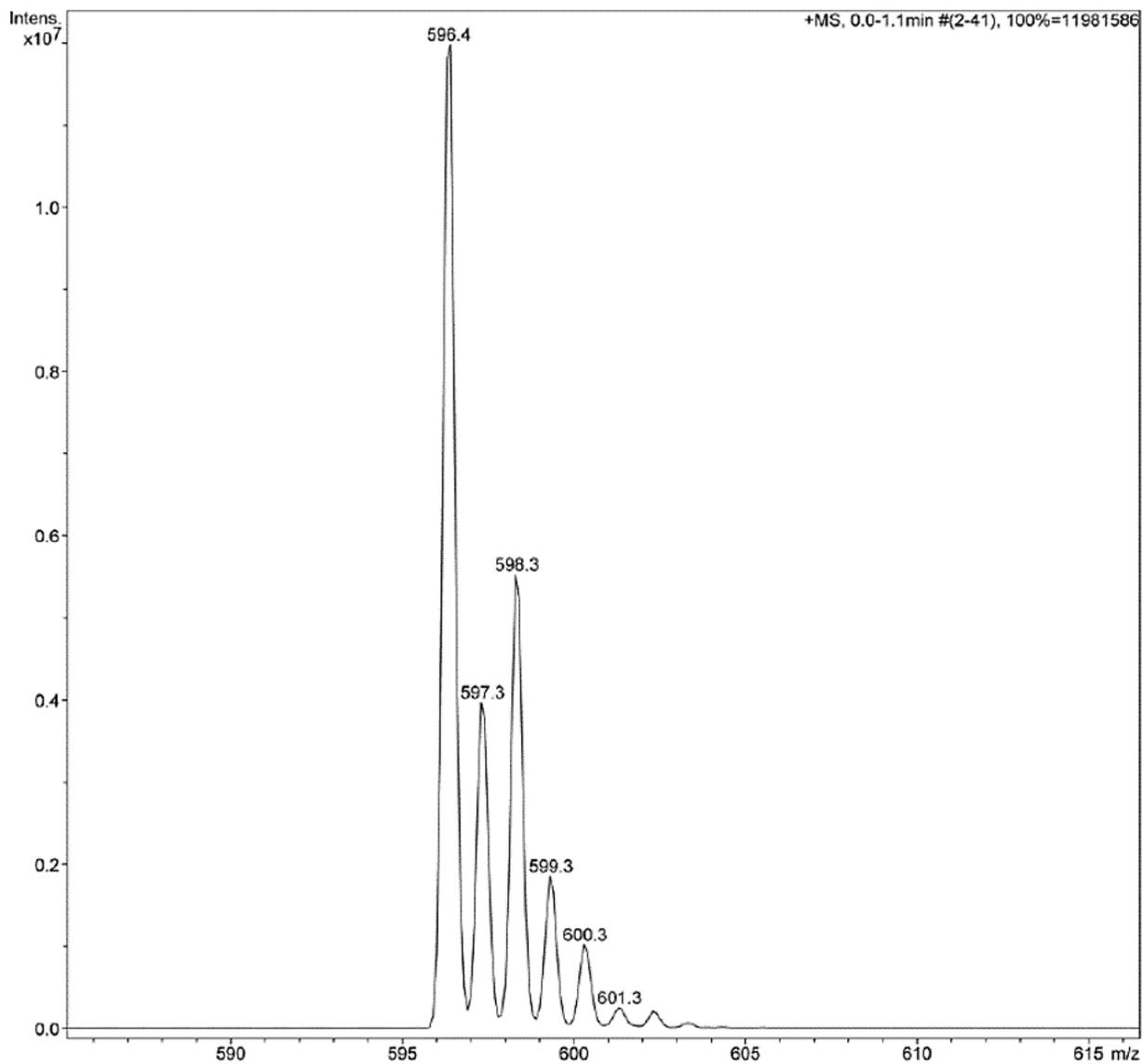
Esquema 3. Formación del par iónico.

En la tabla 3, se muestra la comparación de los valores teóricos para el catión con el aducto de acetonitrilo y el valor experimental obtenido. Los valores teóricos para los complejos de acetonitrilo coinciden con los valores obtenidos experimentalmente.

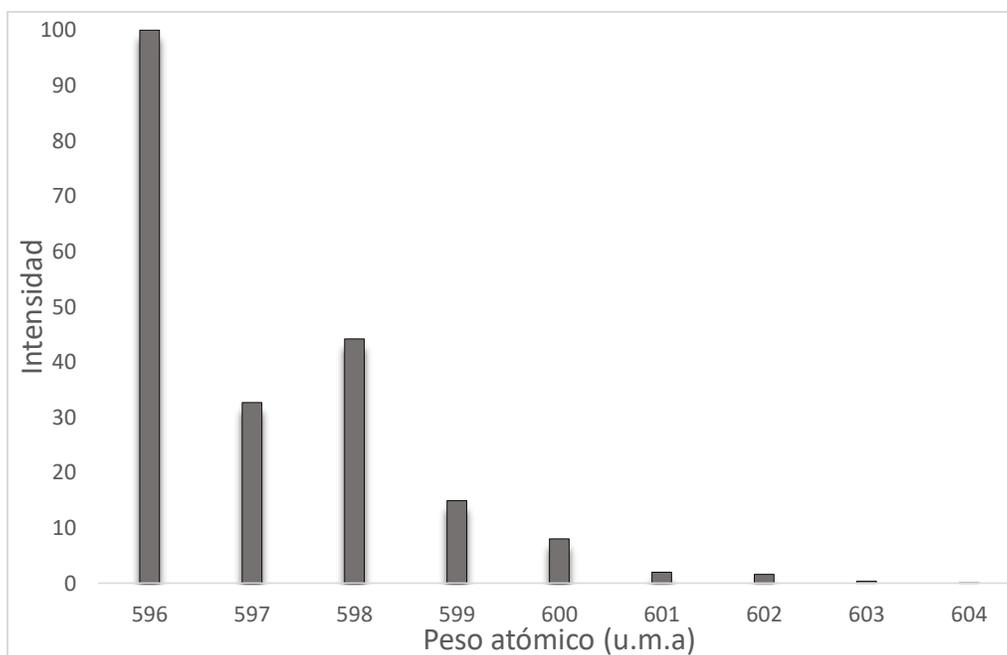
Tabla 3. Valores teóricos y experimentales de espectrometría de masas (m/z), complejos con acetonitrilo.

Compuesto (formula mínima)	Valor teórico	Valor experimental*
<b>AG4</b> C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> NNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	582.2	582.3
<b>AG5</b> C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> NNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	596.3	596.4
<b>AG6</b> C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> NNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	610.3	610.4
<b>AG12</b> C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> NNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	694.4	694.5
<b>AG14</b> C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> NNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	722.4	722.5
<b>AG18</b> C <sub>42</sub> H <sub>74</sub> NNiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	776.4	776.5

La distribución isotópica experimental del compuesto **AG5** se muestra en el esquema 4, mientras que la teórica se muestra en el esquema 5, ambos patrones son similares.



Esquema 4. Distribución isotópica experimental del compuesto **AG5**.



Esquema 5. Distribución isotópica teórica del compuesto **AG5**.

De igual manera, los compuestos **AG4-AG18** fueron analizados por la técnica de espectroscopia de infrarrojo. La información es mostrada en la Tabla 5, los datos más destacados son la bandas correspondientes a las vibraciones de enlace que corresponden a O-C<sub>Ar</sub>, P-O-C, P-O, P-C y la señal característica del grupo carbonilo C=O.

Tabla 5. Bandas características de los complejos sintetizados (cm<sup>-1</sup>).

Compuesto	H-C <sub>Ar</sub>	O-C <sub>Ar</sub>	P-C	P-O	C=O
<b>AG4</b>	2964.44	11096.62	794.34	992.29	1760.67
<b>AG5</b>	2952.70	1110.99	792.54	992.63	1757.76
<b>AG6</b>	2959.51	1110.72	809.09	994.22	1757.63
<b>AG12</b>	2921.38	1112.01	809.00	992.57	1762.66
<b>AG14</b>	2921.83	1111.25	794.24	995.09	1759.83
<b>AG18</b>	2922.77	1111.75	797.59	992.78	1760.50

Estas bandas son consideradas características de los compuestos sintetizados, las bandas de vibración de estiramiento del enlace C-H correspondiente al anillo aromático son de intensidad media, y oscila entre  $\nu = 2964-2922 \text{ cm}^{-1}$ . Los sobretonos al no encontrarse bien definidos en los espectros obtenidos, resulta difícil identificarlos para cada compuesto, las bandas de las flexiones fuera del plano no resultaron sencillas de asignar. Las bandas debidas al enlace O-C<sub>Arom</sub> poseen una intensidad fuerte, estas se encuentran en un intervalo de 1109-1112  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte, las bandas para el grupo fosfinito son dos, una para el enlace P-C, la cual se encuentra en el intervalo de 792-809  $\text{cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte, mientras que para el enlace P-O-C se localizan entre 992-995  $\text{cm}^{-1}$ , también con una fuerte intensidad. Finalmente, la banda más importante es la correspondiente al carbonilo (C=O) del éster, esta banda se encuentra con una intensidad media, y se localiza en un intervalo de 1757-1762  $\text{cm}^{-1}$ , esta corresponde a la banda de estiramiento del carbonilo, lo que sugiere que la esterificación se ha llevado a cabo.

Los espectros de RMN de los complejos **AG4–AG18** fueron registrados en CDCl<sub>3</sub>. Las etiquetas mostradas en la molécula de la Figura 25, se utilizaron para la asignación de los átomos de carbono e hidrógeno. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} para los complejos **1<sup>OH</sup>**, **AG4**, **AG5**, **AG6**, **AG12** y **AG18** fueron consistentes para las estructuras propuestas, las cuales exhibieron una simetría C<sub>2v</sub> en solución, debido al libre giro del grupo éster (Figura 25). En todos los compuestos solo se observó la mitad de la molécula debido al plano de simetría  $\sigma$  que atraviesa a los complejos. Debido a la similitud de los compuestos solo se discutirá la espectroscopia del compuesto **AG5**, y de forma comparativa, así como los datos más sobresalientes de los demás compuestos.

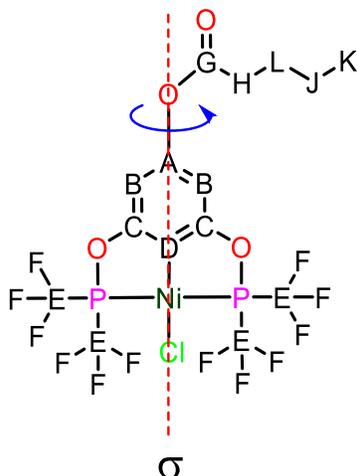


Fig. 25. Asignación de carbonos en el complejo **AG5**.

En el espectro obtenido de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **AG5** (figura 26) se observaron las señales esperadas y la integración concuerda con lo propuesto. Los protones  $\text{H}_\text{B}$  se observaron como un singulete a 6.18 ppm, mientras que los hidrógenos de los metilos de los sustituyentes *ter*-butilo se observan como un pseudotriplete a 1.46 ppm, el pseudotriplete es generado por el acoplamiento entre los hidrógenos y el átomo de fosforo, la constante de acoplamiento fue de  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, como se esperaba esta señal integró para 36 hidrógenos. Las señales restantes corresponden a la cadena alifática, el triplete a 2.47 ppm corresponde a los hidrógenos  $\text{H}_\text{H}$ , estos se encuentran desplazados a campo bajo debido a la cercanía con un grupo electroattractor (grupo éster), causando un efecto de desprotección, tienen una constante de acoplamiento de  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, mientras que los hidrógenos  $\text{H}_\text{L}$  se observaron como un quintuplete a 1.68 ppm con una  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz. La señal que corresponde a los hidrógenos  $\text{H}_\text{J}$  se encuentra traslapadas con la señal de los metilos de los grupos *ter*-Butilo. Finalmente, la señal de los hidrógenos  $\text{H}_\text{K}$  se encuentra a 0.93 ppm y la señal es un triplete con una  $^3J_{\text{H-H}} = 9$  Hz.

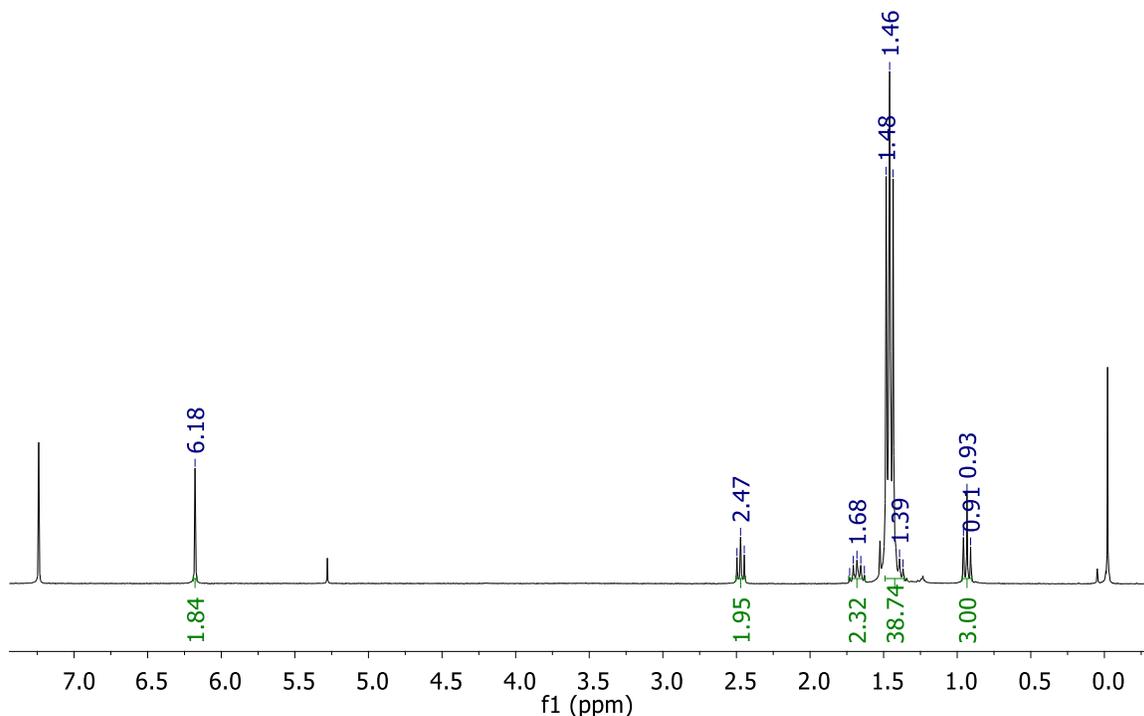


Fig. 26. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **AG5**.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el complejo **AG5** se muestra en la figura 27. Como se esperaba la señal más desplazada a campo bajo corresponde al carbono ( $\text{C}_\text{G}$ ) del grupo éster (172.1 ppm), mientras que la señal para el carbono  $\text{C}_\text{A}$  (151.3 ppm) se encuentra ligeramente desplazada a campo alto, con respecto al precursor  $1^{\text{OH}}$  (155.5 ppm). Interesantemente, las señales para los carbonos  $\text{C}_\text{C}$  (169.0),  $\text{C}_\text{D}$  (121.1 ppm) y  $\text{C}_\text{B}$  (99.1 ppm) fueron un triplete debido al acoplamiento con el átomo de fósforo, con constantes de acoplamiento de 15, 35 y 10 Hz, respectivamente. De igual manera, las señales que corresponden a los sustituyentes del fosfinito  $\text{C}_\text{E}$  (39.4 ppm) y  $\text{C}_\text{F}$  (28.1 ppm) fueron un triplete con una  $J_{\text{C}, \text{P}}$  de 11 y 5 Hz. Así mismo, se observaron las señales para el fragmento alifático ( $\text{C}_\text{H}$ - $\text{C}_\text{K}$ ) del grupo éster entre 34.2-13.8 ppm. Es de notar que las señales Ni- $\text{C}_\text{D}$  y  $\text{C}_\text{B}$  se encuentran desplazadas a campo bajo en comparación con la señal del precursor  $1^{\text{OH}}$  (114.2 y 93.4 ppm)<sup>42</sup>. Esto debido a que la densidad electrónica del anillo se deslocaliza hacia el grupo éster, causando un efecto de desprotección.

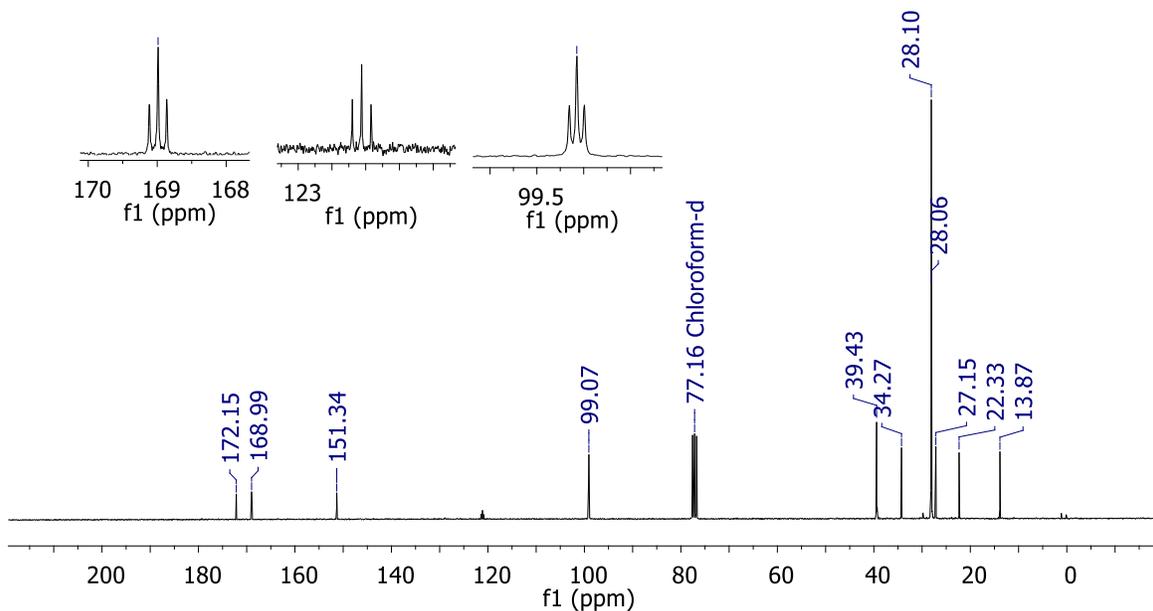


Fig. 27. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **AG5**.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el complejo **AG5** se muestra en la figura 28. Como se esperaba de acuerdo a la simetría  $C_{2v}$  se observó una sola señal a 189.5 ppm, comparándola con la del complejo de partida **1<sup>OH</sup>** (189.3 ppm) se observa una ligera diferencia, debido a que la esterificación es llevada lejos de los grupos fosfinitos por lo que este no se ven muy afectados.

