



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis de nuevos ligantes ferrocenil-calcógeno [Se y Te] y sus complejos de níquel y paladio en reacciones de acoplamiento C-C

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Claudia Patricia Villamizar Caballero

Dr. Pankaj Sharma
Instituto de Química UNAM

Ciudad de México, junio de 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis de nuevos ligantes ferrocenil-calcógeno [Se y Te] y sus complejos de níquel y paladio en reacciones de acoplamiento C-C

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Claudia Patricia Villamizar Caballero

Dr. Pankaj Sharma
Instituto de Química UNAM

Ciudad de México, junio de 2023.



El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Inorgánica II del departamento de inorgánica, Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Doctor Pankaj Sharma, con el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (RN209020) del Consejo Nacional de Ciencia y beca nacionales de CONACYT (Número de becario 846944).

JURADO ASIGNADO

Presidenta. Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal Dr. Juventino J. García Alejandre

Vocal Dra. Verónica García Montalvo

Vocal Dr. Murali Venkata Basavanag

Secretario Dr. Fernando Ortega Jiménez



Asesor: Dr. Pankaj Sharma

Alumno: M. en C. Claudia Patricia Villamizar Caballero



A mi querida Madre, gracias por tu incansable dedicación, por ser mi guía y mi ejemplo de fortaleza. Tu sacrificio y valentía han sido una motivación constante para superar los desafíos y alcanzar mis metas académicas. A mis hermanos quienes han sido mi apoyo y fuente de inspiración a lo largo de este arduo camino. Su presencia constante, amor incondicional y palabras de aliento han sido fundamentales en cada paso que he dado.

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante el periodo 1 febrero de 2019 hasta el 31 de enero de 2023, con número de becario 846944.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, una de las universidades más grande de Latinoamérica por su excelencia educativa. Gracias por la oportunidad ser parte de esta gran casa.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas: Por ofrecer uno de los mejores programas de formación Maestría y Doctorado en ciencias Químicas y medios para el desarrollo profesional.

A la Dra Elizabeth Gómez y el Dr Juventino García, miembros de mi comité tutor, por su apoyo, enseñanza y observaciones durante el desarrollo esta investigación.

Al Dr. Pankaj Sharma por la gran oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por su apoyo, amistad y confianza.

A la Dra Lorreine Crist, (Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement, Universidad de Lyon, C'Durable) por la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, por su apoyo, calidez y su amable supervisión durante mi estancia en su laboratorio.

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado-UNAM, por la beca otorgada para realizar una estancia a través del programa actividades académicas nacionales o internacionales de larga duración, para realizar estancia académica en el IRCELYON.

Al Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement (IRCELYON), Universidad de Lyon 1 y al Centro Nacional de Investigación científica (CNRS, Centre National de la Recherche Scientifique), Francia y al grupo de Investigación C'Durable, por su apoyo económico y oportunidad de realizar una estancia académica.

A los miembros del jurado por sus aportes, correcciones para mejorar y enriquecer el contenido de esta tesis.

A los técnicos del Instituto de Química, En especial a Q. Ma. De los Ángeles Peña González, por su ayuda en la toma de datos de RMN-¹H, a Dra. María del Carmen García y Dr. Javier Pérez.

Al Dr. Rubén A. Toscano y el M. en C. Simón Hernández, por su apoyo y toma de datos de rayos X de monocristal.

Al Instituto de Química UNAM por brindar los espacios idóneos para mi desarrollo dentro del programa de Maestría en Ciencias Químicas.

A mis Amigos en especial a, Lina M. Bolívar, Bertin Anzaldo, Lydia Ledesma, Miroslava Arronte, Manuel Roque, Alan García, Hugo Días, Rodary González, Eladio Prieto, Olga Vaquera, Isabel Murillo y a mis compañeros del laboratorio de Inorgánica 2, por todo su apoyo y amistad.

Tabla de contenido

ABREVIATURAS	IV
RESUMEN.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
CAPÍTULO I. Antecedentes	2
1.1 FERROCENO	3
1.1.1 Propiedades estructurales	3
1.1.2 Reactividad.....	4
1.1.3 Quiralidad en el ferroceno.....	4
1.2 CALCÓGENOS	7
1.2.1 Generalidades	7
1.2.2 Reactividad.....	9
1.2.3 Enlace organocalcogenuro (Se y Te).....	12
1.3 CATÁLISIS.....	14
1.3.1 Relevancia catalítica de ligantes organocalcogenuros (Se y Te).	15
1.3.2 Ligantes organocalcogenuros (Se y Te)	16
1.3.3 Complejos de níquel (II).....	20
1.3.4 Acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura	21
1.3.5 Ciclación carboxilativa de propargilaminas con CO ₂	23
1.4 HIPÓTESIS	27
1.5 OBJETIVOS	27
1.5.1 Objetivo general.....	27
1.5.2 Objetivos específicos.....	27
1.6 REFERENCIAS.....	28
CAPÍTULO II. Síntesis y caracterización de complejos de paladio(II) a partir de ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te) que contienen otros heteroátomos (N y/o O).	34
2.1 INTRODUCCIÓN	35
2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
2.2.1 Síntesis de ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te).....	36
2.2.2 Síntesis de complejos de Pd(II) con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te).....	37
2.2.3 RMN, IR y espectrometría de masas	38
2.2.4 Estudio RMN- ¹ H a temperaturas variable	42
2.2.5 Análisis de cristales de rayos X	46

2.2.6	<i>Estudio mediante voltamperometría cíclica</i>	62
2.2.7	<i>Análisis mediante espectroscopía UV-vis.</i>	64
2.2.8	<i>Análisis térmico por TGA y DSC.</i>	67
2.3	CONCLUSIONES	68
2.4	PARTE EXPERIMENTAL	69
2.4.1	<i>Síntesis general de Bis[2-(N,N-dimetilaminometil)ferrocenil] calcogenuro (Se y/o Te)</i>	69
2.4.2	<i>Síntesis general de calcogenoéteres</i>	69
2.4.3	<i>Síntesis general de complejos</i>	72
2.5	REFERENCIAS	75
CAPÍTULO III. Aplicación catalítica de los complejos de paladio (II) que contienen ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te)		77
3.1	INTRODUCCIÓN	78
3.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	79
3.3.1	<i>Evaluación catalítica de los complejos 12-15 en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura.</i>	79
3.3.2	<i>Evaluación catalítica de los complejos 12-15 en la reacción de inserción de CO₂ en la síntesis de 2-oxazolidinonas</i>	88
3.4	CONCLUSIONES	96
3.5	PERSPECTIVAS	96
3.6	PARTE EXPERIMENTAL	97
3.6.1	<i>Metodología general para la evaluación catalítica de los complejos 12-15 en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura</i>	97
3.6.2	<i>Prueba de gota de Hg</i>	97
3.6.3	<i>Aislamiento de nanopartículas formadas a partir del complejo 1-3 en el acoplamiento Suzuki-Miyaura C-C</i>	98
3.6.4	<i>Evaluación catalítica los complejos 12-15 en la reacción de ciclación carboxilativa con CO₂</i>	98
3.6.5	<i>Síntesis general de propargilaminas</i>	98
3.6.6	<i>Síntesis general B</i>	99
3.7	REFERENCIAS	100
CAPÍTULO IV. Síntesis de nuevos ligantes ferrocenil calcogenuros enantiopuros y sus complejos de paladio		102
4.1	INTRODUCCIÓN	103
4.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
4.2.1	<i>Síntesis de ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te) quirales (7-10)</i>	103

4.2.2 Síntesis de complejos de Pd(II) con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se).....	105
4.2.3 RMN, IR, espectrometría de masas y DC.	105
4.3 CONCLUSIONES	108
4.4 PARTE EXPERIMENTAL.....	109
4.4.3 Síntesis de Bis[2-(N,N-dimetilaminometil)ferrocenil] diselenuro (4aa y 4ab) ..	109
4.4.4 Síntesis de Bis[2-(N,N-dimetilaminometil)ferrocenil] diselenuro (4ba, 4bb)	109
4.4.5 Síntesis general de calcogenoéteres	109
4.4.6 Síntesis general de complejos	112
4.5 REFERENCIAS.....	114
CAPÍTULO V. Complejos de níquel con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te): perspectivas.....	115
5.1 INTRODUCCIÓN	116
5.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NI CON LIGANTES FERROCENIL-CALCOGENUROS (SE Y TE).....	116
5.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE NÍQUEL 12-15.....	117
5.3.1 Síntesis de $C_{16}H_{23}SeNOFeNiCl_2$ (12)	117
5.3.2 Síntesis $C_{16}H_{23}TeNOFeNiCl_2$ (13)	117
5.3.3 Síntesis de $C_{19}H_{27}FeNOSeNiCl_2$ (14).....	118
5.3.4 Síntesis de $C_{19}H_{27}FeNOTeNiCl_2$ (15).....	118
5.4 PERSPECTIVAS	118
5.5 REFERENCIAS.....	119
VI. MATERIALES Y EQUIPOS.....	120
VII. PUBLICACIÓN Y CONFERENCIAS	123
VIII. ANEXOS	124

Abreviaturas

TMEDA: *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina

Ph: Fenil

Fc: Ferroceno

Me: Metil

***t*-BuLi:** Terbutilitio

Cp: Ciclopendienilo

°C: Grados Celsius

Å: Angström

SBI: Enlace intramolecular secundario (Secondary Bond Intramolecular)

ChB: Enlace calcógeno (Chalcogen Bonding)

LB: Base de Lewis (Lewis base)

HB: Enlace de hidrógeno (Hydrogen Bonding)

DRX: Difracción de Rayos X

PPFA: (*R, S_p*)-*N,N*-dimetil-1-(2-difenilfosfino-ferrocenil) etilamina

DPPE: 1,2-bis(difenilfosfino)etano

DoM: Grupo de *orto*-metalación dirigida (Directed *Ortho*-Metalation)

DMG: Grupo de metalación dirigida (Directed Metalation Group)

IR-ATR: Infrarrojo reflexión total atenuada (Infrared- Attenuated Total Reflection)

FAB⁺: Espectrometría de masas con bombardeo con átomos rápidos en modo positivo (Fast-Atom Bombardment)

HRMS: Espectrometría de masas de alta resolución (High Resolution Mass Spectrometry)

TEA: Trietilamina

DART: Análisis directo en tiempo real (Direct Analysis in Real Time)

DMF: Dimetilformamida

THF: Tetrahidrofurano

ν : Vibración IR

h: Horas

mg: miligramos

g: gramos

mL: mililitro

***m/z*:** Relación masa carga

Hz: Hertz

δ : Desplazamiento químico

λ : Longitud de onda

***J*:** Constante de acoplamiento

ppm: Partes por millón

s: Simple

t: Triple

m: múltiple

EM: espectrometría de masas

br: señal ancha

TMS: trimetilsilano

RMN: Resonancia Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)

RMN-¹H: Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno

RMN-¹³C{¹H}: Resonancia Magnética Nuclear de carbono

COSY: Espectroscopia de correlación (H-H) (COrelated SpectroscopY).

HSQC: Heteronuclear Simple Quantum Coherence.

HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Coherence.

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Coherence.

NOESY: NOE SpectroscopY (Efecto nuclear Overhauser)

SEM-EDX: Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopía de rayos X de Dispersión de Energía (Scanning Electron Microscopy-energy dispersive X-ray Spectroscopy).

HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy).

RESUMEN

Los compuestos de ferroceno que tienen una funcionalidad de heteroátomo (N) son precursores adecuados para la síntesis de una amplia gama de derivados ferrocénicos 1,2-disustituidos que poseen quiralidad planar y son ligantes valiosos en varios procesos catalizados por metales de transición y síntesis asimétrica. Sin embargo, los ligantes ferrocenil calcogenoéteres de selenio y, en especial, de telurio han sido escasamente estudiados como potenciales catalizadores con paladio en comparación con ligantes fosfínicos.

En este trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron nuevos ligantes bidentados ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) 1,2 disustituidos que contienen grupos electrodonadores N y O en su estructura y sus complejos de paladio (capítulo II). Los ligantes sintetizados tienen características de ligantes híbridos, ya que poseen en su estructura átomos electrodonadores duros (N y O) y suaves (Se o Te) y se coordinaron como ligantes bidentados, a pesar de que poseen en su estructura otros átomos electrodonadores.

Adicionalmente, estos ligantes se obtuvieron como una mezcla de enantiómeros, ya que poseen quiralidad planar en el ferroceno y otros poseen quiralidad central, por lo que se obtuvieron como una mezcla de diastereoisómeros que fueron caracterizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas. Los complejos de paladio sintetizados a partir de los ligantes ferrocenil calcogenoéteres sintetizados fueron caracterizados mediante las diferentes técnicas espectroscópicas como RMN- ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{77}Se , ^{125}Te , UV-vis, voltamperometría cíclica, espectrometría de masas y análisis elemental, además su estructura fue elucidada a través de DRX de monocristal.

Los complejos de paladio(II) fueron evaluados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura y la síntesis de 2-oxaxolidinonas a partir de propargilaminas sustituidas, a través de una reacción de ciclación carboxilativa usando CO_2 . Se encontró que los complejos de paladio que contienen Se en su estructura son más eficientes en estos procesos catalíticos en comparación a sus análogos de Te. Durante el proceso de catálisis de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura, se aislaron y caracterizaron nanopartículas Pd_7Se_2 , Pd_4Se para los complejos que contienen Se y Pd_3Te , Pd_4Te , Pd_8Te_3 y $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ para los complejos que contienen Te, obtenidas *in situ* durante el proceso catalítico. Esta parte del trabajo se describe en el capítulo (III).

En el capítulo (IV), se describe la síntesis diastereoselectiva y caracterización de ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) 1, 2-disustituidos que contienen otros átomos electrodonadores O y N en su estructura y sus complejos de Pd. Estos ligantes se obtuvieron a través de la orto-metalación dirigida (DoM) diastereoselectiva de la amina de Ugi enantiopura, seguida de la inserción de Se o Te y una reacción de sustitución nucleofílica con

1-bromopropanol. Por último, en el capítulo (IV) se describe la síntesis de complejos de Ni a partir de ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) y algunos resultados de su caracterización.

ABSTRACT

Ferrocene compounds with heteroatom functionality (N) are suitable starting materials for synthesizing 1,2-disubstituted ferrocenyl derivatives that possess planar chirality. These derivatives are valuable ligands in transition metal-catalyzed processes and asymmetric synthesis, as they can modulate the stereoelectronic properties of this fundamental unit. However, compared to phosphine ligands, ferrocenyl chalcogenoether ligands of selenium and tellurium have been poorly studied as potential catalysts with palladium.

In the present research work (chapter (II)), 1,2-disubstituted ferrocenyl chalcogen ethers (Se and Te) ligands which contain N and O electron donor groups in their structure, their palladium complexes were synthesized and characterized. The synthesized ligands are hybrid ligands with hard donors (N and O) and soft donor atoms (Se or Te). It coordinated as bidentate ligands in the palladium complexes, although they contain other coordinating groups.

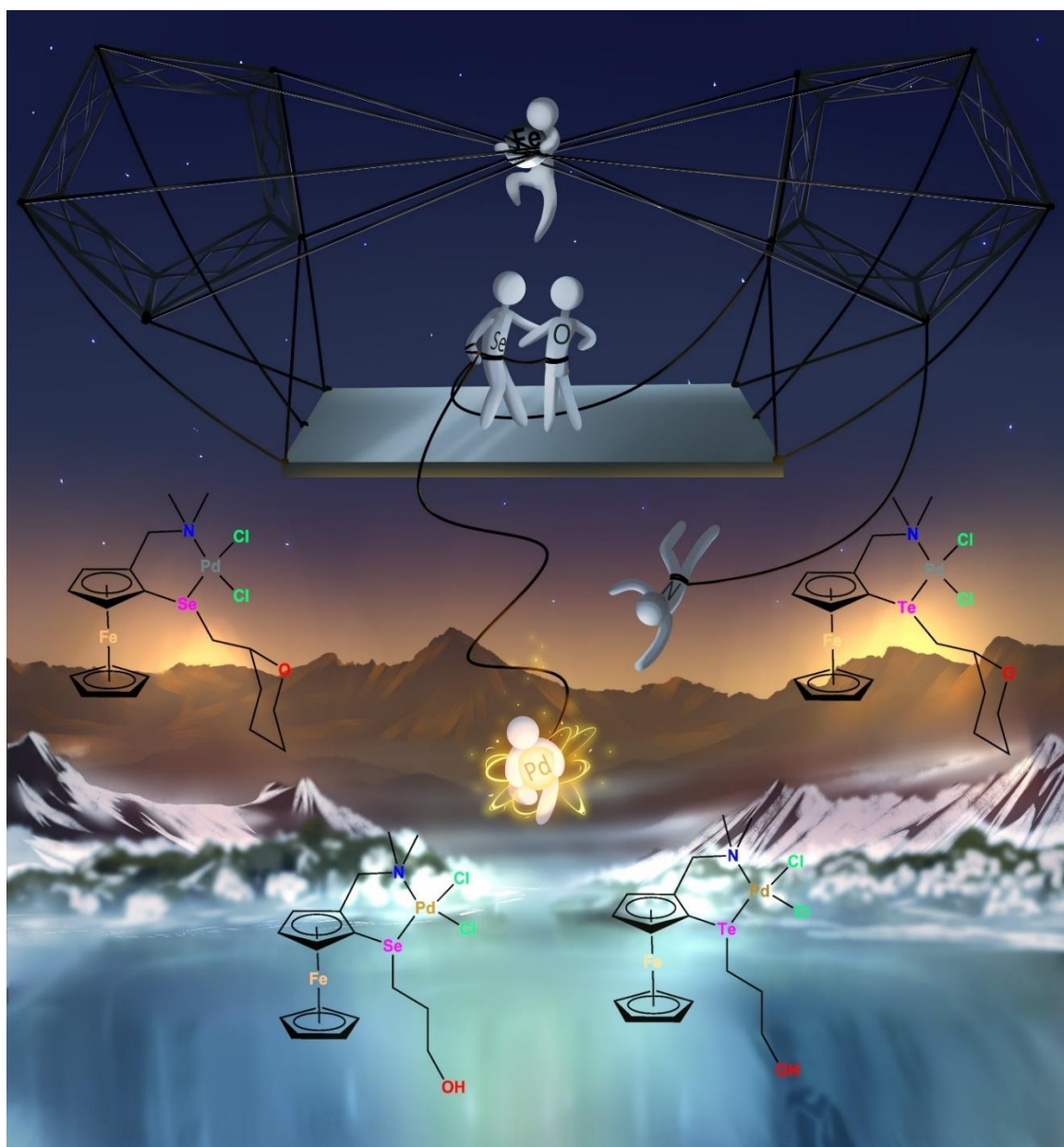
These ligands are chiral as the molecules have planar chirality in the ferrocene and were obtained as a mixture of enantiomers. The ligands mentioned in chapter IV were obtained as a mixture of diastereoisomers as these ligands have two chiral centers (planar and central chirality). The synthesized palladium complexes were characterized by different spectroscopic techniques such as ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{77}Se , ^{125}Te NMR, UV-vis, cyclic voltammetry, mass spectrometry, and elemental analyses, and their molecular structures were determined by single crystal X-ray diffraction.

The catalytic activity of these palladium(II) complexes was evaluated in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and in carboxylative cyclization reaction for the synthesis of 2-oxazolidinones from substituted propargylamines using carbon dioxide. It was observed that the palladium complexes containing Se ligands are more efficient in both the catalytic processes in comparison to their Te analogs. In the Suzuki-Miyaura cross-coupling catalytic process, we isolated and characterized Pd_7Se_2 , Pd_4Se and Pd_3Te , Pd_4Te , Pd_8Te_3 and $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ particles when using these selenated and tellurated palladium complexes, respectively (chapter III)

In chapter (IV), we describe the diastereoselective synthesis and characterization of 1, 2-disubstituted ferrocenyl chalcogen ethers (Se and Te) ligands containing other O and N electron donor atoms in their structure and their Pd complexes. These ligands were obtained through ortho lithiation diastereoselective of the enantiopure Ugi amine, followed by Se or Te insertion and a nucleophilic substitution reaction with 1-bromopropanol. Finally, in chapter (IV) we discuss the synthesis of Ni complexes from ferrocenyl chalcogenoether ligands (Se and Te) and present some results of their characterization.

Capítulo I

Antecedentes



1.1 Ferroceno

El ferroceno, o di(η^5 -ciclopentadienil) hierro(II), fue sintetizado por separado por Kealy y Pauson en 1951¹ y Miller y colaboradores.² Este descubrimiento impactó en la química organometálica enormemente. Wilkinson and Woodward, basados en la inusual estabilidad, naturaleza diamagnética, el estiramiento del enlace C-H en la región del infrarrojo y carácter apolar del ferroceno, propusieron una estructura tipo sándwich que comprende un catión ferroso(II) coordinado a dos anillos ciclopentadienilo (Cp) donde los orbitales *d* del Fe están coordinados con los orbitales *p* del ligante Cp para formar la estructura tipo sándwich característica³ que fue confirmada mediante análisis cristalográfico de rayos X.⁴ Wilkinson y Fisher sintetizaron este tipo de compuestos usando otros metales de transición los cuales fueron llamados en su conjunto como “*metallocenos*”.^{5,6}

1.1.1 Propiedades estructurales

Los anillos de ciclopentadienilo son paralelos y equidistantes al átomo de Fe, estos pueden estar orientados de manera diferente generando dos conformeros (**I**) eclipsados con simetría D_{5h} y (**II**) alternado con simetría D_{5d} . El intercambio conformacional de **I** a **II** implica un giro alrededor del eje de rotación C_5 , que cambia el ángulo de torsión γ que conecta cualquier átomo de carbono de un anillo, al correspondiente átomo de carbono del segundo anillo, a través de los dos centroides del Cp. La energía de la barrera rotacional sobre el eje del metal-ciclopentadienilo es de 3.8 kJ/mol, sin embargo, la forma más estable del ferroceno es la eclipsada con una energía de 2.78 kJ/mol, con una distancia interanular en el ferroceno de 3.32 Å, la distancia del enlace Fe-C de 2.038-2.052 Å con un ángulo de rotación (γ) entre anillos de $\gamma = 9^\circ$, la distancia de los enlaces C-C entre 1.419–1.431 Å.⁷

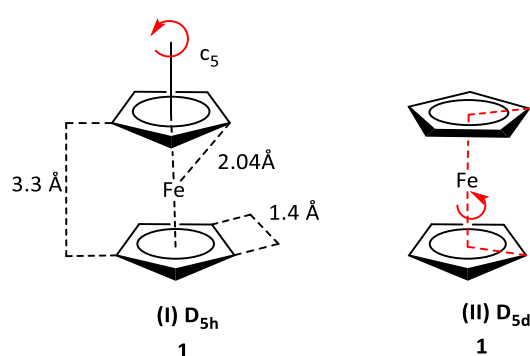


Figura 1.1. Estructuras pseudo-eclipsada y eclipsada del ferroceno⁷

1.1.2 Reactividad

Una de las características fundamentales del ferroceno es la similitud a un sistema aromático como el benceno, debido a la aromaticidad proporcionada por los anillos de Cp, así que la reactividad del ferroceno se basa y se puede predecir en términos de aromaticidad del ciclopentadienilo como lo demostró Woodward.⁸

Las monometalaciones por ejemplo, utilizando *t*-BuLi son sencillas, a pesar de que los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo no son muy ácidos se alcanzan rendimientos hasta de un 90%.^{9, 10} La reacción de metalación es un método útil para la síntesis de derivados del ferroceno; sin embargo, ha sido más estudiado para la síntesis de derivados de ferroceno 1,2-disustituido, en comparación con la síntesis de ferroceno 1,3-disustituido. Es posible introducir diferentes tipos de sustituyentes en la estructura del ferroceno a través de la reacción de metalación con reactivos organolitados, para obtener derivados ferrocenílicos con propiedades electrónicas y/o estéricas diferentes, además de que se pueden introducir los sustituyentes en diferentes posiciones de sustitución y número de sustituciones (di-, tri- o multisustituidos).¹¹

1.1.3 Quiralidad en el ferroceno

La estructura tridimensional del ferroceno genera quiralidad planar en especies 1,2- o 1,3-heterodisustituidas. El término quiralidad planar fue propuesto por Cahn, Ingold y Prelog (CIP)¹² para sistemas de ciclopropano. Este concepto fue adaptado después por Schlögl para su uso en derivados de ferroceno, aun cuando esta clase de moléculas no cumple con la definición de quiralidad planar tal como se define en las reglas de CIP.¹³ El término quiralidad planar fue modificado por las reglas de Schlögl quien describió claramente, que la quiralidad planar se genera cuando una unidad de ferroceno pierde el plano de simetría al introducir dos o más sustituyentes diferentes en un anillo de ciclopentadienilo (Cp), independientemente de la libre rotación sobre el enlace Fe-Cp.

La quiralidad planar se denota con los símbolos R_p y S_p , se diferencia de la quiralidad central usando la letra *p* cursiva como subíndice para evitar la ambigüedad. Para los ferrocenos con más de un tipo de quiralidad, el orden de prioridad de los elementos quirales es central > axial > planar como se muestra en la **Figura 1.2**.¹⁴

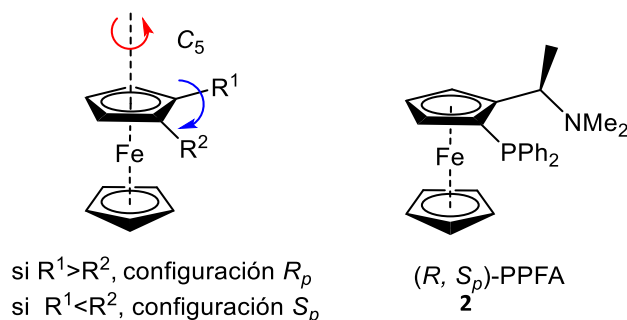


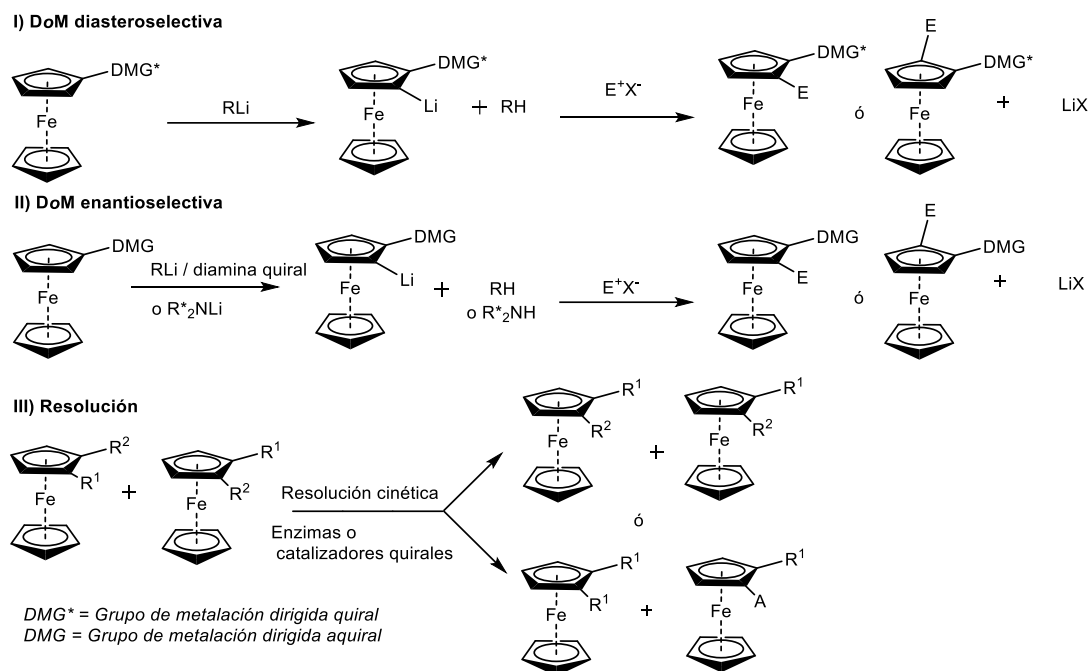
Figura 1.2. Asignación de quiralidad planar en ferroceno¹⁴

Desde el trabajo de Ugi sobre la generación de quiralidad planar diastereoselectiva, la preparación de ferrocenos quirales planares no racémicos y sus aplicaciones en la síntesis asimétrica han sido temas relevantes tanto en investigación, como en la industria. En principio, los métodos de introducción de la quiralidad planar en la estructura del ferroceno se pueden clasificar en tres tipos (**Esquema 1.1**):

I) Orto-metalación dirigida (DoM) diastereoselectiva: este método utiliza un auxiliar quiral DMG (*Directed Metalation Group* por sus siglas en inglés) que es capaz de coordinar una base de alquil-litio o dialquilamida de litio (efecto de proximidad inducida por el complejo) y al mismo tiempo es capaz de diferenciar las dos posibles posiciones *orto* proquirales en el mismo anillo de ciclopentadienilo en el momento de la desprotonación.¹⁵ Los intermediarios de ferrocenil-litio enriquecidos diastereoméricamente reaccionan con electrófilos para proporcionar ferroceno 1,2-disustituidos con quiralidad planar. Los diversos DMG quirales exhiben en los sitios de coordinación átomos con pares de electrones como N u O, con una orientación geométrica apropiada para promover el proceso de *orto*-metalación.

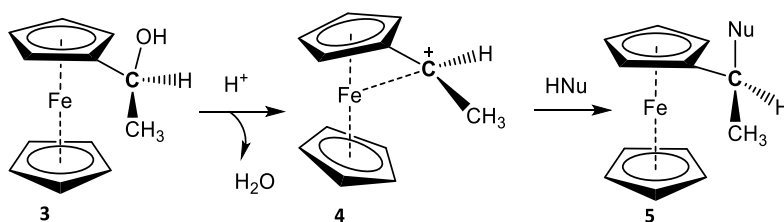
II) Orto-metalación dirigida (DoM) enantioselectiva: se usa ferroceno monosustituido que contiene un grupo de metalación dirigida (DMG) aquiral para diferenciar las posiciones *orto* proquirales en el anillo Cp durante la litiación, para producir intermediarios de ferroceno únicamente con quiralidad planar.¹⁶

III) Resolución de ferroceno racémico con quiralidad planar (quiralidad, cuando $R^1 \neq R^2$): este método se puede subdividir en resolución cinética enzimática¹⁷ y resolución cinética no enzimática,¹⁸ dependiendo de los reactivos empleados.¹⁹



Esquema 1.1 Métodos para la introducción de quiralidad planar en la estructura del ferroceno²⁰

Una de las características de la estructura del ferroceno es la habilidad para estabilizar carbocationes en posición α por la participación directa del átomo de Fe en la deslocalización de la carga para la estabilización del carbocatión. Lo cual inhibe completamente la rotación alrededor del enlace entre el anillo Cp y el centro α - catiónico, por lo tanto, la reacción de sustitución sigue un mecanismo S_N1 donde se logra la retención total de la configuración (**Esquema 1.2**). Esta característica estructural permite, la síntesis de diversos derivados quirales sin pérdida de la pureza enantiomérica teniendo en cuenta la previa introducción de un centro quiral.²¹



Esquema 1.2. Formación y estructura de etilferroceno α -carbocationes.

1.2 Calcógenos

1.2.1 Generalidades

Los calcógenos constituyen el grupo VI de la tabla periódica y exhiben diferentes propiedades químicas a lo largo del grupo. El primer elemento es el oxígeno (O), se caracteriza por su alta electronegatividad (3.44 escala de Pauling)²² y falta de orbitales *d*, el segundo elemento es el azufre (S), seguido por selenio (Se), estos últimos poseen características químicas similares, el telurio por su parte refleja un aumento en los radios atómicos 140 ppm (S) - 221 (Te) ppm y por último el polonio (Po) caracterizado por su fuerte carácter metálico. La química del selenio, telurio y polonio muestra una tendencia descendente a un mayor carácter metálico, un incremento en el efecto del par inerte y un aumento en la tendencia a un mayor número de coordinación.²³

El telurio y sus derivados difieren del selenio, en las características generales de los enlaces como energías de enlace Te-Te que es más baja (149 kJ/mol) en comparación con las de Se-Se (192 kJ/mol) o el enlace S-S (266 kJ/mol). El enlace heteronuclear E-X (E= Se, Te, S) sigue la misma tendencia. En consecuencia, los compuestos de telurio son más lábiles, sensibles al aire y a la humedad. Además, el telurio tienen una tendencia más débil a la formación de enlaces múltiple en comparación al azufre y el selenio.²⁴ En contraste, los compuestos de telurio tienen una mayor tendencia a la formación de enlaces hipervalente e interacciones secundarias esto debido al decremento de la diferencia de energía entre los orbitales $\sigma(\text{Te-X})$ y $\sigma^*(\text{Te-X})$ y las fuertes interacciones entre $n(\text{X}) \rightarrow \sigma^*(\text{Te-X})$, esto explica la fuerza de las interacciones intramoleculares en comparación a sus congéneres Se y S. El efecto electrostático mejora aún más la fuerza de las interacciones de enlaces secundarios debido a la existencia de σ -hole (agujero sigma) en el telurio.²⁵

Los recientes avances en el estudio de la química de los compuestos organocalcogenuros han proporcionado a estos compuestos un uso potencial en aplicaciones como síntesis orgánica moderna,²⁶ materiales semiconductores,^{27,28} química de ligantes^{29,30} y bioquímica.³¹ El uso de métodos sintéticos basados en selenio/telurio está bien establecido en la síntesis orgánica.

Las moléculas de organoselenio/telurio pueden incorporarse a una variedad de sustratos para la manipulación de grupos funcionales en condiciones moderadas, ya sea nucleófilos o electrófilos.³² La síntesis asimétrica usando compuestos organocalcogenuros es uno de los campos estudio más recientes en la química organometálica.³³ Las aplicaciones arriba mencionadas presentan algunos retos como la dificultad en la metodología de síntesis,

purificación y la estabilidad de algunos derivados, por lo cual se han planteado algunas alternativas como la introducción de sustituyentes voluminosos y la estabilización de estos compuestos organocalcogenuros por la introducción de grupos quelantes en la proximidad del átomo de selenio o telurio.

En vista del comportamiento anfotérico (electrófilo y nucleófilo) de los calcógenos, se generan interacciones de enlace secundarios (SBI) donde un calcógeno de baja valencia (E) interactúa con heteroátomos cercanos; este tipo de interacciones ha sido definido recientemente por la IUPAC como enlace calcógeno (*chalcogen bonding ChB*), la cual es definida como la interacción entre un átomo calcógeno polarizado positivamente y una base de Lewis (LB), éste está relacionado con el enlace de hidrógeno (HB) y comparte muchas similitudes con el enlace halogenuro (XB).³⁴ El ChB se ha descrito utilizando diferentes modelos de enlace, incluidos el donador-aceptor^{25,35} y las interacciones electrostáticas agujero sigma (σ -hole).³⁶⁻

38

El modelo donador-aceptor involucra la transferencia de carga de los electrones no enlazantes (n) de un átomo donador (D) al orbital de antienlace (σ^*) del átomo aceptor (E-X) (donde E = S, Se y Te y X = Cl, Br, CN, etc.) (**Figura 1.3a**).^{25,35} Este modelo sigue el método de Rundle-Pimentel descrito por tres centros-cuatro electrones ($3c-4e$). La baja sensibilidad de esta interacción hacia una variedad de disolventes aumenta la probabilidad de que en esta interacción predomina la transferencia de carga (interacción orbital n/σ^*).³⁹

El modelo de Politzer por su parte, explica adecuadamente la estructura y la reactividad de compuestos metaloides del grupo principal y describe el enlace del calcógeno como una interacción electrostática.^{40,41} Este modelo propone que los elementos pesados del grupo principal en las moléculas contienen sitios deficientes en electrones en su superficie debido a que sus nubes electrónicas son polarizables. La representación visual de la distribución anisotrópica de la densidad electrónica en los elementos del grupo principal (E) unidos a otros elementos (X) (**Figura 1.3b**), proporciona un medio fácil para comprender la reactividad del centro calcógeno hacia los nucleófilos (H_2O , RNH_2 , RSH , etc.) o hacia los electrófilos (iones metálicos y H^+).

El la **Figura 1.3b** muestra el mapa de potencial de superficie electrostática (ESP), donde las regiones rojas representan los sitios deficientes de electrones en la superficie y la región azul indica los sitios ricos en electrones. El sitio deficiente de electrones de E en la parte posterior del enlace sigma (E-X) se llama agujero sigma. Por ejemplo, el átomo de selenio en $PhSeBr$ tiene dos agujeros sigma en su superficie; uno opuesto al enlace Se-C y el otro opuesto al

enlace Se-Br (**Figura 1.3 b**). En este caso, el átomo de bromo es más electronegativo que un átomo de carbono y actúa como un polarizador más fuerte de la nube de electrones de selenio que el carbono. Como resultado, el agujero sigma Se-Br sirve como un sitio potencial de ácido de Lewis para un ataque con bases de Lewis externas y podría contribuir a la inestabilidad de tales moléculas hacia el aire y la humedad.⁴²

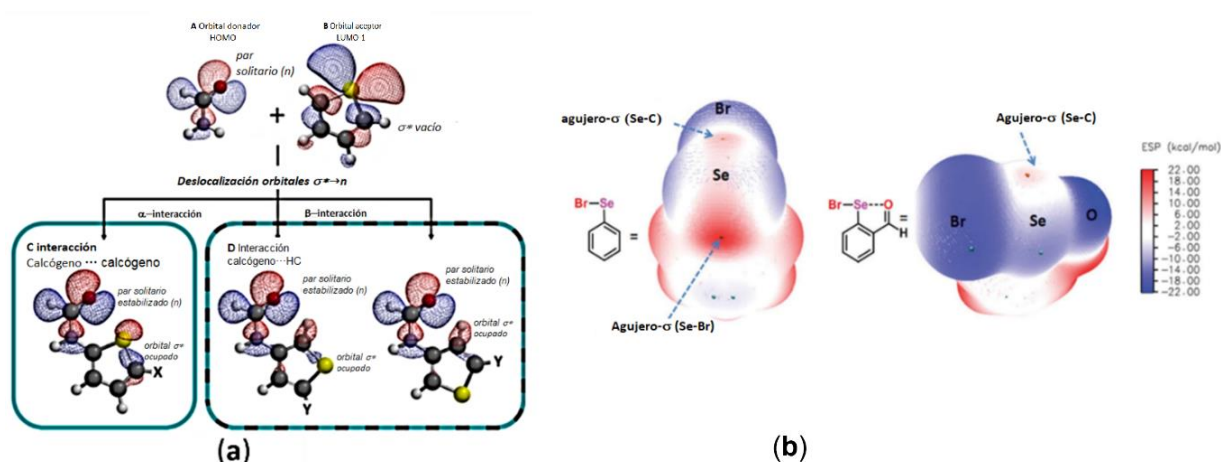


Figura 1.3. (a) Análisis de descomposición orbital que ilustra la combinación hipotética de fragmentos moleculares A + B en las tres orientaciones mostradas por interacción orbital (n/σ^*).³⁹ **(b)** El panel izquierdo muestra la estructura molecular del bromuro de fenilselenenilo mostrando dos agujeros sigma en el átomo de Se. El panel central muestra la estructura molecular del bromuro de 2-formilfenilselenenilo mostrando un agujero sigma en el átomo de Se. El panel derecho muestra la escala de colores del ESP (por ejemplo, C_6H_5SeBr ; 14.92 (azul) a 21.46 (rojo)).⁴³

De acuerdo con estas consideraciones, la fuerza de un enlace calcógeno depende de: **(I)** la basicidad de Lewis su contraparte con el que interactúa, **(II)** la naturaleza del átomo de calcógeno ($Te > Se > O > S$), **(III)** la polarización del átomo de calcógeno y **(IV)** el ángulo de interacción $R-CH \cdots LB$ (un ChB fuerte requieren ángulos cercanos a 180°).^{42,44}

1.2.2 Reactividad

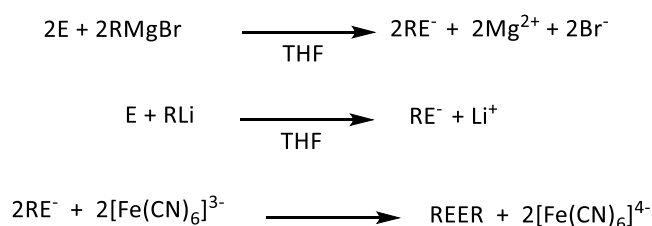
Tanto el selenio como el telurio en su forma elemental son precursores convenientes en la síntesis de varios compuestos organoselenio y organotelurio, ya que son producidos a gran escala, accesibles, económicos, fácil de transportar y manipular. El Se y Te elemental proveen una fuente de selenio y telurio con un carácter nucleofílico (iones calcogenuros y dicalcogenuros) y como reactivos electrofílicos (haluros de selenio o telurio), los cuales se pueden generar *in situ*. Además, se pueden llevar a cabo reacciones de inserción en presencia de compuestos organometálicos para generar los correspondientes selenatos o teluratos que llevan a cabo reacciones de sustitución nucleofílica en presencia de halogenuros de alquilo o arilo.

1.2.2.1 Reacciones basadas con selenio y telurio elemental con compuestos de organomagnesio y organolitio

La reacción de inserción de selenio o telurio elemental en el enlace C-M del compuesto organolitio⁴⁵ y reactivos de Grignard⁴⁶ es una de las reacciones más importantes en la química de los compuestos de organocalcogenuros, la reacción de oxidación de los intermediarios RELi o REMgX genera los respectivos diselenuros o diteluros, los cuales son precursores para la síntesis de una gran variedad de derivados.⁴⁷

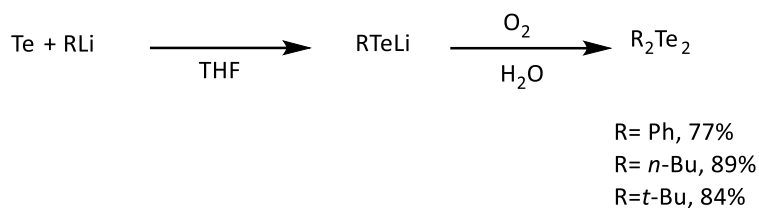
Las reacciones con el calcógeno elemental Se o Te con reactivos de Grignard⁴⁸ o con reactivos organolitados⁴⁹ se llevan a cabo generalmente en THF o dietiléter, para formar el respectivo calcogenato RE⁻ (**Esquema 1.3**) el cual después una reacción de oxidación se convierte en el correspondiente diorgano dicalcogenuro.

La reacción de inserción en el enlace C-Mg es más fácil con el selenio en comparación con el telurio, además, las reacciones con telurio se desarrollan mejor en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno, así como también influye del tamaño de partícula del polvo de telurio y el disolvente usado.⁴⁶



Esquema 1.3. Síntesis de alquilcalcogenatos con reactivos de Grignard u organolitados y oxidación para la formación de diorganodicalcogenuros.^{48,50}

Los compuestos organolitados son utilizados frecuentemente en síntesis orgánica para las reacciones de inserción de Se o Te con THF como disolvente, ya que da mejores rendimientos en comparación con éter dietílico.⁴⁵ Seebach y Beck propusieron la síntesis del difenil diteluro a través de la reacción de fenilitio con telurio elemental en THF (**Esquema 1.4**),⁴⁷ también se hizo la misma reacción⁴⁷ de inserción de telurio con *n*-BuLi y *t*-BuLi con buenos rendimientos.⁵¹



Esquema 1.4. Reacción de inserción de Te usando reactivos organolitados.⁵²

La reacción de litiación de anillos aromáticos,^{53,54} así como de metalocenos,⁵⁵ seguida de la reacción de inserción de selenio o telurio es también una ruta sintética muy versátil para obtener organocalcogenos quirales y aquirales.

Los alquil monoselenuros asimétricos pueden ser sintetizados a partir de la reacción del alquil selenato de litio con un halogenuro de alquilo.⁵⁶

La síntesis de organocalcogenuros a través de litiación aromática dirigida de arilos sustituidos,⁵⁷ heterociclos^{58,59} y metalocenos⁶⁰ que contienen grupos directores de la metalación, es uno de los pasos clave en muchas transformaciones orgánicas, ésta estrategia de síntesis se ha encontrado como una técnica versátil y útil.

La reacción es generalmente el tratamiento del sustrato con alquil litio en THF o éter dietílico anhidro a baja temperatura, generando *in situ* el correspondiente intermediario de litio, seguido de la reacción de inserción de selenio o telurio; generalmente la litiación de precursores aromáticos halogenados es mucho más rápida y selectiva que la *orto*-litiación de otros derivados; sin embargo, cuando es sustituido por un heteroátomo, la reacción de litiación es específica en las posiciones *orto* para los arilos o la posición dos para metalocenos, independientemente de si el grupo sustituyente es electro atractor o electrodonador, aunque la litiación también ocurre en otras posiciones estéricamente permitidas por el sustituyente que contiene el heteroátomo. En la **Figura 1.4** se muestran algunos ejemplos de sustratos aromáticos usados en la síntesis de organocalcogenuros.⁵³

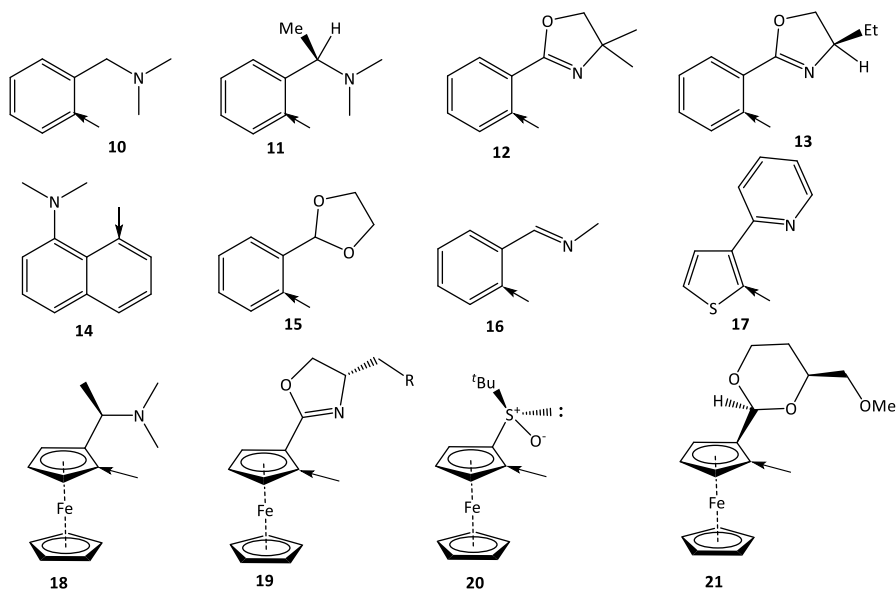
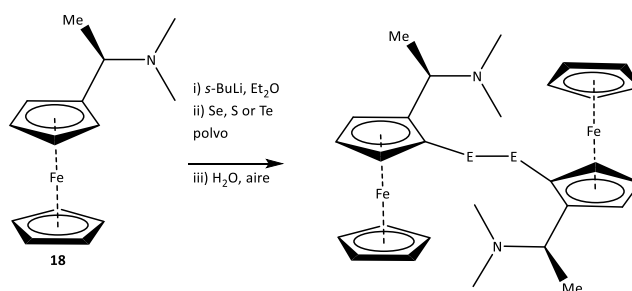


Figura 1.4. Sustratos aromáticos mayoritariamente usados en la síntesis de organocalcogenuros^{53,61,62}

Uemura sintetizó los primeros diferrocenil diselenuro y diteluro a través de la *orto*-litiación de la *N,N*-dimetilaminoetilferrocenilamina seguida de la inserción del selenio y oxidación (Esquema 1.5),^{63,64} los cuales han sido usados en reacciones de catálisis asimétrica.^{63,65}



Esquema 1.5. Síntesis de diferrocenil dicalcogenuros (Se y Te) quirales.⁶⁶

1.2.3 Enlace organocalcogeno (Se y Te)

Los estudios sobre las características de los enlaces seleno- o teluro-éteres han sido demasiado limitados. En el nivel más simple, los calcógenoéteres neutros R_2E tienen dos pares electrones solitarios en cada átomo de calcógeno, uno de los cuales puede formar un enlace- σ con un átomo aceptor de electrones; el segundo par solitario puede formar un enlace- σ con un segundo átomo aceptor, lo que da como resultado un grupo puente R_2E , los ejemplos de dicho comportamiento están bien establecidos a través de estudios de rayos X de monocristal para los tres R_2E ($E = S, Se \text{ o } Te$).⁶⁷ El segundo par solitario en el R_2E también podría comportarse como un electrodonador π a un orbital d de un metal adecuado,

particularmente a metales pobres en electrones, pero no hay evidencia de que este sea un componente significativo del enlace.

Aunque ha habido sugerencias de las existencias de enlaces débiles por retrodonación π , basados en las distancias de enlace M-E las cuales son ligeramente menores que la suma de los radios covalentes apropiados, estos efectos solo han sido de importancia estadística, y los tioéteres son considerados electrodonadores- σ débiles con poco o ningún componente π para el enlace. Sin embargo, recientemente se ha sugerido que el comportamiento de aceptor- π puede ser significativo para algunos complejos macrocíclicos de tioéter.⁶⁸

Estudios experimentales detallados realizados por Schumann y colaboradores demostraron que en el Grupo 16, tanto la inercia como la estabilidad del enlace Fe-E tienen la tendencia $\text{Te} \gg \text{Se} > \text{S} > \text{O}$.⁶⁹ Este estudio concluyó que el efecto- π en el enlace con metales de baja valencia es irrelevante y que el enlace inusualmente fuerte de los teluróéteres se debe a una mayor electrodonación como resultado de la disminución de la electronegatividad de los átomos electrodonadores a lo largo del grupo 16, además de la buena superposición de los orbitales debido al tamaño del Te y a medida que aumenta el estado de oxidación del metal, el metal se vuelve más duro y los orbitales se contraen, lo que disminuiría la fuerza de enlace con el telurio (blando).⁷⁰

Como hemos mencionado anteriormente, la habilidad de donación de electrones de la familia de los ligantes acá estudiados que toman parte de un enlace σ fuerte, depende de la electronegatividad efectiva del átomo electrodonador, así como también del tamaño (o coincidencia de la energía los orbitales y su superposición con el átomo aceptor de electrones), momento dipolar y polarizabilidad. Los factores de electronegatividad y tamaño son los más importantes y las fuerzas de enlace resultantes metal-ligante decrecen en el orden $\text{M-S} > \text{M-Se} > \text{M-Te}$.⁶⁷

Por otra parte, los complejos de azufre, selenio, y telurio tienen una geometría tetraédrica, lo cual es consistente a la presencia de un par de electrones libres y un orbital que puede ser descrito como sp^3 . La distorsión del ángulo tetraédrico ideal entre átomo metálico y el átomo calcogenuro se debe a que forman parte de un anillo, al efecto estérico del par de electrones libres o a una menor participación del orbital s en la hibridación del orbital. En cuanto a la influencia *trans* de los ligantes se puede determinar analizando la influencia de una serie de ligantes en la longitud de enlace metal-ligante mediante difracción de rayos X de monocristal.

1.3 Catálisis

El término de 'catálisis' fue introducida en la química por John Jakob Berzelius en 1836⁷¹ y fue definida en 1894 por Ostwald donde un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción química sin que sea consumido.⁷²

Los catalizadores de metales de transición juegan un papel vital en la producción de muchos químicos de importancia industrial donde la catálisis homogénea ha tenido un rápido crecimiento y se evidencia en la obtención de tres premios Nobel, catálisis quiral (2001; Noyori, Sharpless y Knowles), metátesis de olefinas (2005, Grubbs, Chauvin y Schrock), y acoplamiento cruzado (2010, Heck, Suzuki-Miyaura y Negishi).⁷³

El campo del acoplamiento cruzado con metales de transición ha tenido una amplia aplicación en síntesis orgánica, entre los metales más utilizados está el paladio y el níquel.⁷⁴ Las especies de paladio son catalizadores versátiles y útiles para transformaciones orgánicas, por la fácil oxidación de Pd(0) a Pd(II) o de Pd(II) a Pd(IV)⁷⁵ y la tolerancia de los compuestos de paladio a muchos grupos funcionales presentes en el sustrato en condiciones de reacción moderadas de un proceso catalítico, lo que hace del Pd un centro catalítico único muy utilizado en la catálisis de reacciones de acoplamiento cruzado.

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas con metales de transición involucran átomos de carbono con hibridación sp^3 , sp^2 , and sp , representan la piedra angular como una herramienta práctica en la síntesis orgánica y organometálica, por lo que se requieren herramientas flexibles para la formación y rompimiento de enlaces C-C para la construcción de estructuras moleculares más complejas, lo cual es difícil de lograr debido a la alta resistencia del enlace C-C, el reordenamiento no catalítico de fragmentos moleculares en moléculas orgánicas que poseen altas barreras de activación y fuertes condiciones de reacción.⁷⁶ Esta reacción, involucra reactivos organometálicos con electrófilos orgánicos en presencia de catalizadores metálicos del grupo 8-10, especialmente complejos de níquel y paladio, la cual es una herramienta muy útil para formar una amplia gama de acoplamientos tipo C-C, C-H, C-N, C-O, C-S, C-P o C-M.⁷⁷

Como se mencionó anteriormente, estas reacciones proceden en presencia de diferentes catalizadores, entre los cuales se ha demostrado que los catalizadores basados en paladio tienen la mayor aplicabilidad; sin embargo, las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas con Ni, y electrófilos (haluros y pseudohaluros orgánicos) con nucleófilos de carbono (compuestos organometálicos) ha tenido un gran impacto en la síntesis orgánica debido a que el Ni es más abundante y económico.^{78,79} Por otra parte, el níquel es considerado

más relevante debido a que tiene una mayor reactividad y diversidad en términos de propiedades redox (en comparación con el paladio) además ofrece un amplio margen para el descubrimiento de reacciones, debido a que puede presentar reacciones de adición oxidativa por la fácil accesibilidad a diferentes estados de oxidación.^{80,81}

Los complejos con níquel se han empleado con éxito en presencia de diferentes compuestos organometálicos en reacciones de acoplamiento tipo Kumada-Corriu (magnesio), Suzuki-Miyaura (reacciones de boro), Negishi (zinc) y Hiyama (silicio).⁸²⁻⁸⁵ La selección de ligantes ha permitido utilizar una variedad de reactivos con precursores catalíticos muy simples y económicos. La reactividad diversa y la rentabilidad han proporcionado una valiosa fuerza impulsora para el notable progreso de los catalizadores de níquel en esta área.⁸²⁻⁸⁷

1.3.1 Relevancia catalítica de ligantes organocalcogenuros (Se y Te).

La esfera de coordinación de un centro metálico está constituida por una estructura orgánica que posee átomos electrodonadores, donde la geometría alrededor del metal se ve afectada por las características estructurales y electrónicas de los ligantes.⁸⁸ La labilidad del enlace metal-ligante, las propiedades electrónicas y estéricas también son características cruciales de los complejos metálicos en la actividad catalítica, las cuales están dadas en gran medida por las propiedades del ligante.⁸⁹

Las características estéricas afectan no solo la velocidad sino también la selectividad de una transformación química durante un proceso catalítico. En muchos casos, la forma coordinativamente insaturada del complejo o un intermediario similar se estabiliza eficazmente por el volumen del complejo metálico.⁸⁸ Alternativamente, el volumen del catalizador se convierte en actor responsable de la facilidad de la eliminación reductiva y en consecuencia las reacciones de acoplamiento cruzado se aceleran.⁹⁰⁻⁹² Tales propiedades estéricas y electrónicas pueden modularse haciendo modificaciones en la estructura orgánica, características electrodonadoras de los sitios donantes coordinados y sustituyentes del ligante no coordinados. Debido a la posibilidad de modulación de las características estereoelectrónicas de los ligantes esta área de la química ha llamado la atención de investigadores.

En las reacciones de acoplamiento cruzado, tales propiedades de los ligantes influyen y regulan los pasos cruciales del ciclo catalítico (la adición oxidativa y la eliminación reductiva). Por lo tanto, las propiedades del ligante afectan variables de una reacción catalítica como la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la actividad y la estabilidad del catalizador.^{88,92} Además, influyen en propiedades como solubilidad de los complejos

metálicos en diferentes disolventes orgánicos necesarios para la catálisis homogénea, la sensibilidad al aire y la humedad de los complejos, la estabilidad y la vida útil de los mismos.

Durante las últimas dos décadas, los compuestos organocalcogénicos (S, Se y Te) han surgido como una clase de ligantes fácilmente sintetizables, con poca sensibilidad al aire/humedad y una larga vida útil en comparación con ligantes de fósforo.⁹³ También han mostrado resistencia a la oxidación en el orden Se>S>Te, debido a la ausencia de orbitales *d* vacantes para formar enlaces $\pi\text{-}\pi$ y pueden tolerar una variedad de grupos funcionales de los sustratos en diversas transformaciones químicas.^{94,95}

Generalmente, los ligantes calcogénicos son de naturaleza híbrida debido a la presencia de grupos electrodonadores duros (N/O) y suaves (S, Se y Te), en la mayoría de los casos ofrecen un modo de coordinación bidentado o polidentado al metal debido a la disponibilidad de más de un grupo coordinante en la estructura.⁹⁶⁻⁹⁸ Dicha funcionalidad puede estar presente en forma de imina ($>\text{C}=\text{N}$), amina ($>\text{CH}-\text{NH}$), anillo de triazol, carbono de carbeno N-heterocíclico, grupo hidroxilo, calcógeno o nitrógeno de piridil. En la mayoría de los ligantes, el donante de calcógeno es presente en forma de fracción sulfuro (C-S-C), selenuro (C-Se-C) o telurio (C-Te-C). Además, las moléculas que contienen calcógeno en forma de tiourea, selenourea, tiona, selenona, tioles, las tiosemicarbazonas y las selenosemicarbazonas.

1.3.2 Ligantes organocalcogénicos (Se y Te)

Los ligantes de organoselenio al igual que sus homólogos de azufre también tienen una buena capacidad de donación de electrones, debido a que el selenio es más polarizable que el azufre y el oxígeno, por lo que es capaz de formar fuertes enlaces o interacciones con el metal y su capacidad de donación tipo σ es mayor en comparación con su congénere más ligero (azufre). Este factor es muy importante en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio, donde la energía de activación para la adición oxidativa disminuye cuando la nucleofilia del centro Pd (0) aumenta con el carácter electrodonador σ de los ligantes.

Una ventaja interesante asociada con los compuestos de organoselenio y organotelurio es que pueden monitorearse mediante espectroscopía de RMN de ⁷⁷Se y ¹²⁵Te, dado que éstos son núcleos activos de RMN, y un ligero cambio en su entorno electrónico conduce a un cambio significativo en el desplazamiento químico de sus señales; además, con esta técnica espectroscópica, también se pueden obtener información sobre mecanismos de reacción para comprender la formación de intermediarios.⁹⁹

Por otra parte, el desarrollo de la química del telurio no ha sido ampliamente estudiada en comparación a sus análogos de selenio, en especial la síntesis de ligantes de organotelurio y sus complejos con metales de transición; Los ligantes organotelúricos poseen un enlace Te-C que es más débil que los enlaces Se-C y S-C. Además, el átomo de Te tiene orbitales difusos, mayor carácter nucleofílico, mayor carácter metálico, menor electronegatividad y mayor tamaño que S o Se. Por lo tanto, la reactividad y el comportamiento de estos ligantes de Te a menudo es muy diferente en comparación con sus análogos de Se o S, sin embargo, hay trabajos recientes sobre las aplicaciones de complejos metálicos que contiene ligantes de organotelurio en catálisis que indican que hay mucho margen para nuevos descubrimientos.^{100,101}

Los catalizadores que contiene selenio, no solo compiten con sus respectivos análogos de fósforo y azufre, sino que, en muchos casos, los superan.⁹⁵ Se han sintetizados una gran familia de compuestos que contiene selenio y telurio en su estructura como por ejemplo: Selenocarbonilos, ligantes tipo pinza, bases de Schiff, calcogenoéteres (excluyendo pinzas y bases de Schiff), diselenuros, diteluros, Carbenos NHC y otros, que se han utilizado como ligantes en la formación de complejos con diferentes metales de transición.^{102,103}

Los ligantes **22-39 (Figura 1.5)** son clasificados como calcogenoéteres los cuales son ligantes híbridos con diferentes denticidades que contiene átomos electrodonadores (N, O, Se, Te) y se han utilizado ampliamente en la síntesis de complejos metálicos para catalizar diversas reacciones orgánicas. Los ligantes calcogenoéteres de Se y Te se sintetizan a través de reacciones de sustitución nucleofílica de halogenuros orgánicos apropiados con los nucleófilos (PhSe⁻, PhTe⁻, MeO-4-C₆H₄-Se⁻, MeO-4-C₆H₄-Te⁻), generados in situ por la reacción de un dicalcogenuro de diarilo bajo condiciones reductivas con NaBH₄.^{46,104,105} Para la síntesis de **22, 23** utilizó bis(4-metoxifenil)diteluro y difenildiselenuro como precursores de calcógeno con 2-cloroetilfenilsulfuro como se describe en esta metodología.¹⁰⁶ Los selenoéteres **24-28** fueron obtenidos a través una reacción de metalación con n-BuLi de la Py-CH₃ y posterior reacción con el diselenuro correspondiente a baja temperatura.¹⁰⁷

Por otra parte los ligantes quirales ferrocenil selenoéteres **29-32** han sido sintetizados a través de reacciones de metalación con *t*-BuLi seguido de la inserción de Se metálico para la formación del respectivo selenato para una posterior reacción de sustitución nucleofílica con un halogenuro de alquilo o arilo apropiado.^{63,64,66 f} Los teluroéteres **33-36** se sintetizaron bajo las mismas condiciones haciendo reaccionar ArTe⁻Na⁺ con clorhidrato de 2-cloroetilamina,¹⁰⁴ donde el primer paso, es la adición de borohidruro de sodio a una disolución etanólica anhidra de Ph₂Te₂/Ar₂Te₂ para generar el nucleófilo (PhTe⁻ o MeO-C₆H₄-Te⁻). En el siguiente paso,

se agrega una disolución etanólica de clorhidrato de 2-cloroetilamina o clorhidrato de 3-(cloropropil)amina para que reaccione con el nucleófilo.¹⁰⁴

Los ligantes basados en el anillo de pirazol **37**, **38** se sintetizaron a partir del bis(4-metoxifenil)diteluro y difenilditeluro respectivamente como materiales de partida que se hacen reaccionar con el 4-bromo-1-(2-cloroetil)-1H-pirazol].¹⁰⁸ Por último la síntesis del ligante **39** el nucleófilo Na₂Te fue genligante.situ mediante la reducción con borohidruro de sodio y telurio metálico, la cual hace una sustitución nucleofílica sobre el 4-bromo-1-(2-cloroetil)1H-pirazol para generar el ligante .

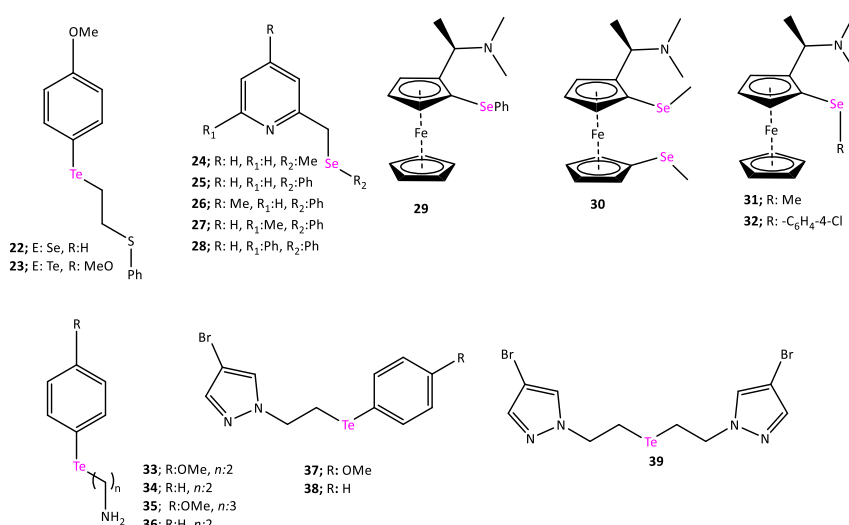


Figura 1.5. Ligantes selenoéteres^{29,95,99,107,109-111}

1.3.3 Complejos de paladio con ligantes organocalcogenuros.

Los ligantes organocalcogenuros (Se y Te) debido a su capacidad de electrodonación σ pueden formar fácilmente compuestos de coordinación con diferentes centros metálicos. Se han reportado complejos con metales como paladio, rutenio, rodio, iridio, oro, plata, cobre, níquel, zinc, bismuto y hierro.⁶⁷ Estos complejos pueden tener aplicación como catalizadores eficientes en diversas transformaciones orgánicas. Los complejos con ligantes organocalcógenos (principalmente con paladio) se han explorado principalmente en reacciones de acoplamiento cruzado Heck/ Suzuki-Miyaura, sin embargo, también se han utilizado algunos complejos de níquel.¹¹²⁻¹¹⁴ Estos complejos no están disponibles comercialmente. La síntesis de estos complejos se realiza mediante métodos sencillos donde los ligantes organocalcogenuros son tratados con precursores metálicos fácilmente sintetizables o disponibles comercialmente.^{29,95,101,103,115} En general, las estructuras de estos

complejos son verificadas mediante diferentes técnicas espectroscópicas y cristalográficas de rayos X antes de su uso en procesos catalíticos.

En la síntesis de complejos de paladio con ligantes calcogenuros se han utilizado varios precursores metálicos como Na_2PdCl_4 , K_2PdCl_4 , $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$, PdCl_2 , Li_2PdCl_4 , $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$. Los complejos de paladio exhiben una geometría cuadrada planar donde los átomos calcogenuros (S, Se y Te) tienen una alta tendencia a coordinar rápidamente con paladio gracias a sus características electrónicas, debido a su alta reactividad tiende a formar los complejos en periodos cortos de tiempo. Los complejos **40-54** (Figura 1.6) fueron sintetizados a usando Na_2PdCl_4 como precursor metálico usando como disolvente H_2O o una disolución con H_2O :acetona, H_2O :etanol o metanol debido a que el precursor de Pd(II) debido a su carácter iónico es insoluble en disolventes orgánicos comunes como cloroformo, diclorometano, THF entre otros. Los ligantes usados para la síntesis de estos complejos muestran diferentes denticidades, y características estereoelectrónicas.¹¹⁶

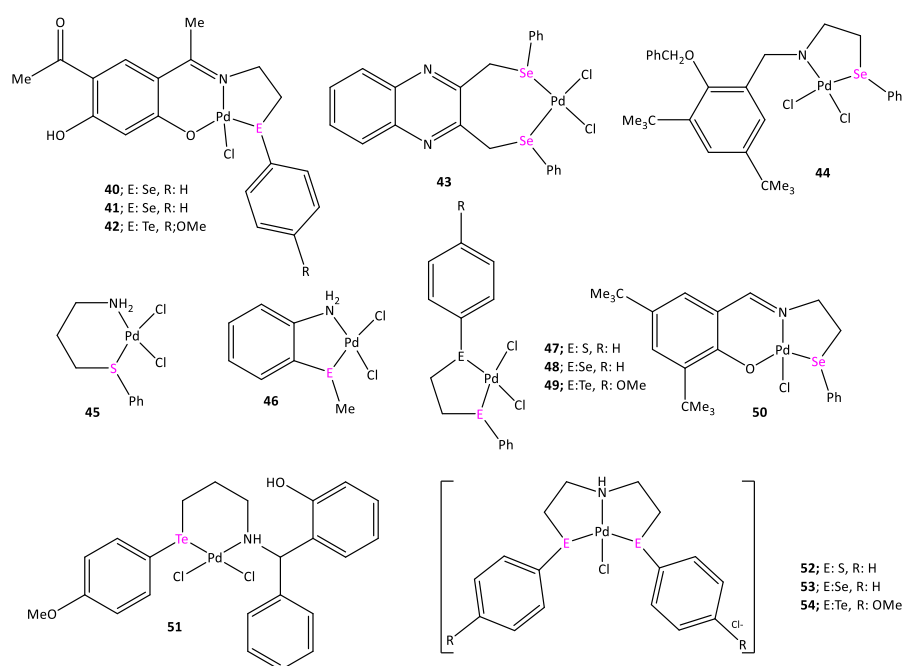


Figura 1.6. Complejos de paladio(II) con ligantes organocalcogenuros.^{105,117-120}

El $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ es soluble en diferentes disolventes orgánicos a diferencia del Na_2PdCl_4 , no es un complejo iónico, por lo tanto, se elige cloroformo o diclorometano como disolvente para llevar a cabo sus reacciones de coordinación con una gran variedad de ligantes. Los complejos **55-57** (Figura 1.7) se sintetizan utilizando este precursor de paladio, el tiempo de reacción usando este precursor de Pd(II) también suele ser de pocas horas o instantánea.^{107,116,121} Los complejos **58-62** (Figura 1.7) han sido sintetizados a través de

formación de los complejos de plata en reacción de las sales de Imidazolio con óxido de plata (I) en CH_2Cl_2 y posterior transmetalación con $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$.^{122,123}

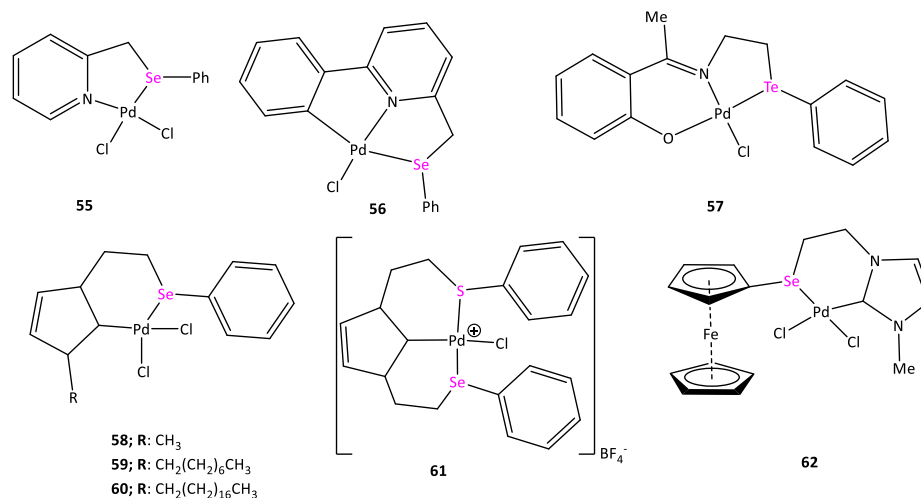


Figura 1.7 Complejos de paladio(II) con ligantes organocalcogenuros^{107,121,122,124}

La síntesis de los complejos de paladio también ha sido hecha usando otros precursores metálicos disponibles comercialmente como PdCl_2 , $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ (COD:1,5-ciclooctadieno), Li_2PdCl_4 , K_2PdCl_4 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pd}(\text{DPPE})\text{Cl}_2]$.^{125,126}

1.3.3 Complejos de níquel (II)

Los complejos de níquel (II) con ligantes de organoselenio se han utilizados para catalizar reacciones orgánicas, como por ejemplos la polimerización por adición de norborneno, la hidrogenación, oligomerización de etileno y acoplamiento cruzado de Grignard.^{113,114,127-129} En **Figura 1.8** se compilan algunos ejemplos de complejos de níquel con ligantes organocalcogenos. La coordinación con Ni se considera más fuerte para Se que la de S.¹²⁷ Esto puede ser responsable de la diferencia entre las actividades catalíticas de las especies que contienen Se y S. Los complejos de Ni **63-65** se sintetizaron *in situ* durante las reacciones catalíticas de hidrogenación selectiva mediante el tratamiento de una proporción equimolar de NiCl_2 y el selenuro de alquil/aril ferrocenilo apropiado.^{128,129} Los complejos **66-69** fueron sintetizados en reacción del $\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})$ en THF con el correspondiente ligante y usados en reacción de polimerización de norboneno.^{114,130}

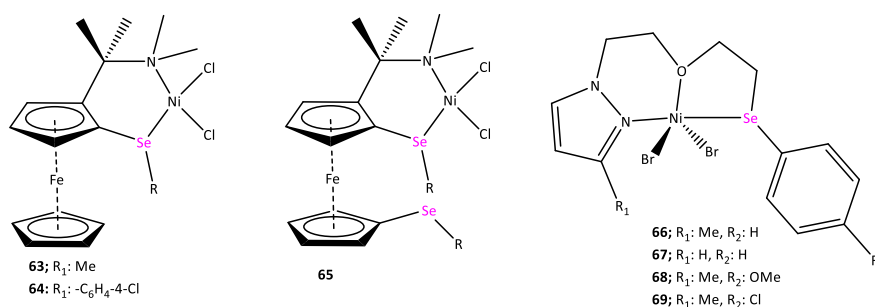


Figura 1.8. Complejos de níquel con ligandos calcógenos (Se y Te)¹²⁷⁻¹³¹

1.3.4 Acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura

La reacción de acoplamiento carbono-carbono es una de las reacciones químicas más útiles porque sus productos tienen muchas aplicaciones en diferentes industrias como la farmacéutica, agrícola y de detergentes. Las reacciones de acoplamiento carbono-carbono se clasifican en dos grupos. El primer grupo es homoacoplamiento y el segundo grupo es acoplamiento cruzado también llamado heteroacoplamiento.^{132,133}

En homo/hetero (o acoplamiento cruzado), dos moléculas similares/diferentes reaccionan para formar un enlace carbono-carbono las reacciones de homoacoplamiento son de Wurtz, Glaser, Ullmann, Pinacol y las reacciones de acoplamiento cruzado incluyen las reacciones de Heck, Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille, Hiyama, Kumada y Negishi.^{132,134} De hecho, este último tipo de reacciones, han promovido los mayores avances en los campos de la síntesis orgánica/organometálica desde el descubrimiento de la catálisis.¹³⁵ Es por eso que durante el último medio siglo, las reacciones de formación de enlaces C-C se han estudiado ampliamente y se han desarrollado nuevas metodologías utilizando metales de transición para mediar reacciones de manera controlada y selectiva en condiciones suaves. Cabe destacar, que muchas de las transformaciones en cuestión no serían posibles de lograr sin un catalizador a base de metales de transición.

La reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura proporciona una metodología general para formar enlaces C-C utilizando un nucleófilo organometálico compuestos de organoboro (R^2-BY_2) con electrófilos orgánicos (R_1-X), por ejemplo, haluros o pseudohaluros, evaluados con un complejo de paladio en la presencia de una base y un catalizador metálico [M]. Comúnmente, los catalizadores utilizados en estas reacciones son complejos de metales de transición de los grupos 8 a 10, en particular, níquel y paladio. La razón principal por la que estos dos metales están involucrados en la gran mayoría de las reacciones de acoplamiento cruzado está relacionada con su facilidad de intercambio de estados redox, Ni(II)/Ni(0) y

Pd(II)/Pd(0), que es un requisito indispensable para completar el ciclo catalítico. Esta reacción depende de algunos parámetros, como los tipos de metales, catalizadores, diversos sustratos, ligantes y disolventes.¹³⁶

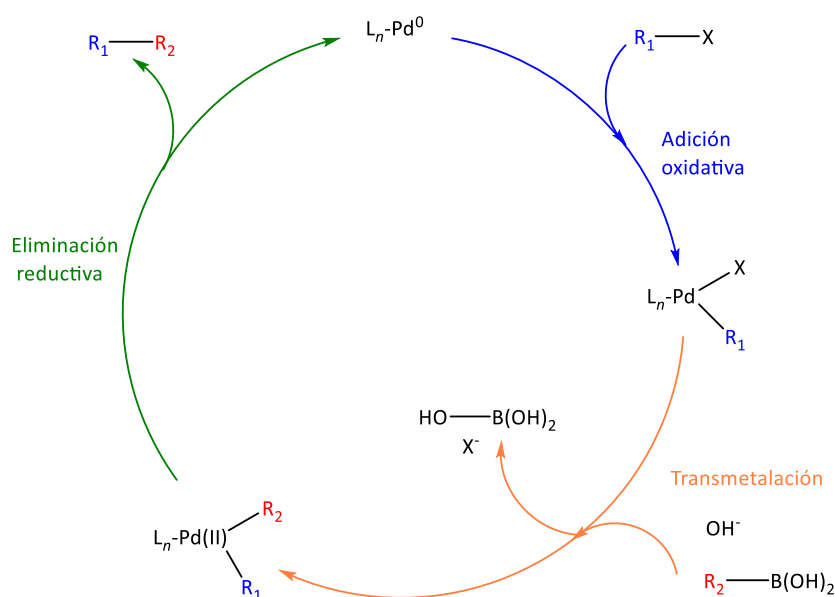
La reacción SM (Suzuki-Miyaura) presenta varias ventajas como la naturaleza amigable para el medio ambiente de los reactivos organoboro, que están fácilmente disponibles, son menos tóxicos y estables al aire y la humedad, el subproducto inorgánico a base de boro se puede eliminar fácilmente después de la reacción, pueden reaccionar en condiciones suaves, así como en disolventes acuosos y pueden reaccionar en condiciones heterogéneas.¹³⁷⁻¹³⁹ La reacción solo se ve ligeramente afectada por el impedimento estérico y tiene una amplia tolerancia para una amplia gama de grupos funcionales.¹⁴⁰ Más importante aún, el acoplamiento procede con alta regio y estereoselectividad, la cantidad requerida de catalizador es muy pequeña y puede implementarse en estrategias de síntesis *one pot*. El principal inconveniente de esta reacción es que siempre es necesaria una base. Desde que se descubrió la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura, se han realizado muchos estudios y se ha encontrado que la combinación de la base, el disolvente y el catalizador afectan el rendimiento y la selectividad de la reacción.¹³⁶

En los últimos años, se han hecho esfuerzos en desarrollar nuevos catalizadores basados en metales de transición de primera fila, como Fe, Cu, Ni, etc., debido a su mayor disponibilidad, abundancia terrestre y costo en comparación con Pd.⁷⁴ No obstante, los catalizadores a base de paladio siguen siendo la mejor opción en la mayoría de las reacciones de acoplamiento cruzado, aunque más recientemente los catalizadores de níquel se han convertido en un tema relevante en la catálisis debido a algunas ventajas en ciertas reacciones con respecto al Pd.^{141,142}

Por otra parte, la comprensión de las propiedades estéricas¹⁴⁰ y electrónicas¹⁴³ de los ligantes, así como de las propiedades de los enlaces con los metales, ha llevado a la creación de complejos organometálicos bien definidos como (pre)catalizadores altamente efectivos.¹⁴⁴ Por lo tanto, el mayor éxito en el campo de la catálisis se ha logrado a través del diseño de nuevos ligantes más eficientes con estabilidad al aire, humedad, estabilidad térmica y oxidativa cuando están coordinados, o con mejores propiedades electrónicas (fuerte capacidad de donante σ) y diferentes perfiles estéricos.^{143,145} Por lo tanto, los ligantes contribuyen considerablemente al proceso catalítico debido a sus propiedades estereoelectrónicas al facilitar la adición oxidativa de haluros de arilo menos reactivos y aumentar la velocidad de la eliminación reductiva.¹⁴⁶

1.3.4.1 Ciclo catalítico

Las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura siguen un ciclo catalítico de tres pasos (**Esquema 1.6**): **i**) adición oxidativa del haluro orgánico u otros electrófilos al complejo de paladio (0) para dar R_1 -Pd (II- X); **ii**) transmetalación entre el R_1 -Pd(II)-X y el boronato (R_2 -BY₂) con la ayuda de una base; y **iii**) eliminación reductiva para formar un nuevo enlace C-C (R_1 - R_2) con la regeneración simultánea del catalizador.¹⁴⁶ Entre estos pasos, el primero y el último son comunes a todas las reacciones de acoplamiento cruzado y han sido estudiados en profundidad por métodos experimentales y computacionales. Sin embargo, el paso de transmetalación es diferente en las reacciones de acoplamiento cruzado, ya que difieren en el nucleófilo utilizado y de las condiciones de reacción. Por consiguiente, la elección de un buen precatalizador que contenga ligandos voluminosos y donantes de electrones tendrá un efecto positivo en el ciclo catalítico, ya que mejorará la adición oxidativa y la eliminación reductiva evitará el problema de la reacción de β -eliminación, una reacción secundaria no deseada.¹³⁶



Esquema 1.6. Esquema general del ciclo catalítico de reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura para catalizadores de Pd^{137,146}

1.3.5 Ciclación carboxilativa de propargilaminas con CO₂

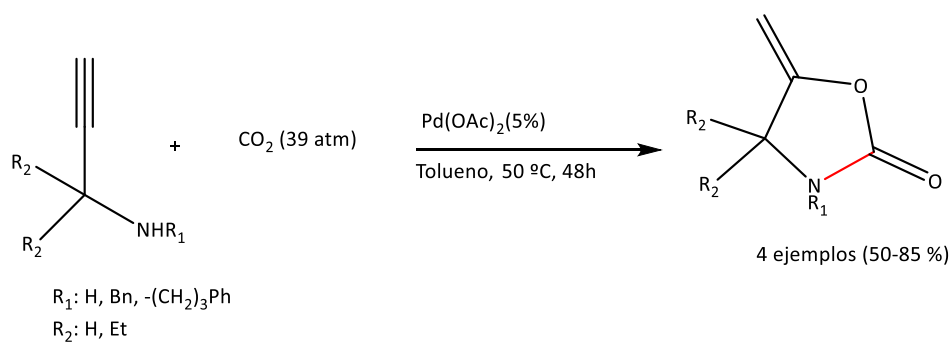
El desarrollo de la química verde se requiere con urgencia materias primas sostenibles y se presta cada vez más atención a los recursos como la biomasa, el dióxido de carbono (CO₂), etc. debido a sus características, como la abundancia, no toxicidad, renovabilidad, y sostenibilidad.^{147,148} En las últimas décadas, el uso del CO₂ como un bloque de construcción

C1 ideal se convirtió en un campo de investigación atractivo y prometedor tanto en el aspecto académico como industrial. Una gran cantidad de ventajas promueven la conversión catalítica de CO₂ en productos químicos con la construcción de enlaces C-O, C-N y C-C y combustibles.

