



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nuevos
compuestos fosfinito tipo pinza derivados de 1,3-naftoresorcinol y
metales del grupo 10**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Fabiola Edith Estudiante Negrete.

TUTOR: Dr. David Morales Morales
Instituto de Química

México, D. F. febrero 2015

JURADO

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
Presidente

Dra. Martha Elena Sosa Torres
Vocal

Dra. Larissa Alexandrova
Vocal

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez
Vocal

Dr. José Iván Castillo Pérez
Secretario

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por brindarme la oportunidad de recibir la mejor educación académica de este país.

Al Dr. David Morales Morales asesor y amigo de largos años, mi gratitud por sus consejos y apoyo invaluable en la culminación de este trabajo.

Al Comité Tutelar, formado por el Dr. Francisco Delgado Reyes y la Dra. Martha Elena Sosa Torres, quienes con sus sugerencias contribuyeron en el enriquecimiento de este trabajo de investigación.

Al honorable jurado por la evaluación del manuscrito, las observaciones y sugerencias que ayudaron a mejorar el escrito final.

Al personal técnico-académico del Instituto de Química de la UNAM, al M. en C. Simón Hernández Ortega, al Dr. Rubén Alfredo Toscano, a la Q. María de la Paz Orta Pérez, a la M en C. Alejandra Núñez Pineda, al Dr. Francisco Javier Pérez Flores y en particular al I.Q. Luis Velasco Ibarra.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (173858), a la Universidad Nacional Autónoma de México Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento a través del proyecto **IN201711-3** e **IN213214-3** y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del proyecto **CB2010/154732**.

A Alcives Avila su apoyo en los espectros de resonancia y su insistencia e impulso en la conclusión de este trabajo.

A mis compañeros y amigos del grupo de investigación: Carmela Crisóstomo, Marco García, Alfonso Cruz, Bianca Valderrama, Ana Lincoln, Patricia Conelly, Cintya Valerio, Everardo Jaime, Esteban Padilla, Jorge Guerra, Reyna Reyes, Jorge Arévalo, Sharemy Gómez, Sandra Ramírez y Roberto Pioquinto.

A Noel Espinosa, José Galván, Hugo Rico, Alberto Oviedo y Olivia.

A Ana Jiménez amiga y hermana.

A mi mamá y mis hermanos América, Ramón y Alfonso su gran cariño, apoyo y ejemplo de vida.

A Francisco Pichal, gran persona; el apoyo, estímulo y cariño incondicional.

Este trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de investigación No.3 del Departamento de Química Inorgánica (Instituto de Química-UNAM), con la asesoría del Dr. David Morales Morales. Los resultados obtenidos fueron presentados en los siguientes congresos y foros científicos de la especialidad:

“Complejos tipo pinza PCP derivados de Pd^{2+} y 1,3-naftoresorcinol. Aplicación en reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura”.

3ª Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica. Pachuca, Hidalgo 12 y 13 de Marzo de 2007.

“Síntesis y caracterización del complejo tipo pinza nafto-PCP [$\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPr}^i_2)_2\}$]. Evaluación catalítica en reacciones de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura y Buchwald-Hartwig”.

IV Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. León, Guanajuato. México. 24 y 25 de Mayo de 2007.

“Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en reacciones de tiolación del complejo nafto-POCOP [$\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2\}$ ”.

Tercer Encuentro de Química Inorgánica. Guanajuato, México. 15, 16 y 17 de Agosto de 2007.

“Evaluación catalítica del complejo nafto-POCOP [$\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2\}$] en reacciones de tiolación y Buchwald-Hartwig”.

Congreso Materia. Morelia, México. 7-12 de Octubre de 2007.

“Phosphinite Nickel PCP pincer complex [$\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2\}$] as efficient catalysts in cross reactions C-N and C-S”.

International Conference on Organometallic Chemistry. ICOMC. Rennes,

Parte de estos resultados están publicados en una revista del área de investigación con arbitraje internacional. Referencia bibliográfica: Fabiola Estudiante-Negrete, Simón Hernández-Ortega, D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta.* 387 (2012) 58-63.

	<i>Pág.</i>
Índice	<i>i</i>
Símbolos y abreviaturas empleadas	<i>iv</i>
Índice de compuestos sintetizados	<i>vi</i>
Resumen	<i>xiii</i>
Capítulo 1	
Introducción	2
Capítulo 2	
Antecedentes	9
Capítulo 3	
Hipótesis y Objetivos	42
Capítulo 4	
Obtención de compuestos tipo pinza [MCl{C ₁₀ H ₅ -2,10-(OPR ₂) ₂ }]	44
4.0 Resultados y discusión	44
4.1 Síntesis y caracterización de los compuestos (I , II y III)	45
4.2 Resonancia magnética nuclear (¹ H, ³¹ P{ ¹ H}) del compuesto (I)	46
4.2 Resonancia magnética nuclear (¹ H, ³¹ P{ ¹ H}) del compuesto (II)	46
4.2 Resonancia magnética nuclear (¹ H, ³¹ P) del compuesto (III)	46
4.3 Síntesis de los compuestos tipo pinza con metales del grupo 10	50
4.4 Complejos de Níquel	51
4.4.1 Resonancia magnética nuclear de ¹ H, ¹³ C{ ¹ H} y ³¹ P{ ¹ H} de (IV)	52
4.4.3 Difracción de rayos-X del compuesto (IV)	55

4.5 Síntesis y caracterización del compuesto (V)	57
4.5.1 Espectrometría de masas del compuesto (V)	58
4.5.2 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (V)	59
4.5.3 Difracción de rayos-X del compuesto (V)	61
4.6 Caracterización del compuesto (VI)	64
4.6.1 Resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (VI)	65
4.6.2 Difracción de rayos-X del compuesto (VI)	68
4.7 Complejos de paladio	71
4.7.1 Resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (VII)	72
4.7.3 Difracción de rayos-X del compuesto (VII)	74
4.8 Síntesis y caracterización del compuesto (VIII)	76
4.8.1 Resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (VIII)	77
4.8.2 Difracción de rayos-X del compuesto (VIII)	79
4.9 Síntesis y caracterización del compuesto (IX)	82
4.9.1 Resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (IX)	83
4.9.2 Difracción de rayos-X del compuesto (IX)	87
4.10 Complejos de platino	90
4.10.1 Síntesis y caracterización del compuesto (X)	90
4.10.2 Síntesis y caracterización del compuesto (XI)	90
4.10.3 Síntesis y caracterización del compuesto (XII)	90
4.10.3.1 Resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (XII)	91
4.10.3.2 Difracción de rayos-X del compuesto (XII)	92

Capítulo 5

Evaluación catalítica	95
5.0 Evaluación de las propiedades catalíticas de los complejos	96
5.1 Evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento C-S	97
5.2 Evaluación catalítica en reacciones C-C Suzuki-Miyaura por Ni	102
5.3 Evaluación catalítica en reacciones C-C Suzuki-Miyaura por Pd	106

5.4 Evaluación catalítica en reacciones C-C Mizoroki-Heck por Pd	112
5.5 Evaluación catalítica en reacciones C-N Buchwald-Hartwig por Pd y Ni	116
Capítulo 6	
Conclusiones	122
Capítulo 7	
Procedimiento experimental	125
Capítulo 8	
Anexo	138

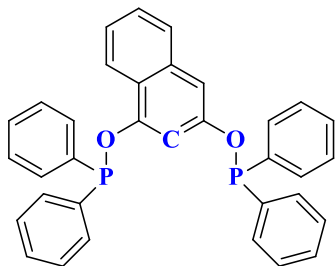
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

C-C	Enlace carbono-carbono
R-X	Rayos-X
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CH₂Cl₂	Diclorometano
DMSO-<i>d</i>₆	Dimetilsulfoxido deuterado
ppm	Partes por millón
Å	Amstrongs
g	Gramo
h	Horas
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
mg	Miligramo
IE	Impacto electrónico
PM	Peso molecular
°C	Grados Celcius
RMN	Resonancia magnética nuclear
DEPT	Siglas en inglés <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
HETCOR	Siglas en inglés <i>Heteronuclear Chemical Shift Correlation</i>
HSQC	Siglas en inglés <i>Heteronuclear Simple Quantum Correlation</i>
EM	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga
[M⁺]	Ión molecular
mL	Mililitro
MHz	Megahertz
Bu^t	<i>ter</i> -butilo
Prⁱ	<i>iso</i> -propilo
Me	Metilo
Ph	Fenilo
Cy	Ciclohexilo

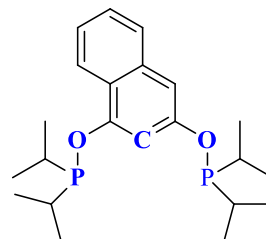
Pen^c	Ciclopentilo
CTP-DED'	Complejo tipo pinza
δ	Desplazamiento químico
FAB⁺	Siglas en inglés " <i>Fast Atomic Bombardment</i> " (Bombardeo de átomos rápidos)
I.R	Espectroscopía de Infrarrojo
cm⁻¹	Centímetros recíprocos
mmol	Milimol
P.f.	Punto de fusión
σ	Parámetro de Hammett
ORTEP	Del acrónimo en inglés " <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i> " (Programa de Elipsoides térmicas de Oak Ridge)
CG-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
2D	Dos dimensiones
J	Constante de acoplamiento
TON	Siglas en inglés <i>Turn Over Number</i>
TOF	Siglas en inglés <i>Turn Over Frequency</i>
DMAP	4-dimetilaminopiridina
COD	1,5-ciclooctadieno
NEt₃	Trietilamina
dba	Dibenzalacetona
ATR	Reflectancia total atenuada

Índice de compuestos sintetizados:

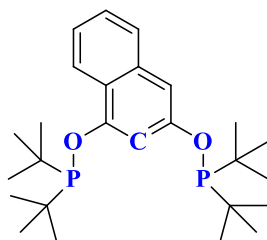
Ligantes



[C₁₀H₆-2,10-(O-PΦ₂)₂] (I)

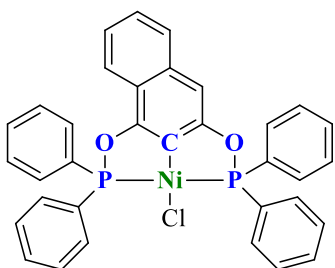


[C₁₀H₆-2,10-(O-PPrⁱ)₂] (II)

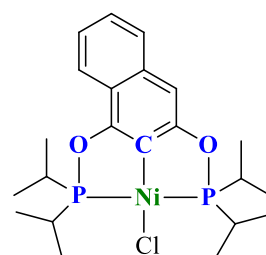


[C₁₀H₆-2,10-(O-PBu^t)₂] (III)

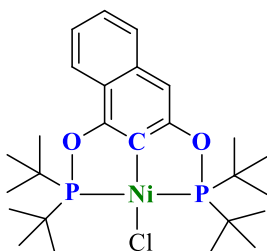
Complejos



[NiCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PΦ₂)₂}] (IV)



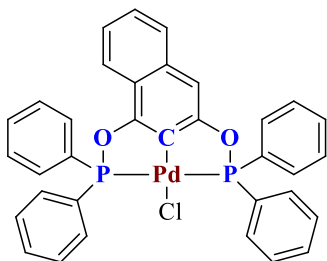
[NiCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PPrⁱ)₂}] (V)



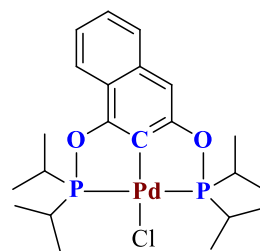
[NiCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PBu^t)₂}] (VI)

Índice de compuestos sintetizados:

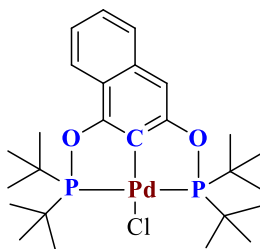
Complejos POCOP de Pd



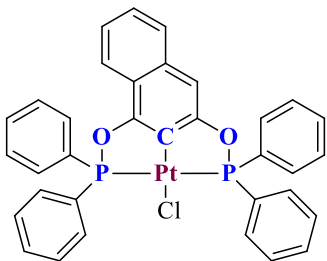
[PdCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PΦ₂)₂}] (VII)



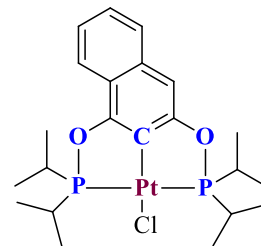
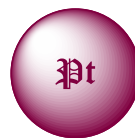
[PdCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PPrⁱ)₂}] (VIII)



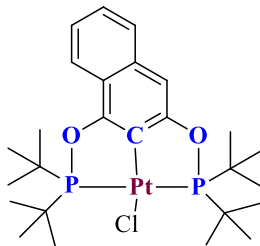
[PdCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PBu^t)₂}] (IX)



[PtCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PΦ₂)₂}] (X)



[PtCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PPrⁱ)₂}] (XI)



[PtCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PBu^t)₂}] (XII)

Resumen

Resumen

Este trabajo describe la metodología de síntesis de una familia de ligantes fosfinito derivados de 1,3-naftoresorcinol del tipo [$\{C_{10}H_6-1,9-(OPR_2)\}_2$] donde R = Ph, Prⁱ, Bu^t y sus correspondientes complejos tipo pinza POCOP de Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺, los cuales fueron probados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-C tipo Mizoroki-Heck, C-N tipo Buchwald-Hartwig y en reacciones de acoplamiento C-S (reacción de tioeterificación).

Todos los compuestos aquí presentados fueron caracterizados exhaustivamente mediante diferentes técnicas espectroscópicas tales como RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}; cuando fue posible se utilizó difracción de rayos-X mediante la técnica de monocristal y la técnica espectrométrica de masas (FAB⁺).

Abstract

This work describes the methodology for the synthesis of a family of phosphinite-ligand derived from naphthoresorcinol type [$\{C_{10}H_6-1,9-(OPR_2)\}_2$] where R= Ph, Prⁱ, Bu^t and the POCOP pincer type corresponding complexes of Ni²⁺, Pd²⁺ and Pt²⁺, which were tested as catalysts in cross-coupling reactions C-C Suzuki-Miyaura type, C-C Mizoroki-Heck type, C-N Buchwald-Hartwig type and C-S reactions (Thioetherification).

All compounds presented herein were fully characterized by spectroscopic techniques such as ¹H, ¹³C{¹H} and ³¹P{¹H} RMN; when it was possible single crystal X-ray diffraction and mass spectrometry (FAB⁺).

Capítulo 1
Introducción



Actualmente hablar de compuestos tipo pinza sugiere un recuento exhaustivo que data desde hace casi 40 años, tiempo en el cual se han ido dando cambios importantes a la estructura básica de estos compuestos, motivada por las aplicaciones cada vez más novedosas en las que han incursionado.

El interés en el estudio de los sistemas tipo pinza por demás versátiles, radica principalmente en su capacidad para funcionar en una amplia gama de aplicaciones, que incluyen sensores químicos ^[1], catalizadores extremadamente eficientes en la activación de

¹ (a) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten. *Nature* 406 (2000) 970. (b) M. Albrecht, M. Lutz, A. M. M. Schreurs, E. T. H. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3997. (c) M. D. Meijer, R. M. J. K. Gebbink, G. van Koten. *Perspectives in Supramolecular Chemistry* 7 (2003) 375.

enlaces químicos^[2], síntesis orgánica^[3], catálisis homogénea y heterogénea^[4], química de polímeros^[5], nanomateriales^[6], fotoquímica^[7], sensores^[8], dispositivos^[9], biomarcadores en química medicinal^[10] y complejos metálicos con potenciales aplicaciones farmacéuticas.^[11]

La química de los acoplamientos cruzados coadyuvados por metales de transición se ha constituido como uno de los protocolos sintéticos indispensables en transformaciones orgánicas considerada hoy en día una tecnología en la formación de unidades estructurales de gran importancia como los enlaces C-C y C-heteroátomo aromáticos que se encuentran frecuentemente en muchos compuestos que exhiben propiedades biológicas y farmacológicas interesantes. Por lo anterior, el interés por estos compuestos se ha incrementado, creándose una fuerte demanda en el desarrollo de métodos generales y eficientes para su síntesis.

² (a) M. E. Van der Boom, D. Milstein. *Chem. Rev.* 103 (2003) 1759. (b) C. M. Jensen. *Chem. Commun.* (1999) 2443. (c) A. C. Albéniz, P. Espinet, B. Martín-Ruiz, D. Milstein. *Organometallics* 24 (2005) 3679. (d) D. W. Lee, C. M. Jensen, D. Morales-Morales. *Organometallics* 22 (2003) 4744. (e) D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. H. Wang, C. M. Jensen. *Organometallics* 20 (2001) 1144.

³ J. M. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales. *Curr. Org. Synth.* 6 (2009) 169.

⁴ K. Szabó. Pincer complexes as catalysts in organic chemistry in: G. van Koten, D. Milstein (Eds), *Organometallic Pincer Chemistry*. Springer. Berlin/Heidelberg. (2013) 203-241,

⁵ (a) S. Sarkar, K. P. M. McGowan, S. Kuppswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4509. (b) L. Luconi, J. Klosin, A.J. Smith, S. Germain, E. Scchulz, J. Hannedouche, G. Giambastiani. *Dalton Trans.* 42 (2013) 16056

⁶ (a) P. A. Chase, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4016. (b) A. Berger, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *Top. Organomet. Chem.* 20 (2006) 1.

⁷ (a) G. R. Freeman, J. G. Williams. Metal complexes of pincer ligands: excited states, photochemistry and luminescence, in : *Organometallic Pincer Chemistry*. Springer. (2013) 89-129. (b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. MacMillan. *Chem. Rev.* 113 (2013) 5322. (c) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten. *Chem Eur. J.* 6 (2000) 1431

⁸ (a) M. Albrecht, M. Schlupp, J. Bargon. G. van Koten. *Chem. Commun.* (2001) 1874. (b) M. Schlupp, T. Weil, A.J. Berresheim, U.M. Wiesler, J. Bargon, K. Müllen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 4011.

⁹ M-C. Lagunas, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten. *Organometallics*. 17 (1998) 731.

¹⁰ M. Albrecht, G. Rodríguez, J. Schoenmaker, G. van Koten. *Org. Lett.* 2 (2000) 3461

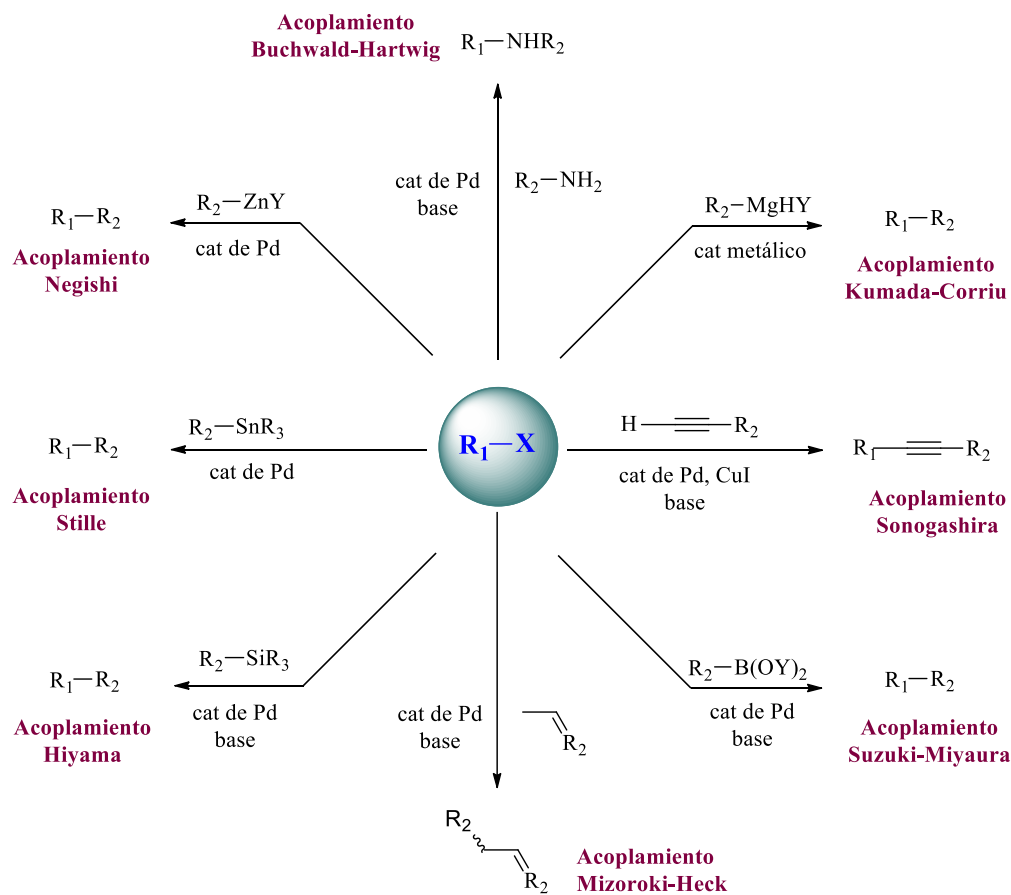
¹¹ (a) C. A. Kruithof, M. A. Casado, G. Guillena, M. R. Egmond, A. van der Kerk-van Hoof, A. J. R. Heck, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten. *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 6869. (b) D. Beccati, K. M. Halkes, G. D. Barema, G. Guillena, A. Carvalho de Souza, G. van Koten, J. P. Kamerling. *Chem. Bio. Chem.* 6 (2005) 1196.

La incursión en el ámbito sintético de las reacciones de acoplamiento cruzado dirigidas a la formación de nuevos enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo catalizadas por metales de transición es considerada de gran utilidad por ser una técnica simple y directa en la construcción de moléculas orgánicas complejas.

Entre los métodos más eficientes y ampliamente usados se encuentran las reacciones de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Sonogashira y Buchwald-Hartwig, entre otras variantes de acoplamiento cruzado que son mediadas por complejos de paladio. El alto impacto de las reacciones de acoplamiento cruzado está marcado por la atribución del galardón del premio Nobel 2010 a los investigadores pioneros en este campo Negishi, Suzuki y Heck.^[12]

En general estas reacciones se llevan a cabo en condiciones de reacción suaves, es decir actúan selectivamente sobre ciertos grupos de interés y no afectan otros grupos que se encuentran presentes en la molécula.

¹² (a) http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/. (b) A. Suzuki. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 6723.



Esquema 1. Reacciones de acoplamiento cruzado.

Una diversidad de reactivos organometálicos puede ser usada en reacciones de acoplamiento cruzado, comenzando con los extremadamente reactivos e inflamables, organo-magnesio y órgano-litio, así como los tolerantes al oxígeno y humedad órgano-boro. Los ejemplos más importantes de reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición son mostrados en el Esquema 1. Una amplia gama de electrófilos son empleados en estas reacciones, entre ellos los halogenuros de alquilo, arilo, alquenilo, triflatos y tosilatos suelen ser los sustratos más populares. La mayoría de los trabajos reportados vienen dados por procesos catalizados por paladio, aunque recientemente han aparecido trabajos que exploran al níquel como una alternativa eficiente y más económica.

Por otro lado, es indudable la evolución de los complejos tipo pinza, mostrando diversos esqueletos, desde los muy básicos y aparentemente simples, hasta aquellos que implican métodos de síntesis más elaborados o que incluyen centros quirales con potencial aplicación en catálisis asimétrica. Así, hoy en día se conocen una gran variedad de complejos tipo pinza que incluyen en sus estructuras carbenos NHCs heterocíclicos,^[13] fosfinas,^[14] tioéteres,^[15] oxazolinas,^[16] etc.

En la actualidad una variedad de especies tipo pinza incluyen centros quirales, capaces de desempeñar procesos enantioselectivos de manera eficiente en diversas transformaciones orgánicas. Pues la facilidad para modificar y modular las propiedades de estos ligantes y sus complejos ha sido reflejada en el creciente empleo de estas especies en diferentes áreas de la química primordialmente en la catálisis.^[17]

Ahora bien, recientemente Milstein y colaboradores han reportado la reactividad, considerablemente diferente, que exhiben derivados de Rh^{3+} ^[18] de complejos fosfino tipo pinza PCP en los cuales el anillo bencénico ha sido cambiado por un anillo fusionado de naftaleno. Así, inspirados en estos resultados y dada la disponibilidad comercial de la materia prima 1,3-naftoresorcinol, se sintetizaron los ligantes fosfinito tipo pinza nafto-POCOP y sus correspondientes derivados de Ni^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} .

¹³ F. E. Hahn, M. C. Jahnke, V. Gómez-Benitez, D. Morales-Morales. *Organometallics*. 24 (2005) 6458.

¹⁴ (a) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen. *Inorg. Chim. Acta*, 958 (2000) 300. (b) R. B. Bedford, S. M. Draper, S. P. Noelle, S. L. Welch. *New. J. Chem.* 24 (2000) 745.

¹⁵ J. M. Pollino, M. Weck. *Synthesis* No. 9 (2002)

¹⁶ (a) J. Wei-Guo, L. Dan-Dan, Y. Li-Qin, S. En-Hong, D. Yuan-Chen. *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 363. (b) M. Gerish, J. R. Krumper, R. G. Bergman, T. D. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2002) 5818.

¹⁷ (a) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1759. (b) M. Albrecht, G. van Koten. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3750. (c) J. T. Singleton. *Tetrahedron*. 59 (2003) 1837.

¹⁸ (a) C. M. French, D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12434. (b) C. M. French, Y. Ben-David, L. Weiner, D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7128.

Por tales motivos nuestro grupo de investigación ha diseñado, sintetizado y explorado las propiedades catalíticas de compuestos de metales de transición conteniendo ligantes tipo pinza que, por sus características estructurales y su notable estabilidad térmica, pueden dar lugar a especies con potenciales aplicaciones en una gran variedad de transformaciones orgánicas. De esta forma, en este trabajo de investigación se describe la síntesis de complejos con metales del grupo 10 y ligantes fosfinito derivados del 1,3-naftoresorcinol (nafto-POCOP), así como su evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado tipo C-C, C-N y C-S.

Capítulo 2
Antecedentes

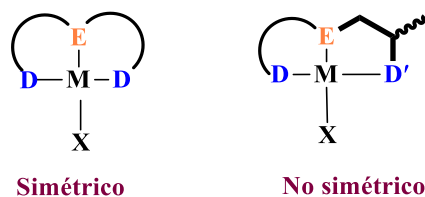


La química de las reacciones de acoplamiento cruzado y la activación de enlaces C-H se ha convertido en una poderosa herramienta en síntesis orgánica^[19]. La demanda por catalizadores eficientes y selectivos ha crecido constantemente, promoviendo una investigación intensa hacia el desarrollo de nuevos catalizadores con propiedades mejoradas. El sistema de ligantes que compone un catalizador representa un constituyente importante, responsable de la modulación de la estabilidad y reactividad del catalizador. Así el diseño y construcción de ligantes es hoy en día un objetivo de gran relevancia en el desarrollo de nuevos catalizadores.

¹⁹ de Meijere, A., Diederich, F., Eds. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd Completely Revised and Enlarged ed., vol. 2, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.

1.1 Compuestos tipo pinza

Entre los ligantes frecuentemente empleados en la coordinación con metales de transición, los ligantes tipo pinza ocupan un lugar destacado dentro de la química organometálica. La estructura general de los complejos con ligantes tipo pinza está representada en el Esquema 2.



Esquema 2. Arquitectura tipo pinza.

La naturaleza tridentada de los ligantes pinza confiere una gran estabilidad al complejo metálico. *Per se* la alta estabilidad de los complejos, promueve un procedimiento sintético, separación y purificación relativamente fáciles.^[20] La estabilidad de los complejos tipo pinza es también una importante ventaja en catálisis, porque pueden ser sometidos a altas temperaturas, expuestos a reactivos agresivos como ácidos, bases y oxidantes sin descomposición aparente, obteniéndose altos números de TON. Otro rasgo importante de los ligantes tipo pinza estriba en el fácil acceso hacia una modulación racionalizada de efectos estéricos y electrónicos que se verá reflejada en las propiedades del catalizador. Diferentes sustituyentes sobre los átomos donadores que se encuentran en su esqueleto pueden cambiar considerablemente la reactividad de los complejos que forman. De esta manera el uso de complejos pinza bien definidos mejora el estudio del mecanismo de reacción y la detección y aislamiento de intermediarios catalíticos permitiendo de esta manera comprender y como consecuencia poder mejorar una transformación catalítica dada.

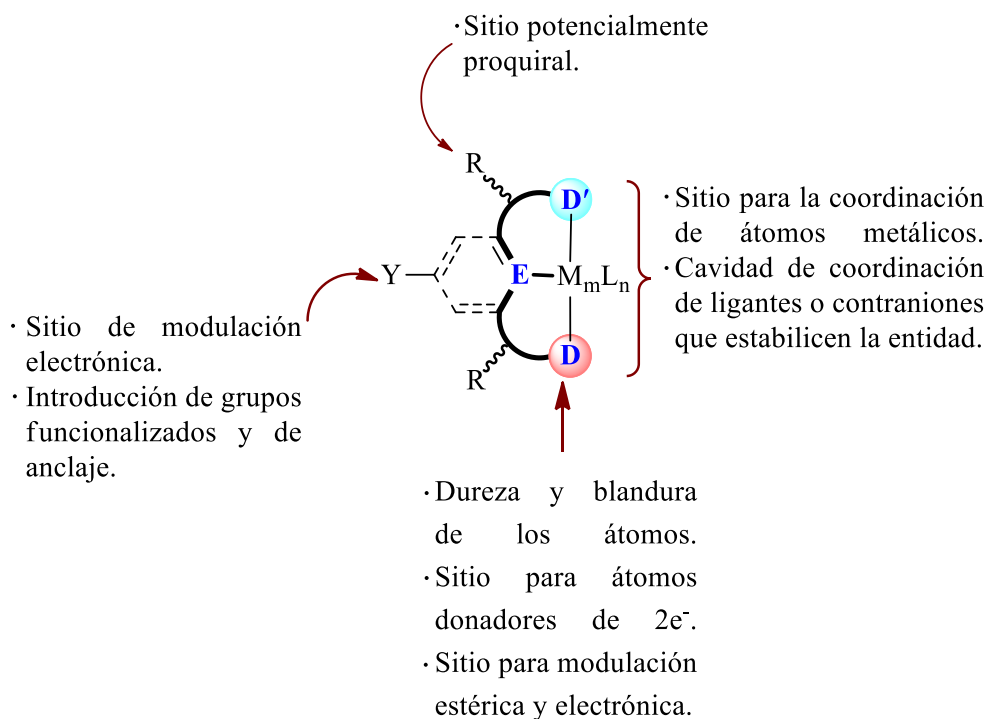
²⁰ (a) D. Morales-Morales, C. M. Jensen., Eds. *The Chemistry of Pincer Compounds*. Elsevier. Amsterdam. (2007). (b) Morales-Morales, D. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. 5 (2008) 141. (c) Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 48 (2004) 338.

Los primeros complejos de metales de transición con ligantes tipo pinza, aparecieron a mediados de los años 70, cuando Moulton y Shaw sintetizaron en 1976^[21] el primer complejo difosfino tipo pinza. Estas especies químicas de inmediato llamaron la atención debido a su particular modo de coordinación, desde entonces reciben comúnmente el nombre de complejos tipo pinza.

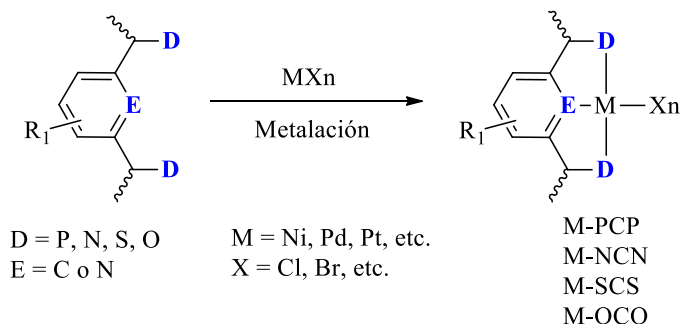
1.1.1 Definición y características estructurales

Los complejos tipo pinza, están constituidos por un centro metálico y un ligante orgánico capaz de coordinarse de manera tridentada, generalmente a través de un átomo de carbono central y dos átomos donadores laterales (D); adquiriendo de esta manera el arreglo tipo pinza característico. Así, se han sintetizado un número importante de especies tipo pinza con nitrógeno, azufre y fósforo como átomos donadores. De esta manera, los complejos tipo pinza se clasifican de acuerdo a los átomos donadores presentes, es decir: fósforo (PCP), nitrógeno (NCN), azufre (SCS), oxígeno (OCO), etc. (Esquema 3)

²¹ C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 1020.