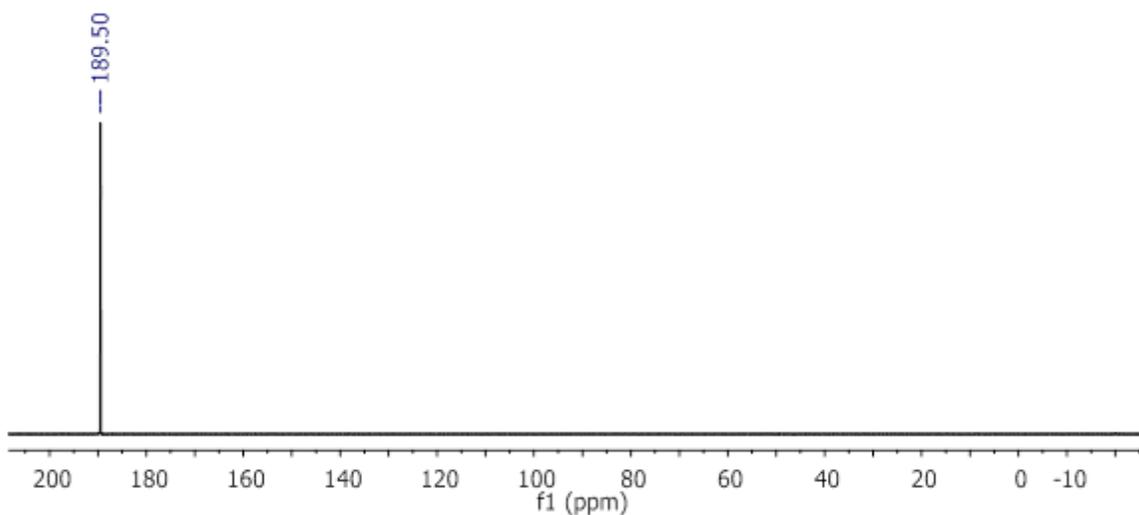


Fig. 28. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **AG5**.

A continuación, de manera comparativa se presentan los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para los complejos **AG4-AG18**. La figura 29 muestra los espectros de  $^1\text{H}$  de los compuestos **AG4-AG18**, y **1<sup>OH</sup>**. En la sección que corresponde a los hidrógenos del anillo aromático  $\text{H}_B$ . En general puede observarse que el protón  $\text{H}_B$  se desplaza a campo más bajo, debido a que el grupo éster es un grupo electroattractor, el cual sustrae densidad electrónica causando un efecto de desprotección. Mientras que en el complejo de partida **1<sup>OH</sup>**, la señal se encuentra desplazada a campo alto por el efecto de protección debido a la densidad electrónica aportada por el grupo hidroxilo.

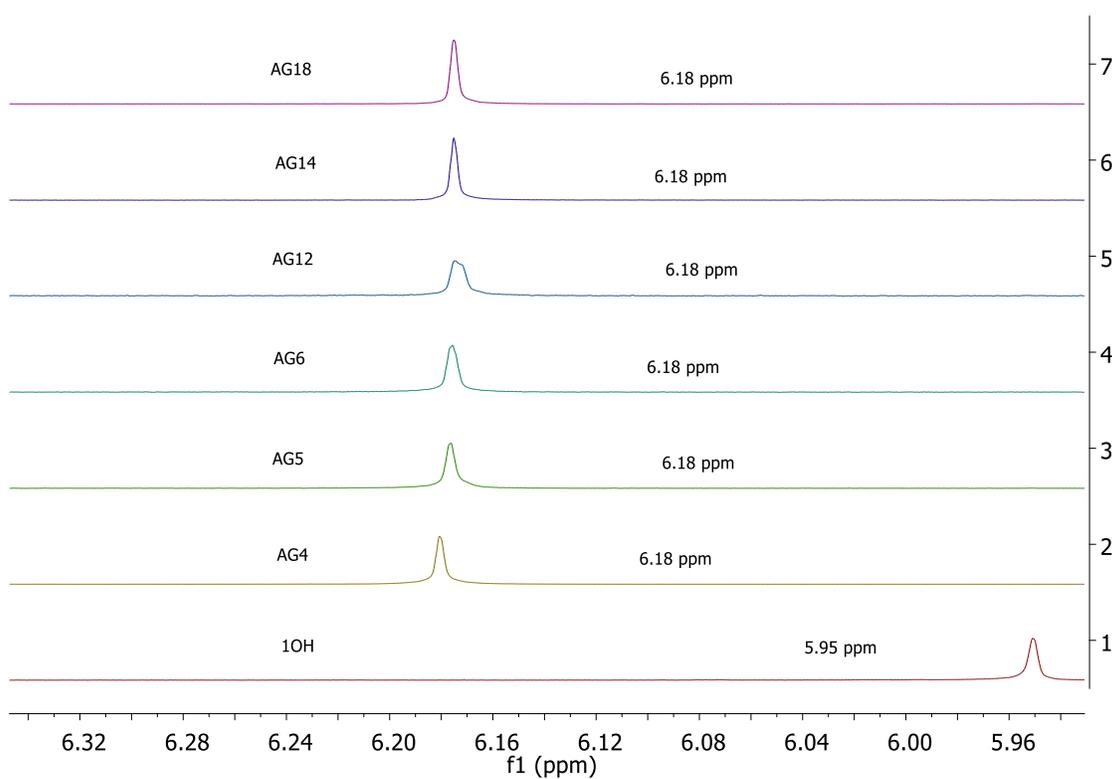


Fig. 29. Comparación de señales RMN  $^1\text{H}$ , zona de  $^1\text{H}$  aromáticos.

En la figura 30, se compara los espectros de  $^1\text{H}$  de los compuestos **AG4-AG18**, y **1<sup>OH</sup>**, en la zona correspondiente a los hidrógenos pertenecientes a los sustituyentes *ter*-butilo. La señal es observada como un pseudotriplete debido al acoplamiento H-P, la constante de acoplamiento  $^3J_{\text{P-H}}$  se encuentra entre 7-9 Hz. Es claro que no existe un cambio significativo en desplazamiento químico de las señales para estos hidrógenos al compararlos con el compuesto de partida, esto debido a que la modificación en la posición *para* se encuentra

lejos de este grupo. Conviene subrayar, que las diferencias entre los espectros de cada complejo, se encuentran principalmente en la zona donde aparecen las señales propias de los grupos alifáticos, esto causado por el aumento en el tamaño de la cadena alifática que cada complejo tiene como sustituyente.

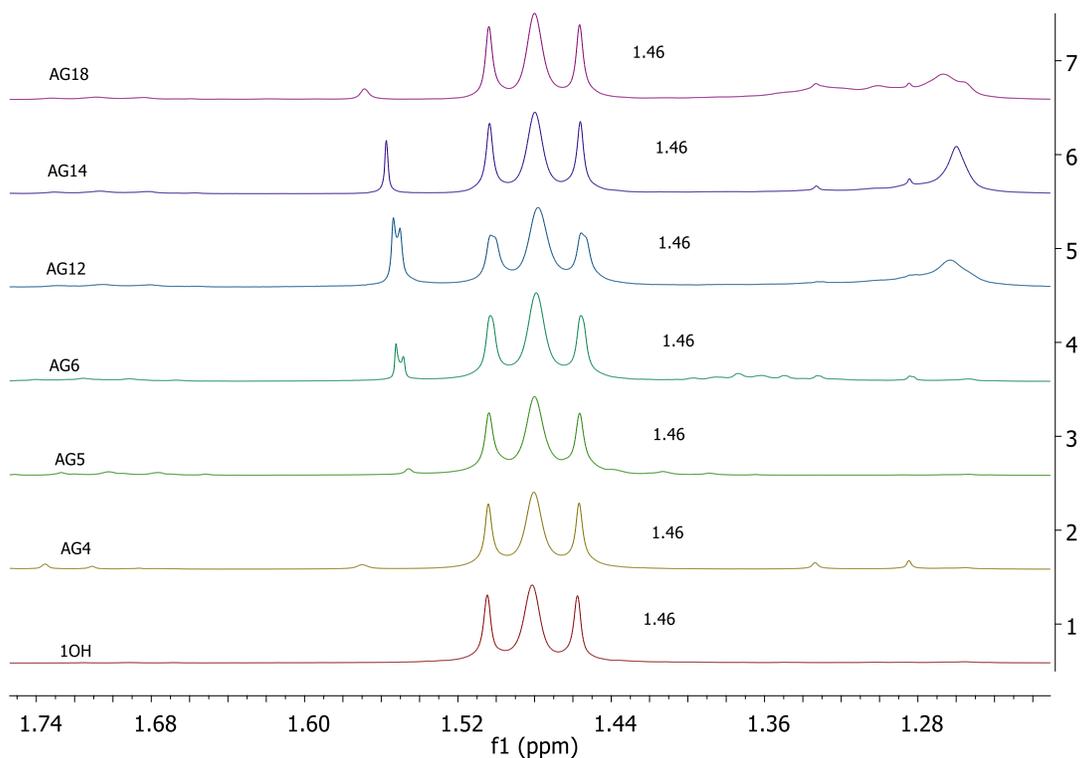


Fig. 30. Comparación de señales RMN <sup>1</sup>H, zona de <sup>1</sup>H alifáticos.

En la Figura 31, se muestra los espectro de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **AG4-AG18** en la región del al carbono *ipso* unido al metal Ni-C<sub>D</sub>. Como ya se había mencionado antes la señal es un triplete. Estas señales se encuentran desplazadas a campo bajo con respecto al complejo de partida **1<sup>OH</sup>** (114 ppm<sup>42</sup>). Sin embargo, entre ellas el desplazamiento químico es muy similar, con valores de constante de acoplamiento *J* (H, P) muy semejantes (34-35 Hz).

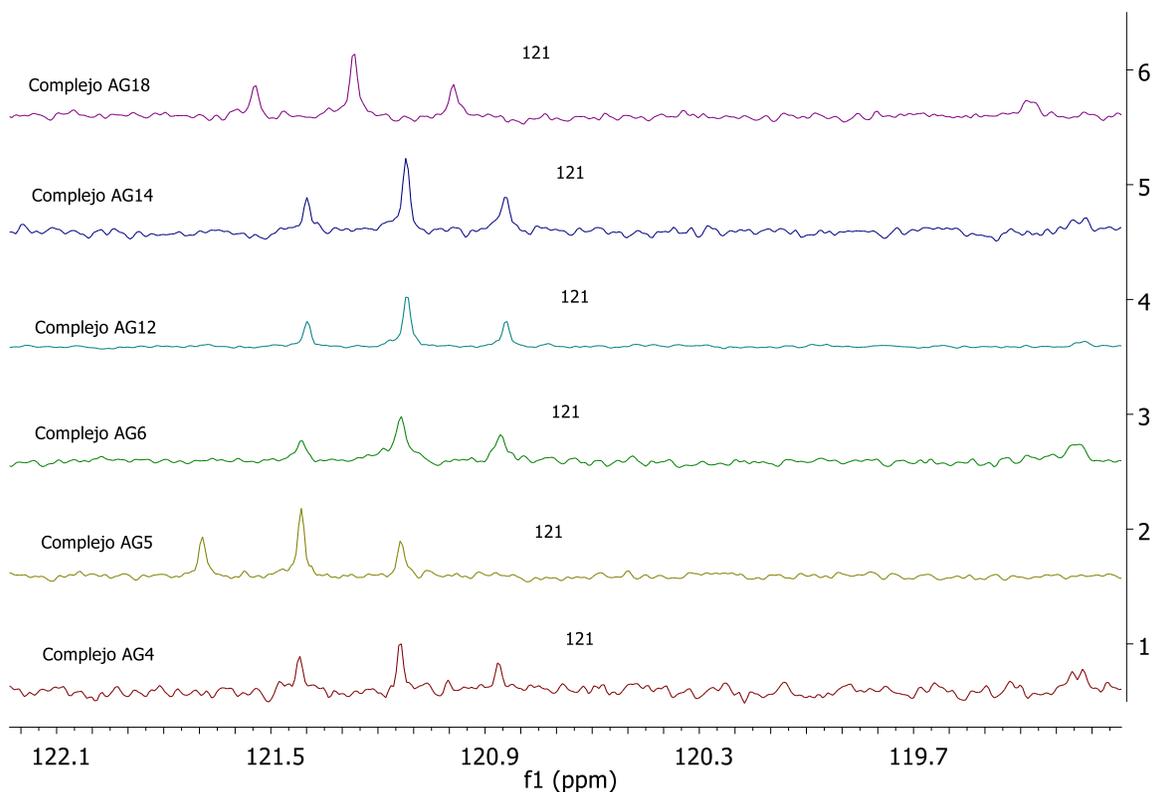


Fig. 31. Comparación de espectros RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , zona de C-*ipso* de los complejos funcionalizados.

Las diferencias principales de las señales tanto en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  como de RMN  $^1\text{H}$  corresponden a las señales de la cadena del grupo éster ( $\text{RCO}_2^-$ ), los espectros son muy similares, salvo por el compuesto **AG18** que presenta una insaturación en su cadena alifática, el protón debido a  $-\text{HC}=\text{CH}-$  se observó en 5.35 ppm, mientras que en el  $^{13}\text{C}$  fue a 130.2 y 129.8 ppm.

Como se esperaba para todos los complejos los espectros de  $^{31}\text{P}$  mostraron solo un singulete para los fósforos entre 189.3-189.5 ppm. Además, se pudo observar una ligera modificación en ambiente electrónico en los átomos de fósforo causada por la presencia del nuevo grupo éster. Sin embargo, el desplazamiento a campo bajo no es muy significativo ( $\Delta\delta = 0.2$  ppm), Figura 32.

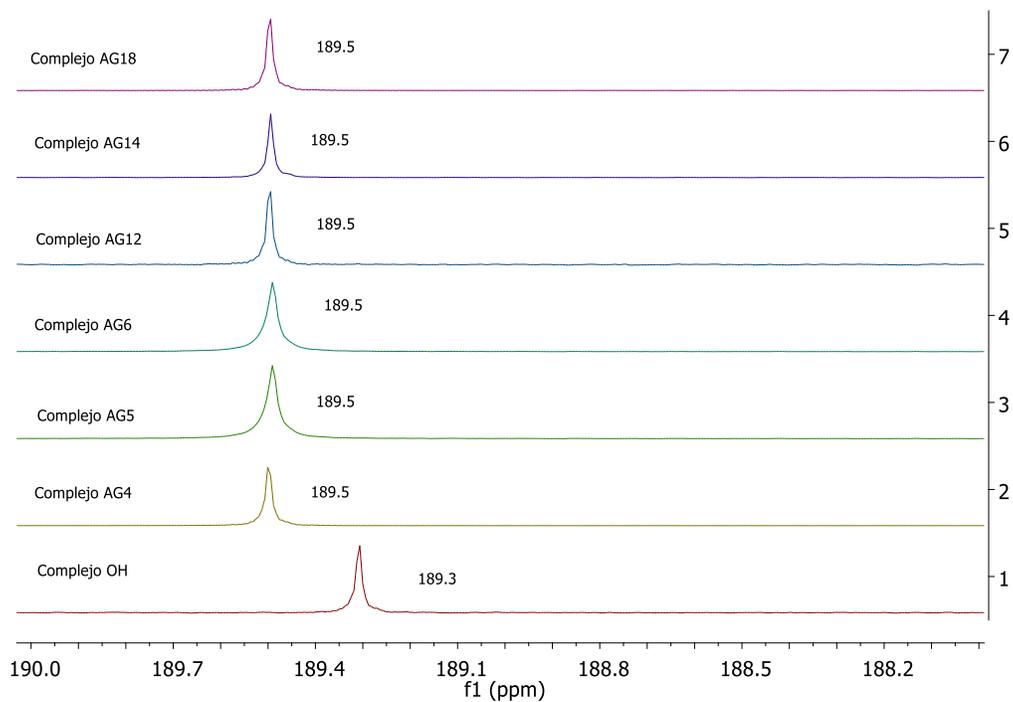


Fig. 32. Comparación de espectros RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Con los resultados obtenidos por los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  podemos concluir que la modificación del sustituyente en posición *para* no tiene una modificación significativa en el ambiente electrónico del complejo, principalmente sobre el centro metálico.

El compuesto **AG5** fue analizado por la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales adecuados del compuesto fueron obtenidos de una disolución concentrada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los datos cristalográficos se presentan en la Tabla 6, mientras que la estructura molecular del compuesto es mostrada en la figura 33. El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $\text{P}2_1/c$ . En donde el centro metálico presenta una geometría de plano cuadrado ligeramente distorsionado, en donde el ligante se coordinó de manera tridentada, y se enlaza de forma meridional mediante los átomos de **P**, **C**, **P**, con los dos átomos de fosforo en posición *trans*. Esto da origen a la formación de dos metalociclos de cinco miembros. Mientras que la esfera de coordinación es completada por un átomo de cloro, el cual se encuentra *trans* al átomo carbono C1. Las distancias de Ni-P (2.166(3)-2.182(3) Å), Ni-C (1.873(10) Å) y Ni-Cl (2.196(4) Å), se encontraron entre lo observado para este tipo de compuestos<sup>22,44,45</sup>. Mientras que el ángulo de enlace de C-Ni-Cl 175.4 (4) ° fue más grande que el de P-Ni-P 163.98 (13) °.