Aunque se han logrado grandes avances durante estos años, la conversión de CO₂ aún enfrenta muchos desafíos debido a su estabilidad termodinámica e inercia cinética. Por lo tanto, se han empleado muchas estrategias para la conversión efectiva de CO₂, incluida la activación de sustratos, CO₂ y reactivos activos (como hidrógeno, alquenos, alquinos, epóxidos, aminas, etc.).^{149,150} Entre los sustratos activos, se demostró que las aminas son algunos de los candidatos más eficientes para la fijación química de CO₂ a través de la formación de enlaces C-N. El ejemplo más antiguo y exitoso es la producción de urea a partir de amoníaco y CO₂, que representa la mayoría (>90 %) de todos los productos químicos industriales producidos utilizando CO₂ como materia prima hasta el momento. Además, muchas otras sustancias químicas que contienen N, como derivados de la urea, carbamatos, oxazolinonas, quinazolina-2,4(1*H*,3*H*)-dionas, formamidas, metilaminas, etc. también pueden ser sintetizadas a través de la formación de enlaces C-N a partir de CO₂ y varias aminas o sus derivados.¹⁵¹

La conversión de CO₂ a través de la formación de enlaces C-N se ha reportado usando diferentes tipos de catalizadores, bases orgánicas, bases fuertes, así como de complejos con metales de transición. En el 2011, el grupo de He revisó exhaustivamente la síntesis de oxazolidinonas, quinazolininas, carbamatos, isocianatos y poliuretanos, etc.¹⁴⁹ además desarrollaron técnicas de catálisis heterogénea y se obtuvieron información sobre la reacción de CO₂ con aziridinas. Posteriormente, Ghosh y colaboradores en el 2013 resumieron varios métodos sintéticos para la síntesis de oxazolidinonas a partir de CO₂ con una gran variedad de aziridinas, propargilaminas y 2-aminoalcoholes.¹⁵² La investigación metodológica proporciona una teoría sólida para la conversión de CO₂ en productos de valor agregado a través de la formación de enlaces C-N, y en los últimos años han surgido nuevas estrategias. En el **Esquema 1.7**, se muestran algunas metodologías usadas para la inserción de CO₂ para sintetizar varios productos químicos a través de la formación de enlaces C-N.¹⁵³

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_2$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ fue el más eficiente para la transformación. El uso del $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador proporciona imidazolidinonas con rendimientos moderados a buenos. Además, encontraron que la ciclación catalizada por Pd del mismo conjunto de N-propargilaminas con disulfuro de carbono genera con rendimientos de moderados a altos de las correspondientes tiazolidina-2-tionas.¹⁶¹



Esquema 1.8. Síntesis de 2-Oxazolidinonas catalizadas por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ¹⁶¹

1.4 Hipótesis

Es posible la síntesis de complejos de Ni y Pd a partir de nuevos ligantes híbridos hemilábiles 1,2-ferrocenil-calcogenuros disustituidos que contienen grupos electrodonadores duros (N y O) y suaves (Se y Te) con el fin de modular sus características estereoelectrónicas, además de evaluar su actividad como precursores catalíticos en reacción de acoplamiento de tipo Suzuki-Miyaura y la síntesis de 2-oxazolidinonas.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

- ❖ Sintetizar y caracterizar ligantes híbridos hemilábiles ferrocenil calcogenoeteres quirales y sus complejos de paladio, para su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura e inserción de CO₂

1.5.2 Objetivos específicos

- ✓ Diseñar rutas sintéticas que permitan la síntesis de los ligantes ferrocenil-calcogenuros (Se/Te) que contengan otros átomos electrodonadores y su completa caracterización espectroscópica.
- ✓ Sintetizar y caracterizar ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te) 1,2 disustituidos quirales diastereoisoméricamente puros.
- ✓ Evaluar la formación de complejos de Ni y Pd haciendo uso de los ligantes híbridos hemilábiles ferrocenil calcogenuros.
- ✓ Estudiar la actividad catalítica de los complejos de paladio en reacciones de acoplamiento cruzado: Suzuki-Miyaura.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los complejos de paladio sintetizados en la síntesis de 2-oxazolidinonas por cicloadición carboxilativa de CO₂

1.6 Referencias

- 1 T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, 168, 1039–1040.
- 2 S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 632–635.
- 3 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2125–2126.
- 4 J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *Nature*, 1953, 171, 121–122.
- 5 G. Wilkinson, P. L. Pauson and F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 1970–1974.
- 6 G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton Vol, B. G. Wilkinson, F. A. Cotton, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *Z. Naturforsch.*, 1952, 74, 3586.
- 7 A. W. Kaspi-Kaneti and I. Tuvi-Arad, *Organometallics*, 2018, 37, 3314–3321.
- 8 R. B. Woodward, M. Rosenblum and M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 3458–3459.
- 9 C. Pichon, B. Odell and J. M. Brown, *Chem. commun*, 2004, 0, 598–599.
- 10 I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni and S. J. Rettigib, *Organometallics*, 1985, 4, 2196–2201.
- 11 G. Iftime, J. Daran, E. Manoury and G. G. A. Balavoine, *Organometallics*, 1996, 15, 4808–4815.
- 12 R. S. Cahn, C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1966, 5, 385–415.
- 13 K. Schlögl, *Top. Curr. Chem.* 1984, 27–62.
- 14 K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.*, 1986, 300, 219–248.
- 15 D. W. Gao, Q. Gu, C. Zheng and S. L. You, *Acc. Chem. Res*, 2017, 50, 351–365.
- 16 M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor and V. Snieckus, *J. Chem. Soc.*, 1993, 115, 685–686.
- 17 N. D'Antona, D. Lambusta, R. Morrone, G. Nicolosi and F. Secundo, *Tetrahedron Asymmetry*, 2004, 15, 3835–3840.
- 18 A. Bueno, M. Rosol, J. García and A. Moyano, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 2590–2596.
- 19 A. N. R. Alba and R. Rios, *Molecules*, 2009, 14, 4747–4757.
- 20 L. X. Dai and X. L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Republic of China, 2010.
- 21 M. J. McGlinchey, *Inorganics (Basel)*, 2020, 8, 1–23.
- 22 R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734–740.
- 23 C. Harding, R. Janes and D. Johnson, *Elements of the p-block-Harding*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2002.
- 24 C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson education Ltd., Harlow, England, 5 ed., 2018.
- 25 T. Chivers and R. S. Laitinen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1725–1739.
- 26 T. Wirth, Ed., *Organoselenium Chemistry, Modern developments in organic synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000, vol. 208.
- 27 P. Luo, F. Zhuge, Q. Zhang, Y. Chen, L. Lv, Y. Huang, H. Li and T. Zhai, *Nanoscale Horiz.*, 2018, 4, 26–51.
- 28 V. Sharma, S. Sharda, N. Sharma, S. C. Katyal and P. Sharma, *Prog. Solid. State Ch.*, 2019, 54, 31–44.

- 29 Y. Nishibayashi and S. Uemura, in *Organoselenium chemistry, Modern developments in organic synthesis*, ed. Thomas Wirth, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000, vol. 208, pp. 235–255.
- 30 Y. P. Chang, W. Levason and G. Reid, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 18393–18416.
- 31 L. Flohé, L. Flohé, J. D. Woollins and R. S. Laitinen, *Selenium and Tellurium Chemistry*, 2011, 1, 285–302.
- 32 T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3741–3749.
- 33 L. Liao and X. Zhao, *Acc. Chem. Res.*, 2022, 55, 2439–2453.
- 34 L. Vogel, P. Wonner and S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 1880–1891.
- 35 F. de Vleeschouwer, M. Denayer, B. Pinter, P. Geerlings and F. de Proft, *J. Comput. Chem.*, 2018, 39, 557–572.
- 36 S. Tsuzuki and N. Sato, *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117, 6849–6855.
- 37 M. E. Brezgunova, J. Lieffrig, E. Aubert, S. Dahaoui, P. Fertey, S. Lebègue, J. G. Ángyán, M. Fourmigué and E. Espinosa, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 3283–3289.
- 38 M. S. Pavan, A. K. Jana, S. Natarajan and T. N. Guru Row, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 11382–11390.
- 39 D. J. Pascoe, K. B. Ling and S. L. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 15160–15167.
- 40 P. Politzer, J. S. Murray and M. C. Concha, *J. Mol. Model.*, 2008, 14, 659–665.
- 41 P. Politzer, J. S. Murray and T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 11178–11189.
- 42 B. K. Sarma and G. Mugesh, *Chem. Phys. Chem.*, 2009, 10, 3013–3020.
- 43 K. Selvakumar and H. B. Singh, *Chem. Sci.*, 2018, 9, 7027–7042.
- 44 P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark and G. Resnati, *Chem. Phys.*, 2017, 19, 32166–32178.
- 45 L. Engman and J. Persson, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 388, 71–74.
- 46 W. S. Haller and K. J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.*, 1972, 38, 97–103.
- 47 D. Seebach and A. K. Beck, *Chem. Ber.*, 1975, 108, 314–321.
- 48 K. Y. Jen and M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 1449–1451.
- 49 L. Engman and A. Hallberg, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 2964–2966.
- 50 R. S. Laitinen, R. Oilunkaniemi and T. Chivers, *Phys. Sci. Rev.*, 2019, 4, 2018059.
- 51 L. Engman and J. Persson, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 388, 71–74.
- 52 Patai S. and Rappoport Zvi, *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds.*, John Wiley and Sons, Jerusalem, volumen 1., 1986, vol. 1.
- 53 G. Mugesh and H. B. Singh, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 226–236.
- 54 H. van Eikema, J. R. Nicolaas and P. von Ragué Schleyer, *Tetrahedron*, 1994, 50, 5903–5916.
- 55 W. Erb and F. Mongln, *Synthesis (Stuttg)*, 2019, 51, 146–160.
- 56 A. Ilie, O. Crespo, M. C. Gimeno, M. C. Holthausen, A. Laguna, M. Diefenbach and C. Silvestru, *Eur J Inorg Chem*, 2017, 2017, 2643–2652.
- 57 H. van Eikema, Nicolaas J.R. and P. von Ragué Schleyer, *Tetrahedron*, 1994, 50, 5903–5916.
- 58 S. B. Jones, B. Simmons and D. W. C. Macmillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 13606–13607.
- 59 J. Jiang and G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 4115–4117.
- 60 S. D. Pastor, *Tetrahedron*, 1988, 44, 2883–2886.

- 61 C. J. Richards and A. J. Locke, *Tetrahedron Asymmetry*, 1998, 9, 2377–2407.
- 62 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson and N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 313–328.
- 63 N. Yoshiaki, D. J. Sing and U. Sakae, *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 3115–3118.
- 64 T. Chiba, Y. Nishibayashi, J. D. Singh, K. Ohe and S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 1519–1522.
- 65 Y. Nishibayashi, K. Segawa, J. D. Singh, S. I. Fukuzawa, K. Ohe and S. Uemura, *Organometallics*, 1996, 15, 370–379.
- 66 Y. Nishibayashi, J. D. Singh, Y. Arikawa, S. Uemura and M. Hidai, Rhodium(I)-, iridium(I)-, and ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using diferrocenyl dichalcogenides as chiral ligands, 1997, vol. 531.
- 67 S. G. Murray and F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, 1981, 81, 365–414.
- 68 W. Levason, G. Reid and W. Zhang, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 8491–8506.
- 69 H. Schumann, A. M. Arif, A. L. Rheingold, C. Janiak, R. Hoffmann and N. Kuhn, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 1618–1625.
- 70 W. Levason, S. D. Orchard, G. Reid and J. M. Street, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 0, 2537–2543.
- 71 D. Kolb, *J. Chem. Educ.*, 1979, 56, 743–747.
- 72 J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry, from bonding to catalysis*, University Science Books, California, 1st edn., 2009.
- 73 Thomas J. Colacot, *New trends in Cross-Coupling – Theory and applications.*, John Wiley & Sons, Ltd, United Kingdom, 1st edn., 2015.
- 74 F. S. Han, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 5270–5298.
- 75 P. Sehnal, R. J. K. Taylor and L. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 824–889.
- 76 A. De Meijere and F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, second., 2008.
- 77 M. Norio, *Cross-coupling reactions: A Practical Guide in Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, German, Volume 219., 2009, vol. 290.
- 78 K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato and K. Suzuki, *Tetrahedron*, 1982, 38, 3347–3354.
- 79 M. Kumada, *Pure and Appl. chem.*, 2009, 53, 669–679.
- 80 L. Guo, W. Srimontree, C. Zhu, B. Maity, X. Liu, L. Cavallo and M. Rueping, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 1–6.
- 81 R. Shi, Z. Zhang and X. Hu, *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52, 1471–1483.
- 82 M. R. Netherton and G. C. Fu, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 1525–1532.
- 83 A. C. Frisch and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 674–688.
- 84 F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8347–8349.
- 85 X. Hu, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1867–1886.
- 86 R. Jana, T. P. Pathak and M. S. Sigman, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 1417–1492.
- 87 J. M. Richardson and C. W. Jones, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 297, 125–134.
- 88 M. Stradiotto and R. J. Lundgren, in *Ligand design in metal chemistry : reactivity and catalysis*, eds. M. Stradiotto and R. J. Lundgren, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2016, pp. 1–45.
- 89 H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 1814–1818.
- 90 A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 258, 101–108.
- 91 M. Beller, T. H. Rlermeier, S. Haber, H. J. Kleiner, W. A. Herrmann and A. G. Hoechst, *Chem. Ber.*, 1996, 129, 1259–1264.

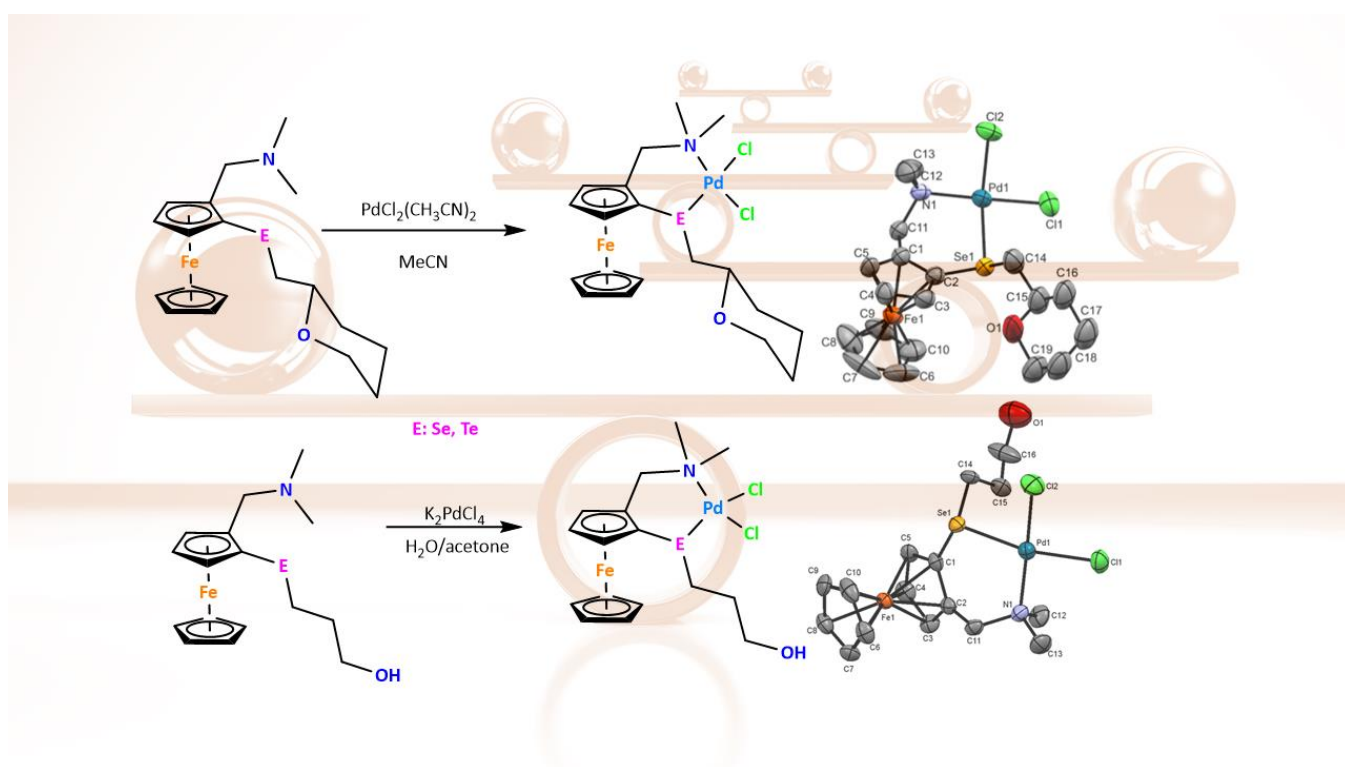
- 92 C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot and V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 5062–5085.
- 93 A. Arora, S. Singh, P. Oswal, D. Nautiyal, G. K. Rao, S. Kumar and A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 438, 213885.
- 94 L. F. Gorup, B. Perlatti, A. Kuznetsov, P. A. D. P. Nascente, E. P. Wendler, A. A. dos Santos, W. R. Padilha Barros, T. Sequinel, I. D. M. Tomitao, A. M. Kubo, E. Longo and E. R. Camargo, *RSC Adv.*, 2020, 10, 6259–6270.
- 95 A. Kumar, G. K. Rao, F. Saleem and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 11949–11977.
- 96 P. Braunstein and F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 680–699.
- 97 A. Gupta, R. Deka, K. Srivastava, H. B. Singh and R. J. Butcher, *Polyhedron*, 2019, 172, 95–103.
- 98 R. Batheja, S. K. Dhingra and A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, 1995, 496, 99–102.
- 99 P. Oswal, A. Arora, S. Singh, D. Nautiyal, S. Kumar, G. K. Rao and A. Kumar, *Dalton Trans.*, 2020, 49, 12503–12529.
- 100 A. K. Singh and S. Sharma, Recent developments in the ligand chemistry of tellurium, 2000, vol. 209.
- 101 A. Arora, P. Oswal, A. Datta and A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 459, 214406.
- 102 P. Singh, G. K. Rao, S. Karim and A. K. Singh, Chalcogenated Schiff bases: Complexation with palladium(II) and Suzuki coupling reactions, 2012, vol. 124.
- 103 A. Arora, S. Singh, P. Oswal, D. Nautiyal, G. K. Rao, S. Kumar and A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 438, 213885.
- 104 A. Khanna, A. Bala and B. L. Khandelwal, *J. Organomet. Chem.*, 1995, 494, 199–204.
- 105 A. Arora, P. Oswal, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh and A. Kumar, *Catal. Letters*, 2022, 152, 1999–2011.
- 106 G. Kumar Rao, A. Kumar, F. Saleem, M. P. Singh, S. Kumar, B. Kumar, G. Mukherjee and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 6600–6612.
- 107 R. C. Jones, A. J. Canty, M. G. Gardiner, B. W. Skelton, V. A. Tolhurst and A. H. White, *Inorg. Chim. Acta.*, 2010, 363, 77–87.
- 108 K. N. Sharma, N. Satrawala, A. K. Srivastava, M. Ali and R. K. Joshi, *Org. Biomol. Chem.*, 2019, 17, 8969–8976.
- 109 F. v. Singh and T. Wirth, in *Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions*, ed. T. Wirth, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 321–359.
- 110 P. Singh, D. Das, A. Kumar and A. K. Singh, *Inorg. Chem. Comm.*, 2012, 15, 163–166.
- 111 D. Das, P. Singh and A. K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, 2010, 695, 955–962.
- 112 P. Anitha, R. Manikandan, P. Vijayan, G. Prakash, P. Viswanathamurthi and R. J. Butcher, *J. Chem. Sci.*, 2015, 127, 597–608.
- 113 L. C. Dresch, B. B. de Araújo, O. D. L. Casagrande and R. Stieler, *RSC Adv.*, 2016, 6, 104338–104344.
- 114 L. C. Dresch, C. H. Junges, O. de L. Casagrande and R. Stieler, *J. Organomet. Chem.*, 2018, 856, 34–40.
- 115 G. Zeni and E. J. Lenardão, *Tetrahedron*, 2012, 68, 10405.
- 116 P. Sharma, A. Arora, P. Oswal, G. K. Rao, J. Kaushal, S. Kumar, S. Kumar, M. P. Singh, A. Kumar Singh and A. Kumar, *Polyhedron*, 2019, 171, 120–127.
- 117 A. Kumar, G. K. Rao, F. Saleem, R. Kumar and A. K. Singh, *J. Hazard. Mater.*, 2014, 269, 9–17.

- 118 K. N. Sharma, H. Joshi, A. K. Sharma, O. Prakash and A. K. Singh, *Organometallics*, 2013, 32, 2443–2451.
- 119 S. Kumar, G. K. Rao, A. Kumar, M. P. Singh and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 16939–16948.
- 120 U. Kumar, P. Dubey, V. V. Singh, O. Prakash and A. K. Singh, *RSC Adv*, 2014, 40, 41659–41665.
- 121 R. Bhatt, N. Bhuvanesh, K. N. Sharma and H. Joshi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 2020, 532–540.
- 122 R. Gonzalez, R. Azpiroz, P. Sharma, C. P. Villamizar C, B. Anzaldo, F. J. Pérez-Flores and R. A. Toscano, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, 506, 119531.
- 123 K. Nayan Sharma, H. Joshi, A. K. Sharma, O. Prakash and A. K. Singh, *Organometallics*, 2013, 32, 2443–2451.
- 124 A. Arora, P. Oswal, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh and A. Kumar, *RSC Adv.*, 2021, 11, 7214–7224.
- 125 S. G. Churusova, D. v. Aleksanyan, A. A. Vasil'ev, E. Y. Rybalkina, O. Y. Susova, Z. S. Klemenkova, R. R. Aysin, Y. v. Nelyubina and V. A. Kozlov, *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, 32, e4360.
- 126 L. B. Kumbhare and P. K. Dutta, *J. Organomet. Chem.*, 2016, 805, 59–67.
- 127 W. G. Jia, Y. B. Huang, Y. J. Lin, G. L. Wang and G. X. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2008, 4063–4073.
- 128 R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L. H. Shen and C. H. Brubaker, *Organometallics*, 1986, 5, 482–490.
- 129 H. M. Ali and C. H. Brubaker, *J. Mol. Catal.*, 1990, 60, 331–342.
- 130 L. C. Dresch, B. B. De Ará, O. D. L. Casagrande and R. Stieler, *RSC. Adv.*, 2016, 6, 104338.
- 131 L. C. Dresch, C. H. Junges, O. de L. Casagrande and R. Stieler, *J. Organomet. Chem.*, 2018, 856, 34–40.
- 132 E. I. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2007, 80, 233–257.
- 133 P. Ruiz-Castillo and S. L. Buchwald, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 12564–12649.
- 134 J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz and M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1359–1469.
- 135 R. Jana, T. P. Pathak and M. S. Sigman, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 1417–1492.
- 136 K. Tamao and N. Miyaura, in *Cross-Coupling reactions: A practical guide*, ed. N. Miyaura, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002, vol. 219, pp. 11–59.
- 137 A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 6722–6737.
- 138 A. J. J. Lennox and G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev*, 2014, 43, 412.
- 139 P. Lei, Y. Mu, Y. Wang, Y. Wang, Z. Ma, J. Feng, X. Liu and M. Szostak, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 552–559.
- 140 L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano and L. Cavallo, *Organometallics*, 2016, 35, 2286–2293.
- 141 M. Mohadjer Beromi, G. Banerjee, G. W. Brudvig, N. Hazari and B. Q. Mercado, *ACS Catal.*, 2018, 8, 2526–2533.
- 142 L. Guo, W. Srimontree, C. Zhu, B. Maity, X. Liu, L. Cavallo and M. Rueping, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 1–6.
- 143 A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan and L. Cavallo, *Organometallics*, 2008, 27, 2679–2681.

- 144 J. A. Bilbrey, A. H. Kazez, J. Locklin and W. D. Allen, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, 9, 5734–5744.
- 145 L. M. Azofra, R. M. P. Veenboer, L. Falivene, S. V. C. Vummaleti, A. Poater, S. P. Nolan and L. Cavallo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 15615–15622.
- 146 M. García-Melchor, A. A. C. Braga, A. Lledós, G. Ujaque and F. Maseras, *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 2626–2634.
- 147 M. Aresta, A. Dibenedetto and A. Angelini, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 1709–1742.
- 148 M. He, Y. Sun and B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 9620–9633.
- 149 Z. Z. Yang, L. N. He, J. Gao, A. H. Liu and B. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6602–6639.
- 150 K. Huang, C. L. Sun and Z. J. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 2435–2452.
- 151 T. Sakakura, J. C. Choi and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2365–2387.
- 152 S. Pulla, C. M. Felton, P. Ramidi, Y. Gartia, N. Ali, U. B. Nasini and A. Ghosh, *J. Util.*, 2013, 2, 49–57.
- 153 J. Y. Li, Q. W. Song, K. Zhang and P. Liu, *Molecules*, 2019, 24, 182.
- 154 T. Ishida, R. Kobayashi and T. Yamada, *Organic Lett.*, 2014, 16, 2430–2433.
- 155 S. Hase, Y. Kayaki and T. Ikariya, *Organometallics*, 2013, 32, 5285–5288.
- 156 M. Y. Wang, Q. W. Song, R. Ma, J. N. Xie and L. N. He, *Green Chem.*, 2015, 18, 282–287.
- 157 K. Kamata, T. Kimura, H. Sunaba and N. Mizuno, *Catal. Today*, 2014, 226, 160–166.
- 158 X. Liu, M. Y. Wang, S. Y. Wang, Q. Wang and L. N. He, *ChemSusChem*, 2017, 10, 1210–1216.
- 159 T. aki Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa and Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 4417–4418.
- 160 A. Bacchi, G. P. Chiusoli, M. Costa, B. Gabriele, C. Righi and G. Salerno, *Chem. Comm.*, 1997, 1209–1210.
- 161 M. Shi and Y. M. Shen, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 16–21.

Capítulo II

Síntesis y caracterización de complejos de paladio(II) a partir de ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te) que contienen otros heteroátomos (N y/o O).



En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te) 1,2-disustituídos que contienen otros grupos electrodonadores de oxígeno y/o nitrógeno a partir de la N,N-dimetil aminometil ferroceno, seguido de la síntesis de complejos de paladio (II), a partir de precursores metálicos como K_2PdCl_4 y $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Los compuestos se caracterizaron con diferentes técnicas espectroscópicas como RMN, IR, UV-vis, CV y espectrometría de masas. Parte de este capítulo fue publicado como "C. P. Villamizar C., P. Sharma, B. Anzaldo a, R. González, R. Gutiérrez, A. Kumar. 1,2-Disubstituted ferrocenyl water-soluble selenoether and telluroether ligands and their palladium (II) complexes: CV and variable temperature NMR studies, *Polyhedron*, 227 (2022) 116081.

2.1 Introducción

La actividad catalítica en reacciones catalizadas por metales de transición se ve fuertemente afectada por las características electrónicas y estéricas de los ligantes coordinados a centros metálicos, lo que hace que se enfatice el trabajo en el 'fine tuning' de las propiedades de un catalizador. Los complejos metálicos que contienen ligantes híbridos hemilábiles que consisten en un átomo electrodonador blando en combinación con un átomo electrodonador duro han mostrado un gran potencial en reacciones catalíticas.¹

En general, en los complejos de metales con ligantes híbridos hemilábiles, el átomo electrodonador duro está débilmente coordinado al centro metálico y permite que pueda descordinarse y generar un sitio vacante, para la coordinación de otros sustratos e inducen a la estabilización las especies catalíticas activas o intermedios reactivos (**Esquema 2.1**).²⁻³

La selección de nuevos ligantes con diferentes características electrónicas y/o estéricas ha permitido modular las propiedades de los precursores catalíticos y tratar de que sean sencillos de sintetizar, económicos y que al mismo tiempo proporcionen una mejor reactividad y eficiencia.⁴ Se ha encontrado que los complejos metálicos que contienen ligantes híbridos hemilábiles están activos en un amplio intervalo de reacciones catalíticas, incluyendo hidrogenación, hidrosililación, carbonilación, hidroformilación, alilación, epoxidación, dimerización o copolimerización de olefinas y polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP).



Esquema 2.1. Ligantes híbridos de fórmula D-Z.⁴

Los complejos de paladio que contienen ligantes híbridos derivados de varias combinaciones de átomos donantes, como (P, O), (P, S), (P, N), (N, O), (N, S), (N, Se), etc., se han sintetizado y varios de ellos son catalizadores efectivos en varios tipos de formaciones de enlaces C-C.⁵

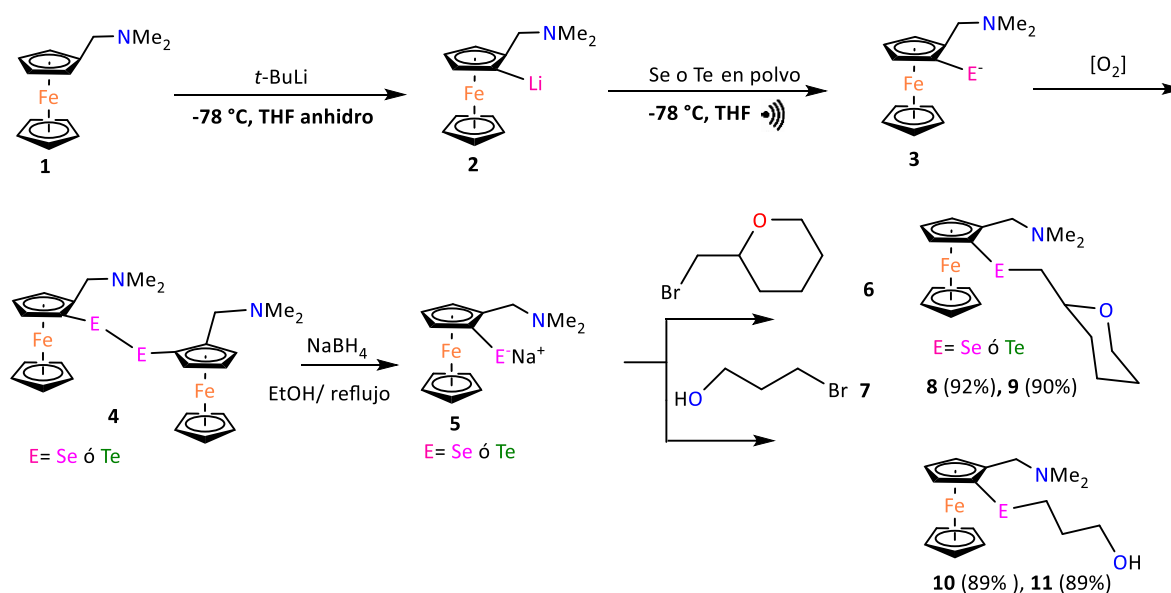
Los complejos de paladio con ligantes de fósforo hemilábiles se han utilizado desde hace tiempo como catalizadores en diversas reacciones de acoplamiento C-C, pero la sensibilidad al aire y a la humedad de los ligantes fosfínicos a menudo plantea dificultades en su

manipulación así mismo poseen una alta toxicidad, por lo tanto, existe un gran interés en el desarrollo de sistemas de catalizadores eficientes, baratos y libres de fósforo.⁵ Los ligandos a base de azufre, a pesar de su rica química con metales de transición, han permanecido inactivos ya que a menudo se los considera como venenos catalíticos. Por tal razón, los complejos de paladio funcionalizados con un grupo calcogenuros (RE^- ; $E = S$ o Se)²⁰ como los ligandos de calcogenoéteres^{6,7} se han utilizado con éxito en las reacciones de acoplamiento de C-C, pero se ha prestado poca atención a los complejos de paladio funcionalizados con telurio en estudios catalíticos.

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Síntesis de ligandos ferrocenil calcogenuros (Se y Te).

Los ligandos ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) se sintetizaron de acuerdo con la metodología descrita en el **Esquema 2.2**. La síntesis se desarrolló a través de cuatro pasos: (I) Litiación de la *N,N*-dimetilaminometil ferroceno (**1**) con *t*-BuLi para la formación del *N,N*-metilaminometil-2-litio ferroceno (**2**), esta reacción se hizo a baja temperatura en un baño de hielo seco, con atmósfera inerte (N_2) y THF anhidro como disolvente, una vez adicionado el *t*-BuLi gota a gota, se dejó reaccionar por un periodo de dos horas.



Esquema 2.2: Síntesis general de los ligandos ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) (8-11)

(II) El *N,N*-metilaminometil-2-litio ferroceno (**2**) se sometió a una reacción de inserción del átomo de Se o Te para dar paso a la formación del respectivo calcogenato (**3**). En este paso la baja temperatura es clave para evitar la formación de otros compuestos, por lo tanto, se hace a -78 °C con un baño de hielo seco: acetona y en atmósfera inerte (N_2) ya que el

compuesto organolitio es sensible al oxígeno. Seguido se adicionó selenio o telurio elemental en polvo (el selenio y el telurio debe estar limpio y libre de óxidos, por lo que se hace un lavado con HCl) y se dejó reaccionar por un periodo de 4 horas de las cuales 1 hora fue con ultrasonido. Una vez terminada la reacción de inserción se abrió el sistema para permitir el ingreso de oxígeno para que el respectivo calcogenato (**3**) se oxide y forme el dicalcogenuro (**4**) que se purificó y aisló mediante cromatografía de columna.

(III) El diferrocenil dicalcogenuro (**4**) se sometió a una reacción de reducción con borohidruro de sodio en exceso en etanol, para formar el compuesto $(FcN)E^-Na^+$ (**5**), un nucleófilo fuerte.

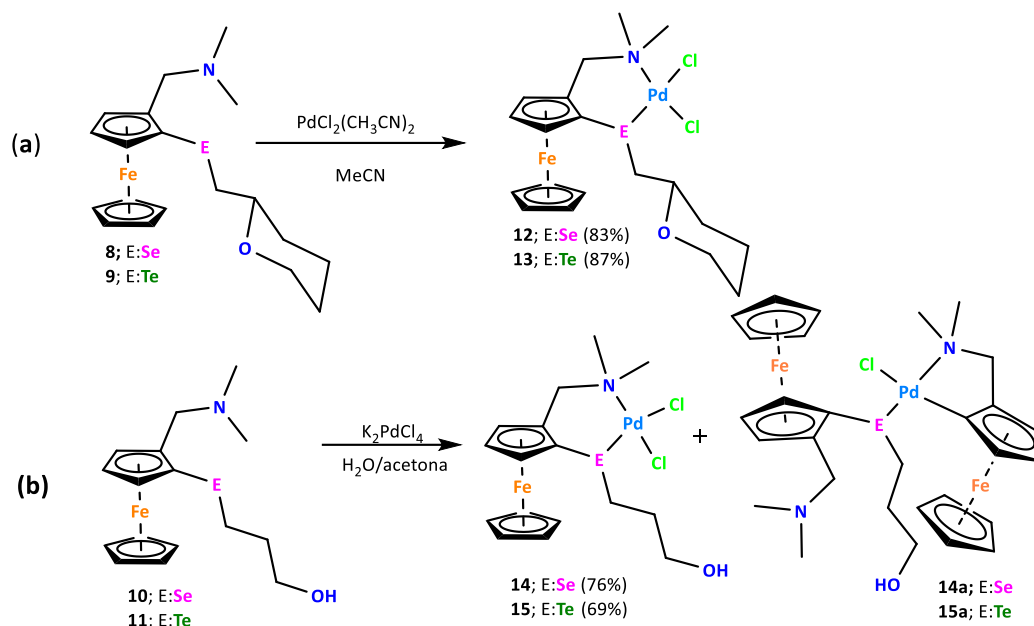
(IV) La formación de los calcogenoéteres **8-11** se obtuvo a través de una reacción de sustitución nucleofílica en presencia de 2-(bromometil)tetrahydro-2H-pirano (**6**) o 3-bromo-1-propanol (**7**) y el respectivo calcogenato (**5**) generado *in situ*.

2.2.2 Síntesis de complejos de Pd(II) con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te).

Los complejos de paladio(II) **12-15** fueron sintetizados siguiendo la metodología descrita en el **Esquema 2.3**. Los complejos de paladio **12** y **13** fueron sintetizados a partir de una disolución en acetonitrilo de los ligantes **8** y **9**, la cual se agregó una cantidad equimolar de $PdCl_2(CH_3CN)_2$ en disolución (acetonitrilo). La formación del complejo es casi instantánea, el disolvente se evaporó y se obtuvo un sólido rojo oscuro (**Esquema 2.3a**).

Los complejos **14-15** fueron sintetizados a partir de los ligantes **10** y **11** respectivamente, los cuales se solubilizaron en H_2O desgasificada: acetona, 10:1 y tetracloropaladato de potasio como se muestra en el **Esquema 2.3b**. Los complejos **14a** y **15a** se obtuvieron como productos de descomposición de los complejos **14** y **15**, respectivamente. El complejo **14** presenta una descomposición muy lenta y es estable al menos durante 7 días, mientras que el complejo **15** es menos estable y se descompone antes a temperatura ambiente en disolución, esto debido a la fuerza de enlace Te-C.

Los complejos **12-15** son solubles en $CHCl_3$, CH_2Cl_2 y CH_3OH y son insolubles en solventes no polares. Los nuevos ligantes de 1,2-ferrocenilselenio/telurio disustituídos y su complejo de paladio(II) se caracterizaron por análisis elementales, RMN (1H , $^{13}C\{^1H\}$, ^{77}Se , ^{125}Te) en $CDCl_3$ a temperatura ambiente, RMN de temperatura variable, IR, espectroscopia UV-vis, espectrometría de masas y voltamperometría cíclica.



Esquema 2.3. Síntesis general de los complejos de Pd(II) con ligandos ferrocenil calcógenoéteres (Se y Te)

2.2.3 RMN, IR y espectrometría de masas

Los compuestos **8-11** se aislaron como aceites color amarillo claro, estables a temperatura ambiente y al aire, lo que facilita su manipulación, son solubles en disolventes orgánicos como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH , CH_3CN , y $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Además, los ligandos **10** y **11** muestran solubilidad en H_2O . Adicionalmente, los compuestos **8-11** fueron caracterizados a través de diferentes técnicas espectroscópicas, tales como: RMN- ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{77}Se , ^{125}Te , DEPT-135, HSQC, HMBC, IR, espectrometría de masas, análisis elemental, voltamperometría cíclica y UV-vis.

Los espectros de RMN- ^1H para los compuestos **8** y **9** se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando CDCl_3 como disolvente. Para el compuesto **8** (anexos A2.1), las señales de protones H-11, H-12 y H-13 se observan a un desplazamiento químico de 1.25-1.72 ppm como señales múltiples, debido a las diferentes conformaciones que presenta el anillo de tetrahidro-2*H*-pirano a temperatura ambiente. Los protones de los metilos del grupo NMe_2 se observan como una señal doble a 2.17 ppm, lo cual se debe a la presencia de dos centros estrogénicos, uno quiralidad planar presente en el ferroceno y dos, quiralidad central en el carbono C-H del anillo de tetrahidro-2*H*-pirano, esto da lugar a dos pares de diastereoisómeros, cuyas señales pueden distinguirse en el espectro de RMN- ^1H .

Las señales de los protones CH_2 (H-9) en posición alfa con respecto al átomo calcógeno se observan como una señal múltiple a 2.73 ppm, por otro lado, los protones CH_2 (H-14) se observan a un desplazamiento químico de 3.41 ppm, y el protón CH (H-10) aparece a 3.9

ppm como una señal múltiple. Los protones CH₂ (H-7) del grupo CH₂NMe₂ se observan a desplazamientos químicos de 3.18 y 3.59 ppm como dos sistemas de protones AB diastereotópicos (J_{AB} : 12.6 Hz). En el caso del ferroceno los protones del anillo Cp no sustituido aparece como una señal simple a 4.08 ppm, mientras que las señales de los protones del anillo sustituido se observan en el intervalo de 4.16-4.34 ppm como señales múltiples.

En el espectro de RMN-¹H del compuesto **9** (anexos A2.6), se observó que desplazamiento químico para los protones del teluroéter no difieren en más de 0.04 ppm en comparación al compuesto **8** dado a que su estructura es muy similar.

El espectro de RMN-¹H del ligante ferrocenil selenoéter **10** (anexos A2.11) muestra señales múltiples para los protones (CH₂) de la cadena sustituyente en 1.8 ppm (H-10), 2.4 y 3.1 ppm (H-9), y 3.4 y 3.8 ppm (H-11). Además, los protones metílicos del grupo NMe₂ se observan como una señal simple a 2.23 ppm. Los protones diastereotópicos H-7 aparecen a 2.91 y 3.88 ppm (J_{AB} : 12.3 Hz). Los protones correspondientes al ferroceno se observan como una señal simple a 4.09 ppm para el anillo Cp no sustituido, mientras que los protones del Cp sustituido se observan en el rango de 4.1-4.4 ppm como señales múltiples. Por último, no se observó la señal correspondiente al protón del grupo OH a temperatura ambiente.

En cuanto al compuesto **11**, su espectro de RMN-¹H muestra las señales correspondientes a los protones CH₂ a 1.83 ppm (H-10), 2.39, 3.21 ppm (H-9), y 3.48, 3.7 ppm (H-11). Además, se observa una señal simple a 2.23 ppm para los protones CH₃ del grupo NMe₂. Los protones CH₂ (H-7) se presentan como una señal doble de dobles a 2.93 y 3.83 ppm, con una constante de acoplamiento J_{AB} de 12.43 Hz. Por último, los protones del ferroceno se observan a 4.08 ppm para el anillo Cp no sustituido, y los protones del anillo sustituido H-5, H-4 y H-3 aparecen a 4.26, 4.29 y 4.40 ppm respectivamente. La señal del protón OH se observó a 4.83 ppm el cual no está a desplazamiento químico coherente para un protón OH de un alcohol primario, por lo cual puede considerarse que el grupo OH está involucrado en interacciones secundaria intramoleculares o intermoleculares.

La caracterización a través de RMN-¹³C{¹H} de los ligantes **8**, **9** (anexos A2.2 y A2.7) muestra señales dobles de ¹³C{¹H}, debido a la presencia de dos pares de diastereoisómeros los cuales son detectables en esta técnica. Por otra parte, se observa un cambio notable en los desplazamientos químicos de los carbonos C-1, C-9 enlazados al átomo calcógeno, C-1 (Se-C), 75.37, 75.63 ppm; C-9 (Se-C) 31.99, 31.82 ppm; C-1 (Te-C) 49.61, 49.46 ppm; C-9 (Te-C) 16.37, 16.23 ppm respectivamente, la notable diferencia del desplazamiento químico entre

C-1 y C-9 de 25.76 ppm para C-1 y 15.76 ppm para C-9, se debe a el 'efecto de átomo pesado' lo cual hace que las señales del carbono enlazado al Te se encuentren más desplazadas hacia campo alto en comparación al Se. Además, se observa la influencia del tipo de hibridación del átomo de carbono sp^2 y sp^3 respectivamente.

En los espectros de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ para los compuestos **10** y **11** (anexos A2.12 y A2.17) las señales de ^{13}C para los carbonos enlazados al átomo de calcógeno (C-1, C-9), muestran la misma tendencia (diferencia C-1: 24.5 ppm, C-9, 20.12 ppm).

Los complejos de paladio sintetizados fueron caracterizados mediante RMN- 1H , los espectros de los complejos **12-15** muestran un cambio notable en el desplazamiento químico y desdoblamiento de las señales de los protones de los complejos en comparación con los ligantes por el cambio del entorno electrónico y magnético de los protones debido la coordinación con el paladio, a continuación, se discute sobre las señales que mostraron cambios más relevantes.

Para el complejo **12** el espectro de RMN- 1H (A2.21), los protones metílicos de grupo NMe_2 se observan como dos señales una señal simple a 2.28 ppm y una señal doble en 3.09 ppm, lo cual confirma la coordinación de átomo de nitrógeno al centro metálico de Pd formando un anillo de seis miembros, además los protones H-7, aparecen una señal doble de dobles a 2.77 y 4.36 ppm ($J_{H-H} \sim 13$ Hz). Por otra parte, las señales de los protones metílicos del grupo NMe_2 del complejo **13** (A2.26) se mostraron como dos señales, una señal simple a un desplazamiento químico de 2.28 ppm y una señal doble en 3.20 ppm, mientras que los protones H-7 se observan como un sistema doble de dobles en 2.78 y 3.91 ppm.

Los complejos **14** y **15** (A2.31 y A2.39) los espectros de RMN- 1H mostraron señales similares debido a la similitud en su estructura, donde se observaron las señales de los protones de los metilos como señales simples a un desplazamiento químico de 2.3 y 3.1 ppm, mientras que las señales de los hidrógenos H-7 se observaron como doble de dobles en 2.7, 4.1 ppm con una constante de acoplamiento J_{AB} : ~ 13 Hz.

La caracterización mediante RMN $^{13}C\{^1H\}$ de los complejos de Pd(II) **12-15** muestra una tendencia similar a los ligantes para los carbonos C-1 y C-9, debido a la diferencia electrónica y magnética entre el Se y Te aunque estos valores del desplazamiento químico están más desplazados hacia campo bajo debido a la coordinación con paladio. En el espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ de los complejos **12** y **13** (A2.22, A2.27) se observan como señales dobles debido a la presencia de dos pares de diastereoisómeros de igual manera que los ligantes de partida.

Una de las características más relevantes y ventaja que tienen esta familia de calcogenoéter (Se y Te) sobre su análogo S es la posibilidad de caracterización de sus derivados mediante RMN de ^{77}Se y ^{125}Te , además puede ser evidente la presencia de diastereoisómeros.⁸ El estudio de los ligantes **8-11** y sus complejos de paladio **12-15** a través de RMN de ^{77}Se y ^{125}Te se hizo a temperatura ambiente y desacoplados a protón. Los valores de desplazamientos químicos se resumen en la **Tabla 2.1**, en la que se puede observar un análisis comparativo entre ligantes de Se y Te y sus respectivos complejos de paladio, además algunos ligantes y complejos reportados en literatura. Los ligantes **8-11** son monoméricos y poseen dos pares de diastereoisómeros los cuales se observan como dos señales en el espectro de ^{77}Se y ^{125}Te (**Tabla 2.1**).

Por otra parte, las señales de ^{77}Se y ^{125}Te de los complejos **12-15** se observan más desplazadas hacia campo bajo en comparación a las señales de los ligantes lo que confirma la formación del enlace E-M. Además, las señales de ^{77}Se y ^{125}Te de los complejos **14A** y **15A** se encuentran más desplazados hacia campo bajo en comparación a los complejos **14** y **15** debido a la presencia del enlace Pd-C. El complejo **15a** un ciclopaladato, se aisló como un producto de descomposición del complejo **15**. La conversión del compuesto **15** a **15a** se confirmó mediante espectros de RMN-

^1H . La ruptura del enlace C-Te se informó anteriormente cuando los ligantes de teluroéter que poseen enlaces intramoleculares reaccionaron con precursores metálicos, en particular con Hg, Cu, Pt y Pd.⁹ Cabe mencionar que esta desarilación o desalquilación de ligantes de teluroéter fue informada por McWhinnie y colaboradores.¹⁰

Tabla 2.1. Desplazamientos químicos de en RMN ^{77}Se y ^{125}Te para ligantes calcogenoeter y complejos de paladio(II).

Ligantes	Desplazamiento químico (δ) en ppm	Complejos	Desplazamiento químico (δ) en ppm
8	127.34, 126.21	12	281.49, 264.71
9	199.68, 197.89	13	517.95, 489.93
10	124.70	14	301.75
11	184.86	14a	380.05
Compuesto 10 ⁶	347	15	411.37
Compuesto 11 ⁶	549	15a	574.18
Compuesto L6 ¹¹	278.7	Compuesto 16 ⁶	632
Compuesto 1d ¹²	289.85	Compuesto 19 ⁶	617
Compuesto 1c ¹²	180.01	Complejo 6 ¹³	417

La caracterización mediante IR-ATR de los compuestos sintetizados **8-15** muestran las bandas características de la estructura del ferroceno $\nu_{\sim 1002-1051}(\delta(\text{CH})) \text{ cm}^{-1}$, $782-834(\nu(\text{CH})) \text{ cm}^{-1}$ mientras que las bandas características de los enlaces C-Se y C-Te se observaron a $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. En el caso de los compuestos **8**, **9**, **12** y **13** el espectro de infrarrojo muestra la banda característica del grupo C-O-C a $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$. Para los ligantes **10** y **11**, la banda características del grupo -OH se observa a 3400 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$).

Por otra parte, los espectros IR de los complejos **14**, **15**, **14a** y **15a** presentan una fuerte absorción a 3412 y 3438 cm^{-1} respectivamente que se atribuye a la vibración de estiramiento de -OH. Sin embargo, esta vibración no muestra un cambio significativo en comparación con el espectro IR del ligante libre ($\nu_{3400} \text{ cm}^{-1}$) e indica la no coordinación del grupo -OH al metal.

Los ligantes **8-13** se caracterizaron mediante espectrometría de masas DART. En todos los casos, se observaron los iones moleculares $[\text{M}+\text{H}]^+$, y se apreció la contribución isotópica correspondiente al átomo de calcógeno. Estos iones moleculares se detectaron en los siguientes valores de masa: 422 , 472 , 382 y 432 m/z , respectivamente. Además, se confirmó la composición química de dichos compuestos mediante análisis elemental.

Los complejos **12-15** se caracterizaron mediante espectrometría de masas de MALDI-TOF o DART. En el caso del complejo **13** se observaron los picos de fragmentación a 564.441 $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeNOPdSeCl}]$, 527.407 $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeNOPdSe}] \text{ m/z}$. Para el complejo **14** se observó el ion molecular en 580 (M+H) m/z y el compuesto **14a** en 758 m/z . En cuanto al compuesto **15** se registraron valores de masa de 570.430 m/z $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FeNOPdTeCl}_2]$, y el complejo **15a** en 815 m/z , (M+H)⁺. Los espectros correspondientes se encuentran disponibles en la sección de anexos.

2.2.4 Estudio RMN-¹H a temperaturas variable

La caracterización de los ligantes **10** y **11** mediante RMN-¹H a temperatura ambiente en CDCl₃, mostró que el protón del grupo OH no se observó, razón por la cual se llevó a cabo un análisis de RMN-¹H a temperatura variable para estudiar la posibilidad de que el grupo OH está involucrado en un enlace intramolecular con el átomo calcógeno (O•••E) formando un anillo de 6 miembros.

En la **Figura 2.2** y **Figura 2.3** se muestran los espectros de RMN-¹H para los compuestos **10** y **11** respectivamente en CDCl₃ a temperaturas de 30 , 20 , 10 , 0 , -10 , -20 , -30 -40 y $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se puede observar que para el compuesto **10** no presento cambios en la señal los

protones del grupo NMe₂, lo que significa que el átomo de nitrógeno no tiene interacción intramolecular con el átomo E, como se ha observado en algunos reportes para compuestos similares con fenil.¹⁴ Los protones CH₂ de la cadena de propanol mostraron cambios en la multiplicidad de las señales, Además, las señales del ferroceno se mantienen constantes con el cambio de temperatura.

El protón del grupo OH, se observa como una señal simple a una temperatura de 0 °C con un desplazamiento químico (δ) de 6.58 ppm, lo cual está muy desplazado a campo bajo en comparación de grupos OH alcohol primario, por tal razón se propone que el átomo de oxígeno está haciendo un enlace intramolecular secundario con el átomo de selenio (O•••E).

Se llevó a cabo un estudio similar para el compuesto **11** bajo condiciones comparables, donde se observaron cambios similares a los del compuesto **10**. En el conjunto de espectros representados en la **Figura 2.3** para el compuesto **11**, la señal perteneciente al grupo OH se observó a un desplazamiento (δ) 6.60 ppm como una señal triplet (*t*, J_{H-H} : 6 Hz). Por lo tanto, debido a estas observaciones se propone el equilibrio entre la formación del enlace intramolecular y ruptura de este (**Figura 2.1**), haciendo uso de los datos obtenidos mediante este estudio, se pueden evaluar parámetros termodinámicos que gobiernan el equilibrio químico entre la existencia y no existencia del enlace O•••E usando la ecuación de Gutowsky-Holm (**Ecuación 2.1**).^{15,16}

$$G^\ddagger = aT_c[9.972 + \log(\frac{T_c}{K_c})]; \text{ Ecuación 2.1}$$

Donde T_c es la temperatura a la cual emergen uno de los picos (temperatura de coalescencia), $a = 4.57 * 10^{-3} kcal/mol$, $K_c = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22\Delta\nu$; velocidad de intercambio, usando las ecuaciones anteriores se encuentra que los valores de $G^\ddagger = 15.15 kcal/mol$ para el compuesto **10** y $G^\ddagger = 15.85 kcal/mol$ para el compuesto **11**.

En la **Figura 2.4** y **Figura 2.5** se puede apreciar el cambio en los espectros de RMN-¹H de la señal del protón del grupo OH al agregar D₂O a la disolución del compuesto (**10** y **11**) para realizar el intercambio de ¹H por ²D con el objetivo de identificar la presencia de un enlace O•••E intramolecular.

La existencia del enlace intramolecular O•••E, también genera un cambio en las bandas correspondientes en IR ya que esta no se observa como una banda característica de un grupo OH terminal en 3700-3584 cm⁻¹.¹⁷ En este caso las bandas correspondientes al grupo OH se

observan como bandas anchas de baja intensidad a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ como se muestra en los espectros de IR-ATR (anexos).

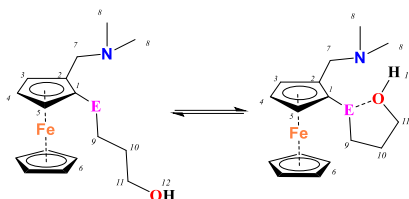


Figura 2.1. Equilibrio entre la formación y ruptura del enlace $\text{O}\cdots\text{E}$ de los compuestos 11 y 12

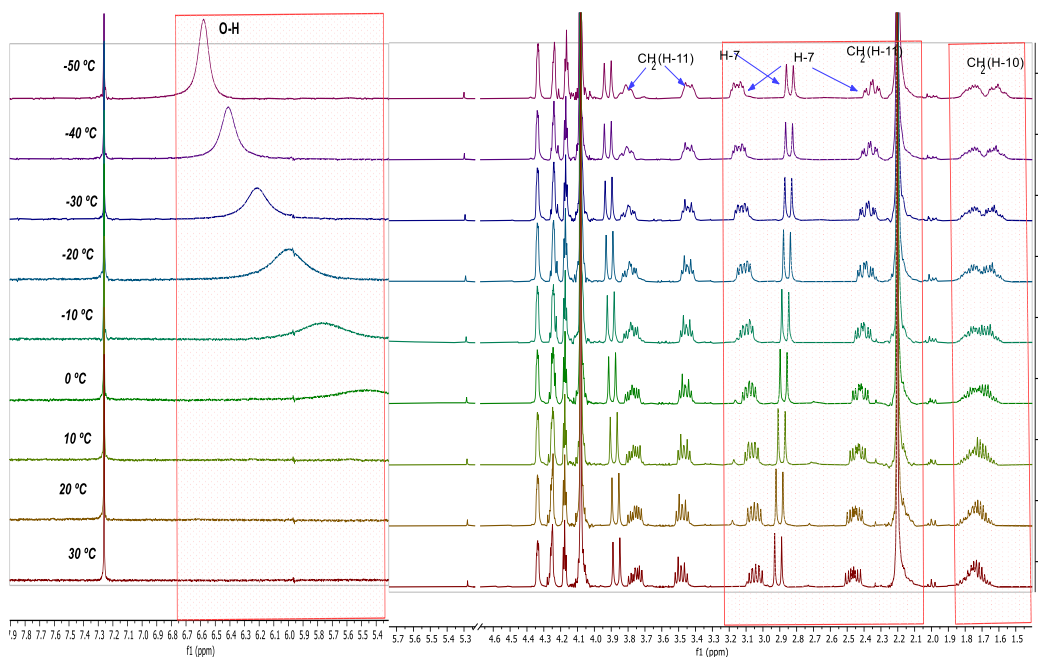


Figura 2.2. Espectro de RMN de ^1H a temperatura variable (-50 – $30\text{ }^\circ\text{C}$, 46.6 mM , CDCl_3) del compuesto 10 a diferente temperatura.

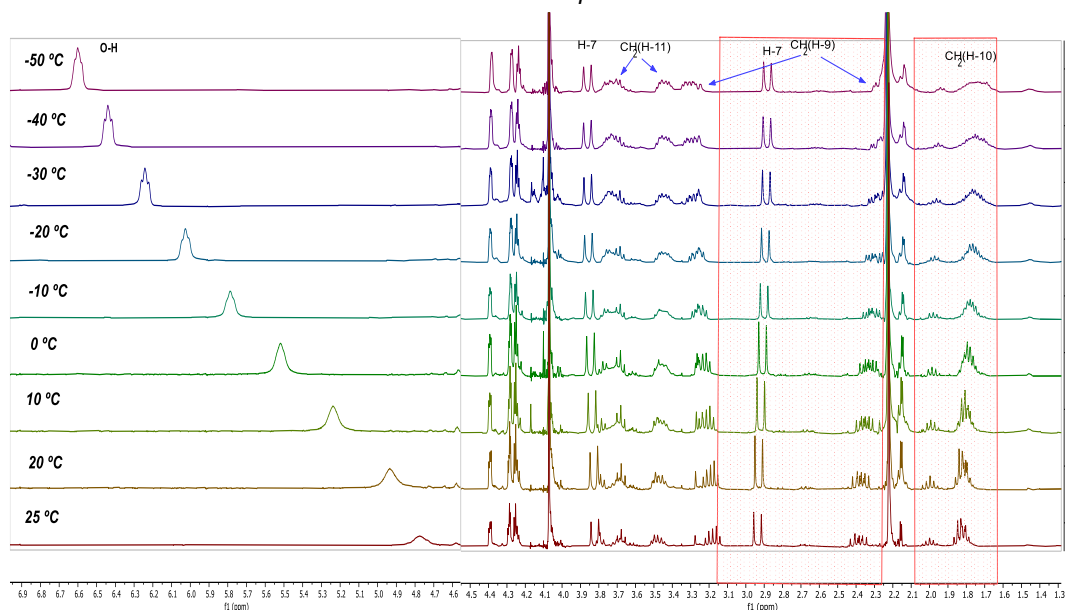


Figura 2.3. Espectro de RMN de ^1H a temperatura variable (-50 – $30\text{ }^\circ\text{C}$, 61.3 mM , CDCl_3) del compuesto 11 a diferente temperatura

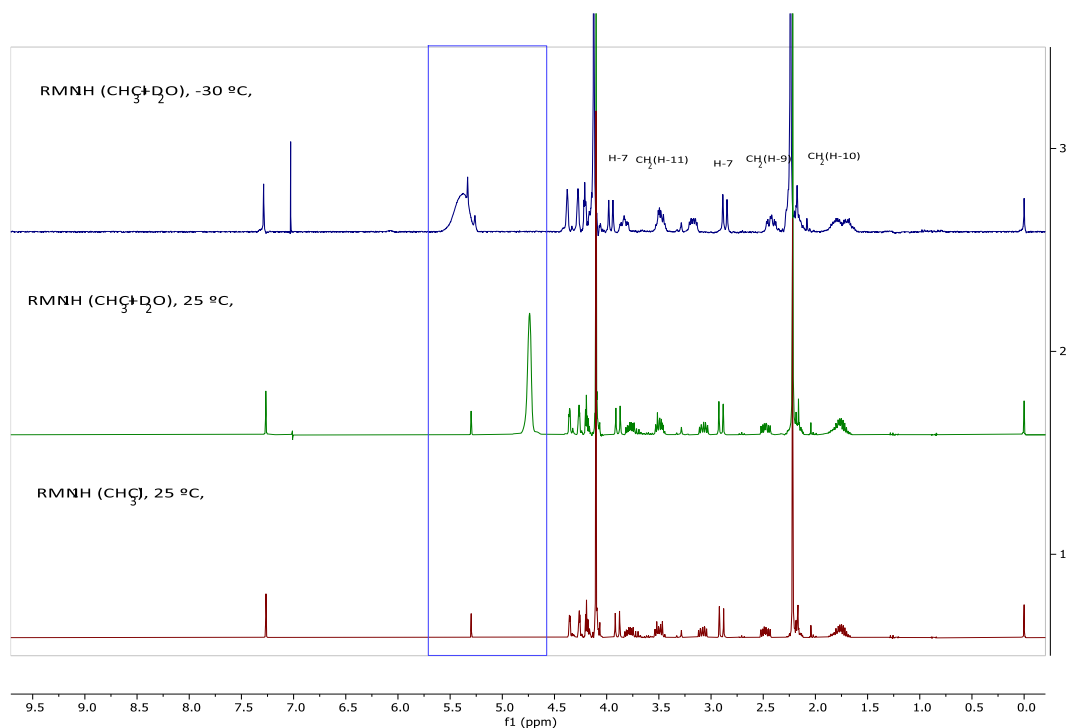


Figura 2.4. Espectro RMN-¹H (300 MHz, -30, 25 °C, 46.6 mM, CDCl₃ y D₂O), a temperatura e intercambio de ¹H por ²D con D₂O del compuesto 11.

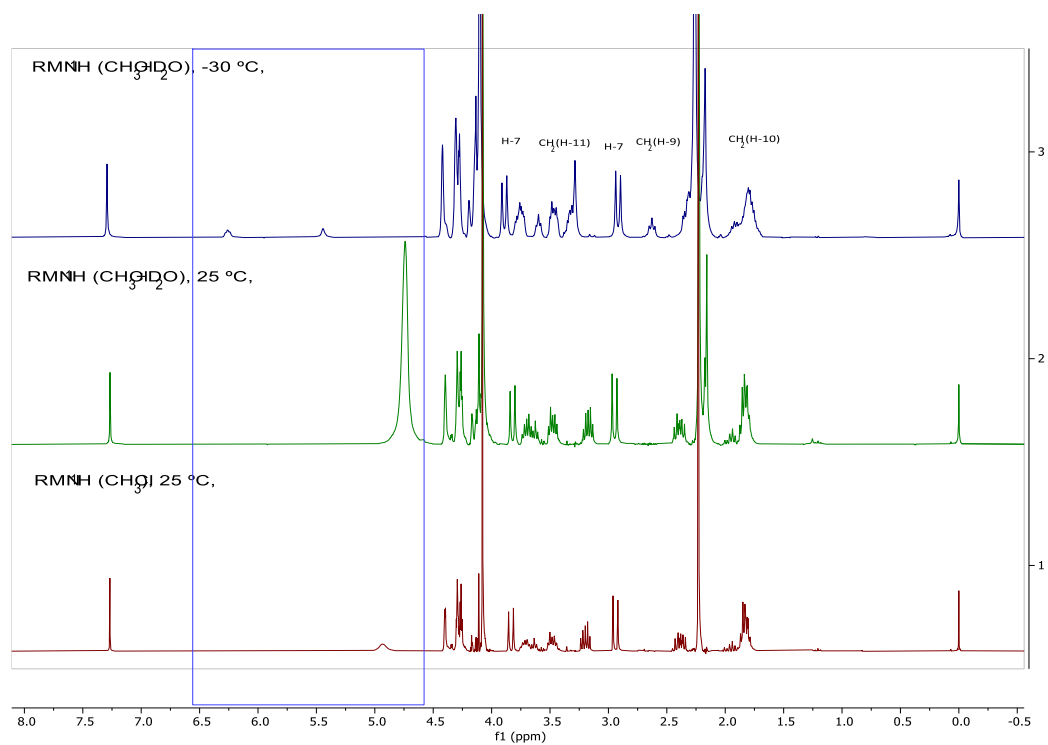


Figura 2.5. Espectro RMN-¹H (300 MHz, -30, 25 °C, 61.3 mM, CDCl₃ y D₂O), a temperatura e intercambio de ¹H por ²D con D₂O del compuesto 12.

2.2.5 Análisis de cristales de rayos X

Las estructuras moleculares de los complejos **12-15** y **15a** se han establecido mediante análisis de rayos X de monocristal, estas estructuras se muestran en la **Figura 2.6** a la **Figura 2.10**. La colección, refinamiento y parámetros interatómicos seleccionados se muestran en la **Tabla 2.2**. En las estructuras moleculares de **12-15**, el centro metálico de Pd muestra una geometría cuadrada plana distorsionada y está coordinado con un átomo de calcógeno, un átomo de N y dos ligantes de cloruro en posición *cis*, como se muestra en la **Figura 2.6** a la **Figura 2.10**, respectivamente. En estos complejos los ligantes coordinaron al paladio de forma bidentada.

Para los complejos **12** y **13**, hay dos moléculas en la unidad asimétrica y muestran desorden en el anillo de tetrahidro-2H-pirano. La molécula **A** del compuesto **12** muestra ángulos *trans*; Cl1-Pd1-N1 es 175.7(3)° y Cl2-Pd1-Se1 168.6(1)° que se desvían ligeramente de la linealidad (180°) mientras que los ángulos *cis* son N1-Pd1-Se1 98.8(2) ° y Cl1-Pd1-Cl2 83.48(8) °. Análogamente en la molécula **B** Cl4-Pd2-N2 [176.5(3) °], Cl3-Pd2-Se2 [174.8(1) °] y los ángulos *cis* Se2-Pd2-N2 [95.7(2) °], Cl3-Pd2 -Cl4 [88.0(1)°]. La geometría alrededor del átomo de Se es piramidal trigonal distorsionada con ángulos C2-Se1-C14 [97.0(5) °], C14-Se1-Pd1 [98.8(4) °] y Pd1-Se1-C2 [102.7(3) °]. En la molécula **B** también el átomo de Se tiene la misma geometría C21-Se2-C33 [98.7(5)°], C21-Se2-Pd2 [99.9(3)°], Pd2-Se2-C33 [108.2(4)°]. Las distancias de enlace E-M Pd1-Se1 2.425 (2) Å y 2,422 (6) Å para las moléculas **A** y **B** respectivamente, que es similar a los complejos de selenoéter de paladio reportados anteriormente, a pesar de la presencia del ferroceno, el cual es menos electronegativo en comparación con un fenilo.^{18,19}

El anillo de quelato de seis miembros formado por el ligante adopta una conformación similar a un bote [Puckering amplitud (Q)= 0.719(9) Å, q= 85.7(7) °, φ= 245.3(7) °].²⁰ Además, el anillo de tetrahidropirano adopta una conformación de silla [Puckering amplitud (Q)= 0.53(3) Å, θ= 176(3) Å, φ= 131(60) °].²⁰ De manera similar, para la molécula **B**, el anillo adopta una conformación similar a un bote [Puckering amplitud (Q)= 0.895(8) Å, θ= 96.3(3) °, φ= 238.0(6) °]²⁰ y el anillo de tetrahidropirano posee una conformación de silla [Puckering amplitud (Q)= 0.40(5) Å, θ= 102(7) °, φ= 215(7) °].

La longitud del enlace Pd-Cl *trans* al átomo de Se es más larga que la *trans* al átomo de nitrógeno debido al efecto *trans* del Se. En el complejo **12** se observó interacciones intramoleculares Se...O en las moléculas **A** y **B** y los valores son Se1...O1 [3.23(1) Å], Se2-

O2 [3.21(1) Å] respectivamente la cual es más corta que la suma de radios covalentes (3.42 Å).²¹

La estructura molecular del complejo **13** se representa en la **Figura 2.7** es similar al análogo de selenio, este complejo de telurio tiene dos moléculas en la unidad asimétrica y muestra desorden en el anillo de tetrahidro-2*H*-pirano. En las moléculas **A** y **B**, los ángulos *trans* son Cl1-Pd1-N1 [177.2(4) °] y Cl2-Pd1-Te1 [171.96(4) °] y para la molécula **B** los ángulos son Cl4-Pd2-N2 [177.4 (1)(3)°], Cl(3)-Pd(2)-Te(2) [166.96(5) °], mientras que los ángulos *cis* son: 97.1(1) [N1-Pd1-Te1] y 89.36(6) ° [Cl1-Pd1-Cl2] y para la molécula **B** los ángulos *cis* son: 98.9(1) [Te2-Pd2-N2] y 89.35(6) [Cl3-Pd2-Cl4]. La geometría alrededor del átomo de Te es piramidal trigonal distorsionada para ambas moléculas.

El átomo donador de N forma un anillo de quelato de seis miembros con el centro de Pd, el anillo de quelato adopta una conformación similar a un bote. Los valores de ‘*puckering amplitude*’ son similares al complejo **12**. La distancia del enlace Pd1-Cl2 [2.362(2) Å], *trans* al nitrógeno es ligeramente más larga que la distancia del enlace Pd1-Cl1 [2.298(1) Å], *trans* al telurio. Pd1-N1 [2.127(4) Å]. La distancia Pd1-Te1 [2.538(6)(8)] Å es comparable a la distancia correspondiente en estructuras similares reportadas.^{6,22} En el complejo **13**, se observaron interacciones intramoleculares Te...O en las moléculas **A** y **B**. Las interacciones intramoleculares Te...O son Te1...O1 [3.149(6)], Te2-O2 [3.268(6)] las cuales son más cortas que la suma de radios covalentes (3.58 Å), en las moléculas **A** y **B** respectivamente.

En los complejos, **12** y **13**, el empaquetamiento de las moléculas **A** y **B** involucradas en las interacciones E...E, C-H...Cl y E...Cl [E= Se o Te] unen estas moléculas en un matriz tridimensional compleja los valores de estos enlaces intermolecular se observan en los anexos. La estructura molecular de los complejos **14** y **15** se muestra en la **Figura 2.9** y la **Figura 2.10**. En el complejo **14**, el anillo de quelato adopta una conformación similar a un bote ya que forma un anillo de seis miembros como lo presentan sus estructuras. Los enlaces Pd1-Cl2 [2.295(2) Å] y Pd1-Cl1 [2.343(2) Å] son diferentes, esta diferencia se atribuye a la influencia *trans* del selenio. En el empaquetamiento, no se observó interacción E...E pero sí interacciones C-H...Cl y puentes de hidrógeno que unen las moléculas en una matriz tridimensional más compleja (anexos).

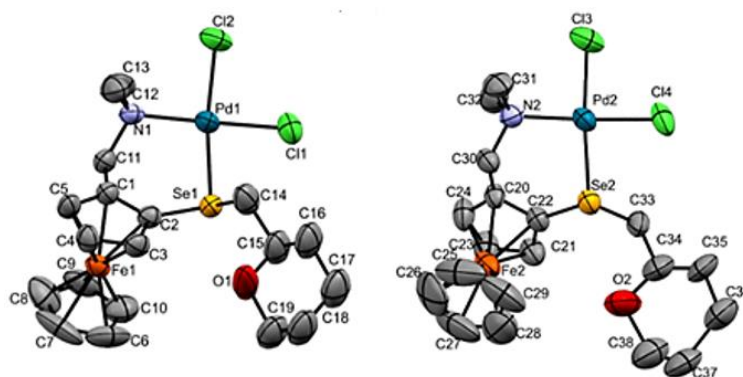


Figura 2.6. Estructura molecular del complejo 12, elipsoides mostrados con 50 % de probabilidad, los átomos de H y desorden no fue mostrado para mayor claridad.

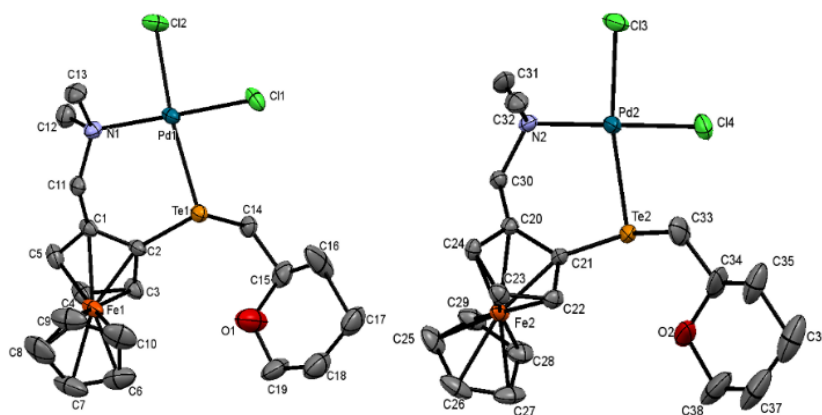


Figura 2.7. Estructura molecular del complejo 13, elipsoides mostrados con 50 % de probabilidad, Los átomos de H y desorden no fue mostrado para mayor claridad.

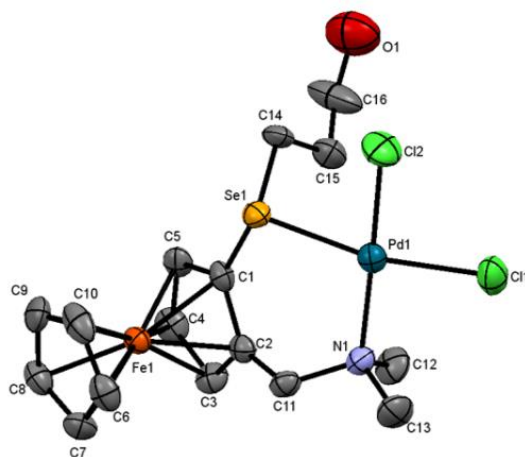


Figura 2.8. Estructura molecular del complejo 14, elipsoides mostrados con 50 % de probabilidad, Los átomos de H y desorden no fue mostrado para mayor claridad

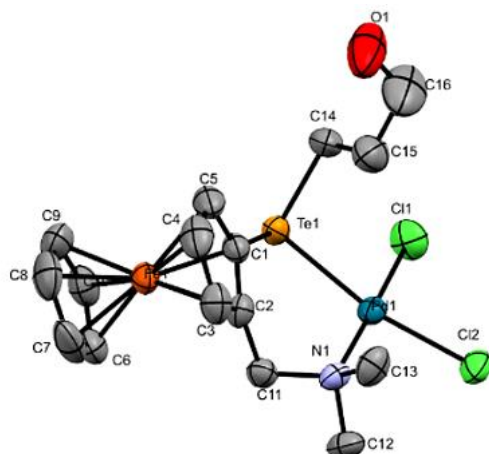


Figura 2.9. Estructura molecular del complejo **15**, elipsoides mostrados con 50 % de probabilidad, Los átomos de H y desorden no fue mostrado para mayor claridad.

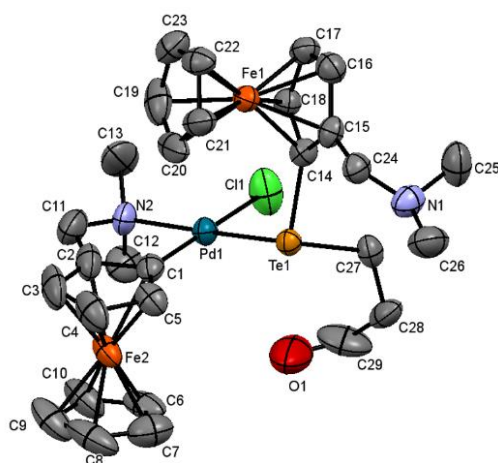


Figura 2.10. Estructura molecular del complejo **15a**, elipsoides mostrados con 50 % de probabilidad, Los átomos de H y desorden no fue mostrado para mayor claridad.

	12	13	14	15	15a
Número de depósito	2129370	2129318	2127353	2127352	2172830
Precisión enlace C-C	0,0228	0.0088	0.0090	0.0058	0.0207
I	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Temperatura	298.15 K	150 K	200 K	273	298.15
Celda unidad	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Grupo de Hall	-P1	-P1	-C2yc	-P2yn	P2 _{ac} 2 _{ac}
Celda	a=13.0391Å, b=14.5256(5) Å, c=14.7420(5) Å, α= 75.061(1) °, β=78.543(1) °, γ=66.648(1) °	a: 13.2500(8), b: 14.2502 (8), c: 14.7255(2), α: 75.470 (2), β: 80.006(2), γ: 66.891(2)	a: 21.766(3), α: 90°, b: 10.7845(18), β: 97.418(6) °, c:16.696(3), γ: 90°	a: 8.3534(3), α: 90°, b: 19.2433(8), β: 94.862(1) °, c:12.0674(5), γ: 90°	A: 8.7185(3), α. 90°, b: 13.5702(6), β: 90° c: 25.2080(11), γ: 90°
Volumen	2462.11(15)	2466.7(3)	3883.3(11)	1932.82(13)	2982.4 (2)
Formula molecular	C ₁₉ H ₂₆ C ₁₂ FeNOPdSe	C ₁₉ H ₂₆ C ₁₂ FeNOPdTe, C ₁₉ H ₂₆ C ₁₂ FeNOPdTe, CHCl _{2.65}	C ₁₆ H ₂₃ Cl ₂ FeNOPdSe	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ FeNOPdTe	C ₂₉ H ₃₉ ClFe ₂ N ₂ OPdTe
Formula sum	C ₃₉ H ₅₅ Cl ₇ Fe ₂ N ₂ O ₂ Pd ₂ Se ₂	C ₃₉ H ₅₄ Cl ₇ Fe ₂ N ₂ O ₂ Pd ₂ Te ₂	C ₁₆ H ₂₃ Cl ₂ FeNOPdSe	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ FeNOPdTe	C ₂₉ H ₃₉ ClFe ₂ N ₂ OPdTe
Mr	1314.42	1410.69	557.46	605.09	812.77
Dx (g.cm ⁻³)	1.773	1.899	1.906	2.079	1.810
Z	2	2	8	4	4
Mu(mm-1)	3.189	2.866	3.822	3.439	2.630
F000	1300.0	1370.0	2192.0	1164.0	1608.0
F000'	1299.39	1367.64	2188.94	1160.72	1605.6
h,k,lmax	15, 17, 17	18,19,20	26,13,20	10,23,14	10, 16, 30
Nref	9104	13833	3658	3554	5463
Tmin, Tmax	0.548, 0.818	0.414, 0.764	0.726, 0.783	0.469, 0.662	0.746, 0.859
Tmin'	0.253	0.308	0.234	0.183	0.349
Data completeness	0.996	0.999	0.982	0.999	0.998
Theta (max)	25.424	29.575	25.563	25.389	25.369
R1(reflexiones)	0.0928(5110)	0.0502(8770)	0.0501(2718)	0.0236(3202)	0.0582(4516)
WR2(reflexiones)	0.1351(9071)	0.0980(13822)	0.1033(3593)	0.0549(3550)	0.0926(5463)
S	1.088	1.034	1.090	1.128	1.274
Npar	620	602	211	222	359

Tabla 2.2. Datos cristalográficos de los complejos 12-15, 15a

2.2.6 Estudio mediante voltamperometría cíclica

Los compuestos (**8-15**) se estudiaron por voltamperometría cíclica (CV) a una concentración de didisolución 1 mM en acetonitrilo con Bu₄NPF₆ (0.1 M) como electrolito de soporte a temperatura ambiente, con una velocidad de barrido de 0.100 V s⁻¹, usando como electrodo de trabajo carbón vitreo y el electrodo de referencia es Ag/AgCl, bajo atmósfera inerte de N₂ y en el intervalo de -2.5 a 2.5 V, donde se observaron varios procesos de oxidación/reducción. Se determinaron los potenciales (E_{1/2}) para el sistema.

Los datos de reversibilidad de los procesos de oxidación/reducción se enumeran en la **Tabla 2. 3**. Los voltamogramas de los ligantes de ferrocenil calcógenoéter (**8-11**) se muestran en la **Figura 2. 11** desde los potenciales 0.2-1.2 (V), además en anexos se muestran los voltamperogramas desde -2.5-2.5 (V) y los complejos de paladio ferrocenil calcógenoéter (**12-15**) se muestran en la **Figura 2.12** en el intervalo de 0- 1.6 (V).

Tabla 2. 3. Resultados del análisis por voltamperometría cíclica de los ligantes ferrocenil calcogenuros (8-11) y sus complejos de paladio (12-15). Potenciales redox (mV vs Fc/Fc⁺), los valores reportados E_{1/2} únicamente para la oxidación del Fe.

compuesto	Fc	8	9	10	11
I _{pa} (mA)		-2.733e-2	-1.020e-2	-9.123e-3	-3.375e-3
I _{pc} (mA)		2.845e-2	1.538e-2	1.077e-3	8.069e-5
II _{pa} (mA)		-	No observado	-	-3.804e-3
II _{pc} (mA)		-	7.37e-3	-	1.043e-4
III _{pa} (mA)		-	-	-	-1.564e-4
III _{pc} (mA)		-	-	-	1.011e-6
E _{1/2} (mV)		-	-	-	-
E _{1/2} (mV)	45.2	46.4	68.4	49.9	68.8
E _{1/2} (mV)			80.5	-	83.4
.	12	13	14	15	
I _{pa} (mA)	-1.956e-3	-1.827e-3	-1.746e-3	-5.289e-3	
I _{pc} (mA)	3.144e-4	2.875e-4	2.159e-4	1.420e-3	
II _{pa} (mA)	-	-1.151e-2	-2.679e-5	-2.049e-3	
II _{pc} (mA)	-	2.773e-3	1.746e-3	1.613e-4	
III _{pa} (mA)	-	No observado	-	No observado	
III _{pc} (mA)	-	No observado	-	1.105e-3	
E _{1/2} (mV)	-	27.9	-	26.1	
E _{1/2} (mV)	74.6	74.15	78.1	73.1	
E _{1/2} (mV)	-	-	-		

$$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}), E^{\circ} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ at } T = 25^{\circ}\text{C and } v = 100 \text{ mV/s.}$$

El voltamograma cíclico (CV) para los ferrocenil selenoéter **8** y **10** muestra una naturaleza reversible y un proceso de un electrón, con valores de E_{1/2} de 46.4 mV y 49.9 mV

respectivamente, el intervalo de potencial de 0.2 a 0.8 V con picos de potencial de oxidación a 0.429 V, 0.498 V y 0.458 V, 0.539 V correspondientemente. Esto indica la influencia del átomo de Se en la molécula de ferrocenilo.

Los valores de $E_{1/2}$ son más positivos que los del propio ferroceno, lo que indica que la oxidación de estos selenoéteres es ligeramente más difícil que la del ferroceno. Los valores de $E_{1/2}$ de los ligandos **8** y **10** se correlacionan con los datos espectroscópicos de RMN ^{77}Se , el compuesto con el mayor potencial de oxidación dio la señal de RMN ^{77}Se campo abajo.²³ Por otra parte, en los datos $E_{1/2}$ de los ligandos ferrocenil-teluroéter **9** y **11**, ambos voltamogramas cíclicos muestran tres ondas bien definidas, que son casi reversibles en el intervalo de potencial de 0.2 a 1.2 V. La primera onda puede asignarse a el proceso redox del ferroceno sustituido y las demás ondas pueden asociarse al proceso redox del telurio que puede actuar como centro redox.²⁴

El voltamograma cíclico (CV) de los complejos de paladio ferrocenil selenoéter **12** y **14** muestra procesos redox cuasi-reversibles, con valores de $E_{1/2}$ de 74.6 mV y 78.1 mV, los valores son más positivos que los de ferroceno y ferrocenil calcógenéteres. La falta de reversibilidad está influenciada por el centro de paladio que aumenta ligeramente el grado de interacción electrónica entre el selenio en la oxidación del ferroceno. Al igual que los teluroéteres **9** y **11**, sus complejos **13** y **15** muestran tres ondas no definidas. Estos tres procesos son procesos redox irreversibles, que se pueden atribuir a (a) el cambio en el carácter electrónico en el centro de paladio y telurio y (b) diferentes procesos redox en el centro de telurio.

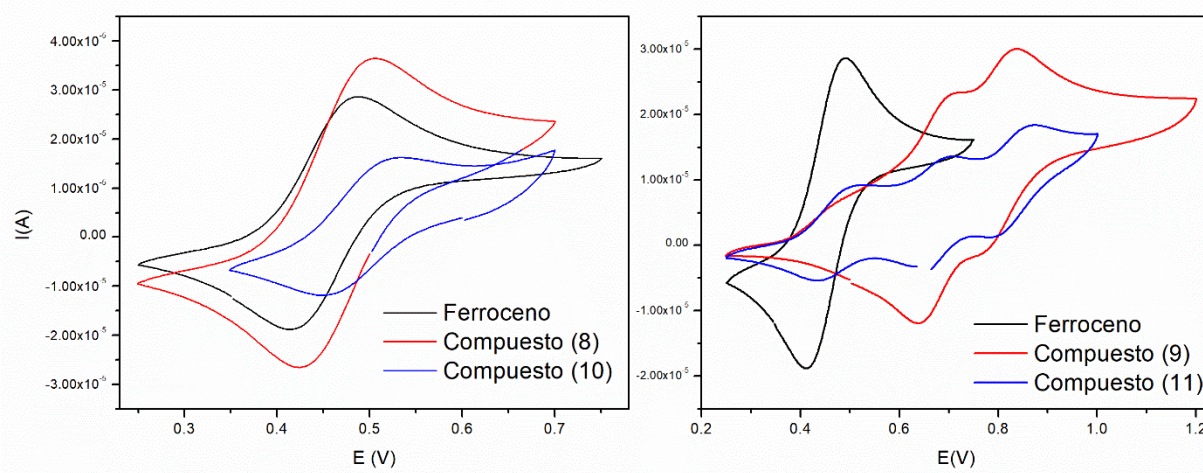


Figura 2. 11. Voltamperograma cíclico de los ligandos 8-10 [1mM] vs ferroceno en CH_3CN a una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1}

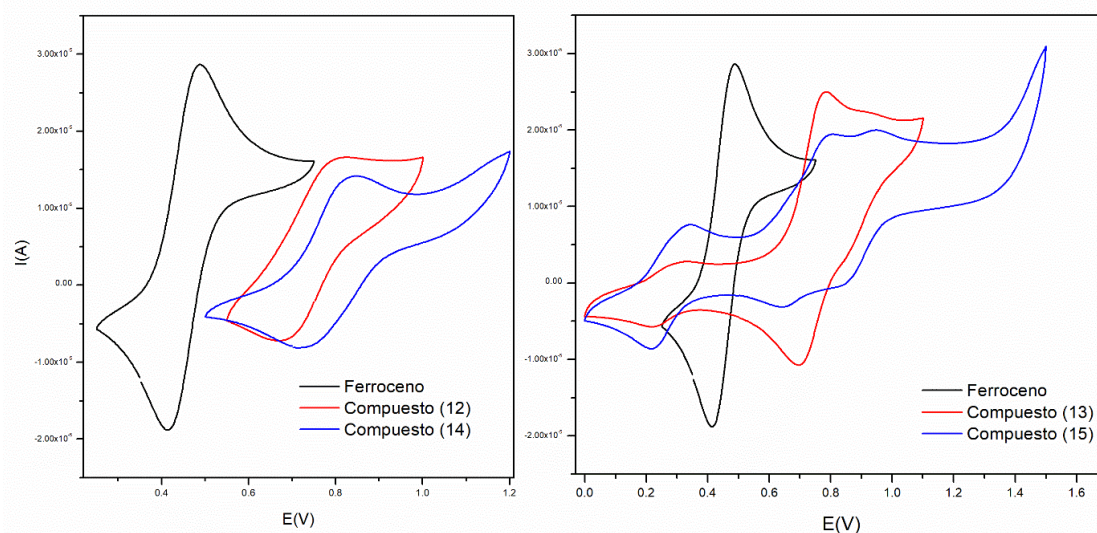


Figura 2.12. Voltamperometría cíclica de los complejos **12-15** [1mM] vs ferroceno en CH_3CN a una velocidad de barrido de 0.1V s^{-1}

2.2.7 Análisis mediante espectroscopía UV-vis.

Los espectros de absorción electrónica de estos ligandos (**8-11**) y complejos (**12-15**) en diferentes solventes (CH_3CN , MeOH y CH_2Cl_2) se muestran en la **Figura 2.13** y **Figura 2.14**. Los espectros de UV-Vis de los ligandos **8-11** muestran dos bandas características de metallocenos a 440 nm y ~ 280 nm en la región UV/Vis²⁵ y la influencia de diferentes disolventes muestra cambios en las bandas de absorción a ~ 280 nm de los ligandos 8, 10 y 11 en acetonitrilo. Los datos de absorción UV/Vis se resumen en la **Tabla 2.4**. Los complejos **12-15** mostraron una banda de absorción a ~ 326 nm que se puede asignar a $\text{E}\rho\pi \rightarrow \text{Pd}$.²⁶ Las bandas observadas para los complejos de ferrocenil-teluro **13** y **15**, que reflejan el grado de deslocalización entre los orbitales metálicos Pd(II) y el átomo electrodonador de telurio y pueden estar directamente relacionadas con el grado de covalencia de los enlaces Pd-E. Los espectros y curvas de calibración se muestran en la sección de anexos.