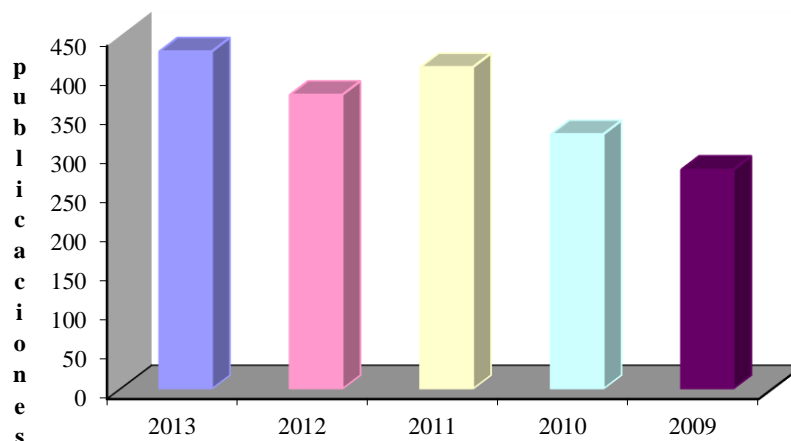


Esquema 3. Características de los complejos tipo pinza.



Esquema 4. Ligantes y complejos tipo pinza.

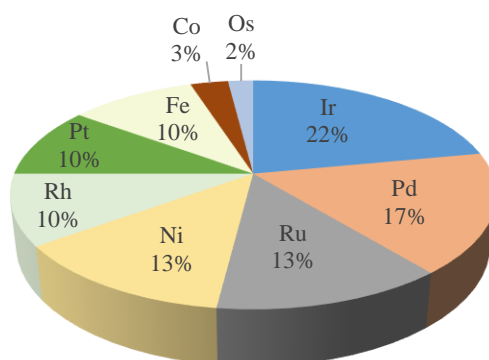
No es raro entonces que desde su descubrimiento el número de publicaciones que involucran las arquitecturas tipo pinza se incrementa de manera sostenida. Así hasta el año pasado es posible encontrar en el buscador Web of Science la amplia variedad de estructuras diseñadas con varios metales de transición y diferentes ligantes ancladores. (Gráfica 1)



Gráfica 1. Publicaciones relacionadas a compuestos tipo pinza.

En este sentido el grupo de complejos tipo pinza del grupo 10 representa una importante herramienta catalítica en síntesis orgánica. En el último año los complejos pinza de paladio constituyen alrededor del 17% de la investigación realizada en el área, mientras que los de níquel y platino figuran con el 13% y 10% respectivamente.

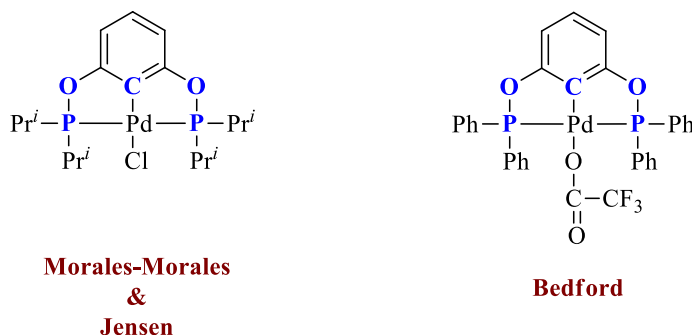
Porcentaje de publicaciones en 2013 relacionadas a complejos tipo pinza



1.2 Aparición de los primeros complejos POCOP

Los complejos tipo pinza difosfina PCP han presentado algunos inconvenientes ya que algunas veces la síntesis de los ligandos y los complejos resulta difícil y tediosa. Una

alternativa simple fue dada por Morales-Morales y Jensen,^[22] y Bedford,^[23] quienes de manera independiente reportaron en el año 2000 la síntesis de los primeros complejos fosfinito tipo pinza POCOP de Pd(II). (Esquema 5)



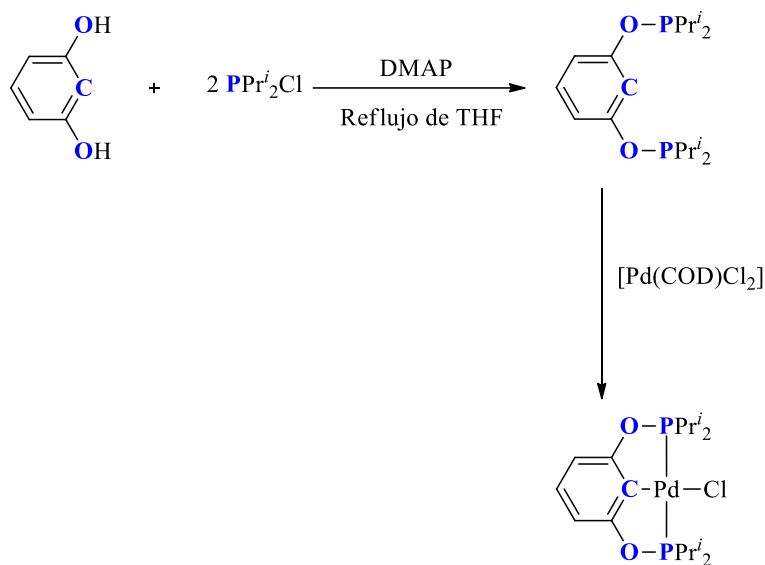
Esquema 5. Representantes pioneros de complejos POCOP.

En este reporte los autores describen un método de síntesis accesible y sencillo, partiendo de materias primas asequibles, observando que estas especies exhiben en general las mismas características, que sus contrapartes fosfino,^[24] son complejos robustos y térmicamente estables, aunque en algunos casos presentan una mejor reactividad demostrando ser eficientes en el acoplamiento cruzado C-C tipo Mizoroki-Heck de clorobencenos.

²² D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen. *Inorg. Chim. Acta*, 958 (2000) 300.

²³ B. Bedford, S. M. Drapper, P. N. Scully and S. L. Welch. *New. J. Chem.* 24 (2000) 745.

²⁴ D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen. *Chem. Commun.* (2000) 1619



Esquema 6. Síntesis de compuestos tipo pinza POCOP.

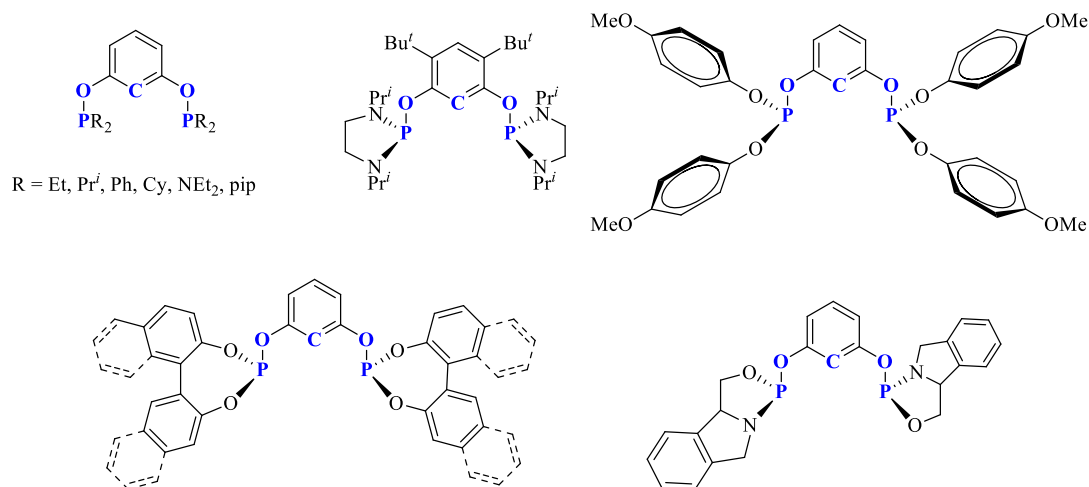
Ahora bien, debido al hecho que los ligantes y los complejos fosfinito tipo pinza POCOP inicialmente fueron sintetizados para ser usados en reacciones de acoplamiento C-C, la mayoría de la química de estos compuestos, ha sido pensada para la síntesis de los derivados de paladio y su aplicación como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C. Sin embargo recientemente y debido al incremento en el interés de estos ligantes en otras vertientes de la catálisis y en algunos casos en la búsqueda de alternativas más económicas y asequibles se han sintetizado los correspondientes derivados de platino y níquel y dichas especies han sido probadas exitosamente en reacciones de acoplamiento C-C, C-N y C-S.^[25]

Hay que enfatizar que los sistemas de ligantes derivados de resorcinol (abreviados ^RPOCOP) se han distinguido de un constante y variado desarrollo debido a la simplicidad y versatilidad de su síntesis, la incorporación en dichos sistemas pinza de grupos electro-atractores y donadores de densidad electrónica conduce a arreglos pinza heterocíclicos procedentes de un amplio rango de precursores halo-fosforil (^ROPOCOP y ^R2NPOCOP). Estructuras POCOP bifenólicas, incluyen fragmentos quirales tipo-binol,^[26] ligantes fenolato

²⁵ (a) R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman. *Chem. Rev.* 111 (2011) 1417. (b) J. M Corbet, Mignani. *G. Chem. Rev.* 106 (2006) 2651.

²⁶ (a) O. A. Wallner, V. J. Olsson, L. Erikson, K. J. Szabó. *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 1767. (b) J. Aydin, A. Ryden, K. J. Szabó. *Tetrahedron-Asymmetric.* 19 (2008) 1867. J. Aydin, C. S. Conrad, K. J. Szabó. *Org. Lett.* 10 (2008) 5175.

y alcoxi^[27] sustituidos y la subclase R^{2N} POCOP que incluye fosfinas con sustituyentes piperidini^[28] han sido reportados. (Esquema 7)



Esquema 7. Ejemplos de pinzas POCOP basados en resorcinol.

1.3. Complejos fosfito POCOP de paladio

1.3.1 Reacción de Mizoroki-Heck

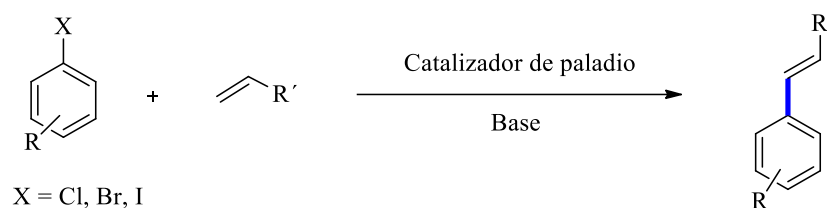
En síntesis orgánica la reacción de Mizoroki-Heck es considerada como una estrategia sintética sumamente apreciada desde su descubrimiento en los años 60, actualmente ha alcanzado estatus de piedra angular en la síntesis orgánica moderna.^[29] En general la reacción de Mizoroki-Heck consiste en el acoplamiento de una α -olefina con un bromo o yodo derivado^[30] (Esquema 8). La mayoría de estos procesos son catalizados por derivados Pd(II) ó Pd(0) en presencia de un exceso de PPh₃.

²⁷ (a) M. S. Balakrishna, P. Kumar, B. Punji, J. T. J. Mague. *Organomet. Chem.* 695 (2010) 981. (b) V. I. Sokolov, L. A. Bulygina. *Russ Chem Bull.* 53 (2004) 2355.

²⁸ J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech. *Angew. Chem. Int. Ed.* 26 (2007) 6514.

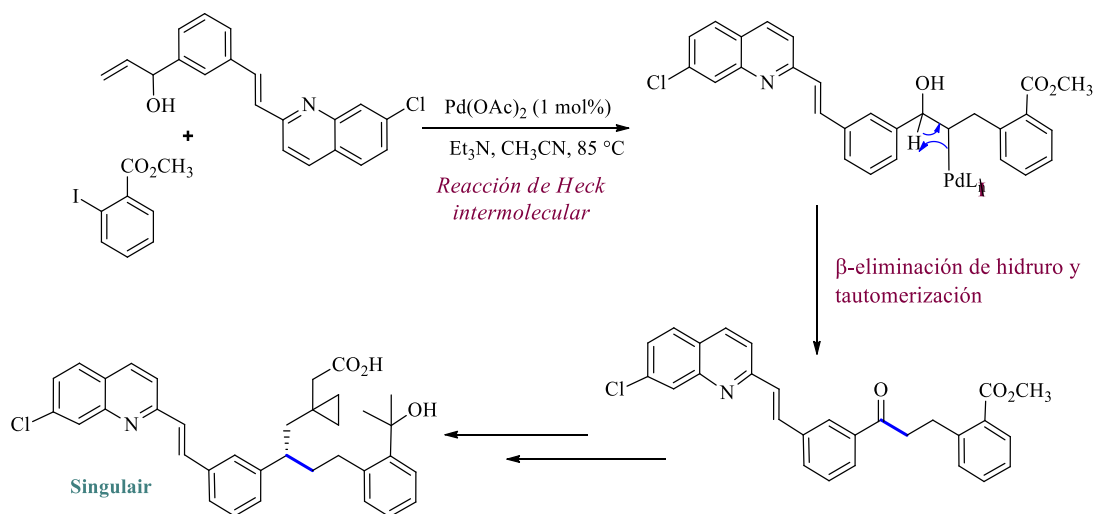
²⁹ (a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chem. Rev.* 100 (2000) 3009. (b) J. P. Corbet, G. Mignani. *Chem. Rev.* 106 (2006) 2651.

³⁰ (a) R. F. Heck, J. P. Nolley. *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2320. (b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 581. (c) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1505.



Esquema 8. Representación general de la reacción de Mizoroki-Heck.

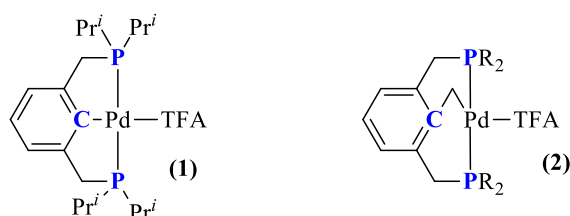
El Esquema 8 muestra la representación general de la reacción de Mizoroki-Heck mientras que el Esquema 9 muestra su empleo como herramienta sintética de gran alcance en la síntesis fina de moléculas complejas que presentan actividad farmacéutica, como es el antiasmático Singulair distribuido por Merck.^[31]



Esquema 9. Síntesis de fármaco Singulair.

³¹ (a) M. Labelle, M. Belley, Y. Gareau, J. Y. Gauthier, D. Guay, R. Gordon, S. G. Grossman, T. R. Jones, Y. Leblanc, M. McAuliffe, C. McFarlane, P. Masson, K. M. Metters, N. Oiumet, D. H. Patrick, H. Piechuta, C. Rochette, N. Sawyer, Y. B. Xiang, C. B. Pickett, A. W. Ford-Hutchinson, R. J. Zamboni, R. N. Young. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 5 (1995) 283. (b) A. O. King, E. G. Corley, R. K. Anderson, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, Y. B. Xiang, M. Belley, Y. Leblanc, M. Labelle, P. Prasit, R. J. Zamboni. *J. Org. Chem.* 58 (1993) 3731. (c) R. D. Larsen, E. G. Corley, A. O. King, J. D. Carroll, P. Davis, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, M. Labelle, J. Y. Gauthier, Y. B. Xiang, R. J. Zamboni. *J. Org. Chem.* 61 (1996) 3398.

Desafortunadamente, los intermediarios de reacción formados durante el proceso catalítico, son sensibles al oxígeno o inestables térmicamente, obstaculizando el proceso de acoplamiento. En años recientes, varios grupos de investigación han contribuido con importantes avances al desarrollo de esta reacción, obteniendo catalizadores con las características apropiadas de reactividad y estabilidad para llevar a cabo este proceso. Los resultados de estos experimentos, han llevado a los investigadores a usar complejos *orto*-metalados, entre los cuales los ligantes tipo pinza representan una de los ejemplos más importantes. Milstein y colaboradores fueron los primeros en emplear complejos tipo pinza PCP-Pd(II) (Esquema 10) en la reacción de acoplamiento tipo Mizoroki-Heck.^[32]



Esquema 10. Complejos tipo pinza PCP.

Milstein encontró que estos compuestos eran activos sin presentar descomposición a temperaturas de reacción mayores de 140 °C, por periodos de reacción de 300 horas o más. Empleando los catalizadores **(1)** y **(2)** (Figura 10) Milstein logró la conversión total en los acoplamientos de yodobenceno con metilacrilato, usando *N*-metilpirrolidina (NMP) como disolvente y carbonato de sodio como base con un máximo de 500,000 ciclos (TON) para yodobenceno y de 132,900 para bromobenceno.

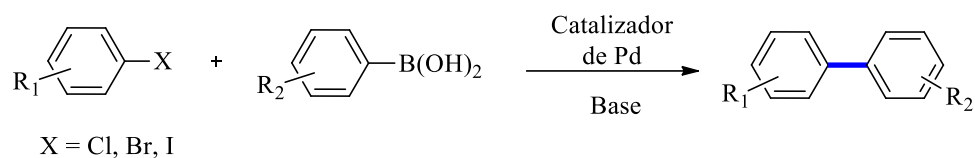
1.3.2. Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura

Los acoplamientos C-C tipo Suzuki-Miyaura^[33] consisten en la reacción de un halobenceno con ácidos arilborónicos en presencia de una base (Esquema 11). Esta reacción procede por un mecanismo de reacción similar al de la reacción de Heck; así, la mayoría de

³² M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11687.

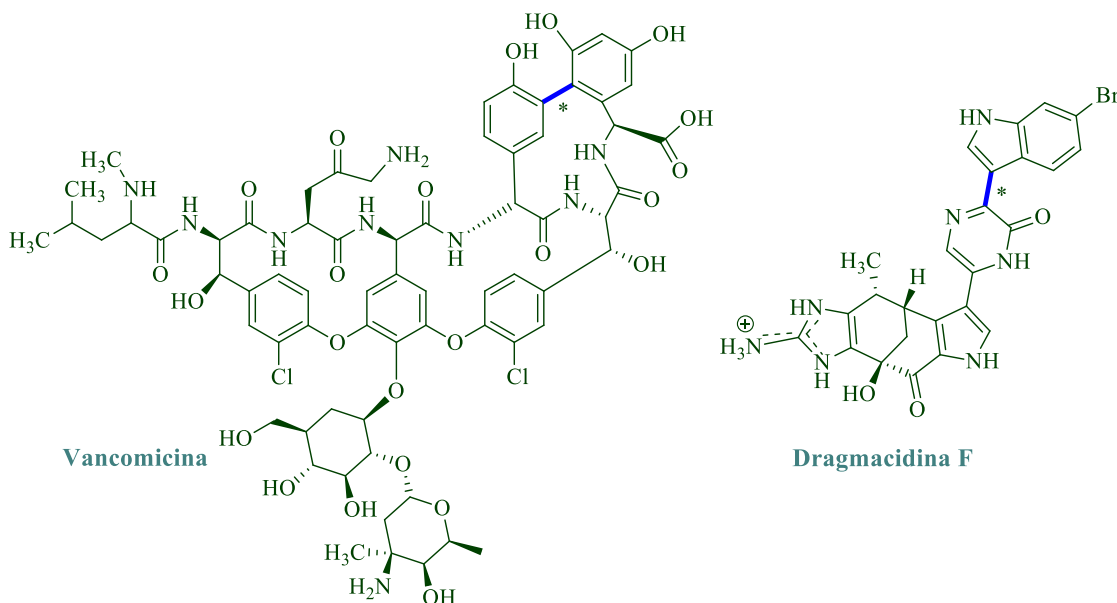
³³ (a) A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147. (b) A. Suzuki. *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457.

los catalizadores usualmente empleados en reacciones de acoplamiento tipo Heck han sido empleados exitosamente en la reacción de Suzuki-Miyaura.



Esquema 11. Representación general para acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura.

Algunos arquetipos que muestran el impacto y la aplicación que la reacción de Suzuki-Miyaura tiene son ilustrados en el Esquema 12 con la estructura del antibiótico glicopeptídico Vancomicina.^[34] Otro compuesto es el antiviral bromado Dragmacidina F.^[35]



Esquema 12. Ejemplos de aplicación de la reacción Suzuki-Miyaura.

Ahora bien, complejos fosfinito tipo pinza POCOP de Pd(II) (Esquema 13) han sido empleados exitosamente por Bedford^[36] (3) y por Morales-Morales^[37] (4) en acoplamientos

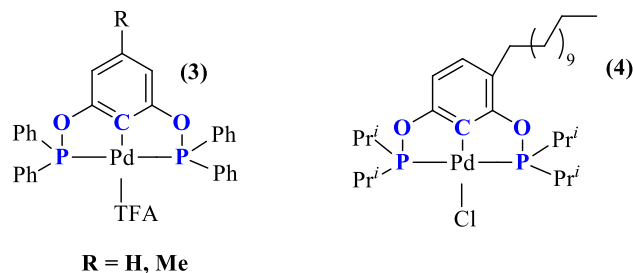
³⁴ K. C. Nicolau, J. M. Ramanjulu, S. Natarajan, S. Bräse, H. Li, C. N. C. Boddy, F. Rübsam. *Chem. Commun.* (1997) 1899

³⁵ N. K. Garg, D. D. Capsi, B. M. Stoltz. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9552.

³⁶ B. Bedford, S. M. Drapper, P. N. Scully, S. L. Welch. *New. J. Chem.* 24 (2000) 745.

³⁷ M. A. Solano-Prado, F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales. *Polyhedron.* 29 (2010) 592.

de halogenuros arílicos con ácidos fenil borónicos, exhibiendo rendimientos cuantitativos en orden de 92,000 ciclos (TON). Estos complejos también son eficientes en acoplamientos de bromuros arílicos estéricamente impedidos.

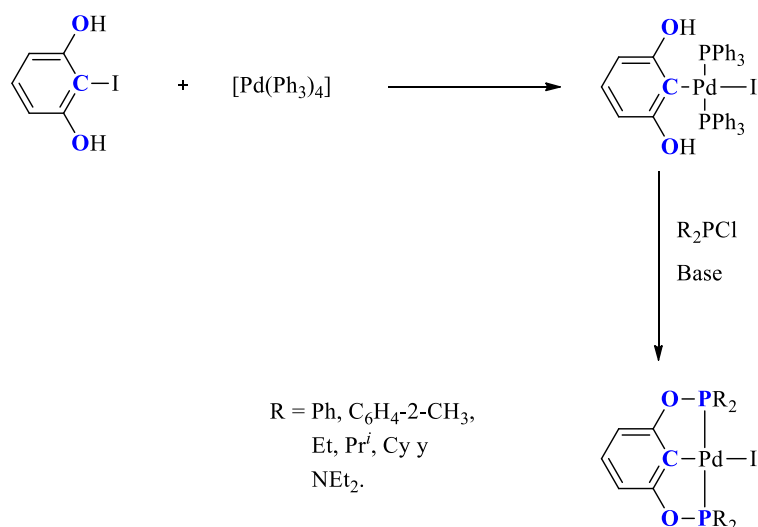


Esquema 13. Complejos POCOP de Pd(II) empleados en reacciones de Suzuki-Miyaura.

1.3.3. Ruta de introducción de ligante

Avances recientes, sobre el uso de complejos fosfinito tipo pinza POCOP en acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura, han sido reportados por Uozomi y colaboradores; adicionalmente proponen un nuevo método para la síntesis de complejos tipo pinza, denominado “*ruta de introducción del ligante*” siendo este método particularmente útil para la síntesis de complejos tipo pinza que tienen sustituyentes voluminosos o químicamente inestables.^[38] Este procedimiento, consiste en la reacción de adición oxidante de 2-yodoresorcinol a Pd(0) en el complejo [Pd(PPh₃)₄]. Por lo tanto, una vez que la inserción del 2-yodoresorcinol sobre el centro metálico se ha llevado a cabo, los pasos siguientes se asemejan mucho al método tradicional descrito anteriormente para la síntesis de los ligantes fosfinito. Así, el producto de adición oxidante se hace reaccionar en una relación molar 1:2 con la clorofosfina correspondiente, en presencia de una base, para producir directamente el complejo tipo pinza POCOP. (Esquema 14)

³⁸ T. Kimura, Y. Uozomi. *Organometallics*. 25 (2006) 4883.



Esquema 14. Síntesis de complejos POCOP a través del método introducción de ligante.

La serie de complejos sintetizados por el “*método de introducción de ligante*” fueron probados en acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura de 4-bromoacetofenona y ácido fenilborónico, exhibiendo (TON) de 603 a 5790.

1.4. Reacción de acoplamiento Buchwald-Hartwig

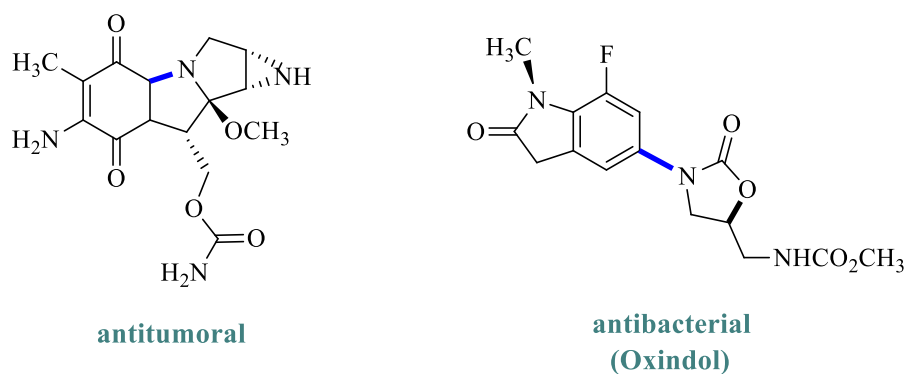
En general la reacción de Buchwald-Hartwig consiste en el acoplamiento de una amina secundaria con un cloro o bromo derivado (Esquema 16). En años recientes, el acoplamiento C-N mediado por precursores catalíticos de paladio, se ha convertido en una herramienta^[39] muy importante en muchas áreas de síntesis orgánica, como la obtención de derivados de anilinas, debido a que los enlaces C-N aromáticos son constituyentes estructurales para la preparación de compuestos de interés en la industria farmacéutica^[40] y

³⁹ (a) J. Louie, J. F. Hartwig. *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 3609. (b) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1348.

⁴⁰ M. K. Lakshman, J. H. Hilmer, J. Q. Martin, J. C. Keeler, Y. Q. V. Dinh, F.N. Ngassa, L. M. Russan. *J. Am. Chem. Soc.* 42 (2001) 7779

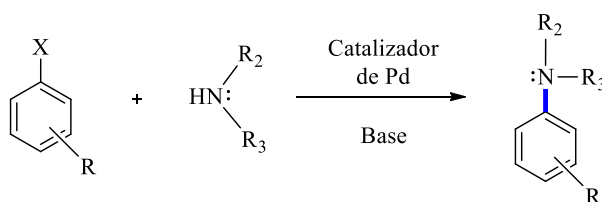
agroquímica. Además, estos compuestos son importantes para la preparación de nuevos ligandos, materiales electrónicos, polímeros, cristales líquidos y materiales xerográficos.^[41]

Algunos prototipos de moléculas obtenidas a través de este protocolo de síntesis se ilustran en el Esquema 15, estos compuestos son utilizados para el tratamiento de algunos tumores y como agente antibacterial (Oxindol).^[42]



Esquema 15. Ejemplos de aplicación de acoplamiento tipo Buchwald-Hartwig.

Además, es una reacción que funciona en un solo paso con materias primas comercialmente disponibles, que presenta mayores ventajas sobre la sustitución nucleofílica aromática, el acoplamiento de Ullman,^[43] y la aminación reductiva.



Esquema 16. Representación general para acoplamientos tipo Buchwald-Hartwig.

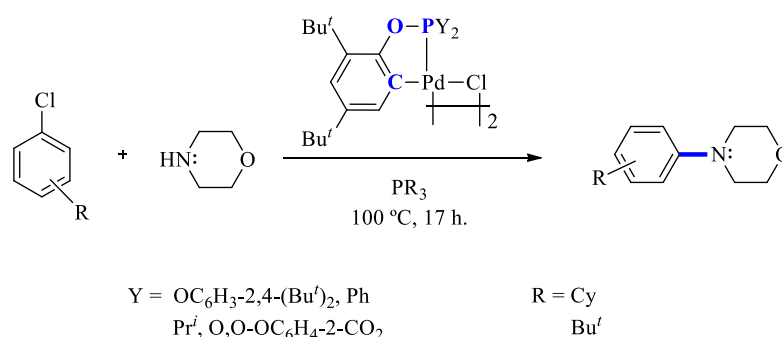
⁴¹ (a) T. Kanbara, A. Honma, K. Hasegawa, *Chem. Lett.* (1996) 1135. (b) F. E. Goodson, J. F. Hartwig, *Macromolecules*. 31 (1998) 1700.

⁴² C. Torborg, M. Beller. *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 3027.

⁴³ (a) F. Ullmann, ver. Dtsch. Chem. Ges. 36 (1903) 2382. (b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2337.

Estas reacciones de acoplamiento requieren de un precursor catalítico que este estabilizado en disolución por ligantes que le donen densidad electrónica suficiente para llevar a cabo la adición oxidante y que sean lo suficientemente voluminosos para que se lleve a cabo la eliminación reductiva, así como de una base que normalmente es *t*-BuOK ó Cs₂CO₃. Los sustratos que se emplean son normalmente halogenuros de arilo, pero se han empleado halogenuros heterocíclicos, halogenuros de piridilo o ésteres de ácido arensulfónicos. Además de aminas se pueden emplear amidas, sulfoamidas, carbamatos y ureas.

En 2003 Bedford^[44] reportó el empleo de fosfinitos que se ortometalan en el seno de la reacción con Pd y de otras especies previamente ortometaladas para dar lugar a la activación de enlaces C-Cl formando enlaces C-N en presencia de exceso de diferentes triarilfosfinas. Obteniendo rendimientos de 97 % en el acoplamiento C-N de cloroanisol y morfolina, en presencia de P(Bu^{*t*})₃. Por otro lado Avila-Sorrosas y colaboradores publican el empleo de un paladaciclo pseudo-pinza con ligante imino de Pd en el acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig, siendo esta estructura uno de los pocos ejemplos de arquitecturas tipo pinza que exploran estos acoplamientos^[45].



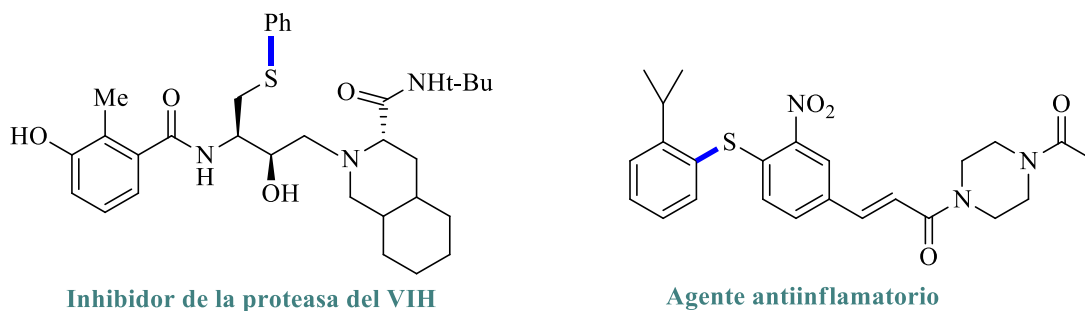
Esquema 17. Acoplamiento tipo C-N Buchwald-Hartwig utilizando un paladociclo fosfinito.

⁴⁴ R. B. Bedford, M. E. Blake. *Adv. Synth Catal.* 345 (2003) 1107.

⁴⁵ A. Avila-Sorrosas, F. Estudiante-Negrete, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta.* 363 (2010) 1262.

1.5. Reacción de acoplamiento C-S (tioeterificación)

El desarrollo de métodos dirigidos a la formación de enlaces C-S, que al mismo tiempo sean eficientes y sencillos, ha despertado gran interés creciente en el área de la síntesis orgánica.^[46] Particularmente aquellos métodos que proporcionan rendimientos altos en la síntesis de diaril y alquil-ariltioeteres R-S-R. estos compuestos organosulfurados tienen gran relevancia en la síntesis orgánica, debido a su amplia aplicación como auxiliares en diversas secuencias sintéticas,^[47] por ejemplo, la inversión de la polaridad (cambio de reactividad, Umpolung), incremento en la acidez del enlace C-H y en la transferencia de quiralidad del azufre al carbono, etc.^[48] Adicionalmente, los sulfuros de arilo R-S-Ar son unidades estructurales que se encuentran frecuentemente en compuestos con actividad farmacológica,^[49] por ejemplo, en ingredientes activos de medicamentos para el tratamiento de enfermedades como diabetes, Alzheimer y mal de Parkinson, etc. Además, otros derivados han sido aplicados de manera exitosa como agentes antiinflamatorios.^[50] Ejemplos representativos se muestran en el Esquema 18.