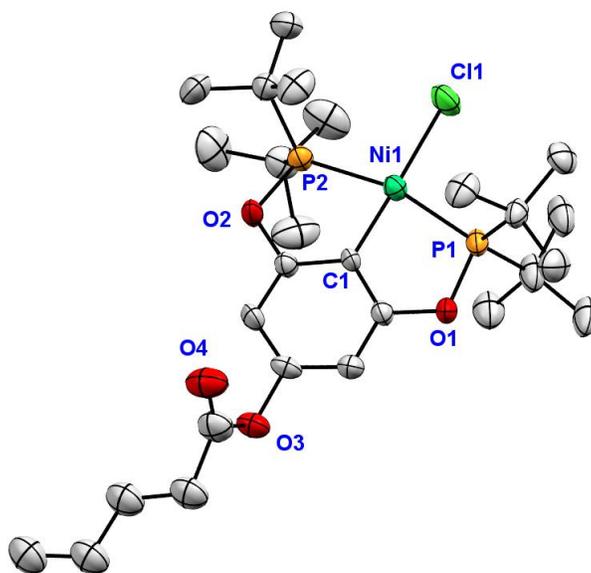


Fig. 33. Estructura molecular del compuesto AG5. Los elipsoides son mostrados al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno han sido omitidos por claridad.

En el compuesto **AG5** fue posible observar dos interacciones de puente de hidrogeno entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y los hidrógenos del metilo del grupo *ter*-butilo, con distancias 2.649 Å. Esta interacción da lugar a la formación de un dímero (Figura 34).

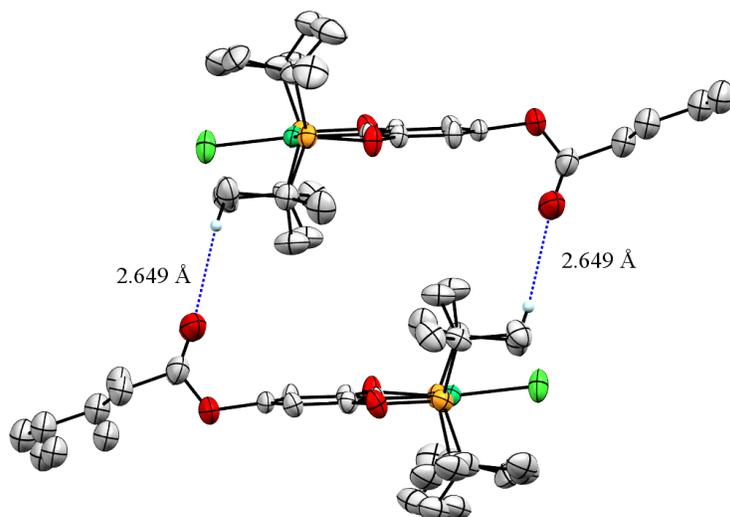


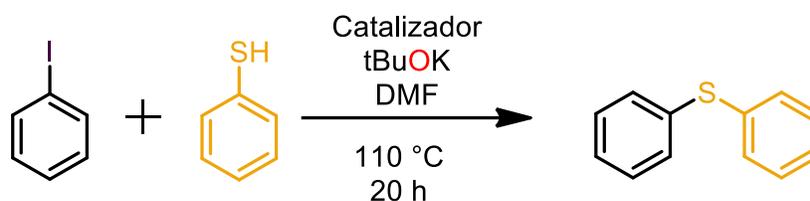
Fig. 34. Puente de hidrógeno del compuesto **AG5**. Los elipsoides son mostrados al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno han sido omitidos por claridad.

Tabla 6. Datos cristalográficos del compuesto **AG5**.

Formula empírica	$C_{27}H_{47}ClNiO_4P_2$
M (g/mol)	591.74
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	10.560(5)
b (Å)	12.414(5)
c (Å)	24.143(10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90.95(4)
$\gamma$ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3164(2)
Z	4
Densidad (calculada) (mg/m <sup>3</sup> )	1.242
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.826
F (000)	1264
Tamaño del cristal (mm)	0.430 x 0.089 x 0.085
Rango de $\theta$ (°)	2.354 to 25.539
Reflexiones colectadas	18522
Reflexiones independientes	5795 (0.0767)
Índice final de R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1220$ , $wR_2 = 0.2949$
Índice de R	$R_1 = 0.1552$ , $wR_2 = 0.3170$
N° de reflexiones	5795
N° de parámetros	399
$\Delta > \text{máx.}$ , $\Delta < \text{min}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	1.051, -0.447

### 4.3 Reacción de acoplamiento cruzado de C-S

El primer acercamiento a la reacción de acoplamiento cruzado de C-S se muestra en el esquema 4. Las reacciones fueron realizadas usando una carga de catalizador de 5 mol% de los compuestos **AG4-AG18**, en todos los casos el porcentaje de conversión de la reacción fue del 99%. Con esto pudimos comprobar de cierta manera los resultados arrojados por los experimentos de RMN, en los cuales se sugiere que los seis complejos presentan un ambiente electrónico muy similar. Al disminuir la carga de catalizador de 5 mol% a 1 mol%, tanto el complejo **AG14** como el complejo **AG18** fueron los más potentes de la serie con similar actividad 32-34 % (Tabla 11). Para continuar con el estudio, se decidió utilizar al complejo **AG14**, debido a que es un sólido a temperatura ambiente, mientras que el complejo **AG18** es un aceite viscoso que resulta complicado su manipulación.



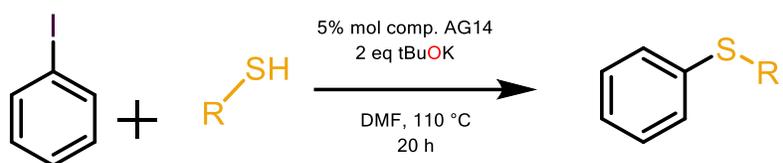
Esquema 4. Reacción de S-arilación.

Tabla 11. Porcentajes de conversión, reacción de acoplamiento entre yodobenceno y tiofenol.

Compuesto	Carga 1% mol	Carga 5% mol
<b>AG4</b>	11	99
<b>AG5</b>	4	99
<b>AG6</b>	4	99
<b>AG12</b>	18	99
<b>AG14</b>	34	99
<b>AG18</b>	32	99

El siguiente estudio se concentró en la evaluación catalítica del compuesto **AG14** contra varios tioles aromáticos y alifáticos. Tratando de mejorar las condiciones de reacción de

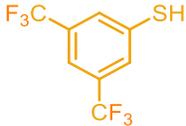
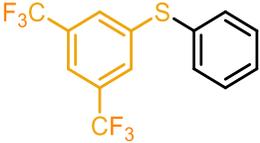
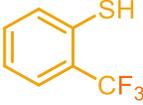
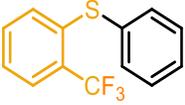
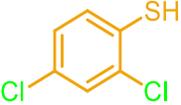
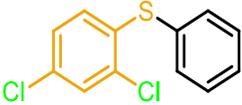
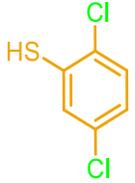
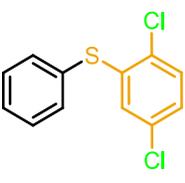
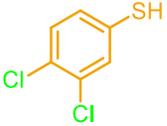
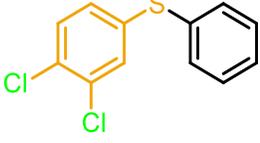
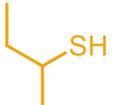
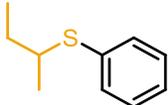
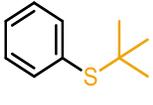
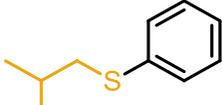
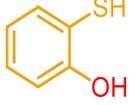
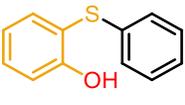
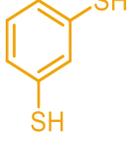
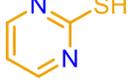
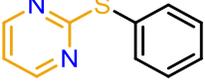
acoplamiento, se utilizó un equivalente de ambos sustratos y un equivalente de la base, y se varió la carga del catalizador (1 mol al 5 mol %). A pesar de varios intentos no hubo un cambio positivo, por lo que se decidió utilizar una carga del 5 %. Posteriormente, se realizó la reacción ahora cambiando cantidad de la base (dos equivalentes), esto logro mejorar los rendimientos de reacción. En el siguiente esquema se muestran las condiciones óptimas encontradas para llevar a cabo el siguiente estudio. Los resultados obtenidos de las reacciones catalíticas llevadas a cabo se presentan en la tabla 12.



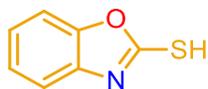
Esquema 5. Reacción de S-arilación entre yodobenceno y diversos tioles.

Tabla 12. Porcentajes de conversión, reacción entre yodobenceno y diversos tioles.

Entrada	Tiol	Producto	Conversión (%)
1			99
2			58
3			74
4			41
5			50
6			57

7			76
8			7
9			67
10			60
11			14
12			41
13			24
14			4
15			N.C.
16			N.C.
17			N.C.

18



N.C.

En general, se puede observar que para el caso de grupos electroattractores y electrodonadores débiles la reacción tiende a tener un mejor rendimiento. Comparando sustituyentes con carácter electrodonador débil como metilo y naftilo, podemos observar que el sustituyente más voluminoso, naftilo (entrada 2), presenta un menor porcentaje de conversión comparándolo con el metilo (entrada 3), esto posiblemente pueda ser atribuido al impedimento estérico por parte del naftilo que resulta un sustituyente mucho más voluminoso a comparación del metilo.

Para el caso de tioles fluorados existe influencia en la posición en la cual se encuentra el sustituyente flúor, siendo mayor el porcentaje de conversión para el sustituido en la posición *para* (entrada 6), seguido por *meta* (entrada 5) y finalmente quien tiene menor porcentaje de conversión es el compuesto *orto* sustituido (entrada 4). En el caso de los tioles con sustituyentes trifluorometilo (-CF<sub>3</sub>) ocurre algo similar, el compuesto que posee el grupo en posición *orto* (entrada 10) presenta menor conversión que el que está doblemente sustituido en *meta* (entrada 9), en ambos casos, las diferencias entre los valores de conversión pueden atribuirse a efectos estéricos por parte del sustituyente.

En contraste con los tioles fluorados, para los tioles clorados, aquellos que tienen un sustituyente en posición *orto* (entradas 9 y 10), son los que poseen un porcentaje de conversión mayor, mientras que los tioles con cloros en la posición *-meta* y *-para* (entrada 11) presenta un porcentaje de conversión considerablemente menor.

En los tioles alifáticos, se utilizó sustituyentes de diferentes tamaños *ter*-butilo, *sec*-butilo e *iso*-butilo, la reacción tiene un mayor porcentaje de conversión con tioles con grupos fuertemente impedidos estéricamente (entradas 12 y 13), mientras que con sustituyentes poco impedido la conversión decrece dramáticamente (entrada 14). Esto posiblemente, debido a que la especie formada [POCOP-Ni<sup>II</sup>(SR)] con el sustituyente más impedido se vuelve más estable.

En caso de que los tioles que contienen grupos donadores fuertes como el hidroxilo y donadores medios como un segundo grupo tiol, además de tioles heterocíclicos, estos demostraron tener nula conversión, esto posiblemente ocurra debido a la formación de complejos estables por un potencial efecto quelato de los sustituyentes del tiol, inactivando el catalizador.

De acuerdo con lo reportado, a continuación se propone un mecanismo para la reacción de acoplamiento cruzado C-S entre yodobenceno y tiol. El primer paso consiste en la metátesis entre el complejo **A** y un ligante tiolato, que es generado por las reacción ácido-base entre el tiol y el *ter*-butóxido de potasio, generándose el complejo **B**, seguidamente, de manera concertada, ocurre la adición del yodobenceno, seguido de la eliminación del producto Ar-S-R<sup>34</sup>, generándose nuevamente el complejo **A**, completándose el ciclo catalítico.

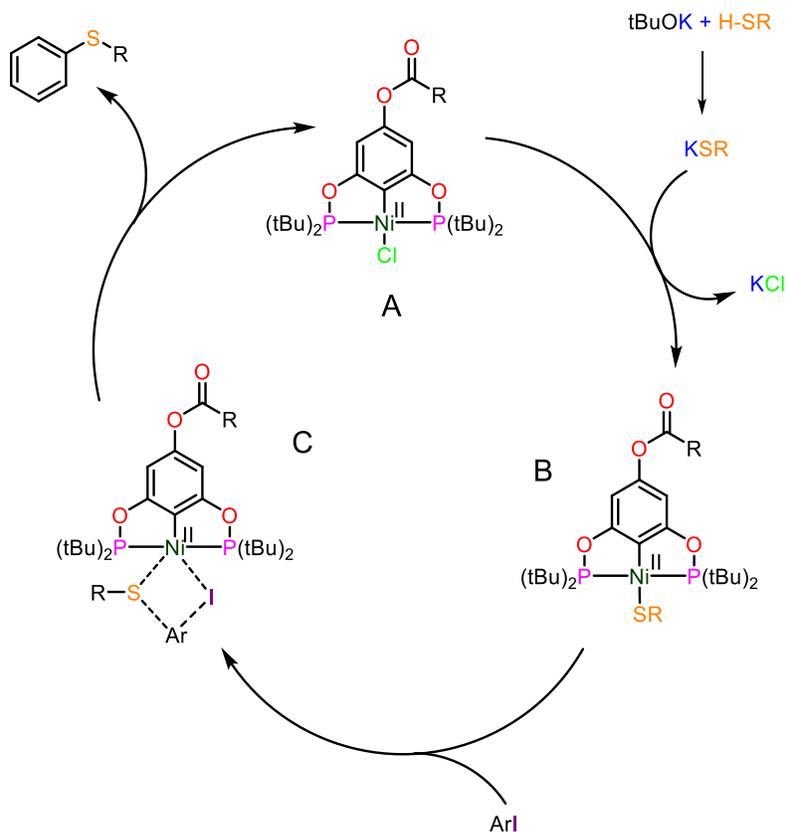


Fig. 37. Propuesta de mecanismo de reacción de acoplamiento cruzado entre yodobenceno y tioles.

## 5. Conclusiones

- Se realizó un protocolo sencillo y eficiente para sintetizar con rendimientos moderados, seis compuestos POCOP-Ni *para-éster* sustituidos derivados del floroglucinol.
- El análisis por difracción de rayos-X de monocristal reveló la estructura molecular inequívoca del compuesto **AG5**, en la red cristalina este forma un dímero producto de las interacciones del tipo puente de hidrogeno entre un átomo de oxígeno del grupo carbonilo y un átomo de hidrógeno de los metilos del sustituyente ter-butilo presente en el fosfinito.
- Se evaluó la actividad catalítica de la serie de compuestos *para-éster* sustituidos en reacciones de acoplamiento cruzado carbono-azufre entre yodobenceno y tioles, el compuesto **AG14** demostró ser aquel con la mejor actividad catalítica y un manejo relativamente fácil en condiciones normales, teniendo rendimientos de moderados a buenos, esto muy posiblemente atribuido por el grupo éster en posición *para* al metal.
- La reacción de acoplamiento procede mejor cuando existen sustituyentes en el anillo aromático con carácter electroattractor (trifluorometilo, halógenos) y electrodonador débil (metilo, naftilo), para tioles alifáticos funciona mejor cuando los sustituyentes tienen un gran impedimento estérico. Para grupos electrodonadores como hidroxilo y tiol, así como para tioles heterocíclicos, la reacción no se lleva a cabo, esto debido a un posible efecto quelato por parte del sustrato sobre el centro metálico, lo que inactiva el catalizador.
- El trabajo contribuye al estudio y diseño sobre los complejos tipo pinza POCOP y el efecto de los sustituyentes en el esqueleto orgánico del ligante y su efecto sobre la modificación del comportamiento catalítico del complejo.

## 6. Parte experimental

Materiales y reactivos.

Se utilizaron disolventes proporcionados por el instituto de química como diclorometano y hexano. El THF y el tolueno utilizado fueron secados previamente usando sodio metálico y benzofenona como indicador. La DMF utilizada fue de la marca J.T. Baker. Los reactivos utilizados como NiCl<sub>2</sub>, di-*ter*-butilclorofosfina, floroglucinol, hidruro de sodio, *ter*-butóxido de potasio, cloruro de butirilo, cloruro de valerilo, cloruro de hexanoilo, cloruro de lauroilo, cloruro de miristoilo, cloruro de oleoilo, así como los diferentes tioles y el yodobenceno utilizados en las reacciones de catálisis fueron adquiridos de Merk (Sigma-Aldrich). El material de vidrio fue lavado y secado en una estufa a 110 °C previo a su utilización, la preparación de los complejos, al igual que su funcionalización y las reacciones de acoplamiento cruzado fueron realizadas con técnicas Schlenk.

Los experimentos de RMN se realizaron en un equipo Bruker-Avance de 300 MHz para <sup>1</sup>H, 126 MHz para <sup>13</sup>C y 121 MHz para <sup>31</sup>P. El disolvente utilizado fue CDCl<sub>3</sub>. La espectroscopia de masas fue realizada con un equipo Bruker-Esquire 6000 con trampa de iones para ESI. Los espectros infrarrojos fueron obtenidos con un equipo FT-IR equipado con ATR marca Bruker. La estructura de Rayos X de monocristal del compuesto **AG5** fue realizada en un difractómetro Bruker SMART APEX. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo MELT-TEMP para tubos capilares y no fueron corregidos.

Síntesis de [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-OH-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (**1<sup>OH</sup>**)

En un matraz Schlenk se agregó floroglucinol (729 mg, 5.8 mmol), NaH (278 mg, 11.6 mmol) en 20 mL de THF anhidro. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 15 minutos. Posteriormente, se le agregó con una jeringa la di-*ter*-butilclorofosfina (2.2 mL, 11.6 mmol) y la reacción se dejó en reflujo por 12 horas. Al término, la disolución fue llevada a sequedad por vacío dinámico obtenido un líquido incoloro, el cual fue redisoluto en tolueno y filtrado vía cánula a un matraz Schlenk con NiCl<sub>2</sub> (750 mg, 5.38 mmol). La reacción se puso a reflujo por 24 horas. Al finalizar, el disolvente se removió por vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna, usando diclorometano como eluyente.

Punto de fusión: 268-270 °C, Rendimiento: 69.42%, RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.95 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 1.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 36H,  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.3 (s, 2P,  $P(^t\text{Bu})_2$ ).

#### Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2-4-(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_2)-2,6-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$ (AG4-AG18)

En un matraz Schlenk se agregó el compuesto 1 (150 mg, 0.3 mmol),  $\text{NaB}(\text{OMe})_4$  (70 mg, 0.44 mmol) en 20 mL de THF anhidro, la mezcla se dejó en agitación durante 2 horas. Seguidamente se agregó el cloruro de ácido (0.3 mmol), la mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 horas. Al finalizar, el disolvente se removió por vacío y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna, se usó hexano como eluyente hasta completar un volumen de 150 mL, posteriormente se realizó el cambio a diclorometano como eluyente.

#### Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2-4-(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)-2,6-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$ (AG4)

Punto de fusión: 170-172 °C, rendimiento 57.8%, RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.18 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.45 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.72 (m,  $^3J = 9$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz, 36H,  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.00 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.8 (s,  $-\text{OOC}-$ ), 168.8 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $\text{C-OP}$ ), 151.3 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 121.0 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 34$  Hz,  $\text{C-Ni}$ ), 98.96 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 39.3 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 11.34$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.2 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 27.9 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 18.4 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 13.6 (s,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.5 (s, 2P,  $P(^t\text{Bu})_2$ ), -19.96 (s, 1P,  $\text{Cl}-P(^t\text{Bu})_2$ ). EM (ESI; m/z): 582.3. IR ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): 2964.44 m, 2950.35 m, 2871.33 m, 1760.67 m, 1567.83 m, 1472.73 m, 1405.02 m, 1172.65 m, 1142.18 s, 1109.62 s, 1036.35 s, 992.29 s, 794.34 s, 662.69 m, 632.52 s, 506.42 m, 444.58 m.

#### Síntesis de $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2-4-(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)-2,6-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$ (AG5)

Punto de fusión: 154-156 °C, rendimiento: 59.7%, RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.18 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.47 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.68 (m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 36 H,  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.48 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.93 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 9$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.1 (s,  $-\text{OOC}-$ ), 169.0 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $\text{C-OP}$ ), 151.3 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 121.1 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 35$  Hz,  $\text{C-Ni}$ ), 99.1 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 39.4 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.3 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 28.1 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 5$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 27.1 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 22.3 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 13.9 (s,  $-\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.49 (s, 2P,  $P(^t\text{Bu})_2$ ). EM (ESI; m/z): 596.4. IR ( $\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$ ): 2952.70

w, 2870.46 w, 1757.76 m, 1567.23 m, 1473.12 m, 1403.53 m, 1171.99 m, 1110.99 s, 1036.58 s, 992.63 s, 792.54 s, 664.36 m, 632.19 s, 507.06 m, 443.49 m.

Síntesis de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-(C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (**AG6**)

Punto de fusión: 142-145 °C, rendimiento 56.5% , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.18 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.68 (m,  $^3J = 9$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 36H,  $-\text{C-CH}_3$ ), 1.33 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.90 (t,  $^3J = 6$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.7 (s,  $-\text{OOC-}$ ), 168.6 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 15$  Hz,  $\text{C-OP}$ ), 151.3 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 120.7 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 35$  Hz,  $\text{C-Ni}$ ), 98.6 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 39.0 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 30.3 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 27.7 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 24.3 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 22.0 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 13.6 (s,  $-\text{CH}_3$ ). RMN.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.49 (s, 2P,  $\text{P}^t(\text{Bu})_2$ ), -19.96 (s, 1P,  $\text{Cl-P}^t(\text{Bu})_2$ ). EM (ESI; m/z): 610.4. IR ( $\nu_{\text{max/cm-1}}$ ): 2959.51 w, 2865.36 w, 1757.63 m, 1567.78 m, 1472.94 m, 1403.41 m, 1171.00 m, 1110.72 s, 1036.68 s, 994.22 s, 809.09 s, 793.13 s, 664.77 m, 631.60 s, 507.14 m, 443.66 m.

Síntesis de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-(C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (**AG12**)

Punto de fusión: 94-96 °C, rendimiento 74.60% , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.18 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.67 (m,  $^3J = 6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, 36H,  $-\text{C-CH}_3$ ), 1.24 (m, 16H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.85 (t,  $^3J = 6$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.1 (s,  $-\text{OOC-}$ ), 168.9 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 16$  Hz,  $\text{C-OP}$ ), 151.3 (s,  $\text{CH}_{\text{Ar-O}}$ ), 121.1 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 35$  Hz,  $\text{C-Ni}$ ), 99.1 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 39.4 (t,  $^1J_{\text{C-P}} = 11$  Hz,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.5 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 32.0 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 29.7 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 29.6 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 29.5 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 29.4 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 29.2 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 28.1 (t,  $^2J_{\text{C-P}} = 4$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 25.1 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 22.8 (s,  $-\text{CH}_2-$ ), 14.2 (s,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.45 (s, 2P,  $\text{P}^t(\text{Bu})_2$ ). EM (ESI; m/z): 694.5. IR ( $\nu_{\text{max/cm-1}}$ ): 2921.38 m, 2853.40 m, 1762.66 m, 1585.15 m, 1568.14 m, 1467.19 m, 1404.89 m, 1369.43 m, 1172.22 m, 1140.53 s, 1112.01 s, 1036.72 s, 992.57 s, 809.00 s, 793.99 s, 664.16 m, 632.45 m, 506.55 m, 444.68 s.

Síntesis de  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-4-(C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (**AG14**)

Punto de fusión: 65-68 °C, rendimiento 78.3% , RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.18 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 9$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.69 (m,  $^3J = 9$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.46 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 9$  Hz, 36H,  $-\text{C-CH}_3$ ), 1.27 (m, 20H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.86 (t,  $^3J = 9$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126

MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 172.1 (s, -OOC-), 168.9 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15 Hz, C-OP), 151.3 (s, CH<sub>Ar</sub>-O), 121.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 35 Hz, C-Ni), 99.0 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 10 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 39.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 11 Hz, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (s, -CH<sub>2</sub>-), 32.0 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.75 (m, -CH<sub>2</sub>-), 29.6 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.5 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.4 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.2 (s, -CH<sub>2</sub>-), 28.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, -CH<sub>3</sub>), 25.1 (s, -CH<sub>2</sub>-), 22.8 (s, -CH<sub>2</sub>-), 14.2 (s, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 189.49 (s, 2P, P(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>). EM (ESI; m/z): 722.5. IR (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 2921.83 m, 2852.85 m, 1759.83 m, 1585.35 m, 1568.74 m, 1468.59 m, 1405.25 m, 1368.80 m, 1172.30 m, 1138.85 m, 1111.25 s, 1036.22 s, 995.09 s, 794.24 s, 632.73 s, 506.31 m, 444.92 m.

#### Síntesis de [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-(C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (AG18)

Punto de fusión: N.A. (Aceite a temperatura ambiente). Rendimiento 71.8% , RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.18 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.33 (m, <sup>3</sup>J<sub>H1-H2</sub>=2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H2-H3</sub>=4 Hz, 2H, HC=CH), 2.46 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.00 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.69 (m, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.46 (t, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 9 Hz, 36H, -C-CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 172.1 (s, -OOC-), 169.0 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16 Hz, C-OP), 151.3 (s, CH<sub>Ar</sub>-O), 130.2 (s, -HC=CH-), 129.8 (s, -HC=CH-), 121.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 35 Hz, C-Ni), 99.1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 10 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 39.4 (t, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 11 Hz, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (s, -CH<sub>2</sub>-), 32.0 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.9 (m, -CH<sub>2</sub>-), 29.8 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.7 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.5 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.3 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.2 (s, -CH<sub>2</sub>-), 29.2 (s, -CH<sub>2</sub>-), 28.1 (t, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 5 Hz, -CH<sub>3</sub>), 27.4 (s, -CH<sub>2</sub>-), 27.3 (s, -CH<sub>2</sub>-), 25.1 (s, -CH<sub>2</sub>-), 22.8 (s, -CH<sub>2</sub>-), 14.3 (s, -CH<sub>3</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 189.50 (s, 2P, P(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>). EM (ESI; m/z): 776.5. IR (ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 2922.77 m, 2854.19 m, 1760.50 m, 1568.14 m, 1464.05 m, 1405.02 m, 1173.90 m, 1111.75 s, 1035.08 s, 992.78 m, 797.59 s, 664.38 m, 631.99 m, 506.84 m, 444.59 m.

#### Reacción de acoplamiento cruzado C-S.

En un matraz Schlenk se agregó el compuesto utilizado como catalizador (2-7) (5% mol), *ter*-butóxido de potasio (2 equivalentes) en 5 mL de DMF, la mezcla se dejó en agitación durante 10 minutos. Transcurrido ese tiempo se agregó yodobenceno (1 equivalente) seguido del tiol (1 equivalente). La reacción se realizó a una temperatura de 110 °C durante 20 horas. Finalmente la mezcla de reacción se filtró mediante Celita y la fase orgánica se analizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas.

## 7. Referencias

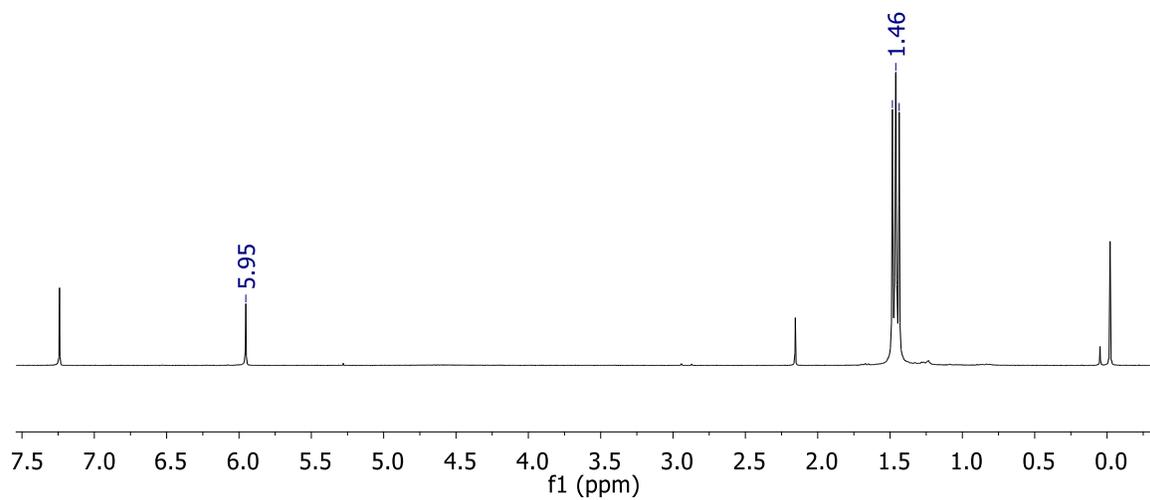
- (1) van Leeuwen, P.W.N.M. *Homogeneous catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Holanda, **2004**, 1–3.
- (2) Eichman, C. C., Stambuli, J. P., *Molecules*, **2011**, 16, 590–608.
- (3) Cole-Hamilton, D. J., *Science*, **2003**, 299, 1702–1706.
- (4) Morales-Morales, D., *ChemInform.*, **2005**, 36, 338–346.
- (5) Moulton, C.J., Shaw, B.L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1020–1024.
- (6) Bauer, G., Hu, X., *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3, 741–765.
- (7) Albrecht, M., van Koten, G., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2001**, 40, 3750–3781.
- (8) Leis, W., Mayer, H. A., Kaska, W. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1787–1797.
- (9) Valdés, H., González-Sebastián, L., Morales-Morales, D., *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 845, 229–257.
- (10) Lawrence, M. A. W., Green, K. A., Nelson, P. N., Lorraine, S. C., *Polyhedron*, **2018**, 143, 11–27.
- (11) van Koten, G., *Top Organomet Chem.*, **2013**, 40, 1.
- (12) Gafurov, Z. N., Kagilev, A. A., Kantyukov, A. O., Balabaev, A. A., Sinyashin, O. G., Yakhvarov, D. G., *Russ. Chem. Bull.*, **2018**, 67, 385–394.
- (13) Mancano, G., Page, M. J., Bhadbhade, M., Messerle, B. A., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 10159–10170.
- (14) Murugesan, S., Kirchner, K., *Dalt. Trans.*, **2016**, 45, 416–439.
- (15) Gerhardt, W. W., Weck, M., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 6333–6341.
- (16) van Koten, G., *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 730, 156–164.
- (17) Rodríguez, G., Albrecht, M., Schoenmaker, J., Ford, A., Lutz, M., Spek, A. L., van Koten, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5127–5138.

- (18) Vabre, B., Lambert, M. L., Petit, A., Ess, D. H., Zargarian, D., *Organometallics*, **2012**, 31, 6041–6053.
- (19) Vabre, B., Spasyuk, D. M., Zargarian, D., *Organometallics*, **2012**, 31, 8561–8570.
- (20) Morales-Morales, D., Grause, C., Kasaoka, K., Redón, R., Cramer, R. E., Jensen, C. M., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300, 958–963.
- (21) Bedford, R. B., Welch, S. L., *Chem. Commun.*, **2001**, 2, 129–130.
- (22) Vabre, B., Lindeperg, F., Zargarian, D., *Green Chem.*, **2013**, 15, 3188–3194.
- (23) Tolman, C. A., *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313–348.
- (24) Adhikary, A., Guan, H., *ACS Catal.*, **2015**, 5, 6858–6873.
- (25) Valdés, H., García-Eleno, M. A., Canseco-Gonzalez, D., Morales-Morales, D., *Chem. Cat. Chem.*, **2018**, 10, 3136–3172.
- (26) Sengupta, D., Basu, B., *Org. Med. Chem. Lett.*, **2014**, 4.
- (27) Kondo, T., Mitsudo, T. A., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3205–3220.
- (28) Liu, T. J., Yi, C. L., Chan, C. C., Lee, C. F., *Chem. - An Asian J.*, **2013**, 8, 1029–1034.
- (29) Correa, A., Carril, M., Bolm, C., *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2008**, 47, 2880–2883.
- (30) Lai, C. S., Kao, H. L., Wang, Y. J., Lee, C. F., *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 4365–4367.
- (31) Reddy, V. P., Kumar, A. V., Swapna, K., Rao, K. R., *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1697–1700.
- (32) Wong, Y. C., Jayanth, T. T., Cheng, C. H., *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5613–5616.
- (33) Lee, C. F., Liu, Y. C., Badsara, S. S., *Chem. - An Asian J.*, **2014**, 9, 706–722.
- (34) Migita, T., Shimizu, T., Asami, Y., Shiobara, J., Kato, Y., Kosugi, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 1385–1389.
- (35) Gómez-Benítez, V., Baldovino-Pantaleón, O., Herrera-Álvarez, C., Toscano, R. A., Morales-Morales, D., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5059–5062.

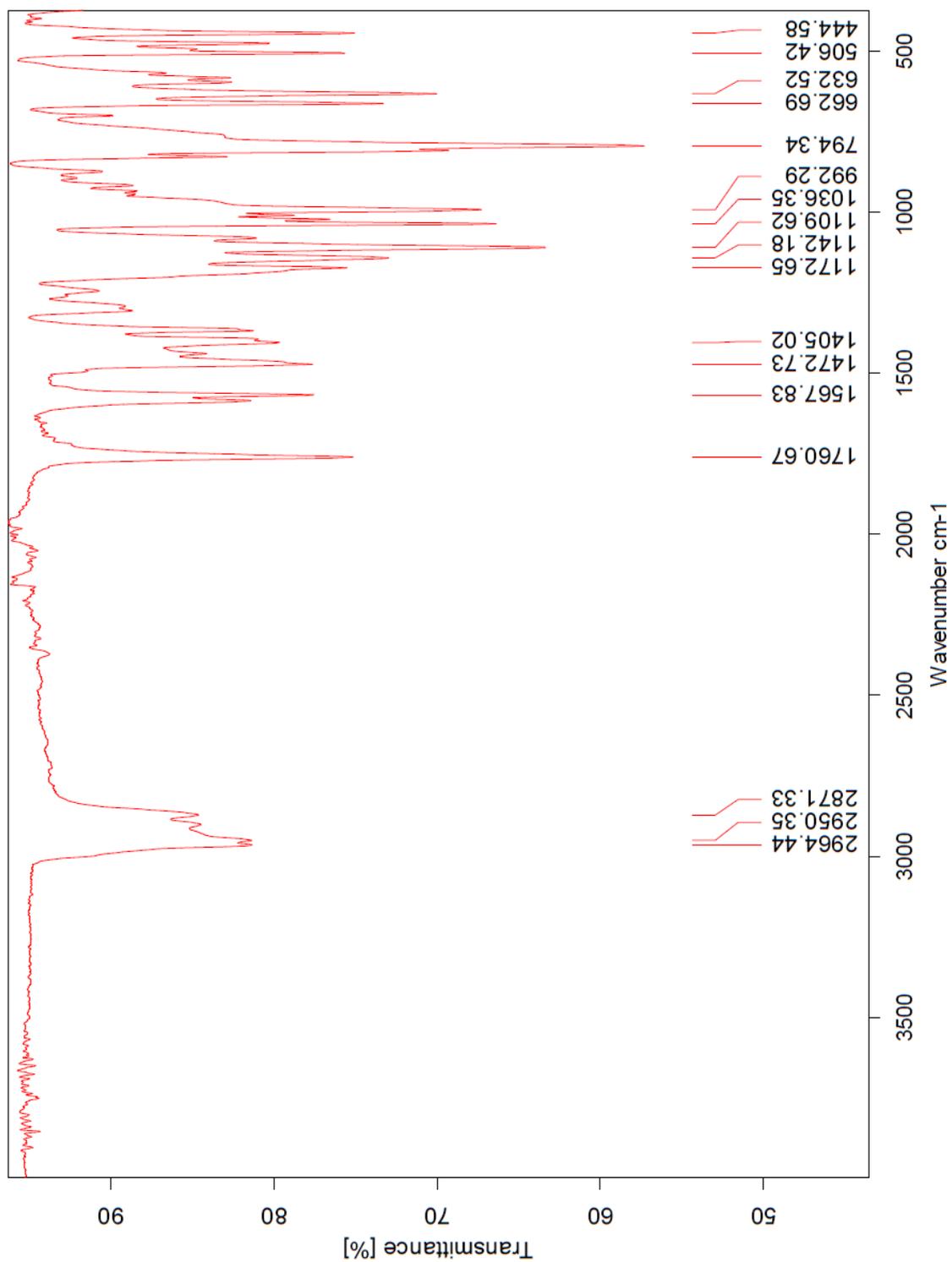
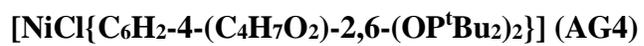
- (36) Zhang, J., Medley, C. M., Krause, J. A., Guan, H., *Organometallics*, **2010**, 29, 6393–6401.
- (37) Valdés, H., Morales-Morales, D., Serrano-Becerra, J. M., Canseco-González, D., Gómez-Benítez, V., Hernández-Ortega, S., *Tetrahedron Lett.*, **2018**, 59, 3377–3380.
- (38) Gómez-Benítez, V., Valdés, H., Hernández-Ortega, S., Germán-Acacio, J. M., Morales-Morales, D., *Polyhedron*, **2018**, 143, 144–148.
- (39) Rodríguez-Cruz, M. A., Hernández-Ortega, S., Valdés, H., Rufino-Felipe, E., Morales-Morales, D., *J. Catal.*, **2020**, 383, 193–198.
- (40) Reyes-Martínez, R., Coronel-García, R., Morales-Espinoza, E. G., Valdés, H., Aguilar-Castillo, B. A., Morales-Morales, D., German-Acacio, J. M., Toscano, R. A., Ortiz-Pastrana, N., *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 867, 155–160.
- (41) Baldovino-Pantaleón, O., Hernández-Ortega, S., Morales-Morales, D., *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 955–959.
- (42) Estudiante-Negrete, F., Hernández-Ortega, S., Morales-Morales, D., *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 387, 58–63.
- (43) Toscano, R. A., Hernández-Ortega, S., Pichal-Cerda, F., Padilla-Mata, E., García-Eleno, M. A., Estudiante-Negrete, F., Morales-Morales, D., *New J. Chem.*, **2015**, 39, 3361–3365.
- (44) Lapointe, S., Vabre, B., Zargarian, D., *Organometallics*, **2015**, 34, 3520–3531.
- (45) García-Eleno, M. A. *Estudio de la reactividad de los compuestos tipo pinza POCOP para-hidroxisustituídos* (tesis doctoral), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, **2016**, 160-161.