Tabla 2.4. Parámetros de absorción electrónica de los compuestos **8-15**

Comp	disolvente	λ (nm)	ϵ (dm ³ .Mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Comp	disolvente	λ (nm)	ϵ (dm ³ .Mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
8	CH ₃ CN	438	156.1	13	MeOH	500	428.4
	CH ₂ Cl ₂	439	155.3			396	952.7
	MeOH	438	132.8			318	2268.6
9	CH ₃ CN	442	157.4		262	3665.6	
	CH ₂ Cl ₂	442	148.6		CH ₃ CN	491	67.7
	MeOH	441	149.9			388	107.5
10	CH ₃ CN	440	232.3	314		282.2	
	CH ₂ Cl ₂	465	1000.7	255		425.6	
	MeOH	469	108.1	493		1406.2	
11	CH ₃ CN	440	1268.2	14		CH ₂ Cl ₂	389
	MeCN				313		5296.6
	CH ₂ Cl ₂	442	1439.3		264		7229.5
	MeOH	440	1563.7		493	707.9	
12	CH ₃ CN	487	1002.5		MeOH	392	1445.8
		410	1132			310	3913.3
		321	3056	276		6282.5	
		481	1699.6	MeCN		480	482.5
	CH ₂ Cl ₂	412	1938		400	1622.9	
	329	4568.8	326		3244.8		
	501	812	266		4077.3		
	MeOH	399	1116	480	-		
318		3316.3	15	CH ₂ Cl ₂	395	534	
CH ₃ CN		486			578.8	310	-
		406			181.6	297	2795
	326	2969.6		495	805.2		
13	CH ₂ Cl ₂	499		112	MeOH	394	1652.5
		408		203		325	2215.6
		328	720.8	290		2681.9	
	237	2143.6					

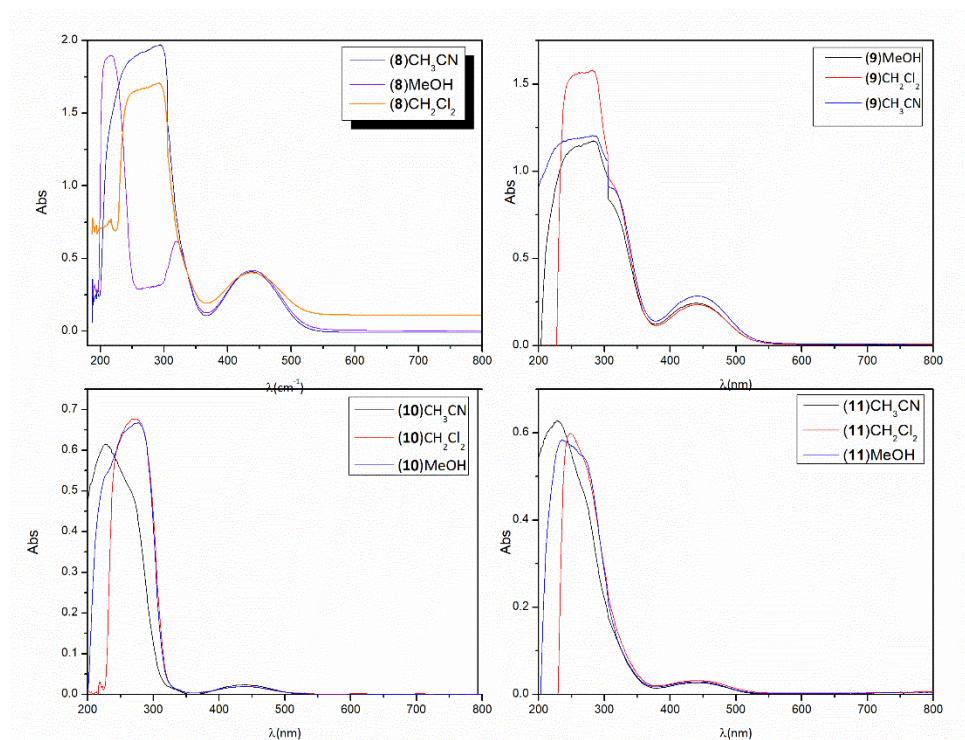


Figura 2.13. Espectros UV-Vis de los ligandos (8-10), en MeOH, CH₃CN y CH₂Cl₂.

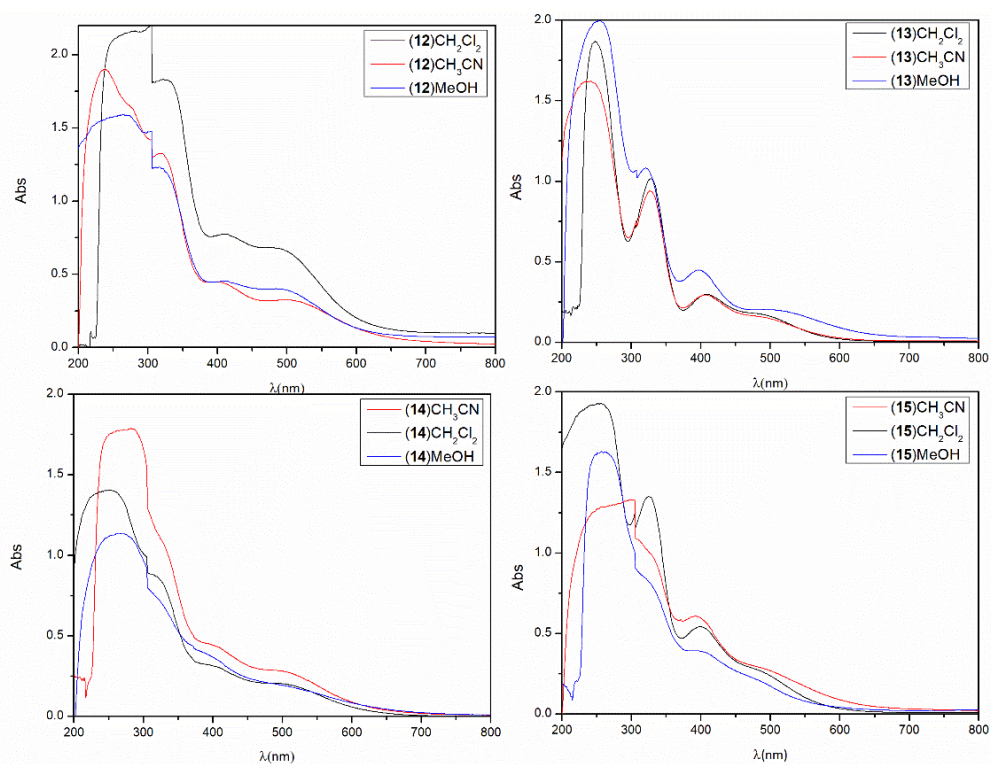


Figura 2.14. Espectros UV-Vis de los complejos de paladio (12-15), en MeOH, CH₃CN y CH₂Cl₂.

2.2.8 Análisis térmico por TGA y DSC.

Los complejos **12-15** fueron analizados mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis se hizo en bajo atmósfera de nitrógeno, usando crisol de aluminio, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los termogramas **Figura 2.15** muestran una pérdida de peso en función de la temperatura, donde se observa un comportamiento similar para los cuatro complejos con una descomposición multietapa con intermedios no muy estables y poca información acerca de la estequiometría de la reacción. Los termogramas muestran una descomposición térmica a temperaturas similares de ~290 °C, con una pérdida de porcentaje en peso del ~16 %.

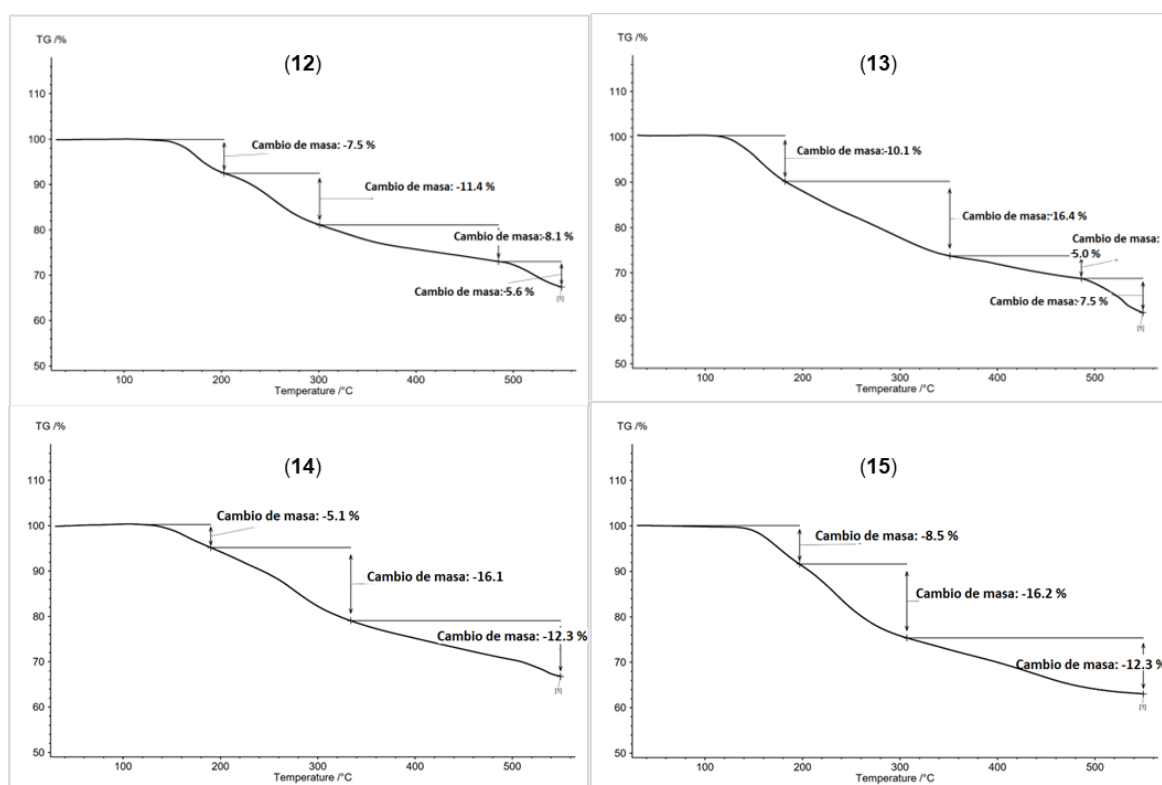


Figura 2.15. Curvas de TGA para los complejos 11-15

En el análisis por DSC se puede observar que existen dos procesos exotérmicos para los cuatro complejos. Para el compuesto **12** muestra un proceso endotérmico en 162.6 °C correspondiente al punto de fusión, de igual manera los complejos **13**, **14** y **15** muestran valores cercanos de puntos de fusión en 145.2, 150.7, 129.3 °C respectivamente, de igual manera se muestra otra en ~510 °C.

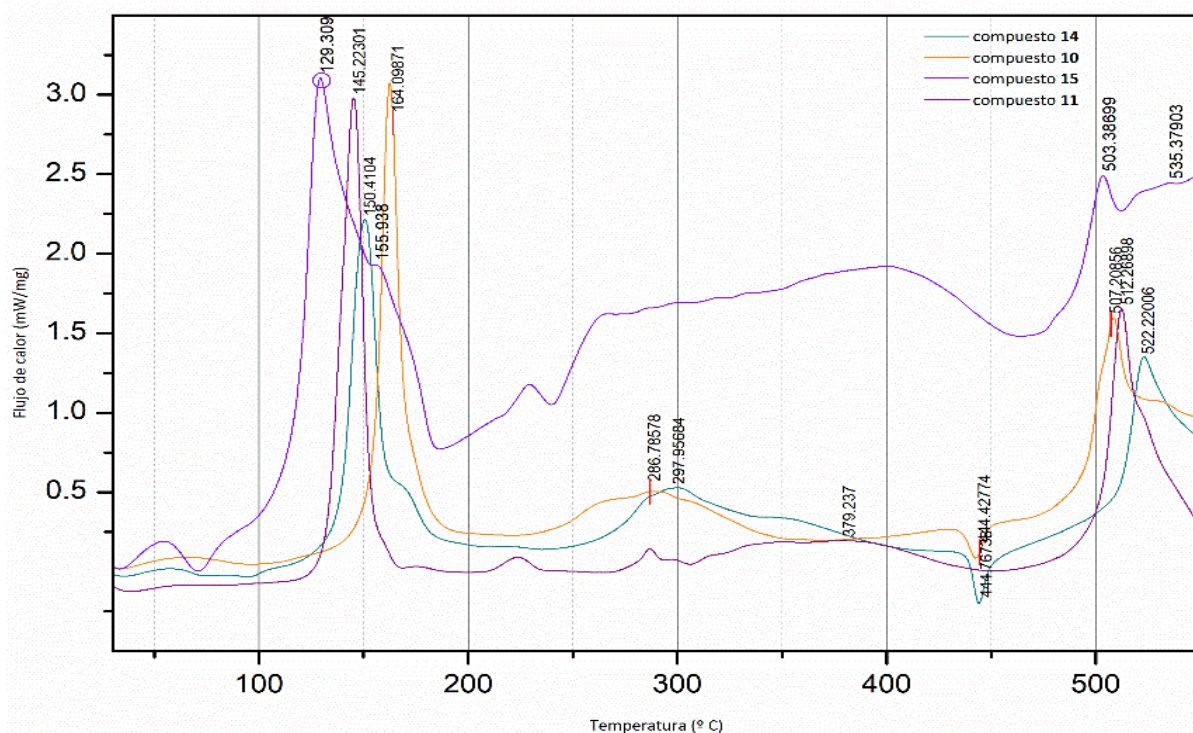


Figura 2.16. Termograma de DSC de los complejos 12-15.

2.3 Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron nuevos ligantes ferrocenil calcogenoéteres 1,2-disustituidos (selenio y telurio) que contienen átomos de nitrógeno y oxígeno como sitio de coordinación adicional. Estos ligantes se coordinaron como ligantes bidentados con paladio(II) lo cual se confirmó mediante su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal
- Los espectros de RMN-¹H mostraron que en los ligantes 8-11 poseen quiralidad planar en el ferroceno, además el grupo NMe₂ no posee un enlace intramolecular con el átomo calcogenuro (Se o Te).
- Los ligantes 10 y 11 mostraron la existencia de un enlace intramolecular O••E (Se y Te) la cual se corrobora mediante RMN-¹H a temperatura variable
- Los valores E_{1/2} de los ligantes de ferrocenil selenio se correlacionan con los datos espectroscópicos de RMN ⁷⁷Se, mostrando la señal de ⁷⁷Se a campo bajo para el compuesto con el mayor potencial de oxidación
- Los complejos de paladio(II) 12-15 presentan geometría cuadrada plana alrededor del centro metálico de paladio coordinado a través de N y E (E: Se y Te) y dos átomos cloruro, mientras que el átomo de calcógeno adopta una geometría piramidal. Además, se observaron interacciones intramoleculares e intermoleculares en el empaquetamiento de las moléculas en DRX de monocristal.

En resumen, los resultados obtenidos proporcionan información detallada sobre la síntesis, caracterización y propiedades de los ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) y complejos de paladio, lo cual es relevante para comprender su comportamiento y potenciales aplicaciones en la química de coordinación y catálisis.

2.4 Parte experimental

2.4.1 Síntesis general de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil] calcogenuro (Se y/o Te).

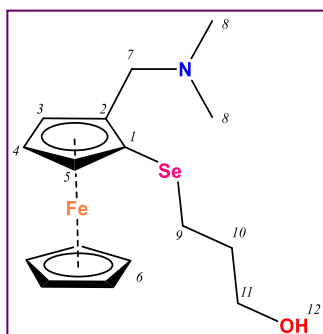
En un Schlenk, se añadieron 1g (4.11 mmol) de *N,N*-dimetilaminometil ferroceno (**1**) bajo atmósfera de N₂, disueltos en 15 mL de THF (anhidro, recién destilado). La disolución se enfrió 0 °C y se agregaron gota a gota 4.93 mmol de una disolución de *t*-BuLi en hexano. La mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente con agitación durante 1 hora para permitir la formación de *N,N*-dimetilaminometilferrocenillitio (**2**). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se enfrió a -78 °C en un baño de hielo seco-acetona y se añadieron en porciones 4.11 mmol de Se(0) en polvo para la formación del calcogenato (**3**). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 4 horas, de las cuales 1 hora se llevó a cabo en un equipo de ultrasonido. Al finalizar el tiempo de reacción, se abrió el sistema y se mantuvo en agitación en presencia de aire durante toda la noche para llevar a cabo la reacción de oxidación y formación del diferrocenilcalcogenuro (**4-7**). Para finalizar la reacción, se añadieron 15 mL de agua y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 veces con 20 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se evaporó a presión reducida. La mezcla obtenida se purificó mediante cromatografía en columna utilizando alúmina (70:230 mesh) y una elución con una mezcla de hexano:acetato de etilo en una proporción de 5:5.²⁷ La síntesis y caracterización ya ha sido reportada.

2.4.2 Síntesis general de calcogenoéteres

En un matraz de tres bocas equipado con un embudo de adición con presión compensada y un burbujeador, se adicionó una disolución de 1 equivalente de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil]dicalcogenuro Se o Te en etanol, seguido se hace burbujear N₂ por 30 min con agitación, luego se agregó 10 equivalentes de NaBH₄. La disolución se llevó a reflujo por 1 h, al terminar el tiempo, con ayuda del embudo de adición se agregó gota a gota una disolución de 2.1 equivalente de 3-bromo-1-propanol o 2-(bromometil)tetrahidro-2*H*-pirano en etanol. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo y agitación constante por 6 horas. Para terminar la reacción se adicionó agua y se extrajo con CH₂Cl₂; la fracción orgánica, se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó a presión reducida, el compuesto se purificó sobre alúmina, usando como eluyente una disolución de Hexano: acetato de etilo (4:1).

= 199.68, 197.89, **IR** (ν cm^{-1}): 3092-2762 (ν_{CH}), 1452 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1082 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1045-999 (δ_{CH}), 809 (π_{CH}), 488 ($\nu_{\text{te-C}}$); **EM (DART)**: m/z , 472 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

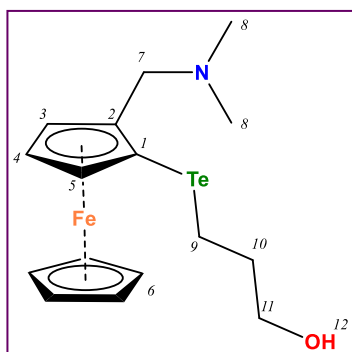
2.4.2.3 Síntesis de $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{SeNOFe}$ (10)



A una disolución de 0.250 g (0.389 mmol) de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil]diselenuro (**4**) en 40 mL de etanol, se agregó 0.150 g (3.89 mmol) de NaBH_4 y 0.114 g (0.074 mL, 0.817 mmol) de 3-bromo-1-propanol en 2 mL de etanol siguiendo la metodología general, el compuesto se purificó por cromatografía de columna en alúmina y hexano: acetato de etilo 7:3 como fase móvil. Aceite amarillo, 89 % RTO (0.132) g; **RMN- ^1H** (CDCl_3 , 300

MHz, ppm): δ 1.95-1.66 (2H, *m*, H-10), 2.21 (6H, *s*, H-8), 2.47 (1H, *ddd*, $J_{\text{H-H}}=12, 19.6, 5.0$; H-9), 2.91, 3.88 (2H, *dd*, $J_{\text{AB}}=12.3$, H-7), 3.06 (1H, *ddd*, $J_{\text{H-H}}=12, 4, 6.3, 4.8$; H-9), 3.54-3.41 (1H, *m*, H-11), 3.66-3.54 (1H, *m*, H-12), 3.82-3.68 (1H, *m*, H-11), 4.09 (5H, *s*, H-6), 4.22-4.15 (1H, *m*, H-5), 4.29-4.22 (1H, *m*, H-4), 4.37-4.32 (1H, *m*, H-3); **RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 75.4 **MHz**) δ 26.63 (C-9), 32.46 (C-10), 45.24 (C-8), 58.77 (C-7), 59.57 (C-11), 68.99 (C-5), 69.96 (C-6), 71.84 (C-4), 73.42 (C-1), 76.73 (C-3), 87.03 (C-2), **RMN- $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 57 **MHz, ppm**) = 124.70; **IR** (ν cm^{-1}): 3400 ν_{OH} , 3088-2764 (ν_{CH}), 1455 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1116, 974 (δ_{CH}); 817 (π_{CH}), 490 ($\nu_{\text{Se-C}}$); **MS (DART)**: m/z , 382.03 $[\text{M}+\text{H}]^+$. **Anal. Elem.**: $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FeNOSe}]$ (%): **cal**: C: 50.55; H: 6.10; N: 3.68. **Exp**: C: 50.32; H: 6.00; N: 3.83.

2.4.2.4 Síntesis de $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{TeNOFe}$ (11)



A una disolución de 0.608 g (0.822 mmol) de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil]diteluro (**5**) en etanol se agregó 0.310 g (8.22 mmol) de NaBH_4 con burbujeo de N_2 , la mezcla de reacción se lleva a reflujo por 1 h, después se adicionó una disolución de 0.240 g (0.156 mL, 1.73 mmol) de 3-bromo-1-propanol en 2 mL de etanol siguiendo la metodología general, el compuesto se purificó por cromatografía de columna en alúmina y hexano: acetato de etilo 7:3 como fase móvil. Aceite

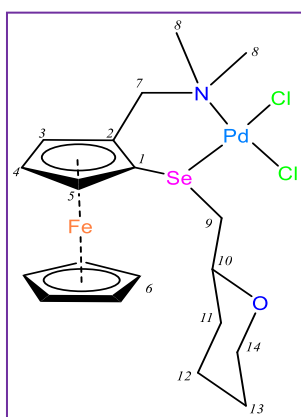
amarillo, 89 %RTO, (0.315 g); **RMN- ^1H** (CDCl_3 , 300 **MHz, ppm)**: δ 1.89-1.77 (2H, *m*, H-10), 2.23 (6H, *s*, H-8), 2.45-2.33 (1H, *m*, H-9), 2.93, 3.83 ppm (2H, $J_{\text{AB}}=12.4$, H-7), 3.33-3.14 (1H, *m*, H-9), 3.53-3.40 (1H, *m*, H-11), 3.75-3.65 (1H, *m*, H-11), 4.08 (5H, *s*, H-6), 4.27-4.21 (1H, *m*, H-5), 4.30-4.27 (1H, *m*, H-4), 4.44-4.37 (1H, *m*, H-3), 4.89-4.76 (1H, *m*, H-12), **RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 75.4 **MHz, ppm**) δ 6.51 (C-9), 33.38 (C-10), 45.33 (C-8), 48.92 (C-1), 60.70 (C-7), 61.10 (C-11), 69.92 (C-6), 71.33 (C-5), 71.84 (C-4), 80.96 (C-3), 89.81 (C-2), **RMN-**

$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3, 94.6 \text{ MHz, ppm}) = 190.42$, IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3400 (ν_{OH}), 3090-2763 (ν_{CH}), 1453 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1116, 974 (δ_{CH}); 817 (π_{CH}), 485 ($\nu_{\text{Te-C}}$); **EM(DART):** m/z , 430. $[\text{M}+\text{H}]^+$. **Anal. Elem:** $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FeNOTe}]$ (%): **cal:** C: 44.82; H: 5.40; N: 3.27. **Exp:** C: 44.60; H: 5.29; N: 3.29.

2.4.3 Síntesis general de complejos

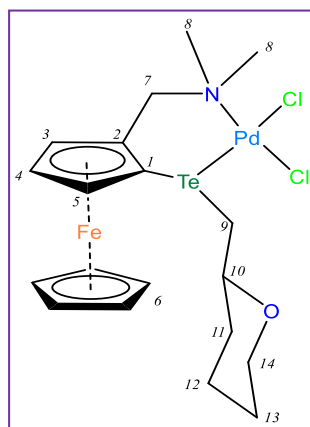
En un Schlenk se adicionó una equivalente del ligante ferrocenil calcogenoeter disuelta en 10 mL de acetonitrilo seco bajo atmósfera de nitrógeno con agitación constante, seguido se adicionó una cantidad equimolar de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ disuelta en acetonitrilo, y se dejó reaccionar por 4 h a temperatura ambiente, finalizado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida, el compuesto fue filtrado en una columna con Celita, el compuesto se caracterizó mediante las diferentes técnicas, RMN, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{77}Se , ^{125}Te , IR, espectrometría de masas, análisis elemental, UV-vis, voltametría cíclica (CV), DRX de monocristal.

2.4.3.1 Síntesis de $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNOSePdCl}_2$ (12)



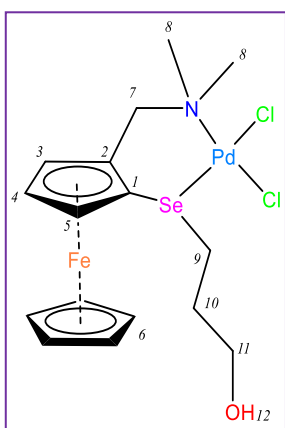
Siguiendo el procedimiento general de síntesis, a una disolución de 0.246 g (0.587 mmol) de **(8)** en acetonitrilo seco se agregó 0.1523 g (0.587 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, el complejo **(16)** se obtuvo como un sólido color vino oscuro rendimiento 83% (0.275 g), p.f.: 156.2 °C. **RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz):** δ 1.35-1.19 (1H, *m*, H-12), 2.01-1.67 (5H, *m*, H-11, H-12, H-13), 2.28 (3H, *d*, $J_{\text{H-H}}=3.5$, H-8), 2.77 (1H, *dd*, $J_{\text{AB}} = 13.5, 2.36$, H-7), 2.95 (1H, *m*, H-9), 3.09 (3H, *s*, H-8), 3.44-3.23 (1H, *m*, H-10), 3.68-3.49 (1H, *m*, H-9) 4.03-3.87 (1H, *m*, H-14, H-7), 4.21 (5H, *s*, H-6), 4.40-4.25 (2H, *m*, H-5, H-4), 4.82 (1H, *dt*, $J_{\text{H-H}}=25.6$, 6.21 H-3), **RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3, 75.4 \text{ MHz, ppm})$** δ 23.17, 23.31 (C-11), 25.83, 25.86 (C-12), 31.73, 31.84 (C-13), 46.96, 48.39 (C-9), 48.26 (C-8), 55.10 (C-8), 65.74, 65.78 (C-7), 68.39, 68.57 (C-5), 68.74, 68.94 (C-14), 70.08, 70.66 (C-3), 70.29, 70.47 (C-9), 72.71.0, 75.14 (C-4), 71.24 (C-6), 73.24, 74.06 (C-1), 81.54, 81.51 (C-2); **RMN- $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3, 57.2 \text{ MHz, ppm})$** = 281.49, 264.71, **IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$):** 3087-2840 (ν_{CH}), 1453 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1077 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1091-972 (δ_{CH}), 809 (π_{CH}), 486 ($\nu_{\text{Te-C}}$); **EM (MALDI-TOF):** m/z , 564.441 $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeNOPdSeCl}]$, 527.407 $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeNOPdSe}]$; **Anal. Elem:** $[\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNOPdSeCl}_2]$ (%): **cal:** C, 38.19; H, 4.55; N, 2.34. **Exp:** C, 38.06; H, 4.59; N, 2.14.

2.4.3.2 Síntesis de $C_{19}H_{27}FeNOTePdCl_2$ (13)



Se adicionó 0.134 g (0.335 mmol) de (9) disueltos en 10 mL de acetonitrilo se agregó 0.0868 g (0.335 mmol) $PdCl_2(CH_3CN)_2$ siguiendo el procedimiento general, el complejo (17) se obtuvo como un sólido color vino oscuro. Rendimiento 87 % (0.188 g). p.f.: 143.8 °C. **RMN- 1H** ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm): δ 1.35-1.12 (1H, *m*, H-12), 1.69-1.56 (3H, *m*, H-12, H-13), 1.95-1.69 (2H, *m*, H-11), 2.28 (3H, *s*, H-8), 2.93-2.59 (2H, *m*, H-14), 2.78 (1H, *dd*, $J_{AB} = 13.5$, 2; H-7), 3.06 (1H, *m*, H-9), 3.20 (3H, *d*, $J_{H-H} = 6.9$, H-8), 3.59-3.46 (1H, *m*, H-10), 3.75-3.59 (2H, *m*, H-14), 3.96-3.86 (1H, *m*, H-9), 4.13-3.96 (1H, *m*, H-7), 4.19 (5H, *s*, H-6), 4.42-4.35 (2H, *m*, H-5, H-4), 4.69 (1H, *d*, $J_{H-H} = 15.4$, H-3); **RMN- ^{13}C** { 1H }, $CDCl_3$, 75.4 MHz, ppm): δ 23.04, 23.31 (C-11), 25.84 (C-13), 33.11, 33.22 (C-12), 36.76 (C-9), 37.65 (C-10), 45.55 (C-8), 52.86, 53.32 (C-1), 55.25 (C-8), 68.71 (C-7), 70.34, 70.45 (C-5), 70.99 (C-6), 72.56, 72.62 (C-3), 72.76, 73.06 (C-4), 73.82 (C-14), 85.42 (C-2); **RMN- ^{125}Te** { 1H }($CDCl_3$, 94.6 MHz, ppm) = 517.95, 489.93, **IR** ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3076-2852 ($\nu_{(CH)}$), 1450 ($\nu_{(C=C)}$), 1080 ($\nu_{(C-O)}$), 1043-998 ($\delta_{(CH)}$), 807 ($\pi_{(CH)}$), 484 ($\nu_{(Te-C)}$); **EM (DART)**: m/z , 647 [M+H] $^+$. **Anal. Elem**: [$C_{19}H_{27}FeNOPdTeCl_2$] (%): **cal**: C, 35.32; H, 4.21; N, 2.17 **Exp**: C, 35.07; H, 4.08; N, 1.98.

2.4.3.3 Síntesis de $C_{16}H_{23}SeNOFePdCl_2$ (14)



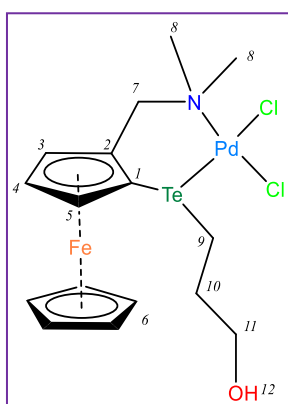
En un Schlenk se adicionó 0.110 g (0.296 mmol) de (10) disueltos en 5 mL de agua destilada y desoxigenada, se agregó mediante cánula una disolución de 0.968 g (0.296 mmol) K_2PdCl_4 disueltos en 5 mL de H_2O desoxigenada, la reacción se dejó en agitación por 6 h, se extrajo con CH_2Cl_2 , la fracción orgánica, se secó sobre Na_2SO_4 anhidro el disolvente se evaporó a presión reducida el compuesto se filtró a través de Celita, el complejo (18) se obtuvo como un sólido color vino oscuro brillante. Rendimiento, 76% (0.134 g). p.f.: 122.4 °C, **RMN- 1H** ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm): δ 2.16-2.03 (1H, *m*, H-9), 2.28 (3H, *s*, H-8), 2.73-2.66 (1H, *m*, H-9), 2.78, 4.10 (2H, $J_{AB} = 13.6$, H-7), 3.10 (3H, *s*, H-8), 3.46-3.23 (2H, *m*, H-10), 3.87-3.76 (1H, *m*, H-11), 4.00-3.88 (1H, *m*, H-11), 4.24 (5H, *s*, H-6), 4.44-4.33 (2H, *m*, H-3, H-5), 4.69-4.45 (1H, *m*, H-4); **RMN- ^{13}C** { 1H }($CDCl_3$, 75.4 MHz, ppm) δ 32.98 (C-9), 35.09 (C-10), 48.35 (C-8), 55.16 (C-8), 61.43 (C-11), 65.68 (C-7), 68.43 (C-4), 68.84 (C-5), 70.39 (C-1), 71.45 (C-6), 71.47 (C-3), 81.92 (C-2), **RMN- ^{77}Se** { 1H } ($CDCl_3$, 57.2 MHz, ppm) = 301.75 ppm, **IR** ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3412 ($\nu_{(OH)}$), 3085-2768 ($\nu_{(CH)}$), 1451 ($\nu_{(C=C)}$), 1103-928 ($\delta_{(CH)}$); 826 ($\pi_{(CH)}$),

489 ($\nu_{\text{Se-C}}$); **MS (DART):** m/z , 382 (M+H)⁺, 580 (M+H)⁺. **Anal. Elem:** [C₁₉H₂₃FeNOPdSeCl₂] (%): **cal:** C, 35.47; H, 4.16; N, 2.51. **Exp:** C, 35.59; H, 4.30; N, 2.44.

Síntesis de C₂₉H₃₉Fe₂N₂OSePdCl (14a).

Este compuesto fue aislado a partir del complejo (14) a través de lavados con éter dietílico, se obtuvo como un sólido naranja oscuro. ⁷⁷Se NMR (CDCl₃, 94.6 MHz) 390.74, IR (ν cm⁻¹): 3411(ν (OH)), 3091-2856 (ν (CH)), 1456 (ν (C=C)), 1137, 911 (δ (CH)), 819 (π (CH)), 420 (ν (Se-C)); **EM (DART):** m/z , 758 (M+H)⁺.

2.4.3.4 Síntesis de C₄-C₁₆H₂₃TeNOFePdCl₂ (15)



Siguiendo el procedimiento descrito para la síntesis del complejo (18) se adicionó 0.212 g (0.505 mmol) de (11) disueltos en 15 mL de agua destilada y desoxigenada, se adiciono 0.1648 g (0.505 mmol) K₂PdCl₄, el complejo (18) se obtuvo como un sólido color vino oscuro brillante. Rendimien to, 69 % (0.212 g); p.f. 135.8 °C. **RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm):** δ 1.88-1.70 (2H, *m*, H-10), 2.18-2.04 (1H, *m*, H-9), 2.31 (3H, *s*, H-8), 2.74-2.46 (1H, *m*, H-9), 2.78 (1H, *J*_{AB}=13.51, H-7), 4.05 ppm (2H, *J*_{AB}=13.51, H-7), 3.10 (3H, *s*, H-8) 3.88-3.66 (2H, *m*, H-11), 4.24 (5H, *s*, H-6), 4.56-4.40 (3H, *m*, H-3, H-4, H-5). **RMN-¹³C{¹H}(CD₂Cl₂ 75.4 MHz, ppm)** δ 20.07 (C-9), 33.08 (C-10), 47.49 (C-8), 52.14 (C-1), 53.77 (C-8), 61.90 (C-7), 66.49 (C-11), 69.19 (C-5), 70.10 (C-3), 70.79 (C-6), 72.58 (C-4), 86.06 (C-2). **RMN-¹²⁵Te{¹H}(CDCl₃, 94.6 MHz)** 411.37, **IR (ν cm⁻¹):** 3438(ν (OH)), 3082-2852 (ν (CH)), 1446 (ν (C=C)), 1104, 925 (δ (CH)); **MS (MALDI-TOF):** m/z , 570.430 [C₁₆H₂₃FeNOPdTeCl₂], 430.277 [C₁₆H₂₃FeNOPdTe], **Anal. Elem:** [C₁₉H₂₃FeNOPdTeCl₂] (%): **cal:** C, 31.70; H, 3.82; N, 2.31. **Exp:** C, 31.24; H, 3.69; N, 2.11.

Sintesis of C₂₉H₃₉Fe₂N₂OTePdCl (15a).

Este compuesto fue aislado a partir de la síntesis del complejo (15), mediante lavados con éter dietílico, p.f. 157.3 °C. **RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz):** δ 2.03-1.72 (2H, *m*, H-9), 2.22 (6H, *m*, H-9), 2.88 (3H, *s*, H-20), 2.92 (1H, *d*, *J*_{AB}=12.60, H-7), 3.12 (3H, *s*, H-20), 3.32 (1H, *d*, *J*_{AB}=14.11, H-19), 3.51-3.41 (2H, *m*, H-10), 3.72 (1H, *d*, *J*_{AB}=12.8, H-7), 3.85-3.73 (1H, *m*, H-11), 3.90 (1H, *d*, *J*_{AB}=14.11, H-19), 4.17 (5H, *s*, H-18), 4.19 (5H, *s*, H-6), 4.33-4.26 (1H, *m*, H-4), 4.42-4.34 (2H, *m*, H-3, H-5), 4.45.4.38 (1H, *m*, H-15), 5.63-5.55 (1H, *m*, H-16). **RMN-¹³C{¹H}(CDCl₃, 75.4 MHz, ppm)** δ 17.02 (C-9), 40.39 (C-10), 45.00 (C-8), 51.84 (C-8), 52.20 (C-20), 62.63 (C-7), 63.01 (C-11), 66.94 (C-16), 69.56 (C-6), 70.47 (C-18), 71.61 (C-3), 71.74

(C-17), 74.03 (C-15), 79.56 (C-14), 83.55 (C-15), 190.55 C-13, **RMN-¹²⁵Te{¹H}** (**CDCl₃**, **94.6 MHz, ppm**) 574.18, **IR (ν cm⁻¹):** 3415ν(OH), 3074-2908 (ν(CH)), 1453 (ν(C=C)), 1104, 953 (δ(CH)), 832 (π(CH)), 488 (ν(Te-C)); **EM (DART):** m/z, 815 (M+H)⁺

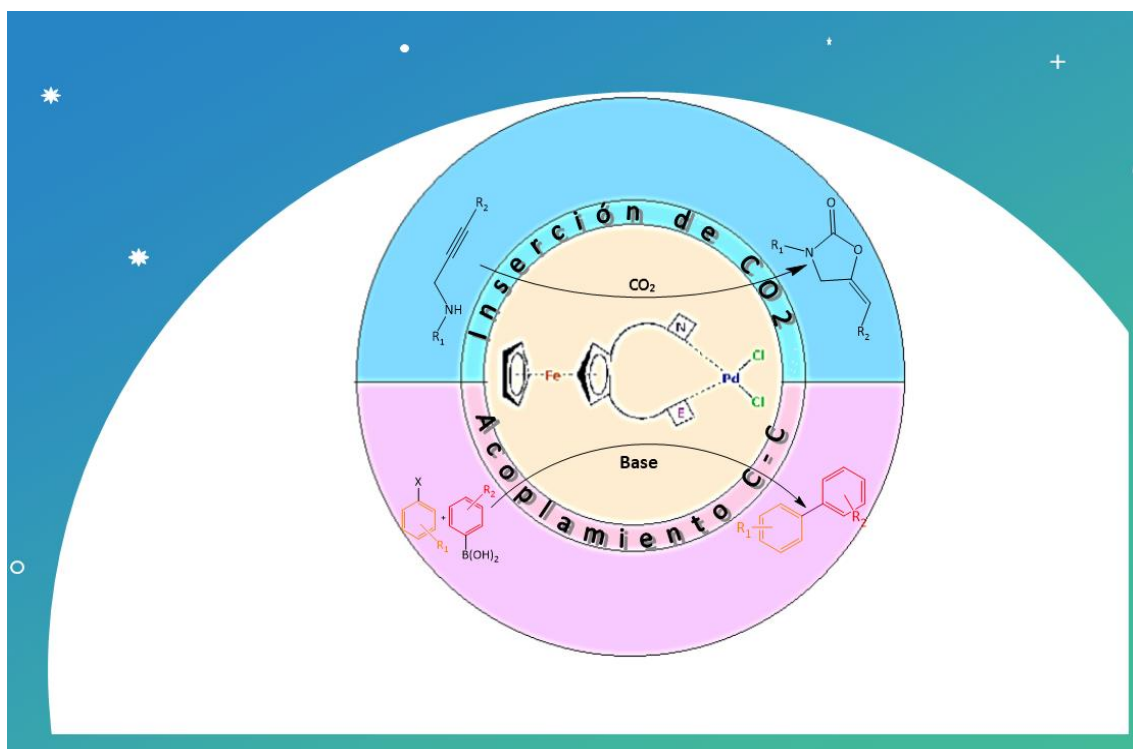
2.5 Referencias

- 1 W. C. (Ina) du Plessis, T. G. Vosloo and J. C. Swarts, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 2507–2514.
- 2 M. Trincado and H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 1814–1818.
- 3 M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé and L. A. Oro, *Synthesis (Stuttg)*, 2009, 11, 1916–1922.
- 4 P. Braunstein and F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 680–699.
- 5 E. M. Beccalli, G. Brogginini, M. Martinelli and S. Sottocornola, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 5318–5365.
- 6 A. Gupta, R. Deka, K. Srivastava, H. B. Singh and R. J. Butcher, *Polyhedron*, 2019, 172, 95–103.
- 7 O. Prakash, K. N. Sharma, H. Joshi, P. L. Gupta and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 8736–8747.
- 8 S. S. Oliveira, R. L. O. R. Cunha and M. S. Silva, *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57, 4556–4559.
- 9 K. Selvakumar and H. B. Singh, *Chem. Sci.*, 2018, 9, 7027–7042.
- 10 N. I. Al-Salim and W. R. McWhinnie, *Polyhedron*, 1989, 8, 2769–2776.
- 11 P. Singh, D. Das, O. Prakash and A. K. Singh, *Inorganica Chim Acta*, 2013, 394, 77–84.
- 12 R. Gonzalez, R. Azpiroz, P. Sharma, C. P. Villamizar C, B. Anzaldo, F. J. Pérez-Flores and R. A. Toscano, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, 506, 119531.
- 13 P. Singh, D. Das, A. Kumar and A. K. Singh, *Inorg. Chem. Comm.*, 2012, 15, 163–166.
- 14 A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh and R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 4357–4416.
- 15 H. S. Gutowsky and C. H. Holm, *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 1228–1234.
- 16 A. J. Thakur, S. Das and A. K. Phukan, *J. Mol. Struct.*, 2009, 929, 134–140.
- 17 Tabla de espectros infrarrojos, <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>, (accessed 1 March 2023).
- 18 D. K. Paluru, S. Dey, A. Wadawale and V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, 2013, 728, 52–56.
- 19 R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L. H. Shen and C. H. Brubaker, *Organometallics*, 1986, 5, 482–490.
- 20 D. Cremer and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1354–1358.
- 21 P. C. Ho, J. Z. Wang, F. Meloni and I. Vargas-Baca, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 422, 213464.
- 22 K. M. PrabhuKumar, H. R. Rajegowda, P. Raghavendra Kumar and R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, 2019, 902, 120967.
- 23 G. Mugesh, A. Panda and H. B. Singh, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 2000, 112, 239–248.
- 24 Y. Torubaev, P. Mathur, M. Tauqeer, M. M. Shaikh, G. K. Lahiri, A. Pasynskii, A. Pavlova and V. Grinberg, *J Organomet Chem*, 2014, 749, 115–119.

- 25 Y. S. David, N. Hendrickson and B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3603.
- 26 M. R. Burgess, S. Jing and C. P. Morley, *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 3484–3489.
- 27 H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-irmer, F. T. Edelmann, U. Kilimann and K. Jacob, *J. Organomet. Chem.* 1992, 437, 299–305.

Capítulo III

Aplicación catalítica de los complejos de paladio (II) que contienen ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te)



En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de los complejos de paladio(II) que contienen ligandos ferrocenil calcogenos (Se y Te) 1,2-disustituídos (12-15) en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura y la reacción la ciclación carboxilativa mediante la inserción de CO₂ usando N-propargilaminas para la síntesis de 2-oxazolidinonas, modificando parámetros como disolventes, temperatura, presión, base y tiempo de reacción.

3.1 Introducción

Los complejos de paladio(II) se conocen ampliamente como catalizadores o precatalizadores para diversas reacciones de acoplamientos carbono-carbono¹ y carbono-heteroátomo C-S,² C-P³, C-O⁴ y C-N.⁵ Estos acoplamientos son estudiados ampliamente porque los productos resultantes son de relevancia en ciencias biológicas, farmacéuticas y de materiales. Se ha encontrado que los complejos de paladio con algunos ligantes organocalcógenos son prometedores para las reacciones de acoplamiento C-C, como el acoplamiento de Heck y el acoplamiento de Suzuki-Miyaura.⁶⁻¹¹

Sin embargo, deben explorarse ampliamente para otras reacciones catalíticas, ya que el potencial uso de los complejos de paladio que contienen ligantes ferrocenilcalcogenoéteres es poco conocido en catálisis, en particular de los ligantes de organotelurio sobre los que hay muy poco conocimiento. Además, tenemos conocimiento de un reporte en el que se ha explorado un complejo de paladio con un ligante azufrado para la reacción de inserción de CO₂ seguido de una reacción de acoplamiento C-C.¹²

A pesar de que se ha obtenido un gran progreso en estas áreas, muchos de los sistemas catalíticos reportados tiene alcances limitados debido a que hay una gran variedad de sustratos para los cuales tienen varias limitantes, por ejemplo para los sistemas catalíticos con metales no nobles se necesitan altas cargas de catalizador, se requiere de una gran variedad de disolventes orgánicos, por lo tanto es importante seguir desarrollando nuevos complejos con diferentes características químicas, para su evaluación como potenciales catalizadores más económicos, eficientes y con menos impacto en el medio ambiente.

Los compuestos organocalcogenuros han surgido como una clase importante de ligantes más estables al aire y la humedad, resistentes a la oxidación, que poseen una larga vida útil y se sabe que tolera una amplia variedad de grupos funcionales, además también han demostrado competencia en diversas transformaciones químicas,¹³ por otra parte sus complejos de paladio han mostrado una amplia aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura.

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los complejos de paladio(II) que contienen ligantes ferrocenilcalcogenoéteres de Se y Te (**12-15**) sintetizados durante el desarrollo de este proyecto en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura. Además, se evaluaron estos mismos complejos como catalizadores en la síntesis de 2-oxazolidinonas usando CO₂ como bloque de construcción C1 y propagilaminas mediante una reacción de inserción.

3.1 Resultados y discusión.

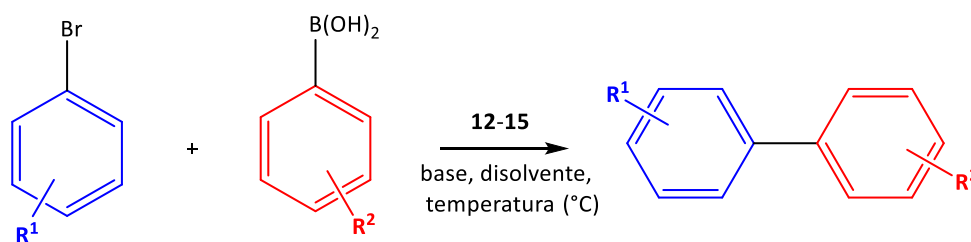
3.3.1 Evaluación catalítica de los complejos 12-15 en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura.

La actividad catalítica de los complejos de paladio(II) que contienen ligantes ferrocenil calcogenoéteres (selenio y telurio) **12-15**, fue explorada en el acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura usando halogenuros de arilo sustituidos y ácidos fenilborónicos en presencia de una base como se muestra en el **Esquema 3.1**.

Para llevar a cabo la evaluación catalítica de estos complejos se analizó la influencia de los siguientes parámetros: concentración de catalizador, temperatura, base y disolvente.

Para la estandarización de las condiciones de la evaluación catalítica de los complejos **12-15** se hizo siguiendo la metodología general descrita en la parte experimental usando bromo benceno, ácido fenilborónico y K_2CO_3 como base, en dioxano como disolvente a 100 °C bajo atmósfera de nitrógeno, estas condiciones han sido reportadas en la evaluación catalítica de complejos de paladio(II) con ligantes calcogenoéteres, el cual es un buen punto de partida.¹⁴

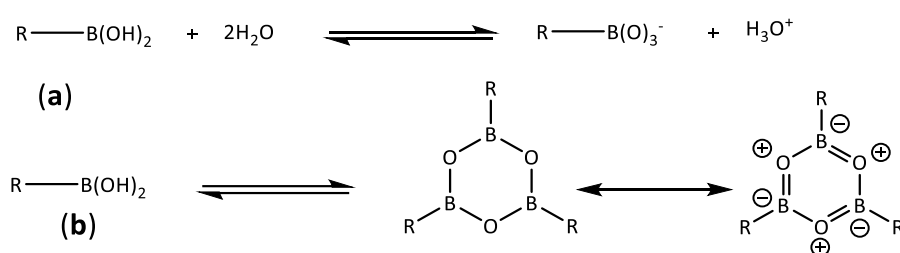
La exploración inicial de evaluación catalítica de estos complejos se inició evaluando la cantidad de catalizador necesaria para que la reacción proceda. En este paso se utilizó 1%, 2%, 3%, 4% y 5% de cada catalizador.



Esquema 3.1. Reacción de acoplamiento cruzado tipo Suzuki- Miyaura catalizado por los complejos 12-15.

Los resultados obtenidos variando la cantidad de catalizador de 1, 2, 3, 4 y 5% utilizando el complejo **12** se resumen en la **Tabla 3.1**, evaluado a 12 y 24 h, donde se observó que el mayor porcentaje de rendimiento se obtuvo usando el 5% mol del complejo **12** como catalizador (45.1 %), además, se observó la formación de la 2,4,6-trifenilboroxina como subproducto que incrementa con el tiempo de reacción.

La formación de la boroxina se da principalmente por que el disolvente utilizado es dioxano, ya que para los ácidos borónicos su acidez de Brønsted depende del medio, en un medio anhidro los grupos hidroxilos en el ácido borónico trigonal puede actuar como una especie donadora de protones, pero en disolución acuosa se induce la ionización del agua por ácido de Lewis liberando el ion hidronio y el trihidroxiboronato (**Esquema 3.2 a**). Además, los ácidos borónicos son más solubles en disolventes orgánicos que en soluciones acuosas neutras, bajo condiciones anhidras se establece un equilibrio con la forma trimérica anhidra (boroxina) y el ácido borónico, un proceso favorecido entrópicamente que libera tres moléculas de agua (**Esquema 3.2b**). Las boroxinas se estabilizan hasta cierto punto a través del carácter aromático parcial de los mesómeros zwitteriónicos triples.¹⁵



Esquema 3.2. (a) Acidez de Brønsted inducida por ácido de Lewis de ácidos borónicos en disolución acuosa, (b) Deshidratación entrópicamente favorable de ácidos borónicos para formar boroxinas parcialmente aromáticas.¹⁵

Tabla 3.1 Condiciones de optimización en reacciones de acoplamiento cruzados del complejo (12)

Entrada	% mol Catalizador (12)	%Rendimiento ^a	
		12 h (bifenilo)	24 h (bifenilo).
1	5%	45.1	47.1
2	4%	11.0	22.0
3	3%	11.9	9.4
4	2%	13.8	14.4
5	1%	0.0	6.4

Condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol base, 12 h, dioxano, ^a % de rendimiento determinado por GC-MS con *n*-decano como estándar interno

Además de la cantidad de catalizador utilizado, también se investigó la influencia del disolvente o mezcla de disolventes y la base utilizada para asegurar la viabilidad de la reacción. El estudio del papel de la base es de vital importancia debido a su notable influencia en el ciclo catalítico. La base desprotona el ácido fenilborónico, convirtiéndolo en una especie nucleofílica activa que aumenta considerablemente su reactividad y facilita la transmetalación. Para la elección de la base se tuvo en cuenta la solubilidad y compatibilidad con los otros componentes de la reacción.¹⁶ En este sentido, se seleccionaron K_2CO_3 , Cs_2CO_3 y TEA (**Tabla 3.2**) como bases debido a su disponibilidad y cambio de basicidad.

La elección del disolvente en las reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura también es un factor crucial que puede influir en el resultado de la reacción. Los disolventes desempeñan varios roles en la reacción, como proporcionar un medio de reacción adecuado, estabilizar los intermediarios y productos, y facilitar la transferencia de especies reactivas. En esta metodología se evaluó dioxano, dioxano:agua (3:1), DMF:H₂O (3:1) y TEA como disolventes y se encontró que la mezcla de DMF:H₂O usando K₂CO₃ como base (entrada 4, **Tabla 3.2**) generó mayor rendimiento con 59.3% después de 12 horas de reacción. Además, se observó una disminución en la formación de boroxina. Aunque los resultados obtenidos utilizando Cs₂CO₃ (entrada 3) como base no deben ser descartados por completo, ya que también mostraron rendimientos apreciables. En el ensayo 4, se evaluó la TEA como base la cual no mostró buenos resultados.

Tabla 3.2. Condiciones de optimización en reacciones de acoplamiento cruzados del complejo (12)

Entrada	Base	disolvente	% Rendimiento ^a	
			12 h (bifenilo)	24 h. (bifenilo)
1	K ₂ CO ₃	dioxano	11.0	22.0
2	K ₂ CO ₃	dioxano:agua	16.6	17.8
3	Cs ₂ CO ₃	DMF/H ₂ O (3:1)	35.6	36.5
4	K ₂ CO ₃	DMF/H ₂ O (3:1)	59.3	64.1
5	TEA	TEA	1.7	15.0

Condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol base, 12 h, dioxano, ^a % de rendimiento determinado por GC-MS con n-decano como estándar interno

La influencia de la temperatura también se evaluó en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura utilizando el complejo de paladio(II) (12) como catalizador. Los resultados se presentan en la **Tabla 3.3**, donde se puede observar que se obtiene el rendimiento más alto en el ensayo 1 al llevar a cabo la reacción a 100 °C. Sin embargo, en los ensayos 2 y 3, realizando la reacción a 80 y 60 °C respectivamente, se observaron rendimientos cercanos.

Tabla 3.3. Condiciones de optimización en reacciones de acoplamiento cruzados del complejo (12)

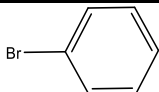
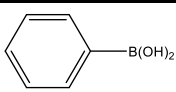
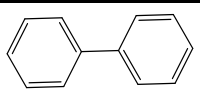
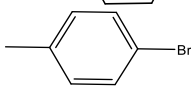
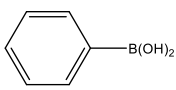
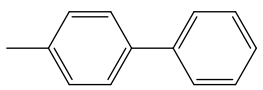
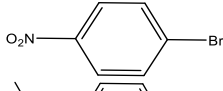
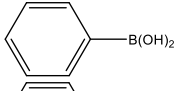
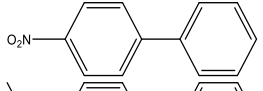
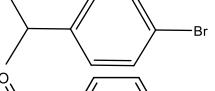
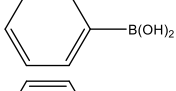
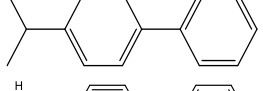
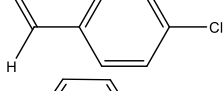
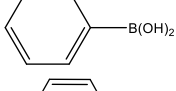
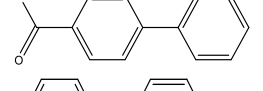
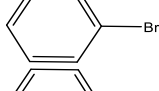
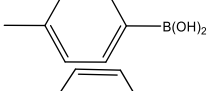
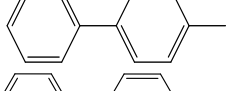
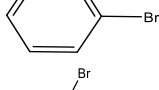
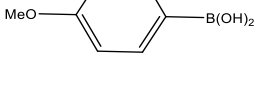
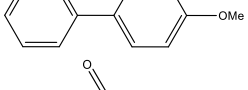
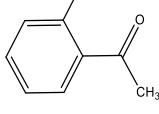
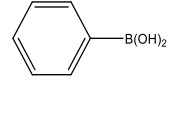
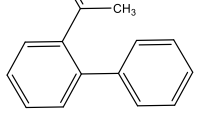
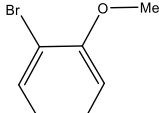
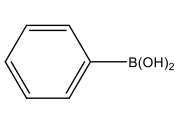
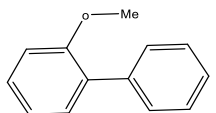
Entrada	Temperatura	% Rendimiento ^a
		bifenilo
1	100	45.1
2	80	36.4
3	60	40.3
4	40	23.0
5	25	0.2

Condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol base, 12 h, dioxano, ^a % de rendimiento determinado por GC-MS con n-decano como estándar interno

Los complejos **12-15** fueron evaluados en la reacción de acoplamiento SM, empleando una mezcla de disolventes compuesta por *N,N*-dimetilformamida (DMF):H₂O en una proporción 3:1 v/v. se añadió 4% mol de cada catalizador y K₂CO₃ como base. Después de 12 h de reacción a 100 °C se obtuvo el correspondiente producto bifenilo, que fue caracterizado mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de impacto electrónico, usando *n*-decano como estándar interno.

Una vez determinados los parámetros óptimos en la reacción de acoplamiento C-C, tales como la cantidad de catalizador, la base, el disolvente y la temperatura, se procedió a ampliar el estudio catalítico de los complejos **12-15** a la influencia de los sustratos halogenados de arilo con sustituyentes electroattractores y electrodonadores, así como del ácido fenilborónico, en la síntesis de diversos bifenilos mediante la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4. Reacción de acoplamiento cruzado usando los complejos **12-15**

Entrada	Ar-X	R-B(O-H)	base	producto	(12)	(13)	(14)	(15)
1			K ₂ CO ₃		64.1	33.7	42.0	7.6
2			K ₂ CO ₃		59.3	32.8	15.5	34.8
3			K ₂ CO ₃		91.7	52	81.5	53.2
4			K ₂ CO ₃		95.9	20	46	4.4
5			K ₂ CO ₃		95.5	71.1	92.6	59.2
6			K ₂ CO ₃		95.4	52.7	80.5	32.9
7			K ₂ CO ₃		87.4	45.5	54.1	19.6
8			K ₂ CO ₃		72.7	20	96.9	1.3
9			K ₂ CO ₃		10	1.6	0	0

3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol base K₂CO₃, 12 h, DMF: H₂O (3:1 v/v), 100 °C. ^a % de rendimiento determinado por GC-MS con *n*-decano como estándar interno

La presencia de grupos electroattractores como sustituyentes en el anillo de halogenuro de arilo (entradas 3 y 5) aumenta el rendimiento de la reacción en más del 80% para los complejos **12** y **14**, que contienen ligantes ferrocenil selenoéteres. Estos complejos mostraron ser más activos en comparación con los complejos **13** y **15**, que contienen ferroceniteluroéteres como ligantes.

Por otra parte, los precursores con grupos electrodonadores (entradas 2, 4 y 9) mostraron rendimientos más bajos. Es importante destacar que también se identificaron productos de homoacoplamiento en una proporción menor (<20%). La obtención del producto de homoacoplamiento puede deberse a dos condiciones generales. La primera implica la activación reductora de un precatalizador de paladio(II) que consume dos moléculas de ácido fenilborónico. La segunda es debido al ingreso de oxígeno al sistema donde el paladio(0) reacciona con el oxígeno para formar un complejo peroxo de hidrógeno que oxida una tercera molécula del ácido borónico.¹⁵

En la entrada 6 y 7 (**Tabla 3.4**), se evaluó la influencia de un grupo electrodonador en la posición *para* del ácido fenilborónico. Se observó que hay una influencia positiva aumentando el rendimiento de la reacción de acoplamiento.

Durante la evaluación catalítica de los complejos **12-15**, se observó la formación de un precipitado negro. Este precipitado fue separado y caracterizado utilizando técnicas de DRX de polvo y SEM-EDX, con el fin de determinar su composición y establecer si forma parte del ciclo catalítico o si es un producto de la descomposición del catalizador. Esto es especialmente relevante, ya que informes anteriores indican que los complejos de paladio(II) que contienen ligantes calcógenoéteres, utilizados en reacciones de acoplamiento C-C, tienden a formar nanopartículas compuestas de Pd_xE_y, las cuales son activas en el ciclo catalítico.^{8,10,17-19} Esta observación sugiere que los complejos **12-15** pueden actuar como pre-catalizadores y que las partículas negras formadas podrían ser las especies activas de paladio que desempeñan un papel crucial en el proceso catalítico.

Sin embargo, para identificar si la reacción de acoplamiento se llevó a cabo vía homogénea o heterogénea, se realizó la prueba de la gota de mercurio (

Tabla 3.5) bajo condiciones óptimas de reacción, usando 4-nitrobenceno como precursor evaluando los complejos **12-15**. Los resultados muestran que el porcentaje de rendimiento se vio afectado en menos del 20%. De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la reacción se lleva a cabo vía homogénea.

Tabla 3.5. Evaluación de la homogeneidad del sistema en el acoplamiento entre 4-nitrobromobenceno y ácido fenilborónico usando los complejos **12-15** usando la prueba gota de mercurio.

Entrada	Catalizador	% Rendimiento ^a
1	(12)	73.6
2	(13)	46.2
3	(14)	62.1
4	(15)	37.7

3.4 mmol de 4-bromonitrobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol base K₂CO₃, 12 h, DMF: H₂O (3:1 v/v), 100 °C.
^a % de rendimiento determinado por GC-MS con *n*-decano como estándar interno

Las partículas negras que se formaron fueron separadas mediante centrifugación y caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX) para conocer su composición elemental en un área de 600 mm. La morfología de las partículas no pudo ser definida a través de esta técnica, pero para mejores resultados se deben realizar nuevamente la caracterización mediante HRTEM a una menor escala, para observar si estas poseen una morfología específica de nanopartícula.

Los espectros de EDX para las partículas obtenidas durante la evaluación catalítica de los complejos **12-15** se muestran la **Figura 3.1-Figura 3.4**, donde se muestra que su composición elemental es principalmente el selenio o telurio y paladio. Los detalles de la composición de las partículas se muestran en la **Tabla 3.6**.

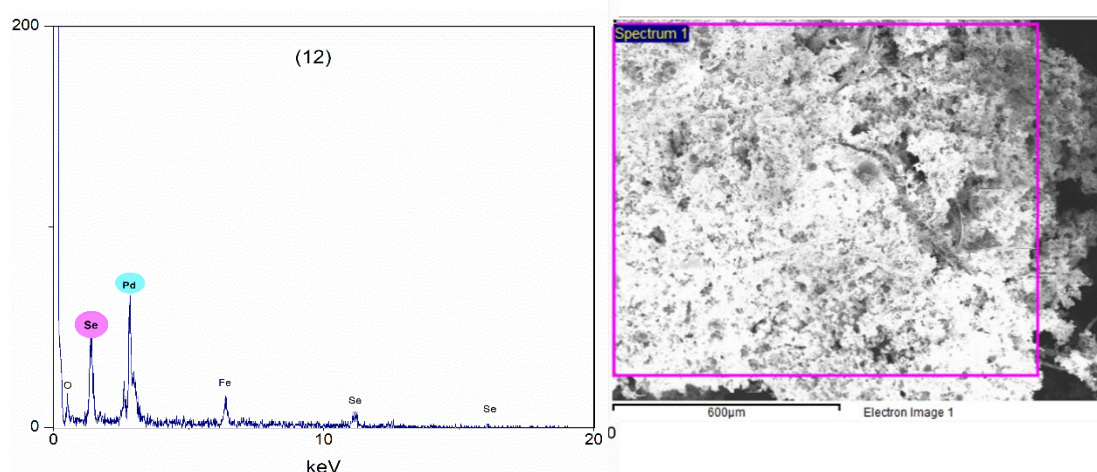


Figura 3.1. Patrón SEM-EDS de las partículas Pd_xSe_y obtenidas del complejo **12** durante la reacción de acoplamiento Suzuki Miyaura.

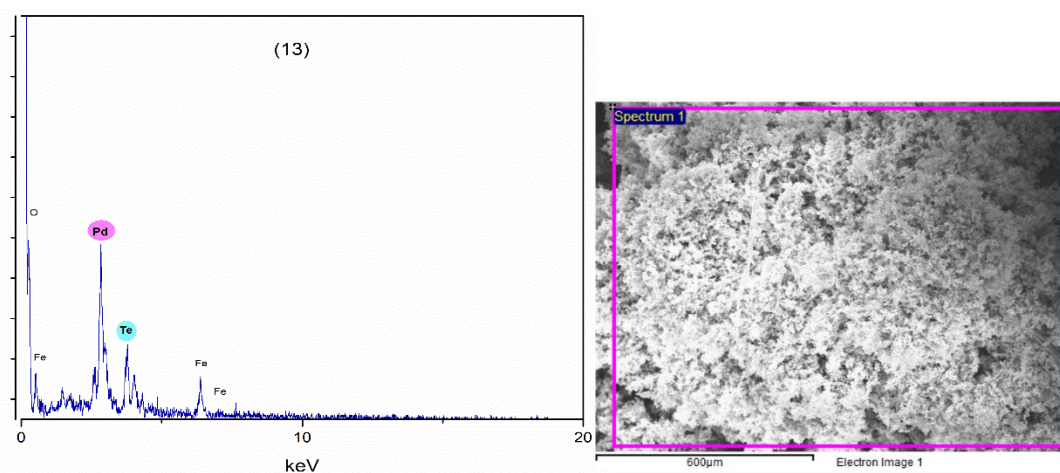


Figura 3.2. Patrón SEM-EDS de las partículas Pd_xTe_y obtenidas del complejo **13** durante la reacción de acoplamiento Suzuki Miyaura

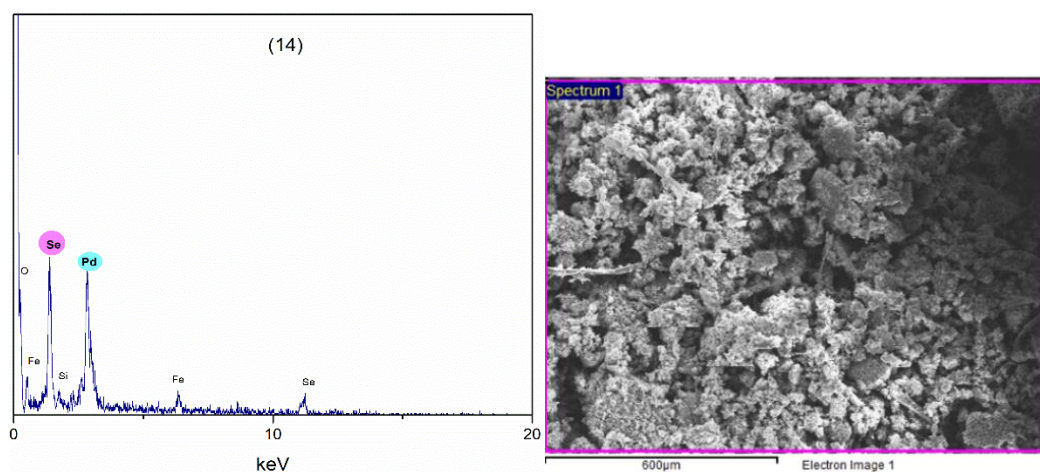


Figura 3.3. Patrón SEM-EDS de las partículas Pd_xSe_y obtenidas del complejo **14** durante la reacción de acoplamiento Suzuki Miyaura.

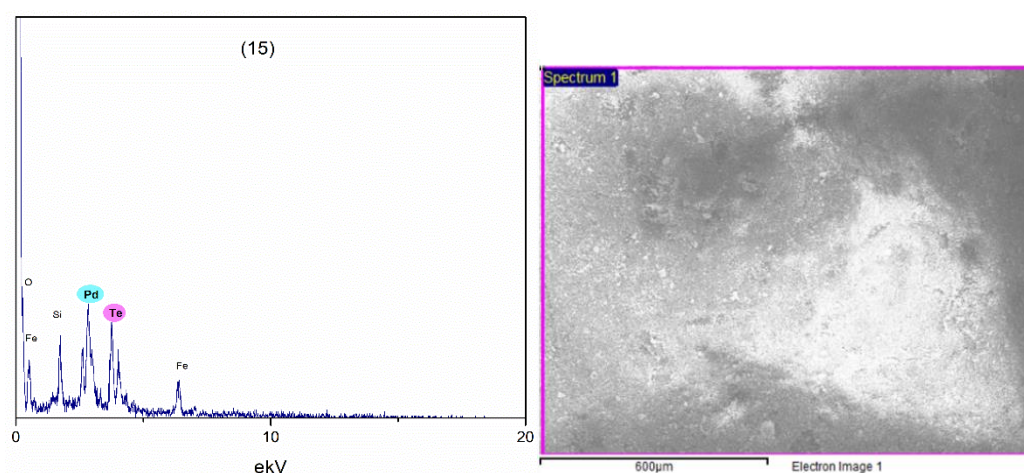


Figura 3.4. Patrón SEM-EDS de las partículas Pd_xTe_y obtenidas del complejo **15** durante la reacción de acoplamiento Suzuki Miyaura

Tabla 3.6. Composición elemental de las partículas obtenidas durante la reacción SM de los complejos (12-15)

Elemento	(12)		(14)		Elemento	(13)		(15)	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico		% peso	% peso	% peso	% atómico
O K	48.26	83.83	1.94	2.07	O K	38.37	80.11	38.37	80.11
Fe K	4.46	2.22	2.57	1.37	Fe K	6.20	3.71	6.20	3.71
Se L	17.61	6.20	25.10	9.50	Pd L	32.08	10.07	32.08	10.07
Pd L	29.67	7.75	28.00	7.86	Te L	23.35	6.11	23.35	6.11
Si K			42.39	79.19					
Total %	100	100	100	100	100	100	100	100	100

La caracterización de las partículas formadas durante la reacción de acoplamiento cruzado suzuki-Miyaura realizada mediante difracción de rayos X de polvo, se identificaron las fases binarias de composición Pd₄Se para el compuesto **12**, Pd₇Se₂ y Pd₄Se en las partículas formadas durante la evaluación catalítica del compuesto **14**, para el caso de los complejos que contienen telurio en su estructuras (**13** y **15**) las fases binarias que se formaron durante la reacción fueron Pd₃Te, Pd₄Te, Pd₈Te₃ y Pd₁₇Te₄ los patrones de difracción se presentan en los anexos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de los complejos **12-15** se propone el mecanismo de reacción mostrado en el **Esquema 3.3**, donde se muestra que el catalizador puede proceder mediante dos posibles rutas debido a que la prueba de gota de mercurio no afecto en gran medida el rendimiento del catalizador.

Una de las rutas de la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura basada en el ciclo catalítico Pd(II)/Pd(IV) implica algunos pasos fundamentales, como se muestra en el **Esquema 3.3**. En el primer paso, la adición oxidativa de los haluros de arilo al complejo de Pd(II) produce un intermedio *cis* (**A**), una especie de Pd(IV). Dado que la forma más estable del producto de adición oxidativa es la forma *trans*, el producto *cis* puede isomerizarse a un intermedio *trans* más estable (**B**). En el paso de transmetalación, el compuesto organoboro reacciona con el intermedio *trans* (**B**) para formar el intermedio *trans* (**C**). Luego, ocurre la segunda isomerización y se produce el intermedio *cis* (**D**), que está sujeto a una eliminación reductiva para obtener el producto de acoplamiento deseado y regenerar la especie original de Pd(II).

3.3.2 Evaluación catalítica de los complejos 12-15 en la reacción de inserción de CO₂ en la síntesis de 2-oxazolidinonas.

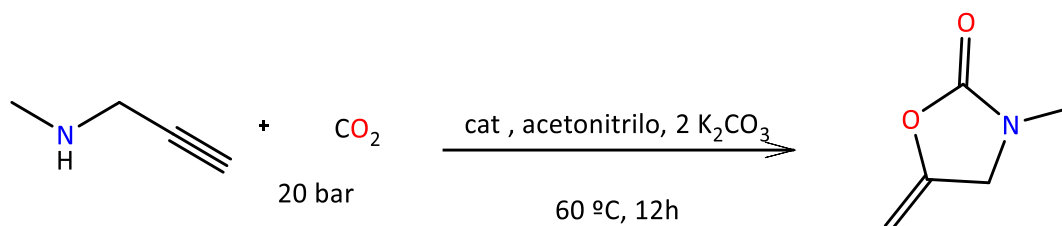
Las 2-oxazolidinonas son compuestos heterocíclicos muy útiles como auxiliares de Evans que son utilizados para la síntesis quiral, además son utilizadas como antibióticos de última generación contra patógenos *gram*-positivos incluyendo bacterias resistentes como *Staphylococcus aureus* que es resistente a la meticilina. El primer antibiótico comercial de la familia de las 2-oxazolidinonas fue el Linezolid que está disponible comercial desde el 2002, de igual manera este núcleo heterocíclico está presente en el Rivaroxabán está disponible comercialmente, el cual es utilizado como medicamento anticoagulante.²⁰

Por otra parte, desde el punto de vista global el dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases que contribuyen al efecto invernadero causante del calentamiento global, por lo tanto, el desarrollo de estrategias de captura y uso del CO₂ es uno de los retos de la ciencia actual; la fijación química del CO₂ es una de las alternativas, haciendo uso de este gas, que es abundante, renovable y no tóxico en la síntesis de una variedad de compuestos químicos con valor agregado (amidas, ésteres, ácidos carboxílicos, alcoholes y 2-oxazolidinonas).

El desarrollo de nuevas metodologías de síntesis de las 2-oxazolidinonas es una alternativa prometedora, ya que permite emplear precursores más económicos y abundantes, así como el uso de catalizadores eficientes, económicos y estables. Además, se destaca la disponibilidad comercial, versatilidad y facilidad de acceso mediante síntesis de las propargilaminas, las cuales representan una de las alternativas para la obtención de heterociclos mediante la ciclación carboxilativa utilizando CO₂ como sustrato. Esta propuesta no solo aprovecha el CO₂ como materia prima, sino que también permite obtener 2-oxazolidinonas, las cuales son de gran importancia biológica y presentan un mayor valor agregado.

Para realizar el estudio catalítico de los complejos **12-15** en la ciclación carboxilativa de propargilaminas con CO₂, se evaluaron los siguientes parámetros: (i) concentración de catalizador (5%, 2%, 1%), (ii) temperatura (60, 40, 20 °C), (iii) disolventes (acetonitrilo, trietilamina), (iv) presión de CO₂ (20, 15, 10, 5 bar), (v) cantidad de base (2, 1, 0 equivalentes de K₂CO₃) y (vi) tiempo de reacción (12, 6, 3 horas) de acuerdo al **Esquema 3.4**. El estudio del potencial catalítico de los complejos 12-15 en la ciclación carboxilativa se llevó a cabo usando como modelo, la reacción con N-metilpropargilamina, y CO₂ siguiendo la siguiente metodología general bajo condiciones de reacción reportadas,¹² La reacción fue

caracterizada mediante RMN-¹H en (CDCl₃) usando como estándar interno 1,3,5-trimetoxibenceno.



Esquema 3.4. Síntesis de oxazolidionas a partir de propargilaminas con CO₂

El estudio catalítico de los complejos **12-15** en la reacción de ciclación carboxilativa de propargilaminas con CO₂ atmosférico, se inició evaluando la cantidad de catalizador necesario para que la reacción proceda. Para lo cual se usó una autoclave de acero inoxidable equipado con un magneto, donde se adicionó la N-metilpropargilamina disuelta en acetonitrilo con K₂CO₃ como base, y el complejo a evaluar. El reactor se purgó con atmósfera de CO₂ tres veces luego se presurizó con 20 bar de CO₂ y se llevó a 60 °C en un baño de aceite con agitación constante por 12 h.

Los resultados de la influencia del cambio de concentración del catalizador se resumen en la **Tabla 3.7**, donde se observa que los complejos **12** y **14** son eficientes con rendimientos del 99 % en comparación de los complejos **13-15** con rendimiento máximo en estas condiciones es de 83.3 y 71.4 %, por lo que los complejos **12** y **14** que contienen selenio son más eficientes en comparación con los complejos que contienen telurio (**13,15**).

La interpretación gráfica de los resultados se puede observar en la **Figura 3.5** es relevante observar que las entradas 4 y 5 no se usa catalizador para llevar a cabo la reacción y ésta no procede bajo estas condiciones lo que indica que el uso del catalizador es de vital importancia. Para evaluar la eficiencia de los catalizadores en comparación a complejos de paladio(II) disponibles comercialmente se evaluó PdCl₂ y Pd (CH₃CO₂)₂ bajo las mismas condiciones generales entrada **6**, donde se observa que estos complejos también generan buenos rendimientos bajo estas condiciones, pero los complejos **12** y **14** dan mejores rendimientos.

Tabla 3.7. Reacción de ciclación carboxilativa, influencia % mol del catalizador

Entrada	% mol cat	12	13	14	15
1 ^{a*}	5%	99,0	83,3	99,0	71,4
2 ^{a*}	2%	99,0	71,4	99,0	66,7
3 ^{a*}	1%	99,0	41,7	97,1	47,6
4 ^{a*}	0%	0	0	0	0
5 ^{b*}	0%	0*	0*	0*	0*
6 ^{a*}	1%	89,0 [Pd(CH ₃ CO ₂) ₂]	74,8 [PdCl ₂]		

^aDeterminado por RMN de ¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, Condiciones de reacción: 3.01 mmol de N-metilpropargilamina (1), 1 equiv base (K₂CO₃), 20 bar CO₂, 60 °C, 12 h, acetonitrilo, ^{b*} 0 equiv de K₂CO₃

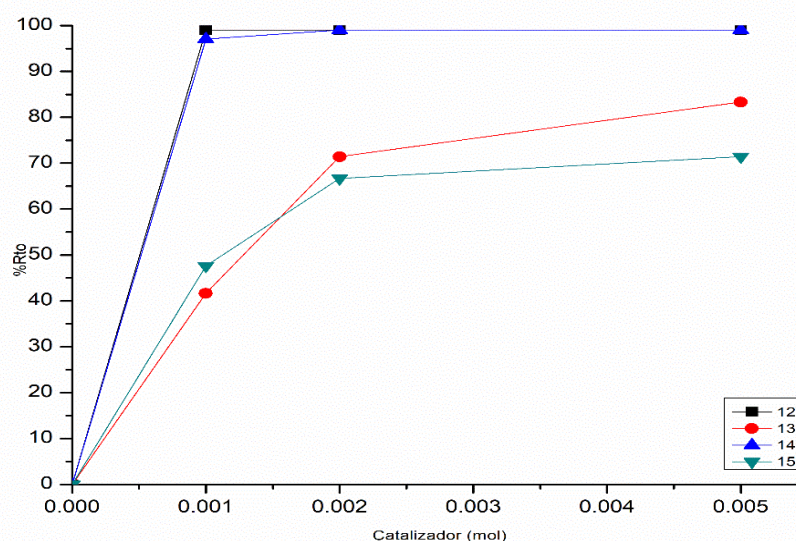


Figura 3.5. Influencia de la concentración de catalizador vs % de rendimiento

La evaluación de la influencia de la cantidad de base se hizo con K₂CO₃ con concentración de 2, 1 y 0 equivalentes, siguiendo la metodología general, los resultados se presentan en la **Tabla 3.8** donde se observa que la presencia de base es importante para obtener un mayor rendimiento bajo estas condiciones de reacción, además la cantidad óptima de base es 1 equivalente de K₂CO₃ y los resultados se representan gráficamente en la **Figura 3.6**

Tabla 3.8. Reacción de ciclación carboxilativa, concentración de la base

Entrada	Base	12	13	14	15
1	2	99,0	41,7	97,1	47,6
2	1	94,3	62,5	97,1	76,9
3	0	48,8	22,3	53,2	20,8

^aDeterminado por RMN de ¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, Condiciones de reacción: 3.01 mmol de N-metilpropargilamina (1), base (K₂CO₃), 20 bar CO₂, 12h, acetonitrilo

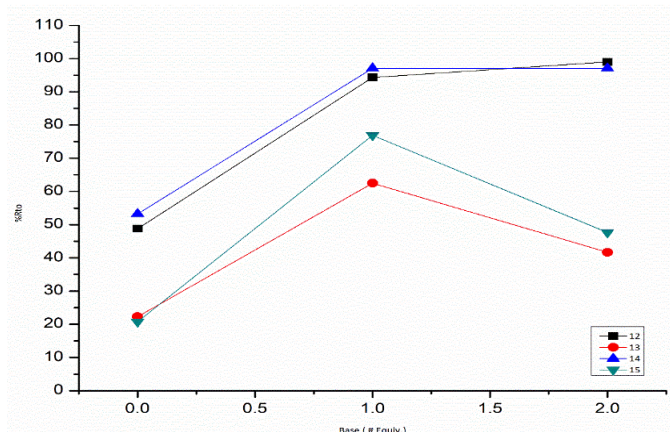


Figura 3.6. Influencia de las equivalentes de base vs % de rendimiento

Siguiendo la metodología general se evaluó la influencia de la temperatura a 20, 40, y 60 °C en la reacción de ciclación carboxilativa de propargilaminas catalizada por los complejos **12-15**, los resultados se resumen en la **Tabla 3.9**, donde se encontró que el mayor rendimiento se obtiene cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60 °C, la representación gráfica de los resultados (**Figura 3. 7**) se puede observar que el factor temperatura afecta notablemente el rendimiento de la reacción en especial cuando es catalizada por los complejos **13** y **15**.

Tabla 3.9. Reacción de ciclación carboxilativa, evaluación de la influencia de la temperatura

Entrada	Temperatura (°C)	%Rendimiento ^a			
		12	13	14	15
1	60	94,3	62,5	97,1	76,9
2	40	92,6	49,8	84,7	50,8
3	20	21,3	29,4	40,0	25,0

^aDeterminado por RMN de ¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, Condiciones de reacción: 3.01 mmol de N-metilpropargilamina (1), 1 equiv base (K₂CO₃), 20 bar CO₂, 12h, acetonitrilo

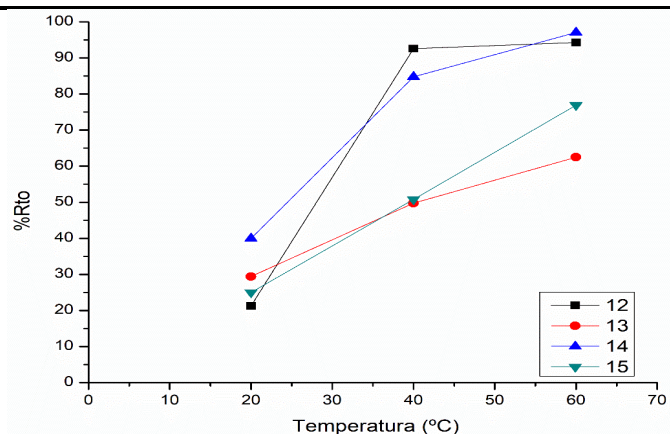


Figura 3. 7. Influencia de la temperatura vs % de rendimiento

La influencia de la presión de CO₂ en la reacción es uno de los parámetros más importantes ya que puede definir parámetros como el equipo que se debe usar para llevar a cabo la reacción. Para la evaluación de este parámetro, la reacción se llevó a cabo a 20, 15, 10, 5 bar de presión de CO₂ usando como catalizador los complejos **12-15**. La presión se evaluó en este intervalo debió a que fue la presión máxima disponible y la presión mínima medida por el manómetro del reactor.

Los resultados se muestran en la **Tabla 3.10** donde se observa que la reacción catalizada por los complejos **12** y **14** los cuales contienen selenio en la estructura, el rendimiento no se ve afectado por el cambio de presión 20, 15, 10 y 5 bar con rendimiento de más del 90%, mientras que los complejos **13** y **15** los cuales contiene telurio, el porcentaje de rendimiento varía hasta un 27%. Los resultados de la evaluación de la influencia de la presión en la reacción de ciclación carboxilativa de propargilaminas se representan gráficamente en la **Figura 3.8**.

Tabla 3.10. Reacción de ciclación carboxilativa, evaluación de la influencia de la presión

		%Rendimiento			
Entrada	Presión (bar)	12	13	14	15
1	20	96,2	45,5	94,3	37,7
2	15	97,1	33,3	98,0	33,3
3	10	94,7	34,1	93	34,5
4	5	94,3	18,5	95,3	26

^aDeterminado por RMN de ¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, Condiciones de reacción: 3.01 mmol de N-metilpropargilamina (1), 1 equiv base (K₂CO₃), 20 bar CO₂, 12h, acetonitrilo.

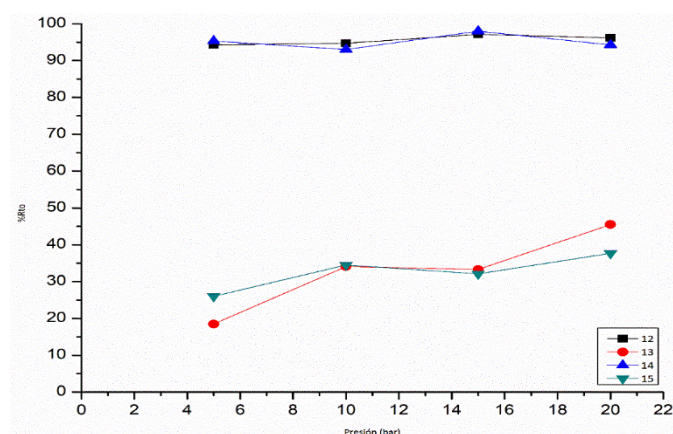


Figura 3.8. Influencia de la presión vs % de rendimiento.