Esquema 18. Ejemplos de aplicación de la reacción de tioetrificación C-S.

⁴⁶ (a) S. V. Ley, A. W. Thomas. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5400. (b) T. Kondo, T. Mitsudo. *Chem. Rev.* 100 (2000) 3205.

⁴⁷ A. Thuillier, P. Metzner. *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*. Academic Press, New York, (1994).

⁴⁸ B. Zwanenburg, A. J. H. Klunder. *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur*. Elsevier, Amsterdam 1987.

⁴⁹ L. Liu, J. E. Stelmach, S. R. Natarajan, M.-H. Chen, S. B. Schwartz, C. D. Fitzgerald, C.E. O'Keefe, S. J. Aller, D. M. Schmatz, D. M. Doherty. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 3979.

⁵⁰ G. Liu, J. R. Huth, E. T. Olejniczak, R. Mendoza, P. Devires, S. Leitz, E. B. Reilly, G. F. Okasinski, S. W. Fesik, T. W. von Geldern. *J. Med. Chem.* 44 (2001) 1202.

Los compuestos de metales de transición han contribuido notablemente a la optimización de los métodos sintéticos, generando así una variedad importante de reacciones dirigidas a la preparación de compuestos que contienen heteroátomos en su estructura.^[51] Se ha puesto considerable atención en los complejos de metales de transición conteniendo sulfuros, y su aplicación como modelos de sitios activos de metaloenzimas^[52] y catálisis sobre superficies metálicas.^[53] Sin embargo, raramente se han empleado como catalizadores en reacciones en donde los compuestos azufrados sean parte fundamental del proceso catalítico, debido a la capacidad del azufre a actuar como inhibidor, ya que posee carácter fuertemente coordinante, conduciendo en la mayoría de los casos, a una ineficiencia total en los procesos catalíticos.^[54]

Sin embargo, se han utilizado compuestos que contienen azufre con gran aceptación, por ejemplo Migita y colaboradores en 1980 reportaron reacciones de acoplamiento entre halogenuros de arilo y tioles usando como catalizador $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ y NaOBU^t como base en EtOH ó DMSO^[55] (Esquema 19a). Posteriormente en 1996, el grupo de Zheng presentó el primer método general para la síntesis de arilsulfuros a partir de triflato de arilo usando catalizadores a base de paladio,^[56] (Esquema 19b). Por su parte, Schopfer y colaboradores propusieron un protocolo de síntesis similar, utilizando yoduro de arilo, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ y DPEPhos como ligante,^[57] (Esquema 19c)

⁵¹ G. W. Parshall, S. D. Ittel. *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Wiley, New York, 1992.

⁵² J. M. Berg, R. H. Holm. *Metal Ions in Biology*, Ed. Spiro, T. G. Wiley, New York, (1982), Vol. 4.

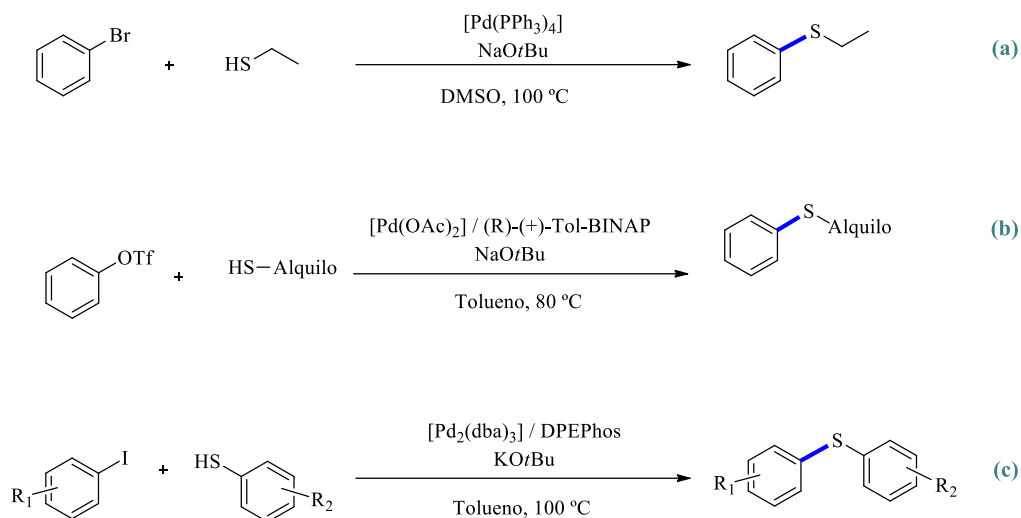
⁵³ R. J. Angelici. *Acc. Chem. Res.* 21 (1998) 387.

⁵⁴ L. L. Hegedus. R. W. McCabe. *Catalyst Poisoning*, Marcel Dekker. New York, (1984).

⁵⁵ T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J.-I. Shiobara, Y. Kato, M. Kusomi. *Bull. Chem. Jap. Soc.* 53 (1980) 1385.

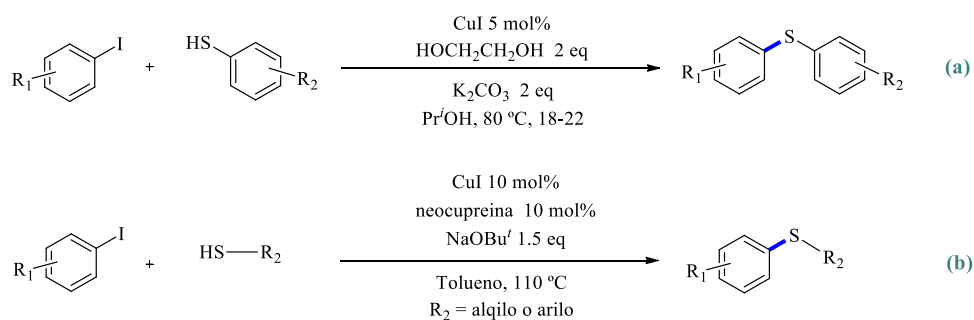
⁵⁶ N. J. Zhen, J. C. Mc Williams, F. J. Fleitz, J. D. Armstrong, R. P. Volante. *J. Org. Chem.* 63 (1998) 9606.

⁵⁷ U. Schopfer, A. Schlapbach. *Tetrahedron*, 57 (2001) 3069.



Esquema 19. Formación de enlaces C-S catalizada por complejos de Pd

Recientemente, Buchwald y Venkataraman,^[58] de manera independiente informaron métodos generales para la preparación de sulfuros a partir de yoduro de arilo y cantidades catalíticas de CuI en presencia de diversos aditivos y tiempos de reacción prolongados. (Esquema 20)



Esquema 20. Acoplamiento C-S. (a) Método de Buchwald, (b) Método de Venkataraman.

⁵⁸ (a) F. Y. Kwong, S. L. Buchwald. *Org. Lett.* 20 (2002) 3517. (b) C. G. Bates, R. K. Gujadhur, D. Venkataraman. *Org. Lett.* 16 (2002) 2803.

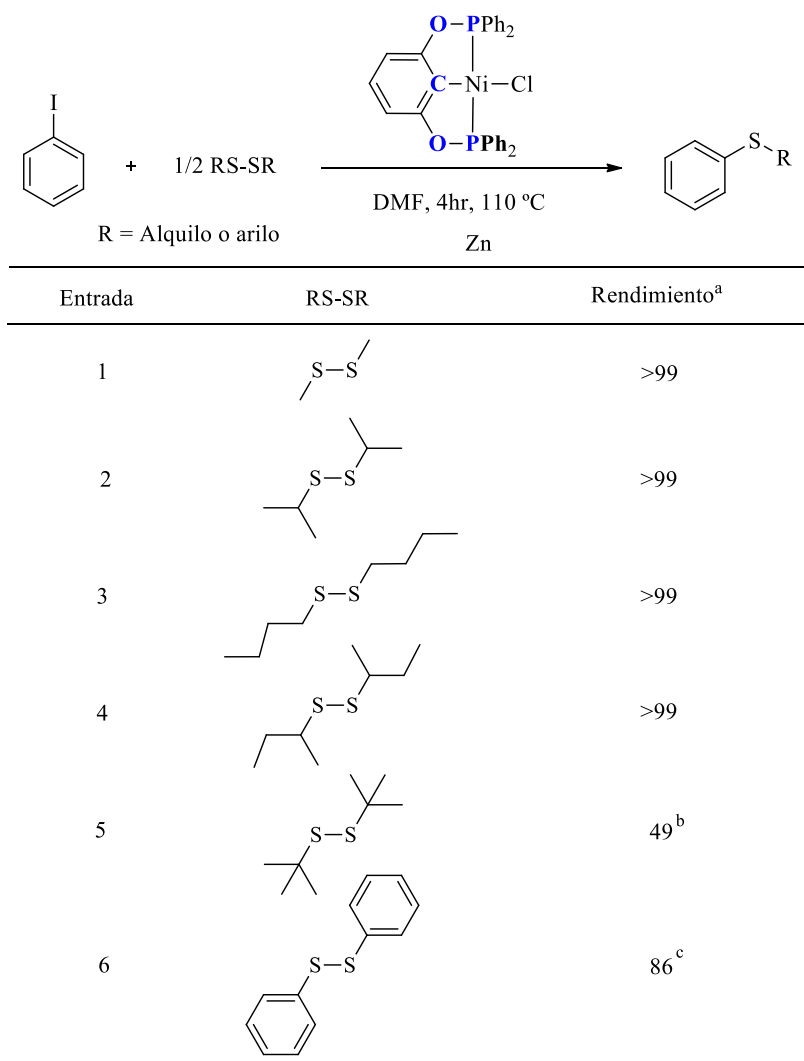
1.6. Complejos fosfinito POCOP de níquel

El primer complejo POCOP de níquel fue presentado por Morales-Morales y colaboradores en 2006; ellos reportan la síntesis y aplicaciones en catálisis del complejo fosfinito tipo pinza de níquel(II)^[59] Este compuesto fue obtenido de manera muy sencilla, en buenos rendimientos, a partir de la reacción del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2]$ con NiCl_2 bajo condiciones de reflujo en tolueno. Este compuesto color verde es estable al aire y a la humedad. Fue probado en reacciones de tioeterificación de yodobenceno, utilizando RS-SR como fuente de disulfuros. Se observó que el complejo POCOP fosfinito tipo pinza de níquel $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$ cataliza con altos rendimientos el acoplamiento cruzado C-S (reacción de tioeterificación) de una amplia variedad de disulfuros, usando zinc como agente reductor. La reactividad de una variedad de disulfuros fue examinada bajo condiciones optimizadas y mostrando selectividades >99% para el disulfuro asimétrico correspondiente, excepto para los casos de di-*tert*-butildisulfuro y difenildisulfuro donde el rendimiento del producto deseado se reduce por la formación de bifenilo, producto del homo-acoplamiento C-C de yodobenceno. Este hecho, fue explicado en término de los efectos estéricos de los sustituyentes en estos disulfuros.

El impacto de la actividad de este complejo de níquel ha llevado a extender la evaluación catalítica del complejo tipo pinza POCOP de Ni(II) y su análogo con dos sustituyentes *ter*-butilo *orto* a los oxígenos del fosfinito hacia el homo-acoplamiento de halogenuros de bencilo^[60] obteniendo rendimientos por encima del 80%.

⁵⁹ V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales. *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 5059.

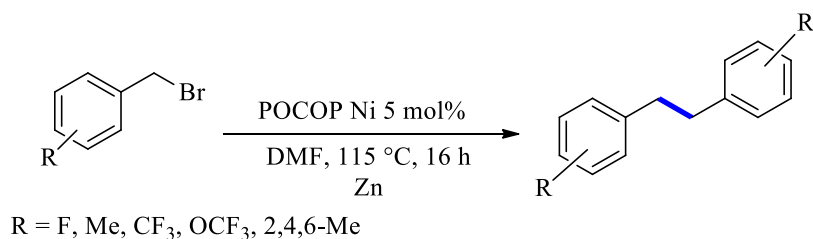
⁶⁰ T. Chen, L. Yang, L. Li, K-W. Huang. *Tetrahedron.* 68 (2012) 6152.



^aRendimientos determinados por GC-MS en base a C₆H₅I.

^bSe observa la formación de bifenilo en un 35 % de rendimiento.

^cSe observa la formación de bifenilo en un 8 % de rendimiento.



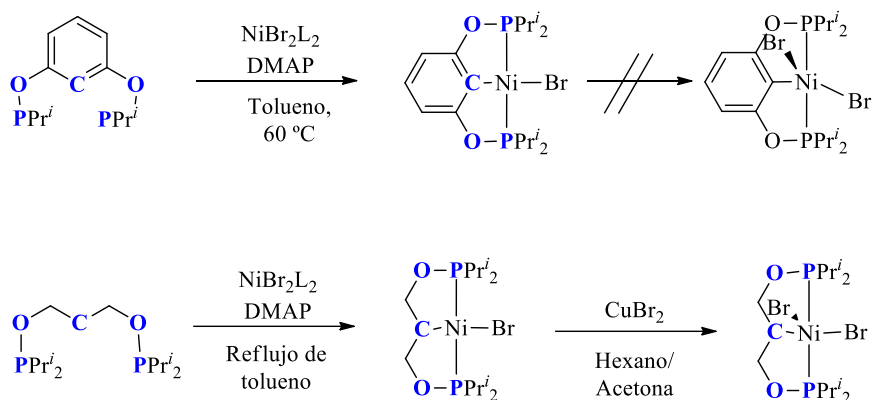
Esquema 21. Reacciones de homo-acoplamiento de halogenuros de bencilo con POCOP-Ni.

Guan y colaboradores reportaron que precursores (POCOP^R)NiCl y en particular (POCOP^{Ph})NiCl puede catalizar el acoplamiento de yodobenceno y ArSH (condiciones de 1% Ni, 1 eq de PhI y ArSH, 2 eq de KOH, DMF, 80 °C, 2-3 h y rendimientos de hasta 99%).^[61]

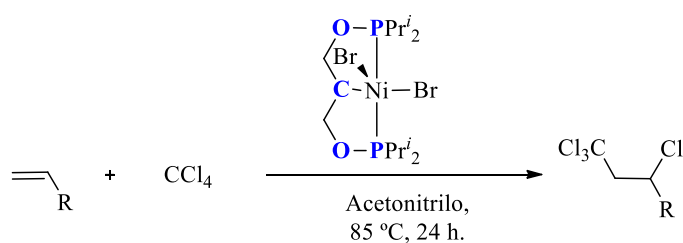
En 2007 Zargarian y colaboradores reportaron la síntesis de complejos tipo pinza POCOP de Ni(II) y Ni(III) (Figura 20) basados en ligantes fosfinito POC_{sp2}OP y POC_{sp3}OP.^[62] El complejo de Ni(III) fue evaluado en la adición de CCl₄ a alquenos (reacción de Kharasch) (Esquema 22), promoviendo efectivamente estas adiciones para el caso de estireno, 4-metilestireno y metilmetacrilato.

⁶¹ J. Zhang, C. M. Medley, J. A. Krause, H. Guan. *Organometallics* 30 (2010) 6393.

⁶² (a) V. Pandarus, D. Zargarian. *Chem. Commun.* (2007) 978. (b) V. Pandarus, D. Zargarian. *Organometallics*. 26 (2007) 4321.



Esquema 22. Síntesis de complejos POCOP alifáticos de Ni(II).



Esquema 23. Adición tipo Kharasch promovida por POCOP de Ni(II).

De particular interés es la fácil formación de los sistemas [(POCOP)NiX] este hecho se ve influenciado por los sustituyentes en la fosfina; por ejemplo el complejo (POCOP^{Ph})NiBr se forma más lento que [(POCOP^{Pri})NiBr] (12 h y temperatura ambiente vs minutos).^[63] Además, la gran acidez- π de los fragmentos fosfinito relativo a las fosfinas,^[64] el potencial redox de los sistemas POCOP indican que estos complejos son más difíciles de oxidar y los estudios estructurales indican que ellos presentan distancias de enlace Ni-C y Ni-P más cortas que sus análogos pinza PCP.

Ejemplos de la reactividad presentada en los complejos POCOP de níquel, sugieren que aductos catiónicos de acrilonitrilo son generados *in-situ* mostrando alta reactividad como ácidos de Lewis en hidroaminaciones tipo-Michael en la formación de enlaces C-N (Figura

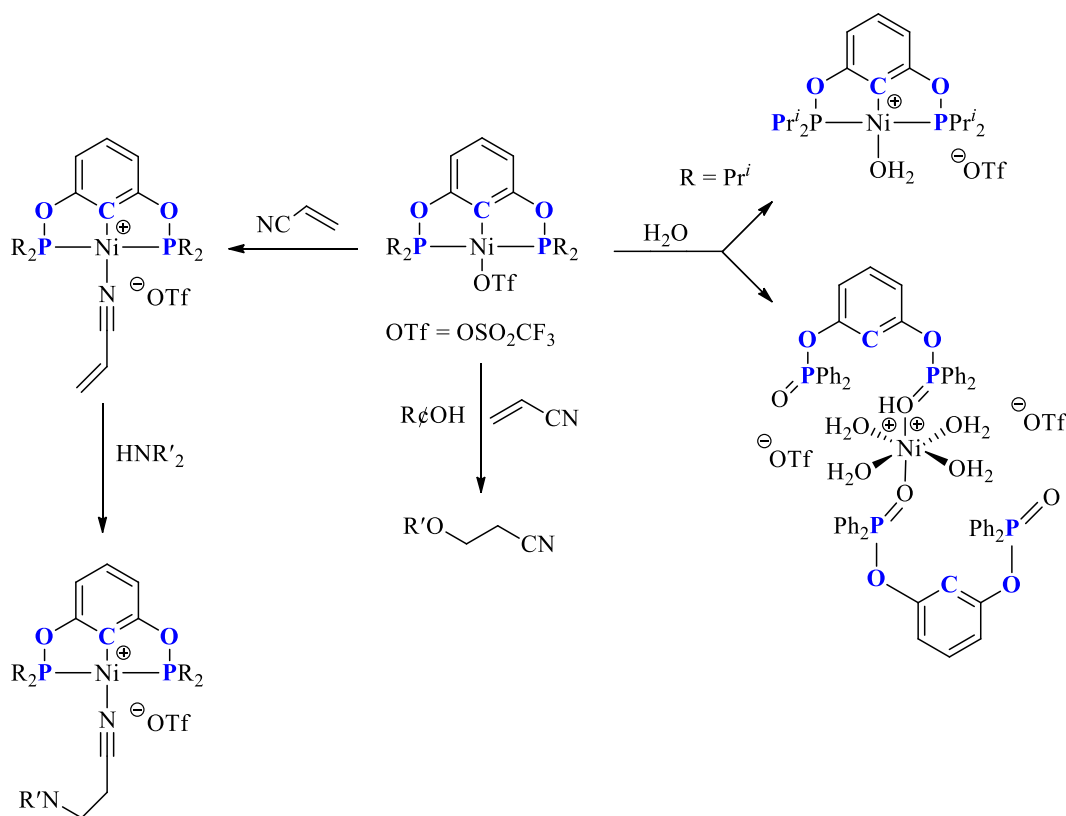
⁶³ A. Salah, D. Zargarian. *Dalton Trans.* 40 (2011) 8977.

⁶⁴ A. Rossin, M. Peruzzini, F. Zanobini. *Dalton Trans.* 40 (2011) 4447.

22). Los datos de IR para $[\text{LNi}(\text{NCR})]^+$ son particularmente útiles para evaluar la electrofilia del fragmento catiónico $[\text{LNi}]^+$ y por extensión la fuerza donadora del ligante pinza. La comparación de los valores de frecuencia de $\nu(\text{CN})$ en complejos POCOP Y PCP indican que los cationes POCOP-derivados son más electrofílicos que sus sucedáneos PCP, lo cual es consistente con la mayor reactividad de los complejos POCOP en las reacciones de hidroaminación tipo-Michael.^[65] La actividad catalítica de los complejos metálicos (POCOP^R) varía en función de los sustituyentes en las fosfinas, de esta manera el complejo que contiene isopropilos es un catalizador más activo para la hidroaminación de acrilonitrilo, especialmente en presencia de NEt_3 como agente de transferencia de H^+ ya que la aminas parecen competir con el acrilonitrilo en la coordinación al centro metálico cuando es empleado el análogo estructural con grupos fenilos; por otro lado éste promueve la reacción de formación del enlace C-N en presencia de pequeñas cantidades de agua como agente de transferencia de H^+ .^[66] El complejo $[(\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ es también mejor catalizador para la alcoholisis del acrilonitrilo en comparación al complejo $[(\text{POCOP}^{\text{Pri}})\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$. (Esquema 24)

⁶⁵ A. Castonguay, D. M. Spasyuk, N. Madern, A. L. Beauchamp, D. Zargarian. *Organometallics*. 28 (2009) 2134.

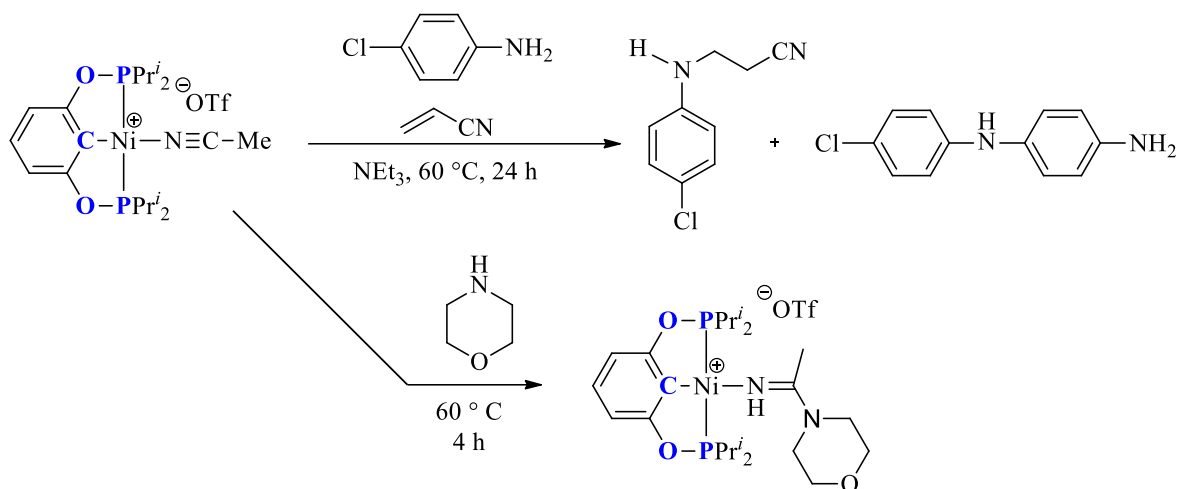
⁶⁶ A. Salah, C. Offenstein, D. Zargarian. *Organometallics*. 30 (2011) 5352.



Esquema 24. Reactividad de (POCOP)Ni(OTf).

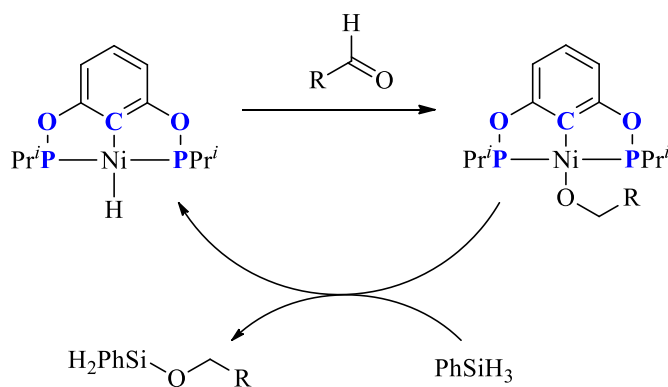
Otros experimentos interesantes se llevaron a cabo durante el estudio de las hidroaminaciones tipo-Michael promovidas por sistemas [(POCOP)Ni]. Por ejemplo la reacción de *para*-cloroanilina con acrilonitrilo catalizada por [(POCOP^{Prⁱ})Ni(NCR)]⁺ da lugar al producto de formación del enlace N-C_{acrilonitrilo} además de pequeñas trazas de un subproducto de reacción no esperado de enlace N-C_{arilo}.^[67] (Esquema 25)

⁶⁷ X. Lefèvre, G. Durieux, S. Lesturgez, D. Zargarian. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 335 (2011) 1.



Esquema 25. Formación de enlaces C-N promovida por POCOP- Ni.

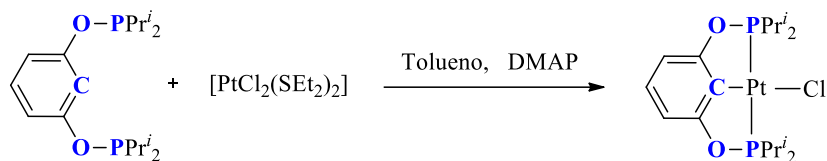
El grupo encabezado por Guan también reporta reactividades muy interesantes con los complejos hidruro $[(\text{POCOP}^{\text{R}})\text{NiH}]$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{Pen}^c$). Por ejemplo $[(\text{POCOP}^{\text{Pri}})\text{NiH}]$ reacciona con benzaldehído para dar el complejo $[(\text{POCOP}^{\text{Pri}})\text{NiOCH}_2\text{Ph}]$. (Esquema 26)



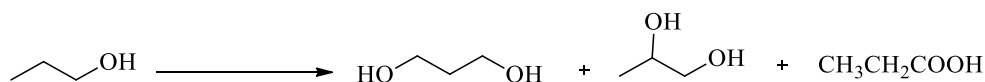
Esquema 26. Hidrosililación de aldehído catalizada por POCOP- Ni.

1.7. Complejos fosfinito POCOP de platino

La química de los complejos tipo pinza fosfinito POCOP de platino ha sido reportada recientemente y se limita a un solo reporte por Morales-Morales y Jensen.^[68] De este modo, el nuevo complejo fosfinito tipo pinza POCOP de Pt(II), $[\text{PtCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OPPr}^i\text{)}_2\}]$ fue preparado de la reacción del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPr}^i\text{)}_2]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ con buenos rendimientos (Figura 22). La estructura cristalina fue determinada a través del estudio de difracción de rayos-X. El complejo pinza de platino fue probado como catalizador para la hidroxilación de 1-propanol a 1,3-propanediol en condiciones suaves (Figura 23). La proporción del producto obtenido y el número de ciclos (TON) son comparables a los obtenidos con $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. No obstante, el complejo pinza de platino cataliza esta transformación, incluso al reemplazar PtCl_4 por CuCl_2 oxidante estequiométrico, más económico.



Esquema 27. Síntesis del complejo POCOP de Pt(II).

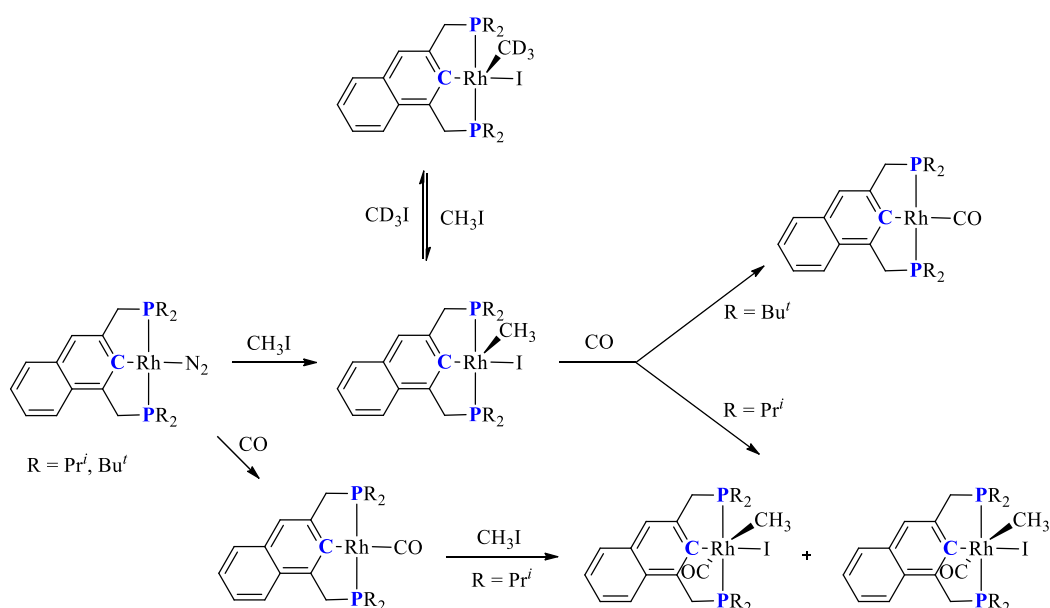


Esquema 28. Reacción de hidroxilación del 1-propanol

⁶⁸ Z. Wang, S. Sugirarti, C. M. Morales, C. M. Jensen, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta.* 359 (2006), 1923.

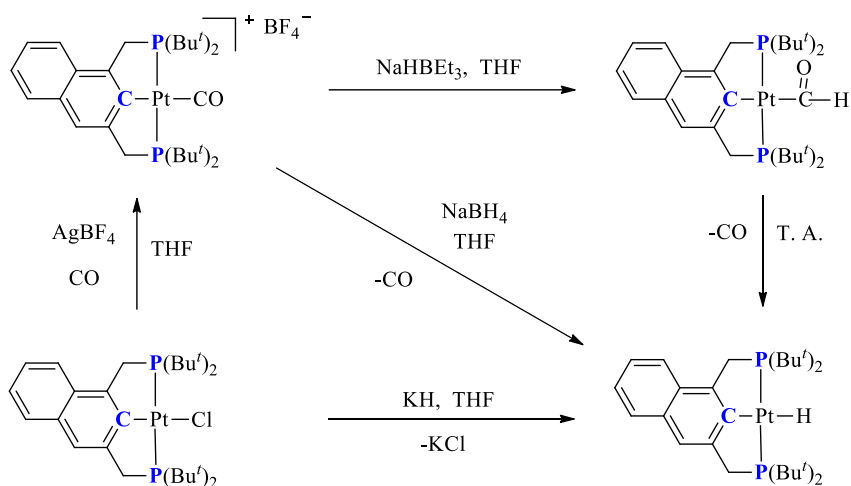
1.8. Complejos fosfino PCP derivados de naftaleno

En el transcurso de la realización de este trabajo, Milstein y colaboradores reportaron una serie de complejos PCP de Rh(III)^[10] y Pt(II)^[69] derivados de naftaleno, ligante similar al reportado en este trabajo. A partir de los complejos de Rh se realiza un estudio del efecto del sustituyente en la fosfina y el efecto estérico en la eliminación reductiva. Mientras que para el derivado de Pt (Esquema 29) se observa la activación de CO y se genera un complejo formilo de Pt(II) a través de la adición nucleofílica de hidruro.



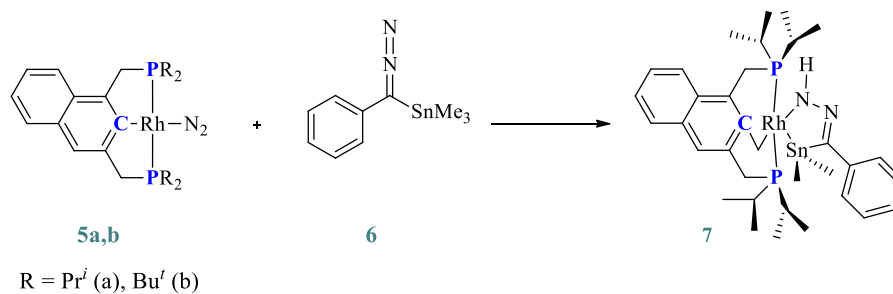
Esquema 29. Síntesis de complejos PCP de Rh derivados de naftaleno.