## Apéndice

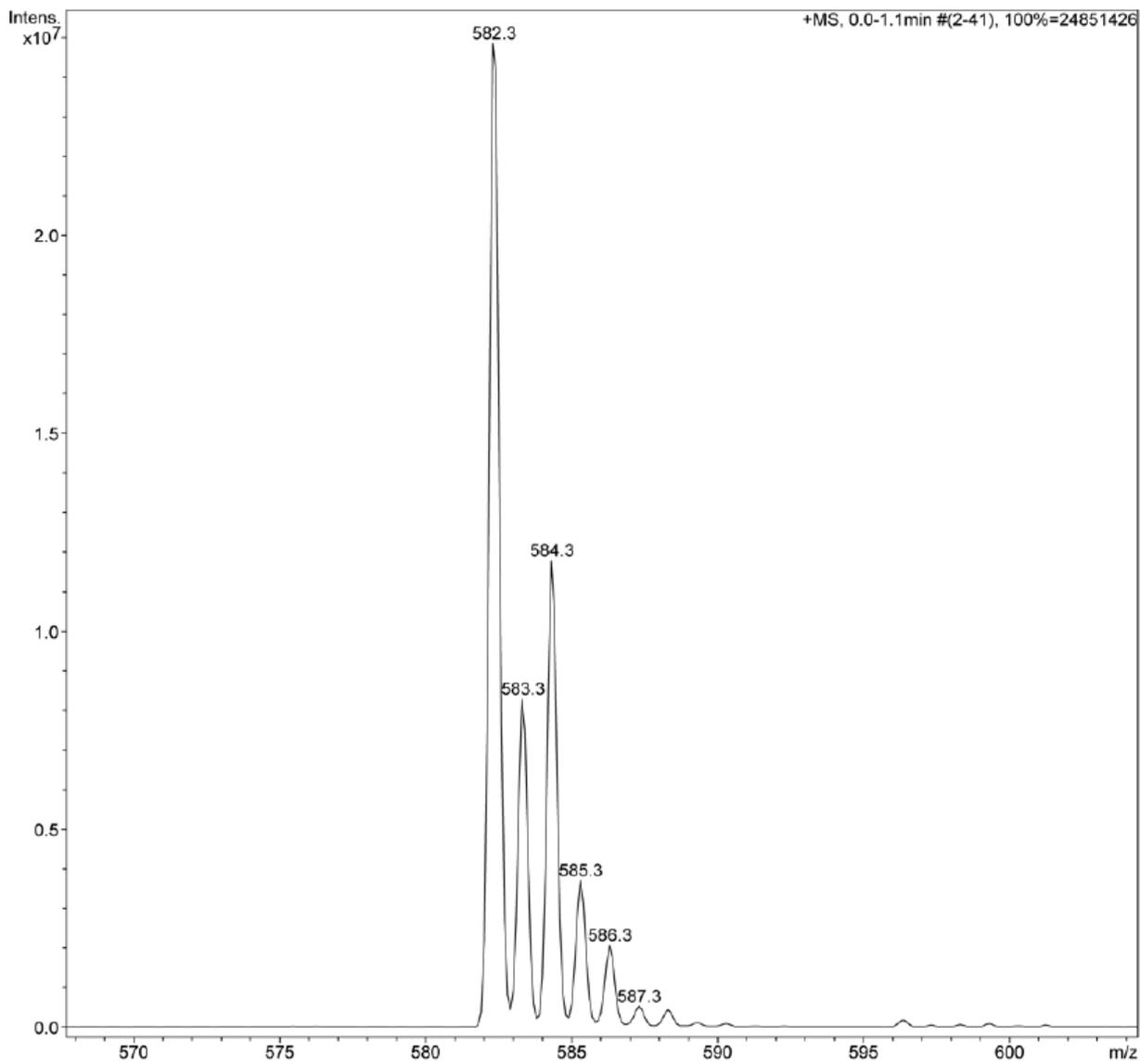
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-OH-2,6-(OPtBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (1<sup>OH</sup>)



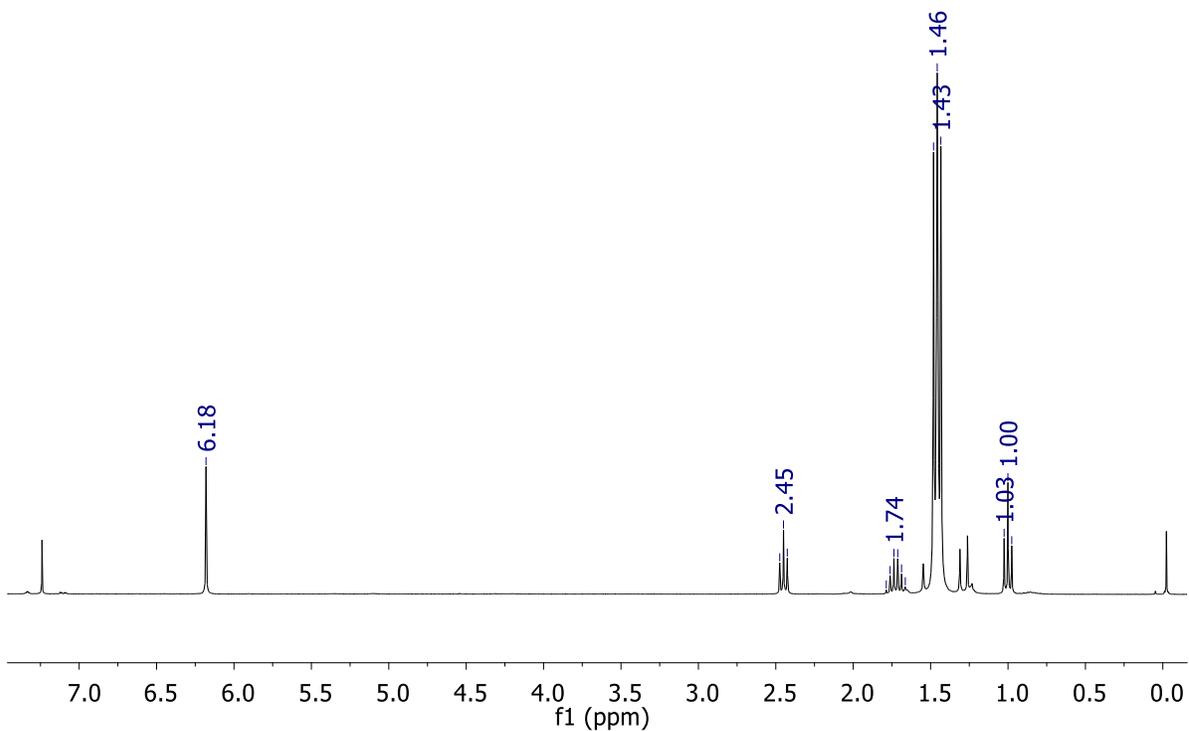
Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto **1<sup>OH</sup>**.



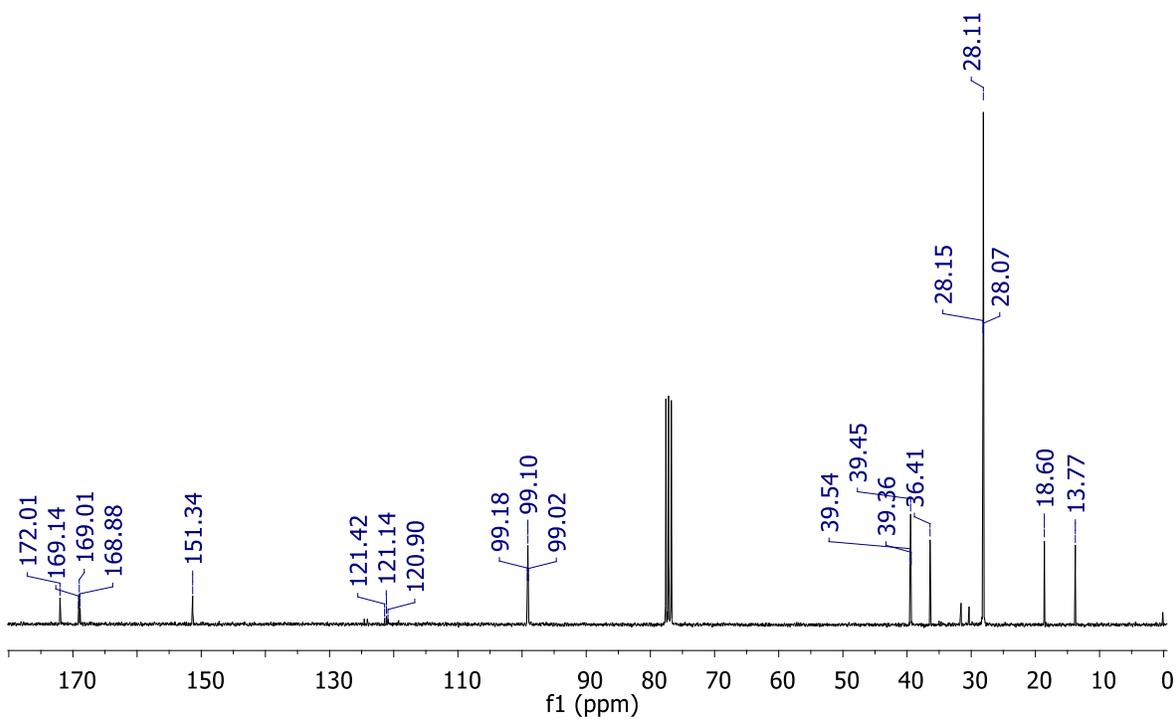
Espectro IR del compuesto **AG4**.



Espectro de masas (ESI+) del compuesto **AG4**.

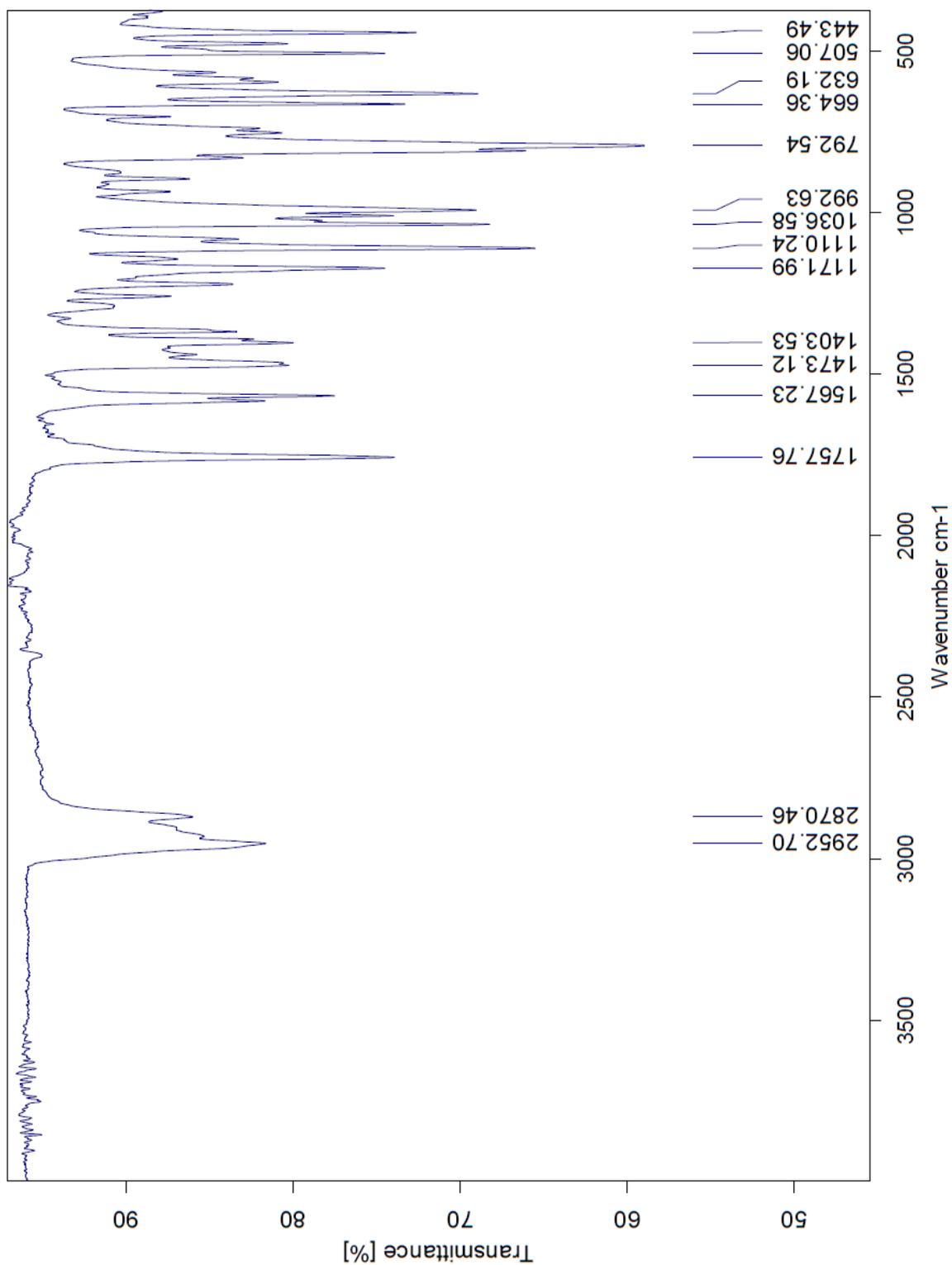


Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto **AG4**.

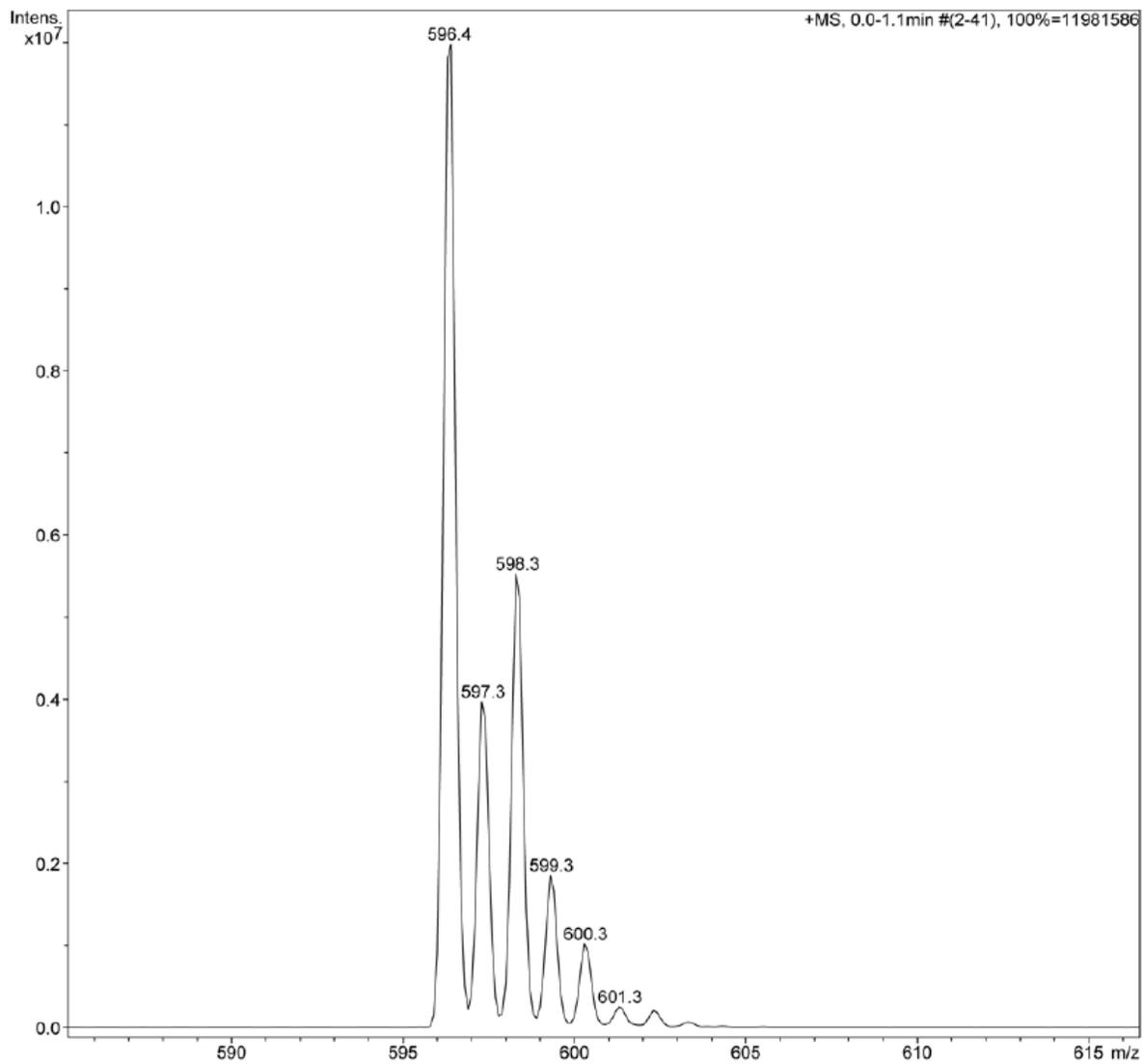


Espectro RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) del compuesto **AG4**.