El tiempo de reacción se evaluó a 12, 6, 3 horas siguiendo la metodología general para la evaluación catalítica de los complejos **12-15**, los resultados se muestran en la **Tabla 3.11**, donde se observa que los complejos **12** y **14** generan buenos rendimientos en un periodo de 3 horas, mientras que los complejos **13** y **15** el porcentaje de rendimiento disminuye notablemente con el tiempo como se muestra gráficamente en la **Figura 3.9** y en un periodo de 12 horas el rendimiento fue máximo.

Tabla 3.11. Reacción de ciclación carboxilativa, evaluación de la influencia del tiempo

Entrada	Tiempo (h)	% Rendimiento			
		12	13	14	15
1	12	99	62,5	97,1	76,9
2	6	96,2	45,5	94,3	33,3
3	3	81		88	

^aDeterminado por RMN de ¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, Condiciones de reacción: 3.01 mmol de *N*-metilpropargilamina (**1**), 1 equiv base (K₂CO₃), 20 bar CO₂, tiempo, acetonitrilo.

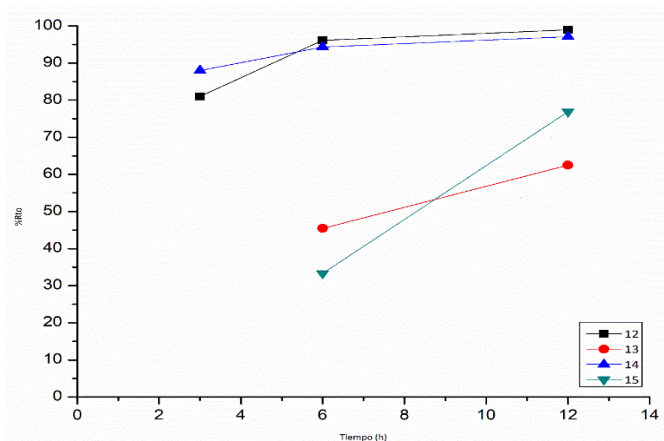


Figura 3.9. Influencia del tiempo vs % de rendimiento

Habiendo evaluado la influencia de la cantidad de catalizador, equivalentes de base, temperatura, presión y tiempo se evaluaron diferentes propargilaminas entrada 1-9 usando acetonitrilo como disolvente y trietilamina (TEA) para llevar a cabo esta reacción. La evaluación de la reacción con TEA se realizó debido a que en este disolvente los complejos **13** y **15** los cuales contienen Te se obtuvo mejores rendimientos con la reacción modelo (*N*-metilpropargilamina). Los resultados se resumen en la **Tabla 3.12**.

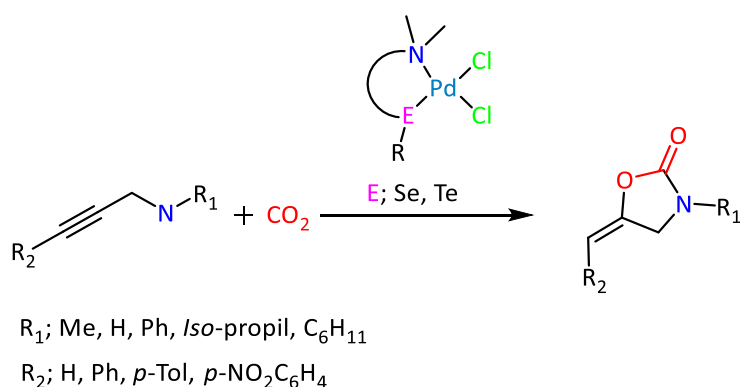


Tabla 3.12. Evaluación catalítica de las aminas 1-9

Entrada	R1	R2	Disolvente	%Rendimiento				disolvente	%Rendimiento			
				12	13	14	15		12	13	14	15
1	CH ₃	H	CH ₃ CN	94.3	62.5	97.1	76.9	TEA	93.5	99	80.6	95.2
2	H	H	CH ₃ CN	17.7	18.9	38.8	10.8	TEA	53.7	29.9	58.7	70.4
3	<i>Iso</i> -propil	H	CH ₃ CN	28.6	1.8	66.7	7.7	TEA	29.6	40.5	41.7	18.5
4	C ₆ H ₁₁	H	CH ₃ CN	91.7	-	91.1	-	TEA	-	-	-	-
5	Ph	H	CH ₃ CN	17.4	2.9	18.7	3.8	TEA	2.0	0	6.5	0
6	<i>Iso</i> -propil	Ph	CH ₃ CN	24.4	6.9	56.8	5.7	TEA	50.0	36.2	21.7	36.4
7	<i>Iso</i> -propil	<i>p</i> -Tol	CH ₃ CN	40.6	18.6	41.9	7.7	TEA	22,9	21,7	32,9	19
8	Ph	Ph	CH ₃ CN	18.7	-	43.1	-	TEA	-	-	-	-
9	Ph	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃ CN	37,5	20,9	57,4	15,2	TEA	27,9	35,7	32,5	22,9

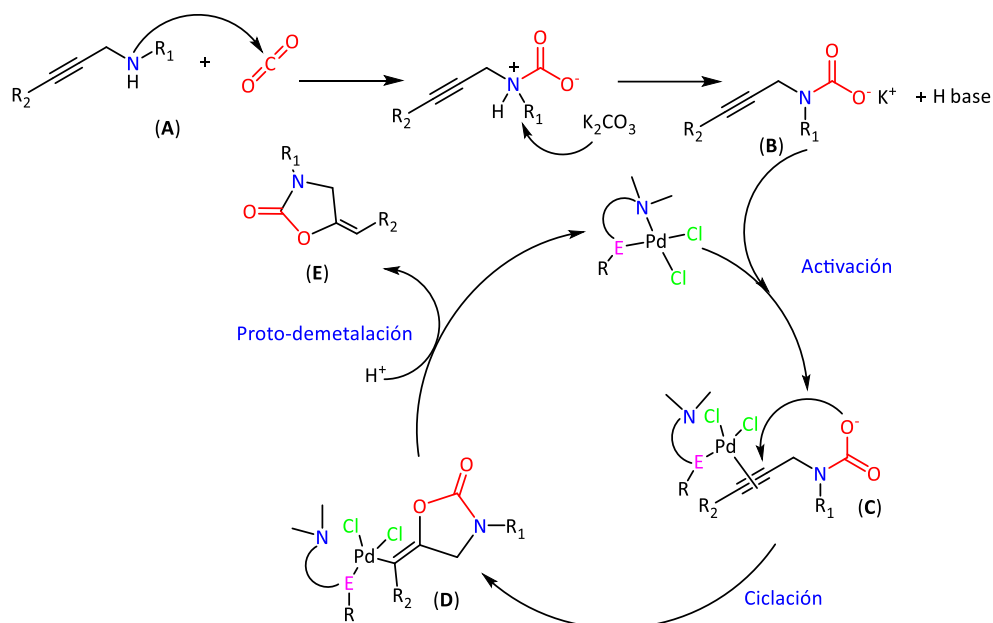
^aDeterminado por RMN de ¹H con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, Condiciones de reacción: propargilamina, 1 equiv base (K₂CO₃), 20 bar CO₂, 12h, acetonitrilo y TEA.

La evaluación de los complejos **12-15** como catalizadores en la ciclación carboxilativa con CO₂ de las propargilaminas **1-9** muestra que las aminas N-sustituidas con grupos fenilo (entrada 8, 9) son menos reactivas en comparación a aquellas sustituidas con grupos alquilo debido a que el nitrógeno de la amina se hace menos electrofílico por la sustitución aromática. Otra observación muy importante es que los complejos **13** y **15** mejoran el rendimiento cuando se usa TEA como disolvente, lo que permite suponer que estabiliza estos catalizadores.

Por otra parte, en el ensayo 2 (propargilamina), se observó que se obtuvieron otros productos de ciclización, razón por la cual el porcentaje de rendimiento de la 2-oxazolidinona es menor. Los estudios anteriores permiten proponer el mecanismo de reacción para la síntesis de 2-oxazolidinonas a partir de propargilaminas mediante una reacción de ciclación

carboxilativa con CO₂ catalizada por los complejos **12-15** mostrado en el **Esquema**

3.5



Esquema 3.5. Mecanismo propuesto de ciclación carboxilativa de propargilaminas catalizada por los complejos 12-15.

El primer paso del mecanismo propuesto es un ataque nucleofílico de la propargilamina al CO₂ (**A**), para la formación del intermediario carbamato (**B**), luego el triple enlace de la propargilamina (**C**) se activa por complejo de paladio para que se lleve a cabo la subsecuente ciclación intramolecular 5-*exo-dig* formando el intermediario (**D**), el cual se considera el paso determinante de la velocidad de reacción y finalmente mediante una proto-demetalación se forma la correspondiente 2-oxazolidinona (**E**).

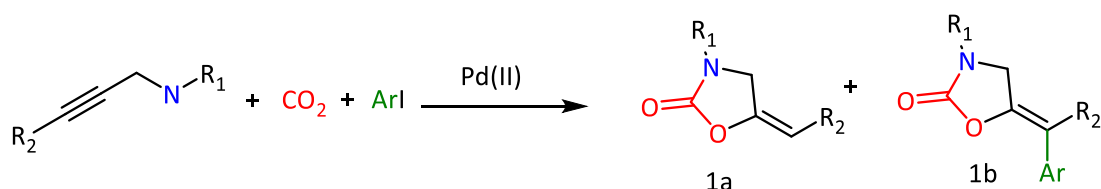
3.4 Conclusiones

- Se evaluaron los complejos de paladio(II) **12-15** que contienen ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) en su estructura en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura usando diferentes halogenuros de arilo y ácidos fenilborónicos,
- Se comprobó que los complejos **12** y **14** los cuales contienen Se son más eficientes en comparación a los complejos **13** y **15** que contienen Te.
- Se encontró que al emplear bromuros de arilo con sustituyentes electroattractores en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura se obtienen mejores rendimientos.
- Se evaluó los complejos de paladio(II) **12-15** sintetizados, en la reacción de ciclación de propargilaminas para la síntesis de 2-oxazolidinonas

3.5 Perspectivas

- Evaluar la actividad catalítica en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura de las partículas Pd_xE_y aisladas para poder concluir correctamente su influencia en el ciclo catalítico.
- Durante el trabajo, se llevaron a cabo pruebas catalíticas utilizando los complejos 12-15 en la síntesis de 2-oxazolidinonas sustituidas. Este proceso implicó una reacción de ciclación carboxilativa con CO₂ seguida de una reacción de acoplamiento cruzado, como se muestra en el Esquema 3.6. Los resultados obtenidos indicaron que los complejos 12 y 14 son catalizadores viables para esta reacción.

Se realizó una prueba preliminar en la cual se observó la formación de la oxazolidinona sustituida (Tabla 3.12). Debido a estos resultados, se propone como perspectiva llevar a cabo una evaluación catalítica de estos complejos en esta reacción, variando los parámetros de temperatura, presión, base y disolvente. Esto permitirá ampliar la aplicación de estos catalizadores, teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente en la evaluación catalítica de la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura y la reacción de ciclación carboxilativa de propargilaminas con CO₂.



Esquema 3.6. Ciclación carboxilativa de propargilaminas con yoduros de arilo catalizada por Pd(II)

Tabla 3.13. Evaluación catalítica de los complejos 12-15 en la reacción de ciclación carboxilativa con yodobenceno

sustrato				%Rendimiento							
Entrada	R1	R2	disol	12		13		14		15	
				1a	1b	1a	1b	1a	1b	1a	1b
1	CH ₃	H	CH ₃ CN	70.4	12.1	54	2.0	62.8	18.0	23.2	5.4
2	CH ₃	H	TEA	74.6	1,9	69.6	trazas	70.0	0,0	29.4	0,0

Todos los catalizadores fueron evaluados con 0.301 mmol de N-metil propargilamina, 1 equiv base (K₂CO₃), a 20 bar de presión de CO₂, 60 °C, 12 h, 1,5 equiv. Arl. la conversión fue determinada por RMN¹H usando 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno

3.6 Parte Experimental

3.6.1 Metodología general para la evaluación catalítica de los complejos 12-15 en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura

En un Schlenk seco, bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó 0.52 mg (0.34 mmol, 0.035 mL) de bromo benceno, 41.4 mg (0.34 mmol) de ácido fenilborónico, 0.47 mg (3.4 mmol) de K₂CO₃, disueltos en 5 mL de dioxano, a la mezcla se adicionó 1%, 2%, 3%, 4% y 5% moles de catalizadores **12-15**, el sistema se llevó a 100 °C en un baño de aceite por un periodo de 8, 12 y 24 horas, el porcentaje de rendimiento se calculó a través de cromatografía de gases acoplada a masas (IE) usando como estándar interno *n*-decano.

Usando las mismas condiciones los catalizadores fueron evaluados usando otros disolventes como TEA, y DMF: H₂O en relación 3:1, se evaluaron las bases K₂CO₃, Cs₂CO₃ y TEA, además se evaluó la reacción llevada a cabo a diferentes temperaturas (TA, 40, 60, 80 y 100 °C) y tiempo de reacción.

3.6.2 Prueba de gota de Hg

En un Schlenk se adicionó una mezcla de DMF:H₂O 3:1 y 0,4 mol % del complejo de paladio correspondiente (**12-15**) seguido se agregó una gota de Hg elemental (Pd:Hg::1:2.5) y se agitó a temperatura ambiente durante 10 min antes de agregar los reactivos de acoplamiento. A continuación, nitrógeno se adicionó 0.0687 mg (0.34 mmol) de 4-bromo nitrobenzoceno, 41.4 mg (0.34 mmol) de ácido fenilborónico, 0.47 mg (3.4 mmol) de K₂CO₃, y la reacción se llevó a cabo a 100 °C en un baño de aceite. El rendimiento del producto esperado fue solo del 87 % después de 12h. El Hg se recuperó y almacenó de forma segura.

3.6.3 Aislamiento de nanopartículas formadas a partir del complejo 1-3 en el acoplamiento Suzuki-Miyaura C-C

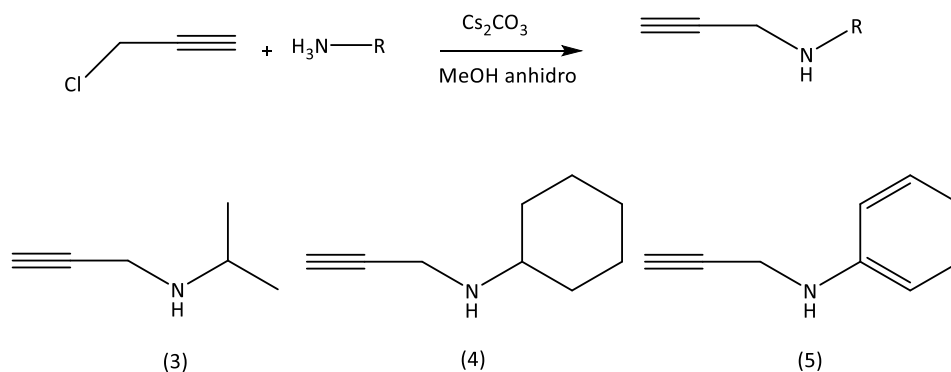
En un Schlenk seco, bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó 0.52 mg (0.34 mmol, 0.035 mL) de bromo benceno, 41.4 mg (0.34 mmol) de ácido fenilborónico, 0.47 mg (3.4 mmol) de K_2CO_3 , disueltos en 5 mL de dioxano, a la mezcla se adicionó 5% moles de catalizadores **12-15**, el sistema se llevó a 100 °C en un baño de aceite por un periodo de 12 horas, El disolvente de la mezcla de reacción se separó por decantación. El residuo negro presente en el schlenck se lavó con agua varias veces, luego con diclorometano y metanol separando las partículas por centrifugación, las partículas se secaron en el horno por 12 h a 80 °C, se caracterizaron mediante SEM-EDX y DRX de polvos.

3.6.4 Evaluación catalítica los complejos 12-15 en la reacción de ciclación carboxilativa con CO_2

En un autoclave de acero inoxidable equipado con un magneto y un termómetro digital, se adicionó 3.01 mmol (20.9mg) de N-metilpropargilamina disuelta en 2 mL de acetonitrilo, y 1 equivalente (81.2mg, 0.59mmol) de K_2CO_3 como base, seguido se adicionó 1% mol del complejo **12** y **14** o 2% mol del complejo **13** y **15** como catalizador, el reactor se purgó tres veces con atmósfera de CO_2 , después se presurizó con 20 bar de CO_2 y se llevó a 60 °C en un baño de aceite con agitación constante por 12 h, se enfrió en un baño de hielo y se despresurizó lentamente. La reacción fue caracterizada mediante RMN- 1H en ($CDCl_3$) usando como estándar interno 1,3,5-trimetoxibenceno.

Las propargilaminas sustituidas usadas en la ciclación propargilaminas con CO_2 fueron sintetizadas y caracterizadas mediante las metodologías reportadas.

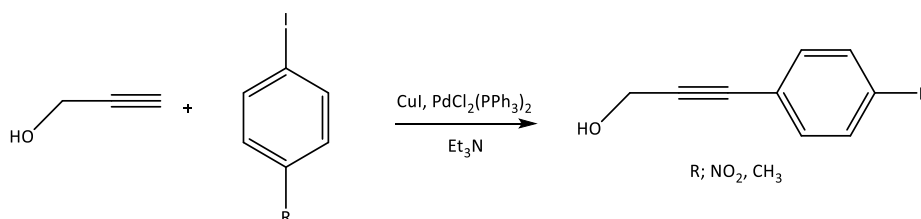
3.6.5 Síntesis general de propargilaminas



Esquema 3.7. Síntesis general de propargilaminas

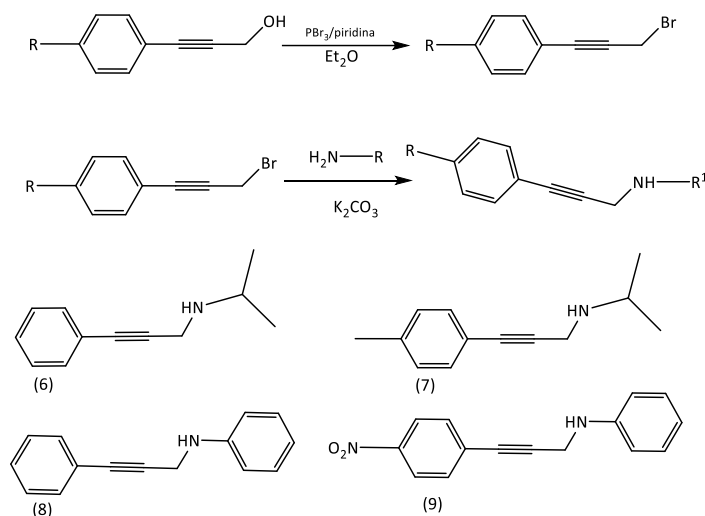
Se adicionó lentamente cloruro de propargilo 26.8 mmol (3.5 mL, 70% v/v en tolueno) a un Schlenk que contiene una disolución de 16.1 mmol de amina en un baño de hielo y 32.2 mmol de base, la reacción se dejó con agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente, para terminar la reacción se adicionó una disolución 1M de NaOH y se extrajo con acetato de etilo (3x30 mL) como se muestra en el **Esquema 3.7**.^{21,22}

3.6.6 Síntesis general B



Esquema 3.8. síntesis general de propargilalcoholes sustituidos

En un Schlenk se adicionó 0.0611 g (0.634 mL, 10.9 mmol) de alcohol propargílico y 2.04 g (1.11 mL, 10 mmol) de yodo benceno que se disolvió en 15 mL de Et₃N, después de adicionó 2 % mol de CuI (38 mg, 0.2 mmol) y 1% mol de PdCl₂(PPh₃)₂ (70 mg, 0.1 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno, la reacción se mantiene en agitación constante por 5 h, la reacción se terminó con agua y se extrajo con éter dietílico, se secó sobre MgSO₄ anhidro. Se evaporó la fase orgánica a presión reducida y se purificó mediante cromatografía de columna sobre sílica con hexano:acetato de etilo 7:3. El producto se caracterizó mediante RMN-¹H, 92 % de rendimiento según el **Esquema 3.8**.²²



Esquema 3.9 Síntesis de propargilaminas sustituidas.

En un Schlenk de 100 mL se adicionó 1.45 g (0.0109 mol) de 1-fenil propargilalcohol disuelta en 10 mL de éter dietílico con 3.4 g (0.035 mol, 0.044 mmol) de piridina, la mezcla es enfriada a -40 °C con un baño de acetona:hielo seco, después se agrega 0.52 mL (1.47g, 5.5 mmol) de tribromuro de fósforo la mezcla se mantiene en agitación constante por 40 min, seguido se eleva la temperatura a -20 °C y se mantiene oír 1h, después se eleva la temperatura a 0 °C y se mantiene con agitación por 1h, por último se mantiene con agitación constante por 12 h, para terminar la reacción se adicionó salmuera muy lentamente en un baño de hielo y se extrajo con éter dietílico, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se evaporó bajo atmósfera de nitrógeno y se purificó mediante cromatografía de columna sobre sílica con hexano:acetato de etilo 7:3. El producto se caracterizó mediante RMN-¹H, 87 % de rendimiento.

A una disolución de la amina primaria correspondiente (50 mmol, 5 eq.) en metanol (5 mL) se le añadió gota a gota una disolución de bromoalquino en tolueno (1.1 mL, 10 mmol) y 1 equivalente de base K₂CO₃. Después de agitar durante 24 horas, la reacción se terminó con 20 mL de agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica resultante se secó sobre Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna (hexano/EtOAc, 5:1). Los pasos de síntesis de muestran en el **Esquema 3.9**.

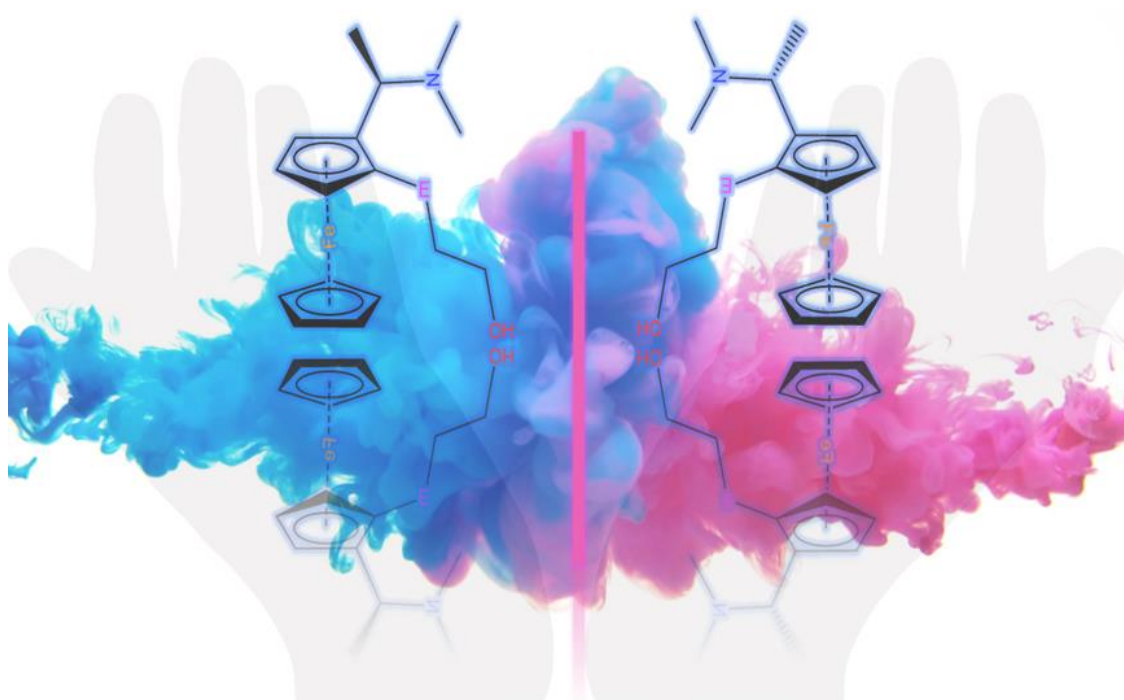
3.7 Referencias

- 1 A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 6722–6737.
- 2 C. S. Bryan, J. A. Braunger and M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 7064–7068.
- 3 D. Julienne, J.-F. Lohier, O. Delacroix and A.-C. Gaumont, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 2247–2250.
- 4 S. I. Kuwabe, K. E. Torraca and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 12202–12206.
- 5 B. P. Fors and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 15914–15917.
- 6 D. K. Paluru, S. Dey, K. R. Chaudhari, M. V. Khedkar, B. M. Bhanage and V. K. Jain, *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 2953–2956.
- 7 D. K. Paluru, S. Dey, A. Wadawale and V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.*, 2013, 728, 52–56.
- 8 G. Kumar Rao, A. Kumar, F. Saleem, M. P. Singh, S. Kumar, B. Kumar, G. Mukherjee and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 6600–6612.
- 9 A. Arora, P. Oswal, D. Sharma, A. Tyagi, S. Purohit, P. Sharma and A. Kumar, *ChemistrySelect*, 2022, 7, e202201704.
- 10 K. N. Sharma, N. Satrawala, A. K. Srivastava, M. Ali and R. K. Joshi, *Org. Biomol. Chem.*, 2019, 17, 8969–8976.
- 11 P. Sharma, A. Arora, P. Oswal, G. K. Rao, J. Kaushal, S. Kumar, S. Kumar, M. P. Singh, A. Kumar Singh and A. Kumar, *Polyhedron*, 2019, 171, 120–127.

- 12 P. Brunel, J. Monot, C. E. Kefalidis, L. Maron, B. Martin-Vaca and D. Bourissou, *ACS Catal*, 2017, 7, 2652–2660.
- 13 A. Arora, P. Oswal, A. Datta and A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 459, 214406.
- 14 D. K. Paluru, S. Dey, A. Wadawale, D. K. Maity, N. Bhuvanesh and V. K. Jain, *Eur J Inorg Chem*, 2015, 2015, 397–407.
- 15 A. J. J. Lennox and G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 43, 412–443.
- 16 A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque and F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9298–9307.
- 17 K. N. Sharma, H. Joshi, A. K. Sharma, O. Prakash and A. K. Singh, *Organometallics*, 2013, 32, 2443–2451.
- 18 G. K. Rao, A. Kumar, B. Kumar, D. Kumar and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 1931–1937.
- 19 A. Kumar, G. K. Rao, F. Saleem, R. Kumar and A. K. Singh, *J. Hazard. mater.*, 2014, 269, 9–17.
- 20 K. L. Leach, S. J. Brickner, M. C. Noe and P. F. Miller, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 2011, 1222, 49–54.
- 21 S. F. Cai, L. Q. Qiu, W. Bin Huang, H. R. Li and L. N. He, *Chem. Comm*, 2022, 58, 6332–6335.
- 22 A. L. Gu, W. T. Wang, X. Y. Cheng, T. D. Hu and Z. L. Wu, *Inorg. Chem.*, 2021, 60, 13425–13433.

CAPÍTULO IV

Síntesis de nuevos ligantes ferrocenil calcogenuros enantiopuros y sus complejos de paladio.



En este capítulo se discute la síntesis de ligantes quirales ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) 1,2 disustituidos mediante una litiación orto-dirigida de la (S) o (R)-N,N-dimetil aminoetilferroceno (amina de Ugi) seguida de una reacción de sustitución nucleofílica con 3-bromopropanol. Los ferrocenil calcogenoéteres se obtuvieron enantioméricamente puros, con buenos rendimientos. Estos compuestos fueron caracterizados mediante RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{77}Se , ^{125}Te), IR, espectrometría de masas, rotación óptica y dicroísmo circular.

4.1 Introducción

El enfoque sintético para obtener derivados de ferroceno con quiralidad planar se basa principalmente en la capacidad de *orto* dirección de los grupos funcionales quirales enlazados a la estructura del ferroceno, que pueden proporcionar *orto*-litiación diastereoselectiva.¹ La *orto* litiación se genera a través de un mecanismo de coordinación intramolecular de un átomo donador con un reactivo de organolitio adecuado y la posterior reacción con reactivos electrofílicos abre el camino a una gran variedad de derivados de ferroceno multifuncionales.²

El ligante ppfa (*N,N*-dimetil-1-[2-(difenilfosfino)ferrocenil]etilamina), sintetizado por Hayashi y Kumada en 1974 mediante la *orto*-litiación en de la amina enantiopura (*R*)-*N,N*-dimetil-1-ferroceniletilamina (amina de Ugi) y la reacción con clorodifenilfosfina, fue el primer ejemplo de una ferrocenilfosfina enantiopura con quiralidad planar.³

El descubrimiento de ppfa y su alta eficiencia como ligante quiral en algunas reacciones mediadas por metales de transición fue uno de los más importantes avances en el desarrollo de ligantes de ferroceno quirales para la catálisis asimétrica así como de otros ligantes como Josiphos de ligantes de ferroceno de bisfosfina,⁴ la ferrocenilfosfino-oxazolininas (ligantes Fc-Phox)⁵⁻⁷ y el desarrollo de la 1,5-bisfosfina Taniaphos ha abierto un gran campo de investigación para la síntesis de ligantes quirales.⁸

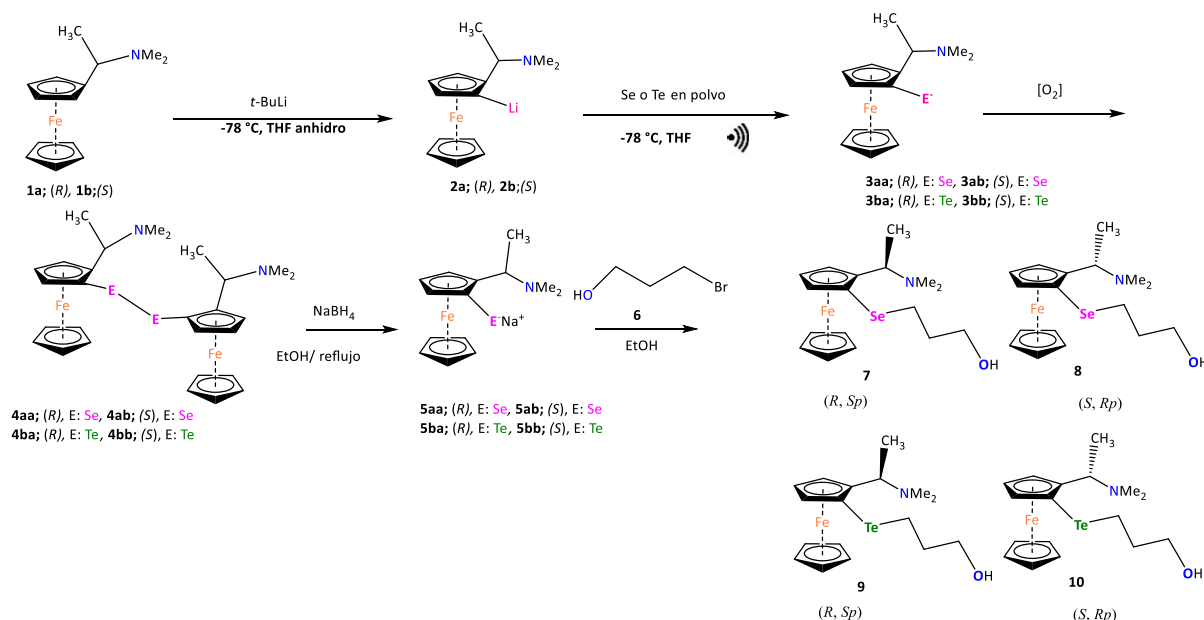
La eficiencia demostrada por los ligantes ferrocenilo con quiralidad planar en las reacciones catalizadas por metales de transición ha dado lugar a nuevos campos de investigación para la síntesis de ligantes que contienen ferroceno con grupos quelantes de átomos coordinantes distintos del fósforo, se han sintetizado algunos ligantes ferroceno con sustituyentes electrodonadores de azufre, selenio y telurio.⁹ También se ha reportado la síntesis de las ferrocenilaminas quirales que contienen un solo sustituyente de azufre o selenio, que fueron catalizadores efectivos para las reacciones de acoplamiento cruzado de Grignard.^{10,11}

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Síntesis de ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te) quirales (7-10).

La síntesis de los ligantes quirales ferrocenil calcogenuros Se y Te inició con la resolución de la amina de Ugi¹² seguido de cuatro pasos de síntesis como se describe en el **Esquema 4.1**, los cuales son similares a la síntesis descrita en el capítulo II. (I) El primer paso de síntesis es la reacción de metalación de la (*R*) o (*S*)-*N,N*-dimetilaminoetil ferroceno (**1a**, **1b**) mediante la abstracción del protón orto con *t*-BuLi, a -78 °C, en atmósfera inerte (N₂) y THF anhidro como disolvente, una a vez adicionado el *t*-BuLi gota a gota, de dejó reaccionar por dos horas

para la formación del (*R*) o (*S*)-*N,N*-metilaminoetil-2-litio ferroceno. (II) Inserción del átomo calcógeno Se o Te para dar paso a la formación del respectivo calcogenato (**3aa-3bb**), agregando Se o Te metálico en polvo y se deja reaccionar por un periodo de 4 horas con ultrasonido. Una vez terminada la reacción de inserción el sistema se abre para permitir el ingreso de oxígeno para que el calcogenato (**3aa-3bb**) se oxide formando el dicalcogenuro (**4aa-4bb**), la mezcla de reacción se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente toda la noche, finalmente, el diferrocenil dicalcogenuro se extrae con diclorometano y se purifica mediante cromatografía de columna. (III) El diferrocenil dicalcogenuro (**4aa-4bb**) se somete a una reacción de reducción con borohidruro de sodio en exceso en etanol para formar el compuesto (FcN)E⁻Na⁺(**5aa-5bb**) *in situ*. (IV) La formación de los calcogenoéteres 7-10 se obtienen a través de una reacción de sustitución nucleofílica en presencia de 3-bromo-1-propanol (**6**) y el respectivo calcogenato (**5aa-5bb**).

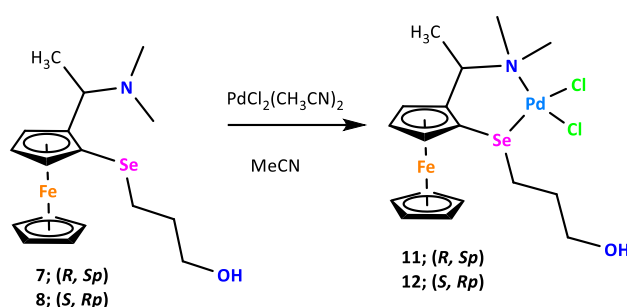


Esquema 4.1. Síntesis general de los ligandos ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) quirales (**7-10**)

Los compuestos **7-10**, se aislaron como aceites color amarillo claro, estables a temperatura ambiente, en presencia de oxígeno y son solubles en disolventes orgánicos como CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃OH, CH₃CN, and (CH₃)₂O, estos ligandos son parcialmente solubles en H₂O y se descomponen en disolución. Los compuestos **7-10** fueron caracterizados a través de diferentes técnicas espectroscópicas como: RMN-¹H, ¹³C{¹H}, ⁷⁷Se, ¹²⁵Te, DEPT 135, HSQC, HMBC, IR, espectrometría de masas, análisis elemental, rotación óptica y dicroísmo circular.

4.2.2 Síntesis de complejos de Pd(II) con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se).

Los complejos de paladio(II) **11-12** fueron sintetizados a partir de una solución en acetonitrilo de los ligantes **7** y **8** a la cual se agregó una cantidad equimolar de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ en solución (acetonitrilo) como se describe en el **Esquema 4.2**. La formación del complejo es casi instantánea, el disolvente se evaporó y se obtuvo un sólido rojo vino, Los complejos **11-12** son solubles en CHCl_3 , CH_2Cl_2 y CH_3OH y son insolubles en solventes no polares. Los complejos quirales de paladio(II) se caracterizaron mediante RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{77}Se , ^{125}Te), IR, espectrometría de masas, rotación óptica y dicroísmo circular.



Esquema 4.2. Síntesis general de los complejos de Pd(II) con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te)

4.2.3 RMN, IR, espectrometría de masas y DC.

Los compuestos **7-10** fueron obtenidos como aceites amarillos y caracterizados mediante RMN- ^1H a temperatura ambiente en CDCl_3 , dada la similitud estructural entre los compuestos se describe a continuación el calcogenoéter **7** (**anexos A4.1**). Donde se observó que los protones CH_2 pertenecientes a la cadena sustituyente 1-propranol, se muestran como señales múltiples a 2.23-2.66 ppm (H-11), 3.48 (H-10) y 3.85 ppm (H-12), la señal de los protones metílicos del grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ se observan como una señal simple a 2.1 ppm. Los protones CH_3 (H-8) se observaron como una señal doble a un desplazamiento químico 1.3 ppm ($J_{\text{H-H}} = 6.8$ ppm) mientras que la señal del protón CH (H-7) se observó como un cuarteto a 3.9 ppm ($J_{\text{H-H}} = 6.8$ ppm).

Los protones correspondientes al anillo Cp no sustituido se observaron como una señal simple a 4.03 ppm y los protones del Cp sustituido se observan en el rango 4.1-4.4 ppm como señales múltiples, por último, la señal correspondiente al protón del grupo OH no fue observada a temperatura ambiente por lo cual puede considerarse que el grupo OH esté involucrado en interacciones secundaria intramoleculares o intermoleculares como se pudo comprobar para los ligantes análogos en el capítulo II.

La caracterización de los compuestos **7-10** mediante RMN-¹³C{¹H}, muestra que el desplazamiento químico de los carbonos es similar para estos compuestos, ya que son diastereoisómeros y presentan similitud en su estructura.

Para empezar, Los compuestos que contienen selenio (**7, 8**) son diastereoisómeros. Los carbonos alfa (C1 y C-10) presentan desplazamientos químicos de 10.67 ppm (**7**) y 10.12 ppm (**8**), respectivamente, mientras que el C-1 se encuentra a 72.20 ppm y 68.71 ppm, respectivamente. Esta diferencia se debe al tipo de hibridación del carbono. Las señales correspondientes a los carbonos C-11 y C-12 de la cadena sustituyente se observan a 25.47 ppm (C-11) y 60.40 (C-12). El carbono C-H (C-7) se encuentra a 56.79 ppm. Los carbonos CH₃ del grupo NMe₂ se observaron a 39.97 ppm, mientras que C-8 se observó a 33.06 ppm. Los carbonos del ferroceno presentan desplazamientos químicos de 70.13 ppm para los carbonos del anillo no sustituido, 67.92 ppm para C-5, 68.83 ppm para C-4 y 75.79 ppm para C-3. Por último, el carbono más desplazado a campo bajo es C-2, con un valor de 93.64 ppm.

Los compuestos **9** y **10** muestran diferencias más notables en los desplazamientos químicos de los carbonos enlazados al átomo de telurio (C-1, C-10), ya que están más desplazados hacia campo alto debido al "efecto de átomo pesado" con valores de 4.72 ppm (C-10) y 48.83 ppm (C-1).

Los complejos **11** y **12** se obtuvieron como sólidos color vino oscuro. La caracterización mediante RMN-¹H de los complejos de Pd(II) muestra que sus señales son similares ya que son diastereoisómeros. En el espectro de RMN-¹H (ver anexo A4.27), se observan dos señales simples para cada grupo metilo del grupo N(CH₃)₂, con desplazamientos químicos de 2.23 y 3.26 ppm, lo indica que el nitrógeno está coordinado al centro metálico de paladio, ya que el cambio de una señal simple a dos señales simples para cada grupo metilo se debe a la pérdida de la capacidad de inversión del átomo de nitrógeno.

Los protones CH₂ de la cadena sustituyente se observaron como señales múltiples a 2.23, 2.66 ppm (H-11), 3.48 ppm (H-10) y 3.85 ppm (H-12), mientras que los protones CH₃ (H-8) se observaron como una señal doble a 1.51 ppm (J_{H-H} : 6.28 Hz). El protón CH (H-7) aparece como un cuarteto a 3.97 ppm con J_{H-H} : 6.57 Hz. Los protones del ferroceno presentan desplazamientos químicos de 4.23 ppm para el anillo no sustituido, 4.39 ppm para H-5, 4.44 ppm para H-4 y 4.70 ppm para H-3. Para finalizar, el hidrógeno correspondiente al grupo OH se observó como una señal ancha en 1.25 ppm.

Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **11** y **12** fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente (A4.28, A4.37). Las señales de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ambos complejos muestran una tendencia similar a los ligantes. Los desplazamientos químicos para los carbonos C-1 y C-10 se observaron a 10.97 ppm y 71.09 ppm. Los carbonos CH_2 (C11 y C-12) se observaron a 33.51 ppm y 61.43 respectivamente. Las señales correspondientes a los carbonos CH_3 del grupo NMe_2 se observaron a 41.49 ppm y 50.80 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos del anillo Cp no sustituido del ferroceno se observaron a un desplazamiento químico de 41.43 ppm, mientras que para el anillo sustituido fueron 37.30 ppm (C-3), 68.96 ppm (C-4) y 69.15 ppm (C-5).

El estudio de los ligantes 7-10 y los complejos de paladio **11** y **12** a través de RMN de ^{77}Se y ^{125}Te se hizo a temperatura ambiente y desacoplados a protón. Los valores de desplazamientos químicos se resumen en la **Tabla 4.1.**, en la que se puede observar un análisis comparativo entre ligantes Se y Te y sus respectivos complejos de paladio. Los ligantes **8-11** son monoméricos y poseen quiralidad planar en el ferroceno y quiralidad central, pero se observa solo una señal de ^{77}Se o ^{125}Te lo que confirma que la reacción fue selectiva y se obtuvo un diastereoisómero. Por otra parte, hay un desplazamiento hacia campo bajo las señales de ^{77}Se y ^{125}Te de los ligantes en comparación a complejos lo que nos sugiere la formación del enlace E-Pd.

Tabla 4.1. Desplazamientos químicos de en RMN ^{77}Se y ^{125}Te para ligantes calcogenoéter y complejos de paladio(II).

Ligantes	Desplazamiento químico (δ) en ppm	Complejos	Desplazamiento químico (δ) en ppm
7	146.75	11	311.52
8	145.67	12	310.23
9	225.52		
10	228.90		

La asignación de las señales de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes **7-10** y los complejos **11** y **12** se hizo con ayuda de experimentos de RMN bidimensionales COSY, HSQC y HMBC.

La caracterización mediante IR de los compuestos sintetizados **7-12** muestran las bandas características de la estructura del ferroceno en todos los compuestos ($\nu \sim 1002-1051$ ($\delta(\text{CH})$), $782-834$ cm^{-1} ($\pi(\text{CH})$). Las bandas características de los enlaces C-Se y C-Te se observaron a ~ 490 cm^{-1} y ~ 480 cm^{-1} respectivamente y las vibraciones del grupo -OH se observaron a ~ 490 cm^{-1} y ~ 480 cm^{-1} respectivamente. 3400 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$).

Los espectros IR de los complejos **11** y **12** muestran una banda a 3400 cm^{-1} atribuida a la vibración de estiramiento del grupo -OH. Esta vibración no muestra un cambio significativo

en comparación con el espectro IR del ligante libre (3400 cm^{-1}) lo indica que grupo -OH no coordinó con el paladio. Los espectros FT-ATR de todos los compuestos se muestran en los anexos.

Los ligantes sintetizados fueron caracterizados mediante espectrometría de masas DART donde se pueden observar los iones moleculares $[M+H]^+$ y la contribución isotópica correspondiente al átomo de calcógeno, dichos iones moleculares aparecen en 396 y 444 m/z para los ligantes **7** y **9** respectivamente. Los complejos **11** y **12** fueron caracterizados mediante espectrometría de masas de FAB^+ , los picos de fragmentación se observaron a 536 $[C_{17}H_{25}FeNOPdSeCl]$, 396 $[C_{17}H_{25}FeNOSe]$ m/z .

Los espectros de dicroísmo circular obtenido para los ligantes calcógenoéteres (R, S_p) **7** y (S, R_p) **8**, se observan en la **Figura 4.1**, donde los compuestos ciertamente tienen signos opuestos en la rotación óptica absoluta pero no son exactamente los mismos, en el espectro se muestran tres bandas a 340, 420 y 520 nm las diferencias en las señales de cada uno de los ligantes se debe posiblemente a diferencias conformacionales entre los diastereoisómeros, cambios de temperatura y concentración del analito.

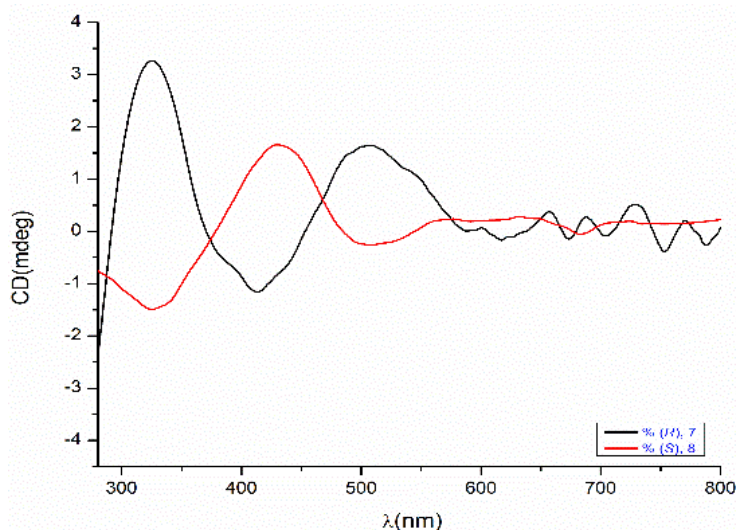


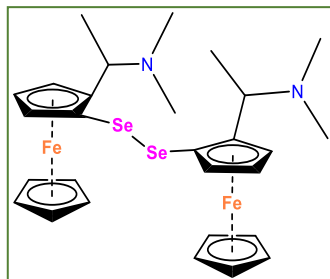
Figura 4.1. Espectro de DC para los ligantes ferrocenil calcógenoéteres **7** y **8**

4.3 Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron nuevos ligantes ferrocenil calcógenoéteres Se y Te quirales y sus complejos de paladio.
- Se reportó la síntesis diastereoselectiva de ligantes ferrocenil calcógenoéteres (Se y Te) 1,2 -disustituidas y sus complejos de paladio los cuales podrían ser empleados como catalizadores asimétricos en reacciones de acoplamiento C-C asimétricas.

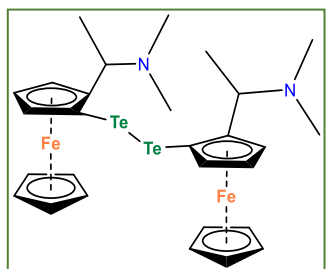
4.4 Parte experimental

4.4.3 Síntesis de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil] diselenuro (4aa y 4ab)



A partir de 3.88 mmol de (*R*) o (*S*)-*N,N*-dimetilaminoetil ferrocenilitio (**2a**, **2b**) sintetizado a partir de una solución de 1 g (3.88 mmol) de (*R*) o (*S*)-*N,N*-dimetilaminoetil ferroceno (**1a**, **1b**) (resuelta de a través de la metodología descrita en literatura ¹³) en 15 mL de THF (anhidro) se adicionó 3.65 mL (5.83 mmol, 1.6M) de *t*-BuLi en solución a -78 °C y se dejó reaccionar por 1 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción de llevo a -78 °C en un baño de hielo seco-acetona y se agregó 0.308 g (3.88 mmol) de Se (0) en polvo y se dejó reaccionar por 4 h la reacción siguió la metodología general. Se obtuvo un aceite color vino que se purificó por cromatografía de columna sobre alúmina (70:230 mesh), con acetato de etilo.¹⁴

4.4.4 Síntesis de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil] diselenuro (4ba, 4bb)



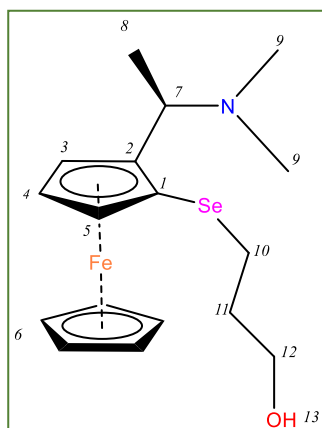
A partir de 3.89 mmol de (*R*) o (*S*)-*N,N*-dimetilaminoetil ferrocenil litio (**2a**, **2b**) sintetizado a partir de una solución de 1 g (3.89 mmol) de (*R*) o (*S*)-*N,N*-dimetilaminoetil ferroceno (**1a**, **1b**) en 15 mL de THF (anhidro) se adicionó 3.65 mL.¹⁵ (5.83 mmol, 1.6M) de *t*-BuLi en solución a -78 °C y se dejó reaccionar por 1 h. Una vez terminado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción de llevo a -78 °C en un baño de hielo seco-acetona y se agregó 0.496 g (3.89 mmol) de Te (0) en polvo y se dejó reaccionar por 4 h la reacción siguió la metodología general. Se obtuvo un aceite color vino que se purificó por cromatografía de columna sobre alúmina (70:230 mesh), con acetato de etilo.¹⁴

4.4.5 Síntesis general de calcogenoéteres

En un matraz de tres bocas equipado con un embudo de adición con presión compensada y un burbujeador, se adicionó una solución de 1 equivalente de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil] dicalcogenuro Se o Te en etanol, seguido se hace burbujear N₂ por 30 min con agitación, luego se agregó 10 equivalentes de NaBH₄ (debe observarse decoloración de la solución), La solución de lleva a reflujo por 1 h, al terminar el tiempo, con ayuda del embudo de adición se agregó gota a gota una solución de 2.1 equivalente de 3-bromo-1-propanol o 2-(bromometil)tetrahydro-2*H*-pirano en etanol. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo y agitación constante por 6 horas. Para terminar la reacción se adicionó agua y se extrajo con

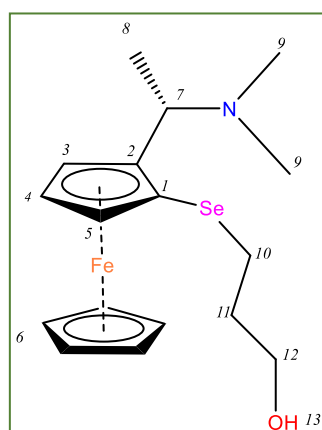
CH₂Cl₂; la fracción orgánica, se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó a presión reducida, el compuesto se purificó sobre alúmina, usando como eluyente una solución de Hexano: acetato de etilo.

4.4.5.1 Síntesis de (*R*, *S_p*)-C₁₇H₂₅SeNOFe (7)



A una solución de 0.337 g (0.502 mmol) de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminoetil)ferrocenil] diselenuro en 40 mL de etanol, se agregó 0.190 g (5.02 mmol) de NaBH₄ y 0.147 g (0.096 mL, 1.06 mmol) de 3-bromo-1-propanol en 2 mL de etanol siguiendo la metodología general, el compuesto se purificó por cromatografía de columna en alúmina y hexano: acetato de etilo 7:3 como fase móvil. Aceite amarillo, 89.7 % RTO (0.177 g); **RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm):** δ 1.31 (3H, *d*, *J_{H-H}* = 6.8, H-9), 1.78 (2H, *p*, *J_{H-H}* = 6.4, H-11), 2.10 (6H, *s*, H-8), 2.47 (1H, *dt*, *J_{H-H}* = 12.2, 6.8, H-10), 3.00 (1H, *dt*, *J_{H-H}* = 12.2, 6.4, H-10), 3.52 (2H, *ddt*, *J_{H-H}* = 32.07, 11.25, 5.8, H-12), 3.95 (1H, *q*, *J_{H-H}* = 6.8, H-7), 4.03 (5H, *s*, H-6), 4.17-4.13 (2H, *m*, H-4, H-5), 4.40-4.27 (1H, *m*, H-3); **RMN-¹³C{¹H}(CDCl₃, 75.4 MHz)** δ 10.67 (C-10), 25.45 (C-11), 33.06 (C-9), 37.97 (C-8), 56.79 (C-7), 60.40 (C-12), 67.92 (C-5), 67.83 (C-4), 70.13 (C-6), 72.20 (C-1), 75.79 (C-3), 93.64 (C-2); **RMN-⁷⁷Se{¹H} (CDCl₃, 57 MHz, ppm) = 146.75; IR (ν cm⁻¹):** 3305 ν(OH), 3090-2773 (ν(CH)), 1453 (ν(C=C)), 1105, 999 (δ(CH)); 816 (π(CH)), 487 (ν(Se-C)); **MS (DART):** *m/z*, 396 [M+H]⁺. **Anal. Elem:** [C₁₆H₂₃FeNOSe] (%): **cal:** C: 51.80; H: 6.39; N: 3.55. **Exp:** C: 51.97; H: 3.39; N: 4.00; [α]_D²⁰ = +2.32 (diclorometano, *c* = 8.6 * 10⁻³ g/mL).

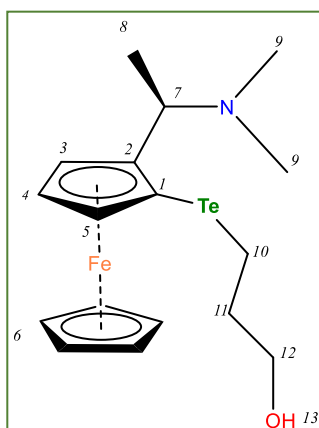
4.4.5.2 Síntesis de (*S*, *R_p*)-C₁₇H₂₅SeNOFe (8)



A una solución de 0.227 g (0.39 mmol) de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocenil] diselenuro en 40 mL de etanol, se agregó 0.128 g (6.9 mmol) de NaBH₄ y 0.096 g (0.064 mL, 0.819 mmol) de 3-bromo-1-propanol en 2 mL de etanol siguiendo la metodología general, el compuesto se purificó por cromatografía de columna en alúmina y hexano: acetato de etilo 7:3 como fase móvil. Aceite amarillo, 79.1% RTO (0.157 g); **RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm):** δ 1.36 (3H, *d*, *J_{H-H}* = 6.8, H-8), 1.85 (2H, *m*, H-11), 2.16 (6H, *s*, H-9), 2.52 (1H, *dd*, *J_{H-H}* = 12.3, 6.1, H-10), 3.10 (1H, *dd*, *J_{H-H}* = 12.3, 5.5, H-10), 3.71-3.46 (2H, *m*, H-12), 4.01 (1H, *q*, *J_{H-H}* = 6.8, H-7), 4.10 (5H, *s*, H-6), 4.22-4.20 (2H, *m*, H-4, H-5), 4.39-4.37 (1H, *m*, H-3); **RMN-¹³C{¹H}(CDCl₃, 75.4 MHz)** δ 10.12 (C-10), 25.43 (C-11), 33.12 (C-9), 39.99 (C-8), 56.97 (C-7), 60.32 (C-12), 68.01 (C-5), 68.18

(C-4), 70.16 (C-6), 68.71 (C-1), 75.97 (C-3), 94.26 (C-2); **RMN-⁷⁷Se{¹H}** (CDCl₃, 57 MHz, ppm) = 145.67; **IR (v cm⁻¹):** 3338v(OH), 3091-2772 (v(CH)), 1450 (v(C=C)), 1105, 1001 (δ(CH)); 817 (π(CH)), 490 (v(Se-C)); **MS (DART):** m/z, 396 [M+H]⁺ **HRMS (DART):** cal: [C₁₇H₂₆FeNOSe]: 396.05141, **Exp:** [C₁₇H₂₆FeNOSe], 396.05290 $[\alpha]_D^{20} = -2.99$ (diclorometano, c = 3.21 * 10⁻³ g/mL).

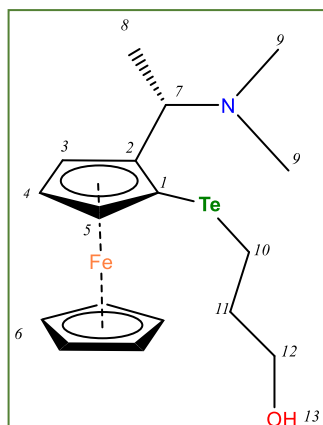
4.4.5.3 Síntesis de (R, S_p)-C₁₇H₂₅TeNOFe (9)



A una solución de 0.482 g (0.628 mmol) de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminoetil)ferrocenil] diteluro en etanol se agregó 0.238 g (6.28 mmol) de NaBH₄ con burbujeo de N₂, la mezcla de reacción se lleva a reflujo por 1 h, después se adicionó una solución de 0.117 g (0.103 mL, 1.73 mmol) de 3-cloro-1-propanol en 2 mL de etanol siguiendo la metodología general, el compuesto se purificó por cromatografía de columna en alúmina y hexano: acetato de etilo 7:3 como fase móvil. Aceite amarillo, 67 %RTO, (0.186 g); **RMN-¹H(CDCl₃, 300 MHz, ppm):**); **RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, ppm):** δ

1.35 (3H, *d*, J_{H-H} = 7.0, H-8), 2.04 (2H, *m*, H-11), 2.15 (6H, *s*, H-9), 2.43 (1H, *dd*, J_{H-H} = 12.1, 5.8, H-10), 3.15 (1H, *dd*, J_{H-H} = 12.1, 5.6, H-10), 3.68-3.46 (2H, *m*, H-12), 3.96 (1H, *q*, J_{H-H} = 6.7, H-7), 4.07 (5H, *s*, H-6), 4.23 (1H, *dd*, J_{H-H} = 2.6, 0.44, H-5), 4.27 (1H, *dt*, J_{H-H} = 2.6, 0.51, H-5), 4.23 (1H, *dd*, J_{H-H} = 2.5, 1.29, H-3); **RMN-¹³C{¹H}(CDCl₃, 75.4 MHz)** δ 4.72 (C-10), 9.84 (C-8), 34.10 (C-11), 39.73 (C-9), 48.49 (C-1), 58.86 (C-7), 61.92 (C-12), 67.79 (C-5), 69.92 (C-4), 70.02 (C-6), 78.71 (C-3), 94.38 (C-2); **RMN-¹²⁵Te{¹H}(CDCl₃, 94.6 MHz, ppm) = 228.90, IR (v cm⁻¹):** 3400 v(OH), 3090-2763 (v(CH)), 1453 (v(C=C)), 1116, 974 (δ(CH)); 817 (π(CH)), 485 (v(Te-C)); **EM(DART):** m/z, 444 [M+H]⁺. **Anal. Elem:** [C₁₇H₂₅FeNOTe] (%): **cal:** C: 46.11; H: 5.69; N: 3.16. **Exp:** C: 46.13; H: 5.89; N: 3.11. $[\alpha]_D^{20} = +78.48$ (diclorometano, c = 8.5 * 10⁻³ g/mL).

4.4.5.4 Síntesis de (S, R_p)-C₁₇H₂₅TeNOFe (10)



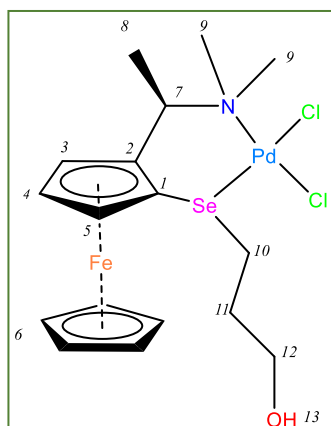
A una solución de 0.321 g (0.439 mmol) de Bis[2-(*N,N*-dimetilaminoetil) ferrocenil] diteluro en etanol se agregó 0.166 g (4.39 mmol) de NaBH₄ con burbujeo de N₂, la mezcla de reacción se lleva a reflujo por 1 h, después se adicionó una solución de 0.128 g (0.083 mL, 0.922 mmol) de 3-bromo-1-propanol en 2 mL de etanol siguiendo la metodología general, el compuesto se purificó por cromatografía de columna en alúmina y hexano: acetato de etilo 7:3 como fase móvil. Aceite amarillo, 92.6 %RTO, (0.180 g); **RMN-¹H(CDCl₃, 300 MHz, ppm):** **RMN-¹H (CDCl₃, 300**

MHz, ppm): δ 1.33 (3H, *d*, *J*_{H-H} = 6.8, H-8), 2.03 (2H, *m*, H-11), 2.14 (6H, *s*, H-9), 2.42 (1H, *dd*, *J*_{H-H} = 12.1, 5.8, H-10), 3.14 (1H, *dd*, *J*_{H-H} = 12.1, 5.6, H-10), 3.68-3.46 (2H, *m*, H-12), 3.96 (1H, *q*, *J*_{H-H} = 6.7, H-7), 4.07 (5H, *s*, H-6), 4.23 (1H, *dd*, *J*_{H-H} = 2.6, 0.44, H-5), 4.27 (1H, *dt*, *J*_{H-H} = 2.6, 0.51, H-4), 4.23 (1H, *dd*, *J*_{H-H} = 2.5, 1.29, H-3); **RMN-¹³C{¹H}(CDCl₃, 75.4 MHz)** δ 4.58 (C-10), 10.12 (C-8), 34.07 (C-11), 39.83 (C-9), 48.83 (C-1), 58.76 (C-7), 60.23 (C-12), 67.77 (C-5), 67.94 (C-4), 69.95 (C-6), 78.45 (C-3), 94.02 (C-2); **RMN-¹²⁵Te{¹H}(CDCl₃, 94.6 MHz, ppm) = 225.52, IR (ν cm⁻¹):** 3395 ν_(OH), 3092-2771 (ν_(CH)), 1453 (ν_(C=C)), 1105, 1000 (δ_(CH)); 816 (π_(CH)), 491 (ν_(Te-C)); **EM(DART):** *m/z*, 444. [M+H]⁺. **HRMS (DART): cal:** [C₁₇H₂₆FeNOTe]: 446.04260, **Exp:** [C₁₇H₂₆FeNOTe]: 446.04389, [α]_D²⁰ = -99.3 (diclorometano, *c* = 0.0178g/mL).

4.4.6 Síntesis general de complejos

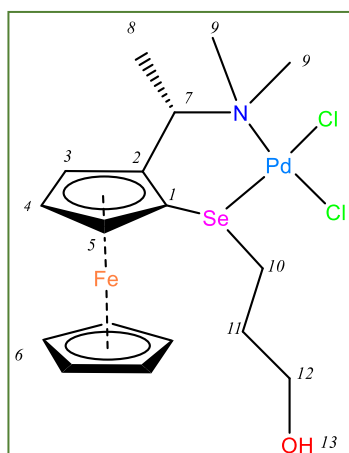
En un Schlenk se adicionó una equivalente del ligante quirales ferrocenil calcógenoéter disuelta en 10 mL de acetonitrilo seco bajo atmosfera de nitrógeno con agitación constante, seguido se adicionó una cantidad equimolar de Pd(CH₃CN)₂Cl₂ disuelta en acetonitrilo, y se dejó reaccionar por 4 h a temperatura ambiente, finalizado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida, el compuesto fue filtrado en una columna con Celita el compuesto se caracterizó mediante las diferentes técnicas, RMN, ¹H, ¹³C{¹H}, ⁷⁷Se, ¹²⁵Te, IR, espectrometría de masas, rotación óptica y dicroísmo circular.

4.4.6.1 Síntesis de $C_{16}H_{23}SeNOFePdCl_2$ (**11**).



En un Schelck se adicionó 0.120 g (0.316 mmol) de (**8**) disueltos en 10 mL de acetonitrilo, se agregó una solución de 0.0812 g (0.316 mmol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ disueltos en 3 mL de acetonitrilo, la reacción se dejó en agitación por 6 h, el disolvente se evaporó a presión reducida el compuesto se filtró a través de Celita, el complejo (**11**) se obtuvo como un sólido color vino oscuro brillante. Rendimiento, 89 % (0.569 g). **RMN- 1H** ($CDCl_3$, 300 MHz, ppm) δ 1.25 (1H, s, H-13), 1.51 (3H, d, $J_{H-H} = 6.3$, H-8), 2.19 (1H, m, H-11), 2.23 (3H, s, H-9), 2.76-2.54 (1H, m, H-11), 3.26 (3H, s, H-9), 3.63-3.36 (2H, m, H-10), 3.68-3.92-3.75 (2H, m, H-12), 3.97 (1H, q, $J_{H-H} = 6.6$, H-7), 4.23 (5H, s, H-6), 4.39 (1H, m, H-5), 4.44 (1H, m, H-4), 4.70 (1H, m, H-3); **RMN- ^{13}C** (1H) ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 10.97 (C-8), 32.59 (C-10), 33.51 (C-11), 41.49 (C-9), 50.80 (C-9), 61.43 (C-12), 65.46 (C-7), 67.30 (C-3), 68.96 (C-4), 69.15 (C-5), 71.09 (C-1), 71.43 (C-6), 80.10 (C-2); **RMN- ^{77}Se** (1H) ($CDCl_3$, 57.2 MHz, ppm) = 311.52 ppm, **IR** (ν cm^{-1}): 3408 (ν_{OH}), 3079-2926 (ν_{CH}), 1455 ($\nu_{C=C}$), 1104-999 (δ_{CH}), 827 (π_{CH}), 490 (ν_{Se-C}); **MS** (**FAB** $^+$): m/z , 536 [$C_{17}H_{25}ClFeNOPdSe$], 396 [$C_{17}H_{25}FeNOSe$], $[\alpha]_D^{20} = 19.1$ (diclorometano, $c = 8.5 \times 10^{-3} g/mL$).

4.4.6.2 Síntesis de $C_{16}H_{23}SeNOFePdCl_2$ (**12**).



En un Schelck se adicionó 0.176 g (0.448 mmol) de (**9**) disueltos en 10 mL de acetonitrilo, se agregó una solución de 0.146 g (0.448 mmol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ disueltos en 3 mL de acetonitrilo, la reacción se dejó en agitación por 6 h, el disolvente se evaporó a presión reducida el compuesto se filtró a través de Celita, el complejo (**12**) se obtuvo como un sólido color vino oscuro brillante. Rendimiento, 78 % (0.200 g). **RMN- 1H** ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm) δ 1.51 (3H, d, $J_{H-H} = 6.8$, H-8), 1.63 (1H, s, H-13), 2.29-2.23 (1H, m, H-11), 2.25 (3H, s, H-9), 2.76-2.54 (1H, m, H-11), 3.23 (3H, s, H-9), 3.43-3.34 (1H, m, H-10), 3.58-3.47 (1H, m, H-10), 3.87-3.75 (1H, m, H-12), 3.96-3.86 (2H, m, H-7, H-12), 4.21 (5H, s, H-6), 4.38 (1H, dd, $J_{H-H} = 2.7, 1.2$, H-5), 4.44 (1H, t, $J_{H-H} = 2.7$, H-4), 4.66 (1H, m, H-3); **RMN- ^{13}C** (1H) ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 10.86 (C-8), 32.45 (C-10), 33.28 (C-11), 41.37 (C-9), 50.70 (C-9), 61.39 (C-12), 65.39 (C-7), 67.15 (C-3), 68.84 (C-4), 69.06 (C-5), 71.02 (C-1), 71.32 (C-6), 87.99 (C-2); **RMN- ^{77}Se** (1H) ($CDCl_3$, 57.2 MHz, ppm) = 311.52 ppm, **IR** (ν cm^{-1}): 3408 (ν_{OH}), 3079-2926 (ν_{CH}),

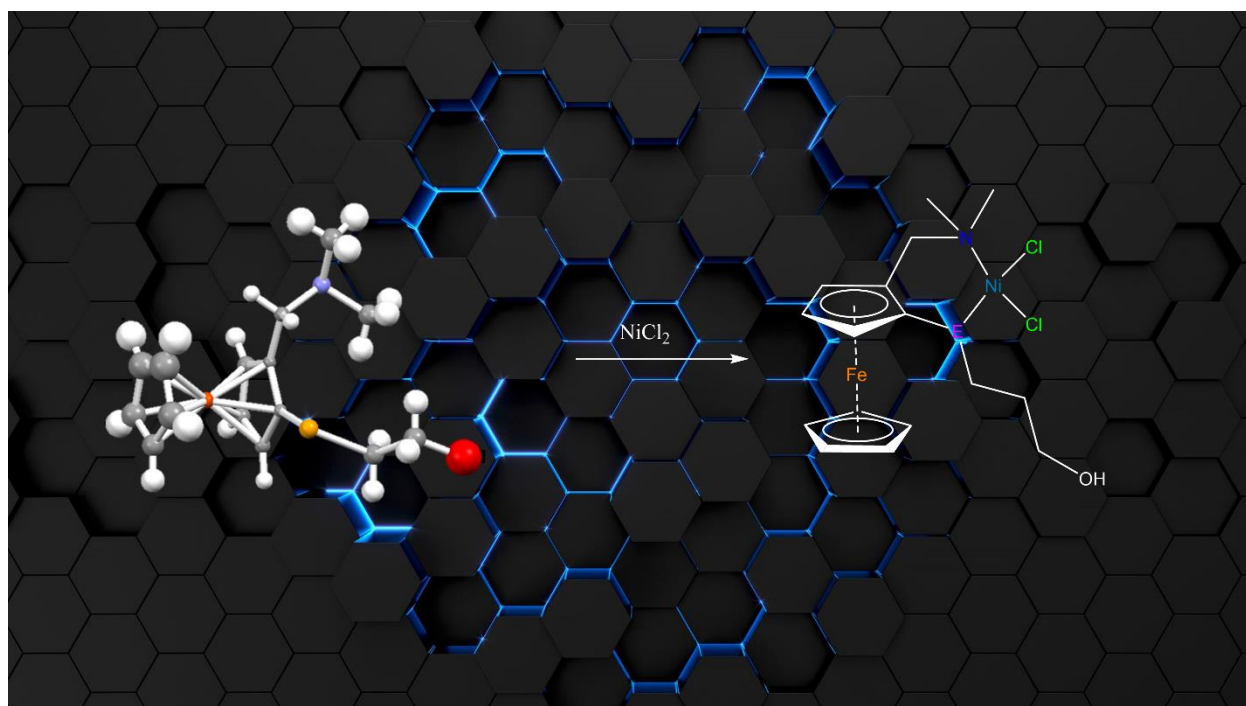
1455 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1104-999 (δ_{CH}), 827 (π_{CH}), 490 ($\nu_{\text{Se-C}}$); **MS (DART):** m/z, 536 [M+H], $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -12.76$ (diclorometano, c = 0.0017 g/mL).

4.5 Referencias

- 1 R. Gómez Arrayás, J. Adrio and J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 7674–7715.
- 2 L. X. Dai and X. L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Republic of China, 2010.
- 3 T. Hayashi, K. Yamamoto and M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 15, 4405–4408.
- 4 A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert and A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 4062–4066.
- 5 Y. Nishibayashi and S. Uemura, *Synlett*, 1995, 1995, 79–81.
- 6 M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor and V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 685–686.
- 7 C. J. Richards and A. W. Mulvaney, *Tetrahedron Asymmetry*, 1996, 7, 1419–1430.
- 8 T. Ireland, G. Grossheimann, C. Wieser-Jeunesse and P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:21.
- 9 R. Gonzalez, R. Azpiroz, P. Sharma, C. P. Villamizar C, B. Anzaldo, F. J. Pérez-Flores and R. A. Toscano, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, 506, 119531.
- 10 R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L. H. Shen and C. H. Brubaker, *Organometallics*, 1986, 5, 482–490.
- 11 Y. Nishibayashi, K. Segawa, J. D. Singh, S. I. Fukuzawa, K. Ohe and S. Uemura, *Organometallics*, 1996, 15, 370–379.
- 12 D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann and I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5389–5393.
- 13 N. Yoshiaki, D. J. Sing and U. Sakae, *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 3115–3118.
- 14 H. Gornitzka, S. Besser, R. Herbst-irmer, F. T. Edelmann, U. Kilimann and K. Jacob, *J. Organomet. Chem.*, 1992, 437, 299–305.
- 15 T. Chiba, Y. Nishibayashi, J. D. Singh, K. Ohe and S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 1519–1522.

Capítulo V

Complejos de níquel con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te): Perspectivas



En este capítulo se describe la síntesis de los complejos de níquel a partir de ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te) y su caracterización mediante IR, espectrometría de masas. Además, se plantea como expectativa la purificación y caracterización completa de estos complejos, debido a que estos compuestos representaron un gran reto en cuanto a la purificación.

5.1 Introducción

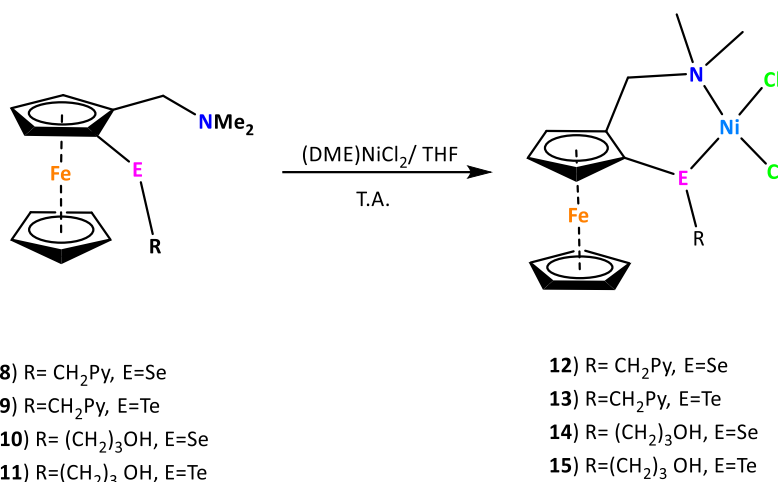
Los catalizadores basados en níquel han contribuido tanto en el área académica como industrial, donde la clave de un catalizador eficiente son las características químicas de los ligantes que ha hecho posible utilizar una variedad de reactivos con precursores de catalizadores muy simples y económicos. Algunos catalizadores basados en níquel han sido utilizados exitosamente en reacciones de acoplamiento cruzado con haluros y pseudohaluros orgánicos y diferentes compuestos organometálicos en acoplamientos tipo Kumada–Corriu (magnesio), Suzuki–Miyaura (boro), Negishi (zinc) y Hiyama (silicio).^{1–7}

La reactividad del níquel para catalizar reacciones de acoplamiento cruzado se descubrió a principios del siglo XX, mucho antes que la del paladio en la década de 1950⁸, pero solo recientemente se ha explotado su potencial, debido a la dificultad del estudio del mecanismo catalítico, ya que el Ni puede acceder a varios mecanismos de reacción, lo que lleva a una reactividad distinta.⁹

El Ni exhibe varias propiedades únicas en comparación con Pd, ya que puede acceder fácilmente a varios estados de oxidación que van desde Ni(0) hasta Ni(IV),¹⁰ mientras que el Pd suele adoptar los estados Pd(0) y Pd(II). Las configuraciones electrónicas de capa abierta de Ni [por ejemplo, Ni(I), Ni(III)] son más estables.¹¹ En consecuencia, la activación de un electrófilo por Ni puede implicar la clásica adición oxidativa de dos electrones o un proceso de un solo electrón para producir radicales.^{12,13} Por tal razón, se planteó la síntesis de nuevos complejos de níquel con ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te), ya que hay muy pocos reportes en literatura de la síntesis de este tipo de complejos y su uso en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura

5.2 Síntesis de complejos de Ni con ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te)

La síntesis de los complejos de Ni se probó con diferentes precursores de Ni como NiCl₂, NiCl₂·6H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, (DME)NiCl₂, usando diferentes disolventes como MeOH, THF, EtOH anhidros. Los complejos de níquel recién sintetizados son de color verde y paramagnéticos, mostraron alta sensibilidad al oxígeno, humedad y a disolventes clorados. Los mejores resultados fueron obtenidos usando (DME)NiCl₂ como precursor metálico en THF anhidro como disolvente, bajo atmósfera de N₂, con una equivalente de (DME)NiCl₂, se dejó en agitación por 12h a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a presión reducida dando como resultado un sólido color verde intenso ver esquema **Esquema 5.1**.



Esquema 5.1. Síntesis de complejos de níquel con ligantes ferrocenil calcogenoéteres (Se y Te).

Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante IR-ATR y espectrometría de masas, además, mostraron ser paramagnéticos por lo tanto no pudo ser caracterizado mediante RMN-¹H y muestra señales anchas, se trató de caracterizar mediante EPR, pero no mostró señales muy claras (anexos) posiblemente debido a que no estaba puro.

La purificación y caracterización de los complejos de Ni con ligantes ferrocenil calcogenoéteres se plantea como una perspectiva del trabajo.

5.3 Síntesis de complejos de níquel 12-15

5.3.1 Síntesis de C₁₆H₂₃SeNOFeNiCl₂ (12)

En un Schlenk se adicionó 0.110 g (0.288 mmol) del ligante (**8**) disueltos en 10 mL de THF anhidro, en otro Schlenk se preparó una disolución de 63.3 mg (0.288 mmol) (DME)NiCl₂ disueltos en 5 mL de THF y se transfirió a través de cánula. La reacción se mantuvo con agitación constante por 12h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo un sólido de color verde. IR (ν cm⁻¹): 3087-2461 (ν(CH)), 1472(ν(C=C)), 1085 (ν(C-O)), 1039-948 (δ(CH)), 816 (π(CH)), 487 (ν(Se-C)); EM (MALDI-TOF): m/z, 422 [C₁₆H₂₃SeNOFe], 548 [C₁₆H₂₃SeNOFeNiCl₂]. g (mT) (2.01),

5.3.2 Síntesis C₁₆H₂₃TeNOFeNiCl₂ (13)

En un Schlenk se adicionó 0.200 g (0.424 mmol) de **9** disuelto en 15 mL de THF anhidro, en otro Schlenk se preparó una disolución de 94.0 mg (0.424 mmol) (DME)NiCl₂ disueltos en 5 mL de THF, la disolución de **9** se transfirió mediante cánula; la reacción se mantuvo por 12h con agitación constante a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo un sólido verde.

IR: IR-ATR (cm⁻¹): 2932-2461 ($\nu(\text{CH})$), 1472($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1085 ($\nu(\text{C}-\text{O})$), 1046-921 ($\delta(\text{CH})$), 818 ($\pi(\text{CH})$), 486 ($\nu(\text{Te}-\text{C})$); **EM (MALDI-TOF):** m/z , 471 [$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{TeNOFe}$], 570 [$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{TeNOFeNiCl}$].

5.3.3 Síntesis de $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNOSeNiCl}_2$ (14)

En un Schlenk se adicionó 0.100 g (0.262 mmol) de **10** disueltos en 5 mL de THF anhidro, se preparó una disolución de 0.0545 g (0.248 mmol) (DME)NiCl₂ disueltos en 5 mL de metanol y se transfirió mediante cánula; la reacción se mantuvo por 12h con agitación constante a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo como un sólido verde-amarillo, **IR: Far-ATR (cm⁻¹):** 3325 ($\nu(\text{OH})$), 2933-2471 ($\nu(\text{CH})$), 1450 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1066-948 ($\delta(\text{CH})$), 815 ($\pi(\text{CH})$), 493 ($\nu(\text{Te}-\text{C})$). **MS (MALDI-TOF):** m/z 382 [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNONiSe}$], 718 [$\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{ONiSeCl}$] [M+H].

5.3.4 Síntesis de $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNOTeNiCl}_2$ (15)

En un Schlenk se adicionó 0.300 g (0.696 mmol) de **11** disueltos en 15 mL de THF anhidro, se preparó una disolución de 0.153 g (0.696 mmol) (DME)NiCl₂ disueltos en 5 mL de metanol y se transfirió mediante cánula; la reacción se mantuvo por 12h con agitación constante a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo como un sólido verde, **IR: Far-ATR (cm⁻¹):** 3337 ($\nu(\text{OH})$), 2930-2471 ($\nu(\text{CH})$), 1461 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1046-946 ($\delta(\text{CH})$), 818 ($\pi(\text{CH})$), 488 ($\nu(\text{Te}-\text{C})$). **MS (MALDI-TOF):** m/z 430 [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNOTe}$], 568 [$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FeNONiTe}$].

5.4 Perspectivas

- Evaluar la síntesis de los complejos de Ni con otros precursores de Ni como por ejemplo NiCOD o NiBr₂ con disolventes anhidros en caja de guantes.
- Estudiar otras técnicas de purificación diferentes a cromatografía de columna.
- Encontrar las condiciones de cristalización y obtener cristales aptos para la caracterización mediante difracción de rayos-X de monocristal.

5.5 Referencias

- 1 M. R. Netherton and G. C. Fu, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, 346, 1525–1532.
- 2 C. Lohre, T. Dröge, C. Wang and F. Glorius, *Chem. Eur. J. Inorg. Chem*, 2011, 17, 6052–6055.
- 3 K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato and K. Suzuki, *Tetrahedron*, 1982, 38, 3347–3354.
- 4 L. Guo, W. Srimontree, C. Zhu, B. Maity, X. Liu, L. Cavallo and M. Rueping, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 1–6.
- 5 A. Joshi-Pangu, C. Y. Wang and M. R. Biscoe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8478–8481.
- 6 M. W. Kuntze-Fechner, C. Kerpen, D. Schmidt, M. Häring and U. Radius, *Eur J Inorg Chem*, 2019, 2019, 1767–1775.
- 7 C. C. Lee, W. C. Ke, K. T. Chan, C. L. Lai, C. H. Hu and H. M. Lee, *Eur J Inorg Chem*, 2007, 13, 582–591.
- 8 C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot and V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 5062–5085.
- 9 X. Hu, *Chem.Sci.*, 2011, 2, 1867–1886.
- 10 C. Y. Lin and P. P. Power, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 5347–5399.
- 11 J. B. Diccianni, J. Katigbak, C. Hu and T. Diao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 1788–1796.
- 12 D. N. Primer and G. A. Molander, *J Am Chem Soc*, 2017, 139, 9847–9850.
- 13 G. C. Fu, *ACS Cent. Sci.*, 2017, 3, 692–700.

VI. Materiales y equipos

6.1 Reactivos

Los reactivos empleados en las diferentes reacciones fueron de grado analítico obtenidos a través de Sigma Aldrich (USA). Los disolventes empleados fueron obtenidos a través de Sigma-Aldrich y algunos distribuidores locales, los disolventes se secaron y destilaron previamente a su uso. Las mezclas de disolventes empleadas en las purificaciones por cromatografía de columna provenían de disolventes destilados y secos. Los gases N₂ y CO₂ de alta pureza fueron obtenidos de la marca INFRA. El seguimiento del avance de las reacciones se realizó por cromatografía de capa fina (CCF), sobre cromatofolios de Silufol UV245. La revelación de los cromatofolios se hizo bajo irradiación UV a longitudes de onda 365 y 254 nm o en una cámara de revelación de yodo. Todos los compuestos se purificaron por recristalización en un disolvente o con la mezcla de disolventes adecuada, cromatografía de columna, usando Alumina (70:230 mesh) como fase estacionaria o sílica 70:230 o bien mediante cromatografía de placa preparativa y como fase móvil se usó mezclas de hexanos: diclorometano o acetato de etilo.

6.2 Técnicas de caracterización

6.2.1 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se obtuvieron en un equipo Bruker Avance 300 MHz (300 MHz ¹H), 75.468 MHz ¹³C{¹H}, 76.311 MHz ⁷⁷Se, 126.240 MHz ¹²⁵Te), Bruker Avance 400 MHz (400 MHz ¹H, 100.613 MHz ¹³C{¹H}, 76.311 MHz ⁷⁷Se, 94.690 MHz ¹²⁵Te) y como disolventes deuterados se usó CDCl₃, o CD₃CN marca Sigma-Aldrich. Los valores de desplazamiento químico ¹H (δ_H), ⁷⁷Se{¹H} (δ_{Se}), ¹²⁵Te{¹H} (δ_{Se}) se expresan en ppm y relativos al tetrametilsilano (TMS). Las constantes de acoplamiento (valores de J) están dados en Hz. Las siguientes abreviaciones fueron usadas para los datos de RMN: s=singulete; d=doblete; t=triplete, m= multiplete, dd=doble de dobles. El procesamiento de datos de RMN se usó el software Mnova (MestreLab Research).

6.2.2 Punto de fusión

La determinación del punto de fusión se obtuvo en un equipo MELT-TEMP-II Fisher conectado a un termómetro Fluke 51 II con termopar mediante técnica en capilar.

6.2.3 Espectrometría de masas

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro de alta resolución JEOL JMS-SX102A mediante el método FAB⁺ (bombardeo rápido de átomo en forma de ion positivo), DART (análisis directo en tiempo real) o Bruker Microflex con MALDI-Tiempo de vuelo (MALDI-TOF), Las determinaciones por CG-EM se llevaron a cabo en un cromatógrafo Agilent7890A/5975C (columna capilar DB-5 ms, 30 m × 0.32 mm, He 99.999%).

6.2.4 Espectroscopia Infrarrojo

Los espectros de absorción del infrarrojo (IR) se realizaron en un equipo Bruker- Alpha-p ATR (4000-400 cm⁻¹), los valores se reportan en número de onda (ν , cm⁻¹).