⁶⁹ L. Schwartzburd, E. Poverenov, Shimon, L. J. Milstein, D. *Organometallics*. 26 (2007) 2931



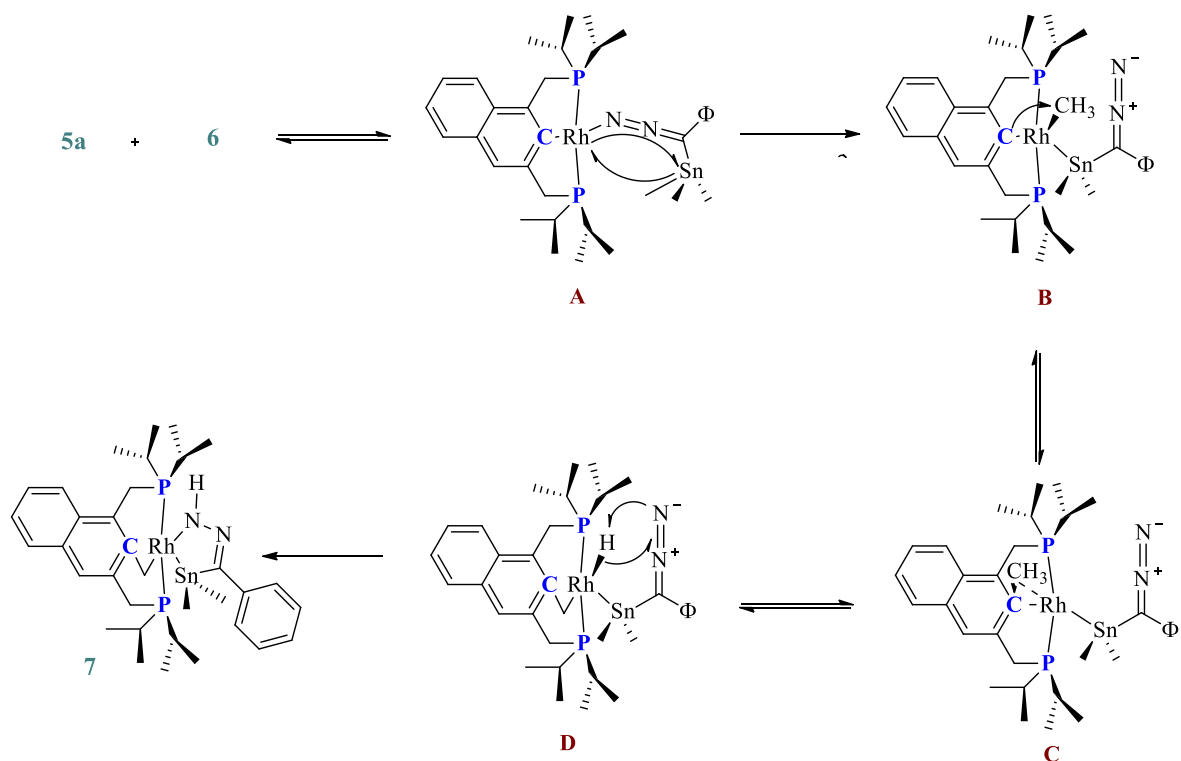
Esquema 30. Síntesis de complejos tipo pinza PCP de Pt derivados de nafataleno.

Estos complejos han mostrado ser objeto de estudio inclusive en la transferencia de metileno.^[70] partiendo de metilestananos como sustratos con la expansión del anillo quelato de cinco a seis miembros.



Esquema 31. Extensión del anillo quelato en complejos PCP de Rh derivados de nafataleno.

⁷⁰ C. M. French, L. J. W. Shimon, D. Milstein. *Chem. Eur. J.*



Esquema 32. Mecanismo de extensión de anillo en complejos tipo pinza PCP de Rh derivados de naftaleno.

1.9. Fosfinas como ligantes

Joseph Chatt dejó contribuciones invaluableles a la química de coordinación y organometálica, pero quizá la más significativa y con mayor aplicación fue la promoción de las fosfinas terciarias como ligantes versátiles en la química de los metales de transición, demostrando que su presencia promueve las reacciones en los centros metálicos.

Las propiedades de las fosfinas se modifican al variar los sustituyentes, por ejemplo si en PR_3 , R es un grupo alquilo entonces son exclusivamente donadores σ ; si es fenilo, son donadoras σ aceptoras π ; y si es un análogo como F o Cl son pobres donadoras σ , buenas aceptoras π .

Las fosfinas son ligantes neutros de estructura piramidal. Si el grupo sustituyente R es voluminoso el ángulo de cono o ángulo de Tolman (θ)^[71] es mayor, tal y como se puede apreciar en la siguiente tabla.

Tabla 2. Valores de θ dependiendo de los sustituyentes en PR_3 .

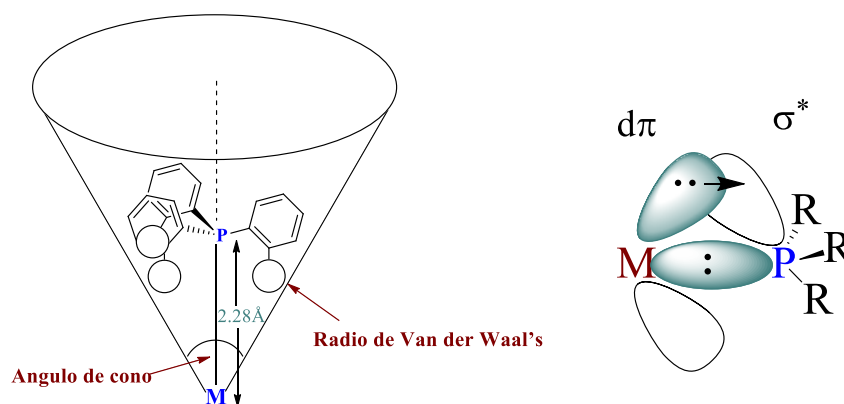
PR_3	Ángulo de Tolman (θ)
PH_3	87 °
PF_3	104 °
$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	107 °
PCH_3	118 °
$\text{P}(\text{OPh})_3$	130 °
PPh_3	145 °

La trifenilfosfina (PPh_3) es un ligante de campo fuerte según la teoría de campo cristalino y está formado por tres fenilos unidos covalentemente a un átomo de fósforo, el cual tiene dos electrones libres siendo así una base de Lewis que dona dichos electrones en la coordinación a un centro metálico. Debido a su comportamiento como ligante de campo fuerte, en algunos complejos su estructura de bajo espín produce el efecto de retrodonación.^[72]

El enlace con el metal considera retrodonación π . Ésta probablemente ocurre mediante un orbital antienlazante σ de la molécula de fosfina y menos probablemente a través de un orbital d vacío del fósforo.

⁷¹ *Modern Coordination Chemistry. The legacy of Joseph Chatt* (Eds: G. J. Leigh, N. Winterton. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Cambridge. (2002)

⁷² *Organometallics*. C. Elschenbroich. WILEY-VCH, 3rd Ed. Wienheim. (2006)



Esquema 33. Propiedades estéricas y electrónicas de las fosfinas.

1.10. Complejos de fosfinas

Las fosfinas terciarias del tipo PR_3 , son muy importantes ya que constituyen uno de los pocos tipos de ligantes en los que las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser ampliamente modificadas de manera sistemática y predecible cambiando R. Otra propiedad de gran importancia es que las fosfinas pueden estabilizar una gran variedad de complejos de gran interés para el químico organometálico, formando complejos del tipo $(R_3P)_nM-L$.

Al igual que el NH_3 , las fosfinas tienen un par solitario sobre el átomo central que puede ser cedido al metal. A diferencia del NH_3 , las fosfinas son ácidos- π , en una medida que depende de la naturaleza de los grupos R en el ligante PR_3 . En las alquil-fosfinas, el carácter ácido- π es débil; los grupos arilo, dialquilamino y alcoxi dan sucesivamente mayor carácter ácido al ligante. En el caso del PF_3 el carácter ácido- π de la fosfina llega a ser tan grande como el CO.

En el CO el orbital π^* es el que actúa como receptor de electrones del metal, recientemente se ha demostrado que, en el caso de las fosfinas, los orbitales σ^* de los enlaces P-R hacen el papel de aceptores de densidad electrónica.

El Esquema 33 muestra el diagrama de orbitales moleculares de la fosfina enlazada, cuanto más electronegativo es el grupo R, más estable es el orbital que R utiliza para enlazarse con el fósforo. Esto implica que el orbital σ^* del enlace P-R también se hace más estable. Al mismo tiempo, la contribución de los orbitales del fósforo a los orbitales σ^* se hace mayor, por lo que el tamaño del lóbulo de σ^* que se orienta hacia el metal aumenta (cuanto mayor es la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos, obtenemos más contribución del átomo más estable en el orbital molecular σ

y del menos estable σ^*). Ambos factores promueven que el orbital σ^* se haga más accesible para la retrodonación. El orden de acidez- π , en sentido creciente queda:



$P(NR_2)_3$ es mejor donador de lo que cabría esperar si nos basamos en el diagrama del Esquema 33. Probablemente esto es debido a que el par solitario sobre los átomos de N hacen que el ligante aumente su carácter donador.

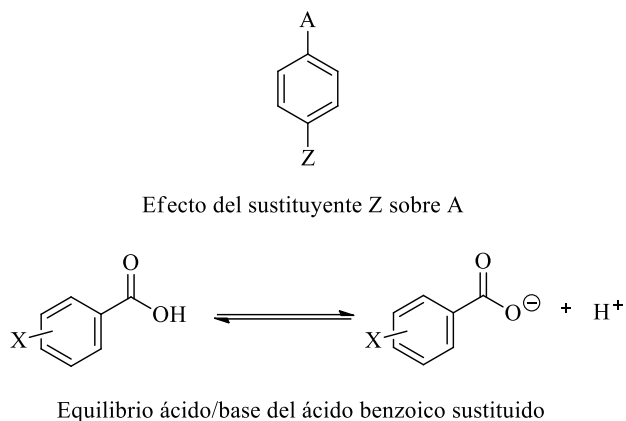
La ocupación del orbital σ^* por retrodonación implica que el enlace P-R debe elongarse ligeramente al formarse el enlace con el metal. En la práctica esto no se observa, ya que también se produce una disminución simultánea de la longitud de enlace P-R debido a la donación del par solitario del P al metal, con la consiguiente disminución de la repulsión par solitario (PS)-par de enlace (PE).

PARÁMETRO DE HAMMETT

En las reacciones de acoplamiento C-C existen varios factores que repercuten en la eficiencia del catalizador para la formación de productos. Estos factores están estrechamente relacionados con el ciclo catalítico y, en general, tienden a ser determinantes. Entre estos factores destaca el ejercido por los sustituyentes presentes en el halobenceno y desde el punto de vista de estudio de factores electrónicos, el sustituyente en posición *para* resalta, siendo posible cuantificar este efecto vía el parámetro de Hammett^[73].

El parámetro de Hammett (σ_x) "cuantifica" los efectos electrónicos en una reacción determinada a través del efecto del grupo Z en la reactividad del grupo A (Esquema 34). Este parámetro se determina con base a la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico.

⁷³ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem. Rev.* 91 (1991) 165.



Esquema 34. Determinación del parámetro de Hammett.

Estos valores de (σ_x) (Tabla 1) los determinó Hammett tomando como referencia las constantes de ionización del ácido benzoico de la siguiente manera:

$$\sigma_x = \log K_x - \log K_H$$

donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25 °C y K_x es la constante correspondiente para el ácido benzoico sustituido en las posiciones *meta* o *para*

Tabla 3. Parámetros de Hammett.

Sustituyente	Valor de σ
-NH ₂	-0.66
-OCH ₃	-0.27
-CH ₃	-0.17
-H	0.0
-F	0.06
-I	0.18
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH ₃	0.5
-CN	0.66
-NO ₂	0.78

Capítulo 3
Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

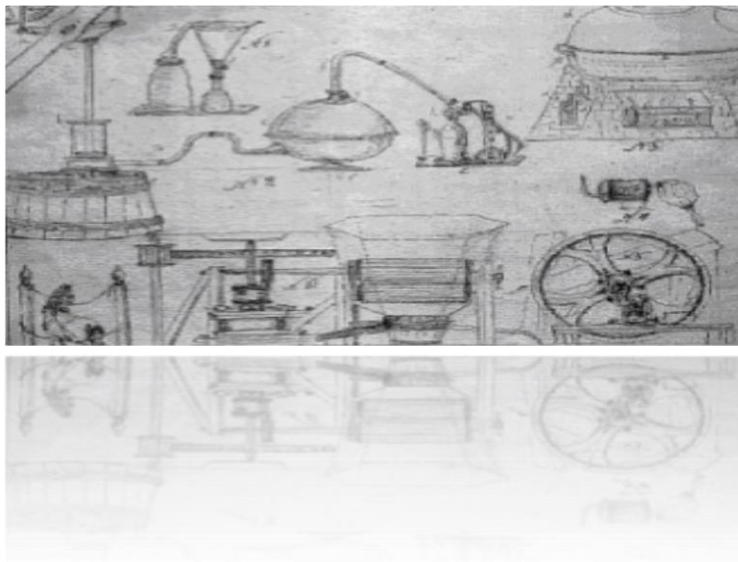
Dada la versatilidad estructural de los complejos fosfinito tipo pinza será posible diseñar catalizadores de metales de transición utilizando ligantes tipo pinza cuya reactividad pueda ser modificada mediante una modulación fina de factores estéricos y electrónicos.

Las diferencias estéricas y electrónicas en los sustituyentes de las fosfinas permitirán modular las propiedades del centro metálico en reacciones de acoplamiento cruzado. Así, se espera que los complejos tipo pinza POCOP derivados de 1,3-naftoresorcinol y metales del grupo 10 que contienen fosfinas que poseen grupos con mayor capacidad electro-donadora presenten una mejor actividad catalítica

Objetivos

- ☞ Sintetizar y caracterizar los nuevos ligantes fosfinito tipo pinza basados en 1,3-naftoresorcinol (POCOP) de fórmula general $[\{C_{10}H_6-1,9-(OPR_2)\}_2]$ donde R = Ph, Pr^t y Bu^t.
- ☞ Sintetizar y caracterizar los nuevos complejos fosfinito tipo pinza derivados de los ligantes POCOP $[\{C_{10}H_6-1,9-(OPR_2)\}_2]$ y metales del grupo 10.
- ☞ Examinar las propiedades catalíticas de los nuevos complejos fosfinito tipo pinza (POCOP) de Pd²⁺ y Ni²⁺ en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, C-N y C-S.

Capítulo 4
Síntesis de compuestos pinza
POCOP
[MCl{C₁₀H₅-2,10-(OPR₂)₂}]

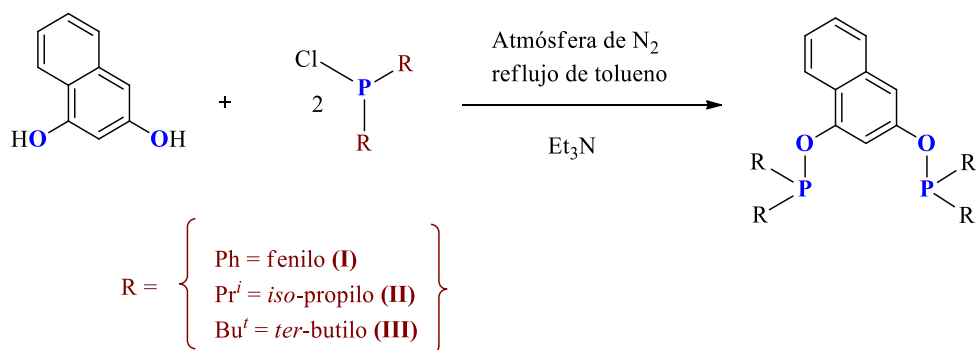


En el presente capítulo se realiza el análisis de la síntesis y caracterización de los diferentes ligantes fosfinito tipo pinza basados en 1,3-naftoresorcinol así como los diferentes complejos derivados de ellos con metales del grupo 10. El análisis estructural se realizó mediante métodos espectroscópicos de rutina como espectrometría de masas a través de la modalidad FAB⁺, resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}. Para el caso de los ligantes la RMN de ³¹P{¹H} fue idónea dada la abundancia isotópica de este núcleo y diagnóstica en la obtención de los diferentes ligantes, además de la practicidad de este análisis dada la sensibilidad y dificultad en el manejo de los ligantes en ausencia de atmósfera inerte. En el caso de los complejos organometálicos fosfinito tipo pinza con los metales del grupo 10 se caracterizaron a través de las técnicas antes descritas y en los casos en los cuales se obtuvieron cristales con las características apropiadas se realizó análisis de difracción de rayos-X por la técnica de monocristal, lo cual fue muy importante para la obtención de información valiosa sobre la arquitectura molecular de estas nuevas especies químicas.

4.1 Síntesis y caracterización de los ligantes nafto-POCOP

La obtención de los ligantes tipo pinza POCOP se llevó a cabo siguiendo una ruta sintética que sugirió una variación del método informado por Morales y colaboradores.^[74] La nueva metodología consistió en hacer reaccionar 1 equivalente de naftoresorcinol y 2 equivalentes de la correspondiente clorofosfina en condiciones de reflujo de tolueno por 12 horas en atmósfera inerte en presencia de Et_3N como base. (Ecuación 1)

A diferencia de la metodología reportada por Morales esta nueva propuesta emplea tolueno como disolvente de reacción en vez de THF el cual presenta la cualidad de ser un disolvente menos higroscópico y menos polar lo cual favorece la precipitación de las sales y la mejor separación del ligante, así como una base más suave como es la Et_3N .



Ecuación 1. Ruta general de síntesis para la obtención de los ligantes POCOP [$C_{10}H_6-1,9-(OPR_2)_2$]

⁷⁴ D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen. *Chem. Commun.* (2000) 1619

4.2 Caracterización espectroscópica de los ligantes fosfinito tipo pinza nafto-POCOP (I), (II) y (III)

El compuesto tipo pinza [$C_{10}H_6-1,9-(OPPh_2)_2$] (I) se obtuvo de manera eficiente como un líquido blanquecino en buen rendimiento correspondiente al 86 % en base al 1,3-naftoresorcinol. Asimismo se obtuvo el compuesto [$C_{10}H_6-1,9-(OPPr^i_2)_2$] (II) como un aceite de color ámbar con un rendimiento de 80 %. Y finalmente el compuesto [$C_{10}H_6-1,9-(OPBu^t_2)_2$] (III) se obtuvo como un aceite color blanco con un rendimiento de 93 %.

Los ligantes (I), (II) y (III) se almacenaron en atmósfera inerte para posteriormente ser caracterizados a través de resonancia magnética nuclear RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$. Debido a que este tipo de compuestos son inestables al aire y descomponen rápidamente siendo sensibles a la humedad y atmósfera oxidante no se realizaron otras pruebas de caracterización. Sin embargo el análisis por RMN es concluyente respecto a la estructura y pureza del compuesto.

4.2.1 Espectro RMN 1H del ligante [$C_{10}H_6-1,9-(OPBu^t_2)_2$] (I)

Dada la similitud estructural de los ligantes sintetizados se presenta como ejemplo representativo de caracterización el espectro de resonancia magnética nuclear de 1H del ligante [$C_{10}H_6-1,9-(OPBu^t_2)_2$] (III).

Así en aproximadamente δ 6.9 ppm se observa una señal correspondiente al protón de carbono central (H1), posteriormente una señal en δ 7.1 ppm (H2 y H4) adicionalmente en el intervalo en δ 7.38 ppm se encuentran las señales debidas a los protones (3 y 5). Al final hacia campo bajo aparece una señal en δ 8 ppm (H6) (Figura 1).

4.2.2 Espectros RMN $^{31}P\{^1H\}$ de los ligantes [$C_{10}H_6-1,9-(OPPh_2)_2$] (I), [$C_{10}H_6-1,9-(OPPr^i_2)_2$] (II) y [$C_{10}H_6-1,9-(OPBu^t_2)_2$] (III)

Mientras que en el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ del ligante (II) (Figura 2) se observan dos señales singulete en δ 111.15 ppm y δ 111.78 ppm debido a que los núcleos de fósforo no son magnéticamente equivalentes. Igualmente en el caso de su homólogo con

isopropilos el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3) exhibe dos señales en δ 146.52 ppm y en δ 147.34 ppm congruente con ambos núcleos de fósforo no equivalentes. Sin embargo el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligante (III) muestra una sola señal en δ 146.57 ppm, si bien se esperaban dos señales como consecuencia de dos fósforos no equivalentes, es probable que al realizar este experimento a una mayor frecuencia se aumente la resolución y de esta manera se pueda separar las señales traslapadas.

También se puede decir que los desplazamientos químicos observados en ^{31}P son congruentes con la capacidad donadora de los ligantes siendo el menos donador el que contiene los sustituyentes fenilos, y en orden creciente de capacidad donadora se encuentran los ligantes (II) y (III) conteniendo los sustituyentes *iso*-propilo y *ter*-butilo respectivamente

En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparecen para Ph en δ 111 ppm, Pr^{*i*} en δ 147 ppm y para Bu^{*t*} en δ 146 ppm.

Cabe enfatizar que la ausencia de cualquier otra señal en estos espectros es también indicativo de la pureza con la cual los ligantes fueron obtenidos, por lo que pueden ser empleados como se obtienen en el paso siguiente de metalación.

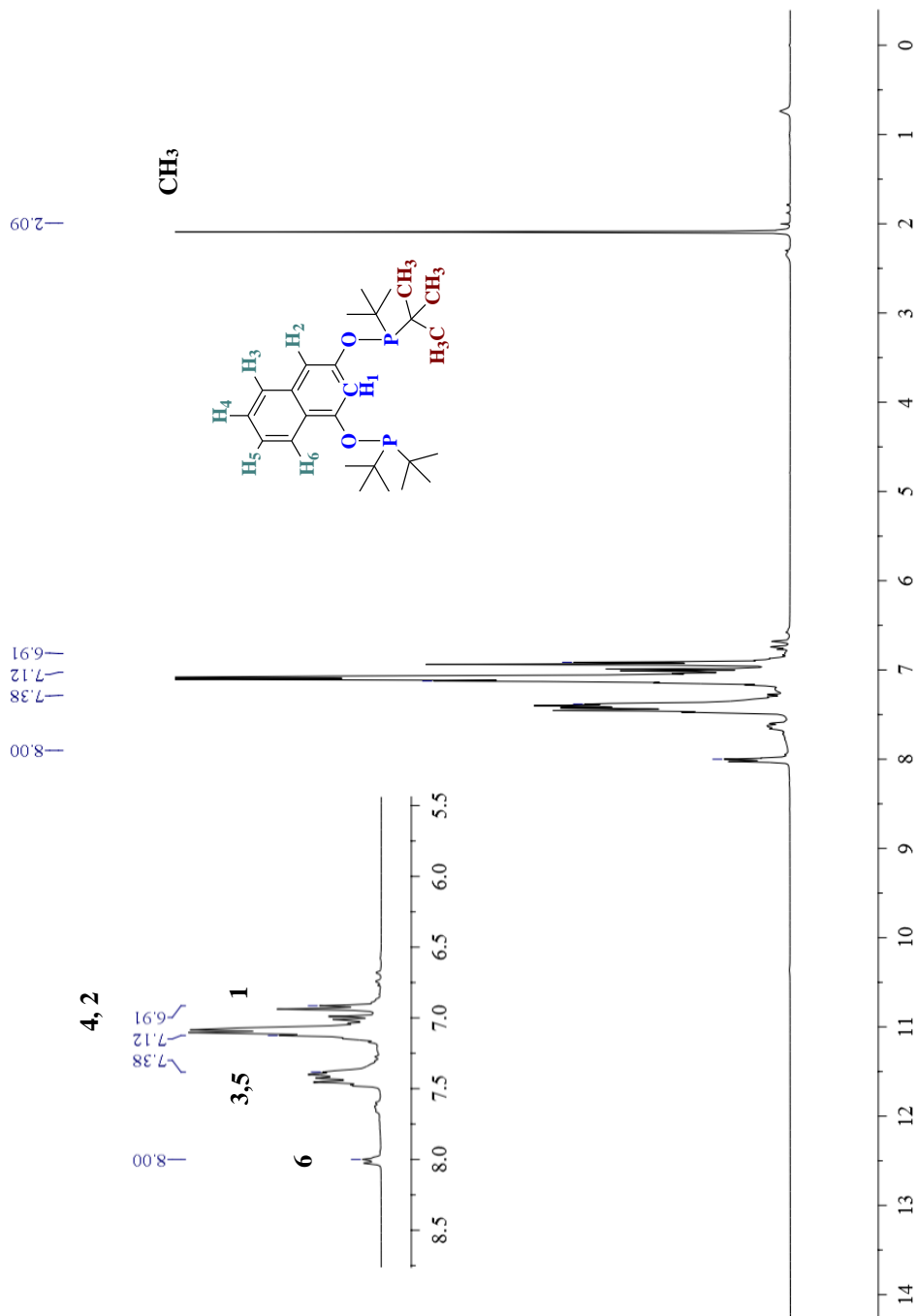


Figura 1. Espectro RMN de $^1H(CDCl_3, 25^\circ C, 300\text{ MHz})$ del ligante

$[C_{10}H_6-1,9-(OPBu'_2)_2]$ (III)

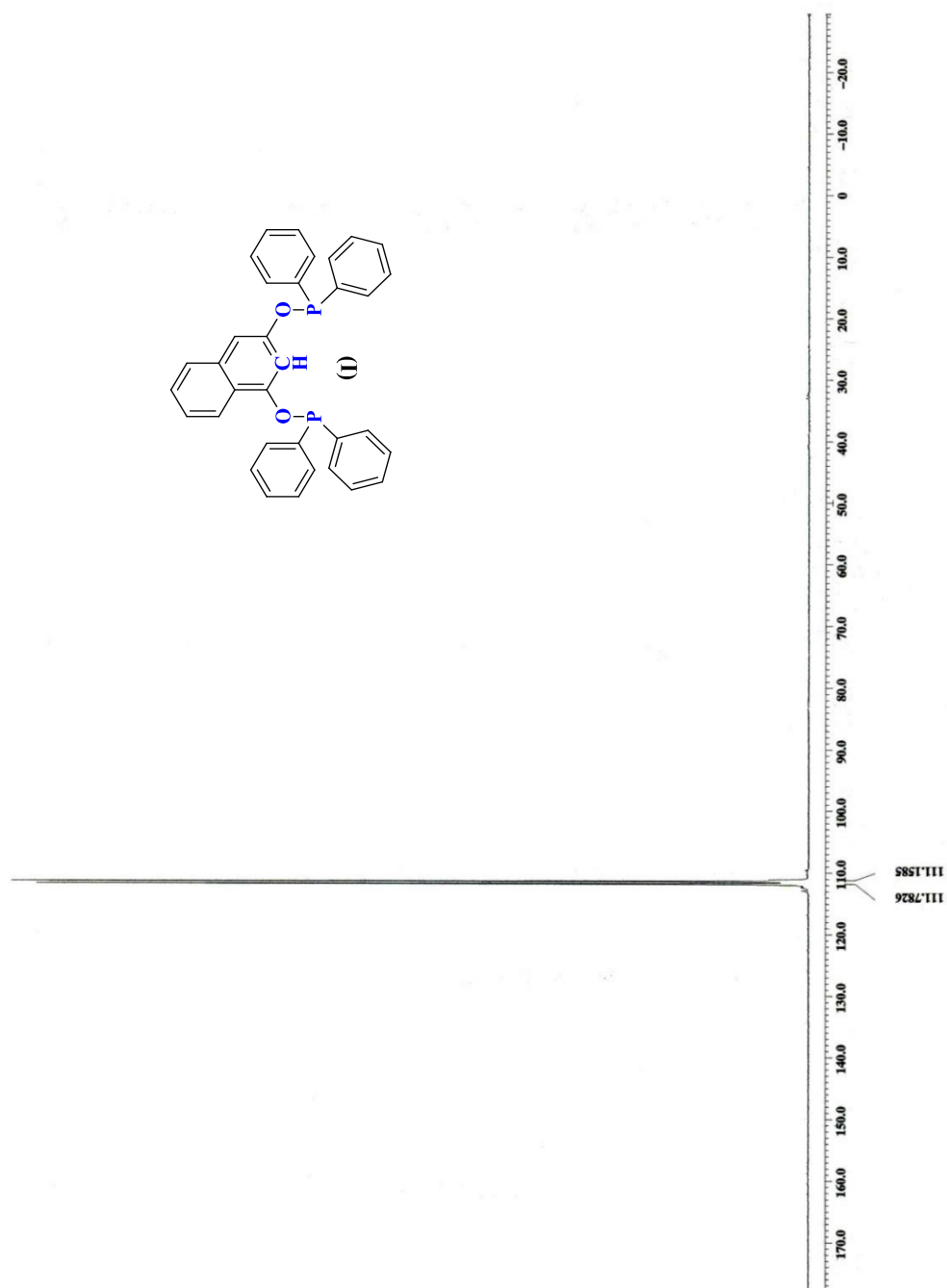


Figura 2. Espectro RMN de ³¹P{¹H}(CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del ligante

[C₁₀H₆-1,9-(OPPh₂)₂] (**I**)

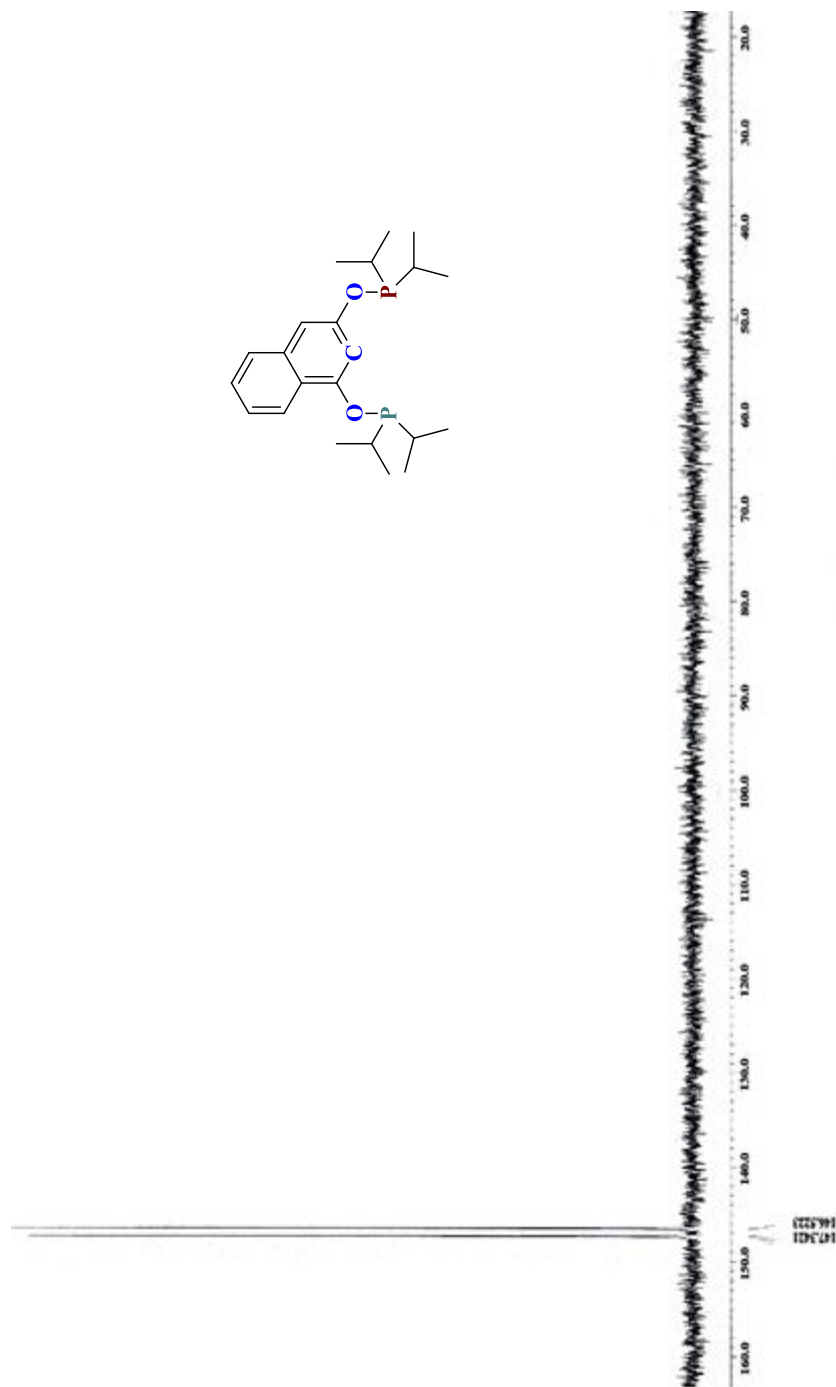
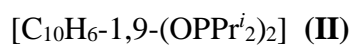


Figura 3. Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 25°C, 121 MHz) del ligante



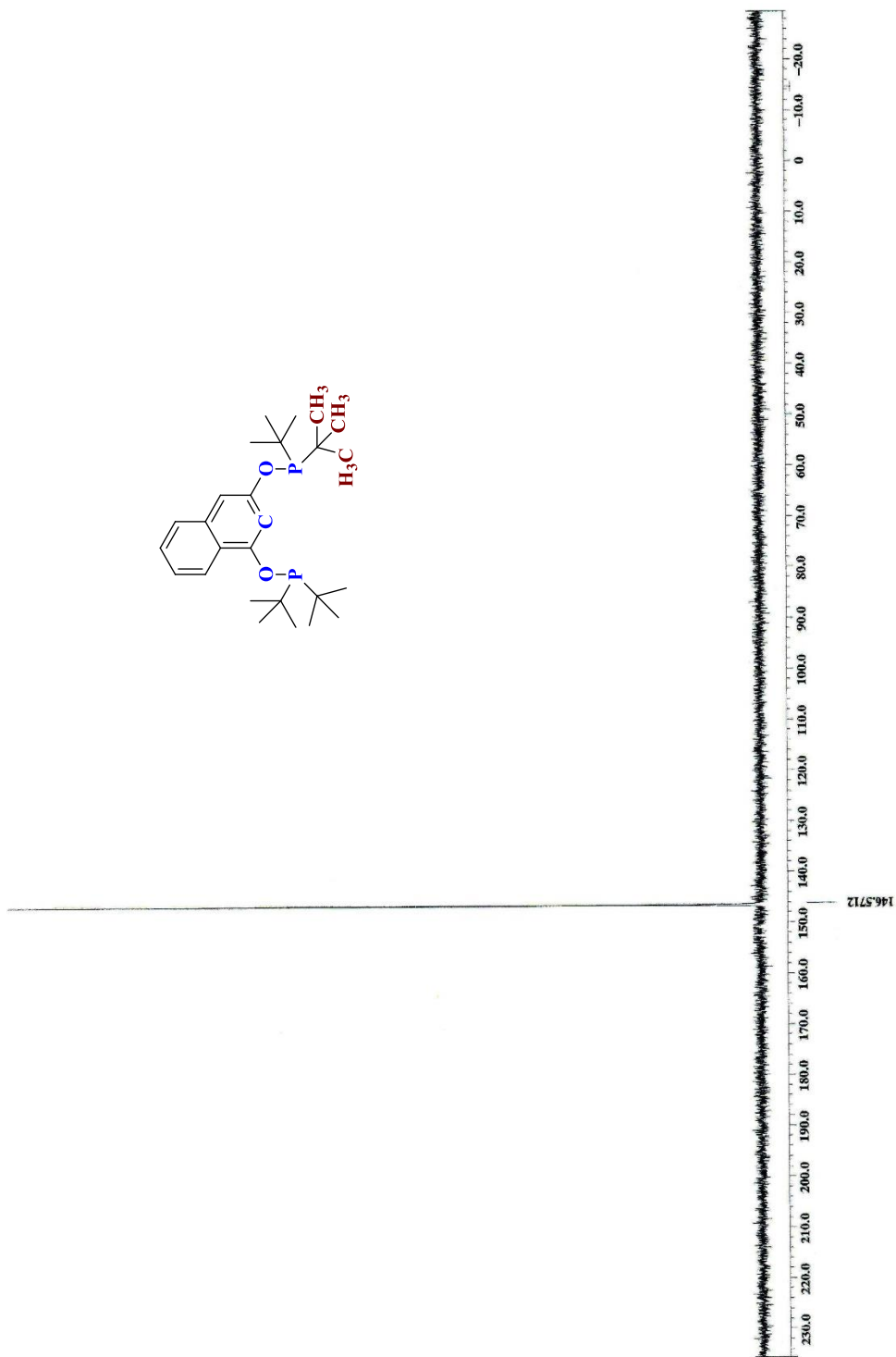
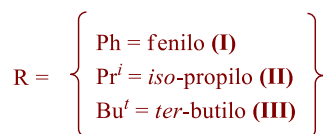
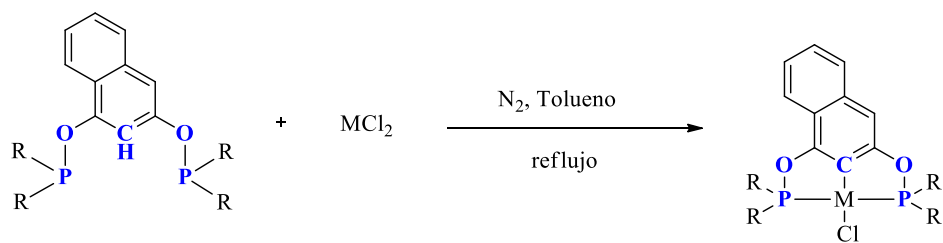


Figura 4. Espectro RMN ³¹P{¹H}(CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del ligante

[C₁₀H₆-1,9-(OPBu^t)₂] (**III**)

4.3 Síntesis de los complejos pinza [MCl{C₁₀H₅-2,10-(OPR₂)₂}]



M= Ni, Pd; Pt

Ecuación 2. Método general de síntesis para la obtención de los complejos organometálicos tipo pinza [MCl{C₁₀H₅-2,10-(OPR₂)₂}]

4.4 Complejos de Níquel

4.4.1 Síntesis de [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (IV)

Él compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (IV) se obtuvo a través de la reacción en atmósfera de nitrógeno del ligante [C₁₀H₆-2,10-(OPPh₂)₂] (I) con NiCl₂ en reflujo de tolueno previamente destilado y seco y Na₂CO₃ como base. Su apariencia una vez que se evaporó el disolvente empleado fue un sólido microcristalino de color verde olivo con un rendimiento de 78 % en base al NiCl₂ y un punto de fusión de 295-297 °C.