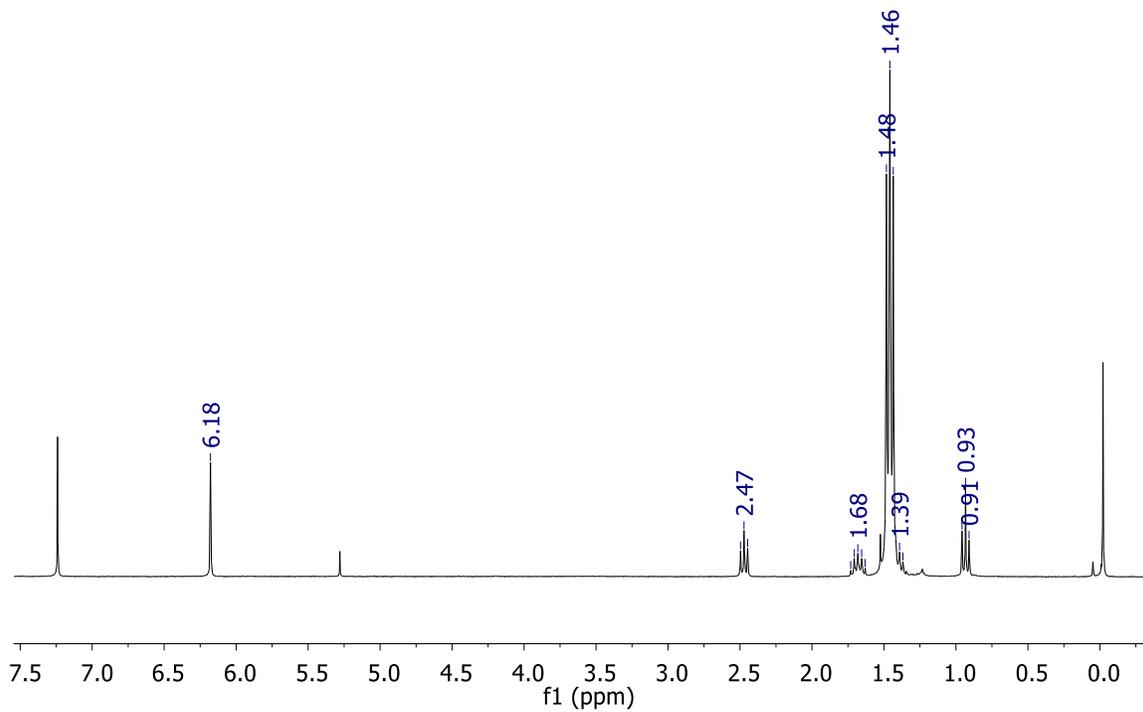
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (AG5)



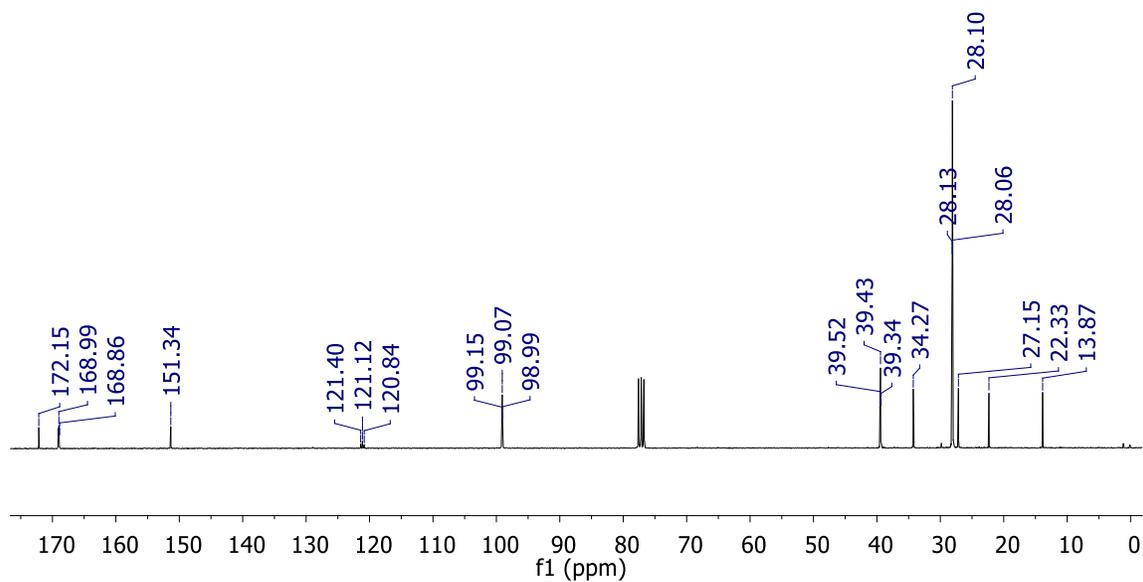
Espectro IR del compuesto AG5.



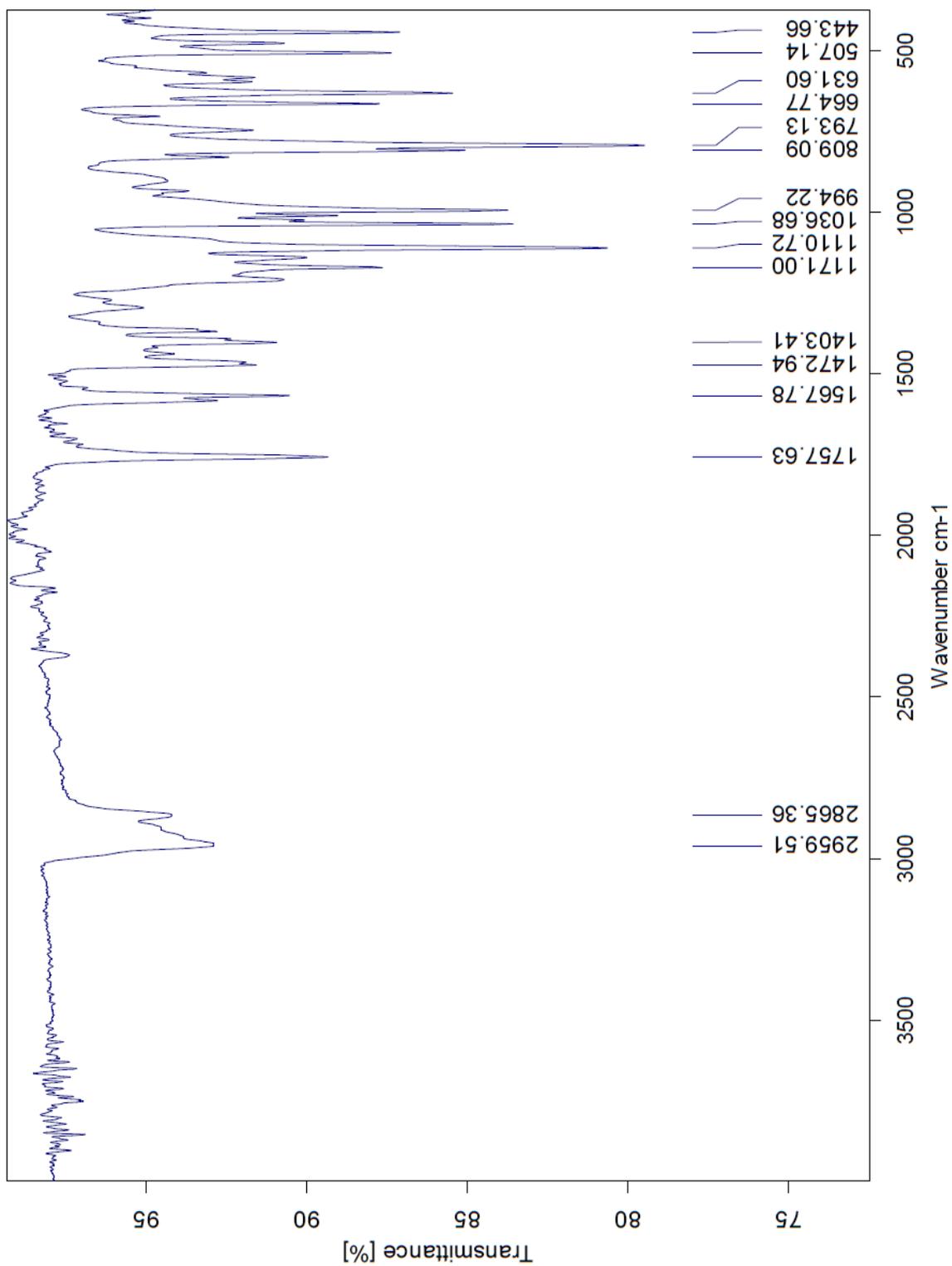
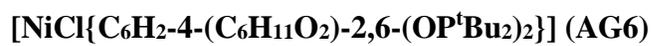
Espectro de masas (ESI+) del compuesto **AG5**.



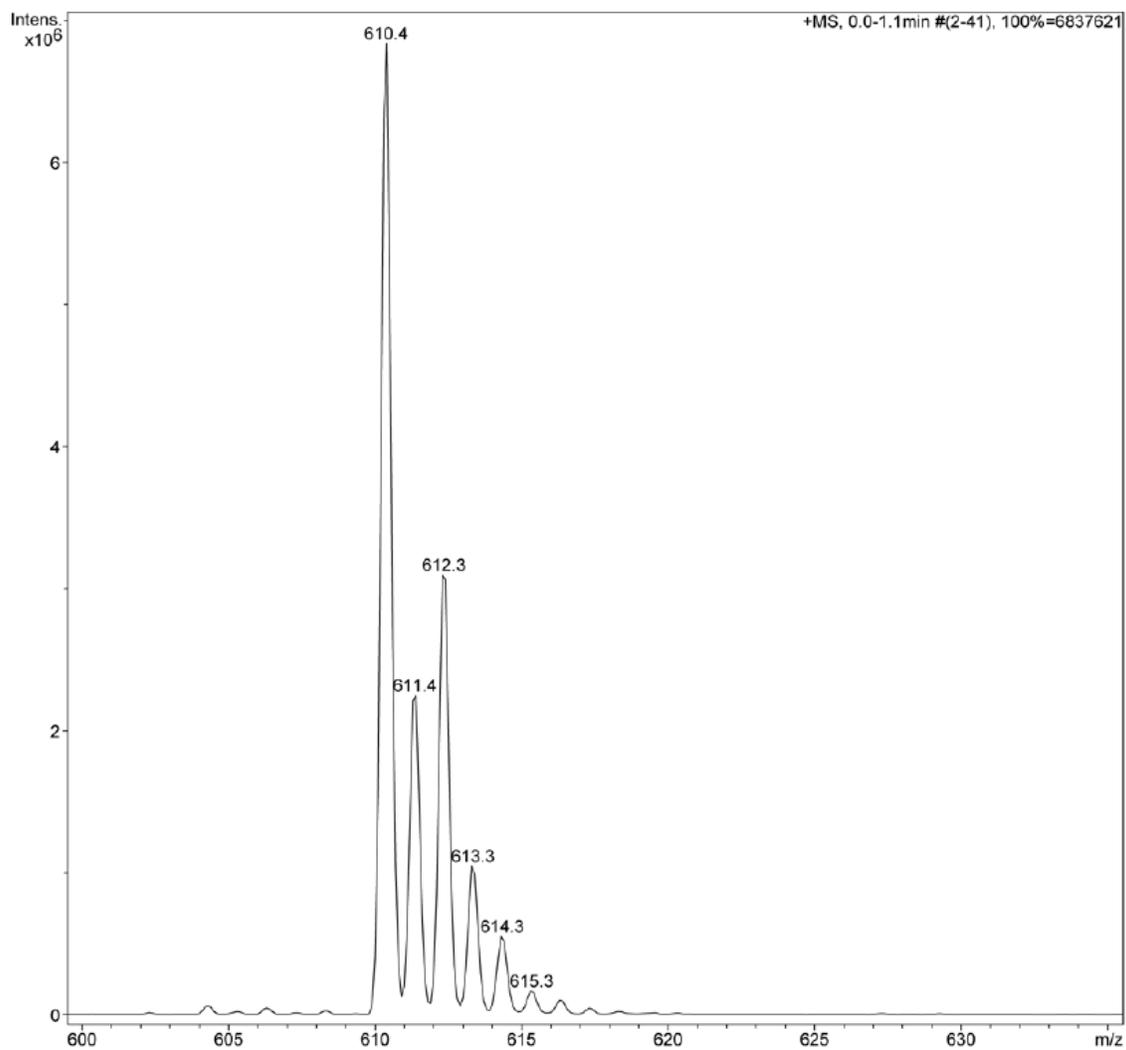
Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto AG5.



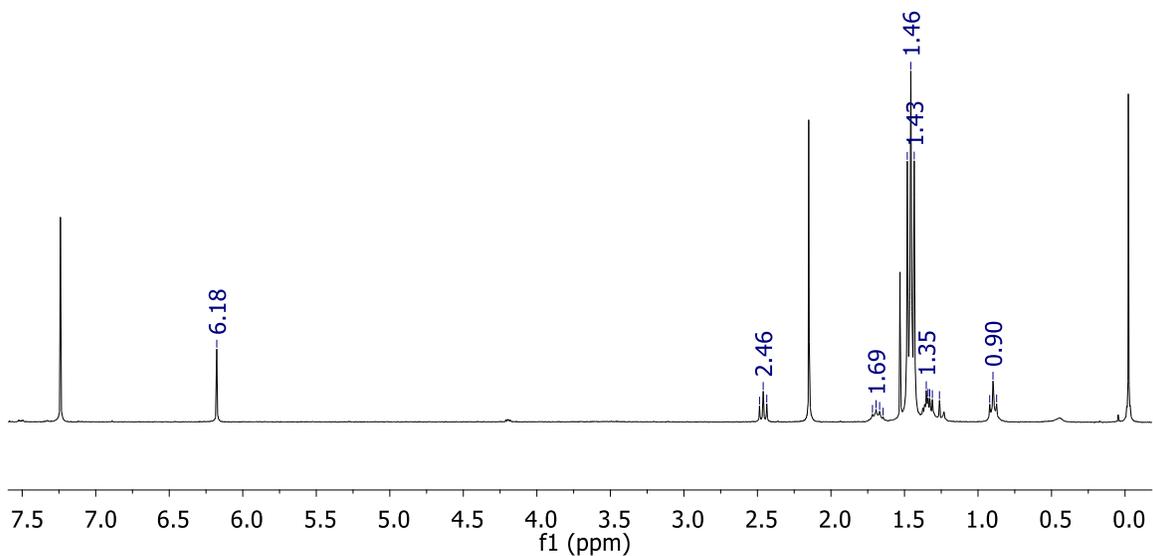
Espectro RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) del compuesto AG5.



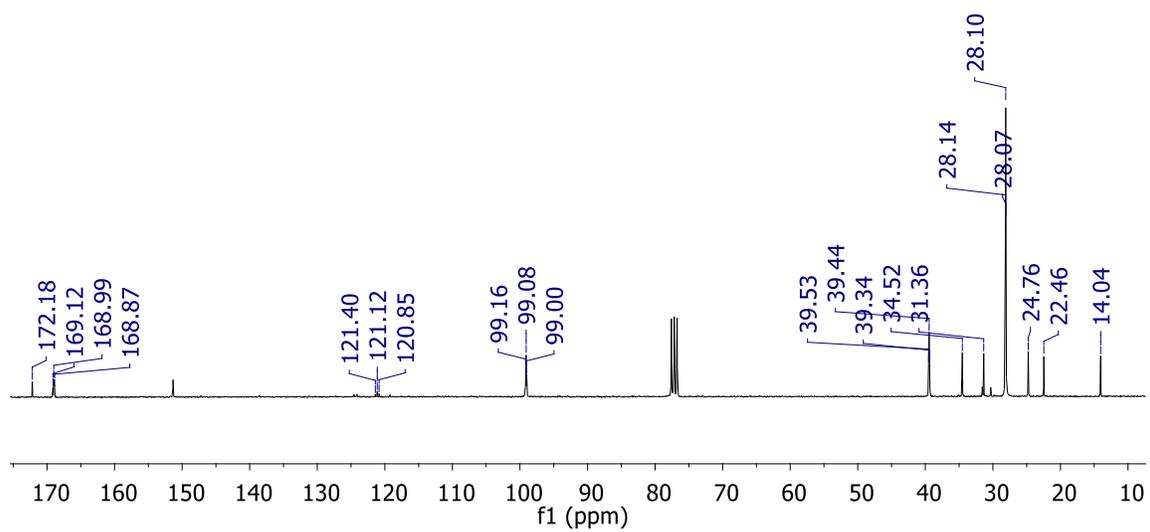
Espectro IR del compuesto **AG6**.



Espectro de masas (ESI+) del compuesto **AG6**.