6.2.5 Difracción de rayos X de monocristal

Los datos de rayos-X fueron medidos en un difractómetro de rayos X Bruker modelo SMART APEX 1, y D8 Venture a 298 K, usando radiación de Molibdeno K α ($k= 0.71073 \text{ \AA}$) equipado de un detector de área de radiación monocromática de Mo-K α , las estructuras fueron resueltas usando los programas Olex2¹, SHELXS-97,² y refinado mediante métodos directos con SHELXL-97,³ Las imágenes fueron creadas en el programa Mercury.

6.2.6 Difracción de rayos X-polvo

Para recopilar los datos de difracción de rayos X en polvo (PXRD) el equipo utilizado fue Rigaku-ULTIMA IV, usando radiación filtrada con Cu con una velocidad de escaneo de 2 grados por minuto y un paso de escaneo de 0,02 grados.

6.2.7 Análisis termogravimétrico (TGA, DSC)

El equipo usado DSC-TGA (mod. SDT Q600), con crisol de aluminio, en atmosfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en el intervalo de 30-100 °C.

6.2.8 Análisis TEM/EDX.

Se uso el equipo Hitachi VP-SEM SU1510 para estudiar la morfología y composición elemental de las partículas.

6.3 Referencias

- 1 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. App. Cryst.*, 2009, **42**, 339–341.
- 2 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C*, 2015, 71, 3–8.
- 3 P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider and M. R. Sawaya, *Crystal structure refinement. A crystallographer's guide to SHELXL.*, Oxford University press, New York, 2006.

VII. Publicación y conferencias

Durante esta investigación se publicó el artículo:

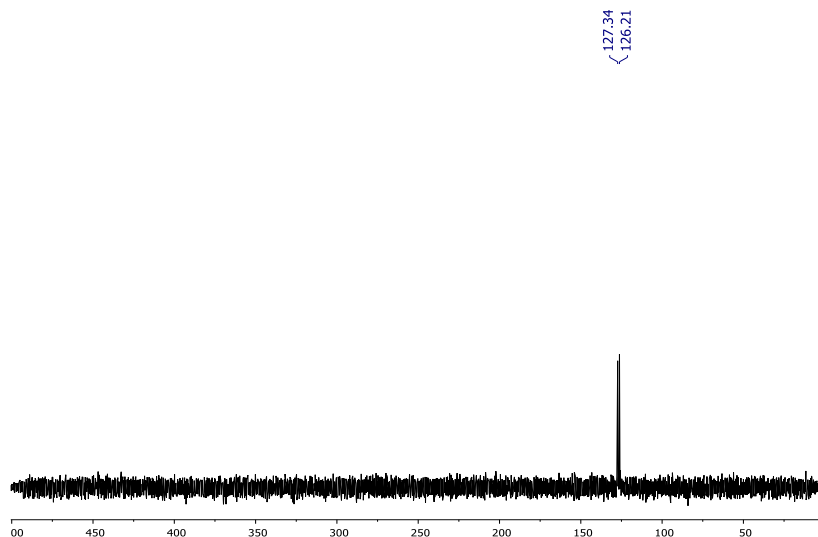
Claudia P. Villamizar C. P. Sharma, B. Anzaldo, R. Gonzalez, R. Gutierrez, A. Kumar. 1,2-Disubstituted ferrocenyl water-soluble selenoether and telluroether ligands and their palladium (II) complexes: CV and variable temperature MR studies, *Polyhedron*, 227 (2022) 116081

Además, de participo en:

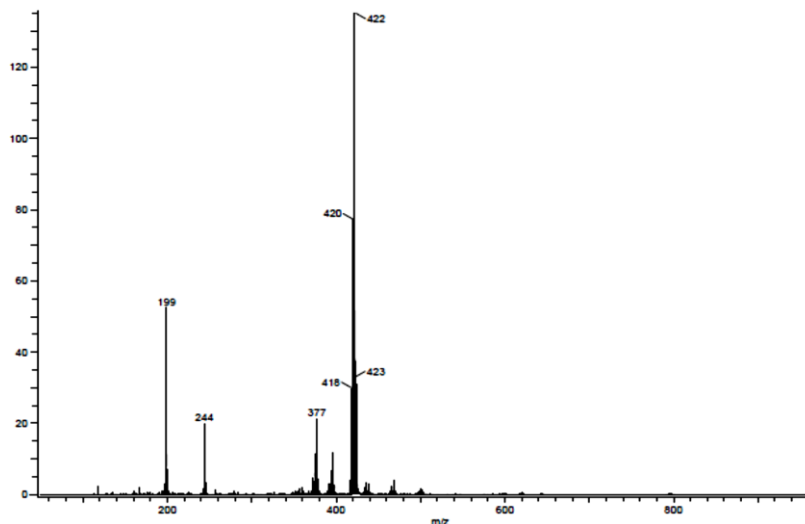
Simposio del Instituto de Química. Nuevos ligantes híbridos quirales hemilábiles ferrocenil calcógeno (Se/Te) y sus complejos Pd. P. Villamizar C. P. Sharma. B. Anzaldo. Ciudad de México (México). Del 19 al 21 de junio de 2020. Presentación de póster

The Quantum Crystallography Online Meeting 2020 (QCrOM2020) del 26 al 29 de agosto de 2020.

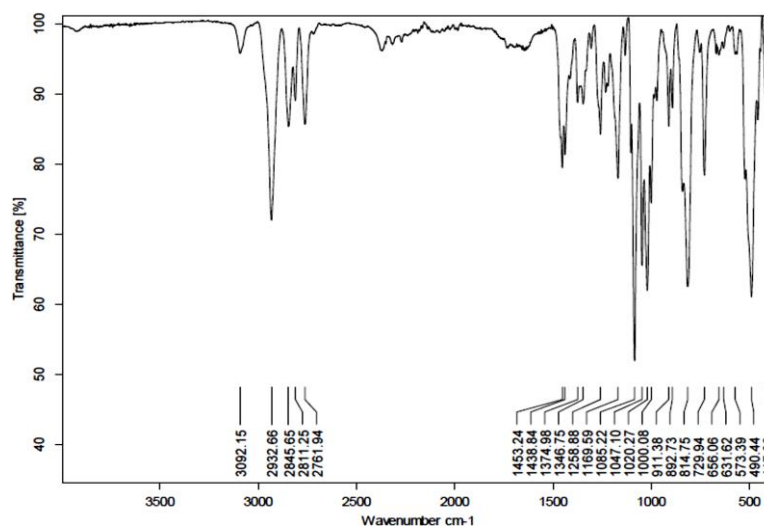
Simposio del Instituto de Química. Ciclación carboxilativa de propargilaminas mediante catálisis con complejos de paladio que contienen ligantes ferrocenil calcogenuros (Se y Te). C. P. Villamizar C. P. Sharma. L. Crist, R. Gonzalez. Ciudad de México (México). 13 de diciembre 2023. Presentación de póster



A2.3. RMN- ^{77}Se (CDCl_3 -76.27 MHz) del compuesto 8

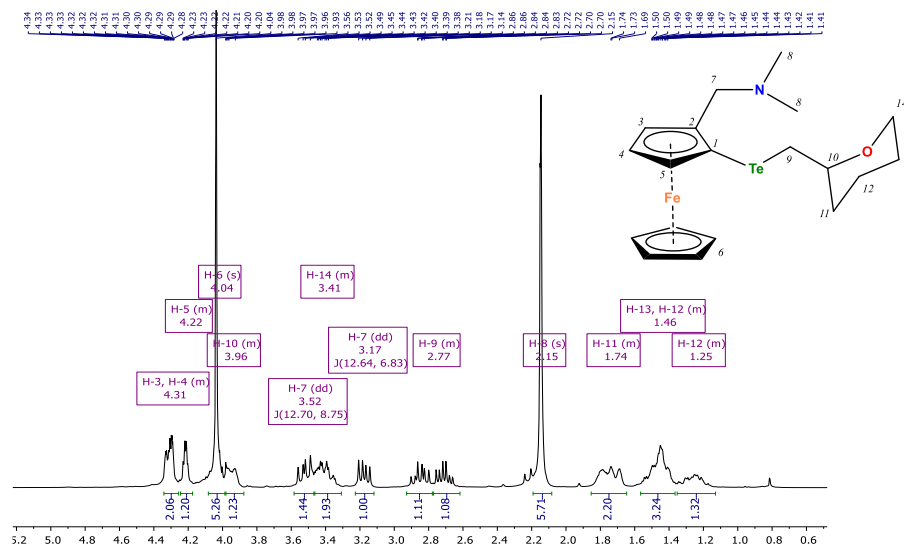


A2.4. Espectro de masas DART $[M+H]^+$ para el compuesto 8

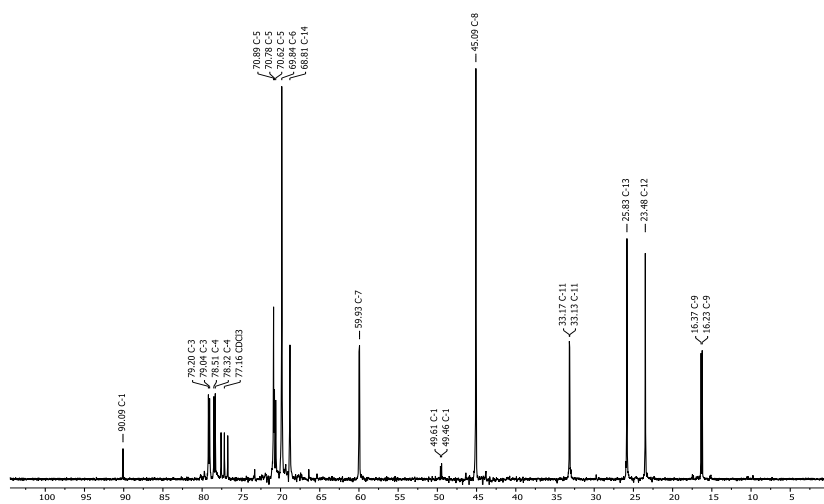


A2.5. Espectro IR-ATR del compuesto 8

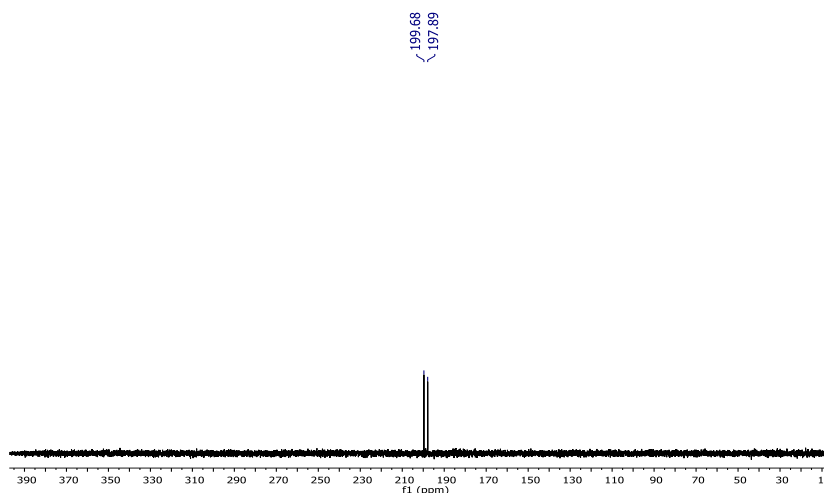
8.1.1.2 C₁₉H₂₇FeNOTe (9)



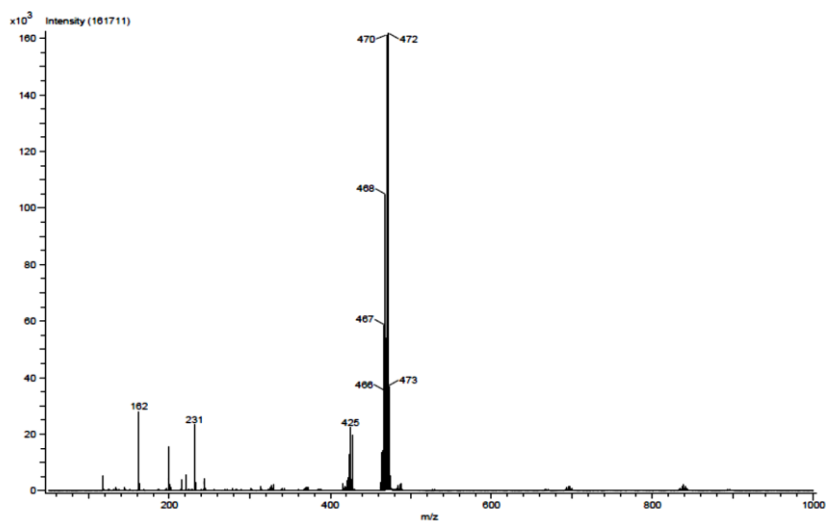
A2.6. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 9



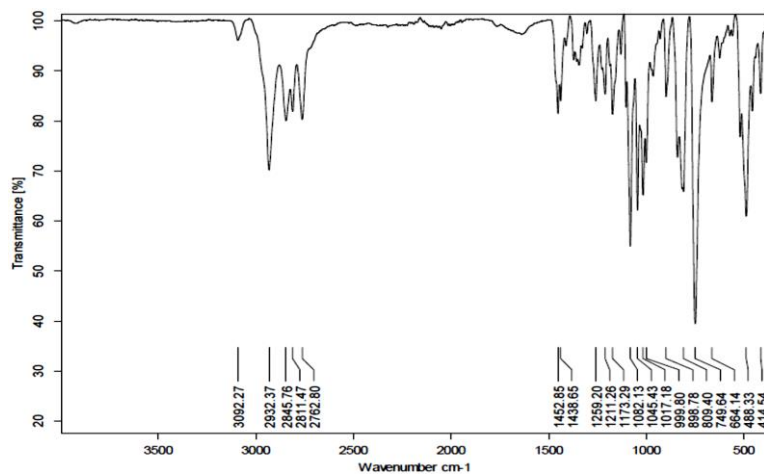
A2.7. RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) del compuesto 9



A2.8. RMN-¹²⁵Te (CDCl₃-94.69 MHz) del compuesto 9

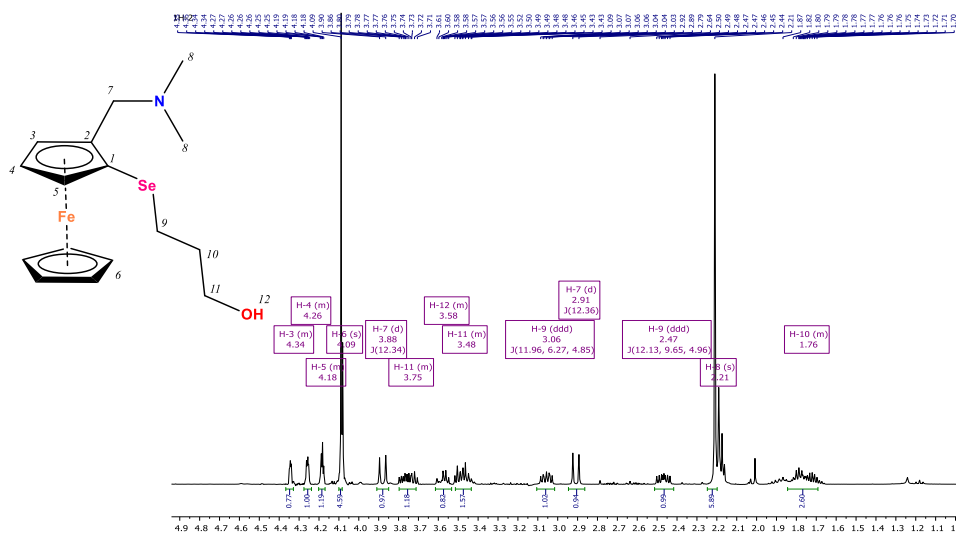


A2.9. Espectro de masas DART $[M+H]^+$ del compuesto 9.

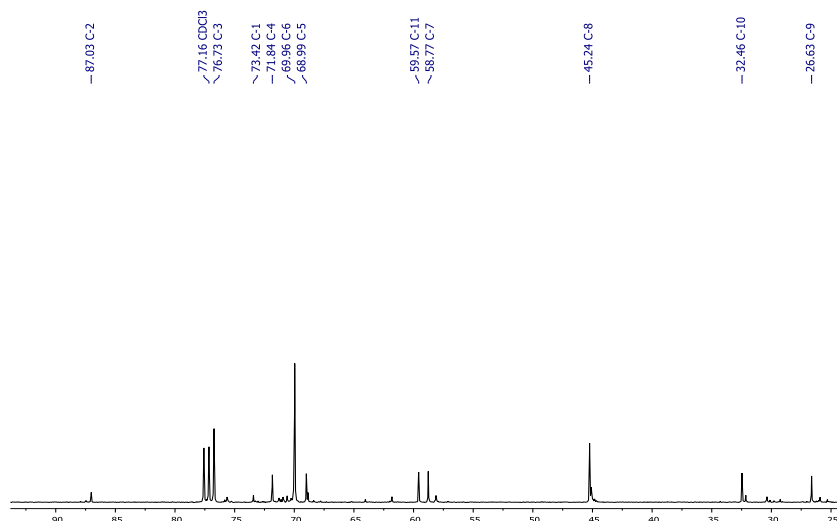


A2.10. Espectro IR-ATR para el compuesto 9

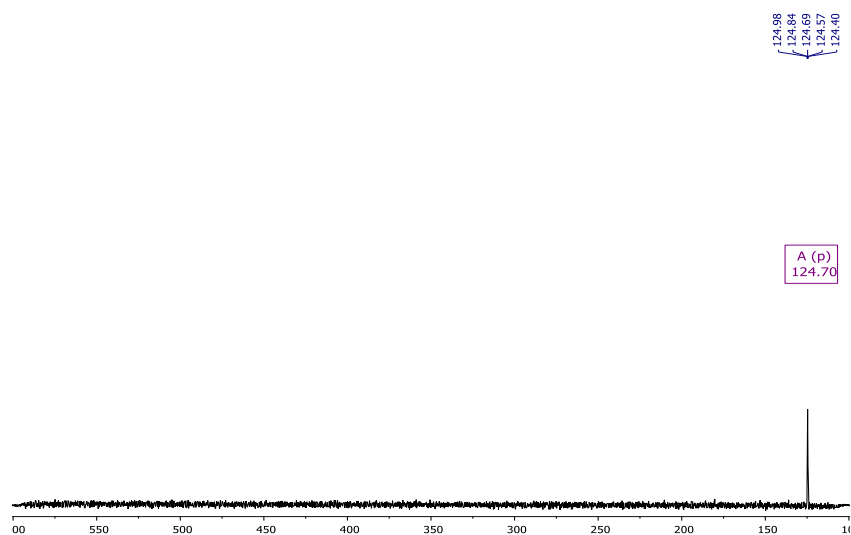
8.1.1.3 $C_{16}H_{23}SeNOFe$ (10)



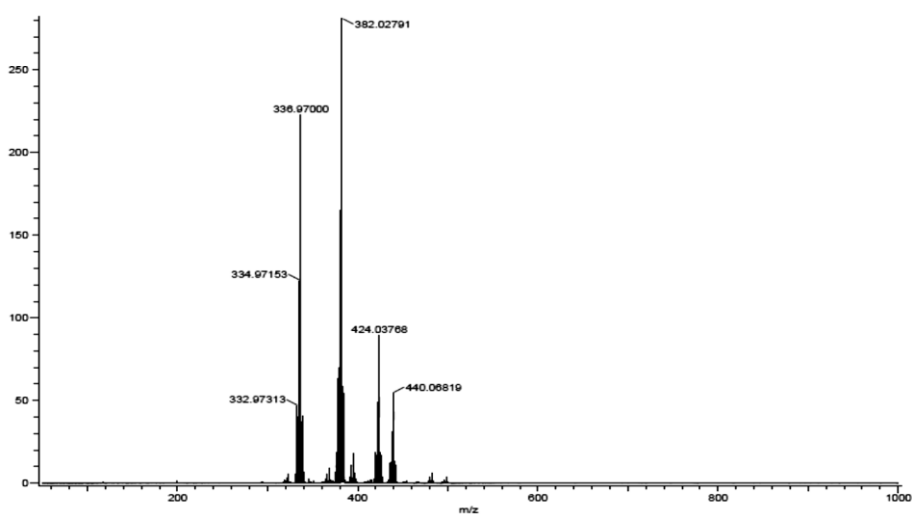
A2.11. RMN- 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) del compuesto 10



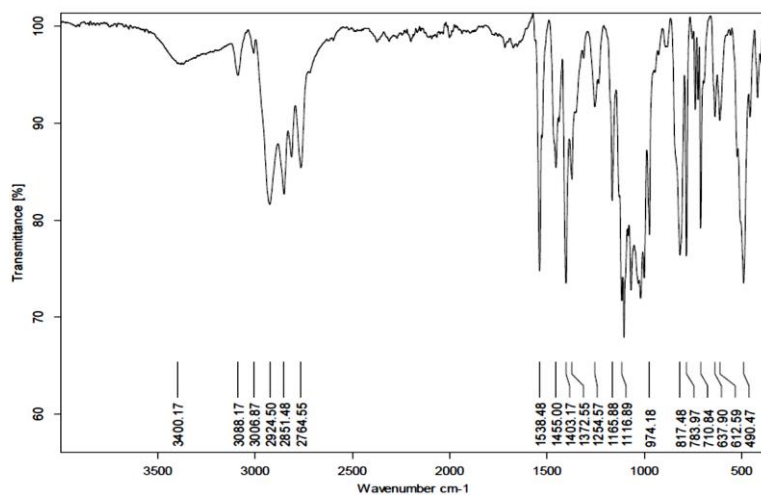
A2.12. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) del compuesto 10



A2.13. RMN-⁷⁷Se- (CDCl₃-76.27 MHz) del compuesto 10

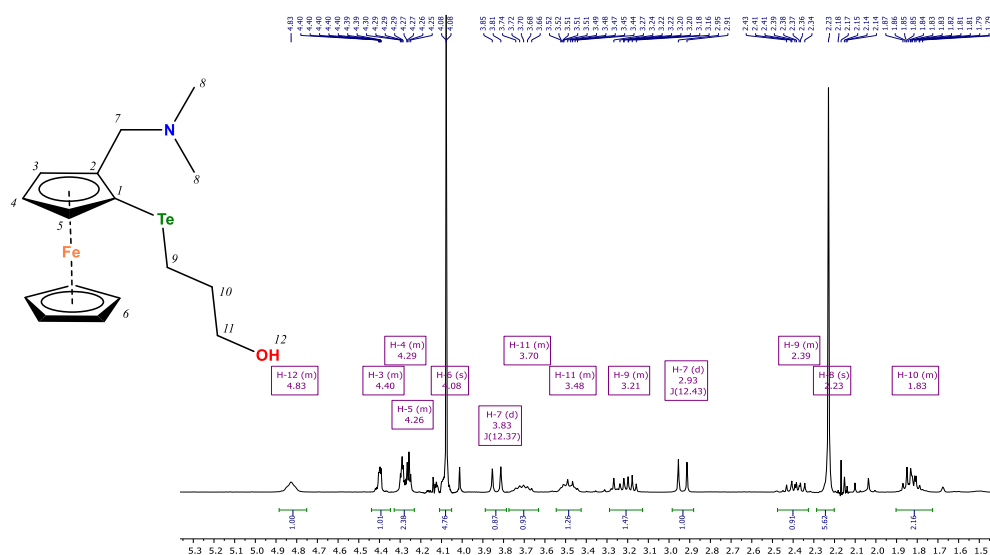


A2.14. Espectro de masas DART [M+H]⁺ del compuesto 10

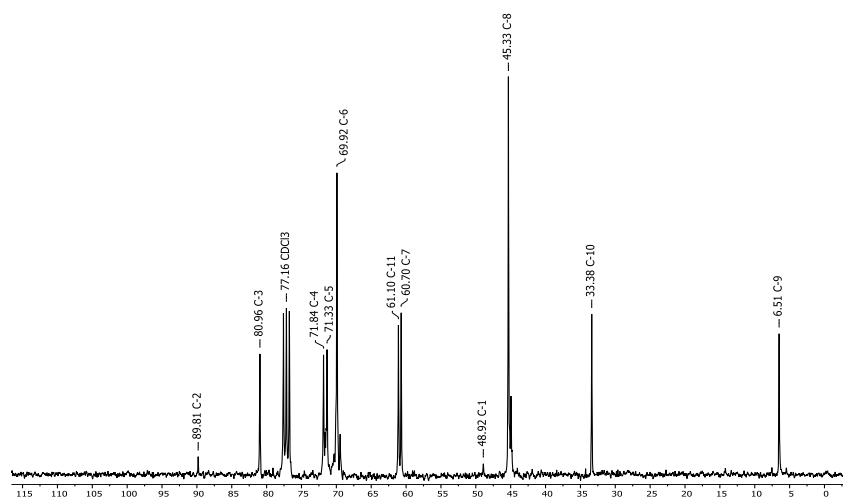


A2.15. Espectro de IR-ATR del compuesto 10

8.1.1.4 C₁₆H₂₃TeNOFe (11)

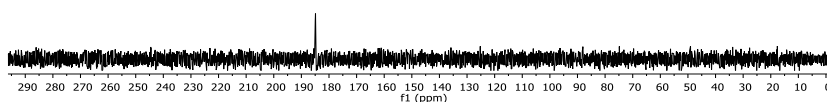


A2.16. RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto 11

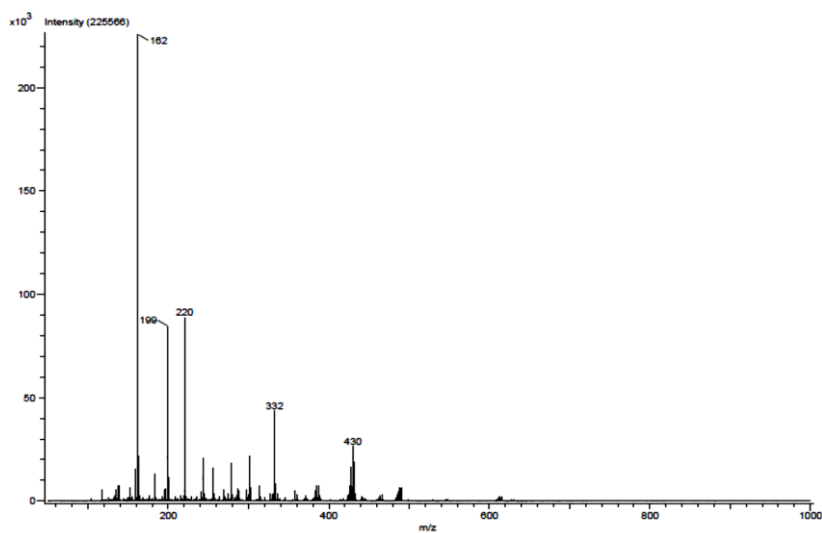


A2.17. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) del compuesto 11.

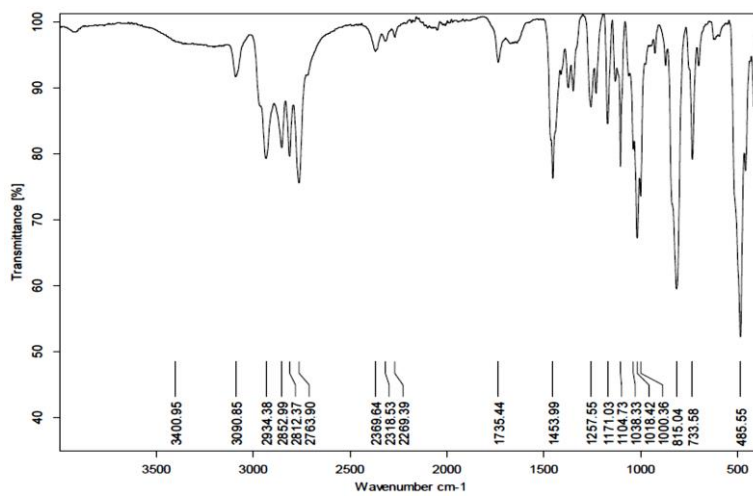
- 184.86



A2.18. RMN-¹²⁵Te (CDCl₃ 94.69 MHz) del compuesto 11

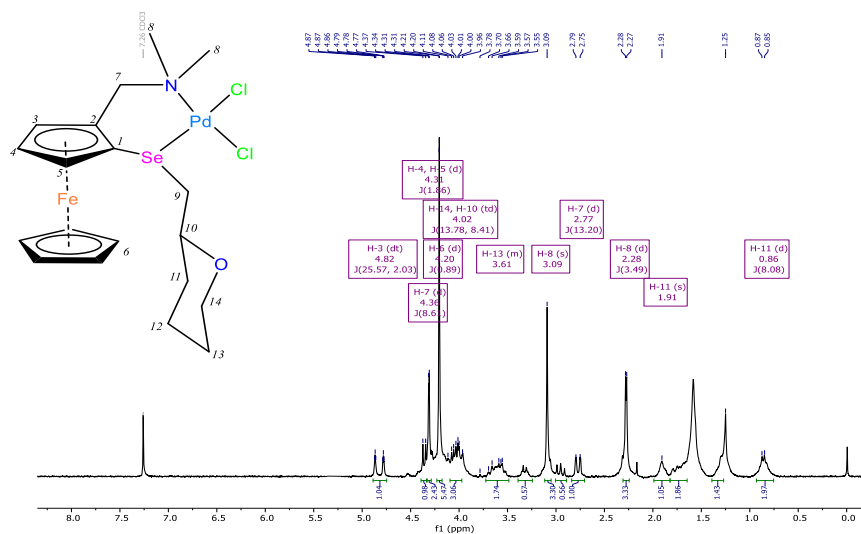


A2.19. Espectro de masas DART [M+H]⁺ del compuesto 11

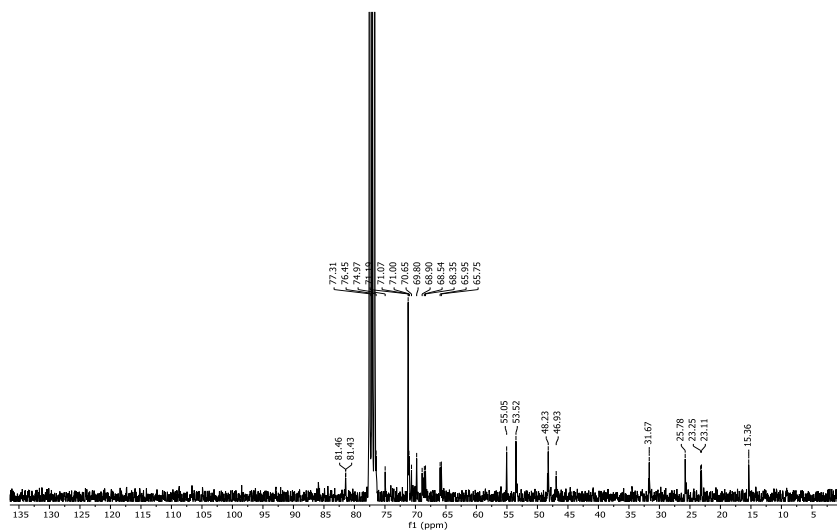


A2.20. Espectro de IR-ATR del compuesto 11

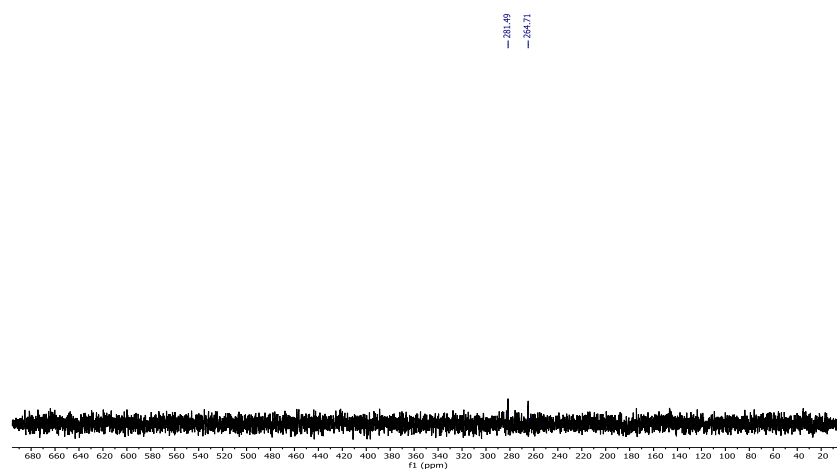
8.1.1.5 C₁₉H₂₇FeNOSePdCl₂ (12)



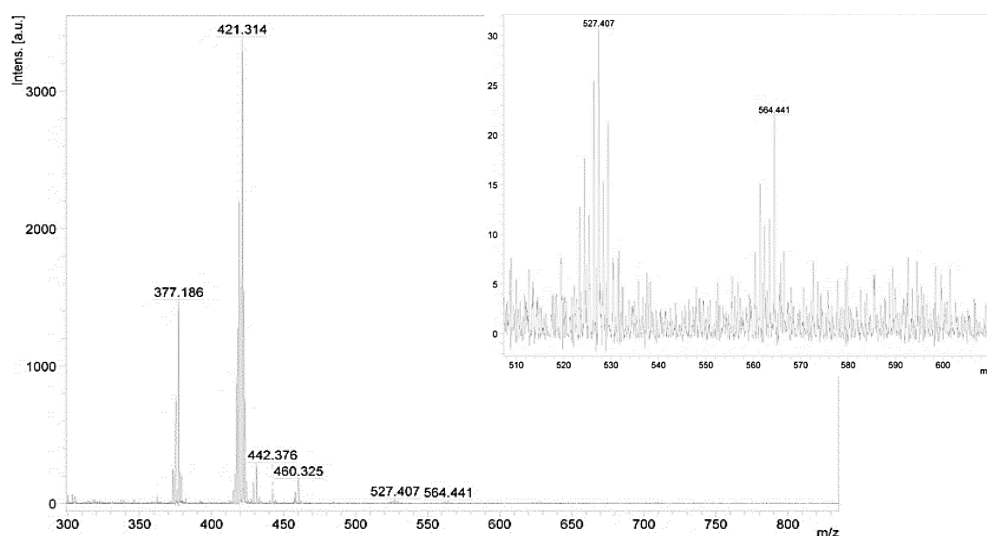
A2.21. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 12.



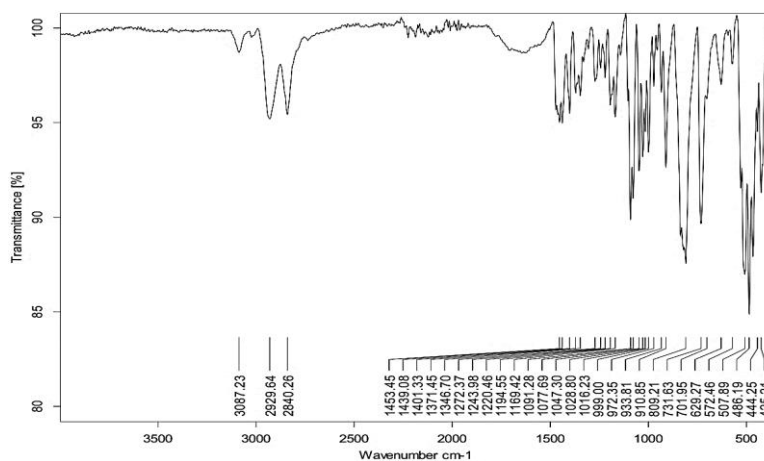
A2.22. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.432 MHz) del compuesto 12.



A2.23. RMN-⁷⁷Se- (CDCl₃-76.27 MHz) del compuesto 12.

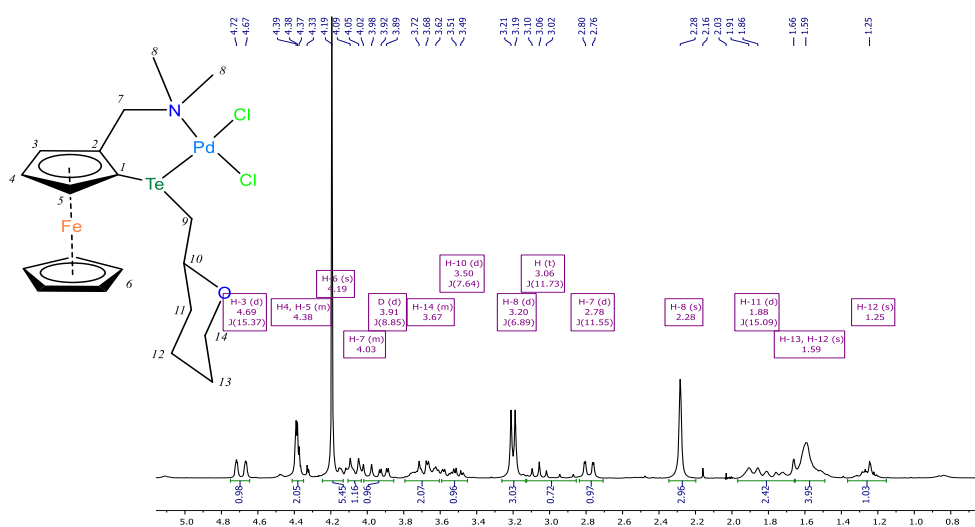


A2.24. Espectro de masas MALDI-TOF para el compuesto 12.

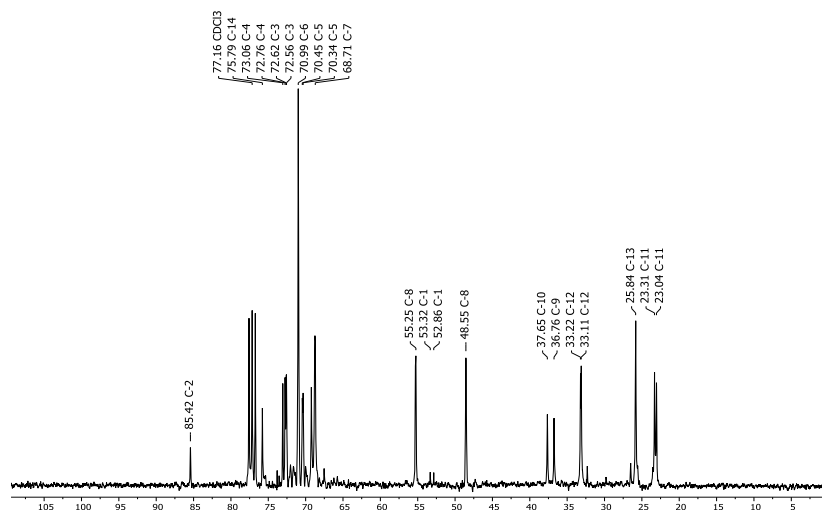


A2.25. Espectro IR-ATR del compuesto 12.

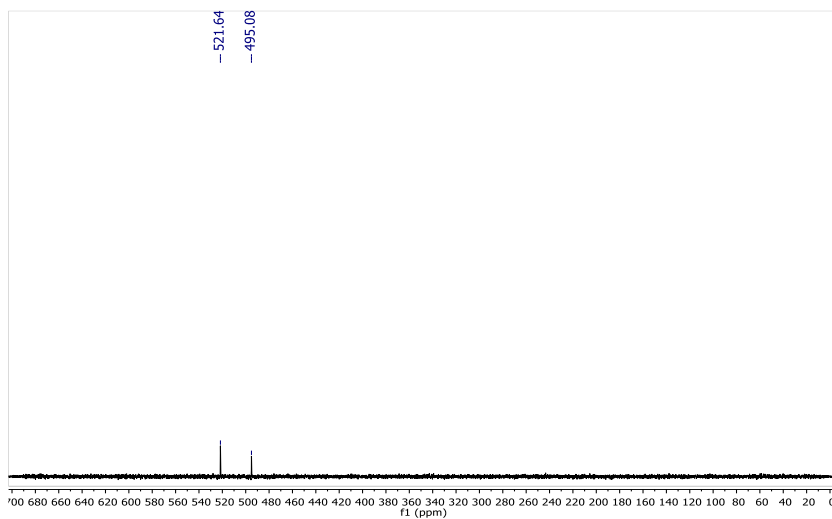
8.1.1.6 C₁₉H₂₇FeNOTePdCl₂ (13)



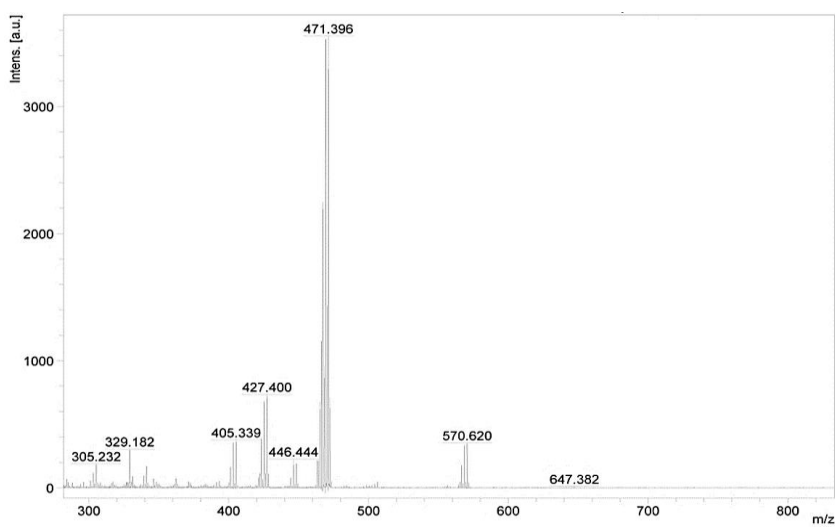
A2.26. RMN-¹H(CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 13.



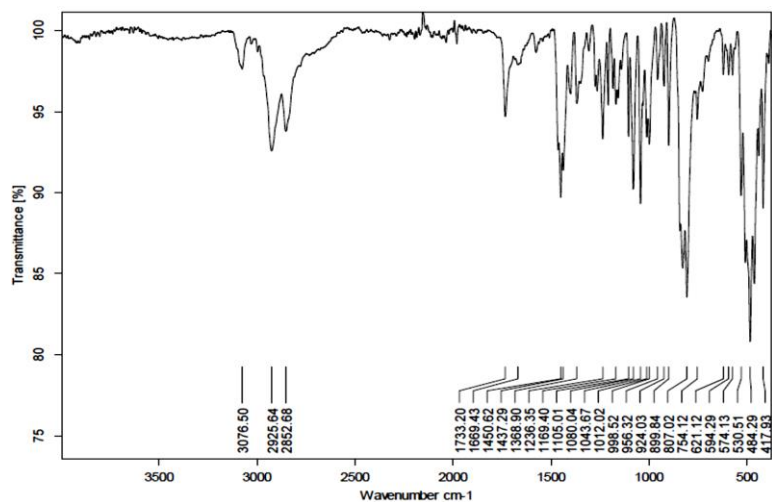
A2.27. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 -300 MHz) del compuesto 13.



A2.28. RMN- ^{125}Te (CDCl_3 94.60 MHz) del compuesto 13.

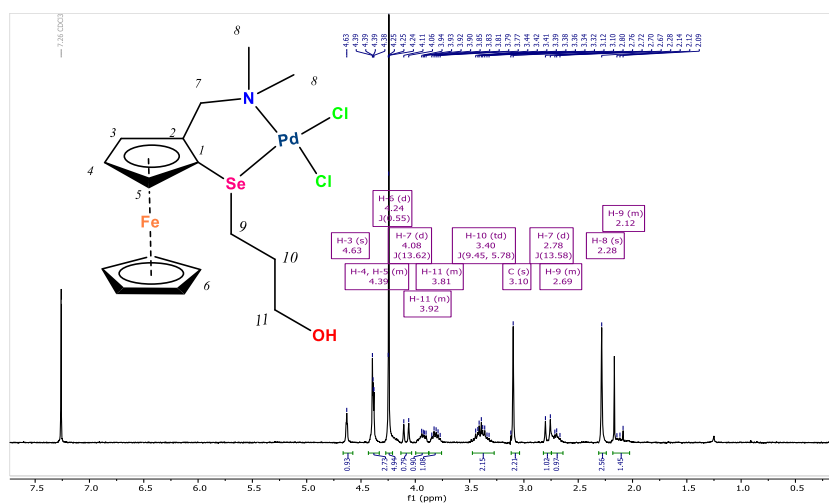


A2.29. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 13

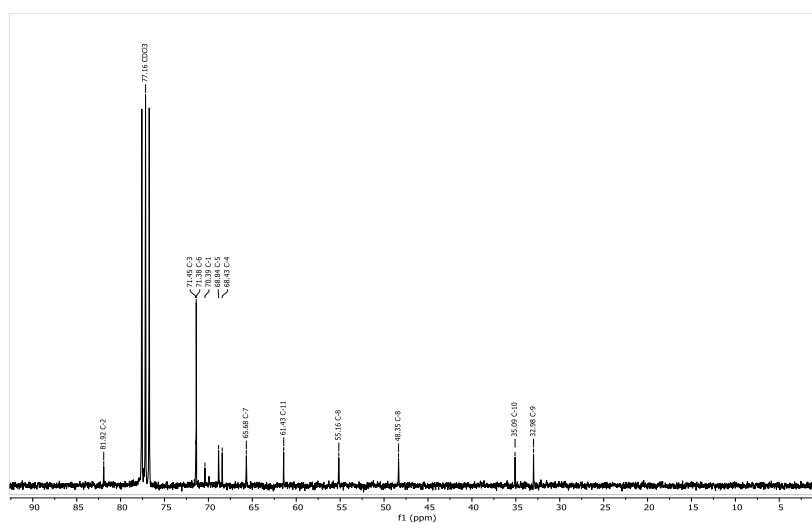


A2.30. Espectro de IR-ATR del compuesto 13.

8.1.1.7 $C_{16}H_{23}SeNOFePdCl_2$ (14)

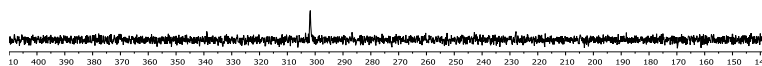


A2.31. RMN- 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) del compuesto 13.

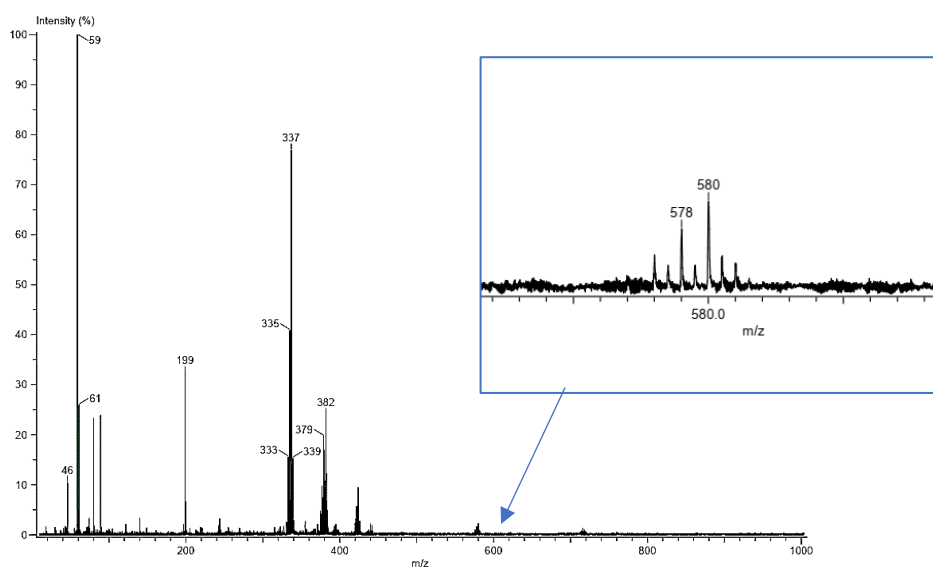


A2.32. RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100 MHz) del compuesto 14.

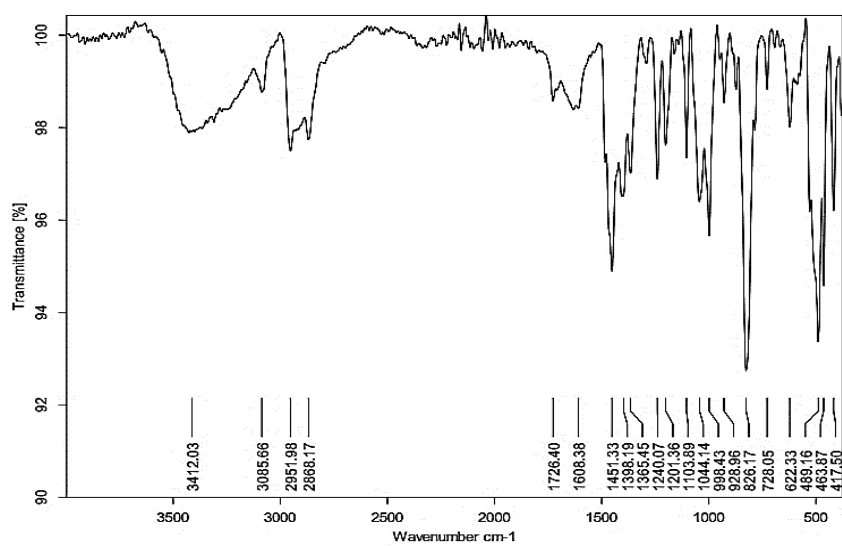
-301.75



A2.33. RMN-⁷⁷Se (CDCl₃-76.27 MHz) del compuesto 14

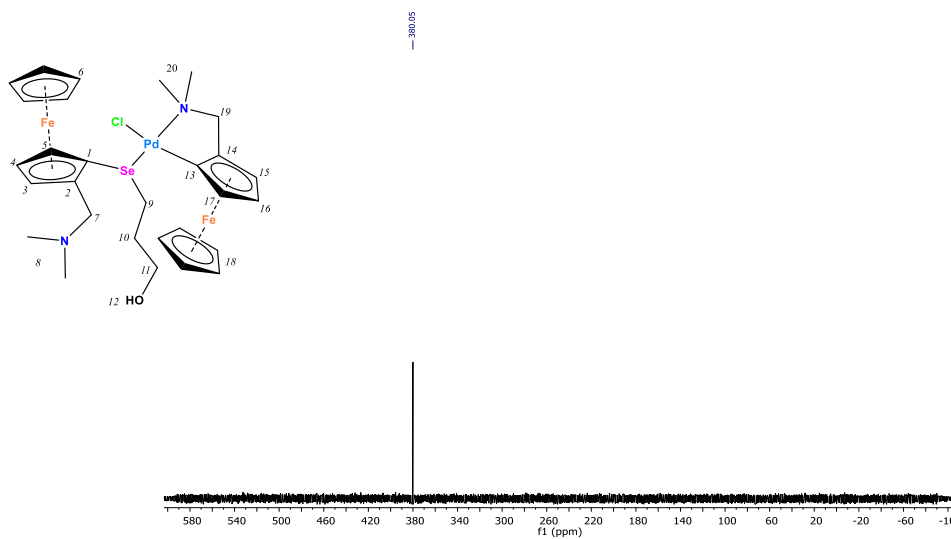


A2.34. Espectro de masas DART [M+H]⁺ del compuesto 14

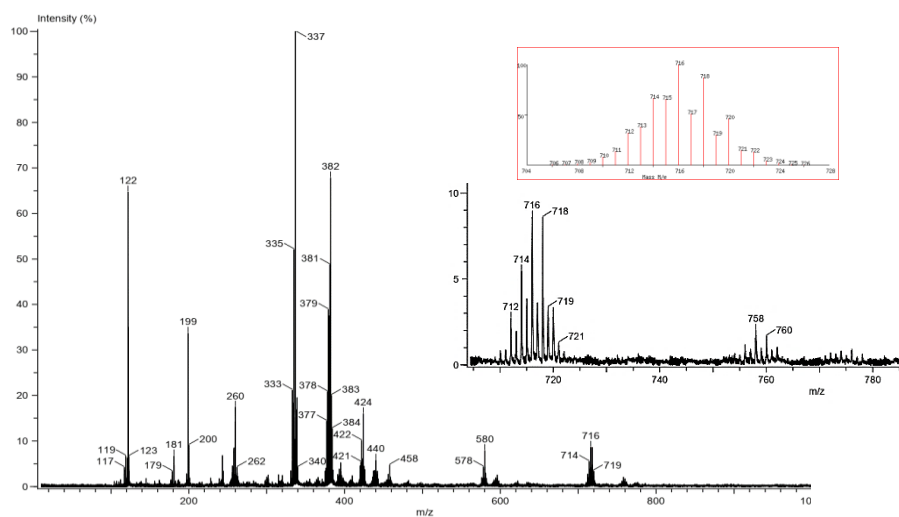


A2.35. Espectro de IR-ATR spectra del compuesto 14

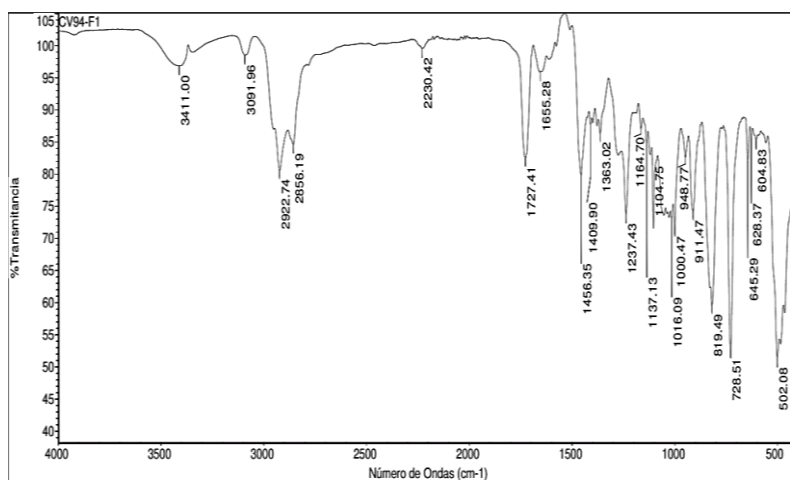
8.1.1.8 $C_{16}H_{23}SeNOFePdCl_2$ (14a)



A2.36. RMN ^{77}Se ($CDCl_3$ -76.27 MHz) del compuesto 14a

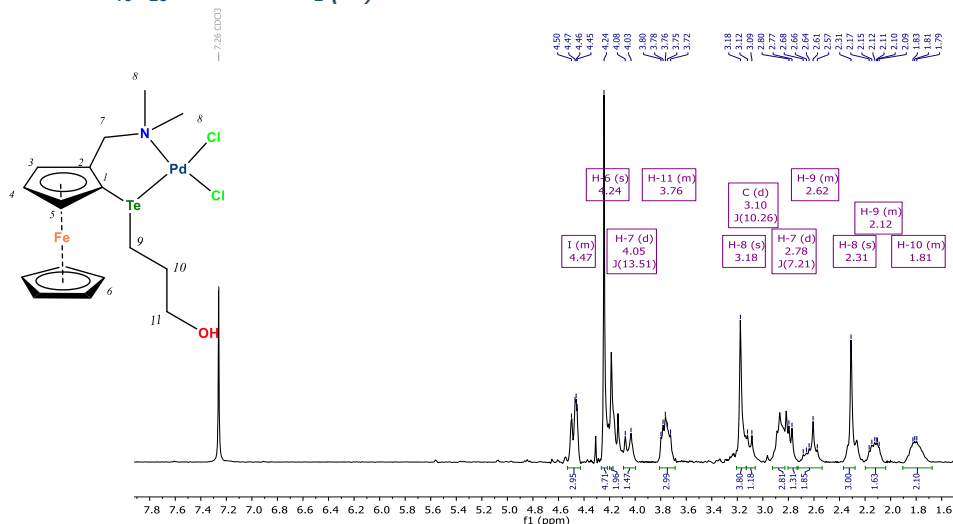


A2.37. Espectro de masas DART $[M+H]^+$ del compuesto 14

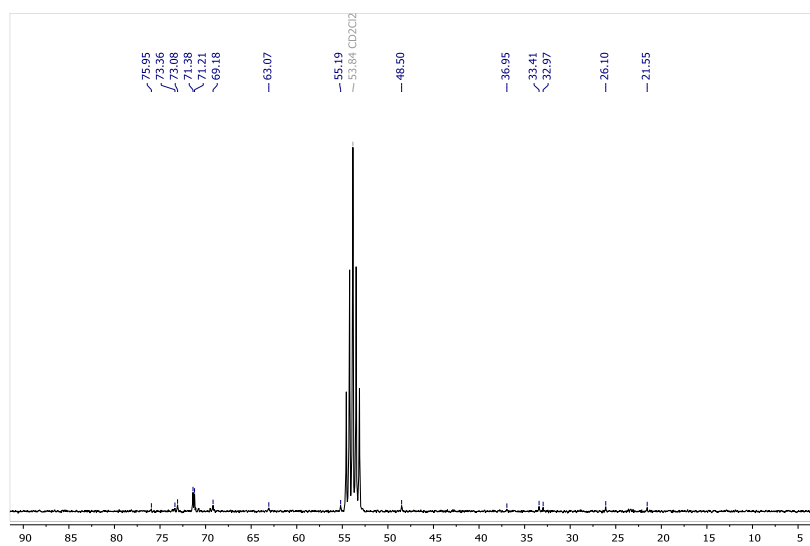


A2.38. Espectro de IR-ATR spectra del compuesto 14a.

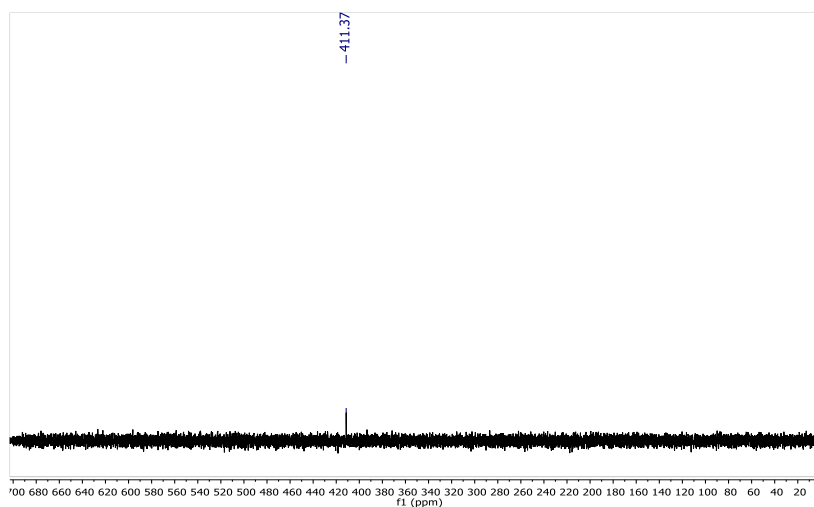
8.1.1.9 $C_{16}H_{23}TeNOFePdCl_2$ (15)



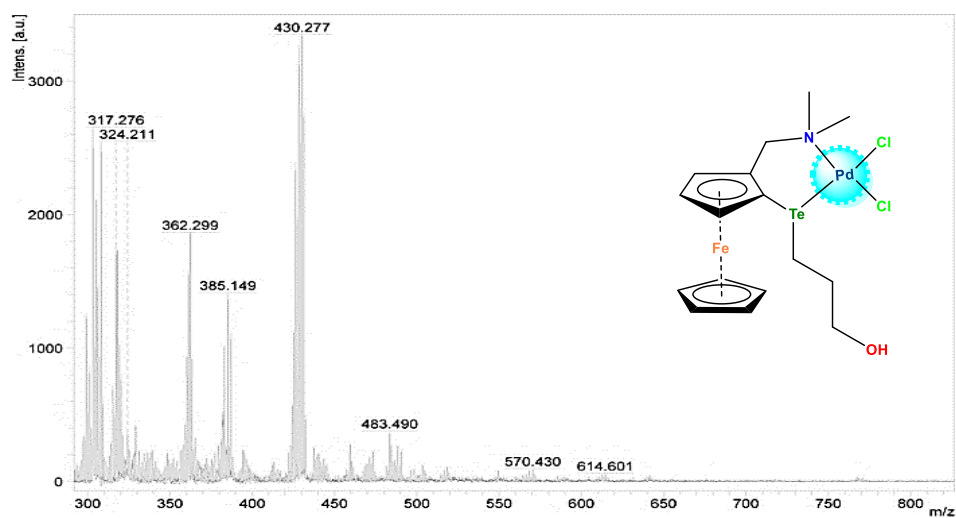
A2.39. RMN- 1H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 15



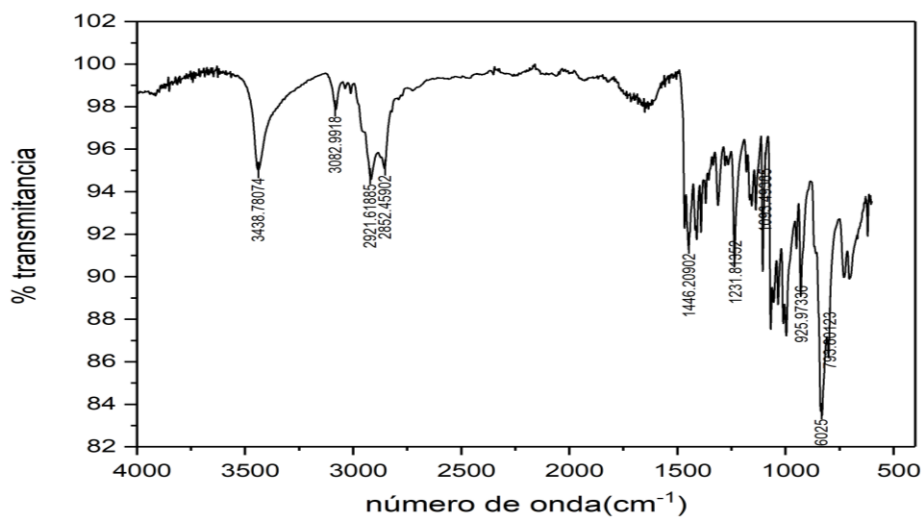
A2.40. RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (CD₂Cl₂, 75 MHz) del compuesto 15.



A2.41. RMN- ^{125}Te (CDCl₃ 94.69 MHz) del compuesto 15

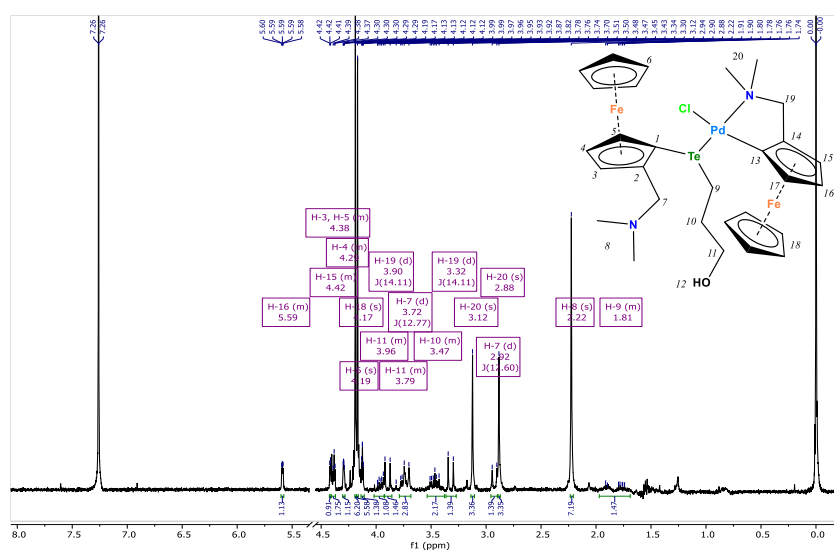


A2.42. Espectro de masas MALDI-TOF del compuesto 15

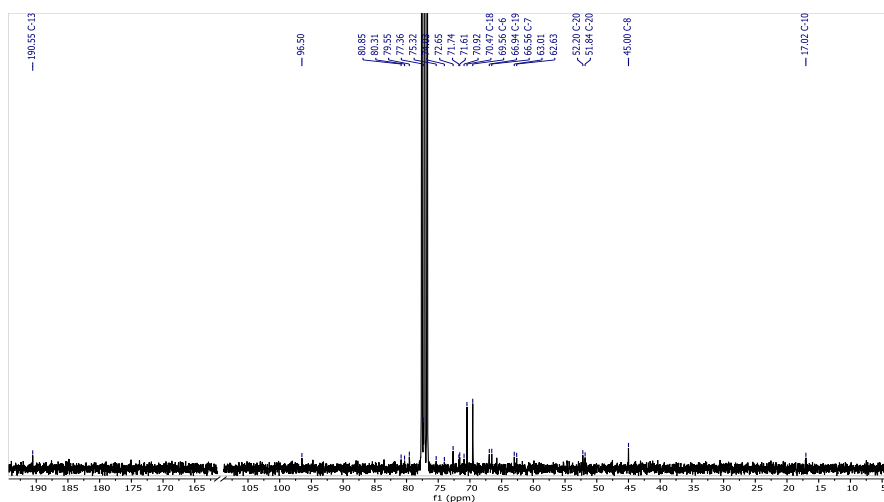


A2.43. Espectro IR-ATR del compuesto 15

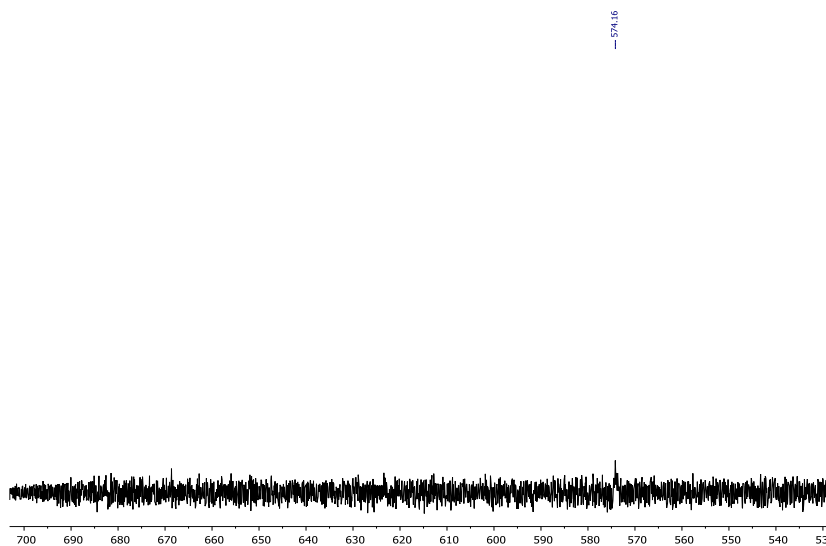
8.1.1.10 $C_{16}H_{23}TeNOFePdCl_2$ (15a)



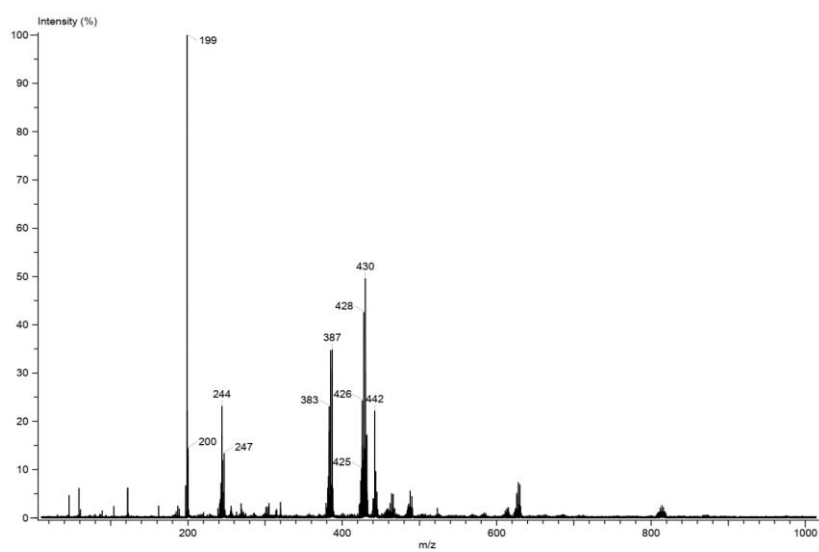
A2.44. RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz) del compuesto 15a



A2.45. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz) del compuesto **15a**.

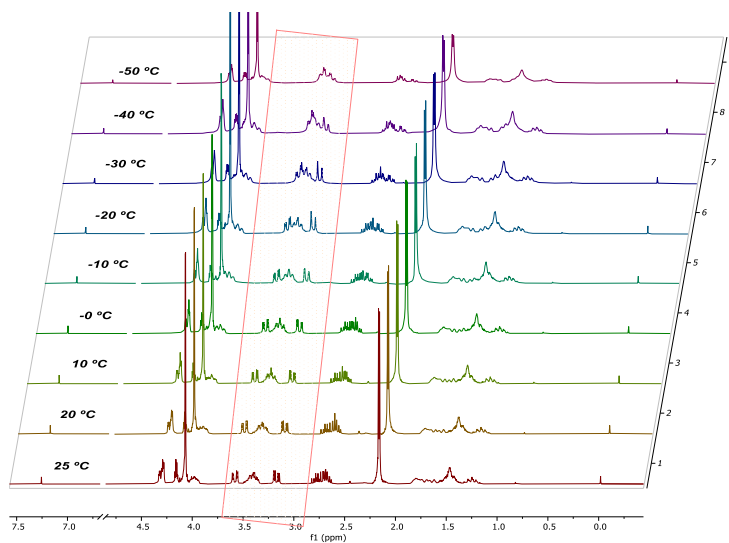


A2.46. RMN- ^{125}Te (CDCl_3 94.69 MHz) del compuesto **15a**

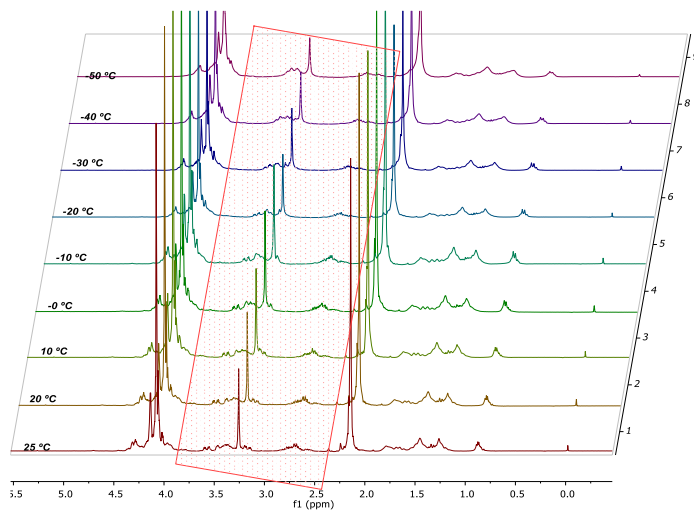


A2.47. Espectro de masas DART $[M+H]^+$ del compuesto **15a**

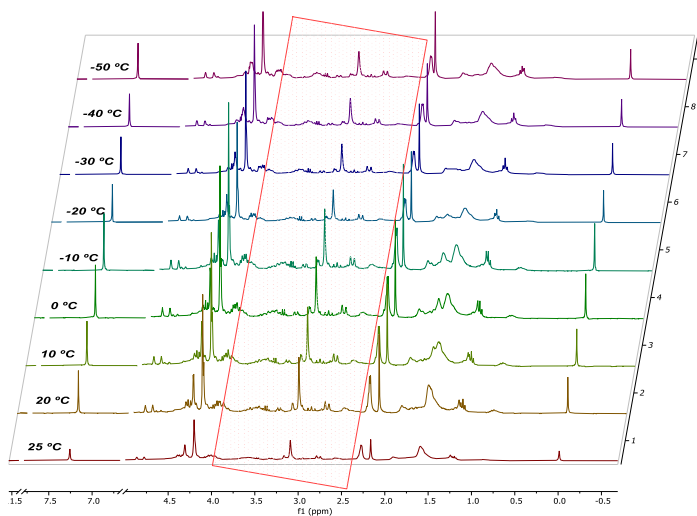
8.1.2 RMN-¹H a temperature variable



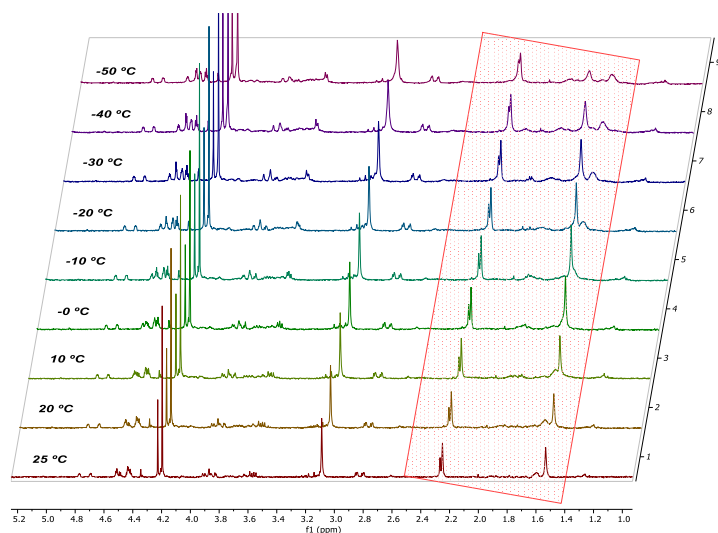
A2.48. Espectros de RMN-¹H a temperatura variable (20 -50 °C, CDCl₃, 300 MHz) del compuesto **8**



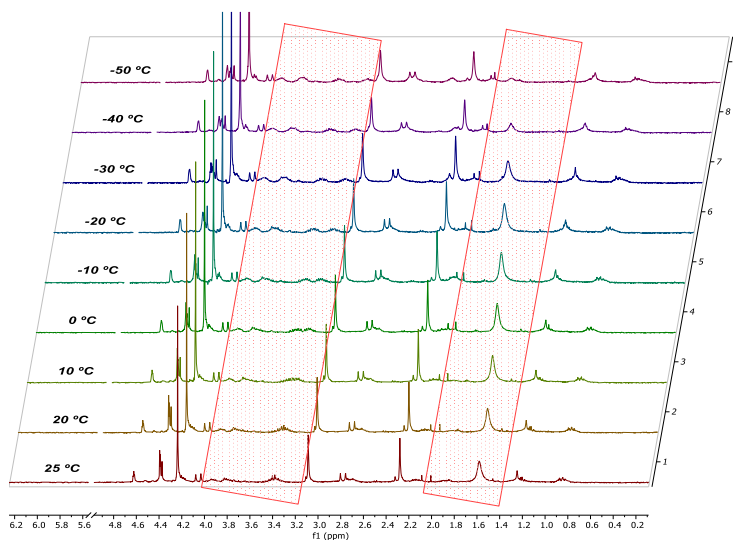
A2.49. Espectros de RMN-¹H a temperatura variable (20 -50 °C, CDCl₃, 300 MHz) del compuesto **9**



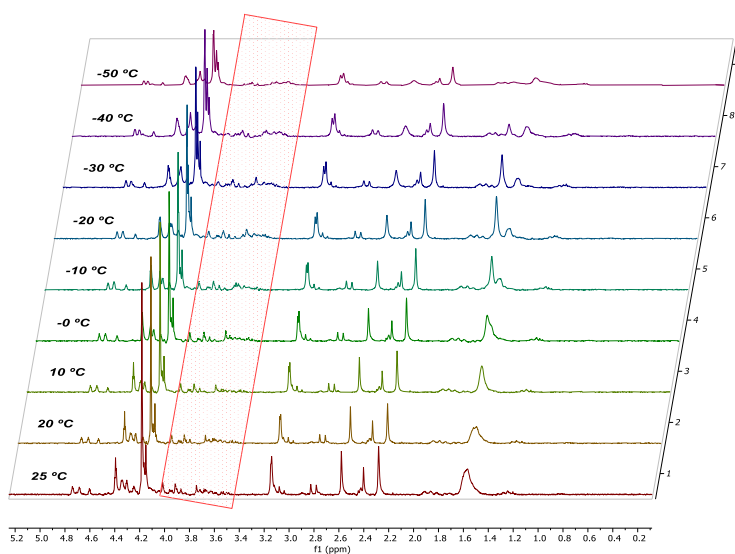
A2.50. Espectros de RMN-¹H a temperatura variable (20-50 °C, CDCl₃, 300 MHz) del compuesto **11**



A2.51. Espectros de RMN- ^1H a temperatura variable (20 -50 °C, CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto 13



A2.52. Espectros de RMN- ^1H a temperatura variable (20-50 °C, CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto 14



A2.53. Espectros de RMN- ^1H a temperatura variable (20 -50 °C, CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto 15

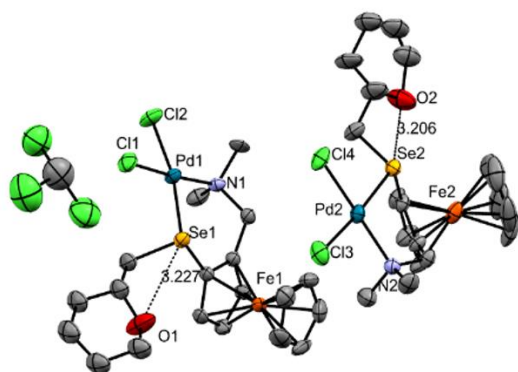
8.1.3 Datos cristalográficos

Tabla A2.1. parámetros interatómicos (distancia [Å], ángulos [°]) de los compuestos **12**, **13**, **14**

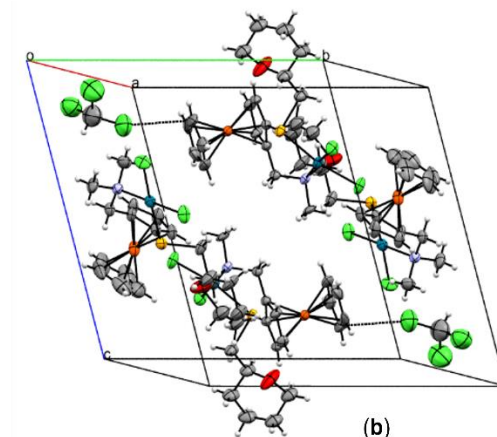
12		13		14	
átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
A					
Se(1)-Pd(1)	2.425(2)	Te(1)-Pd(1)	2.538(6)	Se(1)-Pd(1)	2.401(1)
Cl(2)-Pd(1)	2.323(4)	Cl(2)-Pd(1)	2.362(2)	Cl(2)-Pd(1)	2.295(2)
Cl(1)-Pd(1)	2.307(2)	Cl(1)-Pd(1)	2.298(1)	Cl(1)-Pd(1)	2.343(2)
N(1)-Pd(1)	2.110(7)	N(1)-Pd(1)	2.127(4)	N(1)-Pd(1)	2.107(5)
C(2)-Se(1)	1.890(8)	C(2)-Te(1)	2.077(5)	C(1)-Se(1)	1.902(5)
Se(1)-C(14)	1.96(1)	Te(1)-C(14)	2.151(6)	Se(1)-C(14)	1.968(6)
B					
Se(2)-Pd(2)	2.422(2)	Te(2)-Pd(2)	2.533(7)		
Cl(3)-Pd(2)	2.327(4)	Cl(3)-Pd(2)	2.353(2)		
Cl(4)-Pd(2)	2.283(3)	Cl(4)-Pd(2)	2.314(1)		
N(2)-Pd(2)	2.121(8)	N(2)-Pd(2)	2.111(3)		
C(21)-Se(2)	1.905(9)	C(21)-Te(2)	2.154(5)		
Angulo (°)		Angulo (°)		Angulo (°)	
A					
N(1)-Pd(1)-Se(1)	98.8(2)	N(1)-Pd(1)-Te(1)	97.1(1)	N(1)-Pd(1)-Se(1)	99.1(1)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	89.9(2)	N(1)-Pd(1)-Cl(2)	90.4(1)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.0(1)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	88.4(1)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	89.39(6)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	89.68(7)
Cl(1)-Pd(1)-Se(1)	83.48(8)	Cl(1)-Pd(1)-Te(1)	83.32(4)	Cl(2)-Pd(1)-Se(1)	80.78(5)
Cl(1)-Pd(1)-N(1)	175.7(3)	Cl(1)-Pd(1)-N(1)	177.2(1)	Cl(2)-Pd(1)-N(1)	175.4(1)
Cl(2)-Pd(1)-Se(1)	168.6(1)	Cl(2)-Pd(1)-Te(1)	171.96(4)	Cl(1)-Pd(1)-Se(1)	167.71(5)
C(14)-Se(1)-C(2)	97.0(5)	C(14)-Te(1)-C(2)	94.5(2)	C(14)-Se(1)-C(1)	96.3(2)
Pd(1)-Se(1)-C(2)	102.7(3)	Pd(1)-Te(1)-C(2)	95.9(2)	Pd(1)-Se(1)-C(1)	103.9(2)
C(14)-Se(1)-Pd(1)	98.8(4)	C(14)-Te(1)-Pd(1)	104.0(2)	C(14)-Se(1)-Pd(1)	100.7(4)
B					
Cl(4)-Pd(2)-Cl(3)	87.9(1)	Cl(4)-Pd(2)-Cl(3)	89.35(6)		
Cl(3)-Pd(2)-N(2)	89.4(3)	Cl(3)-Pd(2)-N(2)	91.00(1)		
N(2)-Pd(2)-Se(2)	95.7(2)	Te(2)-Pd(2)-N(2)	98.90(1)		
Cl(4)-Pd(2)-Se(2)	86.92(9)	Cl(4)-Pd(2)-Te(2)	81.10(4)		
Cl(4)-Pd(2)-N(2)	176.5(3)	Cl(4)-Pd(2)-N(2)	177.4(1)		
Cl(3)-Pd(2)-Se(2)	174.8(1)	Te(2)-Pd(2)-Cl(3)	166.96(5)		
C(21)-Se(2)-C(33)	98.7(5)	Pd(2)-Te(2)-C(21)	99.5(1)		
C(21)-Se(2)-Pd(2)	99.9(3)	C(21)-Te(2)-C(33)	94.3(2)		
Pd(2)-Se(2)-C(33)	108.2(4)	C(33)-Te(2)-Pd(2)	97.6(2)		

Tabla A2.2. parámetros interatómicos (distancia [Å], ángulos [°]) de los compuestos **15**, **15a**.

15		15a	
Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Distancia (Å)
A		A	
Te(1)-Pd(1)	2.5325(4)	Te(1)-Pd(1)	2.529(1)
Cl(1)-Pd(1)	2.303(1)	Cl(1)-Pd(1)	2.400(4)
Cl(2)-Pd(1)	2.388(1)	C(1)-Pd(1)	1.96(1)
N(1)-Pd(1)	2.118(3)	N(2)-Pd(1)	2.16(1)
C(1)-Te(1)	2.088(3)	Te(1)-C(14)	2.10(1)
Te(1)-C(14)	2.155(4)	Te(1)-C(27)	2.16(1)
Angulo (°)		Angulo (°)	
A		A	
N(1)-Pd(1)-Te(1)	98.66(7)	N(2)-Pd(1)-C(1)	82.9(5)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	91.76(8)	N(2)-Pd(1)-Cl(1)	92.5(3)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	89.51(4)	Te(1)-Pd(1)-Cl(1)	95.5(1)
Cl(1)-Pd(1)-Te(1)	80.24(3)	C(1)-Pd(1)-Te(1)	89.4(4)
Cl(1)-Pd(1)-N(1)	177.87(8)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	174.1(4)
Cl(2)-Pd(1)-Te(1)	168.14(3)	N(2)-Pd(1)-Te(1)	170.3(3)
C(14)-Te(1)-C(1)	92.1(1)	Pd(1)-Te(1)-C(14)	99.4(3)
Pd(1)-Te(1)-C(1)	99.38(9)	C(14)-Te(1)-C(27)	93.9(5)
C(14)-Te(1)-Pd(1)	99.3(1)	C(27)-Te(1)-Pd(1)	107.0(4)



(a)



(b)

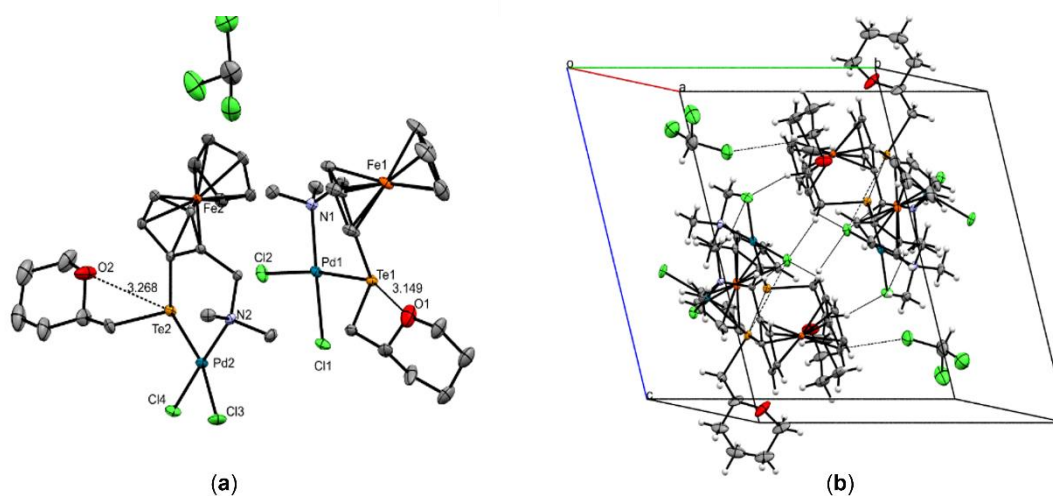
A2.54. Enlace intramolecular (O...E) (a), Empaquetamiento de la celda unidad (b) del compuesto 12

Tabla A2.3. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el compuesto **12**

D-H...A	D(D-H)	D(H...A)	D(D...A)	<(DHA)
12				
C(12)-H(12A)...Cl(2)	0.960	2.881	3.449	188.90
C(11)-H(11A)...Cl(4)	0.970	2.699	3.661	171.85
C(11)-H(11B)...Cl(3)	0.970	2.988	3.870	157.77
C(13)-H(13B)...Cl(2)	0.960	2.501	3.163	126.04
C(13)-H(13C)...Cl(3)	0.960	2.930	3.836	157.77
C(14)-H(14B ^a)...Cl(1)	0.970	2.708	3.318	121.31
C(14)-H(14D ^a)...Cl(1)	0.970	2.108	3.318	121.31
C(31)-H(31A)...Cl(3)	0.960	2.753	3.359	121.77
C(30)-H(30B)...Cl(2)	0.970	2.876	3.771	153.96
C(32)-H(32B)...Cl(3)	0.960	2.551	3.209	125.86
C(33)-H(33B ^a)...Cl(4)	0.970	2.606	3.281	126.84
C(35A ^b)-H(35D ^a)...Cl(3)	0.970	2.912	3.800	152.69
C(39)-H(39 ^a)...Cl(2)	0.980	2.682	3.526	144.45
Operaciones de simetría: #1[-x+1, -y+1, -z+1], #2[-x+2, -y, -z+1], [-x+2, -y, -z+1]				

Tabla A2.4. Distancias significativas E...E o E...X (Å) del compuesto **12**.