4.4.2 Espectro RMN ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} del compuesto

[NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (IV)

El espectro RMN de ¹H muestra las señales correspondientes a los protones aromáticos; en δ 7.03 ppm se observa un singlete correspondiente al protón adyacente al grupo fosfinito denominado H1, mientras que el protón H5 se encuentra desplazado hacia campo bajo en δ 8.04 ppm. Los protones (a) propios de los sustituyentes fenilos de las fosfinas se sitúan en δ 7.4 ppm. Por otro lado en el espectro de ³¹P{¹H} (Figura 6) se

observa un singulete en δ 142 ppm, sin embargo una ampliación de esta señal demuestra que se trata de dos señales; congruente con ambos núcleos de fósforo como era de esperarse para el compuesto (**IV**) debido a los fósforos no equivalentes de la molécula.

Por otro lado en la figura 7 se observa el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ en donde es posible apreciar todas las señales esperadas para los diferentes tipos de carbono presentes en la estructura propuesta. A campo bajo aparece una señal que corresponde a los carbonos unidos al oxígeno δ 135.41 ppm, la siguiente señal corresponde a los carbonos unidos al fósforo en δ 131.80 ppm, otra señal muy importante es la del carbono *ipso* que aparece en δ 126.8 ppm.

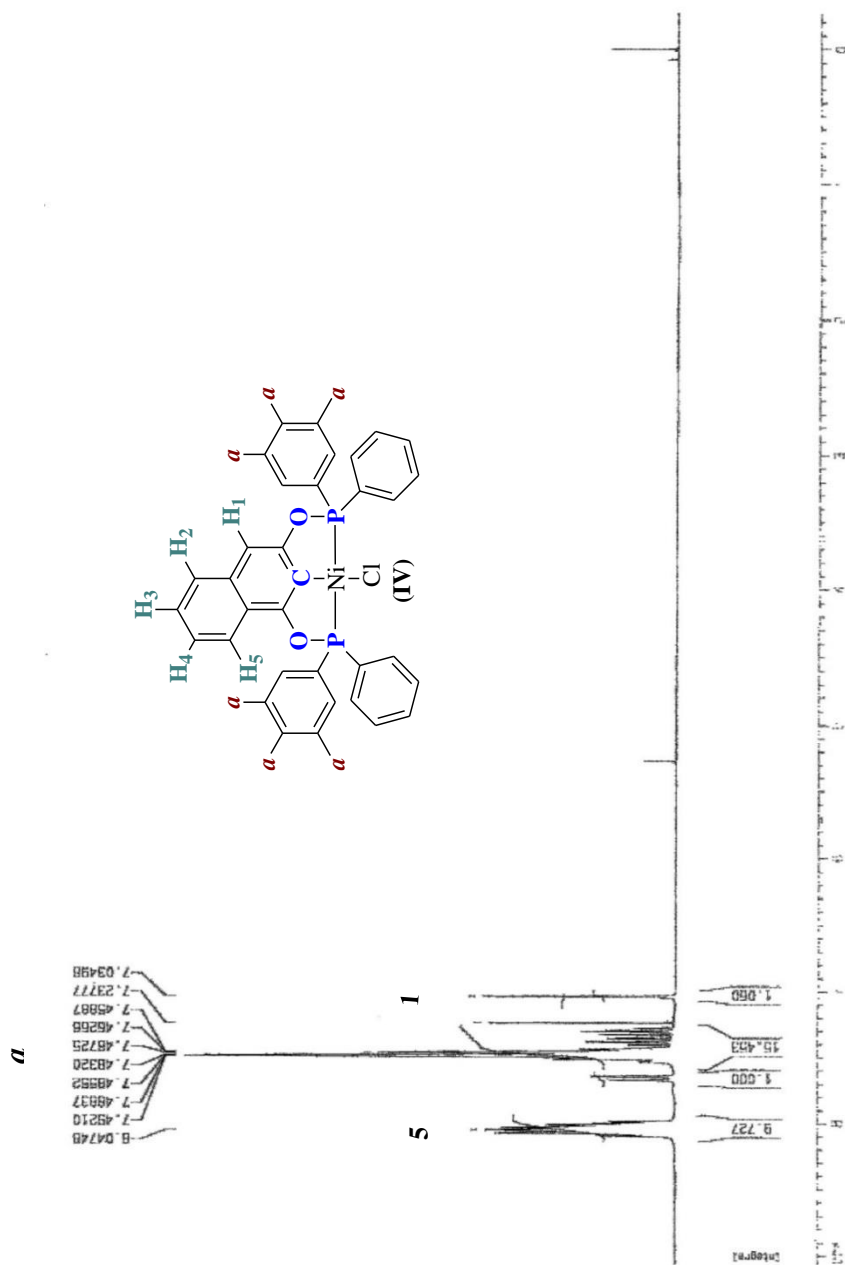
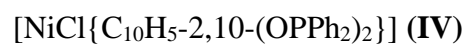


Figura 5. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto



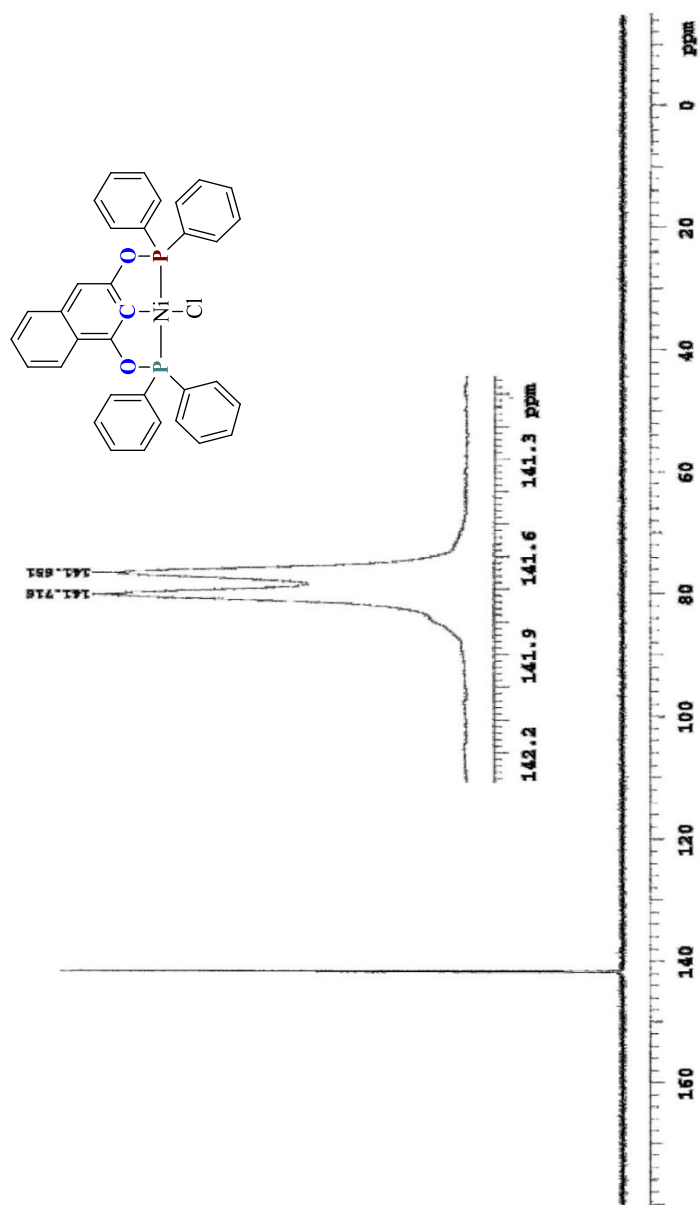


Figura 6. Espectro RMN ³¹P{¹H}(CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (**IV**)

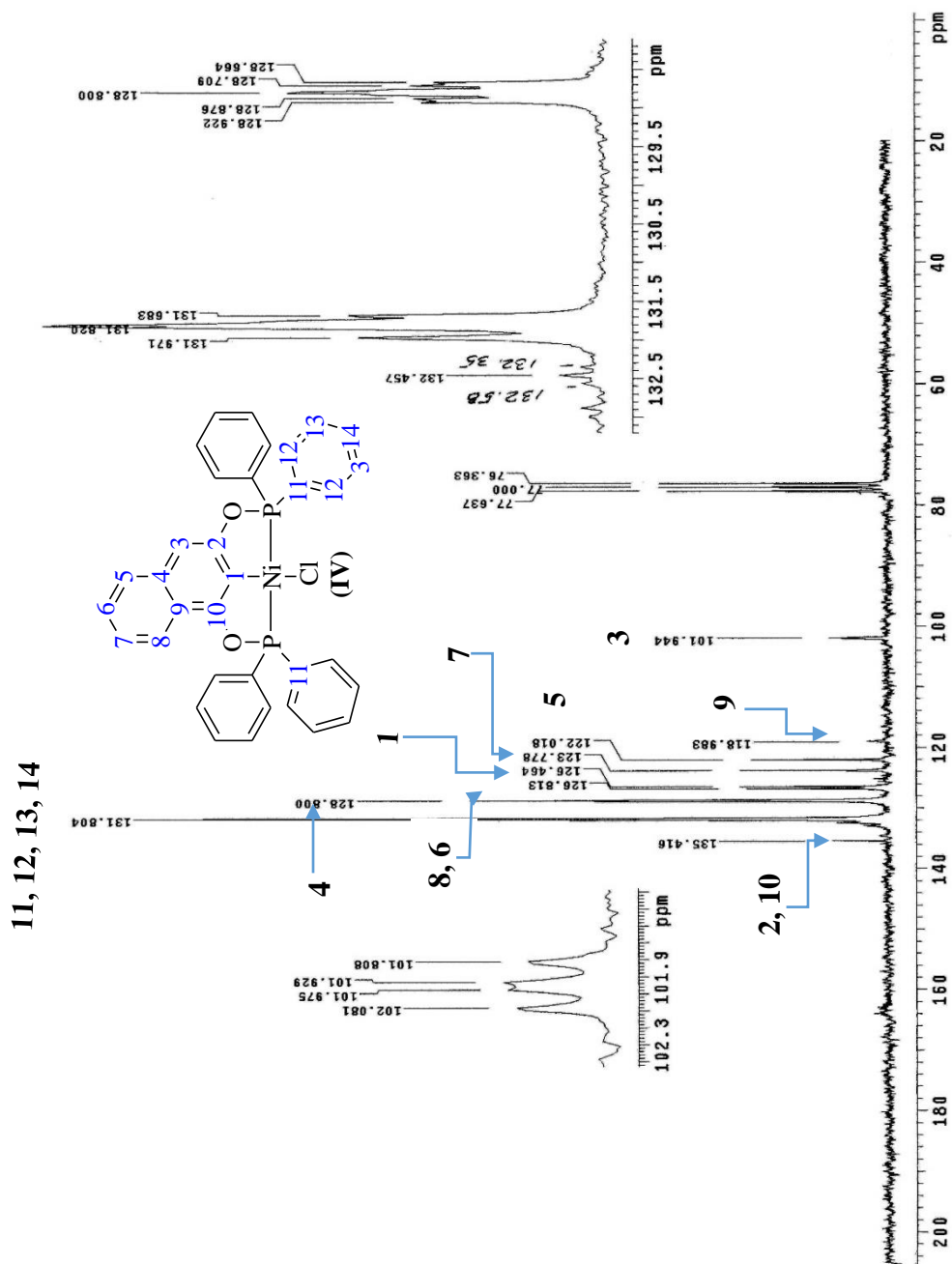


Figura 7. Espectro RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 75 MHz) del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (**IV**)

4.4.3 Análisis de difracción de Rayos-X de cristal único para el compuesto

[NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (IV)

Los cristales de color verde olivo contaban con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X, éstos se obtuvieron a través de la evaporación lenta de una mezcla de disolventes CH₂Cl₂-isopropanol (1:4). De los resultados obtenidos se observa la arquitectura molecular del compuesto que indica claramente la geometría de un plano cuadrado ligeramente distorsionado, con el ligante orgánico coordinado de manera tridentada, a través de dos enlaces con los átomos de fósforo de los grupos fosfinito y un enlace organometálico M-C del carbono *ipso* del ligante y completando la esfera de coordinación un átomo de cloro se enlaza de forma covalente al metal (Figura 8).

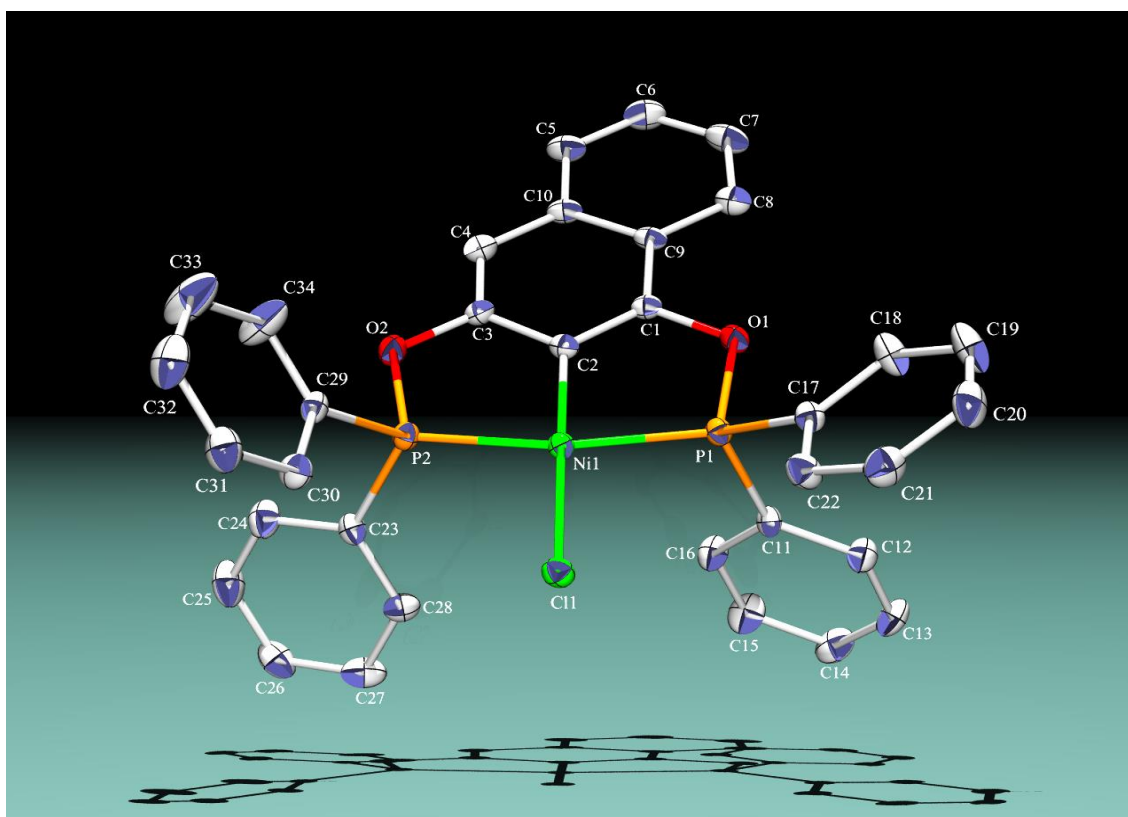
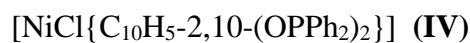


Figura 8. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto

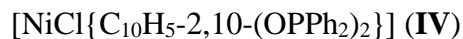


Otros datos relevantes a la estructura del compuesto (IV) se presentan a continuación en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Datos cristalográficos del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (IV)

Fórmula química	C ₃₄ H ₂₅ Cl Ni O ₂ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Constantes de celda	
a (Å)	15.125(2)
b (Å)	10.058(1)
c (Å)	17.403(2)
α,β,γ (°)	90, 90.493 (2), 90
V (Å ³)	2647.4(5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.474
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.986
F (000)	1208
Tamaño (mm)	0.40 x 0.12 x 0.06
Rango de θ (°)	2.34 a 25.36
Índice de rangos	-18<=h<=18, -12<=k<=12, -20<=l<=20
Reflexiones colectadas	21292
Reflexiones independientes	4842 [R(int) = 0.0756]
Corrección	Empírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0632, wR2 = 0.0843

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace del compuesto



Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Ni(1)-C(2)	1.886(4)	C(2)-Ni(1)-P(2)	82.12(15)
Ni(1)-P(2)	2.148(14)	C(2)-Ni(1)-P(1)	81.39(15)
Ni(1)-P(1)	2.154(13)	C(2)-Ni(1)-Cl	177.47(14)
Ni(1)-Cl	2.200(13)	P(2)-Ni(1)-P(1)	162.5(5)
P(1)-O(1)	1.787(5)	O(1)-P(1)-C(7)	100.98(13)

4.5 Síntesis de $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPr^i_2)_2\}]$ (V)

El compuesto $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPr^i_2)_2\}]$ (V) se obtuvo de manera similar a su análogo con fenilos a partir de la reacción estequiométrica entre el ligante $[C_{10}H_6-1,9-(OPPr^i_2)_2]$ (II) y $NiCl_2$ como un sólido microcristalino color verde olivo con un rendimiento de 77 % respecto al $NiCl_2$ y un punto de fusión de 253-257 °C.

4.5.1 Espectrometría de masas de $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPr^i_2)_2\}]$ (V)

Este valor es congruente con el peso molecular esperado para $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPr^i_2)_2\}]$ (V) que es de 485.19 g/mol, del cual por el análisis de espectrometría de masas en la modalidad de bombardeo de átomos rápidos FAB^+ del compuesto $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPr^i_2)_2\}]$ (V) muestra un ión molecular M^+ de 487 m/z correspondiente a la isotopía del Cl, además la pérdida de un fragmento Cl^- en 451 m/z. En este espectro se puede apreciar también un pico padre de 73 m/z el cual se presenta como una pérdida característica de alifáticos como son el patrón 29, 43, 57, 71 y 85 m/z.

De manera general se observó que la espectrometría de masas de los complejos sintetizados exhiben un patrón de fragmentación similar, encontrándose en todos los casos la presencia del ion molecular y la pérdida de un ligante cloruro. Los espectros de masas (FAB^+) de los complejos aquí descritos se encuentran en la sección anexa de este trabajo.

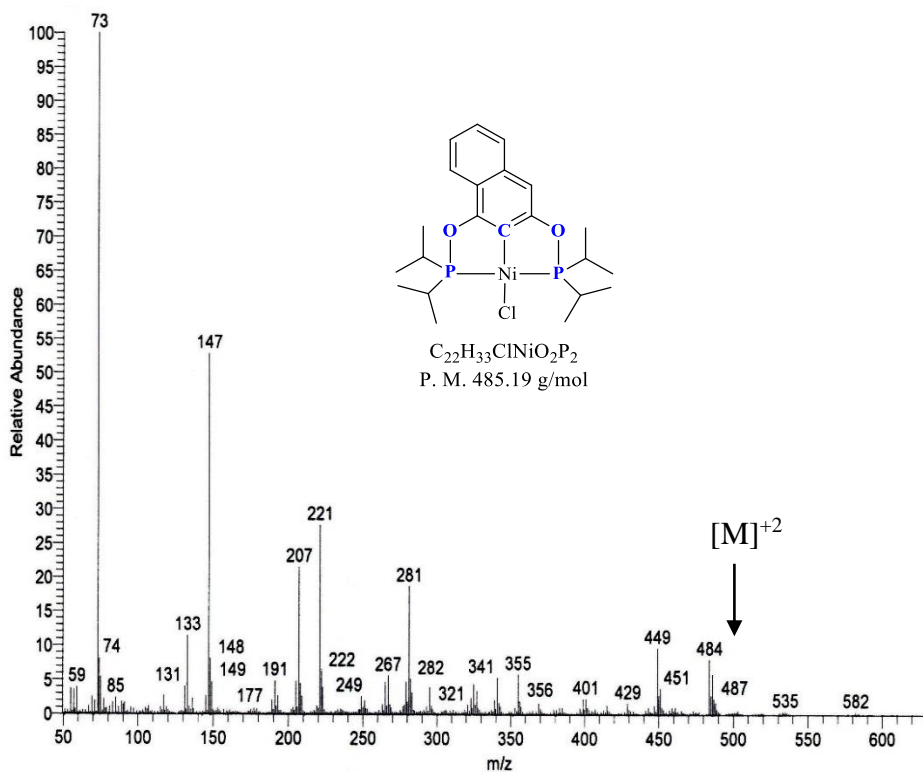


Figura 9. Espectrometría de masas (FAB⁺) del compuesto
 [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (V)

4.5.2 Espectro de RMN ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} de [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (V)

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ³¹P{¹H} (Figura 10) se observan dos señales en δ 187.13 y δ 187.16 ppm como es de esperarse al tener en la molécula fósforos no equivalentes.

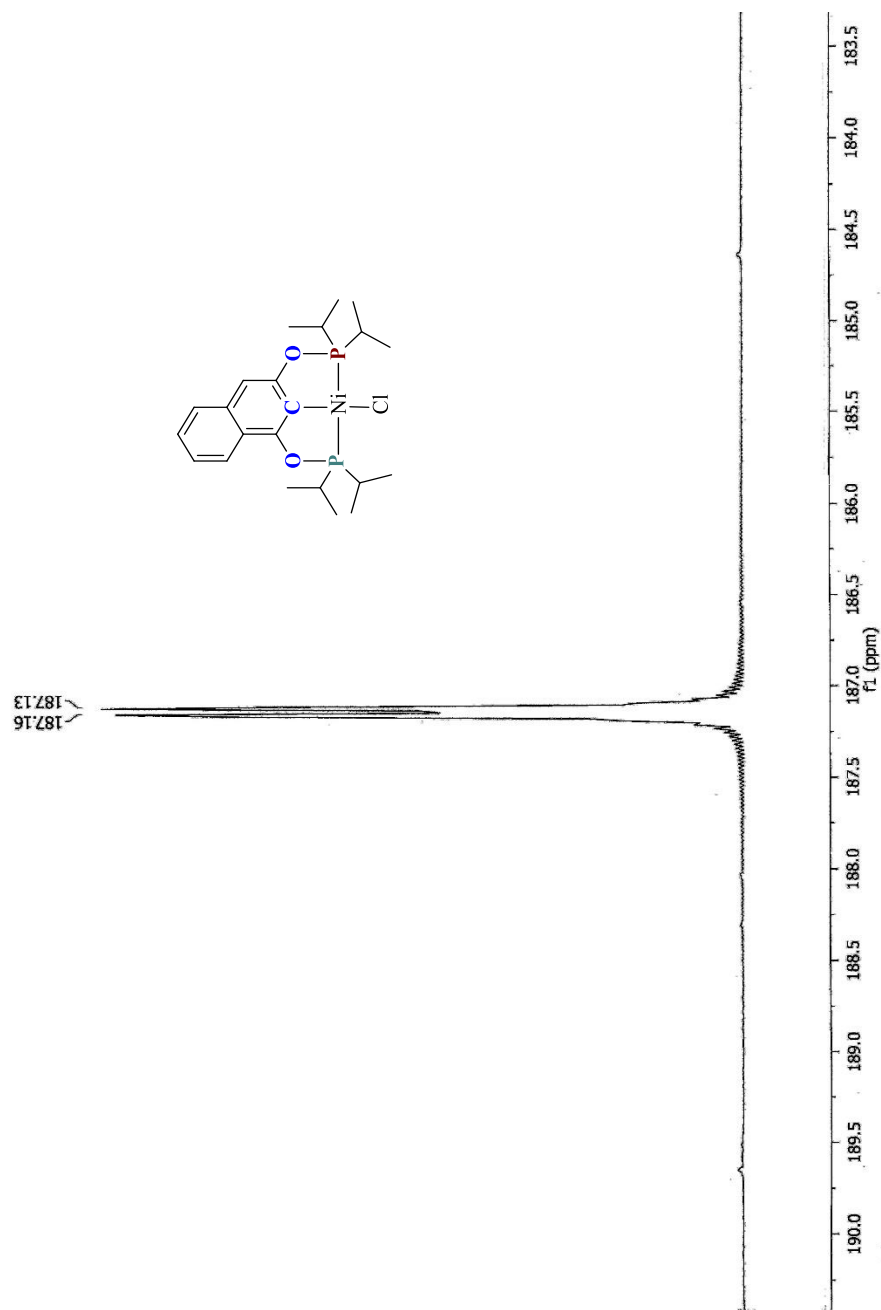


Figura 10. Espectro RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 25°C, 121 MHz) del compuesto $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPr^i)_2\}]$ (V)

En el caso del espectro RMN ¹³C{¹H} cabe enfatizar la asignación de la señal del carbono *ipso* la cual se localiza en δ 124 ppm, es decir se observa la influencia de los sustituyentes en la fosfina y de esta manera se observa un menor desplazamiento hacia campo alto.

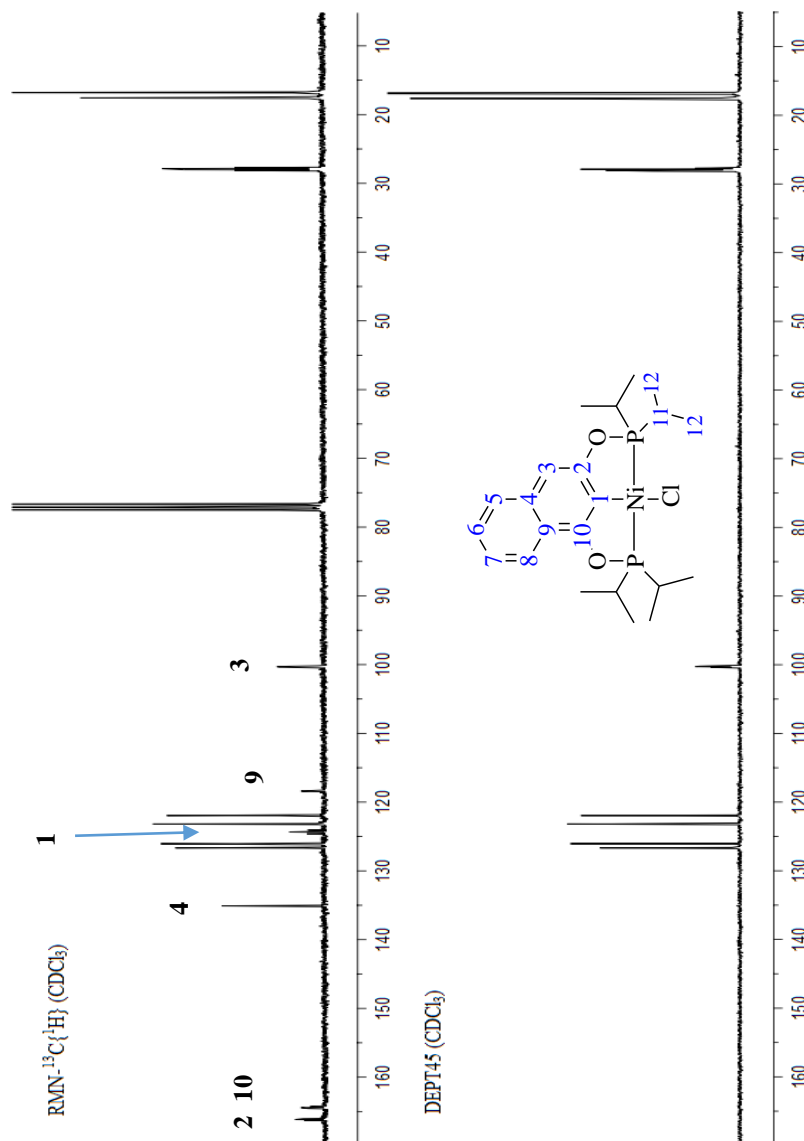
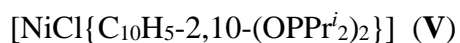


Figura 11. Espectro RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 75 MHz) del compuesto



4.5.3 Análisis por difracción de Rayos-X de cristal único para el compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (V)

Se obtuvieron cristales de color verde-amarillentos por evaporación lenta de una disolución de diclorometano saturada del complejo.