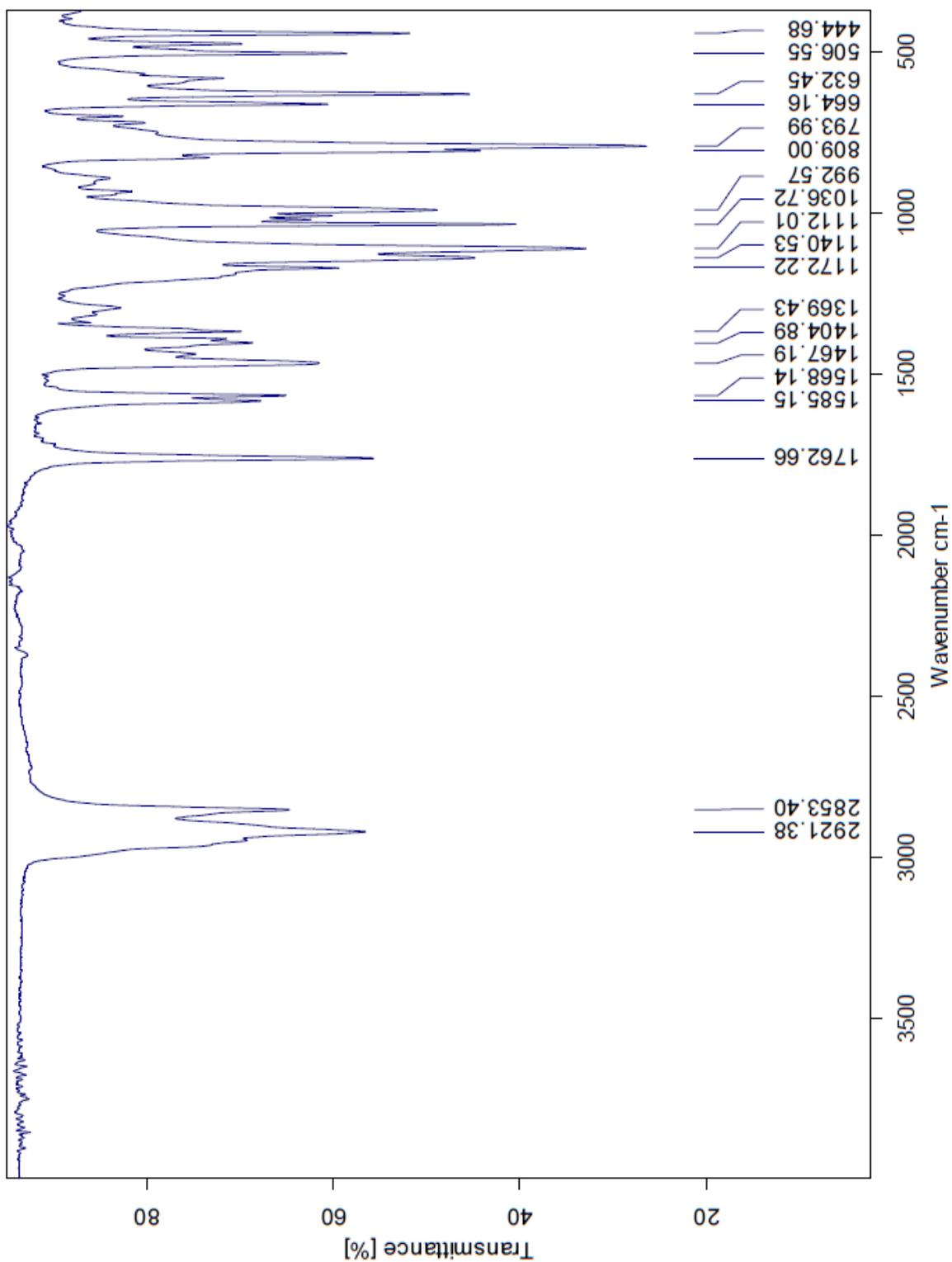


Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto **AG6**.

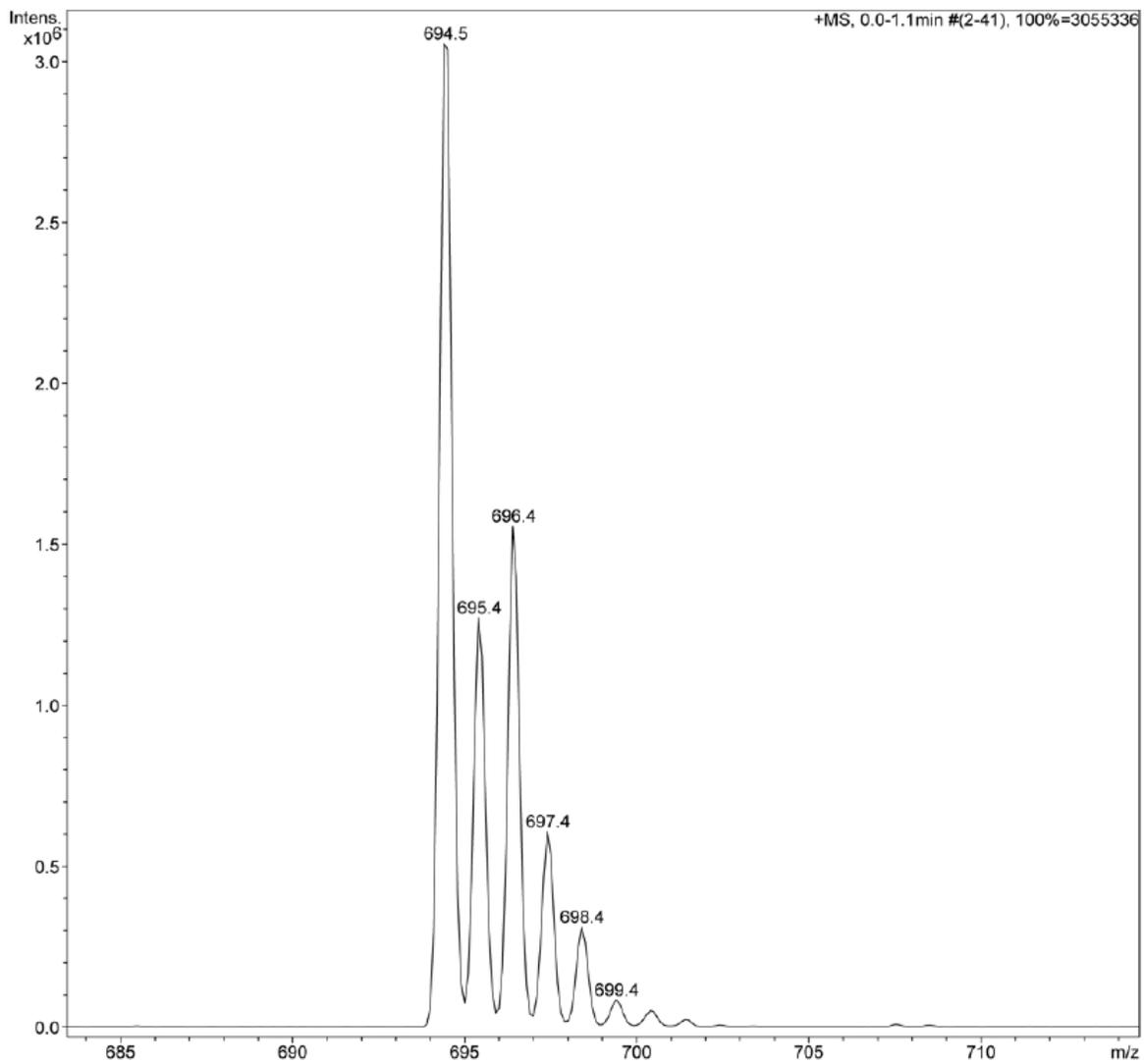


Espectro de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) del compuesto **AG6**.

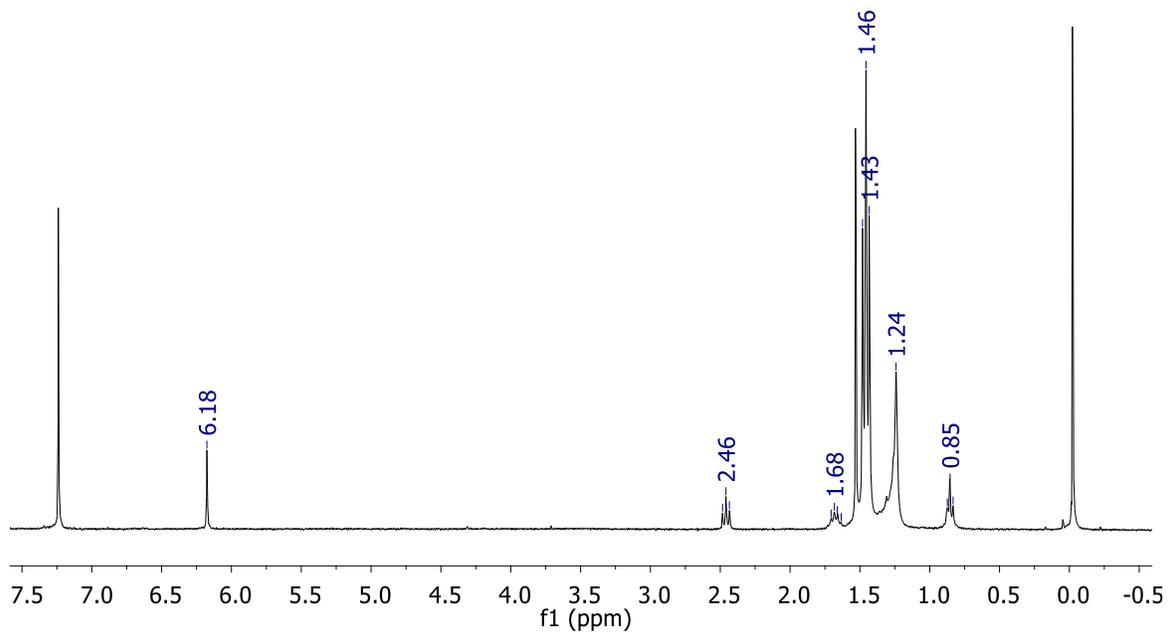
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-(C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (AG12)



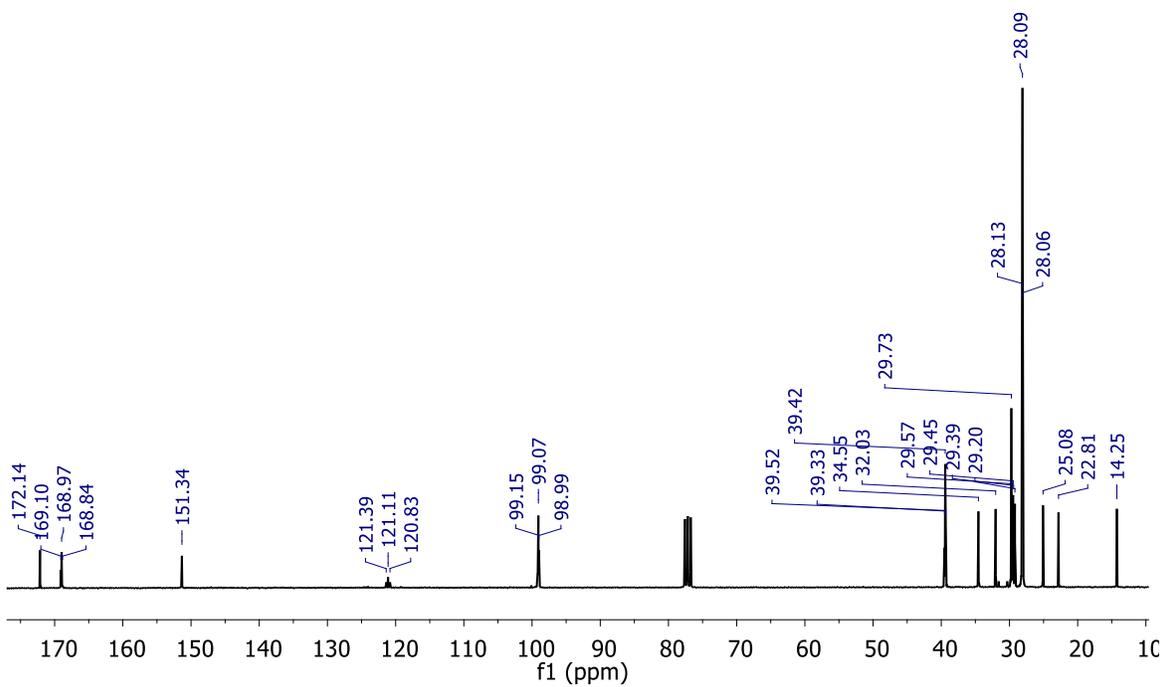
Espectro IR del compuesto AG12.



Espectro de masas (ESI+) del compuesto **AG12**.

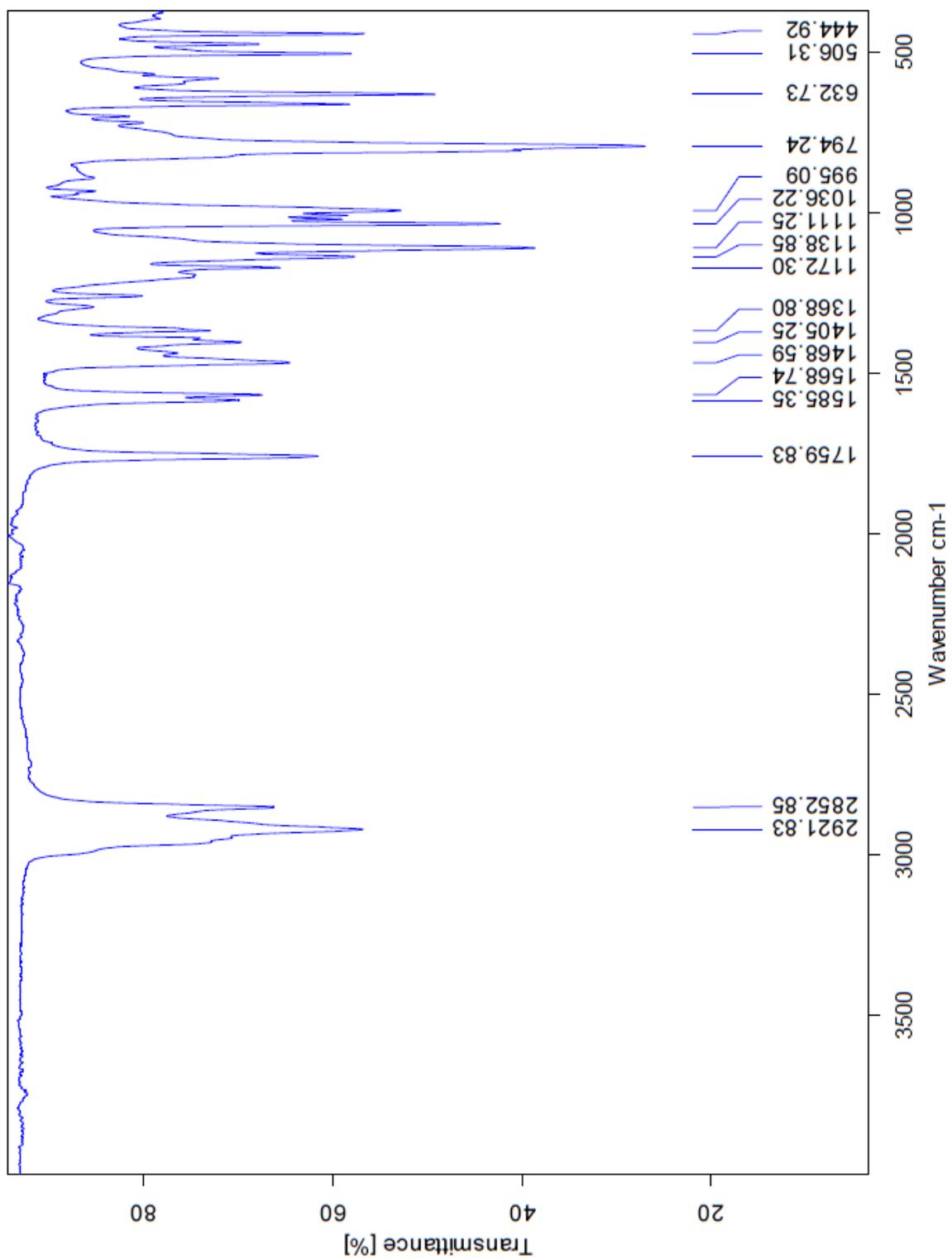


Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto **AG12**.

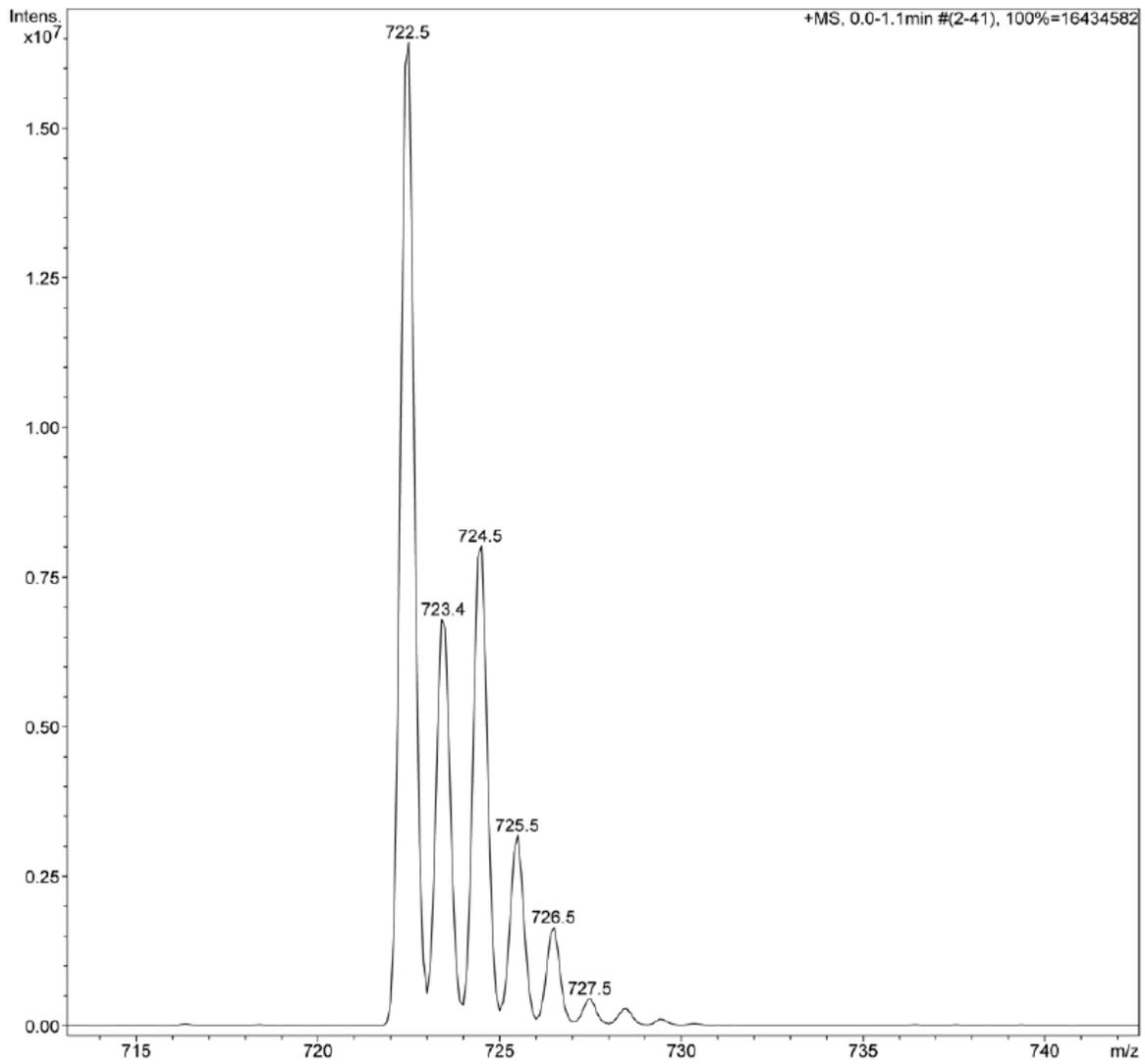


Espectro RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) del compuesto **AG12**.