12	
Se(1)-Cl(4)	3.984(4)
Se(2)-Se(1)	3.865(2)



A2.55. Empaquetamiento de la celda unidad sobre el eje a y enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **13**

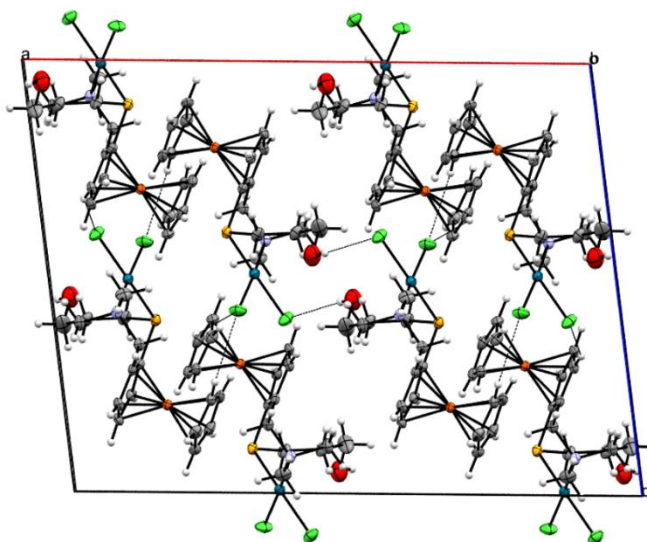
Tabla A2.5. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el compuesto **13**

13				
C(12)-H(12C)···Cl(2)	0.980	2,703	3.366	125.27
C(13)-H(13B)···Cl(2)	0.980	2.587	3.261	125.97
C(14)-H(14A)···Cl(1)	0.990	2.940	3.915	168.59
C(14)-H(14B)···Cl(1)	0.990	2.738	3.381	123.02
C(15)-H(15)···Cl(2)	1.000	2.947	3.381	143.28
C(31)-H(31B)···Cl(2)	0.980	2.860	3.800	160.98
C(31)-H(31C)···Cl(3)	0.980	2.516	3.194	126.23
C(30)-H(30B)···Cl(1)	0.990	2.658	3.631	167.68
C(33)-H(33A)···Cl(4)	0.990	2.847	3.435	118.72
C(32)-H(32B)···Cl(3)	0.980	2.852	3.461	121.09

Operaciones de simetría: #1[x, y-1, z], #2[-x+1, -y+1, -z+1], #3[-x+1, -y+1, -z+1], #4[-x+1, -y+1, -z+1], #5[x+1, y, z], #6[-x+1, -y+1, -z+1], #7[x, y-1, z]

Tabla A2.6. Distancias significativas E...E o E...X (Å) del compuesto **13**.

13	
Te(2)-Te(1)	3.833(6)
Te(2)-Cl(1)	3.717(8)
Te(1)-Cl(1)	3.219(2)
Te(1)-Cl(4)	3.841(7)

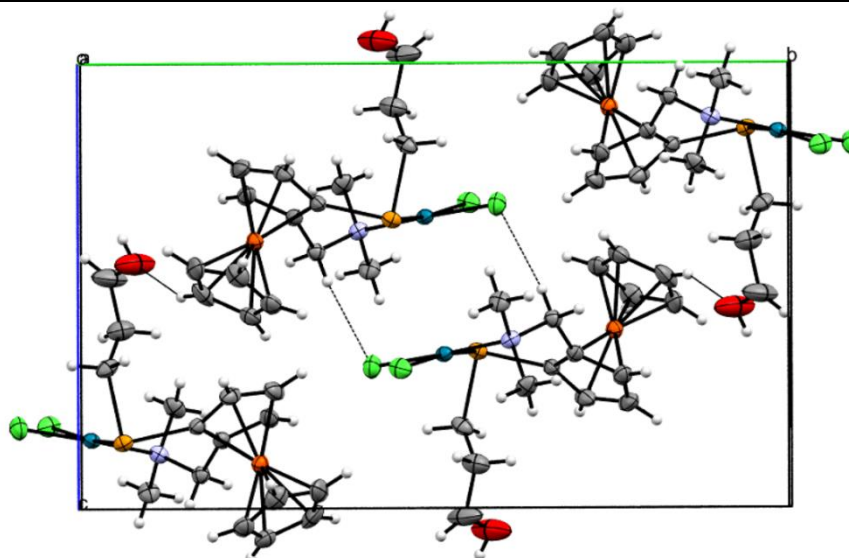


A2.56. Empaquetamiento de la celda unidad sobre el eje b y enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **14**

Tabla A2.7. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el compuesto **14**

14				
C(12)-H(12C)···Cl(1)	0.980	2,965	3.536	118.31
C(13)-H(13A)···Cl(1)	0.980	2.539	3.196	124.34
C(14)-H(14B)···Cl(2)	0.990	2.821	3.299	110.39
O(1)-H(1)···Cl(1)	0.840	2.526	3.307	115.11

Elementos de simetría: #1[-x+2, -y, -z],

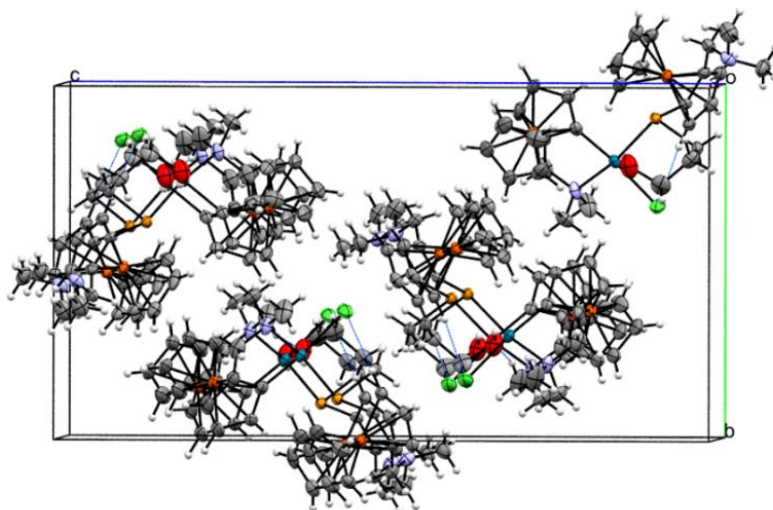


A2.57. Empaquetamiento de la celda unidad sobre el eje b y enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **15**

Tabla A2.8. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el compuesto **15**

15				
C(11)-H(11A)···Cl(1)	0.970	2.733	3.386	167.49
C(12)-H(12A)···Cl(2)	0.960	2.553	3.238	128.40
C(13)-H(13C)···Cl(2)	0.960	2.852	3.468	122.89
O(1)-H(1)···Cl(2)	0.820	2.545	3.224	141.09
O(1A)-H(1A)···Cl(2)	0.820	2.642	3.156	122.14

Operaciones de simetría: #1[-x+1, -y+1, -z+1], #2[-x+1, -y+1, -z+2], #3[-x+1, -y+1, -z+2]



A2.58. Empaquetamiento de la celda unidad sobre el eje *b* y enlaces intermoleculares de hidrógeno del compuesto **15a**.

Tabla A2.9. Enlaces de hidrógeno (Å, °) en el compuesto **15a**

15a				
C(13)-H(13B)···Cl(1)	0.960	2,756	3.371	122.47
C(13)-H(13C)···O(1A)	0.960	2.538	3.383	146.79
C(29A)-H(29A)···Cl(1)	0.970	2.821	3.705	151.89
O(1A)-H(1A)···Cl(1)	0.820	2.969	3.730	155.42

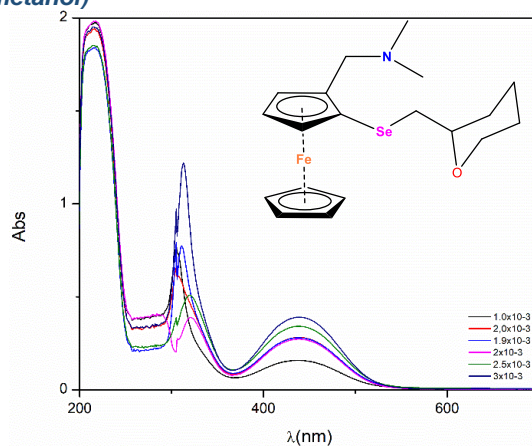
Operaciones de simetría: #1[x-1, y, z],

Tabla A2.10. Distancias significativas E...E o E...X (Å) del compuesto **13**

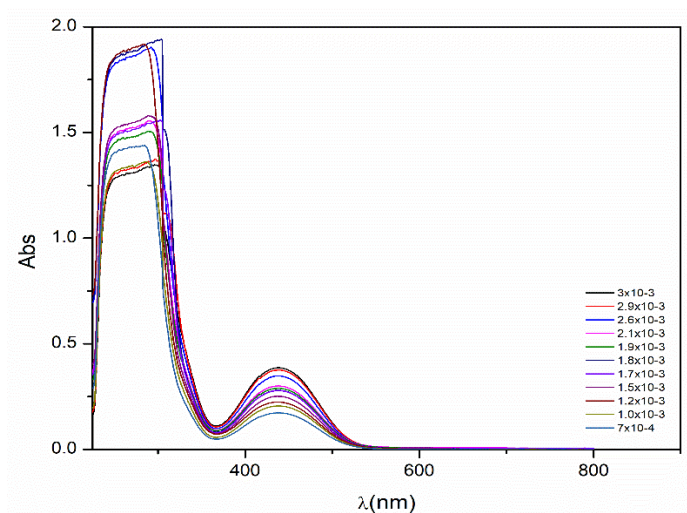
15a	
Te(2)-Te(1)	3.43(3)

8.1.4 Espectroscopía UV-Vis

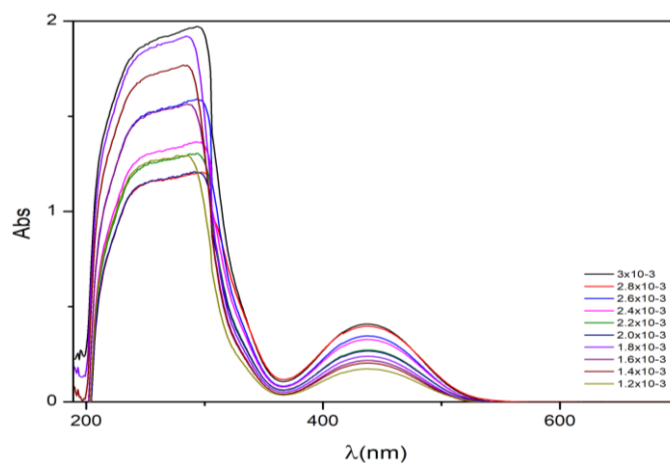
8.1.4.1 Espectroscopía UV-vis del compuesto **8** en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.59. Espectro UV-vis de compuesto **8** en acetonitrilo.

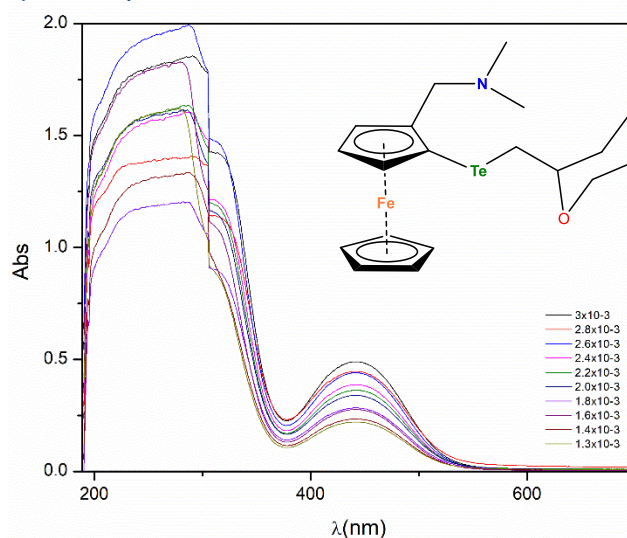


A2.60. Espectro UV-vis de compuesto **8** in diclorometano

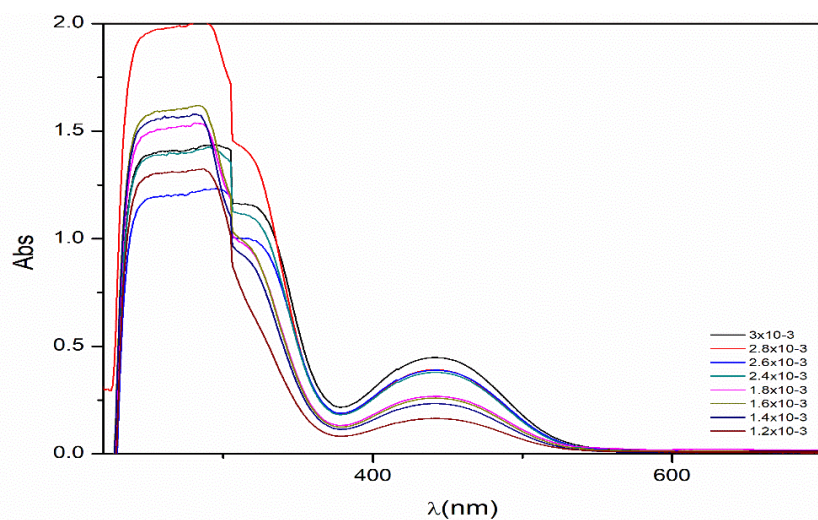


A2.61. Espectro UV-vis de compuesto **8** en metanol

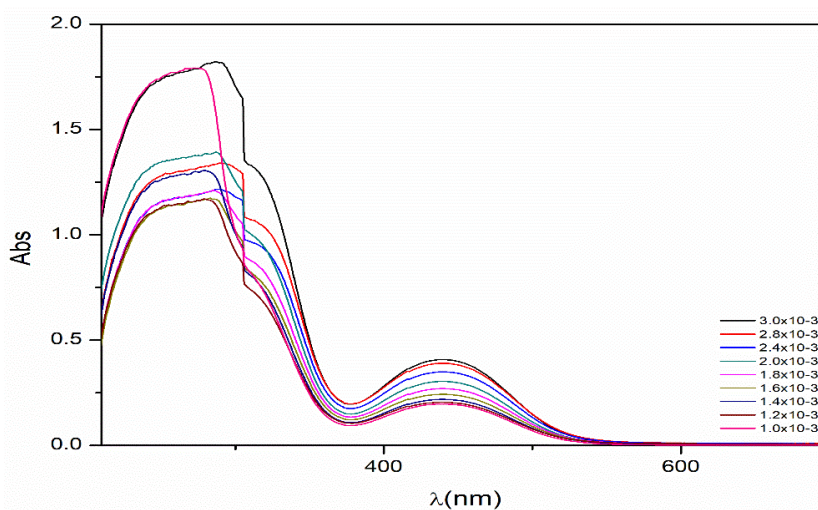
8.1.4.2 Espectroscopía UV-vis del compuesto **8** en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.62. Espectro de masas UV-vis de **9** en acetonitrilo

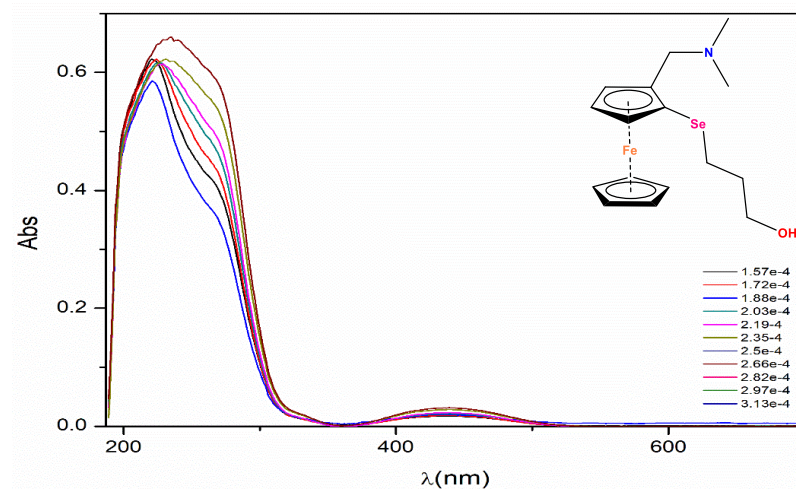


A2.63. Espectro UV-vis de compuesto 9 en diclorometano

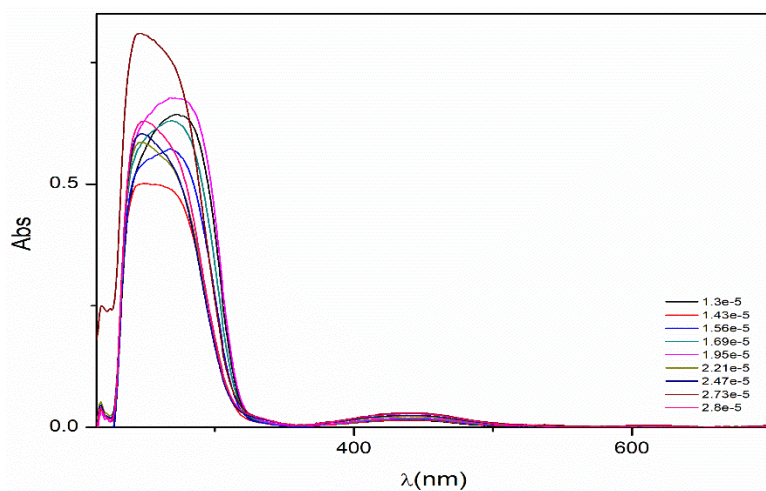


A2.64. Espectro UV-vis de compuesto 9 en metanol

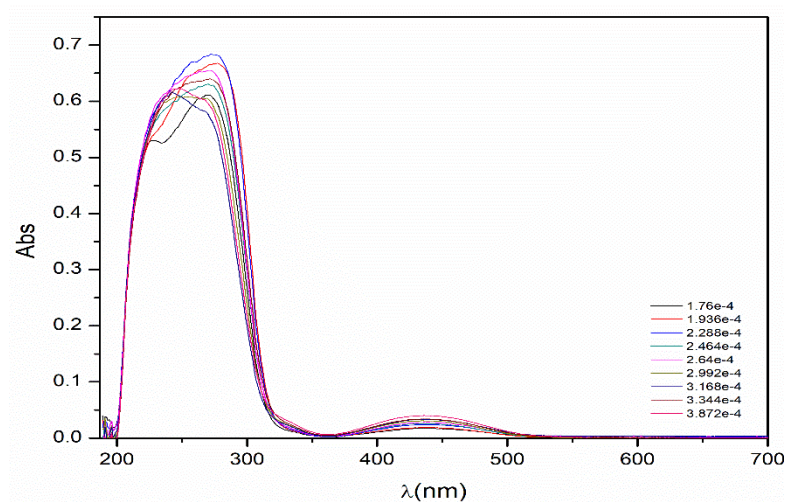
8.1.4.3 Espectroscopía UV-vis del compuesto 10 en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.65. Espectro de masas UV-vis de 10 en acetonitrilo

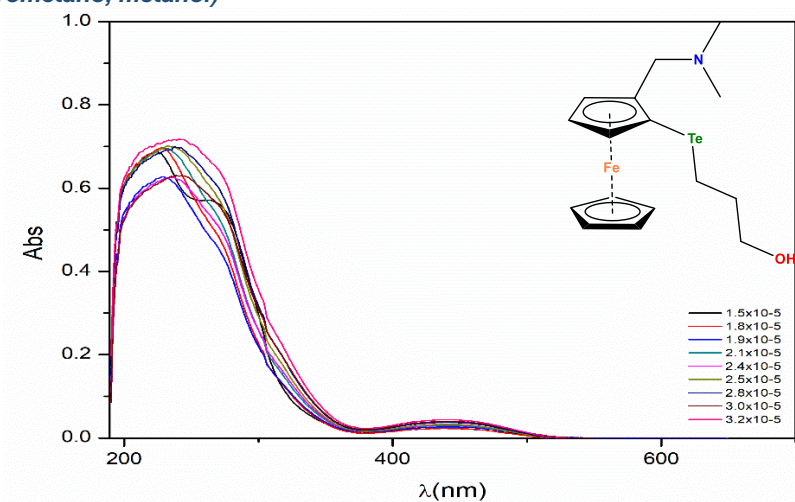


A2.66. Espectro UV-vis de compuesto 10 en diclorometano

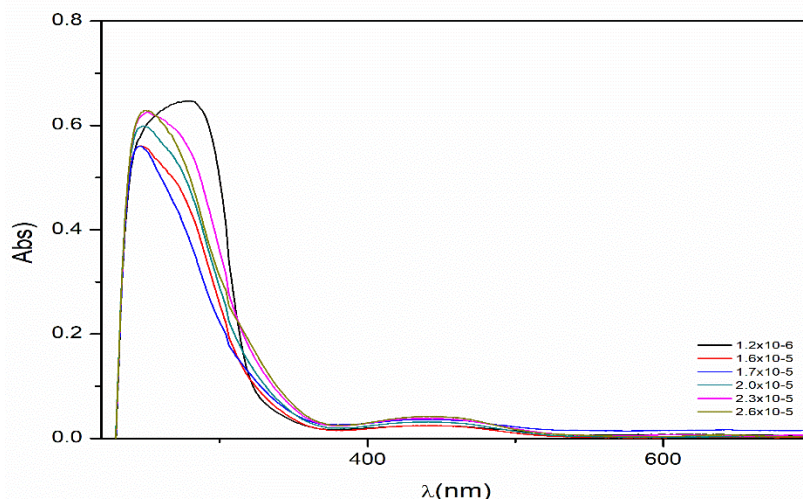


A2.67. Espectro UV-vis de compuesto 10 en metanol

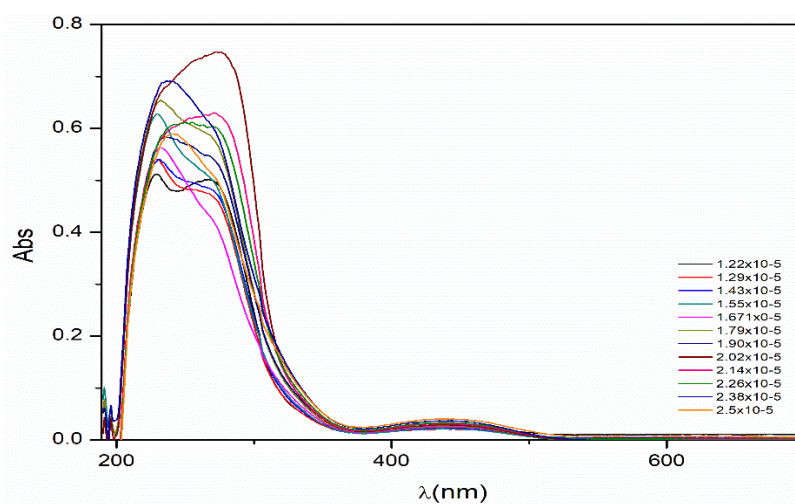
8.1.4.4 Espectroscopía UV-vis del compuesto 11 en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.68. Espectro de masas UV-vis de 11 en acetonitrilo

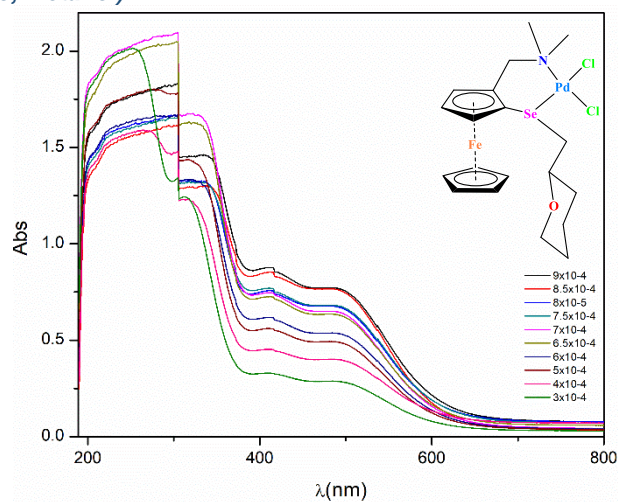


A2.69. Espectro UV-vis de compuesto 11 en diclorometano

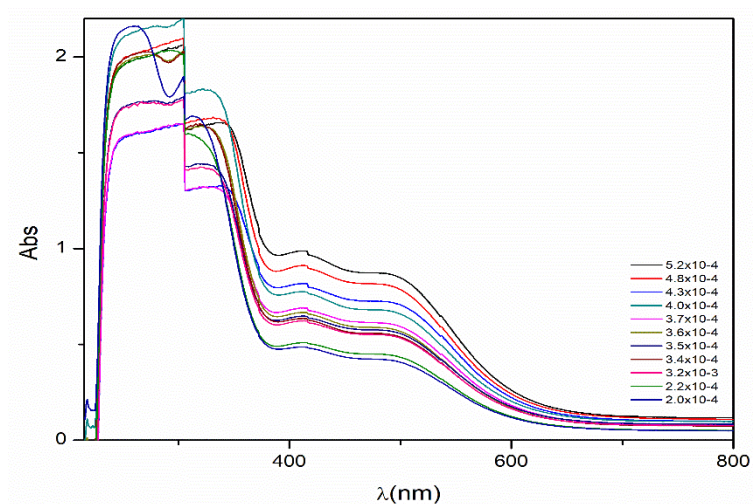


A2.70. Espectro UV-vis de compuesto 11 en metanol

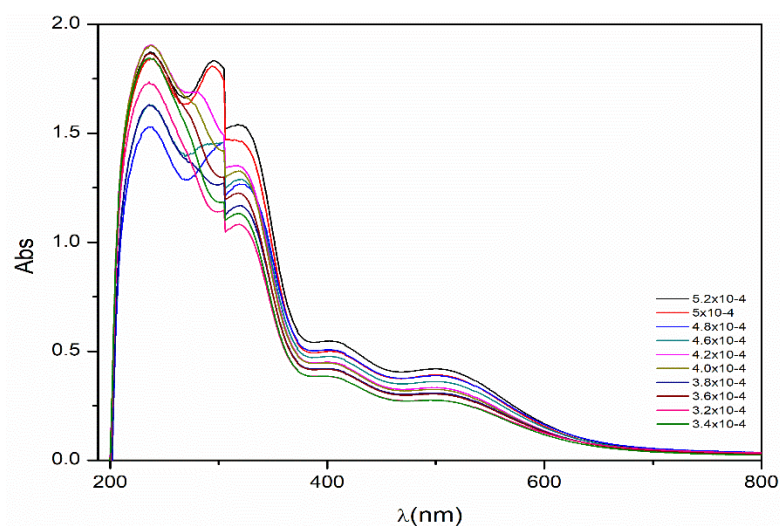
8.1.4.5 Espectroscopía UV-vis del compuesto 12 en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.71. Espectro de masas UV-vis de 12 en acetonitrilo

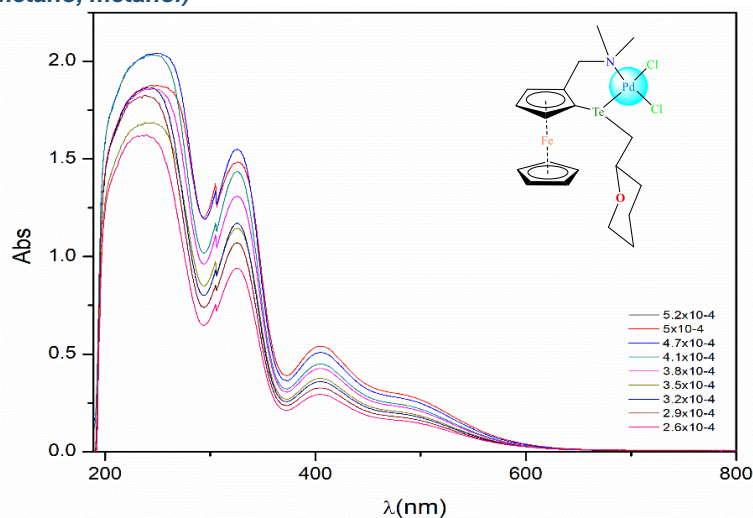


A2.72. Espectro UV-vis de compuesto 12 en diclorometano

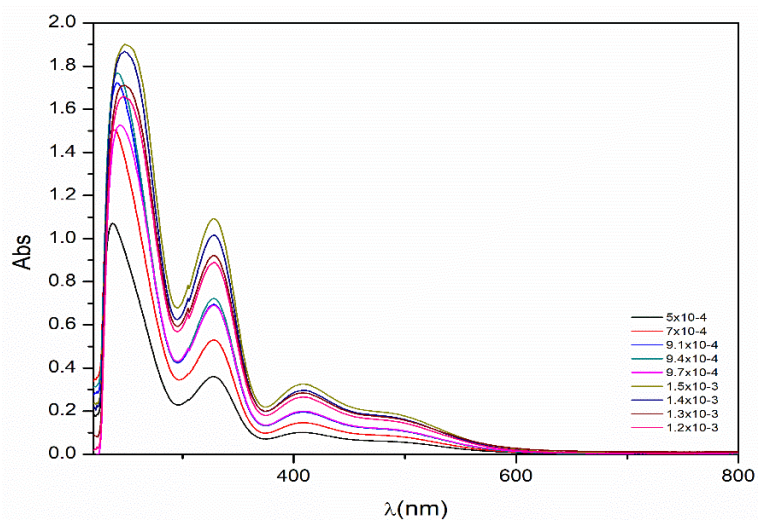


A2.73. Espectro UV-vis de compuesto 12 en metanol

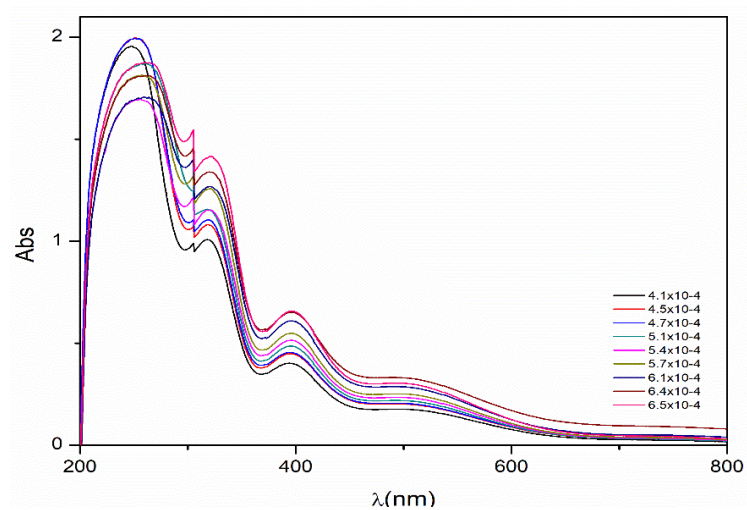
8.1.4.6 Espectroscopía UV-vis del compuesto 13 en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.74. Espectro de masas UV-vis de 13 en acetonitrilo

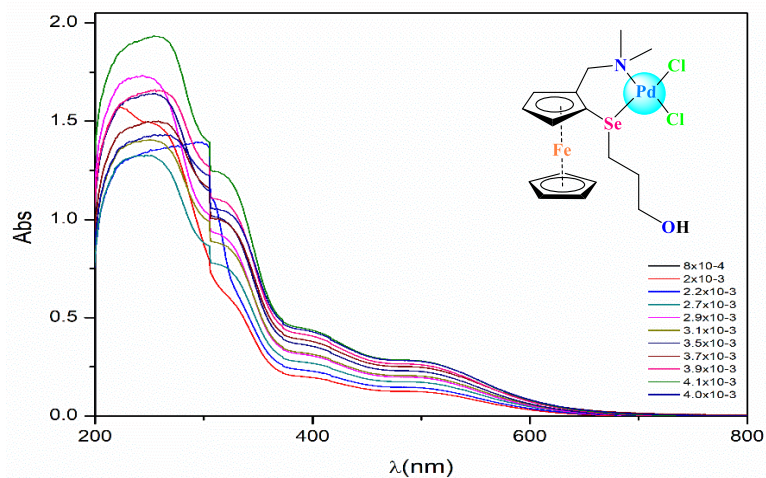


A2.75. Espectro UV-vis de compuesto 13 en diclorometano

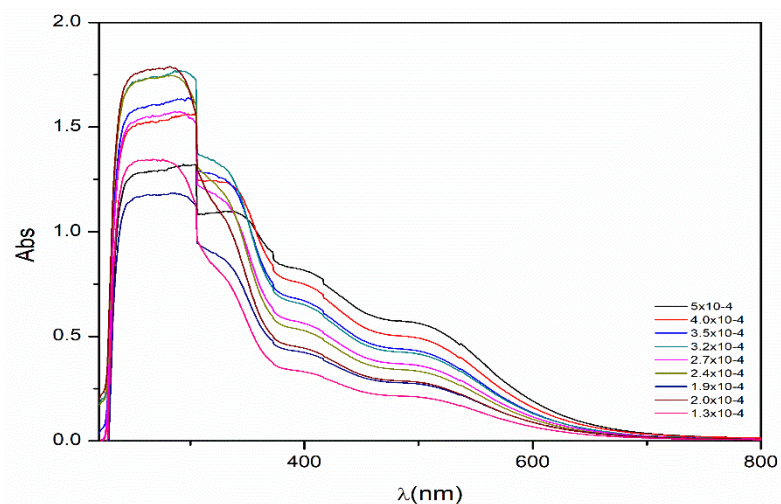


A2.76. Espectro UV-vis de compuesto 12 en metanol

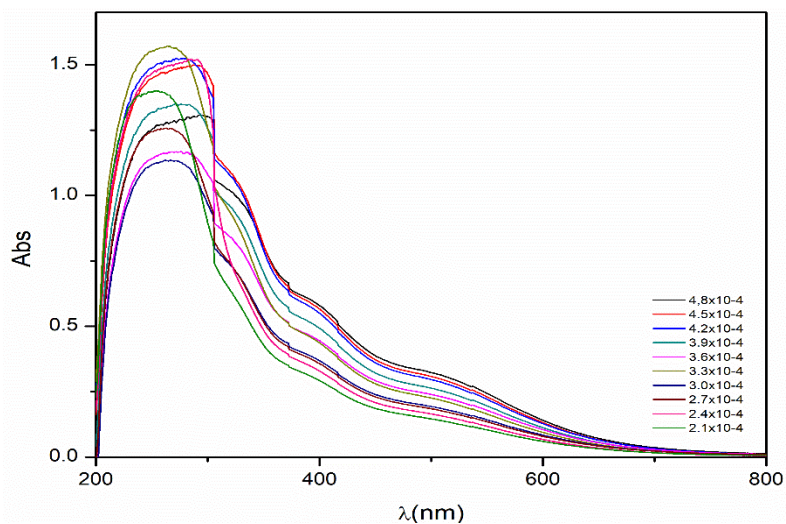
8.1.4.7 Espectroscopía UV-vis del compuesto 14 en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.77. Espectro de masas UV-vis de 14 en acetonitrilo

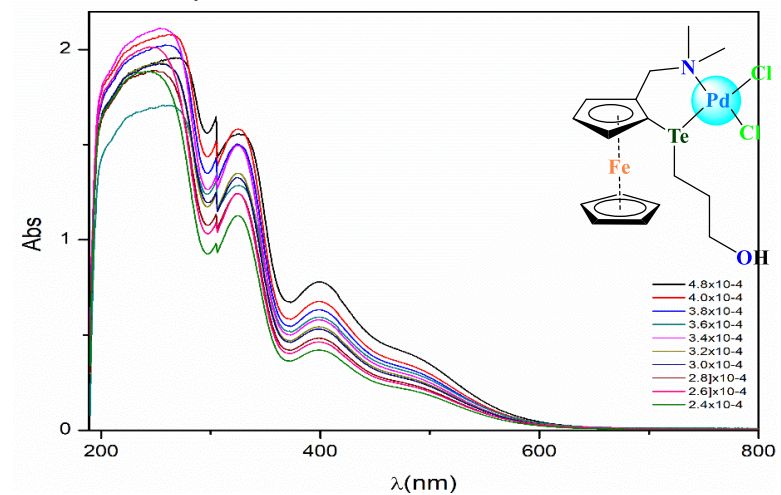


A2.78. Espectro UV-vis de compuesto 14 en diclorometano

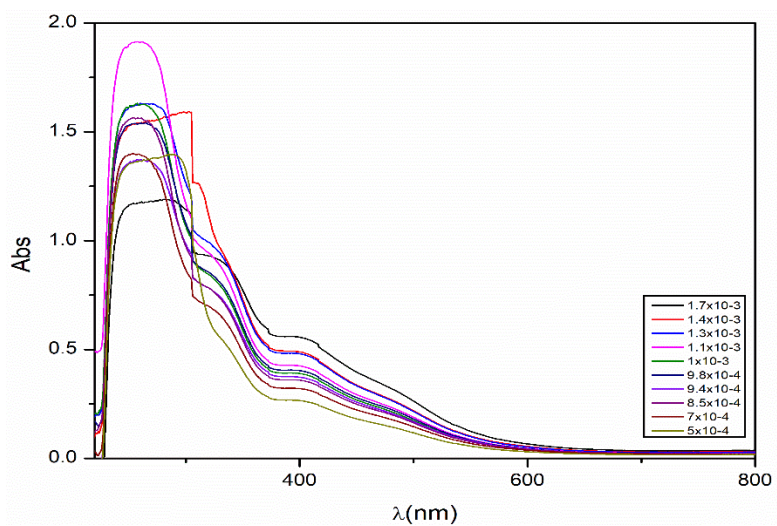


A2.79. Espectro UV-vis de compuesto 14 en metanol

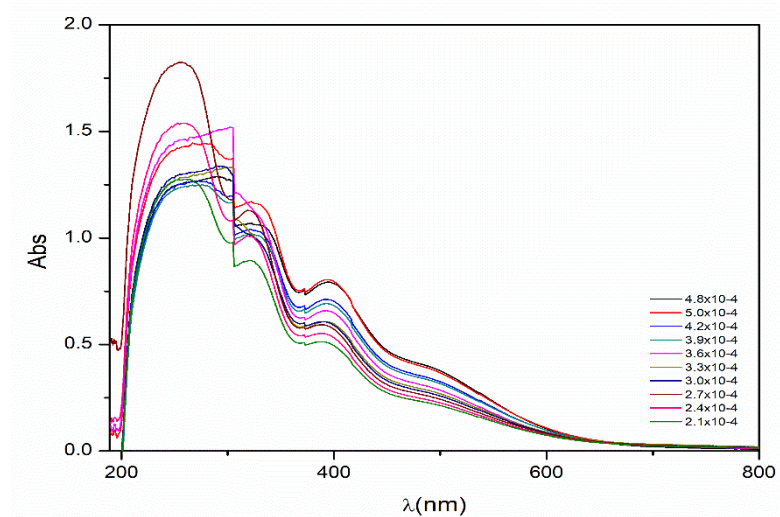
8.1.4.8 Espectroscopía UV-vis del compuesto 15 en diferentes disolventes (acetonitrilo, diclorometano, metanol)



A2.80. Espectro de masas UV-vis de 15 en acetonitrilo



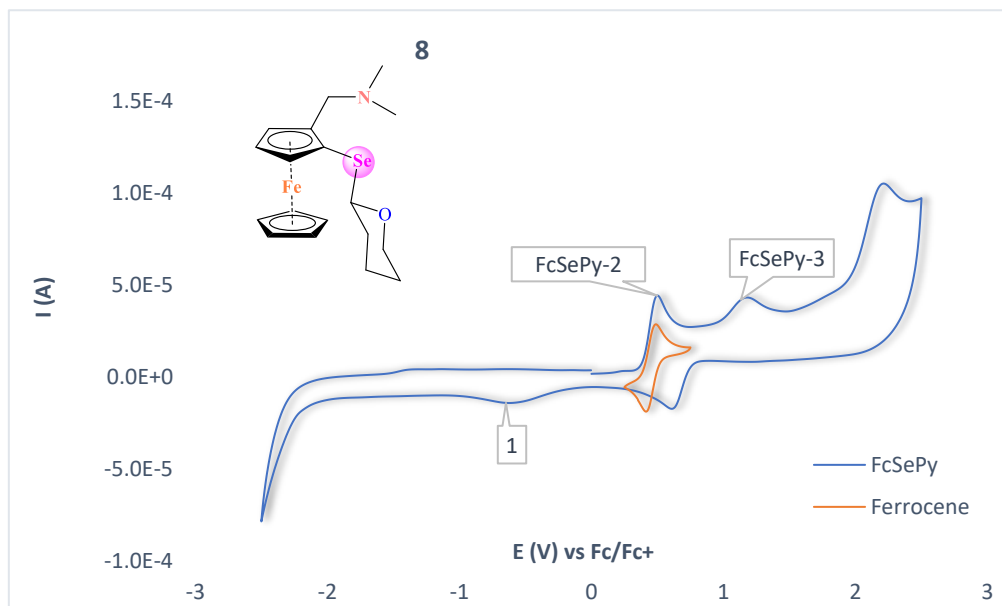
A2.81. Espectro UV-vis de compuesto 15 en diclorometano



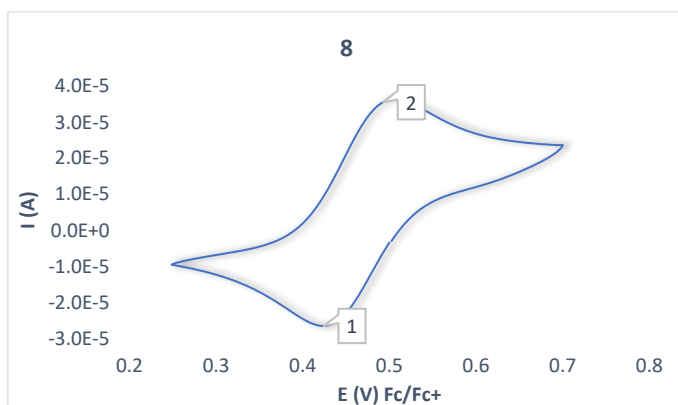
A2.82. Espectro UV-vis de compuesto 15 en metanol

8.1.5 Voltamperometría cíclica

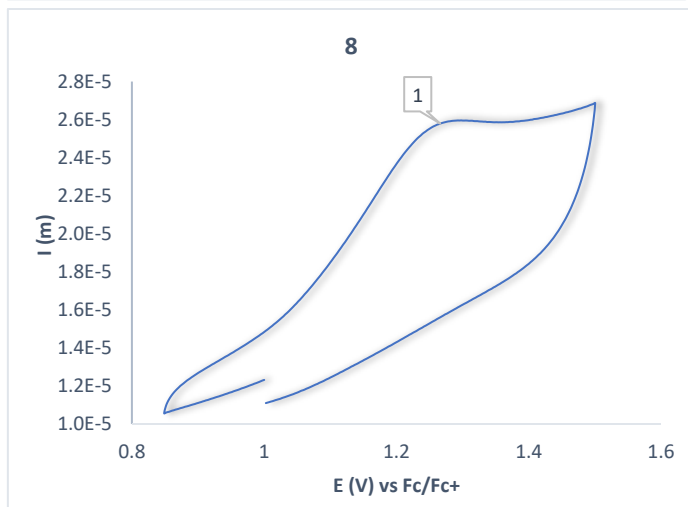
8.1.5.1 CV catódica del compuesto 8



A2.83. CV catódica del compuesto **8** (1 mM in 0.1 M NBu₄PF₆-MeCN, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹

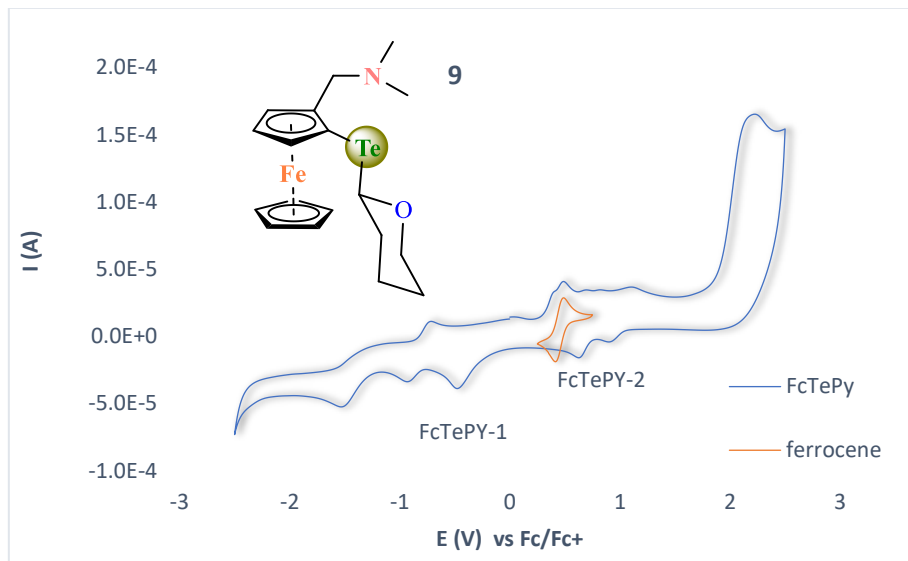


	1	2
Posición	0,429	0,498
Altura	-2,733e-5	2,845e-5
Area (C)	3,822e-5	4,155e-5
ancho (1/2)	0,132	0,137
Derivada	5,881e-4	6,088e-4
Ep-Ep/2 (V)	-0,057	0,056

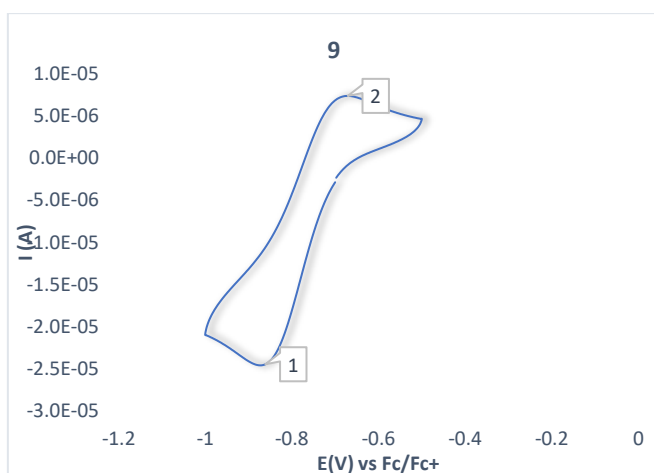


	1
Posición	1,298
Altura	6,498e-8
Area (C)	2,292e-8
ancho (1/2)	0,039
Derivada	8,973e-6
Ep-Ep/2 (V)	0,013

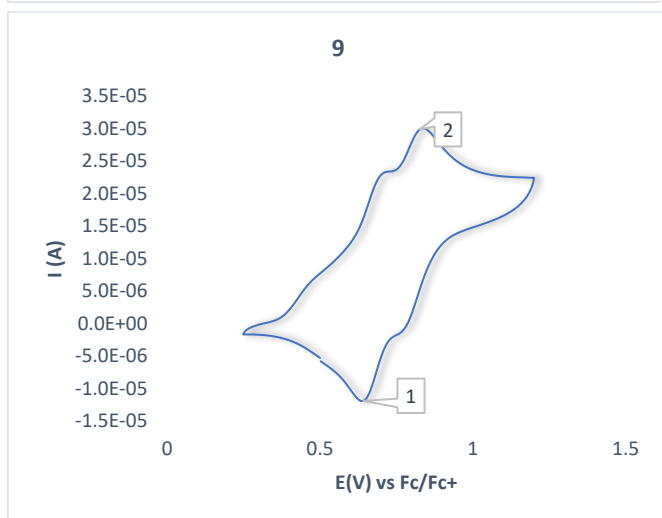
8.1.5.2 CV catódica del compuesto 9



A2.84. CV catódica del compuesto **9** (1 mM in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6\text{-MeCN}$, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹

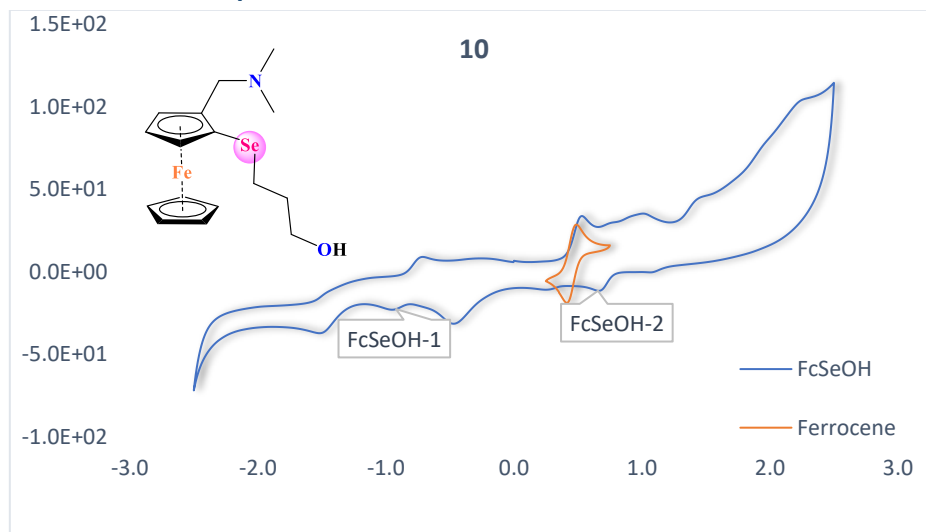


	1	2
Posición	-0,876	-0,671
Altura	-2,716e-6	2,203e-6
Area (C)	2,512e-6	2,538e-6
ancho (1/2)	0,093	0,112
Derivada	1,531e-4	1,070e-4
Ep-Ep/2 (V)	-0,036	0,039

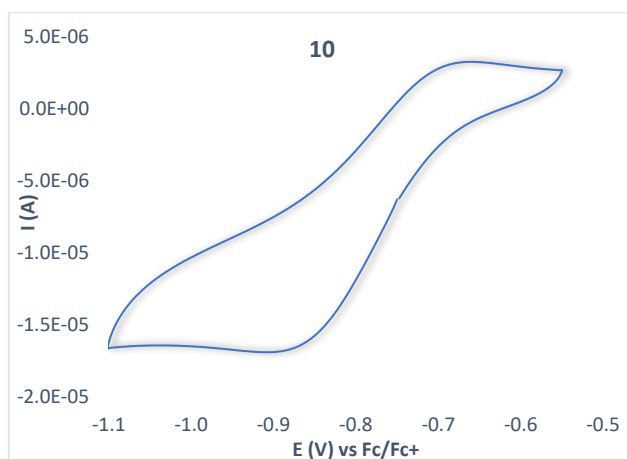


	1	2
Posición	0,637	0,839
Altura	-1,020e-5	7,370e-6
Area (C)	1,734e-5	1,108e-5
ancho (1/2)	0,156	0,129
Derivada	2,216e-4	1,692e-4
Ep-Ep/2 (V)	-0,052	0,053

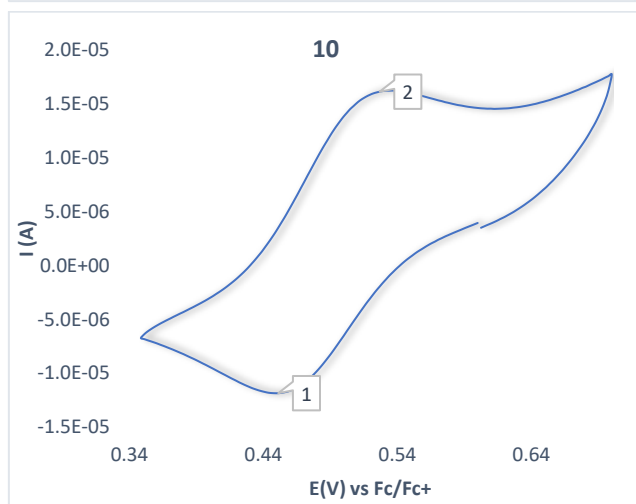
8.1.5.3 CV catódica del compuesto 10



A2.85. CV catódica del compuesto **10** (1 mM in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6\text{-MeCN}$, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹

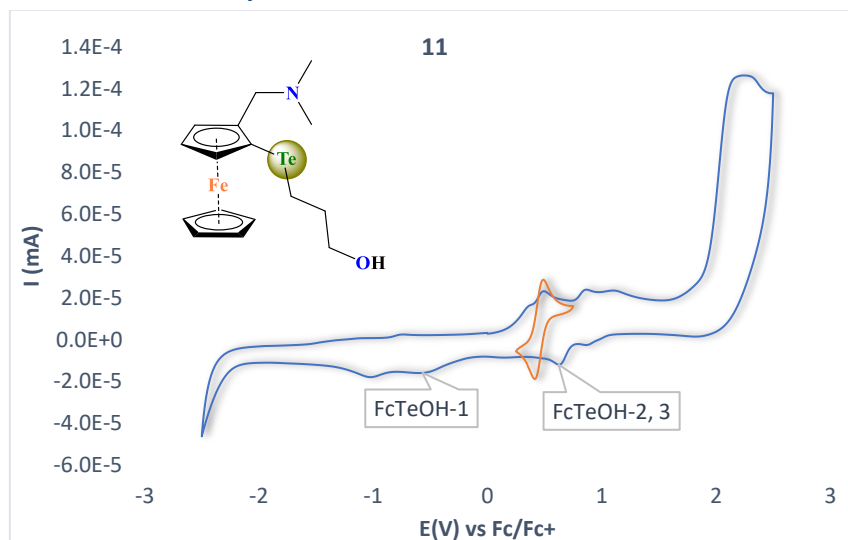


	1	2
Posición	-0,923	-0,643
Altura	-1,743e-7	2,272e-7
Area (C)	9,967e-8	1,545e-7
ancho (1/2)	0,059	0,068
Derivada	1,759e-5	1,929e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,029	0,030

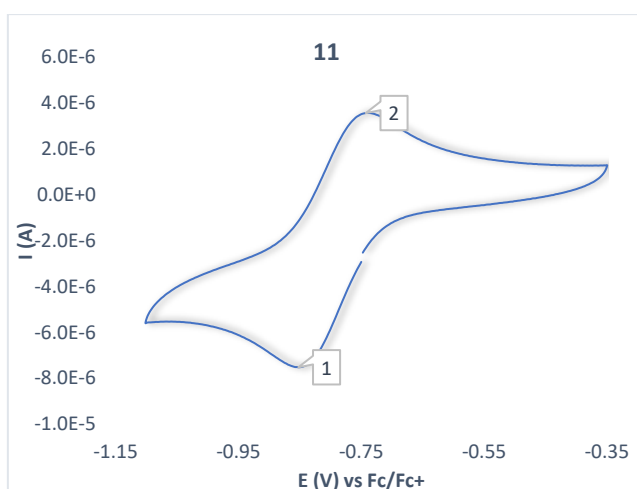


	1	2
Posición	0,458	0,539
Altura	-9,123e-6	1,077e-6
Area (C)	9,887e-6	4,791e-7
ancho (1/2)	0,105	0,049
Derivada	2,457e-4	1,239e-4
Ep-Ep/2 (V)	0,051	0,020

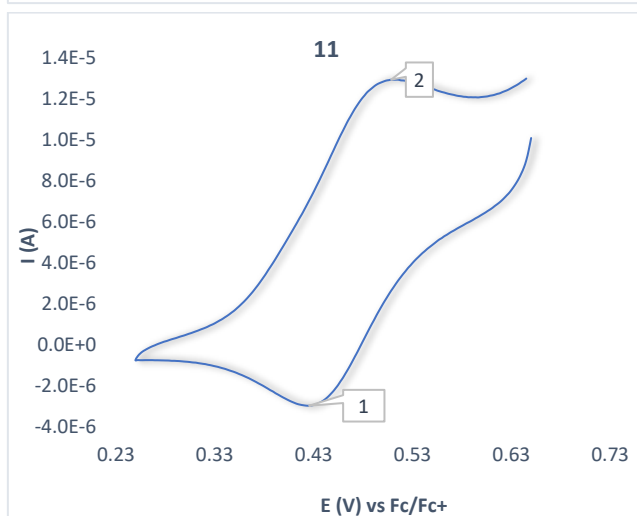
8.1.5.4 CV catódica del compuesto 11



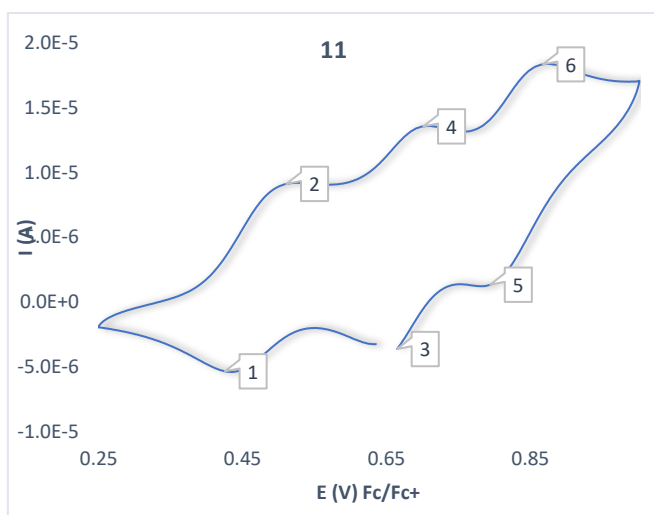
A2.86. CV catódica del compuesto 11 (1 mM in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6\text{-MeCN}$, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹



	1	2
Posición	-0,843	-0,748
Altura	-4,669e-6	5,03e-6
Area (C)	8,166e-6	1,171e-5
ancho (1/2)	0,166	0,203
Derivada	8,973e-5	7,670e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,066	0,071

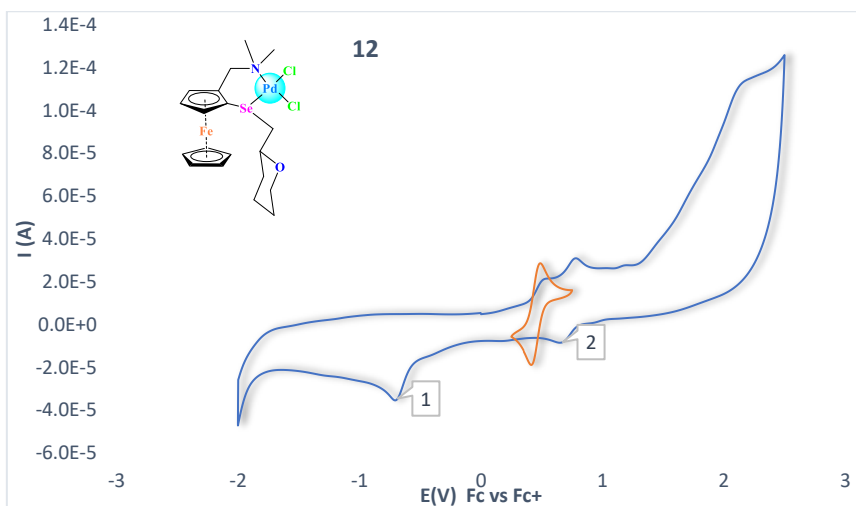


	1	2
Posición	0,435	0,530
Altura	-3,375e-5	8,069e-8
Area (C)	4,404e-6	2,069e-8
ancho (1/2)	0,125	0,029
Derivada	7,884e-5	1,438e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,051	0,013

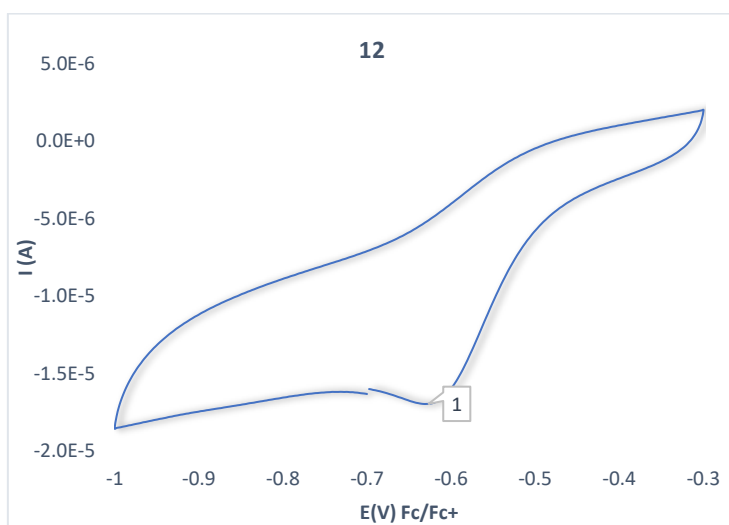


	3	4
Posición	0,662	0,714
Altura	-3,804e-6	2,980e-7
Area (C)	3,261e-6	1,043e-7
ancho (1/2)	0,085	0,037
Derivada	1,256e-4	4,188e-5
Ep-Ep/2 (V)	0,028	0,019
	5	6
Posición	0,782	0,880
Altura	-1,564e-7	1,011e-6
Area (C)	3,741e-8	6,636e-7
ancho (1/2)	0,024	0,068
Derivada	3,179e-5	7,978e-5
Ep-Ep/2 (V)	0,010	0,029

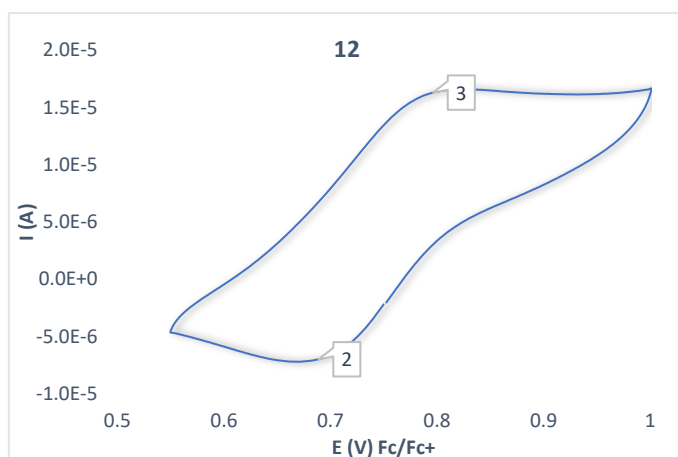
8.1.5.5 CV catódica del compuesto 12



A2.87. CV catódica del compuesto 12 (1 mM in 0.1 M NBu₄PF₆-MeCN, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹

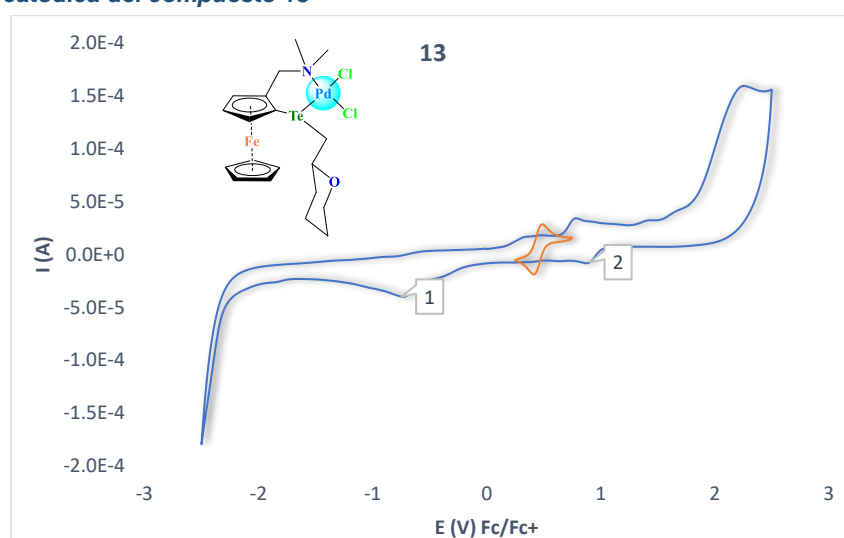


	1
Position	-0632
Height	-5,903e-7
Area (C)	2,158e-7
Width (1/2)	0,044
Derivate	7,036e5
Ep-Ep/2 (V)	-0,018

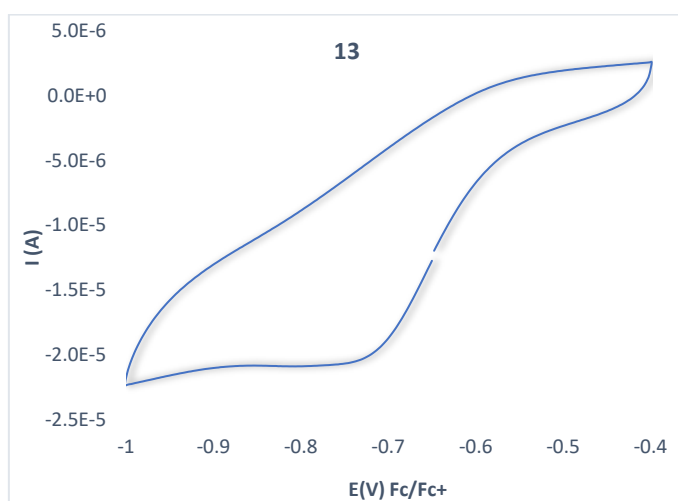


	1	2
Posición	0,660	0,831
Altura	-1,956e-6	3,144e-7
Area (C)	1,923e-6	1,857e-7
ancho (1/2)	0,103	0,959
Derivada	1,096e-4	3,156e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,047	0,027

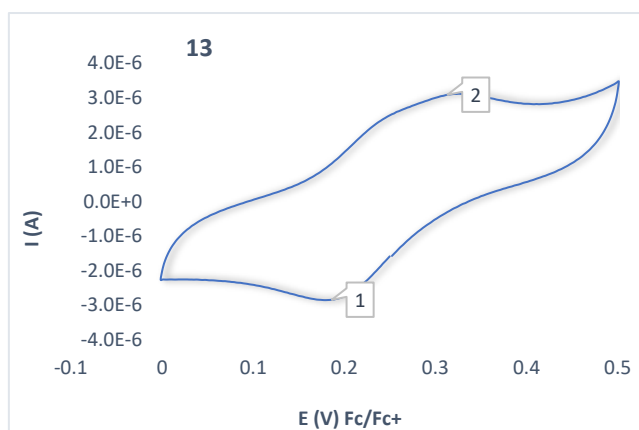
8.1.5.6 CV catódica del compuesto 13



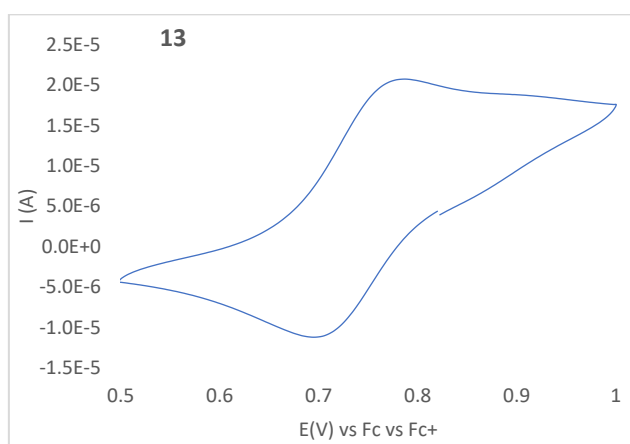
A2.88. CV catódica del compuesto 13 (1 mM in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6\text{-MeCN}$, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹



	1
Posición	-0,814
Altura	-4,167e-8
Area (C)	1,451e-8
ancho (1/2)	0,032
Derivada	4,598e-6
Ep-Ep/2 (V)	-0,019

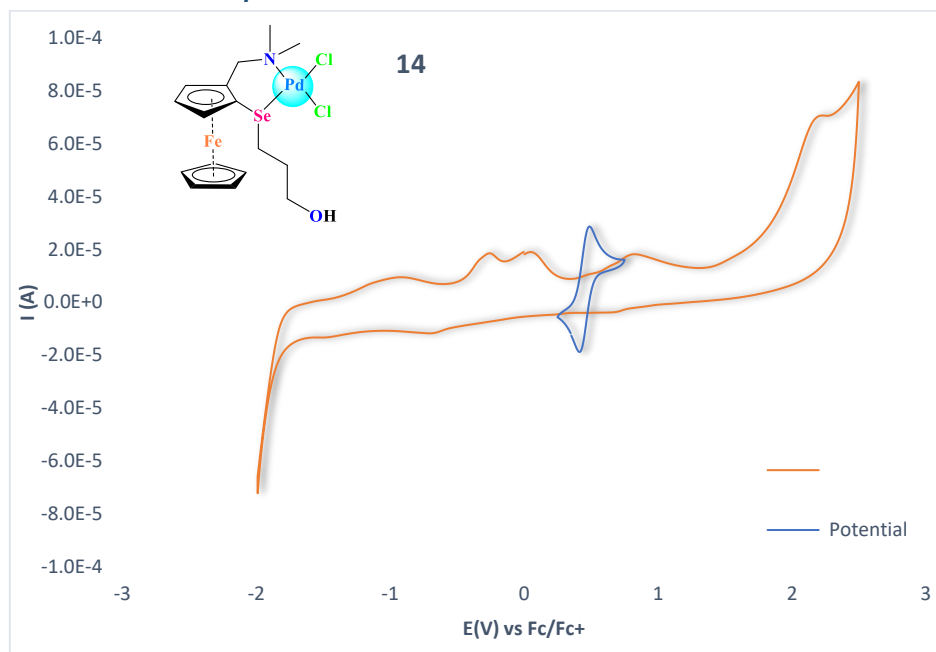


	1	2
Posición	0,222	0,336
Altura	-1,875e-7	2,875e-7
Area (C)	2,723e-6	1,968e-7
ancho (1/2)	0,139	0,068
Derivada	3,804e-5	1,714e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,055	0,032

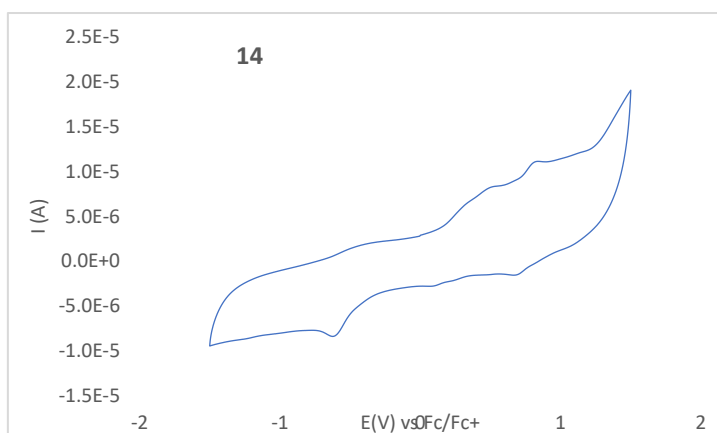


	1	2
Posición	0,700	0,783
Altura	-1,151e-5	2,773e-6
Area (C)	2,298e-5	2,689e-6
ancho (1/2)	0,178	0,076
Derivada	1,997e-4	1,950e-4
Ep-Ep/2 (V)	-0,062	0,023

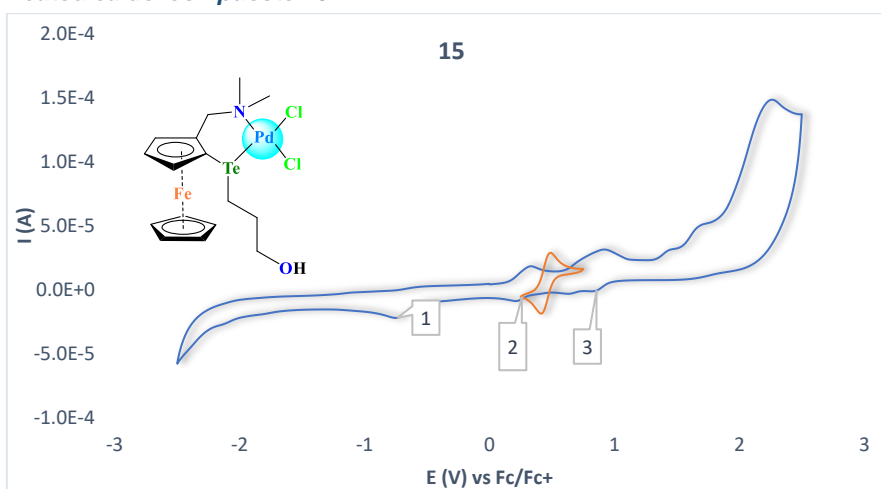
8.1.5.7 CV catódica del compuesto 14



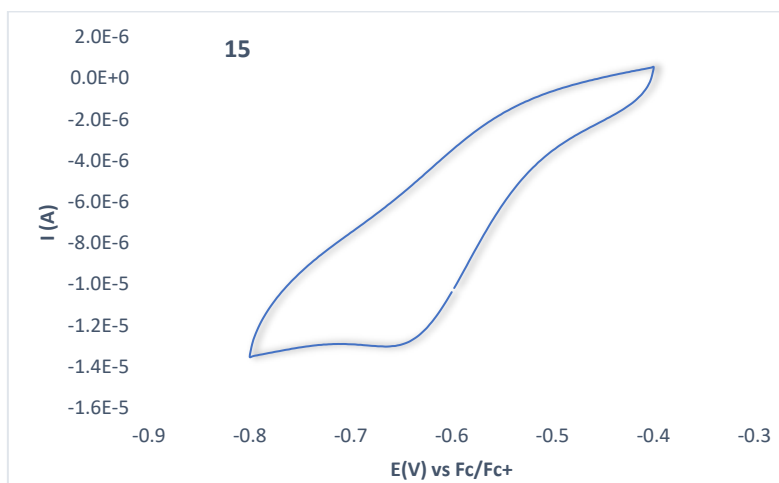
A2.89. CV catódica del compuesto **14** (1 mM in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6\text{-MeCN}$, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹



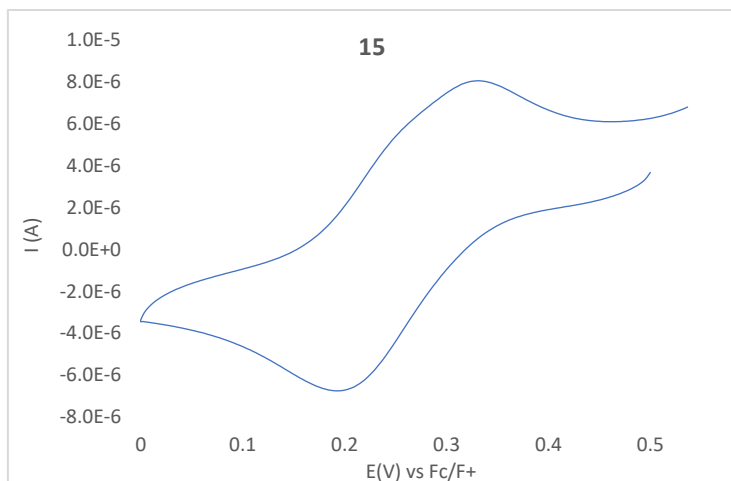
8.1.5.8 CV catódica del compuesto 15



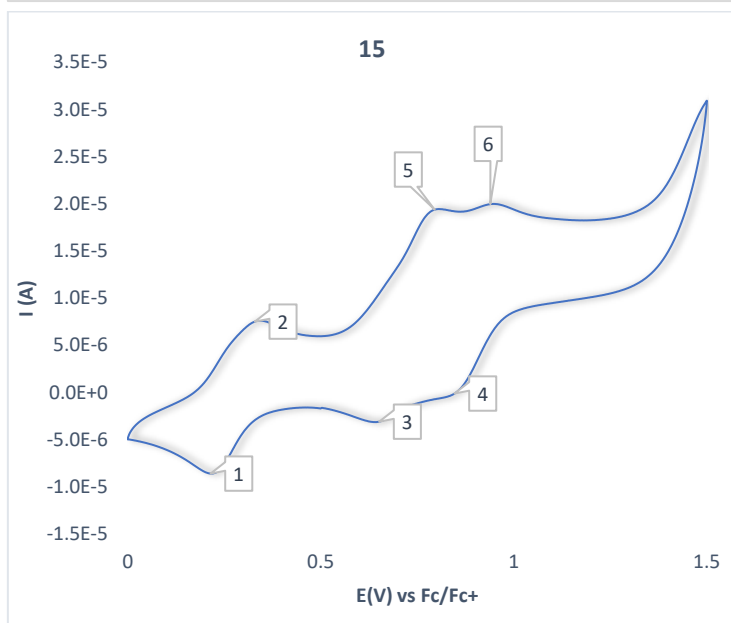
A2.90. CV catódica del compuesto 15 (1 mM in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6\text{-MeCN}$, electrodo de carbón vitreo) a una velocidad de corrida 0.1 V s⁻¹



	1
Posición	-0,663
Altura	-6,567e-8
Area (C)	1,581e-8
ancho (1/2)	0,027
Derivada	1,362e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,006

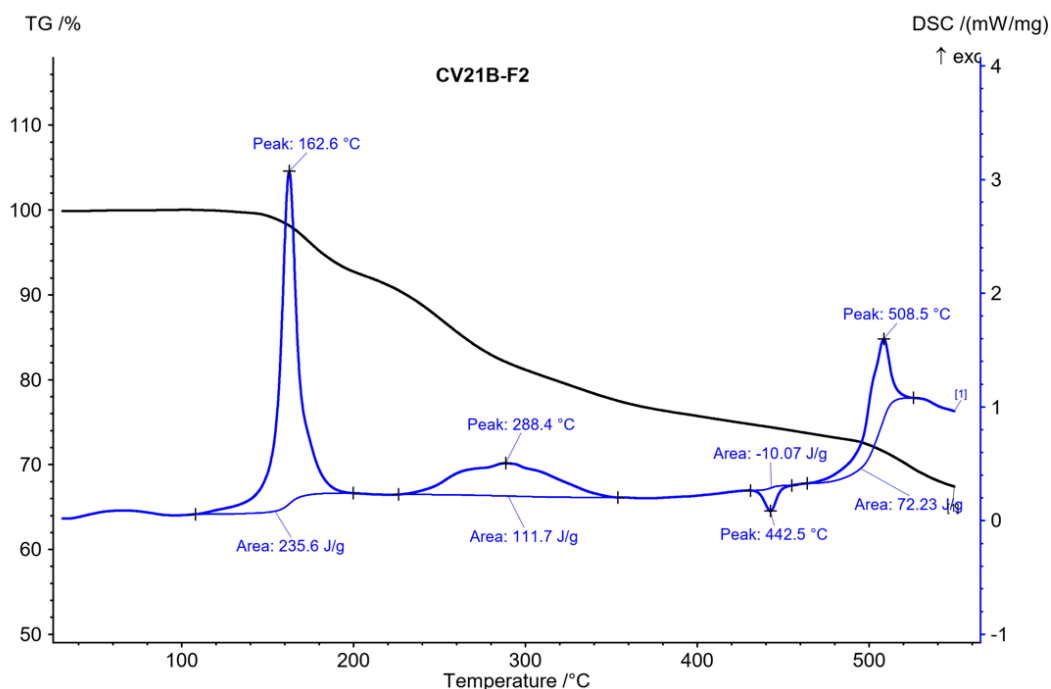


	1	2
Posición	0,173	0,349
Altura	-3257e-7	4,166e-7
Area (C)	1,877e-7	2,057e-7
ancho (1/2)	0,063	0,051
Derivada	3,078e-5	4,170e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,028	0,019

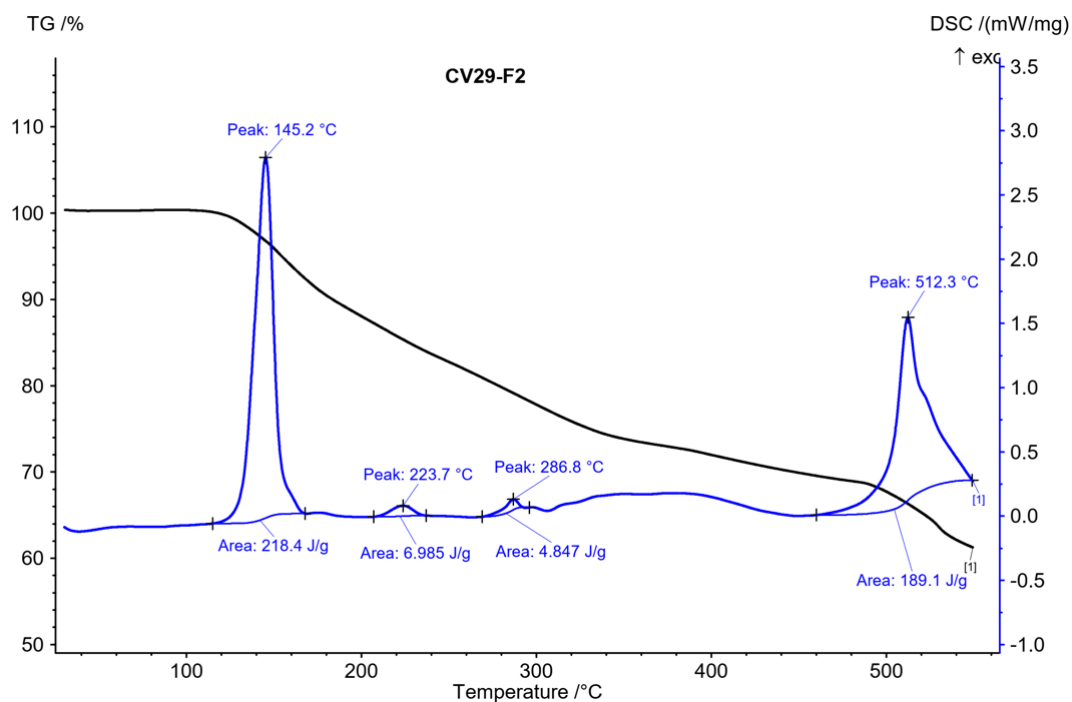


	3	5
Posición	0,647	0,815
Altura	-2,049e-6	1,613e-7
Area (C)	2,998e-6	5,089e-8
ancho (1/2)	0,134	0,034
Derivada	4,232e-5	2,647e-5
Ep-Ep/2 (V)	-0,055	0,019
	4	6
Posición		0,957
Altura		1,105e-6
Area (C)		1,192e-6
ancho (1/2)		0,103
Derivada		3,103e-5
Ep-Ep/2 (V)		0,050

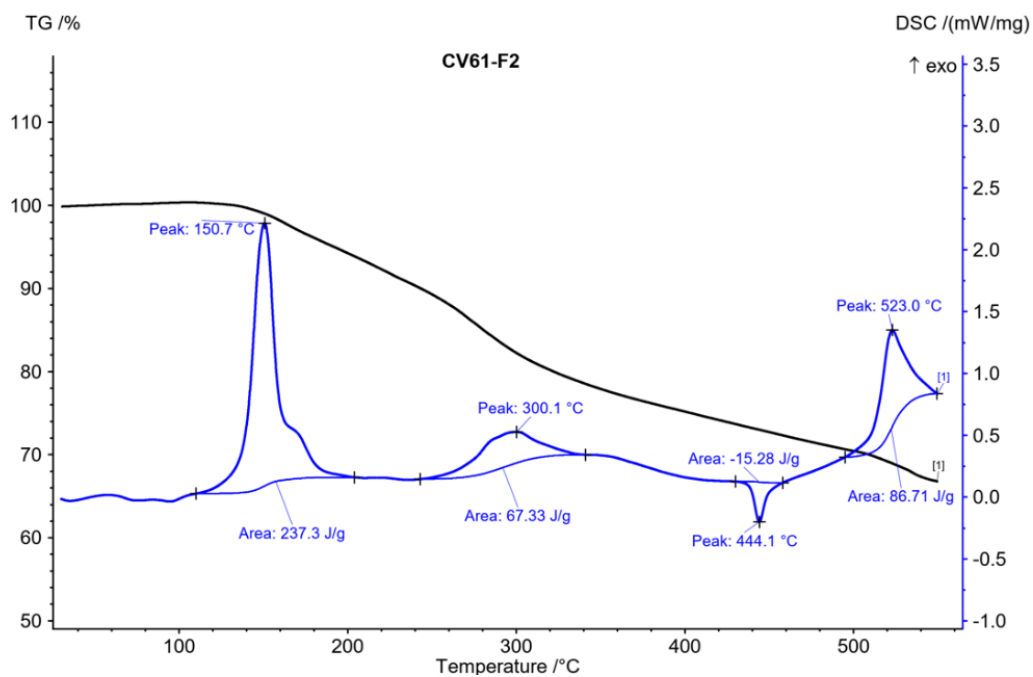
8.1.6 Resultados Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA, DSC)



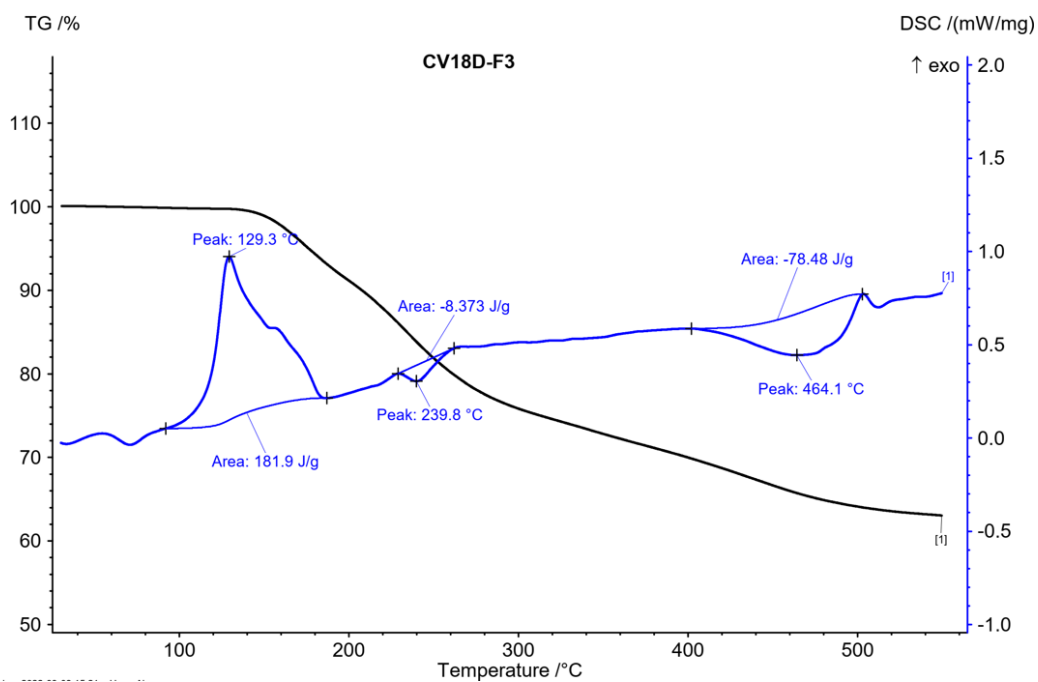
A2.91 Termograma TGA y DSC del compuesto 12



A2.92 Termograma TGA y DSC del compuesto 13



A2.93 Termograma TGA y DSC del compuesto 14



A2.94 Termograma TGA y DSC del compuesto 15

8.2 Anexos. Capítulo III

8.2.1 Evaluación catalítica de los complejos 12-15 en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura.

8.2.1.1 Resultados evaluación complejo 13

Tabla A3.1. evaluación catalítica del complejo 13 cambio de cantidad de catalizador.