Al igual que el derivado de fenilos [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (IV), esta especie exhibe también una geometría plano cuadrado distorsionada alrededor del átomo de Ni, presentando el ligante coordinado de manera tridentada en la forma típica de un compuesto pinza con dos átomos de fósforo en posición *trans* uno al otro y el característico enlace Ni-C organometálico y completando el cuadrado un ligante cloruro *trans* al carbono Ni-C, confirmando de manera inequívoca la estructura del complejo [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (V) (Figura 12).

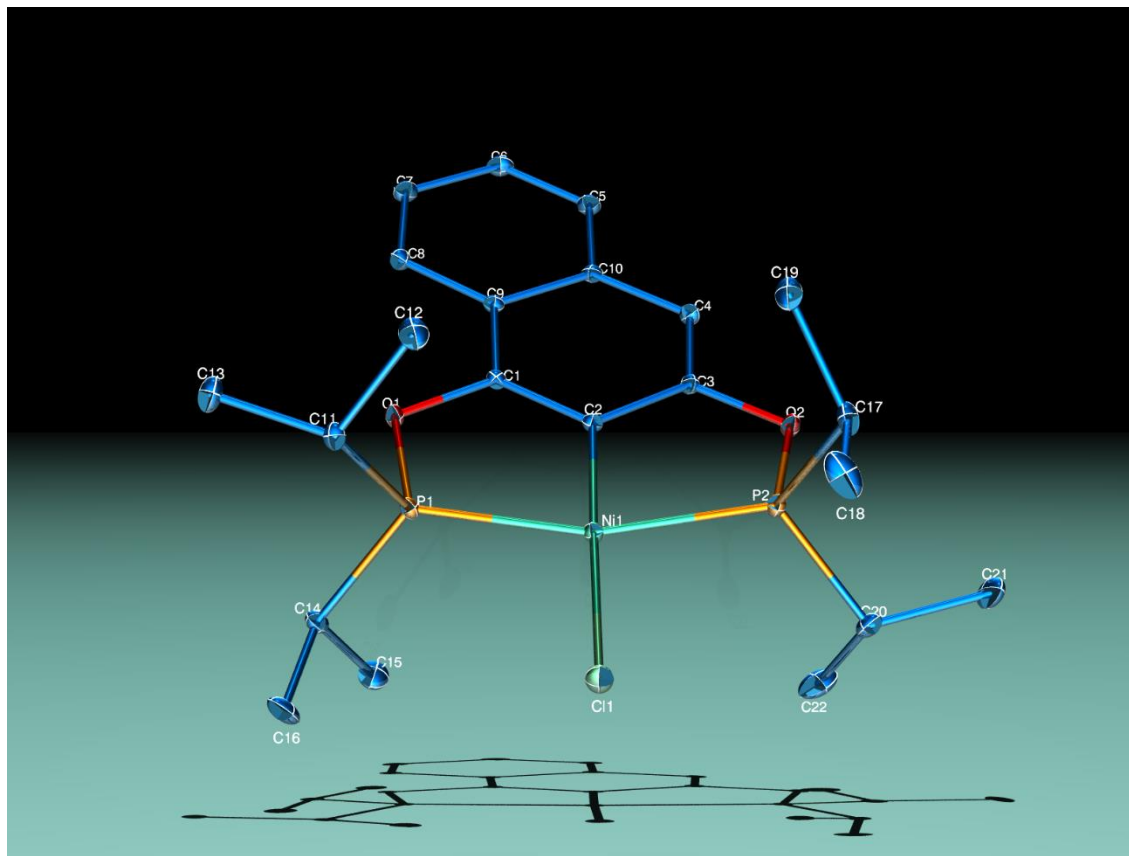
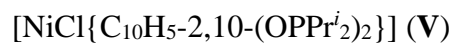


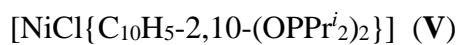
Figura 12. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Datos relevantes al respecto de esta estructura incluyendo ángulos y distancias de enlace se presentan en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5 cristalográficos del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPr₂)₂}] (V)

Fórmula química	C ₂₂ H ₃₃ Cl Ni O ₂ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Constantes de celda	
a (Å)	12.2454(14)
b (Å)	14.3018(16)
c (Å)	14.9082(17)
α,β,γ (°)	71.876(2), 69.050(3), 71.933(3)
V (Å ³)	2258.4(4)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.328
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.132
F (000)	952
Tamaño (mm)	0.408 x 0.258 x 0.106
Rango de θ (°)	1.83 a 25.37
Índice de rangos	-13<=h<=14, -16<=k<=17, 0<=l<=17
Reflexiones colectadas	8225
Reflexiones independientes	8230 [R(int) = 0.0393]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1118

Tabla 6 Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Ni(1)-C(1)	1.875(19)	C(2)-Ni(1)-P(2)	82.10(6)
Ni(1)-P(2)	2.145(6)	C(2)-Ni(1)-P(1)	82.49(6)
Ni(1)-P(1)	2.157(6)	P(2)-Ni(1)-P(1)	162.9(3)
Ni(1)-Cl(1)	2.185(6)	C(1)-Ni(1)-Cl(1)	176.3(6)
P(1)-O(1)	1.653(14)	P(2)-Ni(1)-Cl(1)	97.45(4)

4.6 Síntesis de [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (VI)

El compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (VI) se obtuvo de manera análoga a los complejos (IV) y (V) vía activación C-H a través de la reacción entre el ligante [C₁₀H₆-2,10-(OPBu^t)₂] (III) y NiCl₂ en condiciones de reflujo usando tolueno como disolvente, como un sólido microcristalino color verde olivo con un rendimiento de 84 % en base a NiCl₂ y un punto de fusión de 265°C-267°C.

4.6.1 Espectro de RMN ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} de [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (VI)

En el espectro de RMN de ¹H (Figura 13) se pueden notar claramente las señales esperadas para este compuesto. Por un lado la señal en δ 6.74 ppm correspondiente al protón *orto* a uno de los grupos fosfinito aquí señalado como H1. Además las señales con integrales adecuadas entre δ 7.14 y δ 7.8 ppm correspondientes a los protones aromáticos restantes. Y finalmente una señal intensa en δ 1.47 ppm que exhibe la presencia de los metilos de los grupos *ter*-butilos en el complejo bajo análisis.

De manera complementaria, el análisis del espectro de RMN de ³¹P{¹H} (Figura 14) para este compuesto presenta dos señales singulete en δ 188.02 ppm y δ 188.05 ppm indicativo de núcleos de fósforo no equivalentes lo cual está de acuerdo con la estructura propuesta para el compuesto (VI). Además la presencia única de esta señal, nos indica que el compuesto esta puro.

Con respecto del espectro de RMN de ¹³C{¹H} las señales más representativas se pueden observar en δ 26.9 ppm señal característica para los carbonos de los metilos, mientras que en δ en 38.3 ppm se observa otra señal propia del carbono cuaternario alifático. En la zona de carbonos aromáticos se presenta una señal tipo triplete correspondiente al C1 en δ 123 ppm debida al *Cipso*.

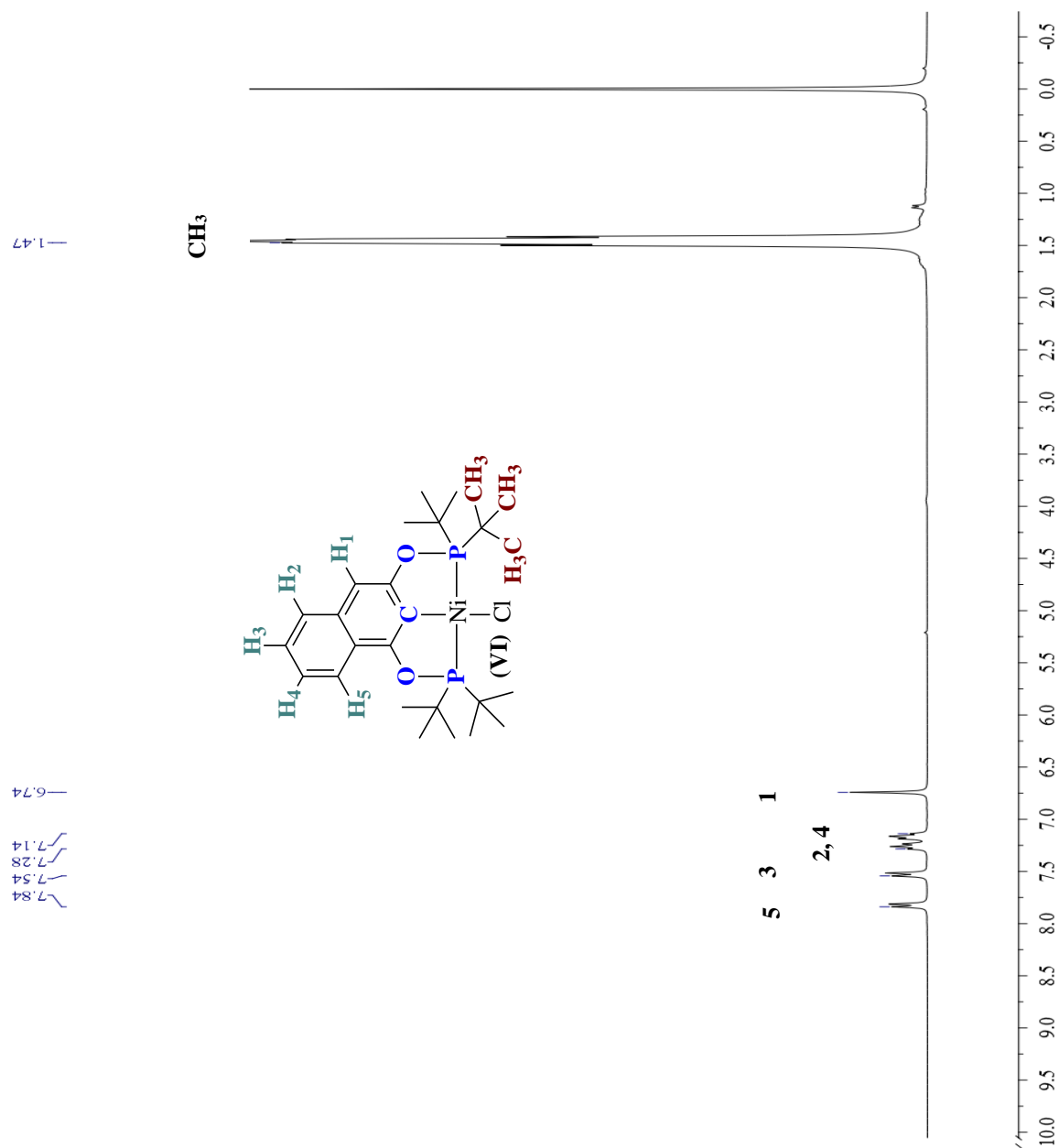
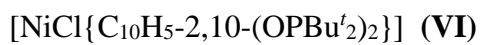


Figura 13. Espectro de RMN 1H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto



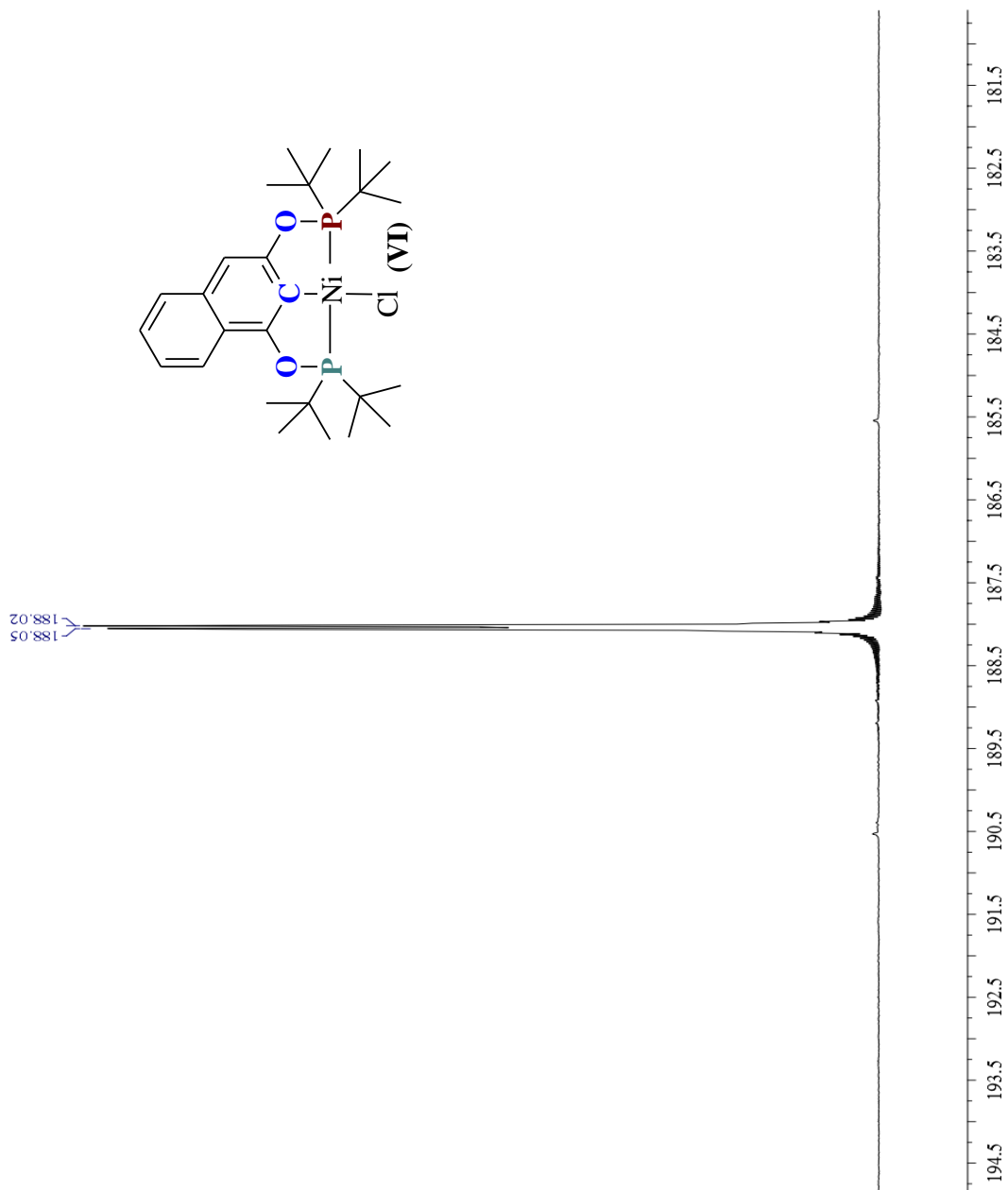


Figura 14. Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, $25^\circ C$, 121 MHz) del compuesto $[NiCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPBu'_2)_2\}]$ (VI)

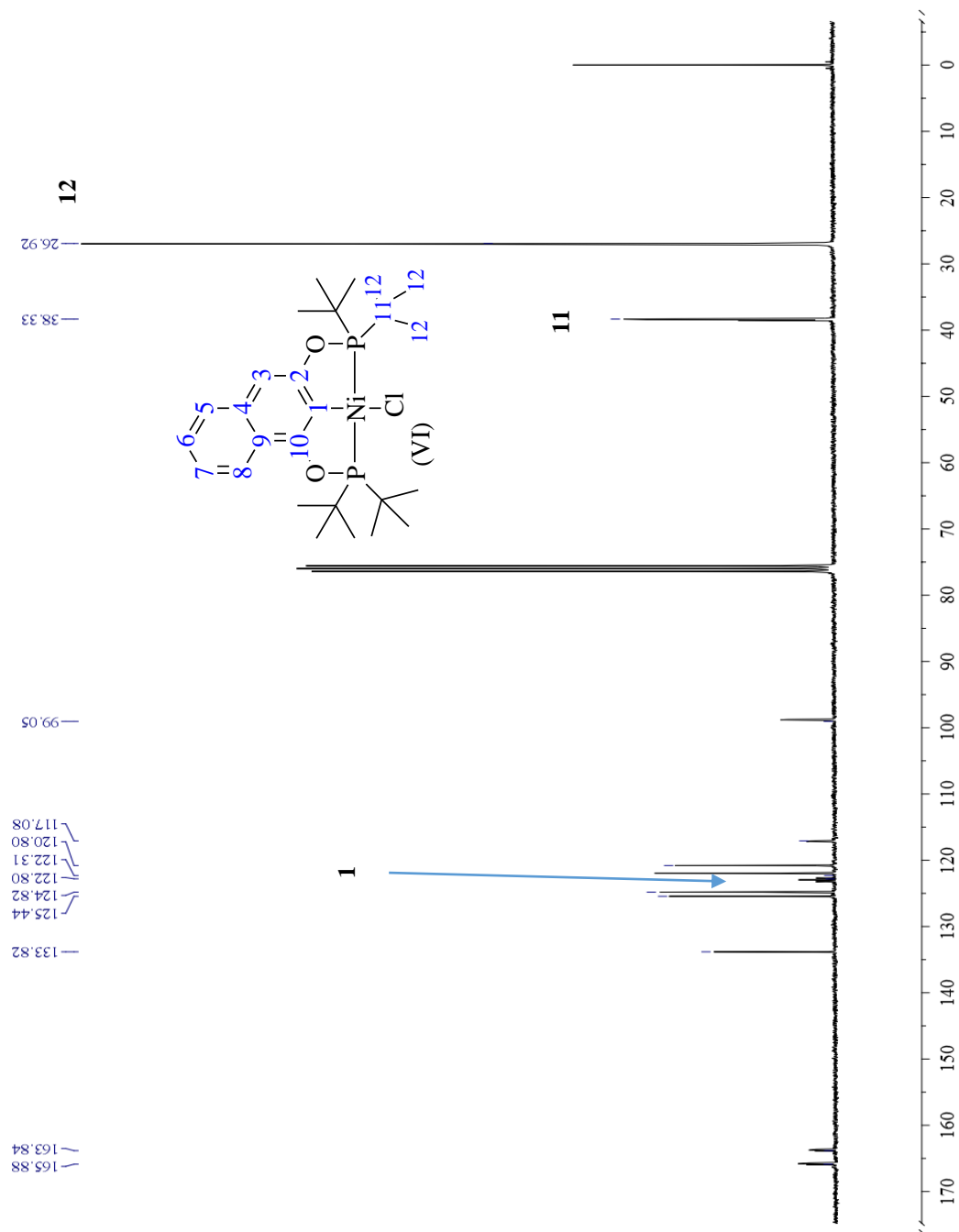


Figura 15. Espectro de RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 75 MHz) del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (VI)

4.6.2 Análisis por difracción de Rayos-X de cristal único para el compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (VI)

Esta especie se sintetizó a través de un procedimiento similar al empleado para la obtención de los compuestos análogos (IV) y (V), a partir del ligante [C₁₀H₆-1,9-(OPBu^t)₂] (III) y NiCl₂.

De una disolución saturada de [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (VI) en diclorometano se obtienen cristales de color verde con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X.

El análisis de los resultados muestra al centro de Ni(II) en una geometría cuadrada plana, se logró la metalación del Ni al anillo aromático del ligante, el centro de Ni(II) se encuentra flanqueado además por dos átomos de fósforo que de esta forma le dan la característica coordinación tridentada tipo pinza al ligante. La esfera de coordinación del metal es completada por un ligante Cl *trans* al carbono *ipso* unido al metal (Figura 16).

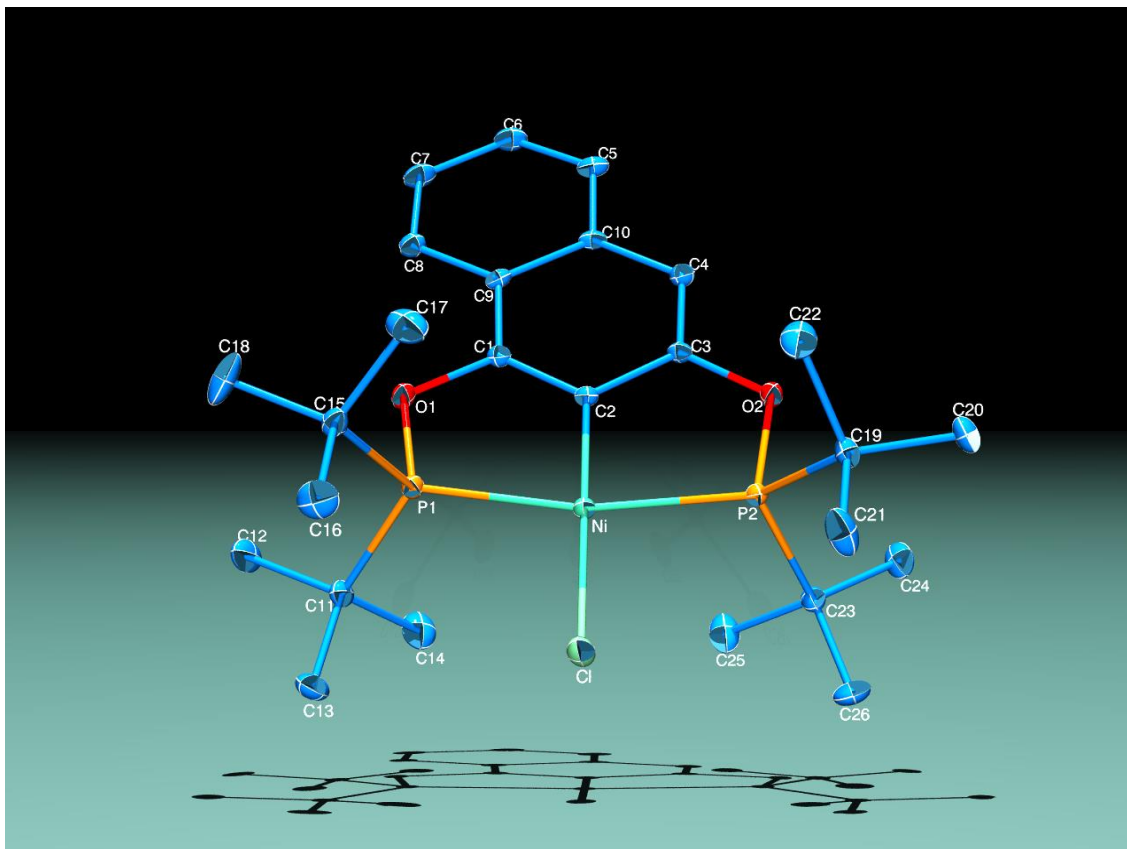
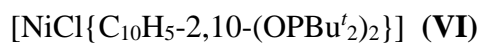


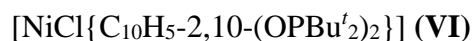
Figura 16. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Información relevante a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace se muestran en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7. Datos cristalográficos del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (**VI**)

Fórmula química	C ₂₆ H ₂₃ Cl Ni O ₂ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Constantes de celda	
a (Å)	10.1590(11)
b (Å)	20.230(2)
c (Å)	13.9587(15)
α,β,γ (°)	90, 102.917(2), 90
V (Å ³)	2796.1(5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.206
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.922
F (000)	1080
Tamaño (mm)	0.286 x 0.248 x 0.162
Rango de θ (°)	1.80 a 25.38
Índice de rangos	1.80 a 25.38
Reflexiones colectadas	22468
Reflexiones independientes	5122 [R(int) = 0.0540]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1195

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Ni(1)-C(1)	1.881(3)	C(2)-Ni(1)-P(2)	81.82(9)
Ni(1)-P(2)	2.182(9)	C(2)-Ni(1)-P(1)	82.16(9)
Ni(1)-P(1)	2.186(9)	P(2)-Ni(1)-P(1)	163.9(3)
Ni(1)-Cl(1)	2.199(9)	C(2)-Ni(1)-Cl(1)	178.06(9)
P(1)-O(1)	1.657(19)	P(2)-Ni(1)-Cl(1)	97.48(4)

4.7 Complejos de paladio

4.7.1 Síntesis de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (VII)

El compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (VII) se obtuvo a través de un procedimiento similar al empleado para la síntesis del compuesto análogo de Ni(II) (IV) a partir del ligante (I) y PdCl₂. Del producto crudo por par de disolventes CH₂Cl₂-pentano da lugar a un sólido monocristalino color crema en un 81 % de rendimiento en base a PdCl₂. Este compuesto presenta un punto de fusión de 299°C.

4.7.2 Espectro de RMN ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (VII)

El espectro RMN ¹H de este compuesto es muy sencillo dada la naturaleza de los sustituyentes sobre los átomos de fósforo con señales características en la zona típica de los aromáticos y resaltando la señal en δ 7.06 ppm correspondiente al protón *orto* al fósforo denominado como H1, lo que es congruente con la estructura propuesta.

Por otro lado el espectro de RMN de ¹³C{¹H} al igual que su sucedáneo de níquel exhibe las señales inherentes a los carbonos aromáticos, siendo la señal del carbono *ipso* una de las más representativas en δ 129.39 ppm.

Más informativo resulta el análisis por RMN de ³¹P{¹H} donde se observa un singlete en δ 143.38 ppm típico de los sistemas donde los dos núcleos de fósforo se encuentran mutuamente *trans* y son magnética y químicamente homólogos. Si bien lo esperado son dos señales propias de los fósforos no equivalentes este resultado pudo deberse a que el espectro no tiene la suficiente resolución la cual puede mejorarse al hacer experimentos a 500 MHz, otro rasgo a resaltar es la presencia de esta única señal lo cual es indicativo de la pureza con la que se ha obtenido el compuesto.

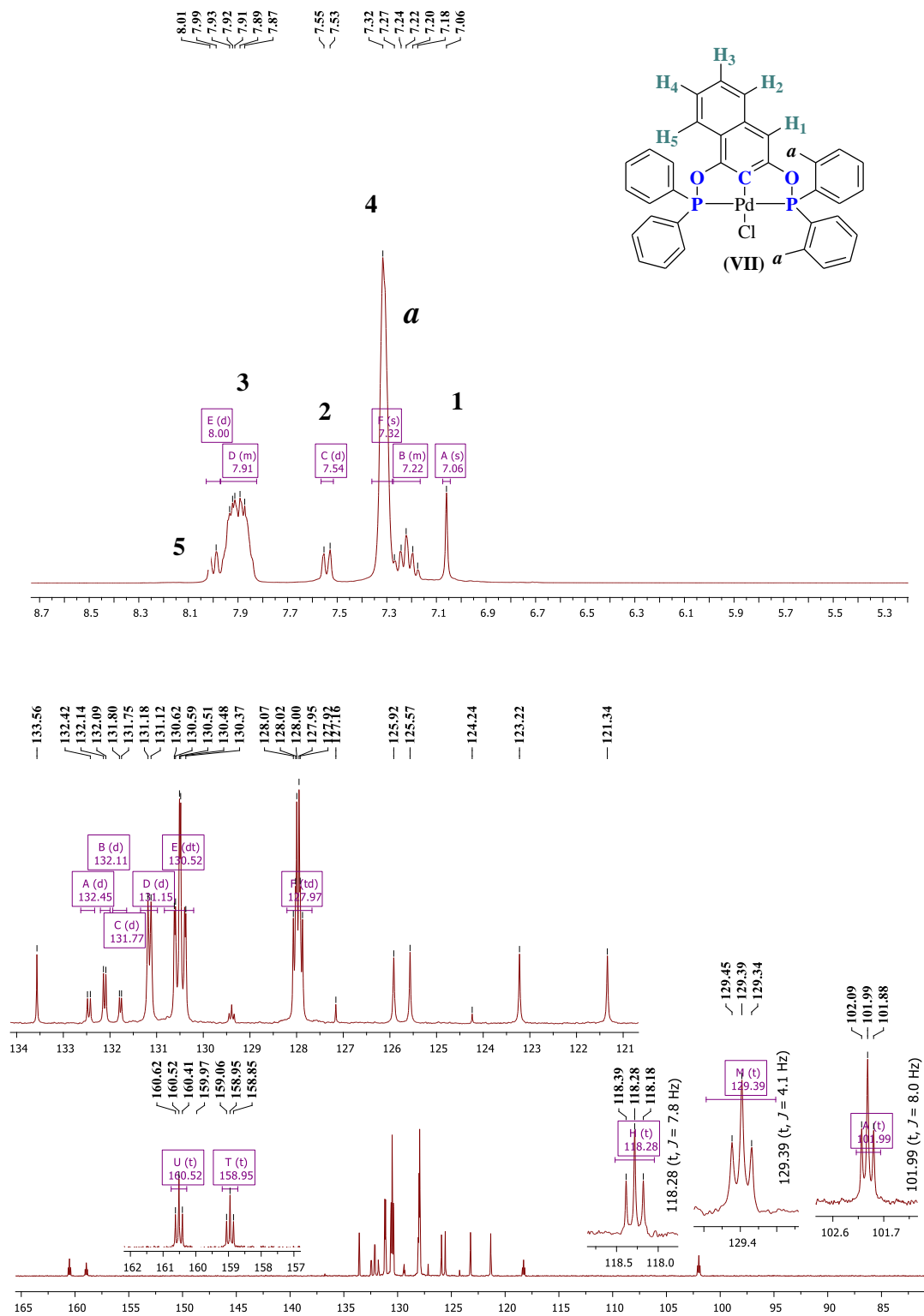
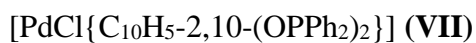


Figura 17. Espectro de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto



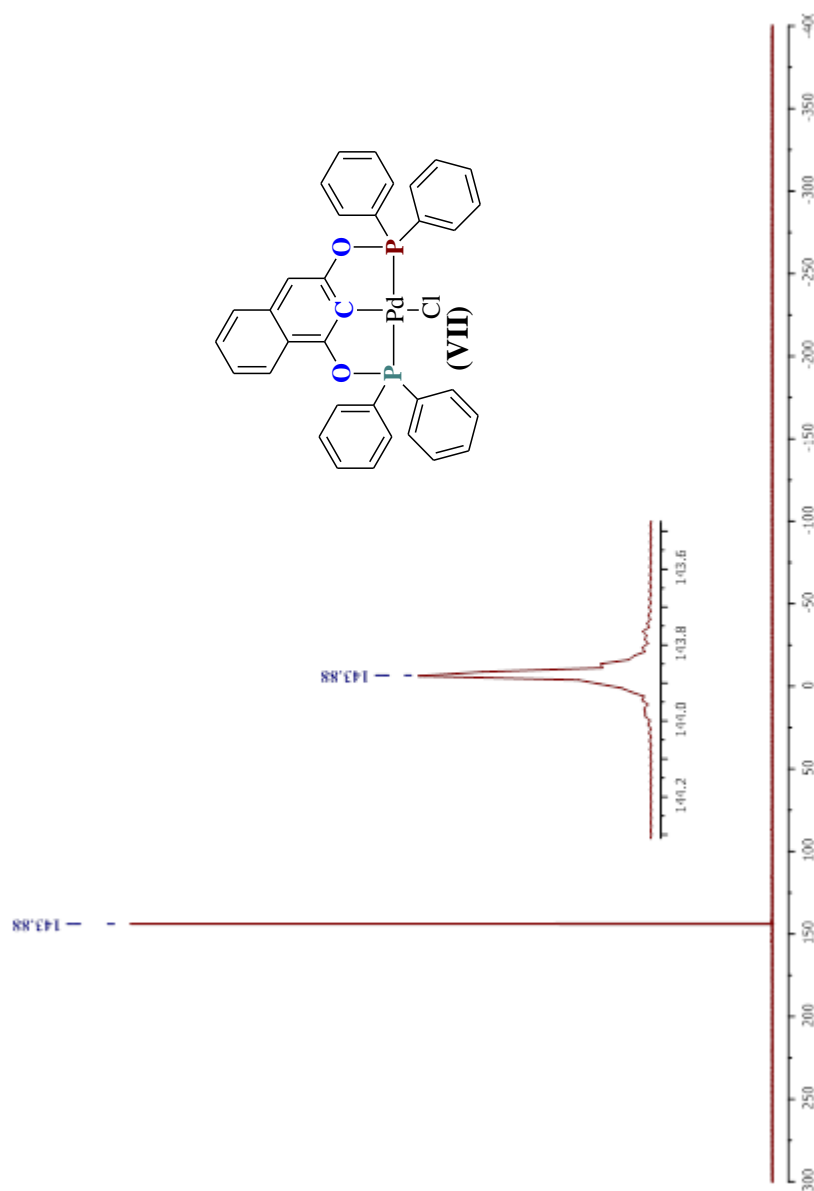
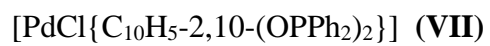


Figura 18. Espectro de RMN de ³¹P{¹H}(CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del compuesto



4.7.3 Análisis por difracción de Rayos-X de cristal único para el compuesto [$PdCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPh_2)_2\}$] (VII)

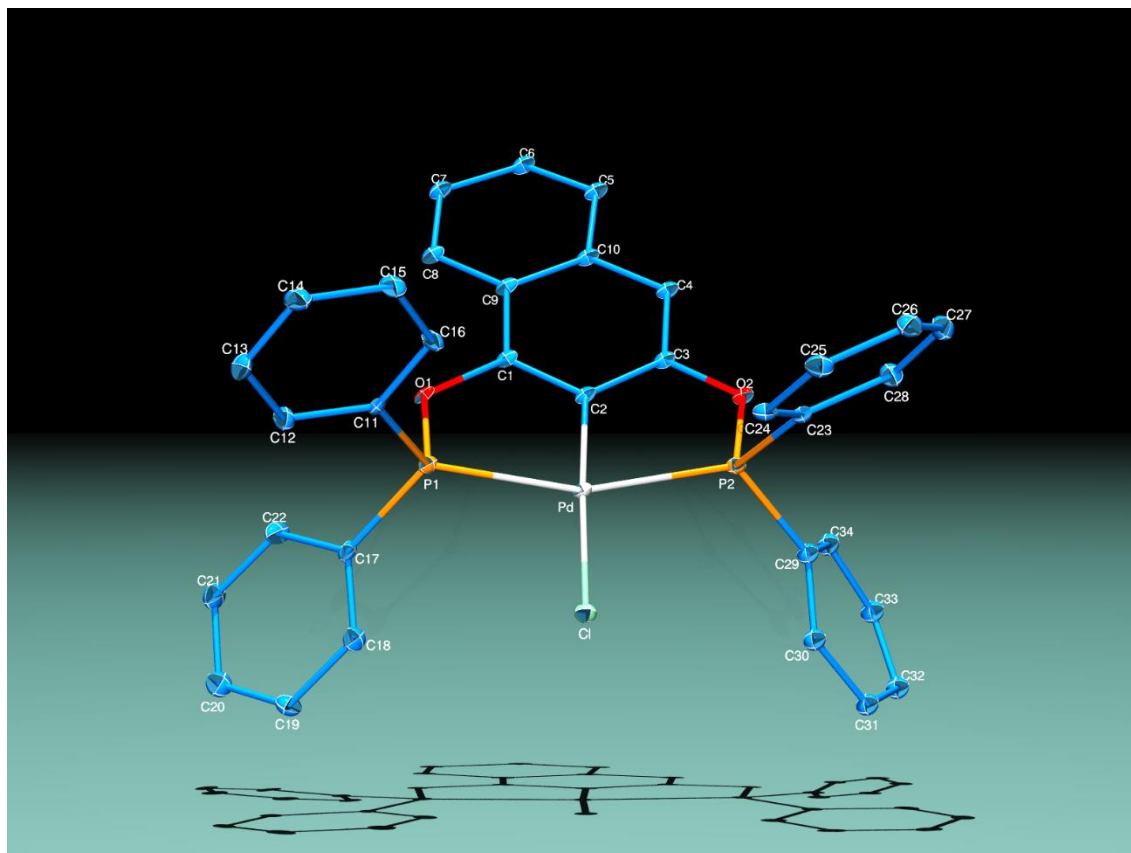


Figura 19. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [$PdCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPPh_2)_2\}$] (VI)

En esta estructura se observa que el centro metálico del complejo tipo pinza se encuentra tetracoordinado con una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, en la cual dos de los sitios de coordinación están ocupados por ligantes fósforo en una conformación *trans*. Completando la esfera de coordinación el enlace organometálico M- C_{ipso} y el ligante cloruro en posición *trans*. Otra propiedad de interés es el hecho que en todos los complejos de este tipo los ángulos P(1)-M-P(2) y C_{ipso} -M-Cl son menores que 180° , lo cual es típico para un compuesto tipo pinza POCOP.