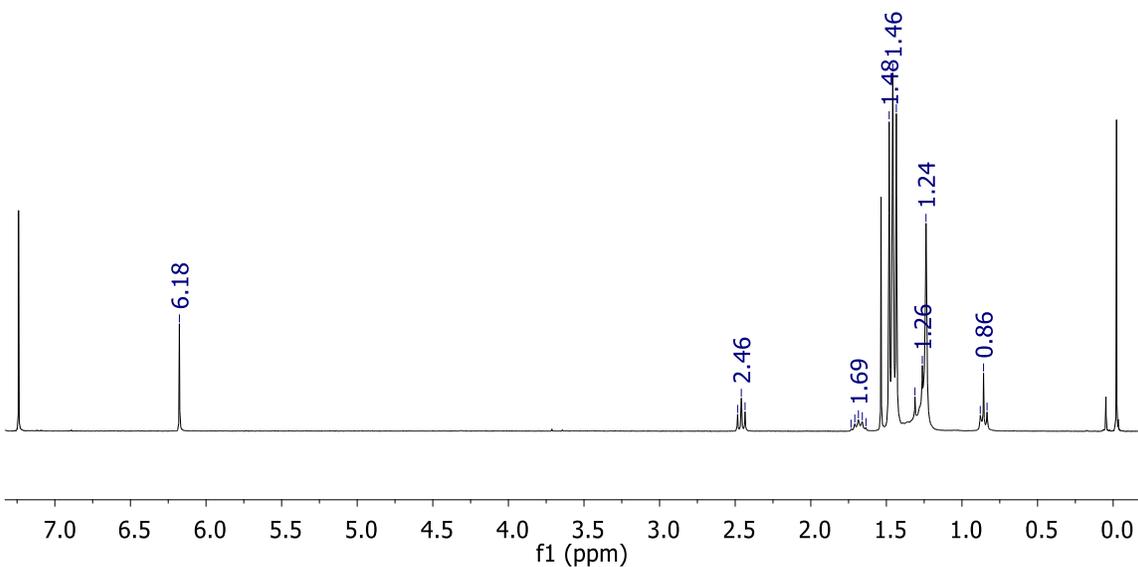
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-(C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (AG14)



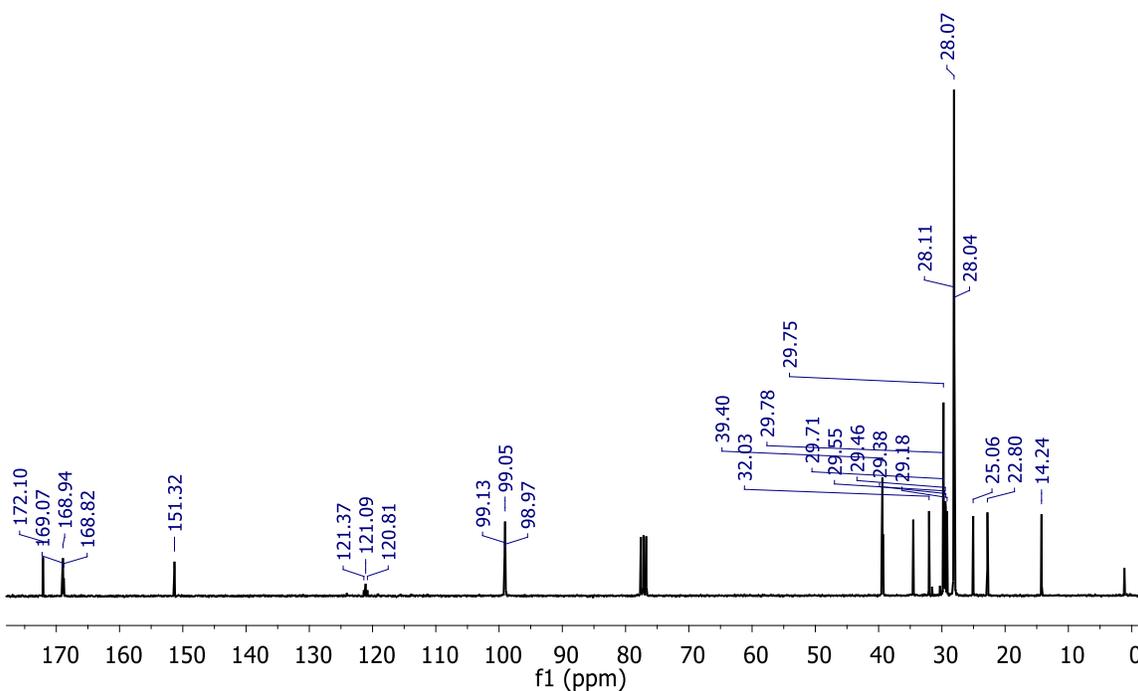
Espectro IR del compuesto AG14.



Espectro de masas (ESI+) del complejo **AG14**.

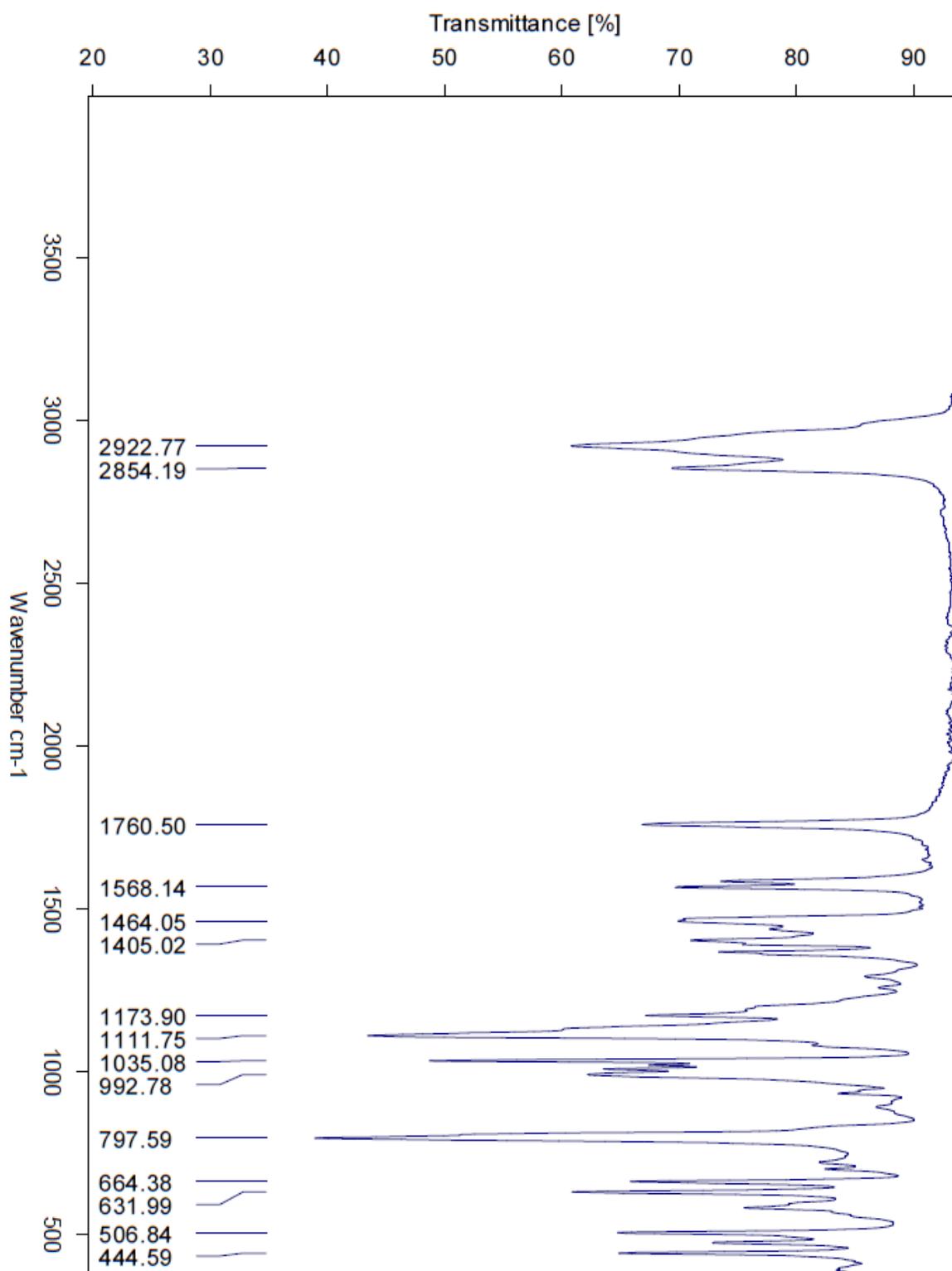


Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto **AG14**.

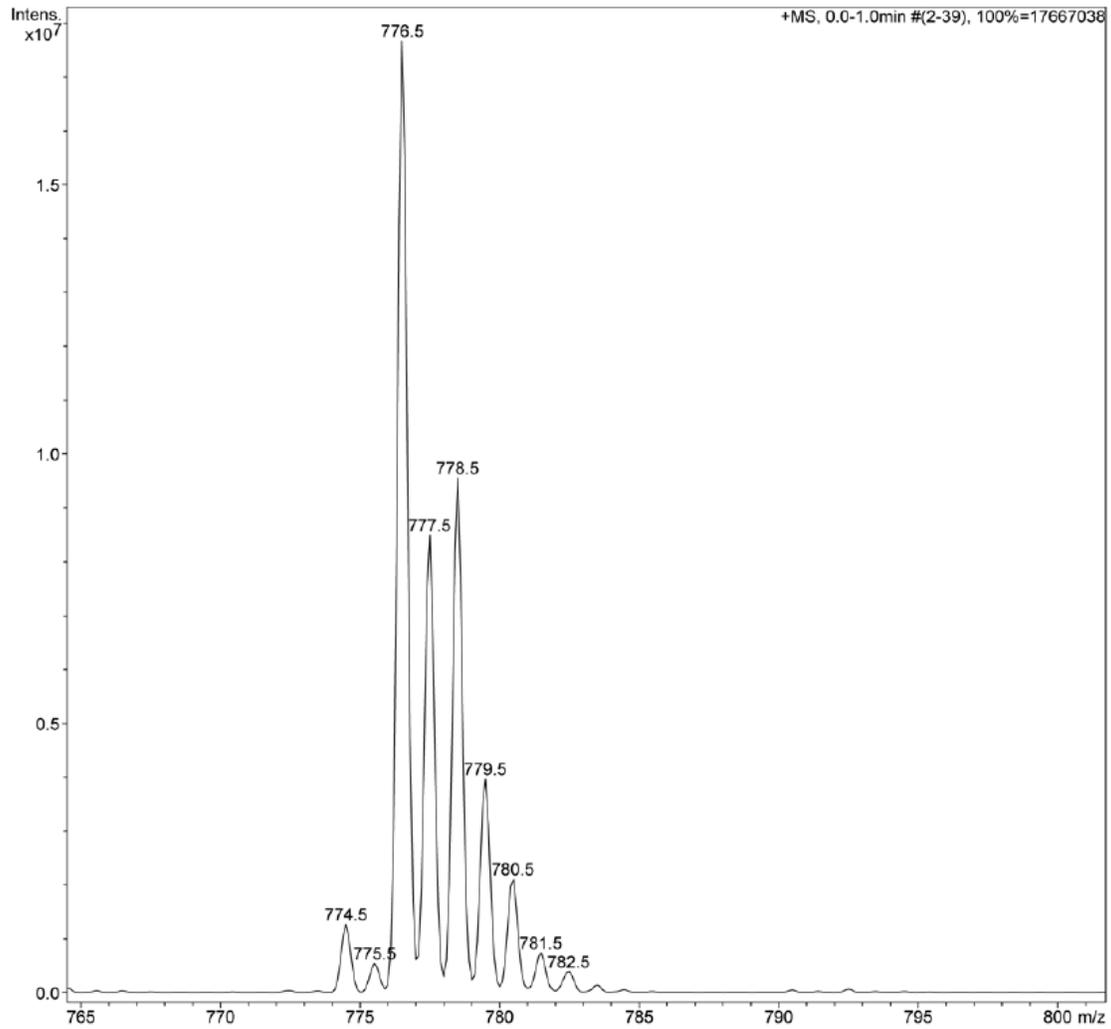


Espectro RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) del complejo **AG14**.

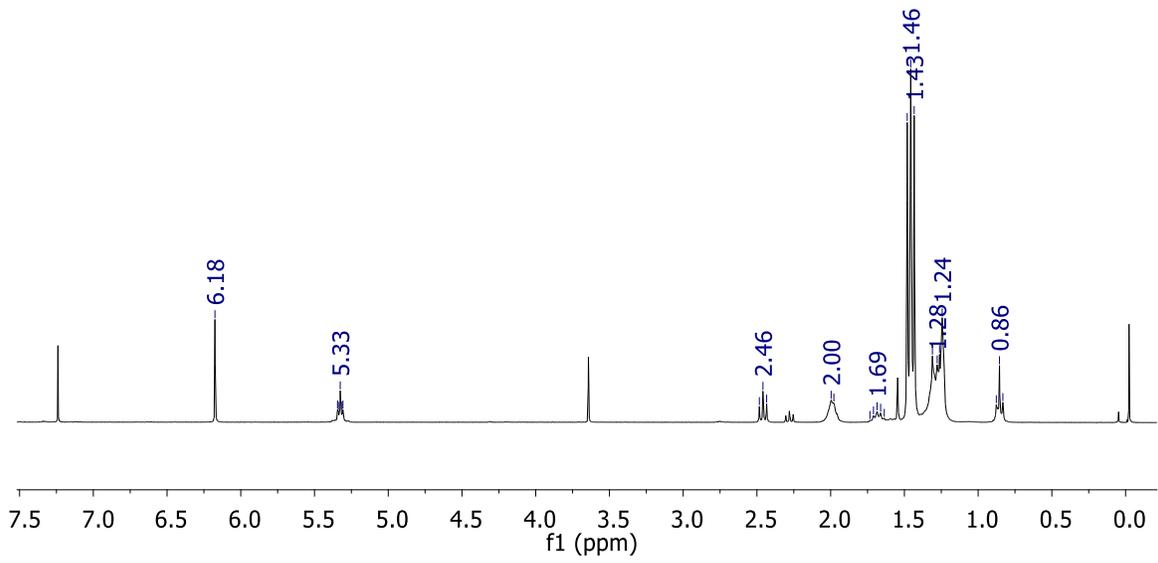
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-4-(C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (AG18)



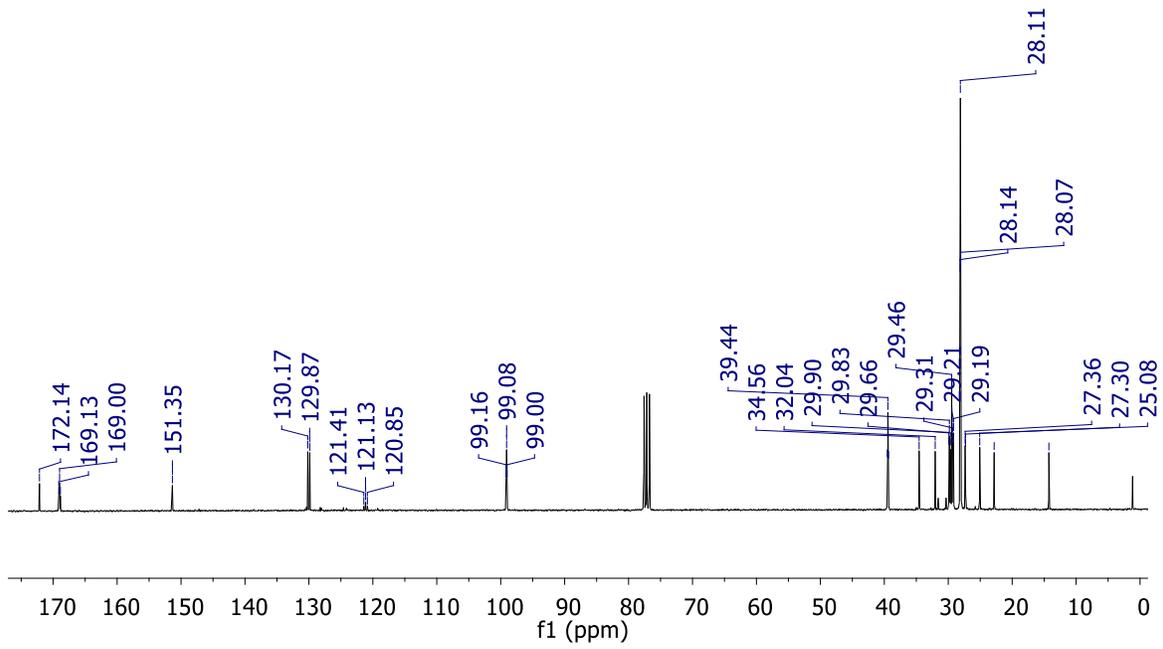
Espectro IR del compuesto AG18.



Espectro de masas (ESI+) del complejo **AG18**.



Espectro RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del complejo AG18.



Espectro RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) del complejo AG18.

**Espectro RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz) de los complejos  $1^{\text{OH}}$ -AG18**