% mol catalizador	tiempo (h)	acoplamiento
5%	8	8.6
5%	12	14.1
5%	24	12.9
4%	12	7.8
4%	24	19.0
3%	12	4.0
3%	24	5.3
2%	12	10.4
2%	24	23.1

^aDeterminado por GC-EM con *n*-decano como estándar interno, condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol de K₂CO₃ como base, 100 °C, 12 h.

Tabla A3.2. evaluación catalítica del complejo 13 cambio de base y disolvente.

Condiciones	acoplamiento	homoacoplamiento
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , dioxano/agua 2:1, 12 h	1.5	0.8
4%, 100 °C, Cs ₂ CO ₃ , dioxano, 12 h	4.2	10.6
4%, 100 °C, Cs ₂ CO ₃ , DMF/agua 2:1, 12 h	10.5	0.0
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , TEA, 12 h	15.0	0.0
4%, 100 °C, Cs ₂ CO ₃ , DMF/H ₂ O, 12 h	6.1	0.0

^aDeterminado por GC-EM con *n*-decano como estándar interno, condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol de K₂CO₃ como base, 100 °C, 12 h.

8.2.1.2 Resultados evaluación complejo 14

Tabla A3.3. evaluación catalítica del complejo 14 cambio de cantidad de catalizador.

%mol catalizador	tiempo (h)	Bifenil
5%	12	16.9
5%	24	21.2
4%	12	13.1
4%	24	31.8
3%	12	6.7
2%	12	3.7
2%	24	11.5

^aDeterminado por GC-EM con *n*-decano como estándar interno, condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol de K₂CO₃ como base, 100 °C, 12 h.

Tabla A3.4. evaluación catalítica del complejo **14** cambio de base y disolvente.

Condiciones	Acoplamiento	Homoacoplamiento
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , dioxano, 12 h	14.1	13.5
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , dioxano/H ₂ O, 12 h	42.9	12.3
4%, 100 °C, TEA	16.8	1.6
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , DMF/agua 2:1, 12 h	42.0	10.9

^aDeterminado por GC-EM con *n*-decano como estándar interno, condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol de base, 100 °C, 12 h.

8.2.1.3 Resultados evaluación complejo 15

Tabla A3.5. evaluación catalítica del complejo **15** cambio de cantidad de catalizador.

% mol catalizador	tiempo (h)	bifenilo
5%	12	16.8
5%	24	15.4
4%	12	7.6
4%	24	11.0
3%	12	6.9
2%	12	3.7

^aDeterminado por GC-EM con *n*-decano como estándar interno, condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol de K₂CO₃ como base, 100 °C, 12 h.

Tabla A3.6. evaluación catalítica del complejo **15** cambio de base y disolvente.

Condiciones	Acoplamiento	Homoacoplamiento
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , dioxano, 12 h	5.0	19.5
4%, 100 °C, K ₂ CO ₃ , dioxano/H ₂ O, 12 h	13.1	0.3
4%, 100 °C, TEA	2.3	16.4
4%, 100 °C, Cs ₂ CO ₃ , DMF/agua 2:1, 12 h	0.1	0.0

^aDeterminado por GC-EM con *n*-decano como estándar interno, condiciones de reacción: 3.4 mmol de bromobenceno, 3.4 mmol de ácido fenilborónico, 3.4 mol de base, 100 °C, 12 h.

8.2.2 Resultados DRX polvo

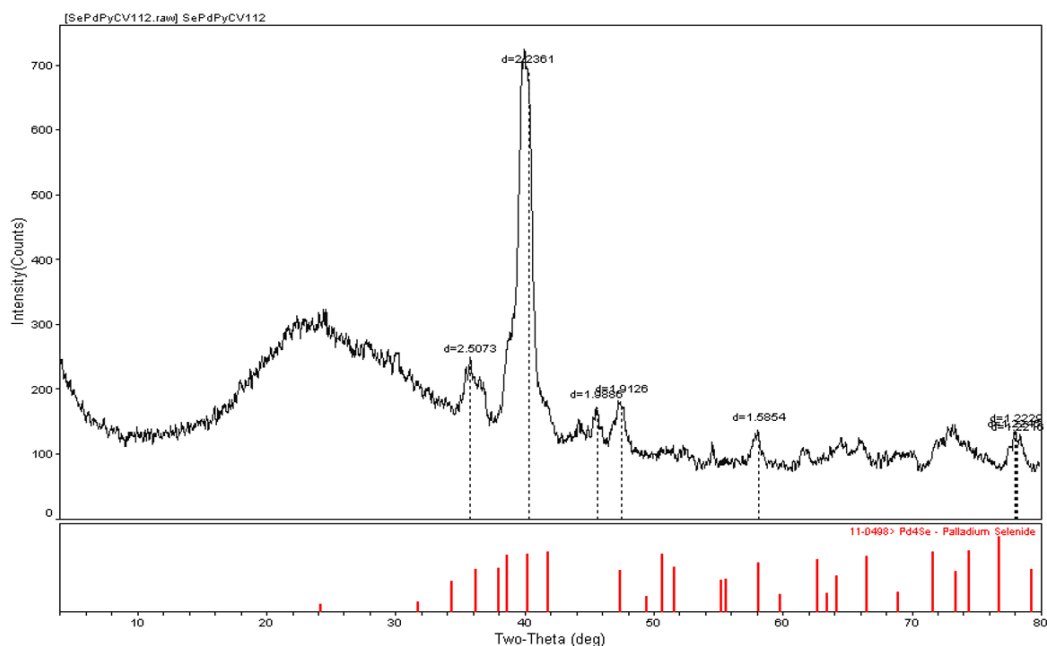


Figura A3.1. Difractograma de rayos X en polvo de las partículas obtenidas en la reacción de SM del complejo **12**.

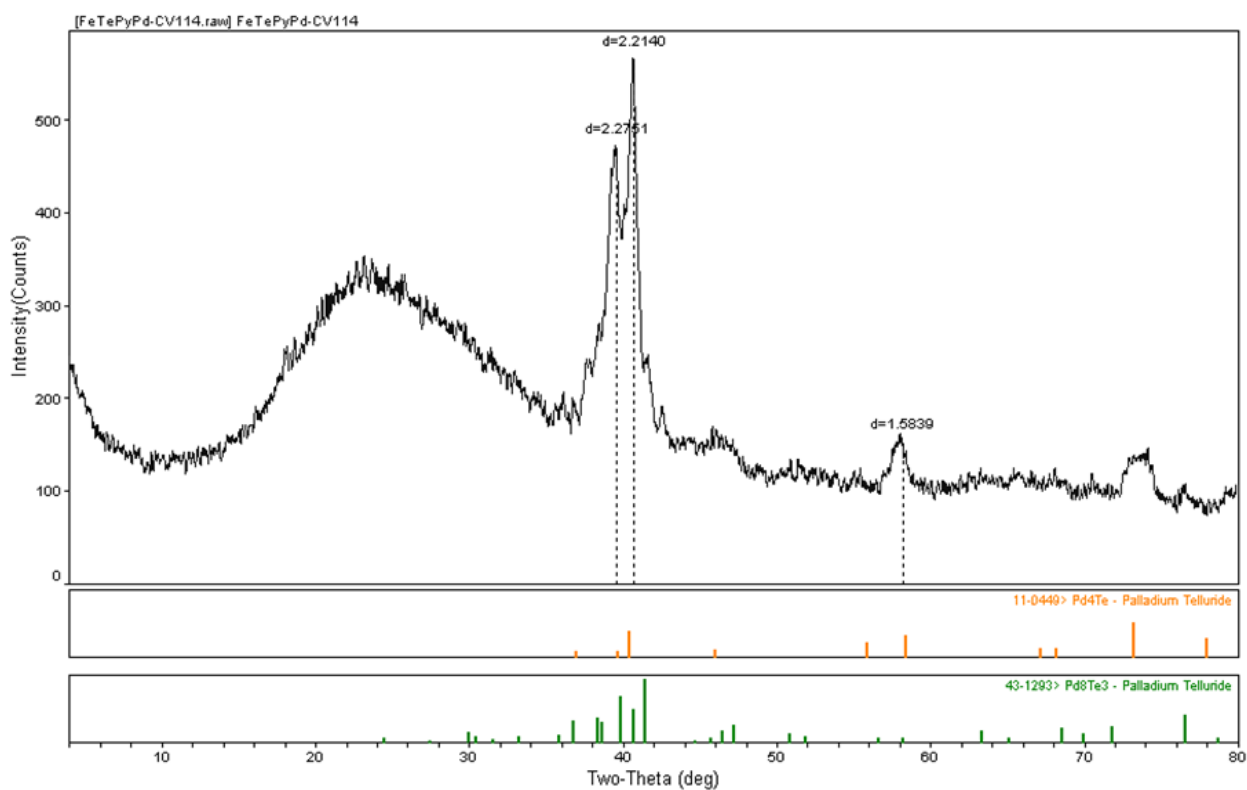


Figura A3.2. Difractograma de rayos X en polvo de las partículas obtenidas en la reacción de SM del complejo **13**.

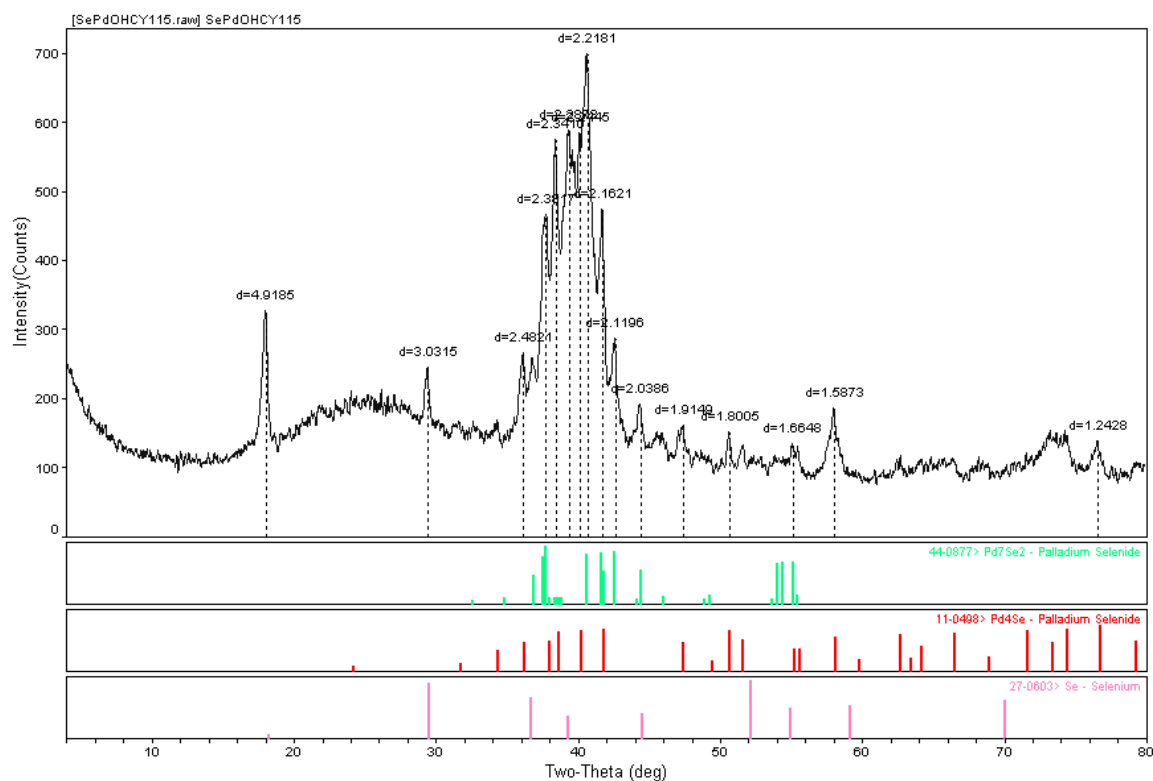


Figura A3.3. Difractograma de rayos X en polvo de las partículas obtenidas en la reacción de SM del complejo 14.

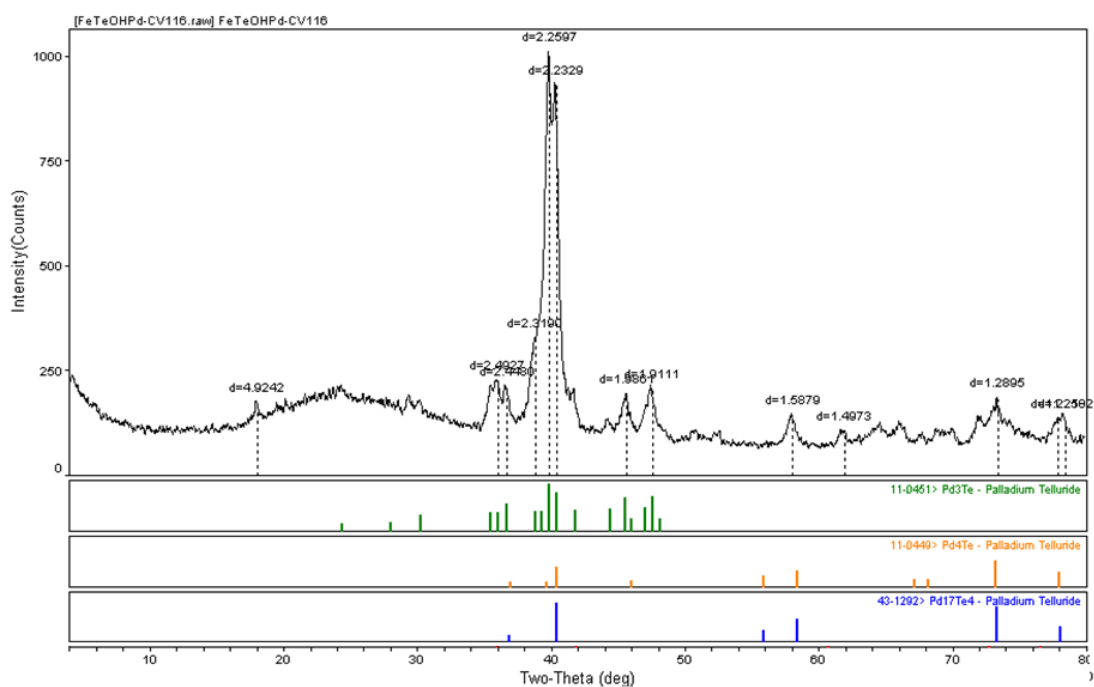


Figura A3.4. Difractograma de rayos X en polvo de las partículas obtenidas en la reacción de SM del complejo 15.

8.2.3 Evaluación de los catalizadores 12-15 en reacciones de ciclación carboxilativa

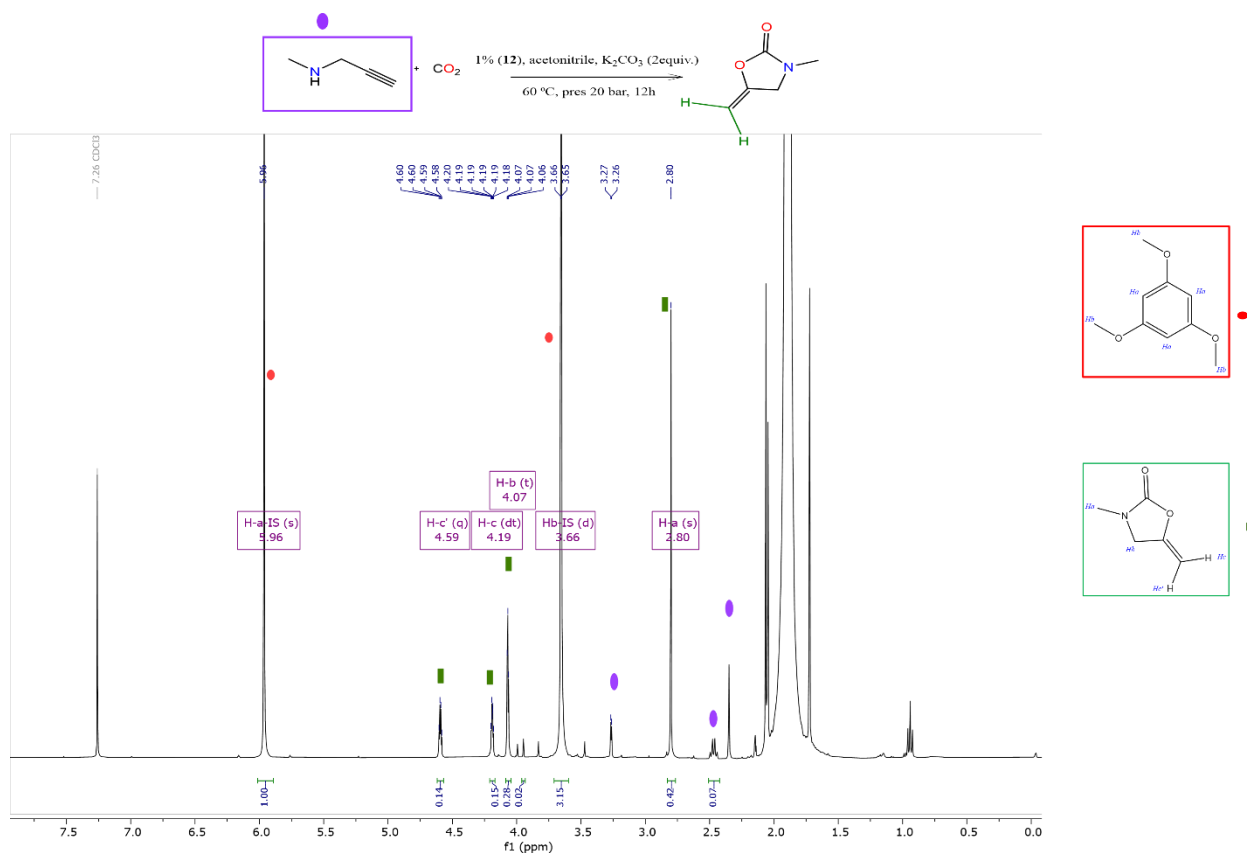


Figura A3.5. Espectro RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), estándar interno 1,3,5-metoxibenceno complejo 12

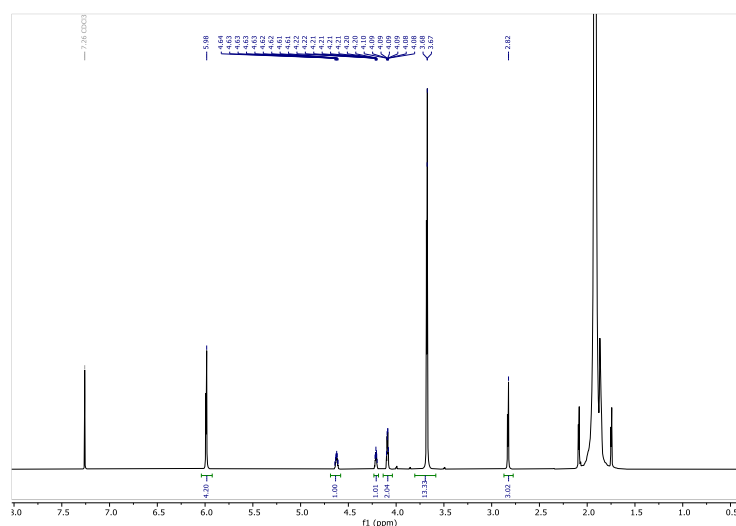


Figura A3.6. Espectro RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), estándar interno 1,3,5-metoxibenceno complejo 13

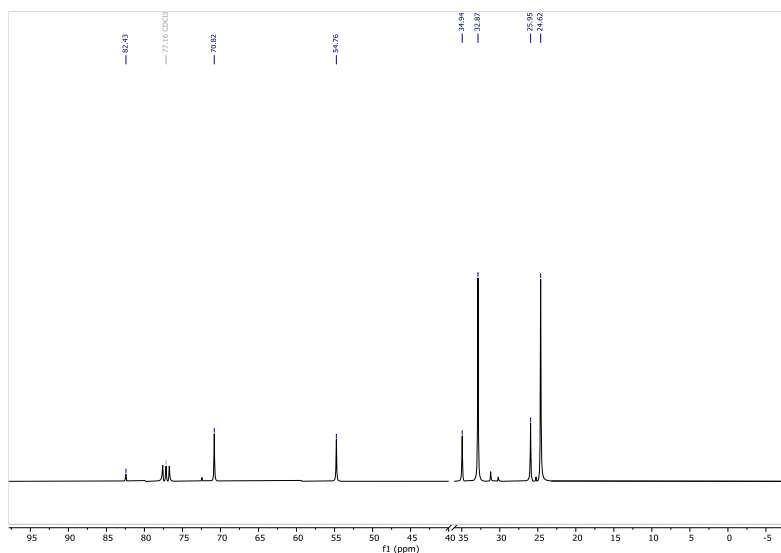


Figura A3.13. Espectro RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) de la N-(prop-2-in-1-il) ciclohexilamina

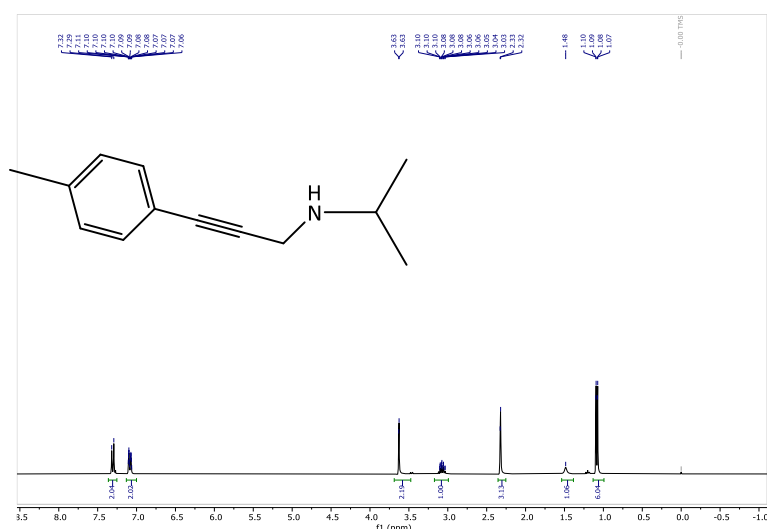


Figura A3.14. Espectro RM- ^1H (300 MHz, CDCl_3) de la N-isopropil-3-(p-tolil)prop-2-in-1-amina

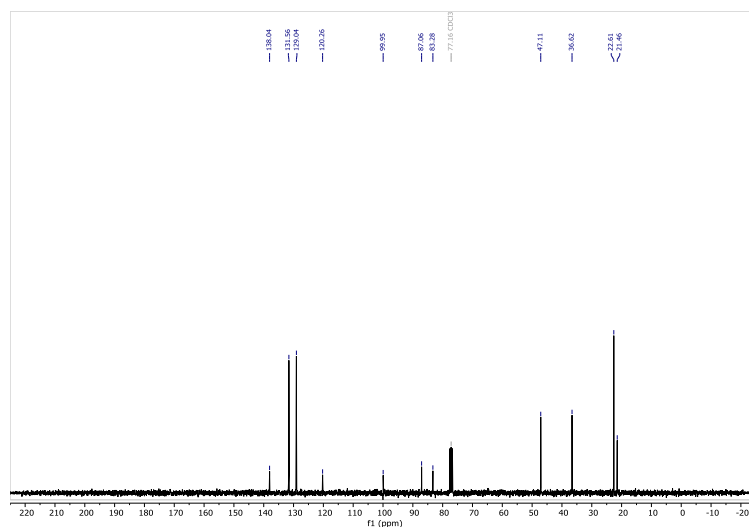


Figura A3.15. Espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3) de la N-isopropil-3-(p-tolil)prop-2-in-1-amina

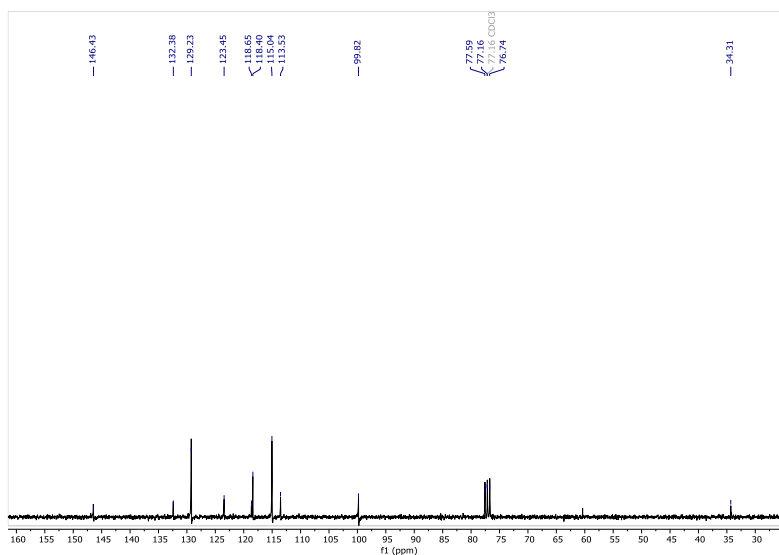
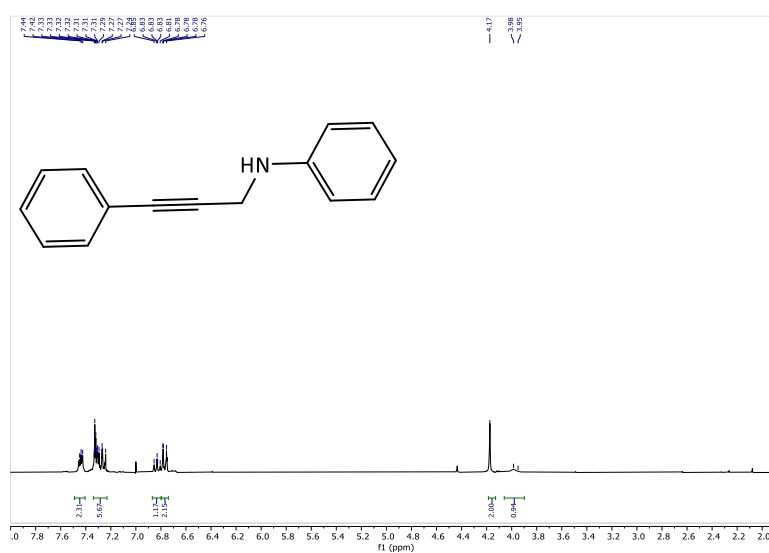
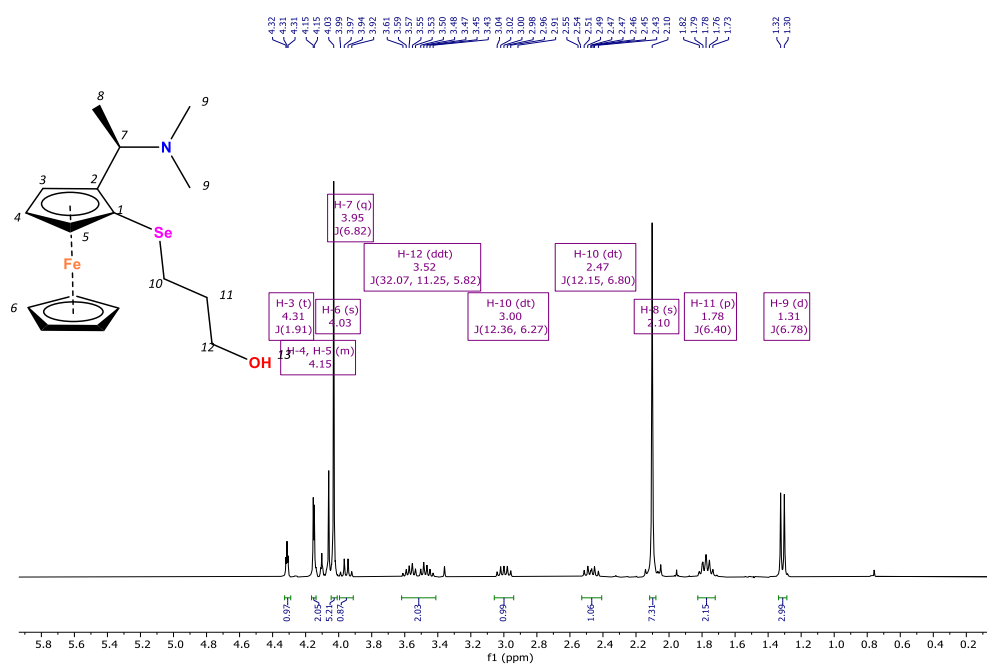


Figura A3.19. Espectro RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) de la N-(3-fenilprop-2-in-1-il)anilina

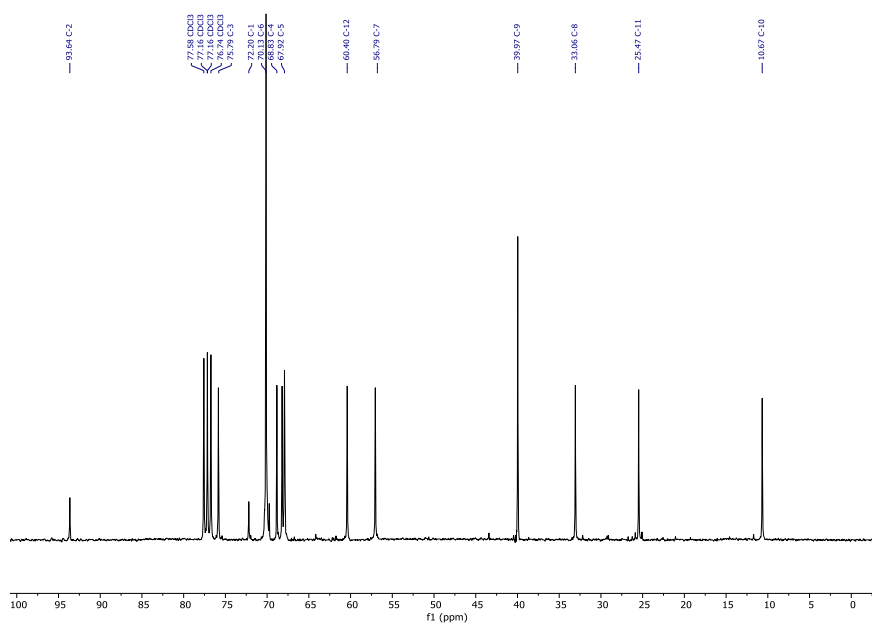


8.3 Anexos. Capítulo IV

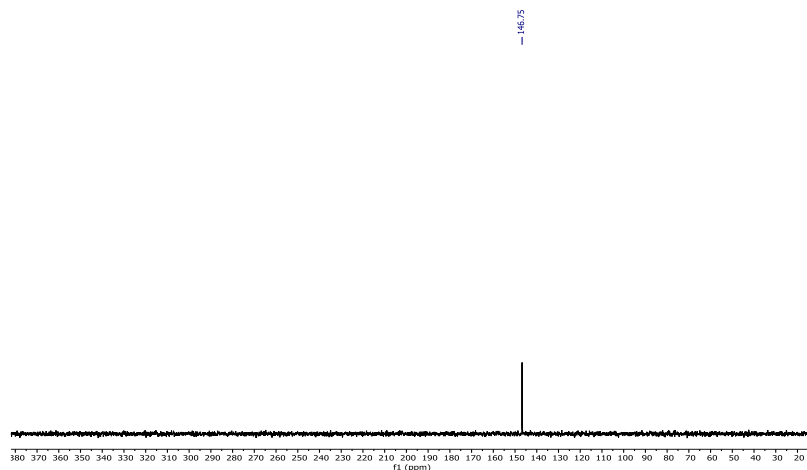
8.3.1 (R, S_p)-C₁₇H₂₅FeNOSe (7)



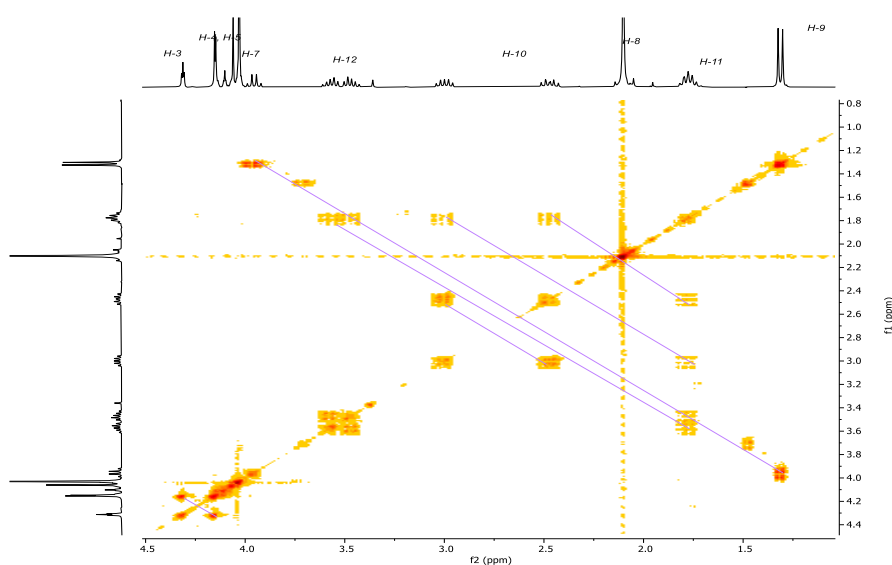
A4.1. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto 7



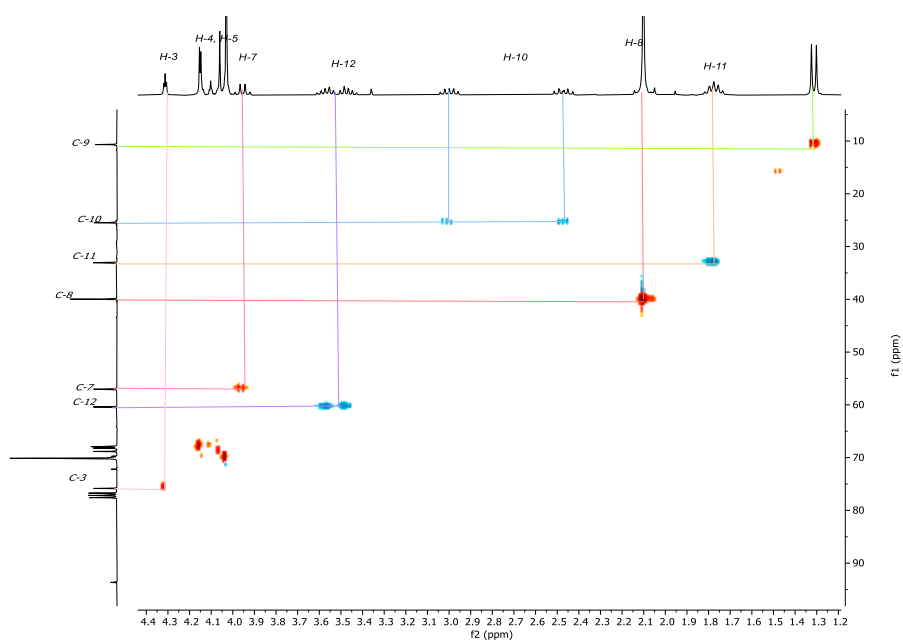
A4.2. Espectro RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz) del compuesto 7



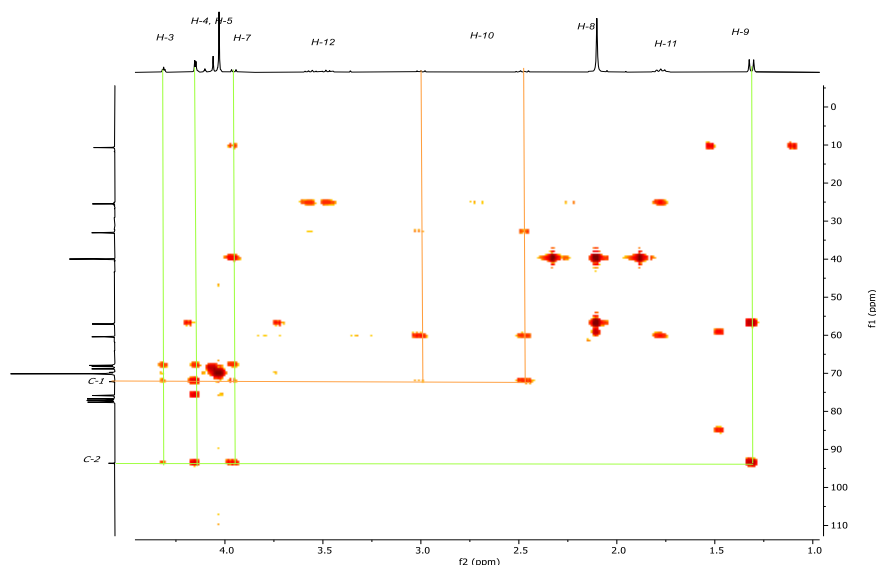
A4.3. RMN-⁷⁷Se- (CDCl₃-76.27 MHz) del compuesto 7



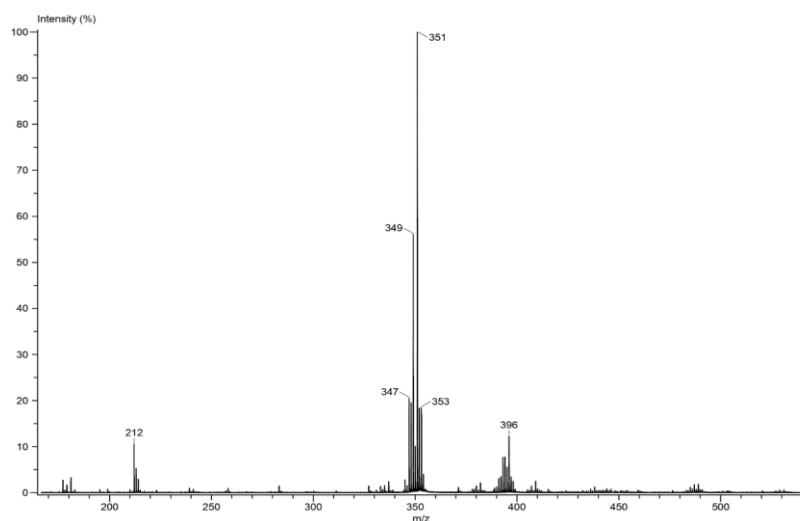
A4.4. RMN COSY (CDCl₃) del compuesto 7



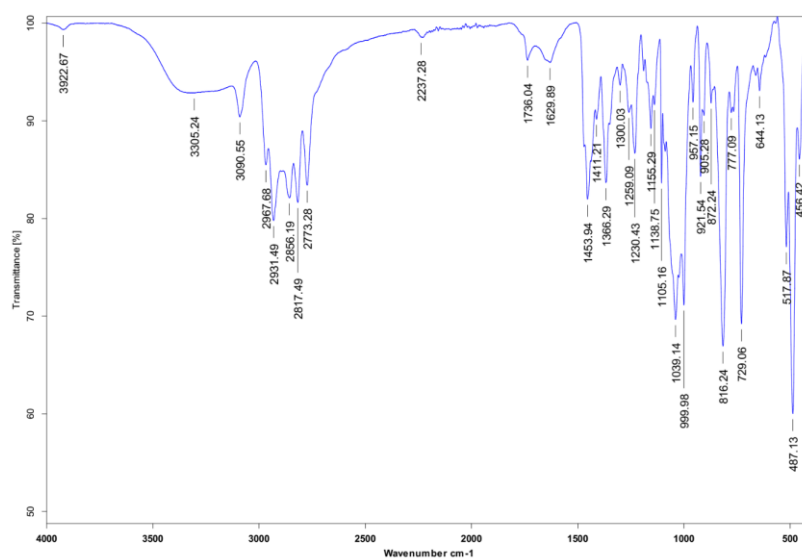
A4.5. RMN HSQC (CDCl₃) del compuesto 7



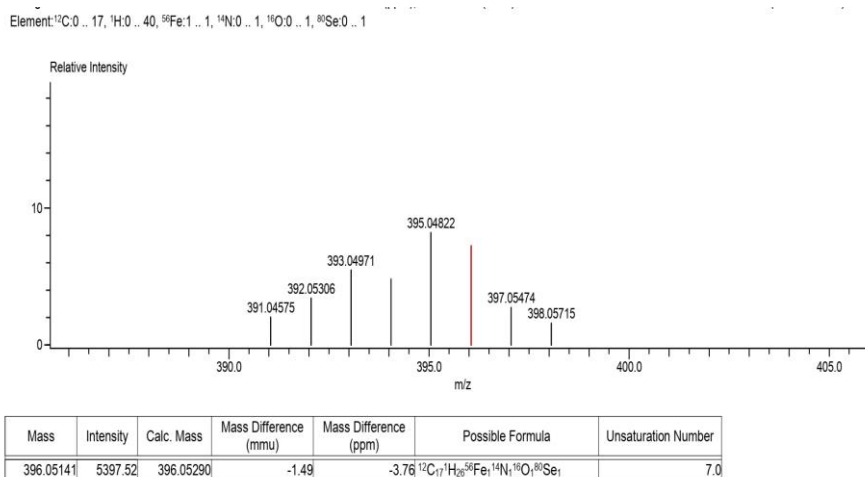
A4.6. RMN HMBC (CDCl₃) del compuesto 7



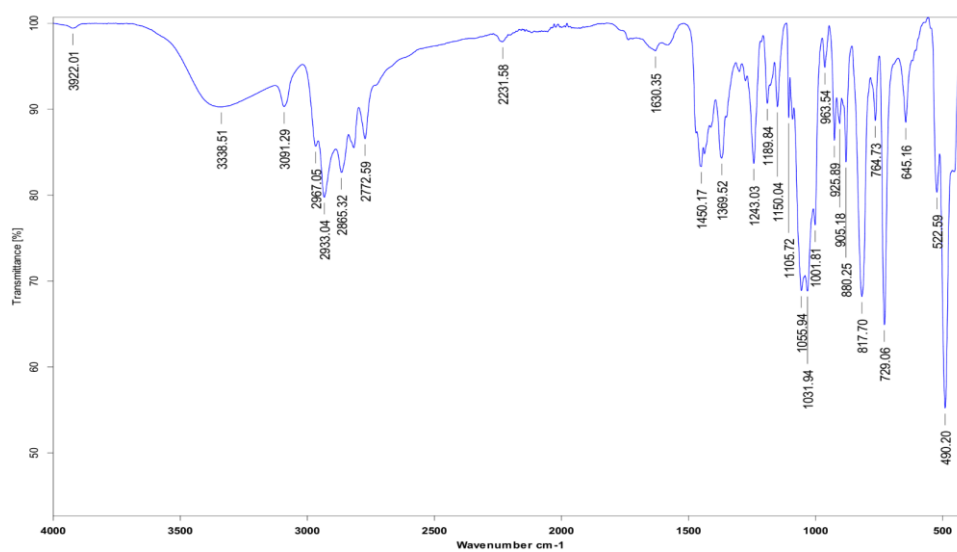
A4.7. Espectro de masas DART del compuesto 7



A4.8. Espectro IR-ATR del compuesto 7

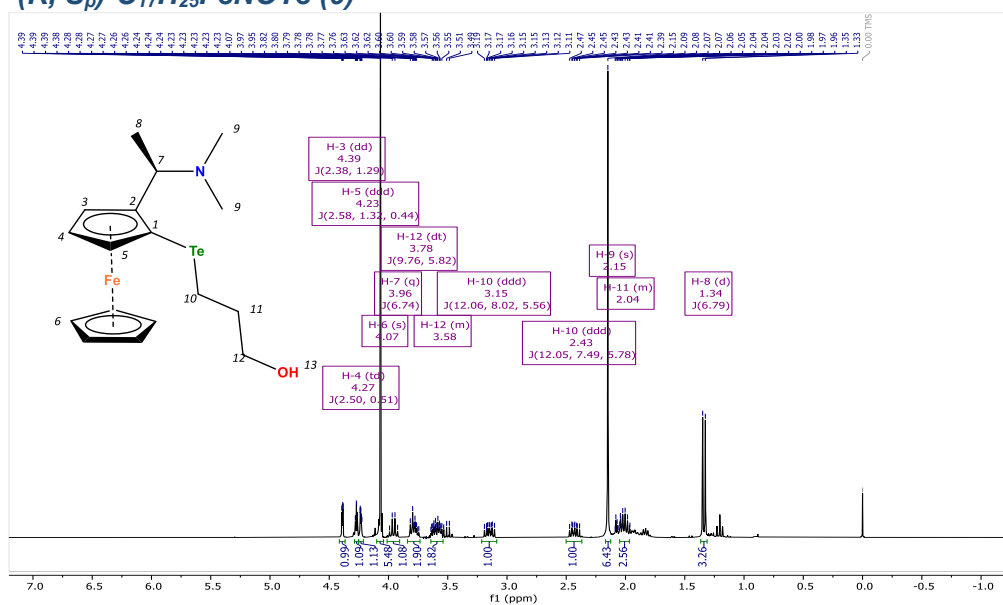


A4.12. Espectro de masas DART-HRMS del compuesto 8

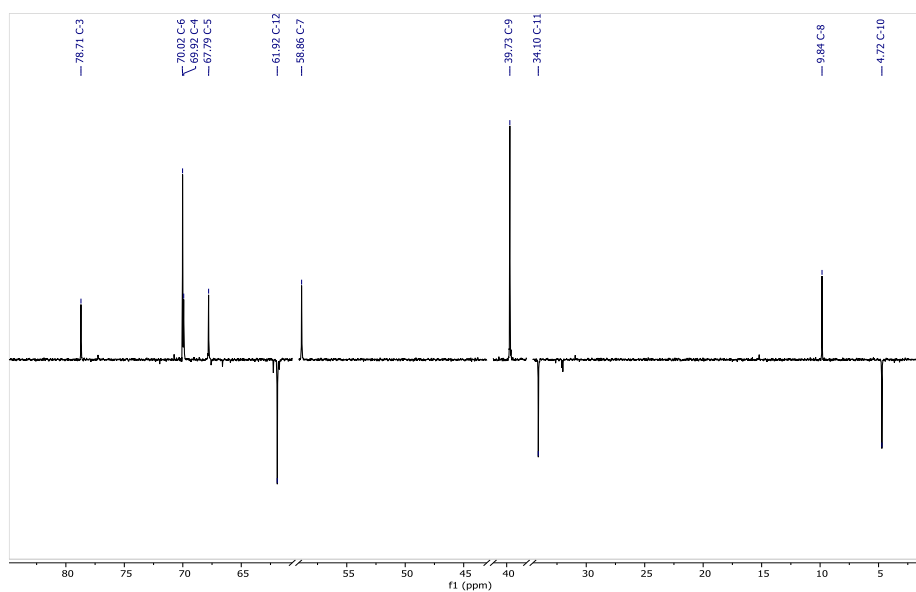


A4.13. Espectro IR-ATR del compuesto 8

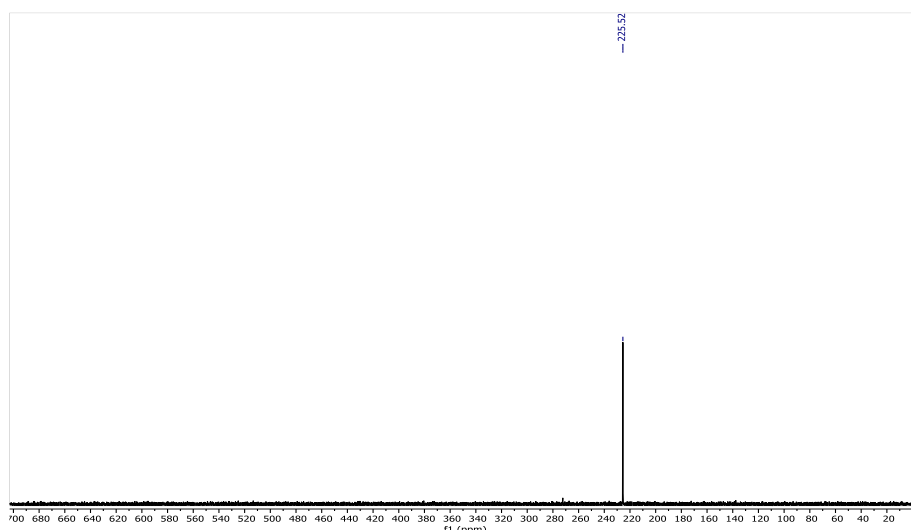
8.3.3 (R, S_p)-C₁₇H₂₅FeNOTe (9)



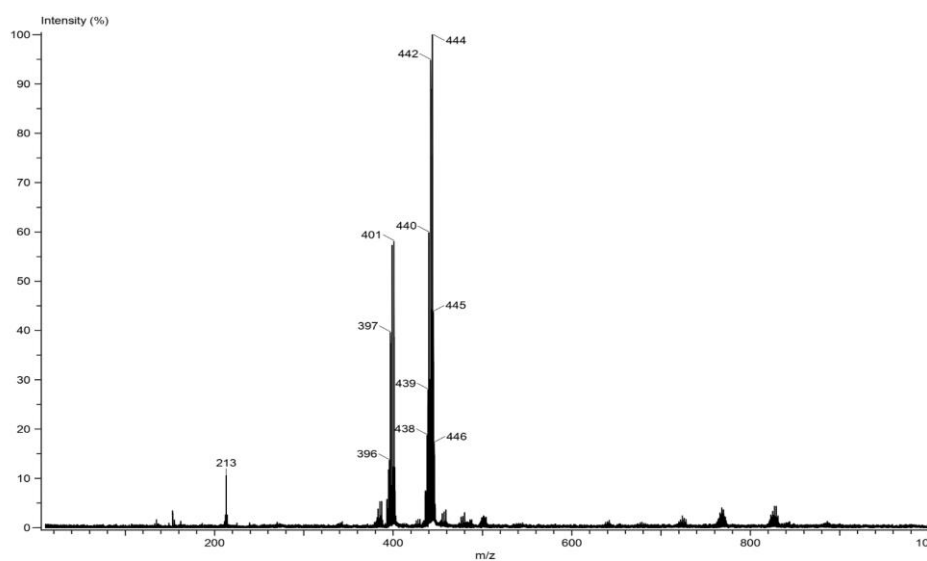
A4.14. Espectro de RMN- ^1H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 9



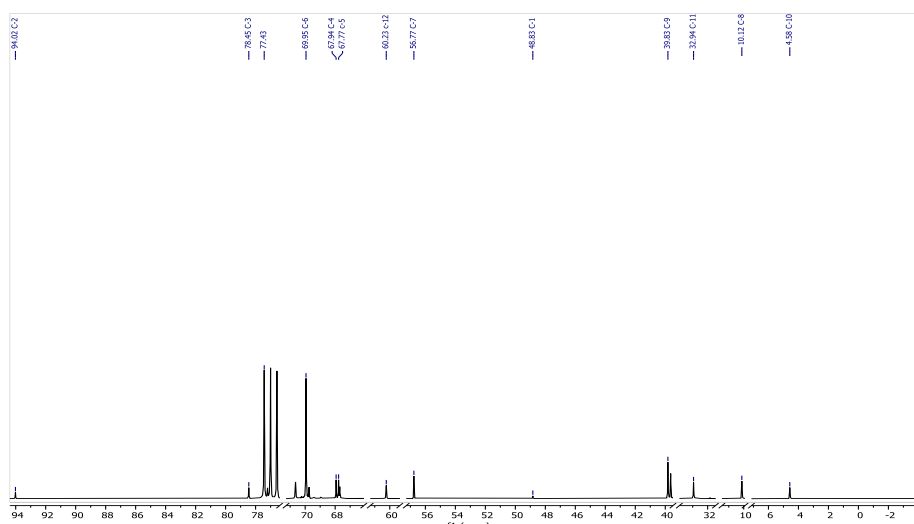
A4.15. Espectro RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz) del compuesto 9



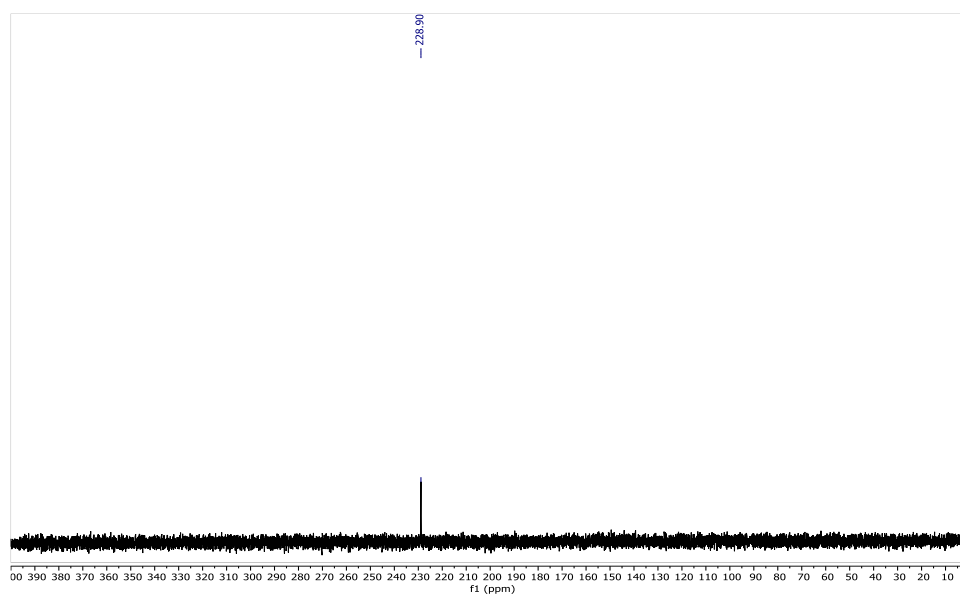
A4.16. RMN- ^{125}Te - (CDCl_3 -94.6 MHz) del compuesto 9



A4.17. Espectro de masas DART del compuesto 9

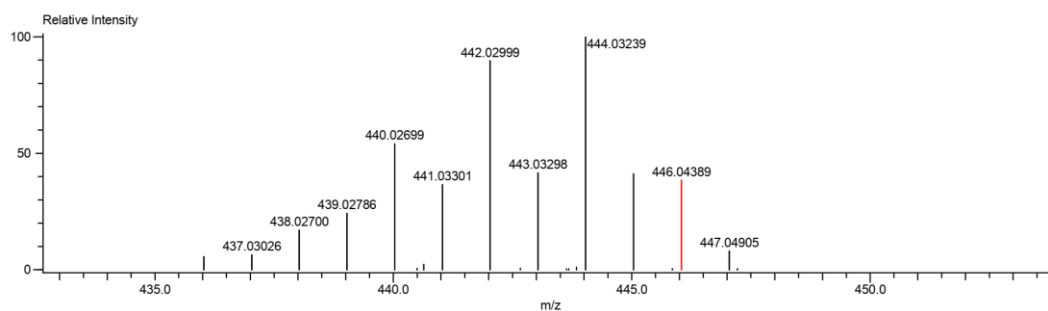


A4.21. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz) del compuesto 10



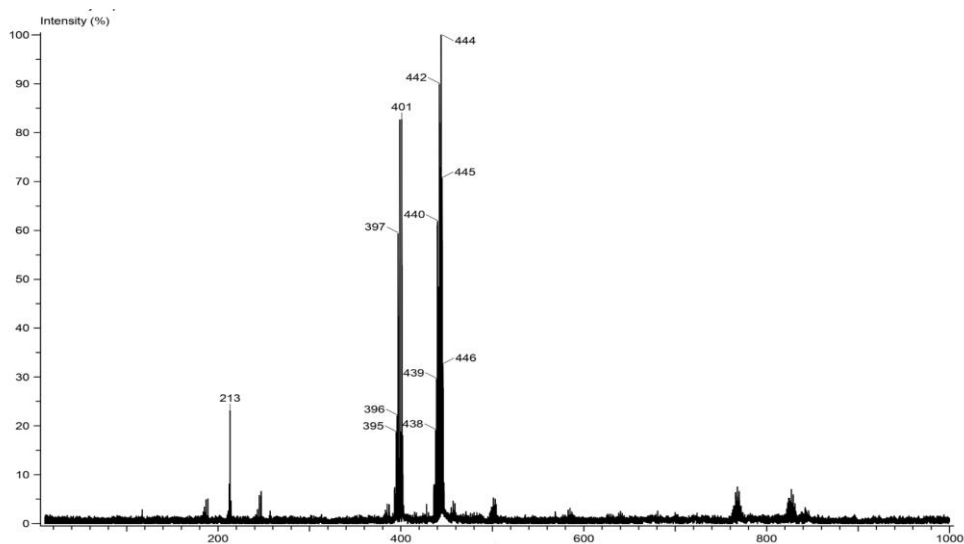
A4.22. RMN ¹²⁵Te- (CDCl₃-94.6 MHz) del compuesto 10

Charge number:1 Tolerance:3.00(mmu) Unsaturation Number:0.0 .. 100.0 (Fraction:Both)
 Element:¹²C:12 .. 17, ¹H:0 .. 100, ⁵⁶Fe:1 .. 1, ¹⁴N:0 .. 1, ¹⁶O:0 .. 1, ¹²⁸Te:0 .. 1, ¹³⁰Te:0 .. 1

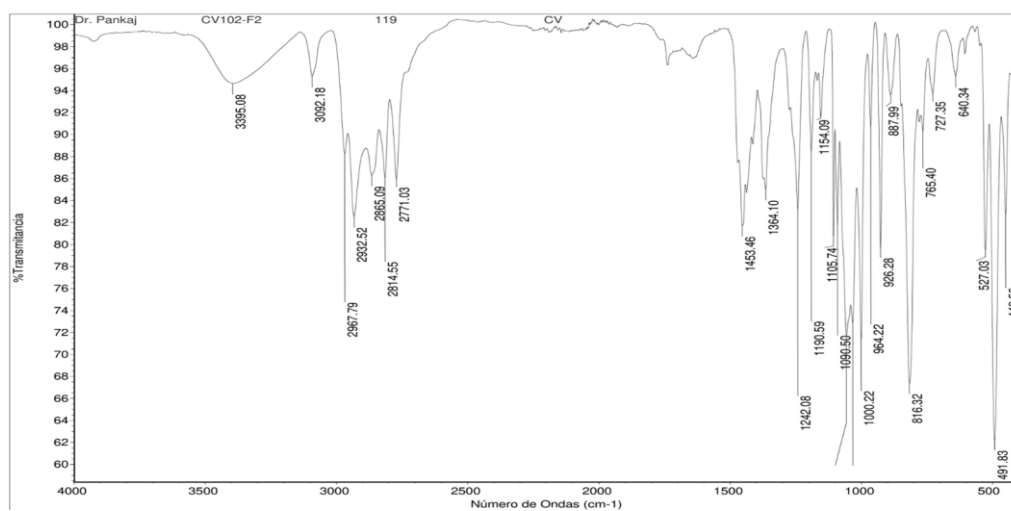


Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
446.04389	11983.21	446.04260	1.29	2.89	¹² C ₁₇ ¹ H ₂₆ ⁵⁶ Fe ₁ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₁ ¹³⁰ Te ₁	7.0

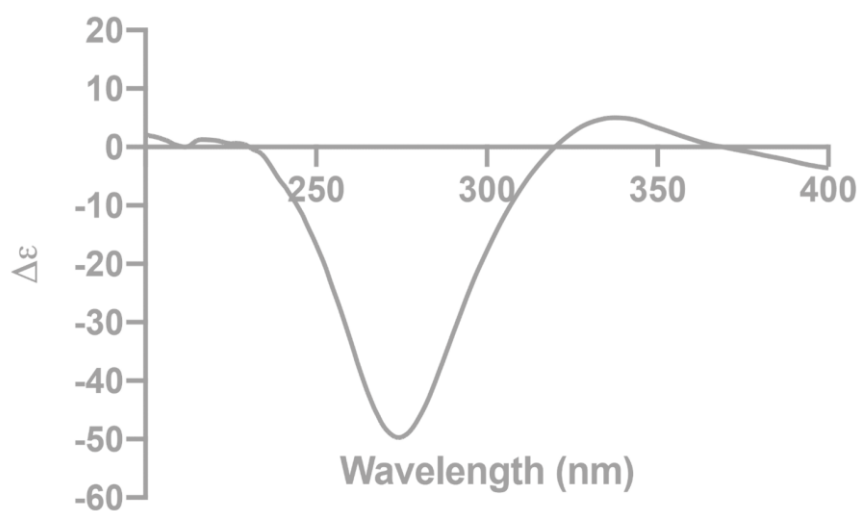
A4.23. Espectro de masas DART-HRMS [M+H] del compuesto 10



A4.24. Espectro de masas DART [M+H] del compuesto 10

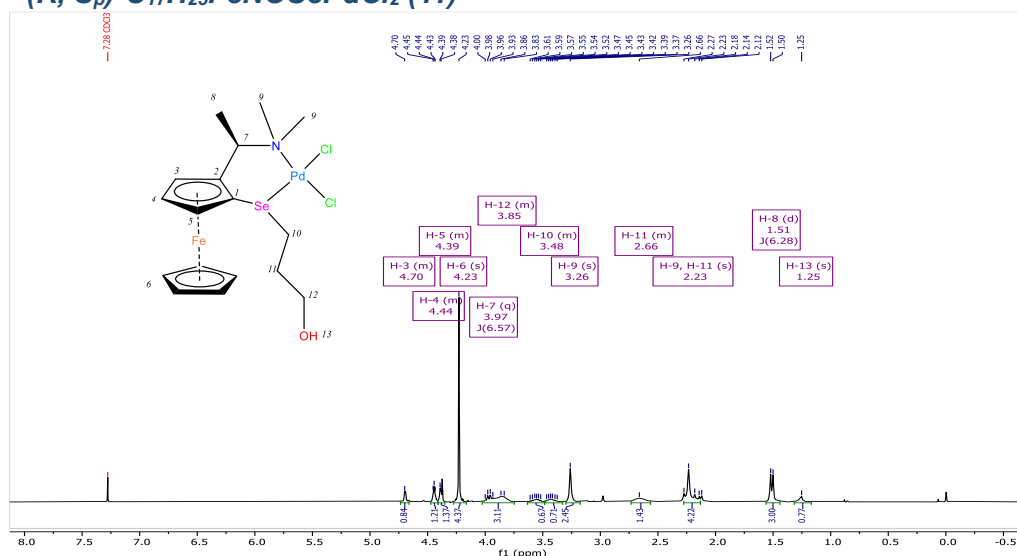


A4.25. Espectro IR-ATR del compuesto 10

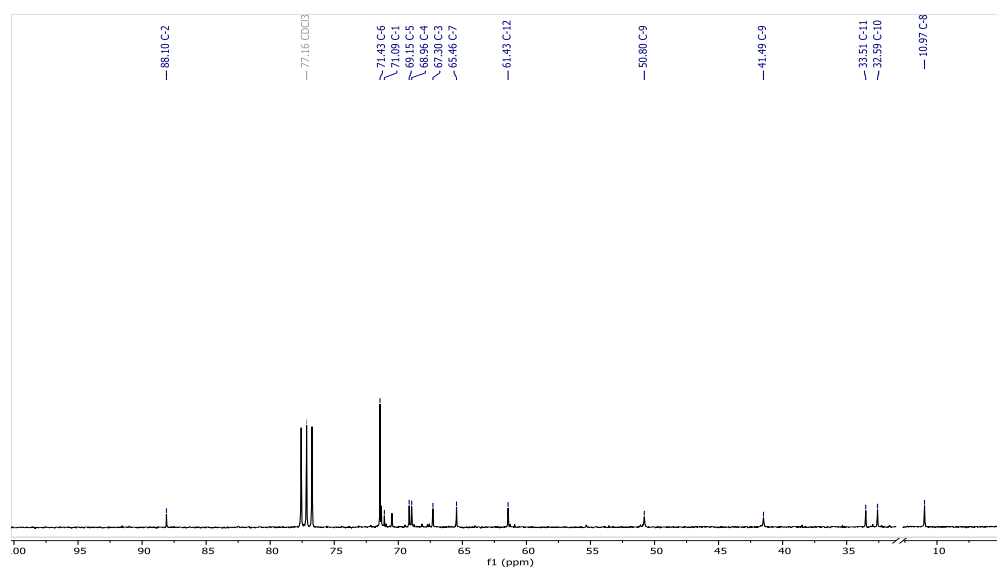


A4. 26. Espectro DC copuesto 11

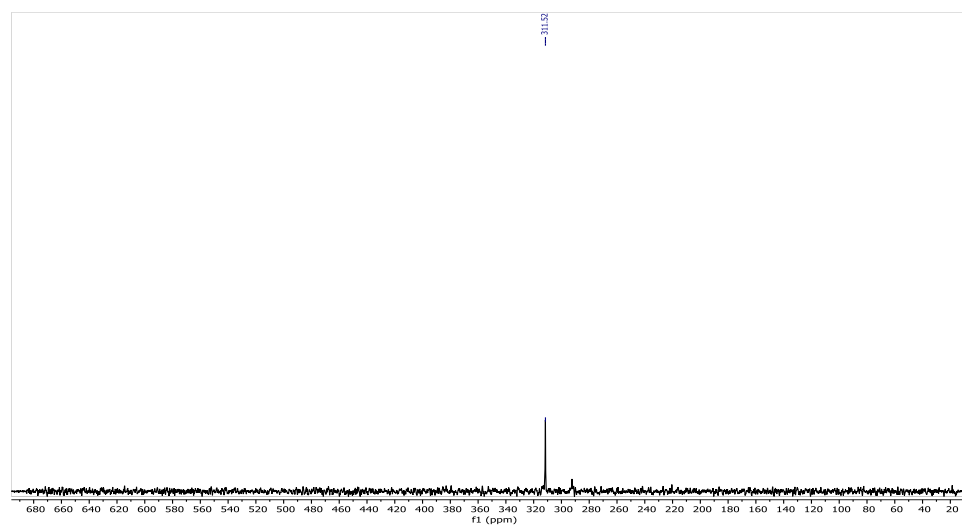
8.3.5 (R, S_p)-C₁₇H₂₅FeNOSePdCl₂ (11)



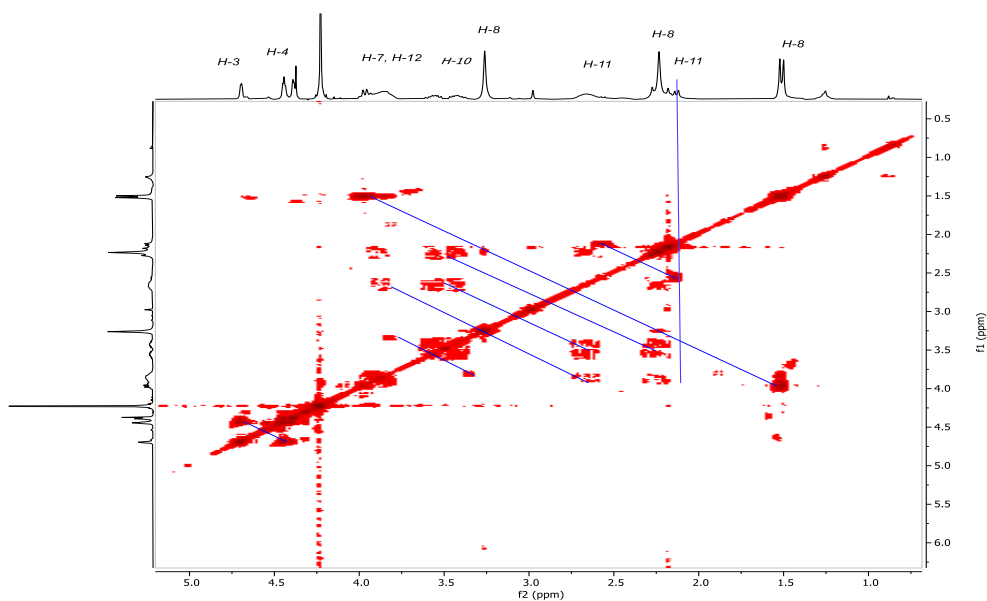
A4.27. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 11



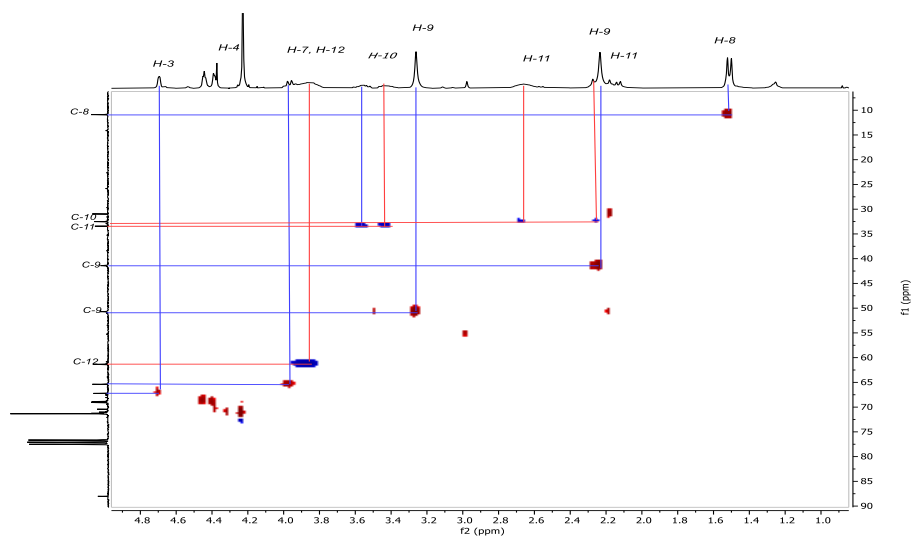
A4.28. Espectro RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz) del compuesto 11



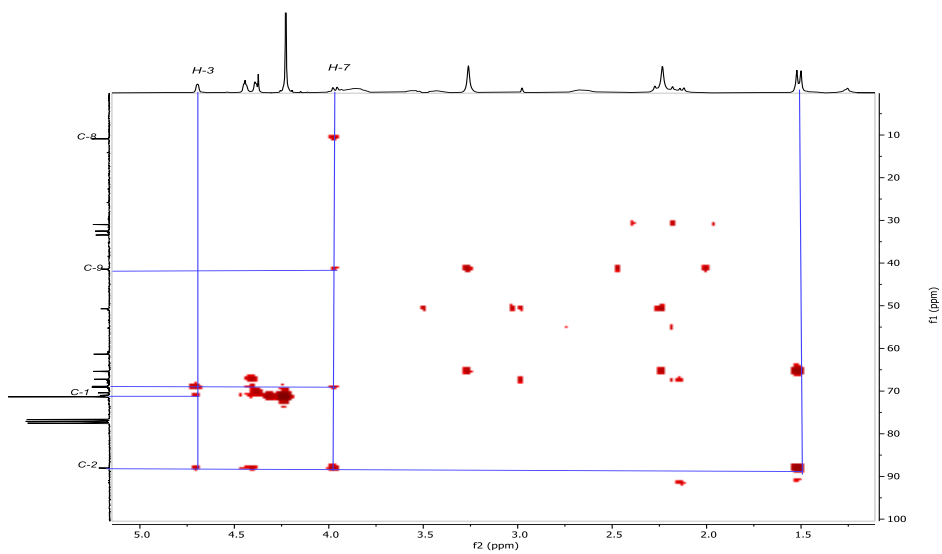
A4.29. RMN ⁷⁷Se- (CDCl₃, 76.27 MHz) del compuesto 11



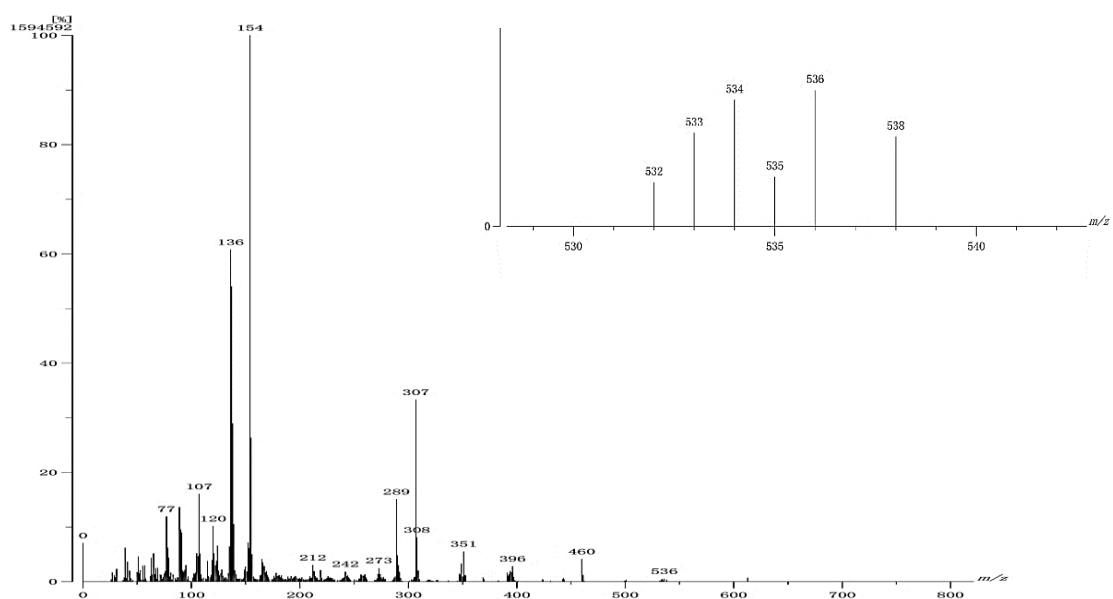
A4.30. Espectro RMN-COSY (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 11



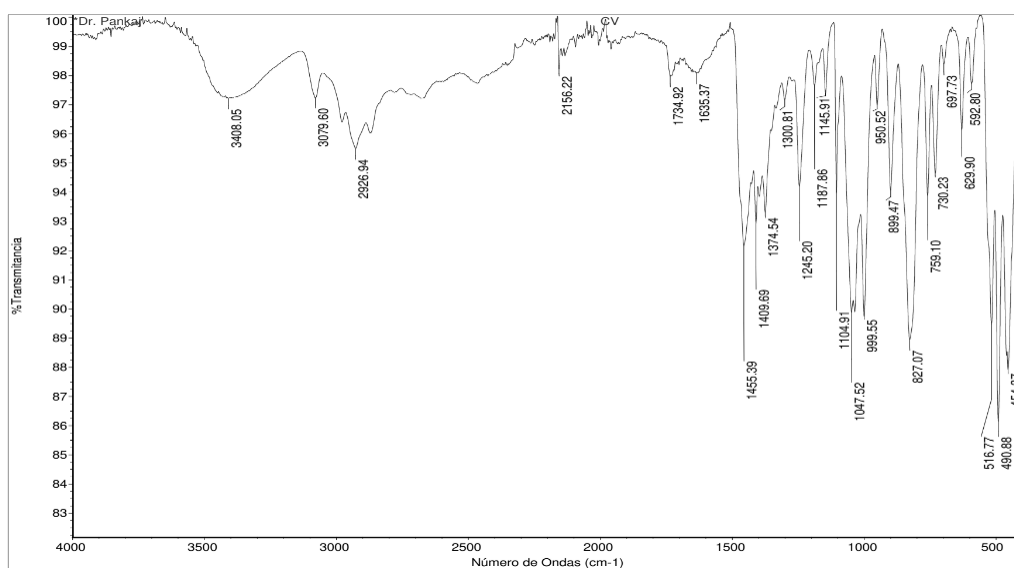
A4.31. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 11



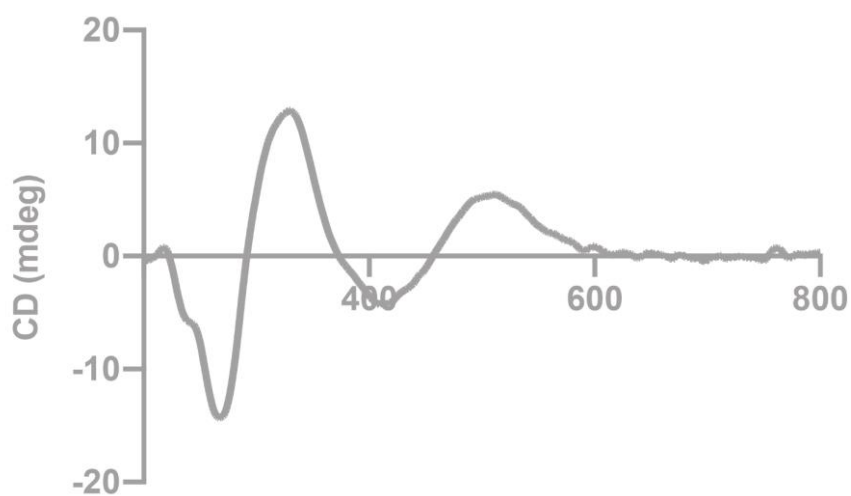
A4.32. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 11



A4.33. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto 11

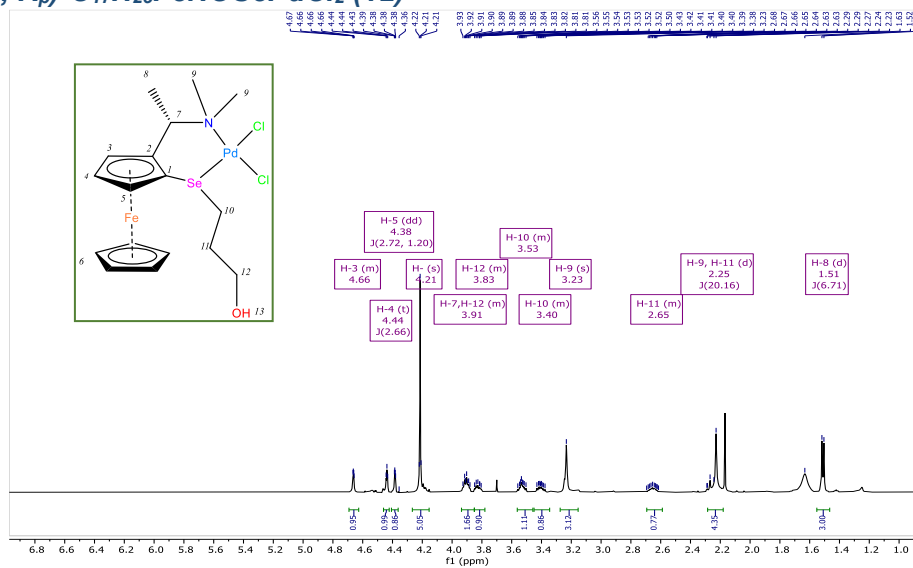


A4.34. Espectro de IR del compuesto 11

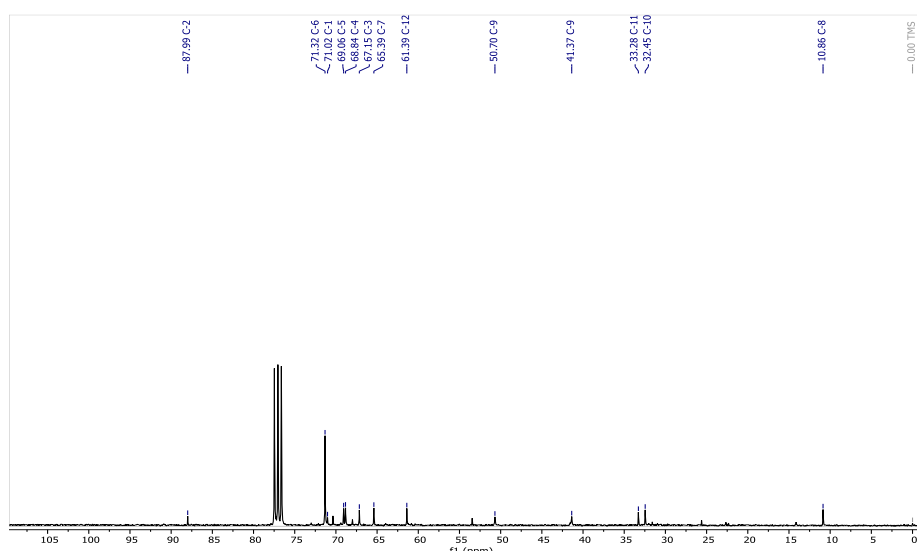


A4.35. Espectro DC compuesto 11

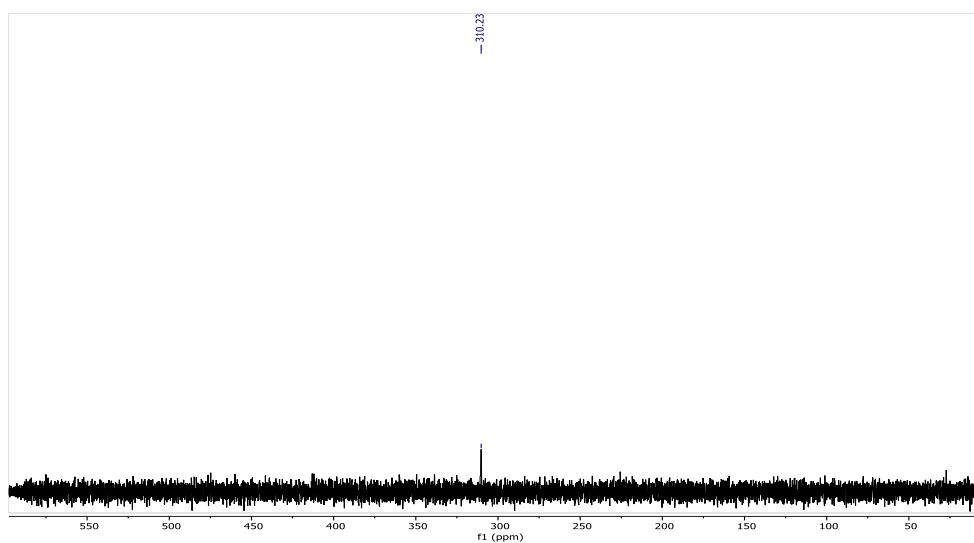
8.3.6 (S, R_p)-C₁₇H₂₅FeNOSePdCl₂ (12)