Información relevante a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace se muestran en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Datos cristalográficos del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (VI)

Fórmula química	C ₃₄ H ₂₅ Cl Pd O ₂ P ₂
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Constantes de celda	
a (Å)	10.1590(11)
b (Å)	20.230(2)
c (Å)	13.9587(15)
α,β,γ (°)	90, 102.917(2), 90
V (Å ³)	2796.1(5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.206
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.922
F (000)	1080
Tamaño (mm)	0.286 x 0.248 x 0.162
Rango de θ (°)	1.80 a 25.38
Índice de rangos	1.80 a 25.38
Reflexiones colectadas	22468
Reflexiones independientes	5122 [R(int) = 0.0540]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1195

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PBu'₂)₂}]

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pd(1)-C(2)	1.99(4)	C(2)-Pd(1)-P(2)	81.7(8)
Pd(1)-P(2)	2.266(3)	C(2)-Pd(1)-P(1)	83.0(8)
Pd(1)-P(1)	2.263(2)	P(2)-Pd(1)-P(1)	159.34(9)
Pd(1)-Cl(1)	2.369(2)	C(2)-Pd(1)-Cl(1)	177.8(8)
P(1)-O(1)	1.72(3)	P(2)-Ni(1)-Cl(1)	97.48(4)

4.8 Síntesis de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (VIII)

El compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PPrⁱ)₂}] (VIII) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental a partir del ligante (II) y PdCl₂, como un sólido microcristalino de color amarillo tenue, con un rendimiento de 67.3 % en base a PdCl₂ y con un punto de fusión de 257 °C.

4.8.1 Espectro de RMN ¹H y ³¹P{¹H} de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(O-PPrⁱ)₂}] (VIII)

En el espectro de resonancia magnética de ¹H se observa claramente un multiplete en δ 1.36 ppm correspondientes a los protones de los metilos de los grupos *iso*-propilos de la fosfina. Además a campo bajo se observa otro multiplete en δ 2.37 ppm que corresponde a los grupos metino de los *iso*-propilos, además de las señales distintivas de los protones aromáticos del naftaleno del complejo pinza en δ 6.48-7.85 ppm.

En este caso el espectro de RMN de ³¹P{¹H} resulta también muy informativo, observándose las señales esperadas para la estructura propuesta con un singulete en δ 187.93 ppm y otro singulete en δ 187.33 ppm.

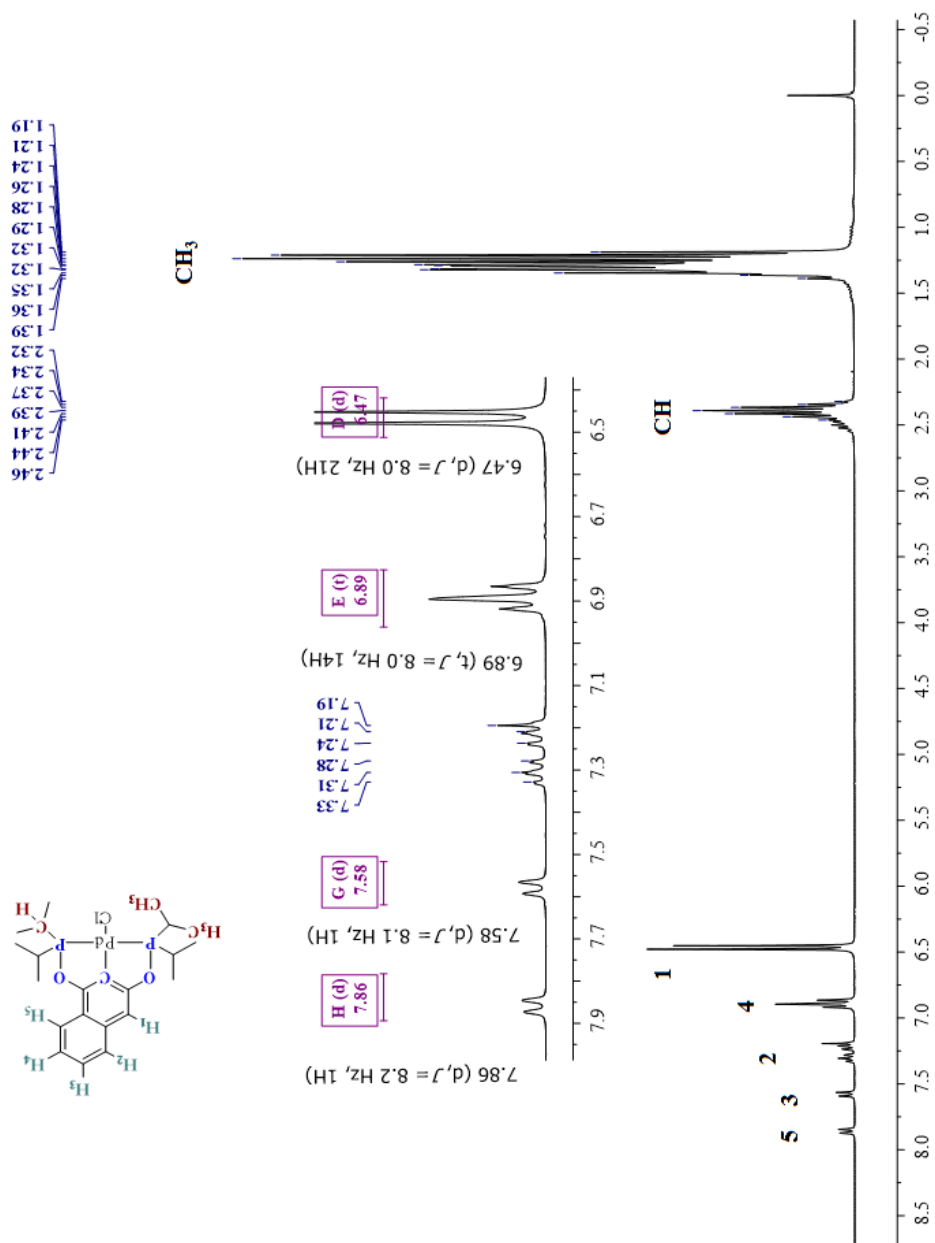


Figura 20. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (VIII)

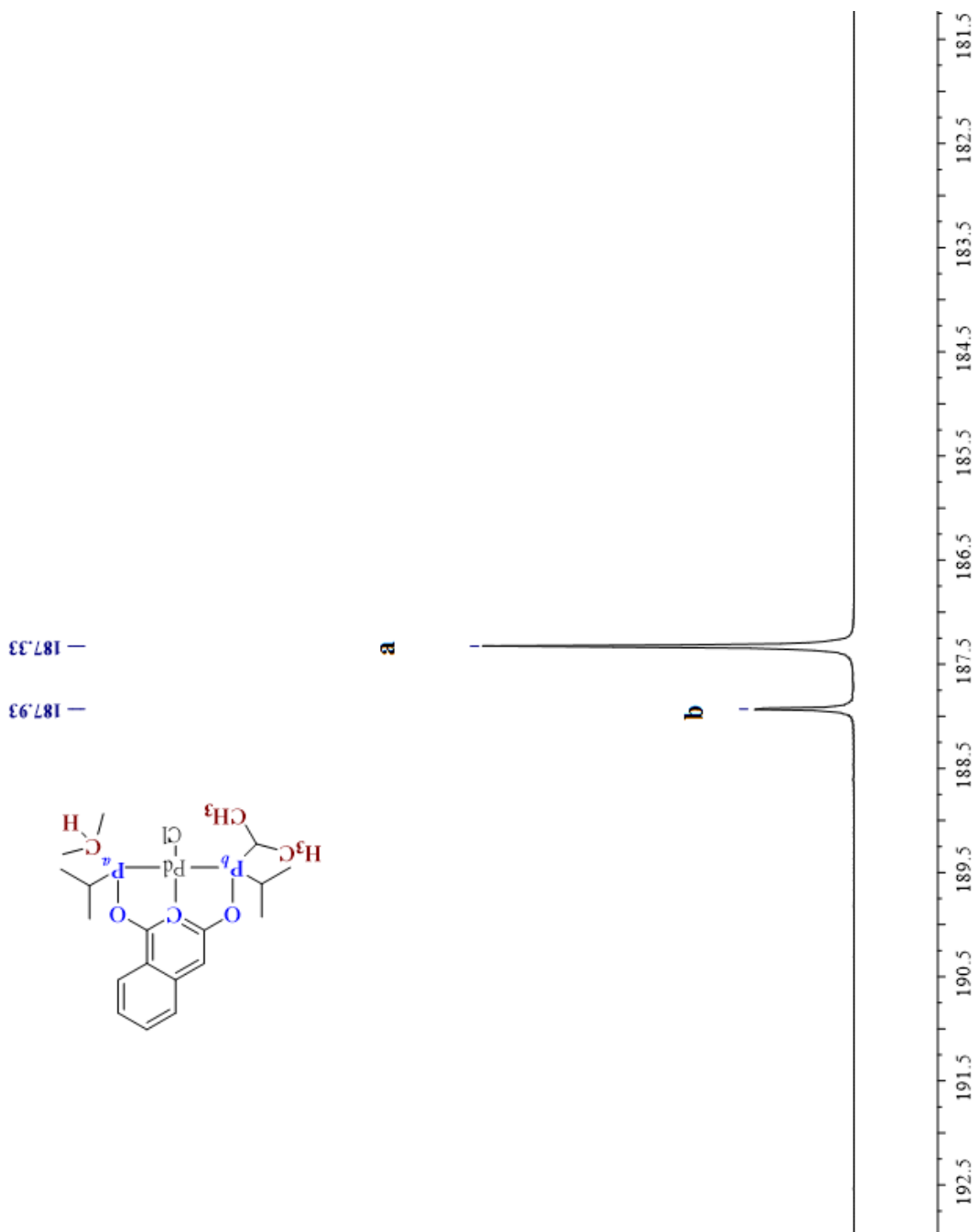


Figura 21. Espectro de RMN de ³¹P{¹H}(CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (**VIII**)

4.8.2 Análisis por difracción de Rayos-X de cristal único para el compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (VIII)

Diversos intentos por purificar el compuesto vía cristalización dieron lugar a la obtención de cantidades pequeñas de cristales amarillos con las características adecuadas para poder realizar los estudios de difracción de rayos-X de cristal único y de esta manera confirmar la estructura del compuesto (VIII) (Figura 22).

La estructura obtenida a través de esta técnica concuerda perfectamente con lo observado en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} donde la señal en δ 188 ppm correspondería a las fosfinas mutuamente *trans* del ligante POCOP, el complejo cristalizó en un sistema triclinico con el grupo espacial P-1, muestra una arquitectura análoga que sus contrapartes anteriores con una geometría cuadrada ligeramente distorsionada en torno al núcleo de paladio.

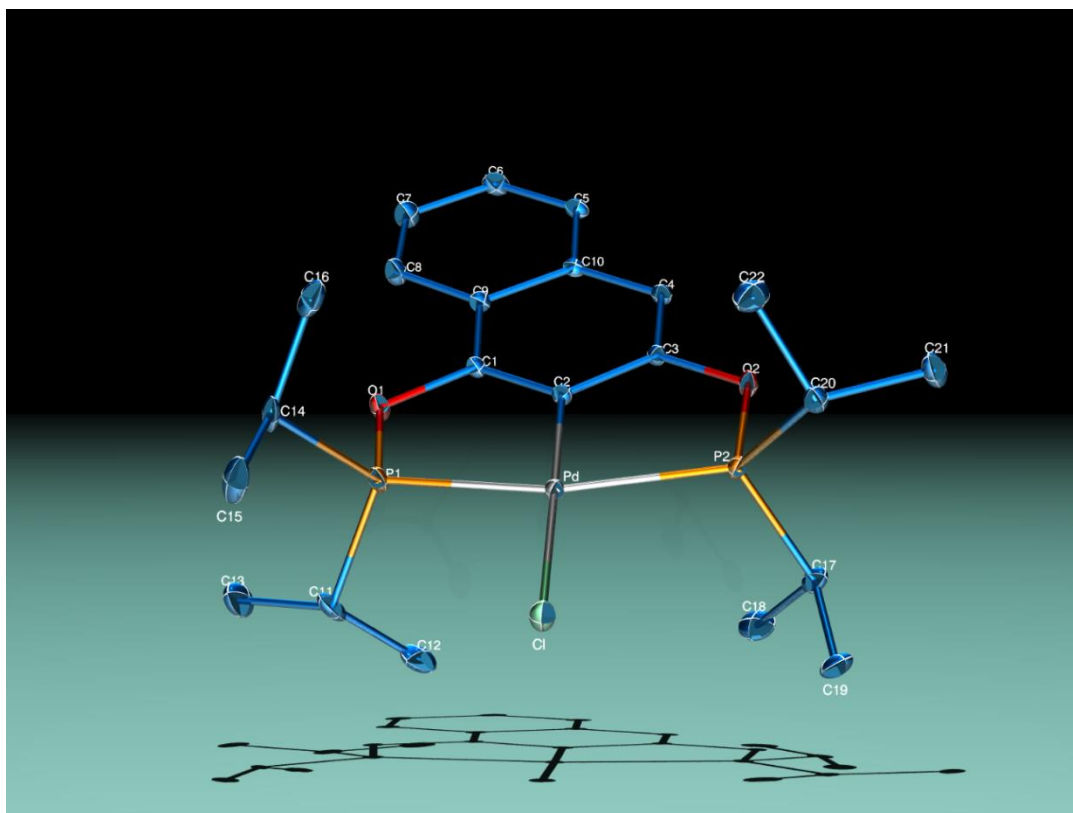
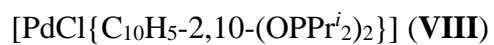


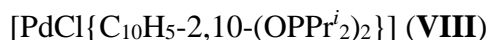
Figura 22. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Datos relevantes a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace seleccionados son presentados en las Tablas 11 y 12

Tabla 11. Datos cristalográficos del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (**VIII**)

Fórmula química	C ₂₂ H ₃₃ Cl O ₂ P ₂ Pd
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P -1
Constantes de celda	
a (Å)	7.9138(6)
b (Å)	11.2031(8)
c (Å)	19.0994(14)
α,β,γ (°)	95.2600(10), 98.5580(10), 94.2120(10)
V (Å ³)	1660.9(2)
Z	1
Densidad (mg/m ³)	1.493
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.230
F (000)	762
Tamaño (mm)	0.382 x 0.302 x 0.132
Rango de θ (°)	1.83 a 25.38
Índice de rangos	-9<=h<=9, -13<=k<=13, -22<=l<=22
Reflexiones colectadas	23049
Reflexiones independientes	6088 [R(int) = 0.0254
Corrección	Semi-empírica
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pd(1)-C(2)	1.980(2)	C(2)-Pd(1)-P(2)	80.54(8)
Pd(1)-P(2)	2.269(8)	C(2)-Pd(1)-P(1)	80.34 (8)
Pd(1)-P(1)	2.258(9)	P(2)-Pd(1)-P(1)	160.78(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.357(8)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	179.15(8)
P(1)-O(2)	1.640(19)	P(2)-Pd(1)-Cl(1)	100.16(3)

4.9 Síntesis de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (IX)

El compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (IX) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental a partir del ligante (III) y PdCl₂, a reflujo de tolueno como disolvente, obteniéndose por recristalización en CH₂Cl₂ un sólido microcristalino de color blanquecino, con un rendimiento de 83 % en base a PdCl₂ y con un punto de fusión de 241 °C.

4.9.1 Espectro de RMN ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (IX)

En el espectro de resonancia magnética de ¹H se observa claramente un multiplete centrado entre δ 1.43 ppm correspondientes a los protones de los metilos de los grupos *ter*-butilos del fosfinito. Además es posible observar una señal correspondiente del protón *orto* al oxígeno en δ 6.92 ppm H1, mientras que el otro protón *orto* al otro grupo fosfinito denominado H5 se encuentra desplazado hacia campo más bajo en δ 7.91 y por último se observan otras señales correspondientes a los protones restantes del sistema aromático del ligante pinza en δ 7.21-7.60 ppm.

Por otro lado en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se observa una señal en δ 192.60 ppm. Esta única señal si bien revela la pureza del compuesto, no es lo esperado debido a la no simetría del complejo, ya que lo esperado era observar dos señales debido al entorno químico y magnético diferente en los núcleos de fósforo, sin embargo en las condiciones en las que se llevó a cabo este experimento estas diferencias no son suficientes para notarse en el espectro resultante.

Por otro lado en el espectro de RMN de ¹³C{¹H} se observan las señales correspondientes para los diferentes tipos de carbono en la zona aromática, con principal interés es de mencionarse que el *Cipso* aparece en δ 129.05 ppm, mientras que los carbonos alifáticos de los grupos Bu^t aparecen en δ 39 ppm para el carbono cuaternario. Mientras que aquellos debidos a los carbonos de los grupos metilo se observan en δ 27 ppm.

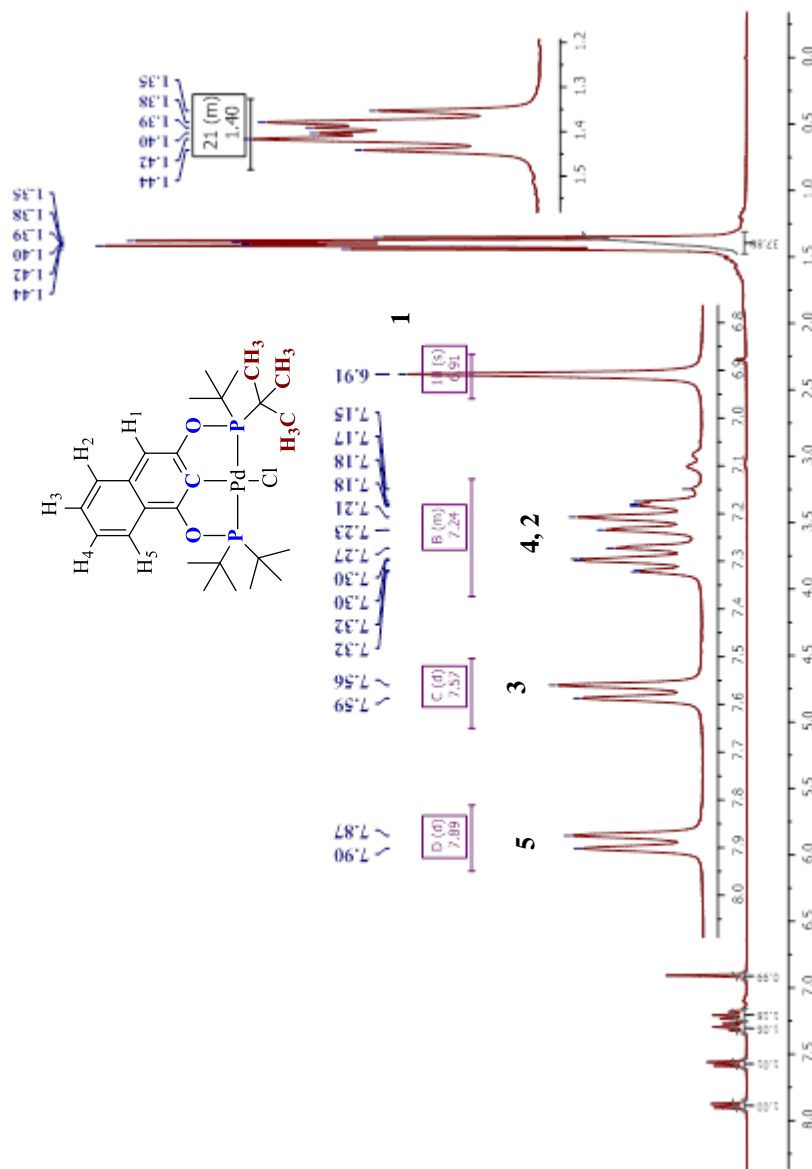
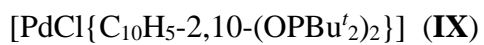


Figura 23. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto



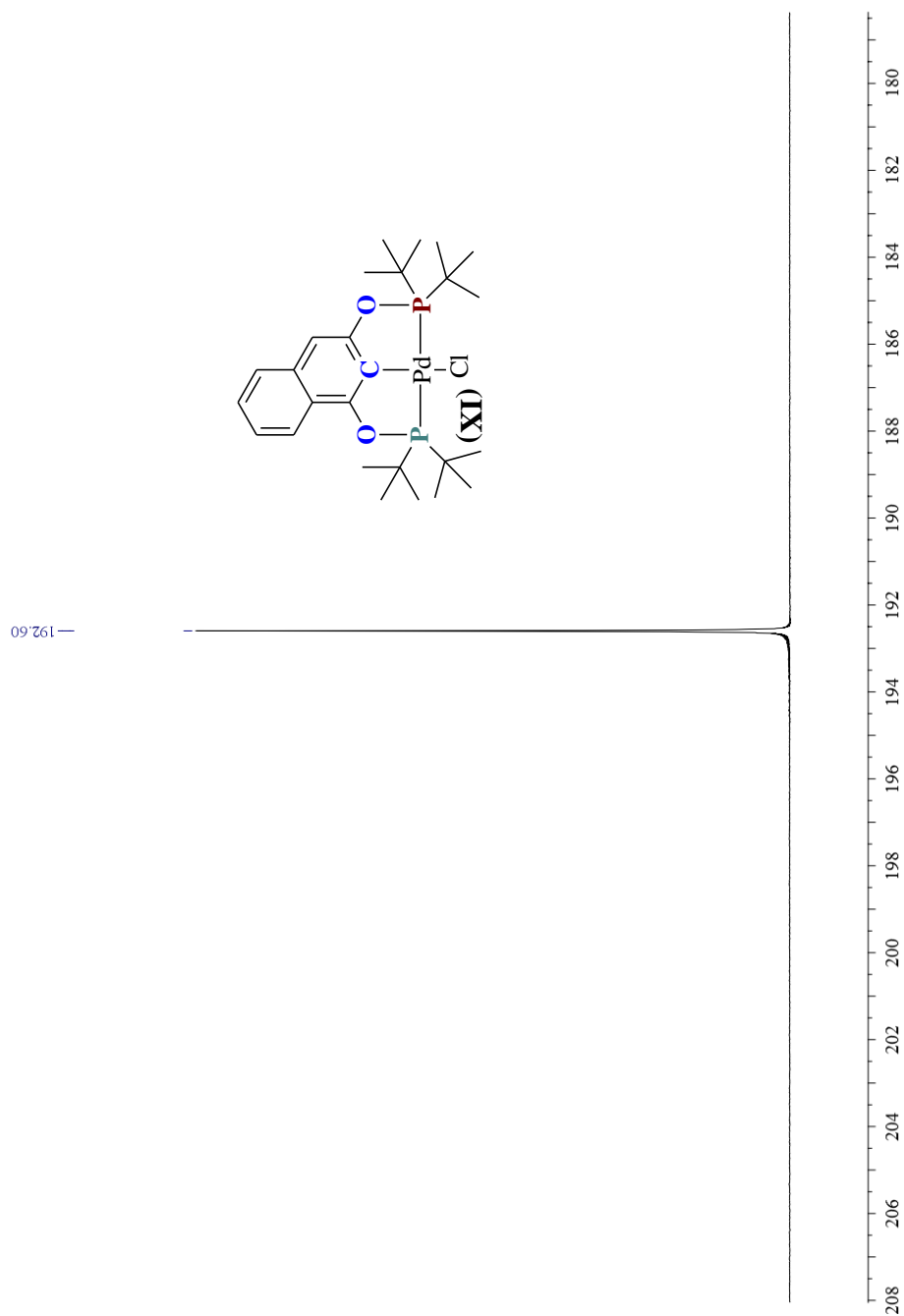
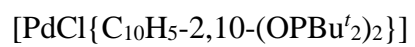


Figura 24. Espectro de RMN de ³¹P{¹H} (CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del compuesto



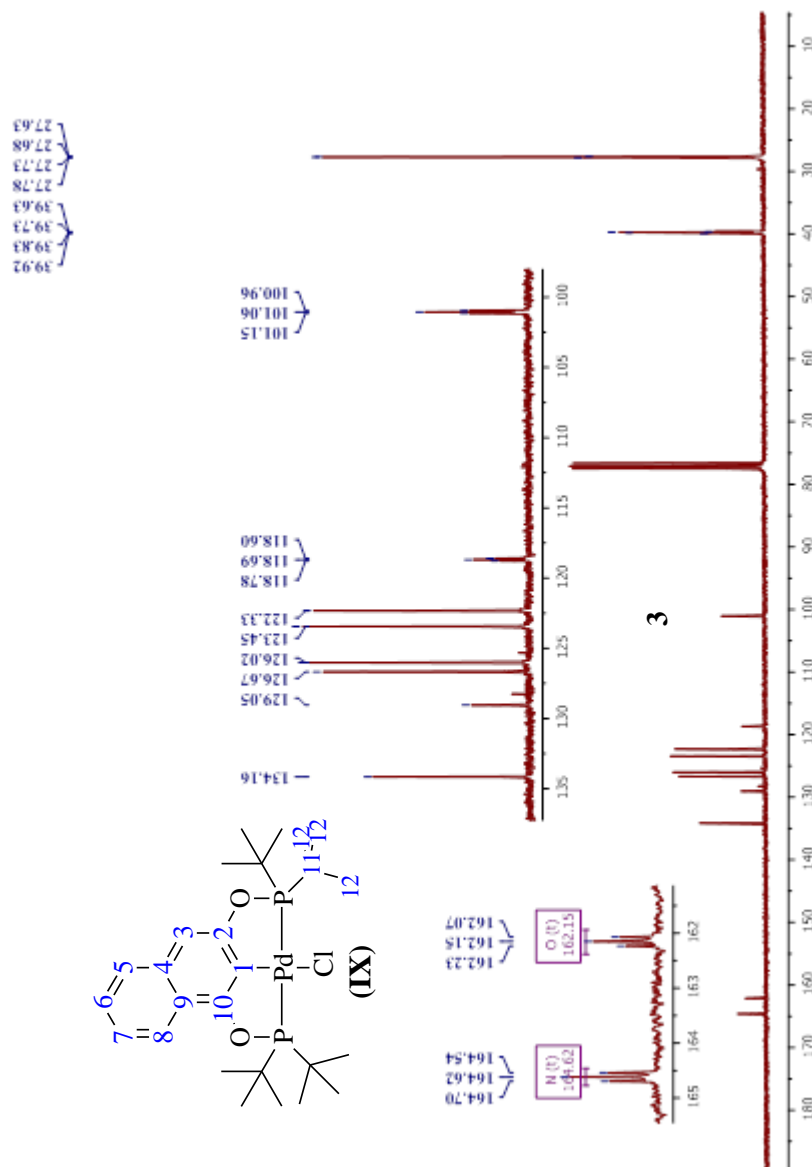
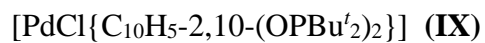


Figura 25. Espectro de RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 75 MHz) del compuesto



La asignación de las señales de RMN 1H y RMN ^{13}C , se realizaron con experimentos de correlación heteronuclear en 2D (HSQC). En la Figura 26 se ilustra un espectro parcial HSQC de la zona aromática para el compuesto **(IX)**. Este experimento correlaciona las señales de 1H y ^{13}C . En el espectro de hidrógeno se puede identificar claramente la señal aromática del hidrógeno 1, que es referente de todo el conjunto de señales por ser un singulete y su desprotección electrónica, esta señal coincide también con la señal de carbono desplazada a campo más alto. También pueden observarse la señales en el espectro de RMN ^{13}C de los carbonos (7 y 8) los cuales están correlacionados con la señal de un triplete aparente del hidrógeno 4 y un doblete del hidrógeno 5 en el espectro de 1H .

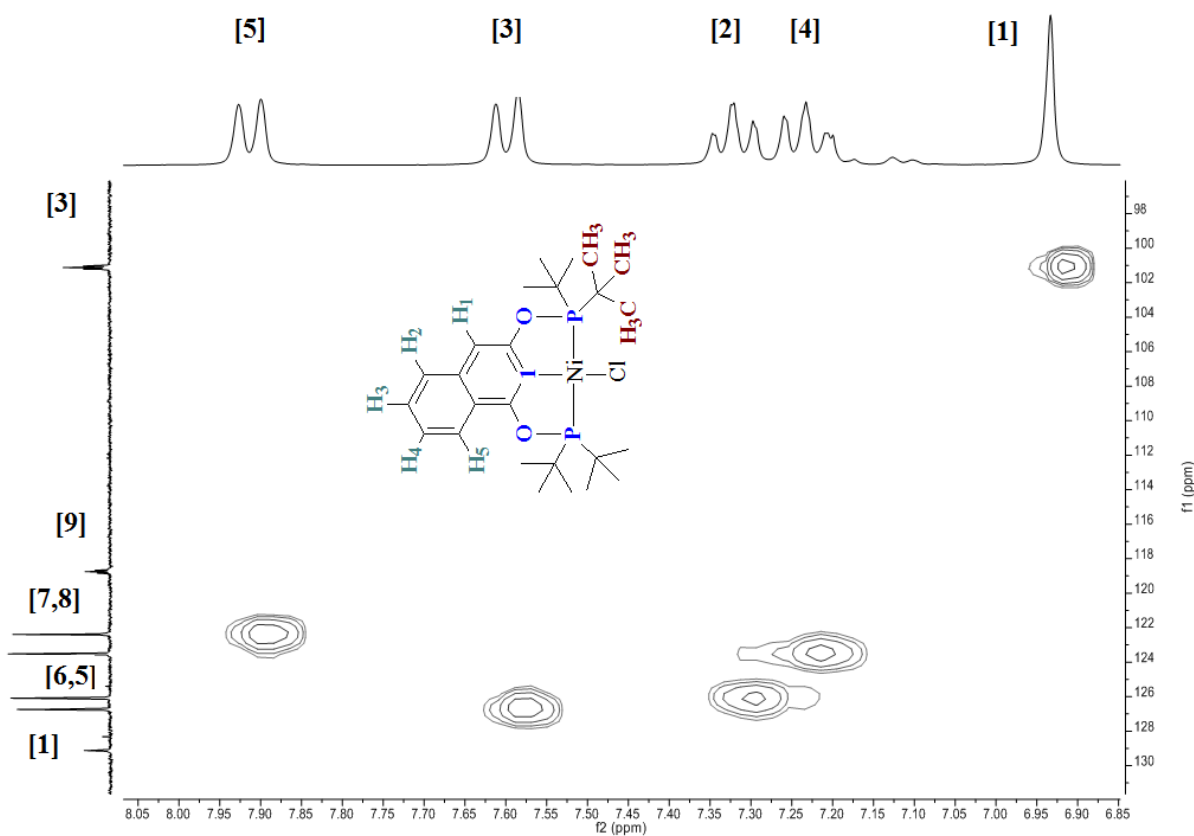
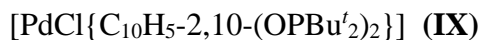


Figura 26. Espectro parcial HSQC (zona aromática del compuesto



4.9.2 Análisis por difracción de Rayos-X de cristal único para el compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (IX)

De una disolución saturada de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (IX) en diclorometano es posible obtener cristales de color ámbar con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X de monocristal.