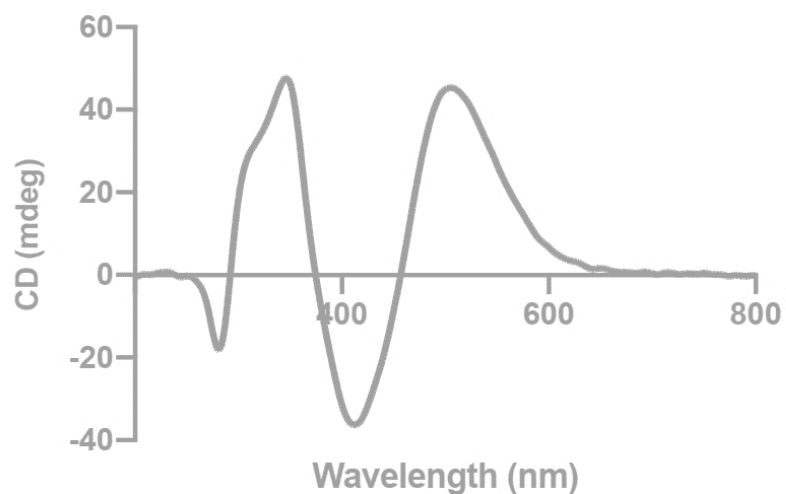
A4.36. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto 12



A4.37. Espectro RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz) del compuesto 12



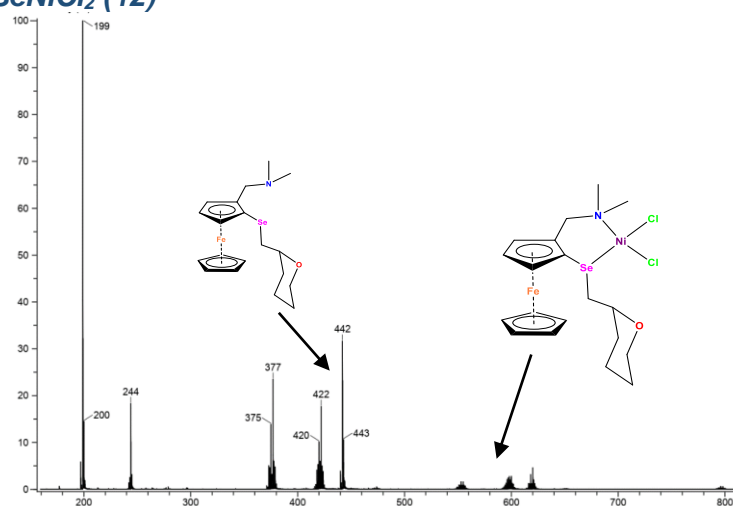
A4.38. RMN ⁷⁷Se (CDCl₃, 76.27 MHz) del compuesto 12



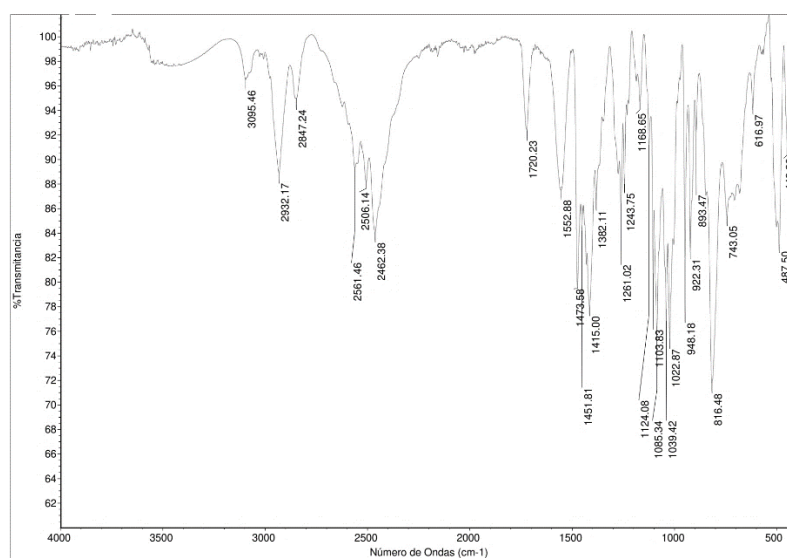
A4. 39. Espectro DC compuesto 12

8.4 Anexos. Capítulo V

8.4.1 $C_{19}H_{27}FeNOSeNiCl_2$ (12)

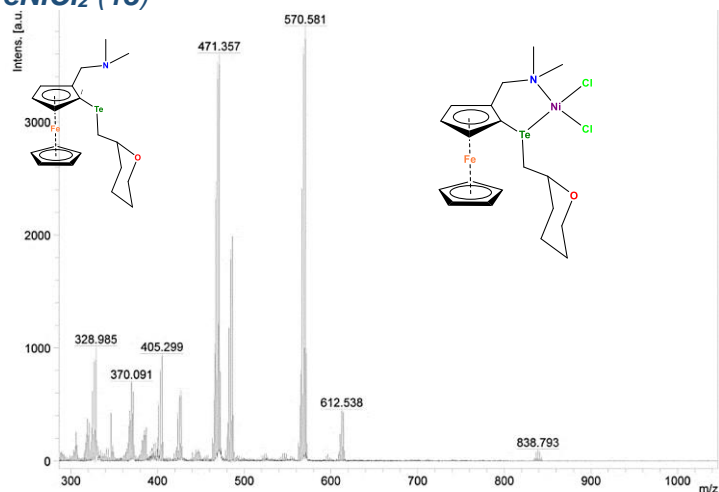


A 4.1. Espectrometría de Masas compuesto 12

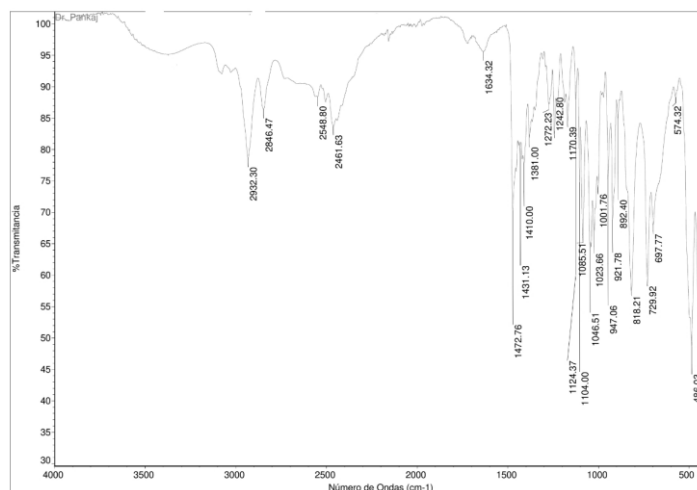


A 4.2. Espectro IR-ATR para el compuesto 12

8.4.2 $C_{19}H_{27}FeNOTeNiCl_2$ (13)

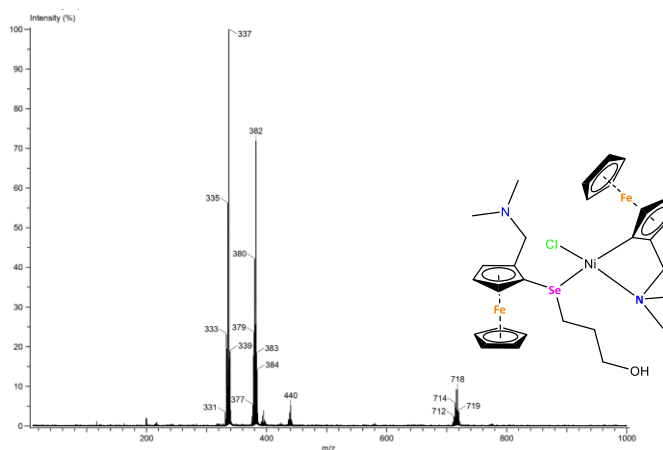


A 4.3. Espectrometría de Masas compuesto 13

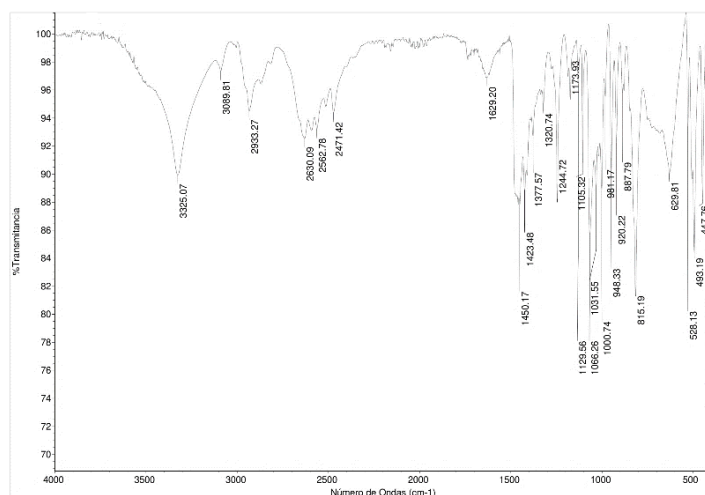


A 4.4. Espectro IR-ATR para el compuesto (13)

8.4.3 $C_{16}H_{23}SeNOFeNiCl_2$ (14)

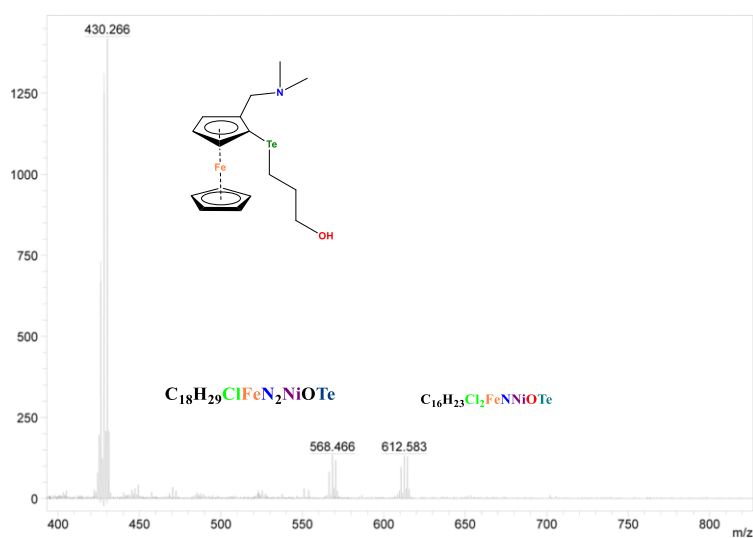


A 4.5. Espectrometría de Masas compuesto 14

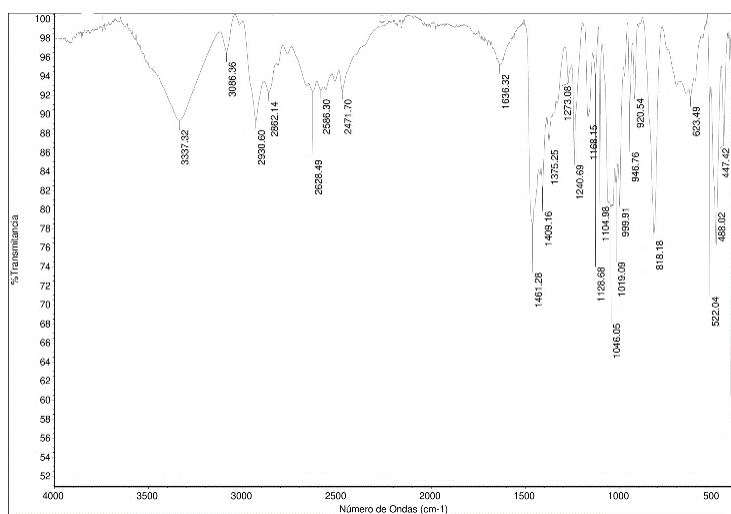


A 4.6. Espectro IR-ATR para el compuesto 14

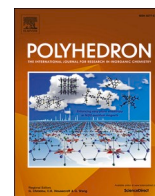
8.4.4 C₁₆H₂₃TeNOFeNiCl₂(15)



A 4.7. Espectrometría de Masas compuesto 15



A 4.8. Espectro IR-ATR para el compuesto 15



1,2-Disubstituted ferrocenyl water-soluble selenoether and telluroether ligands and their palladium (II) complexes: CV and variable temperature NMR studies

Claudia P. Villamizar C^a, Pankaj Sharma^{a,*}, Bertin Anzaldo^a, Rodary Gonzalez^a,
Rene Gutierrez^b, Arun Kumar^c

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd., Universitaria, PO Box 04510, Ciudad de México, Mexico

^b Facultad de ciencias, Lab. Síntesis de Complejos, Benemerita Universidad Autónoma de Puebla, PO Box 72592, Puebla, Mexico

^c Department of Chemistry, Doon University, Dehradun, India

ARTICLE INFO

Keywords:

Ferrocene
Chalcogen ethers
Ferrocenyl palladium complexes
Water solubility

ABSTRACT

The 1,2 disubstituted ferrocenylated unsymmetrical potentially tridentate selenoether and telluroether ligands, containing Oxygen and Nitrogen at the other donor sites and their respective palladium complexes were synthesized. The molecular structures of all the palladium complexes were determined by X-ray crystallography which confirms that these ligands coordinate in a bidentate fashion. The structures show intramolecular and intermolecular interactions type E...E, E...O, C—H...Cl, and E...Cl interactions (E = Se or Te). Interestingly chalcogenoether ligands containing the 3-hydroxy propyl group and their palladium complexes are soluble in water and ¹H NMR spectra of these ligands do not show O—H proton signal at room temperature but at low temperature broad deshielded proton signal confirms the involvement of —OH group in secondary interactions with Se or Te atom as an intramolecular chalcogen bonding. The cyclic voltammograms of selenoether and their complexes present single reversible and quasi reversible waves while telluroether ligands present three quasi reversible processes and their complexes show three nonreversible redox processes.

1. Introduction

The ferrocenylated ligands have occupied a special place in enantioselective transition metal catalysis for their conformational rigidity and planar chirality. The structural versatility, unusual stability [1,2], electronic (redox) properties of ferrocene moiety, and their facile preparation gives rise to a range of diverse ferrocenyl ligands, and particularly there has been a growing interest in chiral bidentate ferrocene ligands. In general, the electronegativity of the ferrocenyl group is lower than the phenyl group and better donor than the phenyl group. The ferrocenyl group being rigid, bulky, and less electronegative, changes the stereoelectronic properties in comparison to the phenyl group [3,4]. The synthesis of ferrocenyl-selenium ligands and their usefulness as chiral ligands was first reported by Uemura [5,6].

The organoselenium or organotellurium compounds are fascinating ligands that have been explored by different research groups. The coordinating behavior with transition metals and the generation of advanced materials of varied applications in materials science have been

recently investigated [7,8]. In addition these compounds have been used in homogeneous as well as in heterogeneous carbon–carbon coupling catalytic reactions [9,10].

The metal complexes with hemilabile hybrid ligands contain soft and hard donors have shown great potential in catalytic reactions [11]. The hard donor atom in these ligands can bind weakly and reversibly to the metal center. The phosphorus compounds have been used as ligands with palladium metal in various coupling reactions, but their air and moisture sensitivity has often posed difficulties in handling [12,13]. Sulfur-based ligands, despite of their rich chemistry with transition metal has remained inactive for a long time because they are often considered as catalytic poisons [14]. There is a continuing interest in developing efficient, phosphorous free and inexpensive catalyst.

Selenoether and telluroether ligands have an edge over the thioether ligands which is probably due to their facile synthesis. The ⁷⁷Se and ¹²⁵Te are active nuclei (natural abundances I=1/2, 7.58%; I=1/2, 6.99% respectively) [15,16], thus NMR spectroscopy can be used to get the structural information. The chalcogenoether complexes with palladium

* Corresponding author.

E-mail address: pankajsh@unam.mx (P. Sharma).

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116081>

Received 16 May 2022; Accepted 1 August 2022

Available online 5 August 2022

0277-5387/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

as well as ligands containing chalcogenate groups (rE ; $E = S, Se, \text{ and } Te$) [12,17–21] have been successfully used in C–C coupling reactions [22,23].

The most promising chalcogenether ligands that have been used for catalysis are multi-donors. Tagging of additional functional groups in chalcogenether imparts versatility to its complexation chemistry, which enables fine-tuning of chemical properties of ligands and it acts as a conformational lock to stabilize the systems with intramolecular chalcogen bonding (IChB) [20,24–27]. It is also to be mentioned that molecular conformations play a crucial role in the stabilization of reactive chalcogen esters [27], and organoselenium halides [20]. As our group is interested in organochalcogen ligands [28,29] and their uses in C–C coupling reactions and ferrocenyl substituted hypervalent main group elements [4,30], herein we report multifunctional ferrocenylated chalcogen ligands, the synthesis, and structure of their palladium complexes.

2. Results and discussion

2.1. X-ray crystal analysis

Single crystals of palladium complexes of **12–15** and **15a** were obtained from a solution of chloroform:*n*-hexane (1:1) and molecular structures of the complexes **12–15**, and **15a** have been established by single-crystal X-ray analyses molecular structures are shown in Fig. 1–5. The collection, refinement and selected interatomic parameters are shown in SI.

In the molecular structures of **12–15** the Pd metal center shows distorted square planar geometry and is coordinated to one chalcogen atom, one N atom, and two *cis*-chloride ligands as shown in Fig. 1–4 respectively. In all these complexes the ligands act in a bidentate fashion. For complexes **12** and **13**, there are two molecules in the asymmetric unit and show disorder in the pyran ring. The molecule **A** of compound **12** show *trans*-angles; Cl1–Pd1–N1 [175.7(3)°] and Cl2–Pd1–Se1 [168.6(1)°] which deviate slightly from linearity (180°) while the *cis*-angles are N1–Pd1–Se1 [98.8(2)°] and Cl1–Pd1–Cl2 [83.48(8)°]. In molecule **B** Cl4–Pd2–N2 [176.5(3)°], Cl3–Pd2–Se2 [174.8(1)°], and *cis*-angles Se2–Pd2–N2 [95.7(2)°], Cl3–Pd2–Cl4 [88.0(1)°] were observed. The geometry around Se atom is distorted trigonal pyramidal with angles C2–Se1–C14 [97.0(5)°], C14–Se1–Pd1 [98.8(4)°], and Pd1–Se1–C2 [102.7(3)°]. In the molecule **B** also the Se atom has the same geometry C21–Se2–C33 [98.7(5)°], C21–Se2–Pd2 [99.9(3)°], Pd2–Se2–C33 [108.2(4)°]. The relevant bond distances are Pd1–Se1 [2.425(2) Å], and [2.422 (6) Å] for molecules **A** and **B** respectively, which is similar to

previously reported palladium selenoether complexes, despite the presence of less electronegative ferrocene moiety in comparison to a phenyl group. [18,31] The chelate ring formed by the ligand is puckered and adopts a boat-like conformation [puckering amplitude (Q) = 0.719 (9) Å, $\theta = 85.7(7)^\circ$, $\phi = 245.3(7)^\circ$], [32] In addition to, the tetrahydropyran ring adopts a chair conformation [puckering amplitude (Q) = 0.53(3) Å, $\theta = 176(3)^\circ$, $\phi = 131(60)^\circ$], [32] for molecule **B** the chelate ring is puckered and adopts a boat-like conformation [puckering amplitude (Q) = 0.895(8) Å, $\theta = 96.3(3)^\circ$, $\phi = 238.0(6)^\circ$], [32] and the tetrahydropyran ring adopts a chair conformation [puckering amplitude (Q) = 0.40(5) Å, $\theta = 102(7)^\circ$, $\phi = 215(7)^\circ$]. The Pd–Cl bond length *trans* to Se atom is longer than *trans* to nitrogen atom because of the *trans* effect of Se. In the complex **12** Se...O intramolecular interactions were observed in both the molecules **A** and **B** and the values are Se1...O1 [3.23(1) Å], Se2...O2 [3.21(1) Å] respectively, which is longer than the sum of the covalent radii (1.89) [33], but shorter than the sum of Van der Waals radii (3.4) [8].

The molecular structure of complex **13** is depicted in Fig. 2. Similar to the selenium analog this tellurium complex has two molecules in the asymmetric unit and shows disorder in the pyran ring. In molecules **A** and **B**, *trans*-angles are Cl1–Pd1–N1 [177.2(4)°] and Cl2–Pd1–Te1 [171.96(4)°] and for the molecule **B** the angles are Cl4–Pd2–N2 [177.4(3)°], Cl3–Pd2–Te2 [166.96(5)°], while the *cis*-angles are, N1–Pd1–Te1 is [97.1(1)°], Cl1–Pd1–Cl2 is [89.36(6)°] and for molecule **B** the *cis*-angles are Te2–Pd2–N2 [98.9(1)°], Cl3–Pd2–Cl4 [89.35(6)°].

The geometry around of Te atom is distorted trigonal pyramidal for both molecules. The *N*-donor atom makes a six-membered chelate ring with the Pd center in the molecule, the chelate ring is puckered and adopts boat-like conformations. The puckering amplitude is similar to the complex **12**. The Pd1–Cl2 bond distance [2.362(2) Å], *trans* to nitrogen is slightly longer than the Pd1–Cl1 bond distance [2.298(1) Å], *trans* to tellurium. Pd1–N1 [2.127(4) Å]. The Pd1–Te1 [2.538(6) Å] distance, is comparable to the corresponding distance in similar structures [20,34].

In the complex **13**, Te...O intramolecular interactions were observed in both the molecules **A** and **B**. The intramolecular Te...O interactions are Te1...O1 [3.149(6) Å], Te2...O2 [3.268(6) Å], in molecules **A** and **B** respectively. In both the complexes **12** and **13**, the packing of **A** and **B** molecules involved in E...E, C–H...Cl, and E...Cl interactions [E = Se or Te] link these molecules into a complex 3-D array (SI).

The molecular structures of complexes **14** and **15** are shown in Fig. 3 and 4 respectively In complex **14**, the chelate ring is puckered as presented by the other two complexes and adopts boat-like conformation.

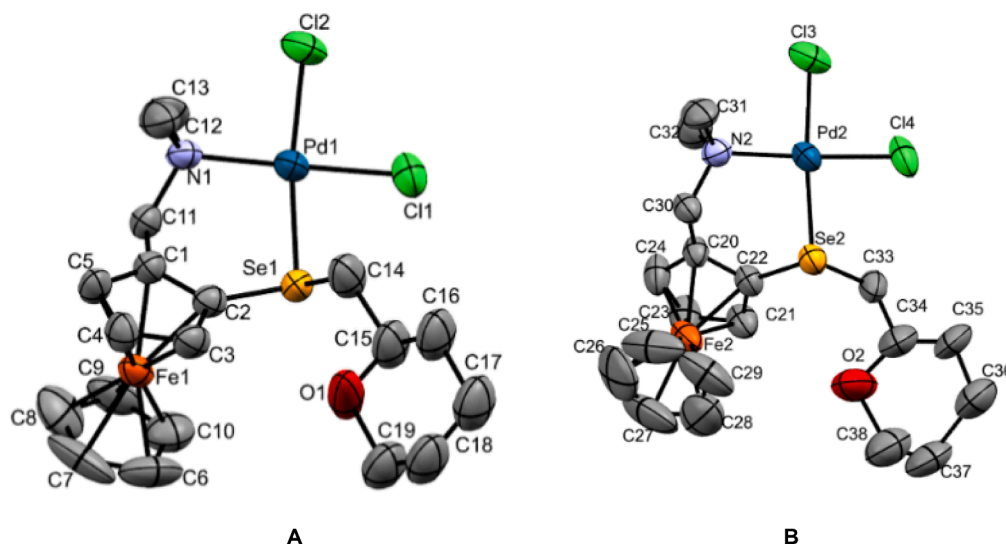


Fig. 1. Molecular structure of **12**, thermal ellipsoids is drawn at the 50 % probability level, the H atoms and disorder are not shown for clarity.

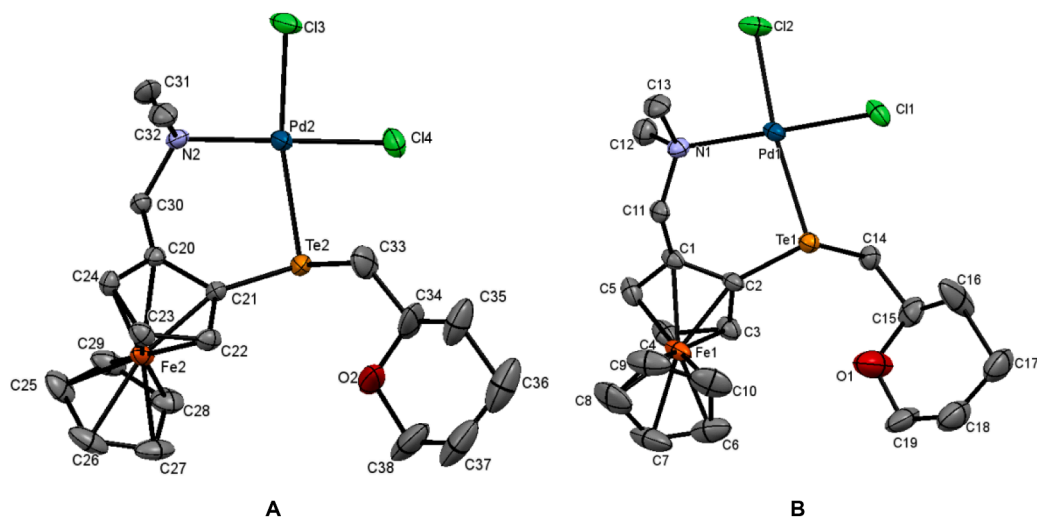


Fig. 2. Molecular structure of **13**, thermal ellipsoids is drawn at the 50 % probability level. The H atoms and disorder are not shown for clarity.

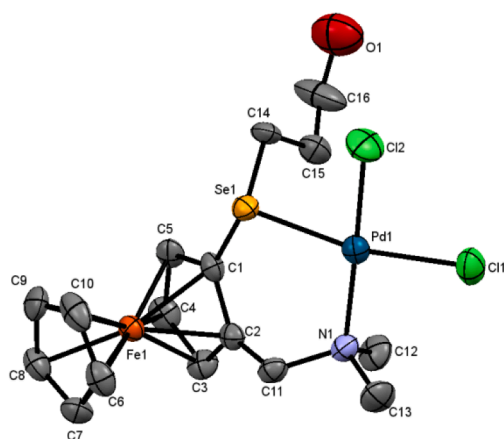


Fig. 3. Molecular structure of **14**, thermal ellipsoids is drawn at the 50 % probability level. The H atoms and disorder are not shown for clarity.

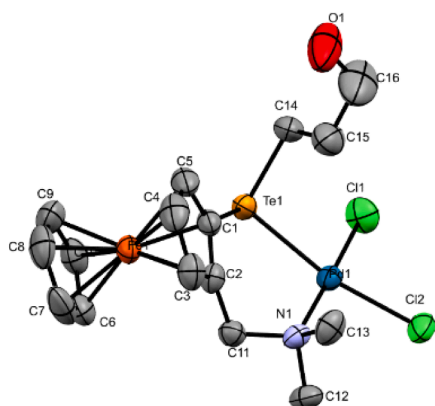


Fig. 4. Molecular structure of **15**, thermal ellipsoids is drawn at the 50 % probability level, the H atoms and disorder are not shown for clarity.

The bonds Pd1-Cl2 [2.295(2) Å] and Pd1-Cl1 [2.343(2) Å] are different, this difference is attributed to the *trans* influence of selenium. In the packing, no E...E interaction was observed but C—H...Cl and H-bond interactions are involved which link the molecules into a complex 3-D array (SI).

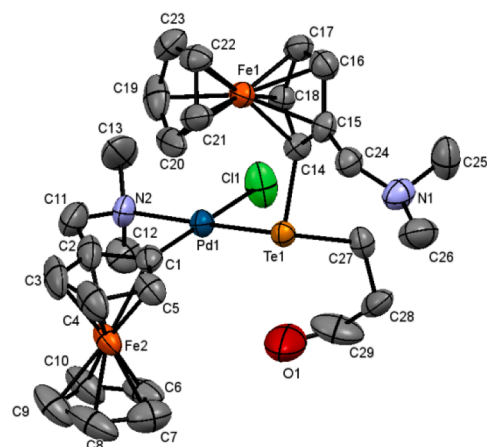
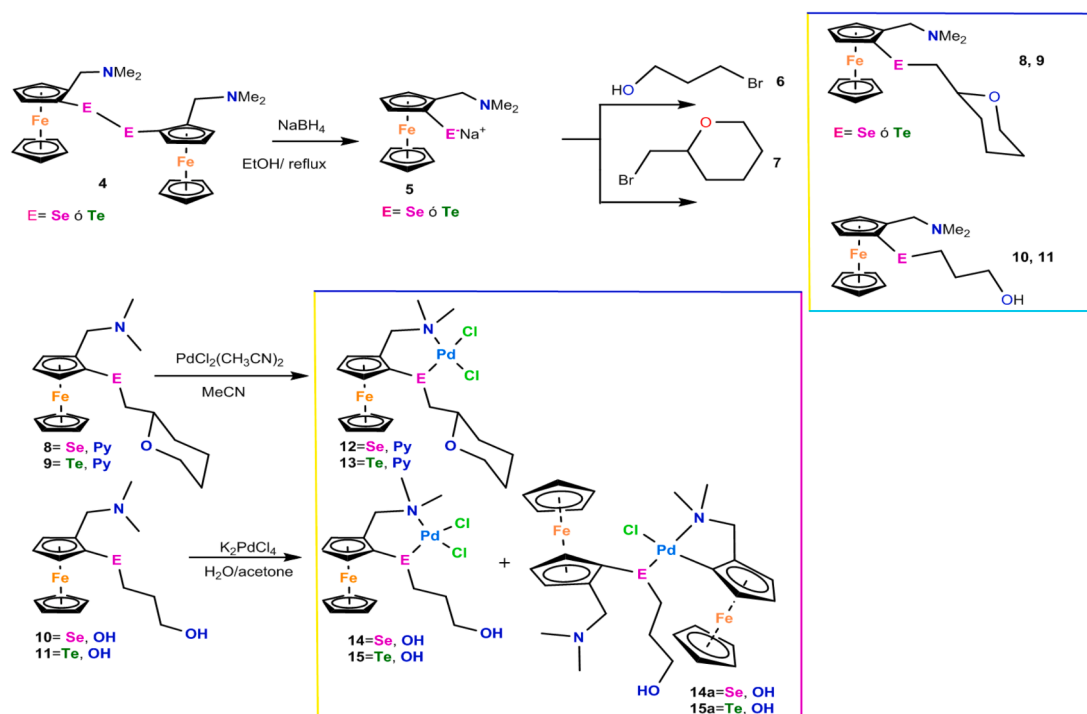


Fig. 5. Molecular structure of **15a**, thermal ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. The H atoms and disorder are not shown for clarity.

In the molecular structure of **15a**, the Pd metal center has square planar geometry where Pd is coordinated to C(1) of ferrocenyl, Cl(1), N(1), and Te(1), the distance Cl1-Pd1 [2.400(4) Å] is longer than the other *trans* angles due to the *trans* influence of cyclopentadienyl ring atom. The FcCH₂NMe₂ group is acting in a bidentate fashion while the ferrocenylated tellurium ligand **11** is bonded to palladium in a monodentate fashion and shows Te...O intramolecular interaction Te(1)...O(1) [3.25(5) Å]. The two ferrocene groups are at an angle of 109.79°.

The selenoether (**8**, **10**), and telluroether (**9**, **11**) ligands were synthesized by reacting *in situ* generated strong nucleophile i.e. (FcN)SeNa with the appropriate bromoalkyl derivative in EtOH as shown in Scheme 1 [35]. To synthesize diselenide or ditelluride, the insertion of elemental chalcogen in the FcNli reagent was carried out using ultrasound (42 Hz), as reported earlier to get FcNSeLi in higher yields [36]. These ligands were purified by column chromatography before reacting with Pd(MeCN)₂Cl₂ to obtain the corresponding palladium complexes, The ligands **8**–**11** are stable light-yellow liquids under ambient conditions and can be stored at room temperature, and have good solubility in common organic solvents such as CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃OH, CH₃CN, and (CH₃)₂O. Interestingly ligands **10** and **11**, and their respective complexes **14** and **15** are soluble in water. These palladium complexes of these ligands **10** and **11** were synthesized from potassium tetrachloropalladate in water as shown in Scheme 1. Complexes **14A** and **15A** were obtained as the decomposition products of complexes **14** and **15**



Scheme 1. General synthesis of ferrocenyl chalcogen ether ligands **8–11** and complexes **12–15**.

respectively in solution. The complex **14** presents very slow decomposition and is stable at least for 7 days, while the complex **15** is less stable and decomposes earlier at room temperature in deuterated chloroform solution. Complexes **12–15** are soluble in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , and CH_3OH and are insoluble in nonpolar solvents. The new 1,2-disubstituted ferrocenyl selenium/tellurium ligands and their palladium(II) complex were characterized with the help of elemental analyses, NMR (^1H , ^{13}C , ^{77}Se , ^{125}Te), variable temperature NMR, IR, UV–vis spectroscopy, mass spectrometry, and cyclic voltammetry.

The ^1H NMR spectra for the synthesized ligands **8–11** recorded at room temperature, showed a singlet in the ~ 2.0 to ~ 2.5 ppm region for 6 Hz, which corresponds to the $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ protons, a similar observation was reported earlier.[20,37,38] The methylene protons appeared as doublets at $\delta \sim 3.0$ and ~ 3.8 ppm having a coupling constant of ~ 12.0 Hz, in the ligands **8–11** showing their diastereotopic nature. The signal of O–H proton in ^1H NMR of ligands **10** and **11** was not observed at room temperature but at low temperature (0 to -50°C) a broad deshielded singlet was observed at a chemical shift $\delta = 6.58$ ppm and 6.60 ppm respectively. This is because of the involvement of the R–OH group in secondary intramolecular or intermolecular interactions. On contrary, in the ^1H NMR spectra of complexes **14** and **15**, the –OH group proton appears at $\delta \sim 1.58$ ppm at room temperature which disappears partially at low temperature (-50°C), which may be due to the intramolecular interaction of –OH group with chalcogen atom. The variable low-temperature ^1H NMR (20 to -50°C) for ligands **8** and **9** and their palladium complexes **12** and **13** respectively show slight overlapping of methylene group (CH_2NMe_2) protons and better resolved coupled methylene groups of pyran ring.

The selenium and tellurium derivatives have almost the same chemical shift for the substituted ferrocenyl motif in ^1H NMR spectra. A comparative analysis of the ^{77}Se and ^{125}Te chemical shifts of synthesized ligands and some reported ligands and respective metal complexes are given in Table 1. Table 2.

The ligands **8–11** are monomeric and possess planar chirality because of 1,2-disubstitution on one of the cyclopentadienyl rings of the ferrocene. Furthermore, ligands **8** and **9** have central chirality on the –CH group the of pyran ring, each ligand show two pairs of

Table 1
 ^{77}Se / ^{125}Te NMR chemical shifts for chalcogenoether and complexes.

Ligands	Chemical shift (δ) in ppm	Complexes	Chemical shift (δ) in ppm
8	127.34, 126.21	12	281.49, 264.71
9	199.68, 197.89	13	517.95, 489.93
10	124.70	14	301.75
11	184.86	14a	380.05
Compound (10)	347	15	411.37
Ref [20]			
Compound (11)	549	15a	574.18
Ref [20]			
Compound (L6)	278.7	Compound (16)	632
Ref [31]		Ref [20]	
Compound (1d)	289.85	Compound (19)	617
Ref [29]		Ref [20]	
Compound (1c)	180.01	Complex (6) Ref	417.0
Ref [29]		[31]	

diastereomers. ^{77}Se and ^{125}Te NMR spectra for these ligands **8** and **9** show two different chemical shifts (Table 1) [δ 127.34, 126.21 (**8**) ppm] and [δ 199.68, 197.89 (**9**) ppm] respectively for two pairs of diastereomers. Interestingly at low-temperature ^1H NMR (20 to -50°C , CDCl_3), protons of the CH_2 group of FcCH_2N show coalescence of two doublets at -10°C in the spectra, and finally at -50°C , a broad signal was observed. The significant downfield shifts in the proton NMR spectra of these complexes in comparison to their free ligands were observed which can be attributed to the coordination of the chalcogen atom to the metallic Pd (II) center.

The signals for carbons C-1 and C-9 in ^{13}C NMR spectra, in all the synthesized compounds, are much notable for the ‘heavy atom effect’, whereby the ^{13}C shifts of these carbons bonded to tellurium present a higher upfield shift, than observed in their selenium analogs (Table 2).

The ^1H NMR spectra of all the complexes **12–15** show two simple broad signals for the methyl protons of the NMe_2 group confirming the coordination of the N atom to the palladium metal center and forming a six-membered ring. On the other side, the methylene protons (CH_2NMe_2) appeared as two doublets at $\delta \sim 2.7$ and ~ 4.20 (d, $J_{\text{H-H}} = \sim$

Table 2

UV/Vis absorption of ferrocenyl chalcogenides ligands (8–11) and corresponding palladium metal complexes (12–15) in MeCN, CH₂Cl₂, and MeOH solution.

Comp	Solvent	λ (nm)	ϵ (dm ³ ·Mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Comp	Solvent	λ (nm)	ϵ (dm ³ ·Mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)		
8	MeCN	438	156.11	13	MeOH	500	428.43		
	CH ₂ Cl ₂	439	155.28				396	952.75	
	MeOH	438	132.83				318	2268.63	
9	MeCN	442	157.44	14	MeCN	262	3665.49		
	CH ₂ Cl ₂	442	148.67					491	67.69
	MeOH	441	149.89					388	107.54
10	MeCN	440	232.28			314	282.21		
	CH ₂ Cl ₂	465	1000.7			255	425.59		
	MeOH	469	108.1		CH ₂ Cl ₂	493	1406.25		
11	MeCN	440	1268.2			389	2247.08		
	CH ₂ Cl ₂	442	1439.3			313	5296.67		
	MeOH	440	1563.7			264	7229.58		
12	MeCN	487	1002.5		MeOH	493	707.92		
		410	1132				392	1445.83	
		321	3056				310	3913.33	
	CH ₂ Cl ₂	481	1699.75	15	MeCN	276	6282.5		
		412	1938					480	482.5
		329	4568.8					400	1622.92
	MeOH	501	812				326	3244.79	
		399	1116				266	4077.29	
		318	3316.25			CH ₂ Cl ₂	480	–	
		486	578.8				395	534	
13	MeCN	406	181.6				310	–	
		326	2969.6				297	2795	
		499	112			MeOH	495	805.21	
		408	203				394	1652.5	
	328	720.8			325		2215.63		
	CH ₂ Cl ₂	237	2143.6			290	2681.88		

13 Hz) because these protons are in different environments and are diastereotopic protons.

In ⁷⁷Se and ¹²⁵Te NMR spectra for complexes **12** and **13**, similar to their respective ligands, two different chemical shifts were observed because of the presence of diastereomers. The complexes **14** and **15** showed ⁷⁷Se and ¹²⁵Te at 301.75 and 411.37 ppm respectively. In the complexes **14a** and **15a**, these signals showed significant downfield shifts in comparison to precursors due to the presence of the C–Pd bond. The differences in chemical shifts of ⁷⁷Se between complexes **12** and **14**, and ¹²⁵Te between complexes **13** and **15**, respectively are due to the loose binding of tellurium to metallic center in complex **15**, because of presence of the other donors to Tellurium.

The representative FT-IR spectra of all compounds are given in [supplementary information](#) (SI), and the characteristic bands of the ferrocene motif can be observed in all the compounds (ν ~1002–1051 (δ (CH)), 782–834(ν (CH) cm⁻¹). The characteristic bands of C–Se and C–Te bonds were observed at ~490 cm⁻¹ and ~480 cm⁻¹ respectively. For ligands **10** and **11**, were observed at 3400 cm⁻¹ (ν (OH)).

The IR spectra of complexes **14**, **15**, **14a**, and **15a** have strong absorption at 3412 and 3438 cm⁻¹ respectively which can be attributed to –OH stretching vibration. This vibration does not show a significant shift in comparison to the IR spectrum of the free ligand (ν 3400 cm⁻¹) and indicates the non-involvement of the –OH group in the coordination with the metal. For compounds **8**, **9**, **12**, and **13**, the characteristic band of the –O–C group was observed at ~1080 cm⁻¹.

2.2. UV–vis spectroscopy

The electronic absorption spectra of these ligands and complexes in different solvents (CH₃CN, MeOH, and CH₂Cl₂) show two characteristic bands of metallocenes at 440 nm and ~325 nm in the UV/Vis region [39]. The UV/Vis absorption data are summarized in [Table 1](#). The influence of different solvents does not show any significant variation in the UV/Vis spectra. Complexes **12–15** showed an absorption band at ~326 nm which can be assigned to E_{pr} → Pd. [7] The bands observed for ferrocenyl tellurium complexes **13** and **15** are observed, reflecting the degree of delocalization between the metal orbitals Pd(II) and the

electron-donating tellurium atom, and may be directly related to the degree of covalence of the Pd–E bonds.

Complex **15a** was isolated as a cyclopalladated decomposition product of complex **15**. The conversion of compound **15** to **15a** started on the second day of its synthesis and was confirmed by ¹H NMR spectra. In a week, more than 90 % of **15a** has been formed. The concomitant cleavage of the C–Te bond has been reported earlier when the telluroether ligands having intramolecular tellurium bonding reacted with metal precursors, particularly with Hg, Cu, Pt, and Pd [25]. It is to be mentioned that this de-arylation or de-alkylation of telluroether ligands was reported by McWhinnie and co-workers [40].

2.3. Electrochemistry

The compounds (**8–15**) were studied by cyclic voltammetry (CV) at a concentration of 1 mM solution in acetonitrile, with a scan rate of 0.100 V s⁻¹, and in the –2.5 to 2.5 V range, several oxidation/reduction processes have been observed. The half-wave potentials (E_{1/2}) were determined for the system. The reversibility data of Oxidation/Reduction processes are listed in [Table 3](#). The cyclic voltammograms expected the cyclic voltammogram contains only ferrocene-based wave of all ferrocenyl chalcogenoether ligands (**8–11**) in [Fig. 6](#) and the palladium ferrocenyl chalcogenoether complexes (**12–15**) are shown in [Fig. 7](#).

The cyclic voltammogram (CV) for ferrocenyl selenoether **8** and **10** show reversible nature and one-electron process, with E_{1/2} values of 46.4 mV and 49.9 mV respectively, the potential range from 0.2 to 0.8 V with oxidation potential peaks at 0.429 V, 0.498 V and 0.458 V, 0.539 V correspondingly. This indicates the influence of the Se atom on the ferrocenyl motif. The E_{1/2} values are more positive than that of ferrocene itself, indicating that oxidation of these selenoethers is slightly more difficult than that of ferrocene. The E_{1/2} values of ligands **8** and **10** correlate with the ⁷⁷Se NMR spectroscopic data, the compound with the higher oxidation potential gave ⁷⁷Se NMR signal downfield [41].

On the other hand, in E_{1/2} data of ferrocenyl telluroether ligands **9** and **11** both the cyclic voltammograms show three well-defined waves, which are quasi-reversible in the potential range from 0.2 to 1.2 V. The first wave can be assigned to the substituted ferrocene redox process and

Table 3

Cyclic voltammetry (CV) results for ferrocenyl chalcogenide ligands **8–11**, and palladium ferrocenyl chalcogenide complexes **12–15** Redox potentials (mV vs Fc/Fc⁺). The E_{1/2} values are reported only for Fe oxidation.

Cp ₂ Fe	8	9	10	11	12	13	14	15
I _{pa} (mA)	-2.733e-2	-1.020e-2	-9.123e-3	-3.375e-3	-1.956e-3	-1.827e-3	-1.746e-3	-5.289e-3
I _{pc} (mA)	2.845e-2	1.538e-2	1.077e-3	8.069e-5	3.144e-4	2.875e-4	2.159e-4	1.420e-3
II _{pa} (mA)	–	unresolved	–	-3.804e-3	–	-1.151e-2	-2.679e-5	-2.049e-3
II _{pc} (mA)	–	7.37e-3	–	1.043e-4	–	2.773e-3	1.746e-3	1.613e-4
III _{pa} (mA)	–	–	–	-1.564e-4	–	unresolved	–	unresolved
III _{pc} (mA)	–	–	–	1.011e-6	–	unresolved	–	1.105e-3
E _{1/2} (mV)	–	–	–	–	–	27.9	–	26.1
E _{1/2} (mV)	45.2	46.4	68.4	49.9	68.8	74.6	74.15	78.1
E _{1/2} (mV)	–	80.5	–	83.4	–	–	–	73.1

$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$, $E^\circ = (E_{pa} + E_{pc})/2$ at T = 25 °C and v = 100 mV/s.

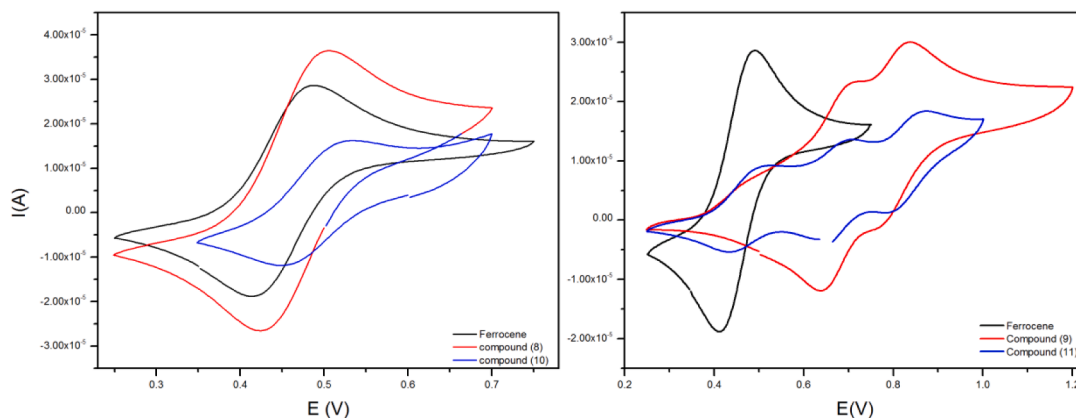


Fig. 6. Cathodic CV of **8** to **11** vs Ferrocene (1 mM in 0.1 M NBu₄PF₆-MeCN, glassy carbon electrode) at a scan rate of 0.1 V s⁻¹.

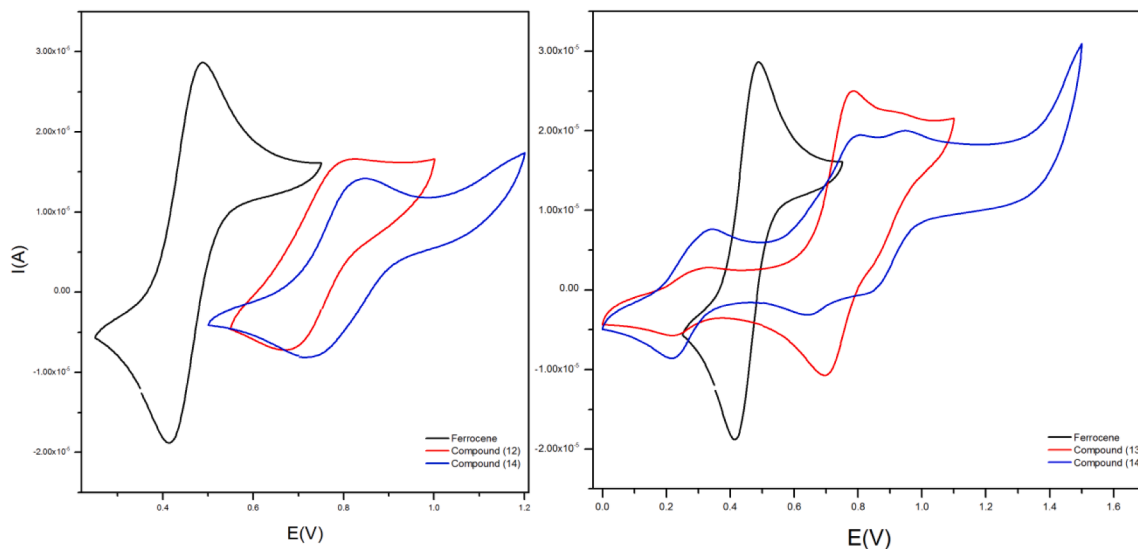


Fig. 7. Cathodic CV of **12** to **15** vs Ferrocene (1 mM in 0.1 M NBu₄PF₆-MeCN, glassy carbon electrode) at a scan rate of 0.1 V s⁻¹.

the other waves can be associated to the redox process of tellurium which can act as a redox center [42]. The cyclic voltammogram (CV) of palladium ferrocenyl selenoether complexes **12** and **14** show quasi-reversible redox processes, with E_{1/2} values of 74.6 mV and 78.1 mV, the values are more positive than that of ferrocene and ferrocenyl chalcogenethers. The lack of reversibility is influenced by the palladium center which slightly increases the extent of electronic interaction between the selenium in the oxidation of ferrocene. Similar to telluroethers **9**, and **11** their complexes **13** and **15** show three, not well-defined

waves. These three processes are nonreversible redox processes, which can be attributed to a) the change in the electronic character at the palladium and tellurium center and b) different redox processes at the tellurium center.

3. Conclusion

The bidentate 1,2 disubstituted ferrocenyl selenium/tellurium ligands and their palladium(II) complexes are chiral and ¹H NMR spectra

confirm the diastereotopic nature of methylene protons and Ligands with a pyran group in their structure exist as two pairs of diastereomers, which can be seen in the $^{77}\text{Se}/^{125}\text{Te}$ NMR spectra. In ^1H NMR of ligands containing the 3-hydroxy propyl group, the signal of O—H proton was not observed at room temperature but the appearance of a broad deshielded singlet at low temperature (0 to -50°C) NMR spectra indicates the involvement of —OH group in the intramolecular chalcogen bonding. On contrary, in the ^1H NMR spectra of palladium complexes of these two ligands, the —OH group proton appears at $\delta \sim 1.58$ ppm at room temperature which disappears partially at low temperature (-50°C), which can be attributed to the intramolecular interaction of —OH group with chalcogen atom.

The $E_{1/2}$ values of ferrocenyl selenium ligands correlate with the ^{77}Se NMR spectroscopic data, the compound with the higher oxidation potential gave a ^{77}Se NMR signal at downfield, in the case of Te compounds no correlation was observed because of the bigger size of the atom and less electronegativity. The cyclic voltammograms of telluroether and their complexes present three quasi reversible processes which can be attributed to a) the change in the electronic character at the palladium and tellurium center and b) different redox processes at the tellurium center.

In the UV–vis spectra In UV–vis spectroscopy of all the compounds, the characteristic absorption bands of ferrocenyl motif, $n \rightarrow \sigma^*$ transition, and ligand to metal charge transfer (LMCT) transition have been observed., the low wavelength band could not be resolved in ferrocenyl chalcogenether ligands except for ligand **8**. In the ferrocenyl tellurium ligands, a bathochromic shift was observed in comparison to ferrocene $^1A_{1g} \rightarrow E_{1g}$ transition, which may indicate that tellurium is a better π -donor than selenium. The palladium complexes show square planar geometry around the palladium center and the chalcogen atom presents pyramidal geometry. Complexes **12** and **13** present E...O intramolecular interactions furthermore all the complexes present E...Cl, E...E, and C—H...Cl intermolecular interactions in the packing of molecules.

4. Experimental section

4.1. Materials

The materials were acquired from Sigma-Aldrich and Strem Chemicals and employed without any further purification. All the reactions were carried out under nitrogen vacuum-line techniques. Solvents were purified and dried by standard procedures and were distilled before use.

4.2. Apparatus

Analytical thin-layer chromatography (TLC) was performed using silica gel plates (60GF₂₅₄). The developed chromatogram was analyzed by a UV lamp (254 nm). The active alumina column chromatography was performed with 70–230 mesh and melting points (mp) were determined using a Mel-Temp Melting Point apparatus. Infrared (IR) spectra were recorded on a Bruker Alpha-P FT-IR spectrophotometer with an attenuated total reflectance (ATR) technique. The ^1H (300 MHz), ^{13}C (75.432 MHz), ^{77}Se NMR (57.239 MHz), and ^{125}Te NMR (94.690 MHz) spectra were recorded on a Bruker Avance™ spectrometer at a frequency of 300 MHz, in CDCl_3 using TMS as an internal standard. Chemical shift values are reported in parts per million δ (ppm) and J values are in Hertz. UV–Vis Spectrophotometer Shimadzu UV-2700 was used for Ultraviolet–Visible analysis. Mass spectra analysis was recorded on a Jeol AccuTOF JMS-T100LC mass spectrometer. Autolab PGSTAT12 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System was used for electrochemical analysis.

4.3. Synthesis of $C_{19}H_{27}FeNOSe$ (**8**)

In a three-neck flask, a solution of Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]diselenide (0.430 g, 0.67 mmol) in ethanol (40 mL) was

treated with sodium borohydride (0,253 g, 6.69 mmol) under N_2 and the mixture was further stirred at reflux for 1 h. When the color changes, a solution of 2-(bromomethyl) tetrahydro-2H-pyran (0.251 g, 1.41 mmol) in ethanol (2 mL) was added with constant stirring and the mixture was further refluxed for 6 h under nitrogen. Water was added to quench the reaction and the product was extracted with dichloromethane (4×25 mL). The extract was dried over anhydrous sodium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure and the product was purified by column chromatography using active alumina (hexane/ethyl acetate, 4:1), Compound **8** was obtained as light-yellow oil. Yield: 0.60 g, 92 %; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.34–1.15 (1H, *m*, H-12), 1.56–1.38 (3H, *m*, H-13, H-12), 1.91–1.59 (2H, *m*, H-11), 2,17 (6H, *d*, H-8), 2.87–2.58 (2H, *m*, H-9), 3.18, 3.59 (2H, *dd*, $J_{AB} = 12.7$, 3.0H-7), 3.48–3.32 (2H, *m*, H-14), 4.02–3.92 (1H, *m*, H-10), 4.08 (5H, *s*, H-6), 4.25–4.10 (1H, *m*, H-5), 4.39–4.20 (2H, *m*, H-4, H-3); ^{13}C NMR ($\{^1\text{H}\}$, CDCl_3 , 75.4 MHz): δ 23.50 (C-12), 25.967(C-13), 31.82, 31.99 (C-9), 35.38, 35.64 (C-11), 45.24 (C-8), 58.22 (C-7), 68.64, 68.71 (C-10), 68.78, 68.80 (C-14), 69.97 (C-6), 70.83, 70.90 (C-5), 73.20, 73.67 (C-1), 75.37, 75.63 (C-4), 77.59, 77.68 (C-3), 87.98, 88.15 (C-2); ^{77}Se NMR, CDCl_3 , 57.2 MHz) = 126.14, 127.49 ppm. IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3092–2761 (ν_{CH}), 1453 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1085 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1020–911 (δ_{CH}), 814 (π_{CH}), 490 ($\nu_{\text{Se-C}}$); MS (DART): *m/z*, 422 [*M* + *H*] $^+$. Anal. Elem: [$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{FeNOSe}$] (%): cal: C: 54.30; H: 6.48; N: 3.33. Exp: C: 53.90; H: 6.33; N: 3.26.

4.4. Synthesis of $C_{19}H_{27}FeNOTe$ (**9**)

This product was obtained by following a similar procedure as described above for the compound **8**, using a solution of 0.330 g (0.445 mmol) of Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl] ditelluride in ethanol (40 mL), NaBH_4 0.168 g (4.45 mmol) and 2-(bromomethyl) tetrahydro-2H-pyran 0.167 g (0.119 mL, 0.9352 mmol). The compound was purified by column chromatography using active alumina (hexane/ethyl acetate, 4:1), **9** was obtained as light-yellow oil. Yield 0.189 g, 90 %; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.33–1.14 (1H, *m*, H-12), 1.52–1.35 (3H, *m*, H-12, H-13), 1.84–1.63 (2H, *m*, H-11), 2.15 (6H, *s*, H-8), 2.93–2.59 (2H, *m*, H-9), 3.17, 3.52 (2H, *dd*, $J_{AB} = 12.6$, 6.8; H-7), 3.47–3.32 (2H, *m*, H-14), 3.98–3.87 (1H, *m*, H-10), 4.04 (5H, *s*, H-6), 4.24–4.18 (1H, *m*, H-5), 4.36–4.24 (2H, *m*, H-4, H-3); ^{13}C NMR, CDCl_3 , 75.4 MHz) δ 16.23, 16.37 (C-19), 23.48 (C-12), 25.83 (C-13), 33.13, 33.17 (C-11), 45.09 (C-8), 49.61, 49.46 (C-1), 59.93 (C-7), 68.82 (C-14), 69.84 (C-6), 70.89 (C-14), 70.61, 70.77 (C-10), 78.31, 78.51 (C-4), 79.09, 79.19 (C-3), 90.09 (C-2); ^{125}Te NMR, CDCl_3 , 94.6 MHz) = 199.68, 197.89 ppm, IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3092–2762 (ν_{CH}), 1452 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1082 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1045–999 (δ_{CH}), 809 (π_{CH}), 488 ($\nu_{\text{Te-C}}$); MS (DART): *m/z*, 472 [*M* + *H*] $^+$. Anal. Elem.

4.5. Synthesis of $C_{16}H_{23}FeNOSe$ (**10**)

This product was obtained by following a similar procedure as described above for the compound **8**, using a solution of 0.250 g (0.389 mmol) Bis[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenyl]diselenide in ethanol (40 mL), NaBH_4 0.150 g (3.89 mmol) and 2-bromopropan-1-ol 0.114 g (0.074 mL, 0.817 mmol), the compound was purified by column chromatography over active alumina (hexane/ethylacetate, 7:3), **10** was obtained as light-yellow oil. Yield: 0.132 g, 89 %; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1.95–1.66 (2H, *m*, H-10), 2.21 (6H, *s*, H-8), 2.47 (1H, *ddd*, $J_{H-H} = 12, 19.6, 5.0$; H-9), 2.91, 3.88 (2H, *dd*, $J_{AB} = 12.3$, H-7), 3.06 (1H, *ddd*, $J_{H-H} = 12, 4, 6.3, 4.8$; H-9), 3.54–3.41 (1H, *m*, H-11), 3.66–3.54 (1H, *m*, H-12), 3.82–3.68 (1H, *m*, H-11), 4.09 (5H, *s*, H-6), 4.22–4.15 (1H, *m*, H-5), 4.29–4.22 (1H, *m*, H-4), 4.37–4.32 (1H, *m*, H-3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.4 MHz) δ 26.63 (C-9), 32.46 (C-10), 45.24 (C-8), 58.77 (C-7), 59.57 (C-11), 68.99 (C-5), 69.96 (C-6), 71.84 (C-4), 73.42 (C-1), 76.73 (C-3), 87.03 (C-2), ^{77}Se NMR, CDCl_3 , 57 MHz) = 124.70; IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3400 (ν_{OH}), 3088–2764 (ν_{CH}), 1455 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1116, 974 (δ_{CH}); 817 (π_{CH}), 490 ($\nu_{\text{Se-C}}$); MS (DART): *m/z*, 382.03 [*M* + *H*] $^+$. Anal. Elem: [$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FeNOSe}$] (%): cal: C: 50.55; H: 6.10; N: 3.68. Exp:

C: 50.32; H: 6.00; N: 3.83.

4.6. Synthesis of $C_{16}H_{23}FeNOTe$ (11)

This product was prepared by following a similar procedure to that described above for 8, starting from a solution of 0.608 g (0.822 mmol) of Bis[2-(*N,N*-dimethylamino methyl)ferrocenyl]telluride in ethanol (40 mL), $NaBH_4$ 0.310 g (8.22 mmol) and 2-bromopropan-1-ol 0.240 g (0.156 mL, 1.73 mmol), the compound was purified by chromatographic column on active alumina (hexane/ethylacetate, 7:3), **L4** was obtained as light-yellow oil. Yield: 0.315 g, 89 %; 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.89–1.77 (2H, *m*, H-10), 2.23 (6H, *s*, H-8), 2.45–2.33 (1H, *m*, H-9), 2.93, 3.83 ppm (2H, $J_{AB} = 12.4$, H-7), 3.33–3.14 (1H, *m*, H-9), 3.53–3.40 (1H, *m*, H-11), 3.75–3.65 (1H, *m*, H-11), 4.08 (5H, *s*, H-6), 4.27–4.21 (1H, *m*, H-5), 4.30–4.27 (1H, *m*, H-4), 4.44–4.37 (1H, *m*, H-3), 4.89–4.76 (1H, *m*, H-12), ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 6.51 (C-9), 33.38 (C-10), 45.33 (C-8), 48.92 (C-1), 60.70 (C-7), 61.10 (C-11), 69.92 (C-6), 71.33 (C-5), 71.84 (C-4), 80.96 (C-3), 89.81 (C-2), ^{125}Te , $CDCl_3$, **94.6 MHz**) = 190.42, IR (ν cm^{-1}): 3400 (ν_{OH}), 3090–2763 (ν_{CH}), 1453 ($\nu_{C=O}$), 1116, 974 (δ_{CH}); 817 (π_{CH}), 485 (ν_{Te-C}); **MS (DART):** *m/z*, 430. [M + H]⁺. **Anal. Elem:** [$C_{16}H_{23}FeNOTe$] (%): **cal:** C, 44.82; H, 5.40; N, 3.27. **Exp:** C, 44.60; H, 5.29; N, 3.29.

4.7. Synthesis of $C_{19}H_{27}FeNOSePdCl_2$ (12)

To a solution of 0.246 g (0.587 mmol) **8** in 20 mL of dry CH_3CN was added to a solution of $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$ 0.1523 g (0.587 mmol) in acetonitrile and the mixture was stirred at room temperature for 4 h. The solution was filtered through a Celite and concentrated under reduced pressure and a dark red solid was obtained. Yield: 0.275 g, 83 %, M.p: 156.2 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.35–1.19 (1H, *m*, H-12), 2.01–1.67 (5H, *m*, H-11, H-12, H-13), 2.28 (3H, *d*, $J_{H-H} = 3.5$, H-8), 2.77 (1H, *dd*, $J_{AB} = 13.5$, 2.36, H-7), 2.95 (1H, *m*, H-9), 3.09 (3H, *s*, H-8), 3.44–3.23 (1H, *m*, H-10), 3.68–3.49 (1H, *m*, H-9) 4.03–3.87 (1H, *m*, H-14, H-7), 4.21 (5H, *s*, H-6), 4.40–4.25 (2H, *m*, H-5, H-4), 4.82 (1H, *dt*, $J_{H-H} = 25.6$, 6.21, H-3), ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 23.17, 23.31 (C-13), 25.83, 25.86 (C-12), 31.73, 31.84 (C-11), 46.96, 48.39 (C-9), 48.26 (C-8), 55.10 (C-8), 65.74, 65.78 (C-7), 68.39, 68.57 (C-5), 68.74, 68.94 (C-14), 70.08, 70.66 (C-3), 70.29, 70.47 (C-9), 72.71.0, 75.14 (C-4), 71.24 (C-6), 73.24, 74.06 (C-1), 81.54, 81.51 (C-2); ^{77}Se NMR ($CDCl_3$, 57.2 MHz) = 281.49, 264.71, IR (ν cm^{-1}): 3087–2840 (ν_{CH}), 1453 ($\nu_{C=C}$), 1077 (ν_{C-O}), 1091–972 (δ_{CH}), 809 (π_{CH}), 486 (ν_{Te-C}); **MS (MALDI-TOF):** *m/z*, 564.441 [$C_{19}H_{23}FeNOPdSeCl$], 527.407 [$C_{19}H_{23}FeNOPdSe$]; **Anal. Elem:** [$C_{19}H_{27}FeNOPdSeCl_2$] (%): **cal:** C, 38.19; H, 4.55; N, 2.34. **Exp:** C, 38.06; H, 4.59; N, 2.14.

4.8. Synthesis of $C_{19}H_{27}FeNOTePdCl_2$ (13)

This compound was prepared by following a similar procedure to that described above for **13**, starting from a solution of 0.1339 g (0.335 mmol) **9** in dry acetonitrile and 0.0868 g (0.3346 mmol) $Pd(CH_3CN)_2Cl_2$, Yield: 0.188 g, 87 %, M.p: 143.8 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.35–1.12 (1H, *m*, H-12), 1.69–1.56 (3H, *m*, H-12, H-13), 1.95–1.69 (2H, *m*, H-11), 2.28 (3H, *s*, H-8), 2.93–2.59 (2H, *m*, H-14), 2.78 (1H, *dd*, $J_{AB} = 13.5$, 2, H-7), 3.06 (1H, *m*, H-9), 3.20 (3H, *d*, $J_{H-H} = 6.9$, H-8), 3.59–3.46 (1H, *m*, H-10), 3.75–3.59 (2H, *m*, H-14), 3.96–3.86 (1H, *m*, H-9), 4.13–3.96 (1H, *m*, H-7), 4.19 (5H, *s*, H-6), 4.42–4.35 (2H, *m*, H-5, H-4), 4.69 (1H, *d*, $J_{H-H} = 15.4$, H-3); ^{13}C NMR, $CDCl_3$, **75.4 MHz**): δ 16.04, 23.31 (C-11), 25.84 (C-13), 33.11, 33.22 (C-12), 36.76 (C-9), 37.65 (C-10), 45.55 (C-8), 55.25 (C-8), 68.71 (C-7), 70.34, 70.45 (C-5), 70.99 (C-6), 72.56, 72.62 (C-3), 72.76, 73.06 (C-4), 73.82 (C-14), 85.42 (C-2), 125.12 (C-1); ^{125}Te NMR ($CDCl_3$, **94.6 MHz**) = 517.95, 489.93, IR (ν cm^{-1}): 3076–2852 (ν_{CH}), 1450 ($\nu_{C=O}$), 1080 (ν_{C-O}), 1043–998 (δ_{CH}), 807 (π_{CH}), 484 (ν_{Te-C}); **MS (DART):** *m/z*, 647 [M + H]⁺. **Anal. Elem:** [$C_{19}H_{27}FeNOPdTeCl_2$] (%): **cal:** C, 35.32; H, 4.21; N, 2.17 **Exp:** C, 35.07; H, 4.08; N, 1.98.

4.9. Synthesis of $C_{16}H_{23}FeNOSePdCl_2$ (14)

To a solution of 0.110 g (0.296 mmol) **10** in 20 mL of deoxygenated water was added with canula a solution of 0.968 g (0.296 mmol) K_2PdCl_4 in 5 mL of water and stirred at room temperature for 6 h. the compound was extracted with dichloromethane (4 × 25 mL). The extract was dried over anhydrous sodium sulfate and filtered through a Celite and concentrated under reduced pressure dark red solid. Yield 0.134 g, 76 %, M.p: 122.4 °C, 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 2.16–2.03 (1H, *m*, H-9), 2.28 (3H, *s*, H-8), 2.73–2.66 (1H, *m*, H-9), 2.78, 4.10 (2H, $J_{AB} = 13.6$, H-7), 3.10 (3H, *s*, H-8), 3.46–3.23 (2H, *m*, H-10), 3.87–3.76 (1H, *m*, H-11), 4.00–3.88 (1H, *m*, H-11), 4.24 (5H, *s*, H-6), 4.44–4.33 (2H, *m*, H-3, H-5), 4.69–4.45 (1H, *m*, H-4); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 32.98 (C-9), 35.09 (C-10), 48.35 (C-8), 55.16 (C-8), 61.43 (C-11), 65.68 (C-7), 68.43 (C-4), 68.84 (C-5), 70.39 (C-1), 71.45 (C-6), 71.47 (C-3), 81.92 (C-2), ^{77}Se NMR ($CDCl_3$, 57.2 MHz) = 301.75 ppm, IR (ν cm^{-1}): 3412 (ν_{OH}), 3085–2768 (ν_{CH}), 1451 ($\nu_{C=O}$), 1103–928 (δ_{CH}); 826 (π_{CH}), 489 (ν_{Se-C}); **MS (DART):** *m/z*, 382 (M + H)⁺, 580 (M + H)⁺. **Anal. Elem:** [$C_{16}H_{23}FeNOPdSeCl_2$] (%): **cal:** C, 35.47; H, 4.16; N, 2.51. **Exp:** C, 35.59; H, 4.30; N, 2.44.

4.10. Synthesis of $C_{29}H_{39}Fe_2N_2OSePdCl$ (14a)

This compound was isolated by washed with diethyl ether of complex 14, ^{77}Se NMR ($CDCl_3$, 94.6 MHz) 390.74, IR (ν cm^{-1}): 3411 (ν_{OH}), 3091–2856 (ν_{CH}), 1456 ($\nu_{C=C}$), 1137, 911 (δ_{CH}), 819 (π_{CH}), 420 (ν_{Se-C}); **MS (DART):** *m/z*, 758 (M + H)⁺.

4.11. Synthesis of $C_{16}H_{23}FeNOTePdCl_2$ (15)

This compound was prepared by following a similar procedure to that described above for 15, starting from a solution of 0.212 g (0.505 mmol) **11** in acetone/water and 0.1648 g (0.505 mmol) K_2PdCl_4 dissolved 3 mL of water, Yield: 0.212 g, 69 %, M.p: 135.8 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1.88–1.70 (2H, *m*, H-10), 2.18–2.04 (1H, *m*, H-9), 2.31 (3H, *s*, H-8), 2.74–2.46 (1H, *m*, H-9), 2.78 (1H, $J_{AB} = 13.51$, H-7), 4.05 ppm (2H, $J_{AB} = 13.51$, H-7), 3.10 (3H, *s*, H-8) 3.88–3.66 (2H, *m*, H-11), 4.24 (5H, *s*, H-6), 4.56–4.40 (3H, *m*, H-3, H-4, H-5). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 20.07 (C-9), 33.08 (C-10), 47.49 (C-8), 52.14 (C-1), 53.77 (C-8), 61.90 (C-7), 66.49 (C-11), 69.19 (C-5), 70.10 (C-3), 70.79 (C-6), 72.58 (C-4), 86.06 (C-2). ^{125}Te NMR ($CDCl_3$, 94.6 MHz) 411.37, IR (ν cm^{-1}): 3438 (ν_{OH}), 3082–2852 (ν_{CH}), 1446 ($\nu_{C=C}$), 1104, 925 (δ_{CH}); **MS (MALDI-TOF):** *m/z*, 570.430 [$C_{16}H_{23}FeNOPdTeCl_2$], 430.277 [$C_{16}H_{23}FeNOPdTe$], **Anal. Elem:** [$C_{19}H_{23}FeNOPdTeCl_2$] (%): **cal:** C, 31.70; H, 3.82; N, 2.31. **Exp:** C, 31.24; H, 3.69; N, 2.11.

4.12. Synthesis of $C_{29}H_{39}Fe_2N_2OTePdCl$ (15a)

This compound was isolated by washed with diethyl ether of complex 15, M.p: 157.3 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 2.03–1.72 (2H, *m*, H-9), 2.22 (6H, *m*, H-9), 2.88 (3H, *s*, H-20), 2.92 (1H, *d*, $J_{AB} = 12.60$, H-7), 3.12 (3H, *s*, H-20), 3.32 (1H, *d*, $J_{AB} = 14.11$, H-19), 3.51–3.41 (2H, *m*, H-10), 3.72 (1H, *d*, $J_{AB} = 12.8$, H-7), 3.85–3.73 (1H, *m*, H-11), 3.90 (1H, *d*, $J_{AB} = 14.11$, H-19), 4.17 (5H, *s*, H-18), 4.19 (5H, *s*, H-6), 4.33–4.26 (1H, *m*, H-4), 4.42–4.34 (2H, *m*, H-3, H-5), 4.45.4.38 (1H, *m*, H-15), 5.63–5.55 (1H, *m*, H-16). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.4 MHz) δ 17.02 (C-9), 40.39 (C-10), 45.00 (C-8), 51.84 (C-8), 52.20 (C-20), 62.63 (C-7), 63.01 (C-11), 66.94 (C-16), 69.56 (C-6), 70.47 (C-18), 71.61 (C-3), 71.74 (C-17), 74.03 (C-15), 79.56 (C-14), 83.55 (C-15), 190.55 (C-13). ^{125}Te NMR ($CDCl_3$, 94.6 MHz) 574.18, IR (ν cm^{-1}): 3415 (ν_{OH}), 3074–2908 (ν_{CH}), 1453 ($\nu_{C=C}$), 1104, 953 (δ_{CH}), 832 (π_{CH}), 488 (ν_{Te-C}); **MS (DART):** *m/z*, 815 (M + H)⁺.

4.13. X-ray diffraction structural analysis

The X-ray diffraction data collection and refinement parameters for

compounds were recorded by Bruker Smart APEX spectrometer using graphite monochromated MoK α radiation (0.71073 Å). Data reduction was carried out with the APEX2 software.[43] The structures were solved by SHELXS and refined using SHELX-2015.[44] Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and H atoms were positioned geometrically and refined with isotropic displacement parameters according to the riding model, Hydrogen atoms were included in idealized positions with isotropic thermal parameters set at 1.2 times that of the carbon atom to which they are attached. The least-squares refinement cycles on F² were performed until the model converged. The absolute configuration was determined by refining the Flack's parameter [45], the pyrane group was placed over two positions due to dynamic disorderness rising from thermal vibrations. The two positions of the group were treated by using PART command to obtain site occupancy ratio 0.60(3):0.40(3). The OH group of compound 15 was treated as a synchrotron. The drawing of the molecules was realized with the help of Mercury. The crystallographic data are presented in SI. The CIF file containing complete information on the studied structure was deposited with CCDC, deposition number 2129370, 2129318, 2127353, 2127352, 2172830, and is freely available upon request from the following web site: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

CRedit authorship contribution statement

Claudia P. Villamizar C: Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Data curation, Writing – original draft, Investigation. **Pankaj Sharma:** Supervision, Funding acquisition, Project administration, Writing – review & editing, Resources, Conceptualization. **Bertin Anzaldo:** Validation, Data curation, Writing – review & editing. **Rodary Gonzalez:** Data curation, Software, Methodology. **Rene Gutierrez:** Writing – review & editing, Resources, Visualization. **Arun Kumar:** Writing – review & editing, Resources, Visualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank Dr. Toscano and Simon Hernandez for collecting crystal data and are grateful to DGAPA (IN209020), PASPA-DGAPA UNAM and CONACyT (Fellowship 846944) for the financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116081>.

References

- L.X. Dai, X.L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, 2010.
- L. Cunningham, A. Benson, P.J. Guiry, Recent developments in the synthesis and applications of chiral ferrocene ligands and organocatalysts in asymmetric catalysis, *Org. Biomol. Chem.* 18 (46) (2020) 9329–9370.
- W.C. du Plessis, T.G. Vosloo, J.C. Swarts, β -Diketones containing a ferrocenyl group: synthesis, structural aspects, p, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1998) 2507–2514.
- C.P. Villamizar C, B. Anzaldo, P. Sharma, R. Gutiérrez Pérez, F. del Río-Portilla, A. R. Toscano, Chiral Ferrocenyl-Bismuthines containing N/O donor pendant arm: Syntheses and molecular structures, *Inorg. Chim. Acta.* 502 (2020) 119353.
- T. Chiba, Y. Nishibayashi, J.D. Singh, K. Ohe, S. Uemura, The first example of chirality transfer in allylic tellurides-possible [2,3]-sigmatropic rearrangement, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 1519–1522.
- Y. Nishibayashi, K. Segawa, J.D. Singh, S.-I. Fukuzawa, K. Ohe, S. Uemura, Novel chiral ligands, diferrocenyl dichalcogenides and their derivatives, for rhodium- and iridium-catalyzed asymmetric hydrosilylation, *Organometallics.* 15 (1) (1996) 370–379.
- M.R. Burgess, S. Jing, C.P. Morley, Electrochemical and NMR spectroscopic studies of selenium- and tellurium-substituted ferrocenes II: Diferrocenyl chalcogenides, Fc₂E, diferrocenyl dichalcogenides, Fc₂E₂, and bis(ferrocenylchalcogeno)-alkanes, FeE(CH₂)_nE'Fc (E, E' = Se: n = 1,2,3), *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3484–3489.
- P.C. Ho, J.Z. Wang, F. Meloni, I. Vargas-Baca, Chalcogen bonding in materials chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 422 (2020), 213464, <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213464>.
- T. Chakraborty, K. Srivastava, H.B. Singh, R.J. Butcher, Selenoether ligand assisted Heck catalysis, *J. Organomet. Chem.* 696 (13) (2011) 2559–2564.
- G.K. Rao, A. Kumar, B. Kumar, D. Kumar, A.K. Singh, Palladium(II)-selenated Schiff base complex catalyzed Suzuki-Miyaura coupling: Dependence of efficiency on the alkyl chain length of ligand, *Dalton Trans.* 41 (2012) 1931–1937.
- P. Braunstein, F. Naud, Hemilability of hybrid ligands and the coordination chemistry of oxazoline-based systems, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (4) (2001) 680–699.
- D. Zim, A.S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont, A.L. Monteiro, Sulfur-containing palladacycles: efficient phosphine-free catalyst precursors for the Suzuki cross-coupling reaction at room temperature, *Org. Lett.* 2 (2000) 2881–2884.
- J.S. Ritch, B.J. Charette, An experimental and computational comparison of phosphorus- and selenium-based ligands for catalysis, *Can. J. Chem.* 94 (4) (2016) 386–391.
- L.L. Hegedus, R.W. McCabe, *Catalyst Poisoning*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- S.S. Oliveira, R.L.O.R. Cunha, M.S. Silva, ⁷⁷Se and ¹²⁵Te NMR spectroscopy for enantiopurity determination of chalcogen amines, *Tetrahedron Lett.* 57 (41) (2016) 4556–4559.
- W. Gombler, NMR spectroscopic studies on chalcogen compounds. 4. Carbon-13 isotope effect on selenium-77 and tellurium-125 nuclear shielding and its correlation with carbon-selenium bond distances. Tellurium-123 isotope effect on tellurium-125 nuclear shielding, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (24) (1982) 6616–6620.
- A. Dervisi, D. Koursarou, L.L. Ooi, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, Synthesis and characterization of benzyl phosphino-thioether and -thiolato Pd(II) complexes and their applications in Suzuki coupling reactions, *Dalton Trans.* 48 (2006) 5717–5724.
- D.K. Paluru, S. Dey, A. Wadawale, V.K. Jain, Dimethylaminoalkylchalcogenolate complexes of palladium(II): Synthesis, structures, and their catalytic activity in Suzuki C-C cross-coupling reactions, *J. Organomet. Chem.* 728 (2013) 52–56.
- D. Yuan, H.V. Huynh, Dinuclear and tetranuclear palladium(II) complexes of a thiolato-functionalized, benzannulated N-heterocyclic carbene ligand and their activities toward Suzuki-Miyamura coupling, *Organometallics.* 29 (2010) 6020–6027.
- A. Gupta, R. Deka, K. Srivastava, H.B. Singh, R.J. Butcher, Synthesis of Pd(II) complexes of unsymmetrical, hybrid selenoether and telluroether ligands: Isolation of telluro-palladacycles by fine-tuning of intramolecular chalcogen bonding in hybrid telluroether ligands, *Polyhedron.* 172 (2019) 95–103.
- R. Batheja, S.K. Dhingra, A.K. Singh, Ternary complexes of palladium(II) containing (Te, S) and (Te, N) hybrid organotellurium ligands: synthesis, spectra, and cis-trans isomeric conversion, *J. Organomet. Chem.* 496 (1995) 99–102.
- I.P. Beletskaya, V.P. Ananikov, Transition-metal-catalyzed C-S, C-Se, and C-Te bond formation via cross-coupling and atom-economic addition reactions, *Chem. Rev.* 111 (3) (2011) 1596–1636.
- V.V. Singh, G.K. Rao, A. Kumar, A.K. Singh, Palladium(II)-selenoether complexes as new single-source precursors: First synthesis of Pd₄Se and Pd₇Se₄ nanoparticles, *Dalton Trans.* 41 (2012) 1142–1145.
- L.C. Dresch, B.B. De Araújo, O.D.L. Casagrande, R. Stieler, A novel class of nickel (II) complexes containing selenium-based bidentate ligands applied in ethylene oligomerization, *RSC Adv.* 6 (2016) 104338–104344.
- K. Selvakumar, H.B. Singh, Adaptive responses of sterically confined intramolecular chalcogen bonds, *Chem. Sci.* 9 (35) (2018) 7027–7042.
- S. Kumar, F. Saleem, A.K. Singh, “Click” generated 1,2,3-triazole based organosulfur/selenium ligands and their Pd(II) and Ru(II) complexes: their synthesis, structure and catalytic applications, *Dalton Trans.* 45 (2016) 11445–11458.
- A.J. Mukherjee, S.S. Zade, H.B. Singh, R.B. Sunoj, Organoselenium chemistry: Role of intramolecular interactions, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4357–4416.
- E. Fragoso, R. Azpiroz, P. Sharma, G. Espinosa-Pérez, F. Lara-Ochoa, A. Toscano, R. Gutierrez, O. Portillo, New organoselenium compounds with intramolecular Se...O/Se...H interactions: NMR and theoretical studies, *J. Mol. Struct.* 1155 (2018) 711–719.
- R. Gonzalez, R. Azpiroz, P. Sharma, C.P. Villamizar C, B. Anzaldo, F.J. Pérez-Flores, R.A. Toscano, Ferrocenylated chalcogen (Se and Te)-containing N-heterocyclic carbenes: Selenones, silver and palladium complexes, *Inorg. Chim. Acta.* 506 (2020) 119531.
- D. Pérez, P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, J.L. Arias, F. del Río-Portilla, J. Vazquez, R. Gutierrez, A. Toscano, Tris-(1,2-N, N-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine and its heterotrimetallic complex, *J. Organomet. Chem.* 693 (21–22) (2008) 3357–3362.
- P. Singh, D. Das, O. Prakash, A.K. Singh, Synthesis and structural chemistry of N-{2-(arythio/seleno)ethyl} morpholine/piperidine-palladium(II) complexes as potent catalysts for the Heck reaction, *Inorg. Chim. Acta.* 394 (2013) 77–84.
- D. Cremer, J.A. Pople, A general definition of ring puckering coordinates, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (6) (1975) 1354–1358.
- A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem. C.* 68 (3) (1964) 441–451.

- [34] K.M. PrabhuKumar, H.R. Rajegowda, P. Raghavendra Kumar, R.J. Butcher, Synthesis, crystal structures and antioxidant studies of Pd(II) and Ru(II) complexes of 2-(4-methoxyphenyltelluro) ethanol, *J. Organomet. Chem.* 902 (2019), 120967.
- [35] R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, L.H. Shen, C.H. Brubaker, New Ferrocenyl Thio- and Selenoether Ligands. Preparation, characterization, and their Palladium (II) complexes as catalysts for selective hydrogenation and Grignard cross-coupling, *Organometallics* 5 (3) (1986) 482–490.
- [36] T. Chiba, Y. Nishibayashi, J.D. Singh, K. Ohe, S. Uemura, The first example of chirality transfer in allylic telluroxides-possible [2, 3]-sigmatropic rearrangement, *Tetrahedron Lett.* 36 (9) (1995) 1519–1522.
- [37] G. Mugesh, A. Panda, H.B. Singh, N.S. Punekar, R.J. Butcher, Glutathione peroxidase-like antioxidant activity of diaryl diselenides: A mechanistic study, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 839–850.
- [38] N. Yoshiaki, S.K. Srivastava, H. Takada, H. Fukuzawa, S. Uernura, Highly selective asymmetric intramolecular selenocyclisation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 4 (1995) 2321–2322.
- [39] Y.S. David, N. Hendrickson, B. Gray, Electronic structure of metallocenes, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3603.
- [40] N.I. Al-Salim, W.R. McWhinnie, Complexes of palladium, platinum and rhodium with potentially tetradentate ligands containing nitrogen and tellurium donor atoms (N₂Te₂), *Polyhedron.* 8 (23) (1989) 2769–2776.
- [41] G. Mugesh, A. Panda, H.B. Singh, Aspects of organochalcogen (S, Se, Te) compounds stabilized by intramolecular coordination, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. 112 (3) (2000) 239–248.
- [42] Y. Torubaev, P. Mathur, M. Tauqeer, M.M. Shaikh, G.K. Lahiri, A. Pasynskii, A. Pavlova, V. Grinberg, Mixed-valent ferrocenyltellurenyl halides. Synthesis, electrochemistry and unusual molecular structure, *J. Organomet. Chem.* 749 (2014) 115–119.
- [43] Bruker AXS inc, APEX2 software package, (2005).
- [44] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. C.* 71 (2015) 3–8.
- [45] H.D. Flack, On Enantiomorph-Polarity Estimation, 1983, *Acta Cryst.* 39 (6) (1983) 876–881.