El análisis de los resultados muestra al centro de Pd(II) en una geometría cuadrada plana, la estructura obtenida muestra la metalación del Pd al anillo aromático del ligante con el centro de Pd(II) flanqueado por dos átomos de fósforo dando lugar a la típica coordinación tridentada tipo pinza POCOP del ligante. La esfera de coordinación del metal es completada por un ligante Cl *trans* al carbono *ipso* unido al metal (Figura 27).

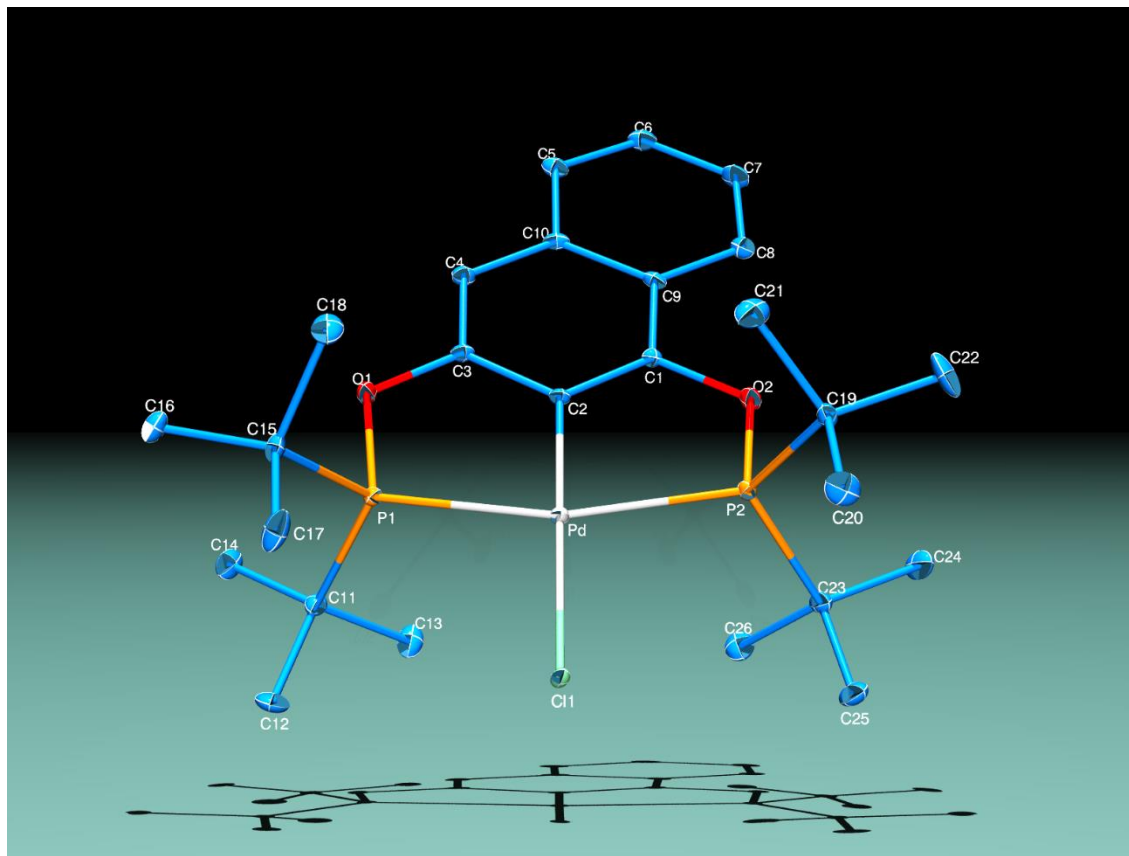
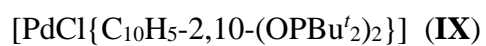


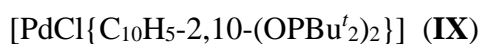
Figura 27. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Datos relevantes a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace seleccionados se presentan en las Tablas 13 y 14.

Tabla 13. Datos cristalográficos del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (**IX**)

Fórmula química	C ₂₆ H ₄₁ Cl O ₂ P ₂ Pt
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorombico
Grupo espacial	Pbca
Constantes de celda	
a (Å)	11.9812(12)
b (Å)	15.2627(15)
c (Å)	30.570(3)
α,β,γ (°)	72.0690(10), 68.7740(10), 71.2460(10)
V (Å ³)	5590.3(10)
Z	8
Densidad (mg/m ³)	1.611
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.250
F (000)	2704
Tamaño (mm)	0.28 x 0.27 x 0.06
Rango de θ (°)	2.16 a 25.40
Índice de rangos	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -36<=l<=36
Reflexiones colectadas	58480
Reflexiones independientes	5148 [R(int) = 0.0418]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0631

Tabla 14. Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pd(1)-C(2)	1.982(5)	C(2)-Pd(1)-P(1)	80.52(17)
Pd(1)-P(1)	2.2974(16)	C(2)-Pd(1)-P(2)	79.81(17)
Pd(1)-P(2)	2.2937(17)	P(1)-Pd(1)-P(2)	160.26(6)
Pd(1)-Cl(1)	2.4130(14)	C(1)-Pd(1)-Cl(1)	177.65(17)
P(1)-O(1)	1.637(4)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	99.15(3)

4.10 Complejos de platino

4.10.1 Síntesis de [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (X)

El compuesto [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (X) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental a partir del ligante (II) y PtCl₂, a reflujo en tolueno como disolvente, obteniéndose por recristalización en CH₂Cl₂ un sólido microcristalino de color blanquecino, con un rendimiento de 70 % en base a PtCl₂ y con un punto de fusión de 237-239 °C.

4.10.2 Síntesis de [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (XI)

El compuesto [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (XI) se obtuvo a través del mismo procedimiento experimental que sus análogos de fenilo e isopropilo a partir del ligante (III) y PtCl₂, a reflujo de tolueno previamente destilado y seco, obteniéndose por recristalización en CH₂Cl₂ un sólido microcristalino de color amarillo, con un rendimiento de 81 % en base a PtCl₂ y con un punto de fusión de 267-269 °C.

4.10.3 Síntesis de [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (XII)

El compuesto [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (XII) se obtuvo siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente a partir del ligante (III) y PtCl₂, a reflujo en tolueno como disolvente, obteniéndose por recristalización en CH₂Cl₂ un sólido microcristalino de color blanquecino, con un rendimiento de 78 % en base a PtCl₂ y con un punto de fusión de 277-280 °C.

4.10.3.1 Espectro de RMN ³¹P{¹H} de [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (XI)

El espectro de RMN exhibe una señal tipo singulete en δ 177.06 ppm y los satélites de Pt en δ 164.54 ppm y en δ 189.59 ppm señales debidas a los acoplamiento P-Pt, con constante de acoplamiento ¹J_{P-Pt} = 3080 Hz. Nuevamente cabe resaltar se esperaba observar dos señales en el espectro, debidas a los dos fósforos no simétricos presentes en el compuesto pinza. Además como en el caso anterior los espectros de RMN de ¹H y de

¹³C{¹H} no se presentan en esta sección debido a la similitud con sus homólogos presentados previamente pero se encuentran en el anexo de este trabajo.

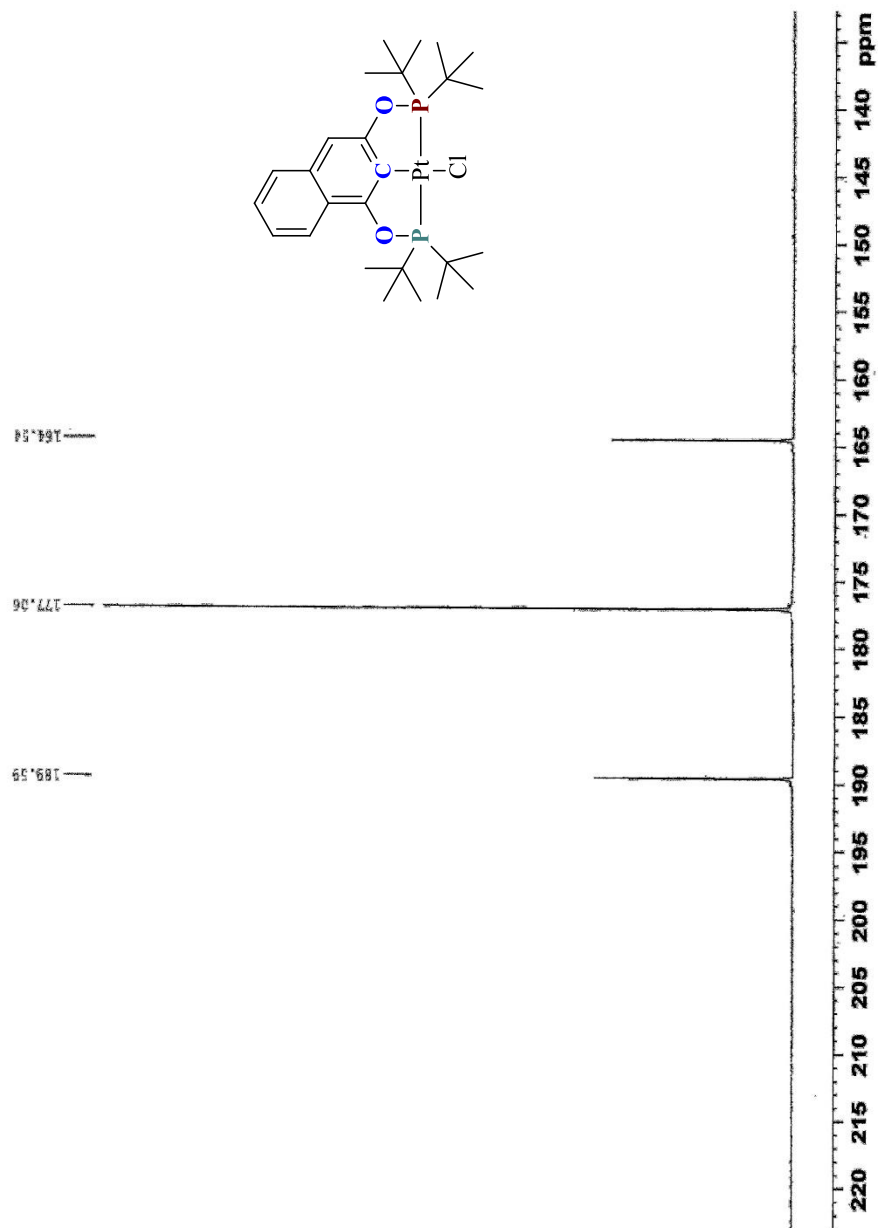
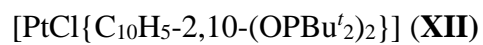
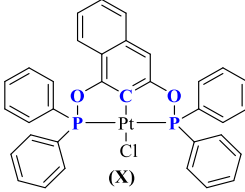
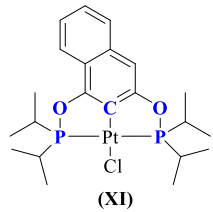
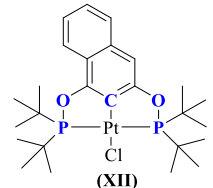


Figura 28. Espectro de RMN de ³¹P{¹H} (CDCl₃, 25°C, 121 MHz) del compuesto



Datos de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$ de los compuestos (X), (XI) y (XII).

Compuesto	$^1H, \delta$	$^{31}P\{^1H\}, \delta$
 <p>(X)</p>	8.06-7.03 ppm aromáticos	141.75 ppm señal de fósforo 144.85 y 138.58 ppm satélites de platino $^1J_{PPt} = 3200$ Hz
 <p>(XI)</p>	7.85-6.38 ppm aromáticos 2.66-2.52 ppm (CH) 1.36-1.18 ppm (CH ₃)	175.62 ppm señal de fósforo 188.29 y 162.94 ppm satélites de platino $^1J_{PPt} = 3030$ Hz
 <p>(XII)</p>	7.31-6.89 ppm aromáticos 1.43-1.34 ppm (CH ₃)	177.06 ppm señal de fósforo 189.59 y 164.54 ppm satélites de platino $^1J_{PPt} = 3080$ Hz

4.10.3.2 Análisis por difracción de R-X de cristal único para el compuesto

$[PtCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPBu^t)_2\}]$ (XII)

De una disolución saturada de $[PtCl\{C_{10}H_5-2,10-(OPBu^t)_2\}]$ (XII) en diclorometano se obtienen cristales de color blanquecino con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X.

El análisis de los resultados muestra que el centro de Pt(II) se encuentra en una geometría cuadrada plana, al igual que sus análogos de Ni(II) y Pd(II), el centro de Pt (II) se encuentra flanqueado además por dos átomos de fósforo que de le dan la característica coordinación tridentada POCOP tipo pinza al ligante. La esfera de coordinación del metal se completa por un ligante Cl *trans* al carbono *ipso* unido al metal (Figura 43).

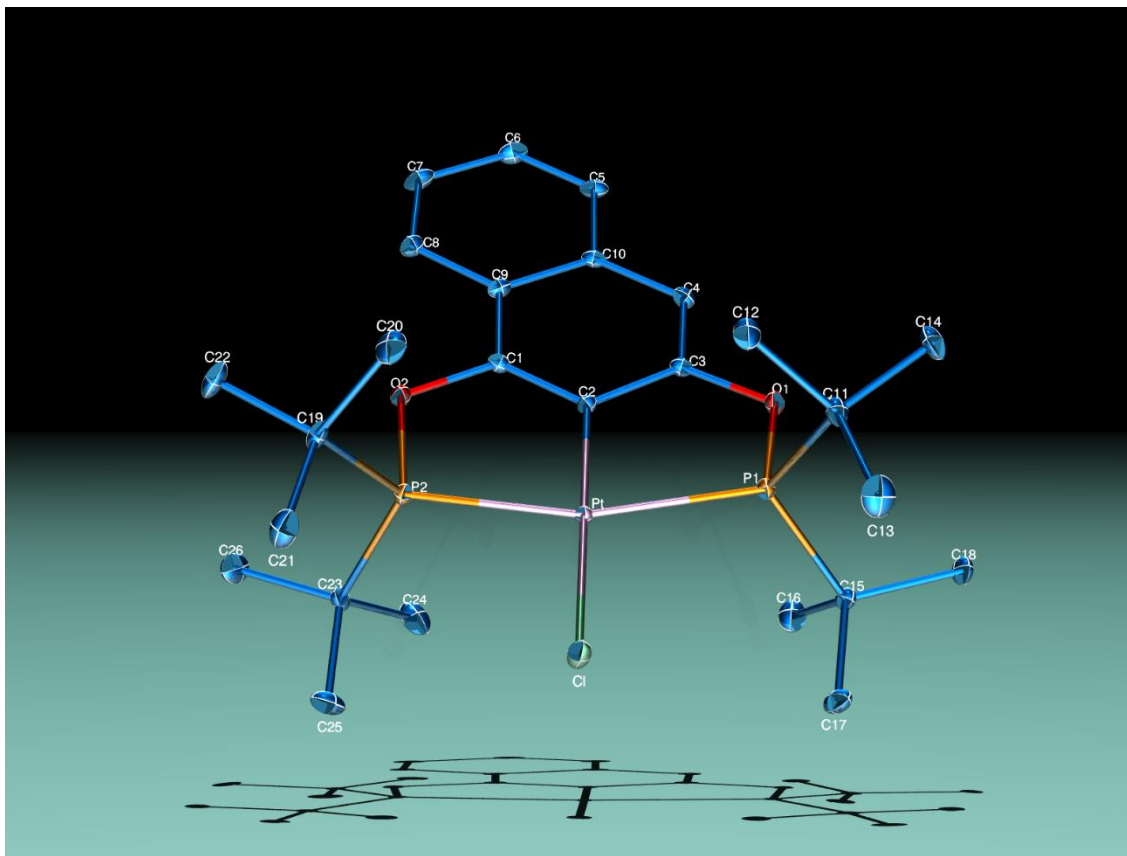
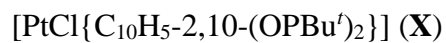


Figura 29. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Algunos datos de interés más específico a la determinación de la estructura, así como distancias y ángulos de enlace seleccionados se presentan en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15. Datos cristalográficos del compuesto [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (**XII**)

Fórmula química	C ₂₆ H ₄₁ Cl O ₂ P ₂ Pt
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorombico
Grupo espacial	Pbca
Constantes de celda	
a (Å)	11.9812(12)
b (Å)	15.2627(15)
c (Å)	30.570(3)
α,β,γ (°)	72.0690(10), 68.7740(10), 71.2460(10)
V (Å ³)	5590.3(10)
Z	8
Densidad (mg/m ³)	1.611
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.250
F (000)	2704
Tamaño (mm)	0.28 x 0.27 x 0.06
Rango de θ (°)	2.16 a 25.40
Índice de rangos	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -36<=l<=36
Reflexiones colectadas	58480
Reflexiones independientes	5148 [R(int) = 0.0418]
Corrección	Semiempírica
Método de refinamiento	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0631

Tabla 16. Distancias y ángulos de enlace del compuesto

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pt(1)-C(2)	1.985(4)	C(2)-Pt(1)-P(2)	80.81(13)
Pt(1)-P(2)	2.279(13)	C(2)-Pt(1)-P(1)	80.53(5)
Pt(1)-P(1)	2.280(13)	P(2)-Pt(1)-P(1)	161.23(5)
Pt(1)-Cl	2.374(14)	C(2)-Pt(1)-Cl	178.24(14)
P(1)-O(1)	1.647(4)	O(1)-P(1)-C(15)	100.3(2)

Capítulo 5
Evaluación catalítica



En este apartado se describe la exploración de las propiedades catalíticas de los complejos tipo pinza nafto-POCOP derivados de metales del grupo 10 obtenidos y descritos anteriormente en diferentes reacciones de acoplamiento cruzado.^[75]

De manera general las entidades constitutivas de enlaces C-C y C-heteroátomo se presentan en una gran variedad de moléculas con propiedades medicinales, farmacológicas, agroquímicas, etc. Es por esto que la generación de dichos enlaces es de interés en diferentes ámbitos de la química.

⁷⁵ X -F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9047.

5.0 Evaluación de las propiedades catalíticas de los complejos [MX(POCOP)] en reacciones de acoplamiento cruzado

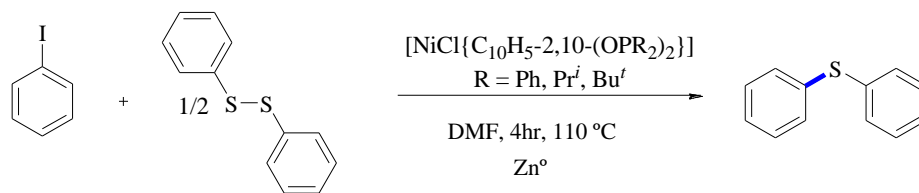
5.1 Evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento C-S (reacción de tioeterificación)

Como primera aproximación se realizó la evaluación de los complejos de níquel en la reacción de tioeterificación (acoplamiento cruzado tipo C-S). Se comenzó llevando a cabo la selección del mejor catalizador, con la evaluación de la serie de los complejos de fórmula general $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPR}_2)_2\}]$ donde $\text{R} = \text{Ph, Pr}^i, \text{Bu}^t$, estableciendo como reacción modelo el acoplamiento de yodobenceno y fenildisulfuro en presencia de zinc elemental como agente reductor y complejo tipo pinza fosfinito de Ni^{2+} en una concentración de 0.005 mmol.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en tubos de vidrio tipo Schlenk, en atmósfera saturada de nitrógeno, en donde se introdujo un equivalente de yodobenceno, 0.5 equivalentes de Ph-S-S-Ph y 3 mg del correspondiente catalizador de níquel, que se adicionó disuelto en 4 mL de *N,N'*-dimetilformamida (DMF), además se agregó un exceso (4.91 mmol) de zinc metálico como agente reductor (la presencia de Zn^0 es imprescindible debido a que en su ausencia la reacción no procede). La mezcla de reacción fue calentada a 110 °C y después de 4 h el sustrato orgánico fue separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su análisis (identificación y cuantificación), utilizando para ello un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

Los resultados obtenidos indican que el complejo que da lugar al mejor rendimiento en la conversión de difenilsulfuro es el compuesto (**IV**) con un rendimiento de 79.7%, mientras que el complejo que resultó ser el menos activo es el (**V**), con un rendimiento de 70.3% (Tabla 17). Cabe mencionar que dichos experimentos se llevaron a cabo por duplicado; de esta manera el compuesto (**IV**) fue utilizado para realizar las reacciones posteriores utilizando diferentes disulfuros.

En todas las reacciones los rendimientos fueron calculados en base al yodobenceno residual.



Ecuación 3. Reacción modelo en el acoplamiento C-S de yodo-arilo y difenildisulfuro

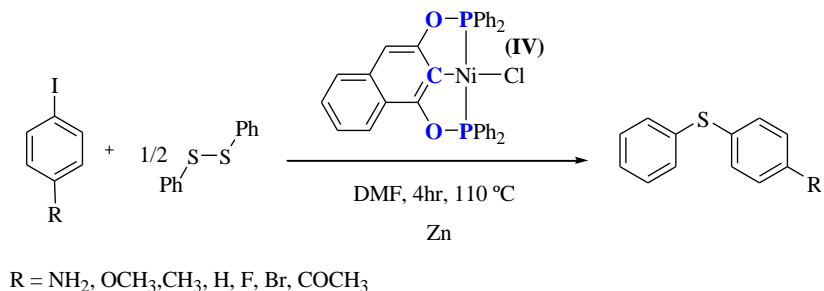
Tabla 17. Reacción de ariltioeterificación de yodobenceno promovida por

$[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPR}_2)_2\}]$ R = Ph, Prⁱ, Bu^t

Compuesto	Conversión (%) ^[a]
<p style="text-align: center;">(IV)</p>	79.7
<p style="text-align: center;">(V)</p>	70.3
<p style="text-align: center;">(VI)</p>	74.7

[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, en base al yodobenceno residual.

Posteriormente se llevó a cabo la evaluación de la reactividad de una serie de yodobencenos *para*-sustituídos con la finalidad de observar el efecto de dicho grupo, siguiendo la metodología anteriormente descrita.



Ecuación 4. Reacción de acoplamiento C-S de yodobencenos *para*-sustituídos y difenildisulfuro.

Tabla 18. Aril tioeterificación de yodobencenos *para*-sustituídos catalizada por [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (**IV**)

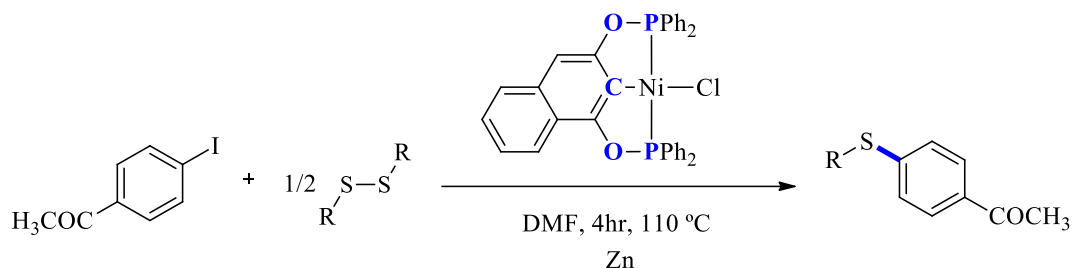
Sustrato	Parámetro de Hammett σ	Conversión(%) ^[a]	TON ^[b]	TOF (h ⁻¹) ^[c]
	-0.66	66.5	13300	3325
	-0.27	72.8	14560	3640
	-0.17	84.6	16920	4230
	0	88.2	17640	4410
	0.06	92.6	18520	4630
	0.23	93.3	18660	4665
	0.5	>99	20000	5000

[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al yodobenceno residual.

[b] Definido como mol de producto entre mol de catalizador.

[c] Definido como mol de producto entre mol de catalizador por tiempo (h).


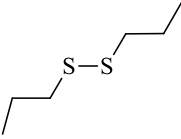
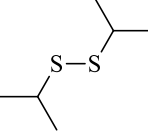
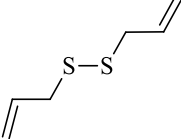
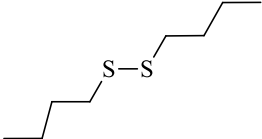
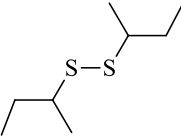
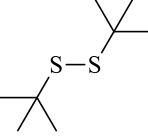
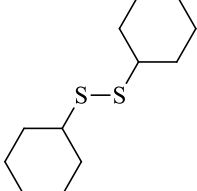
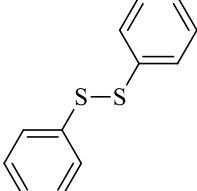
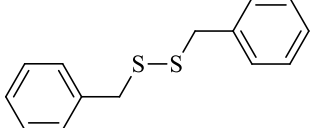
De estos datos es posible apreciar que los grupos electroattractores favorecen la labilización del enlace C-I asistiendo de esta manera al acoplamiento C-S, siendo el sustrato con el mejor el grupo electroattractor el que da lugar al más alto porcentaje de conversión. Posteriormente empleando dicho sustrato se llevaron a cabo experimentos utilizando diferentes disulfuros alifáticos y cíclicos según las condiciones de la ecuación 5.



Ecuación 5. Reacción de acoplamiento C-S de yodo-acetofenona con alquil y aril disulfuros.

Los resultados de la tabla 19 muestran que el porcentaje de conversión está intrínsecamente relacionado con la estructura del disulfuro, es decir que a mayor impedimento estérico el acoplamiento se ve abatido.

Tabla 19. Alquil y aril tioeterificación de yodobencenos *para*-sustituidos.

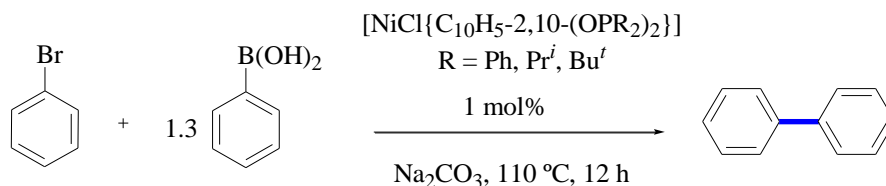
Sustrato	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
	>99	20000	5000
	>99	20000	5000
	>99	20000	5000
	9.6	1920	480
	>99	20000	5000
	>99	20000	5000
	30.2	6040	1510
	73.8	14760	3690
	>99	20000	5000
	85.9	17180	4295

5.2 Evaluación catalítica en reacciones acoplamiento C-C tipo

Suzuki-Miyaura

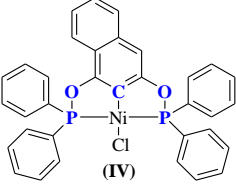
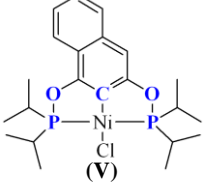
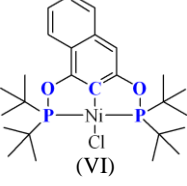
5.2.1 Evaluación catalítica de $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPR}_2)_2\}]$ R = Ph, Prⁱ, Bu^t

Continuando con la exploración catalítica de los complejos de Ni se llevó a cabo la evaluación de la serie de complejos $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPR}_2)_2\}]$ donde R = Ph, Prⁱ, Bu^t en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura. Con la finalidad de obtener el mejor catalizador de este conjunto de complejos, se utilizó como reacción modelo bromobenceno y ácido fenilborónico en presencia de Na₂CO₃ como base y catalizador en relación de 1 mol%. Las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente del bromobenceno, 1.3 equivalentes de ácido fenil borónico, 1.1 equivalentes de Na₂CO₃ y catalizador en relación a 1 mol% el cual se adiciono disuelto en 4 mL de *N,N'*-dimetilformamida (DMF). Los tubos se cerraron y se sumergieron en un baño de aceite de silicón, se calentó a 120 °C. Después de 12 h, el sustrato orgánico fue separado, tomando una alícuota para su identificación y cuantificación usando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).



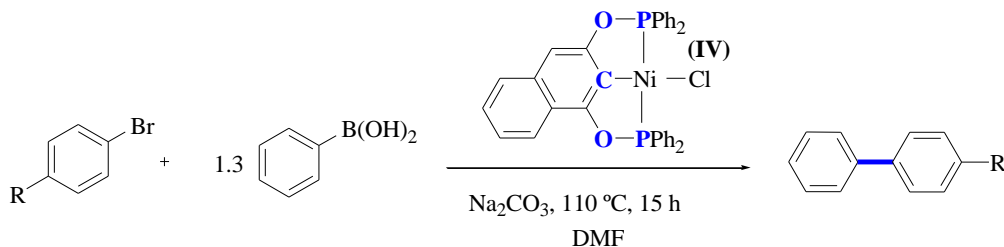
Ecuación 6. Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

Tabla 20. Evaluación de catalizador en la reacción de acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura.

Compuesto	Conversión (%) ^[a]
 (IV)	49.7
 (V)	43.3
 (VI)	44.8

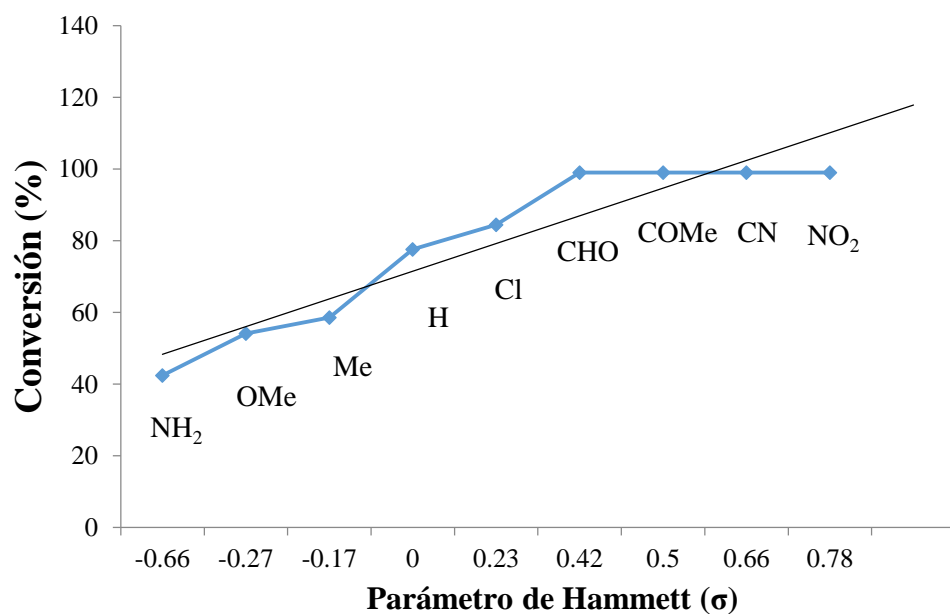
[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al bromobenceno residual.

Las pruebas catalíticas indican que el mejor catalizador es el complejo (IV). Una vez establecido esto se procedió a evaluar su actividad catalítica frente a una serie de bromobencenos *para*-sustituídos, con el fin de observar el efecto de estos.



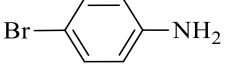
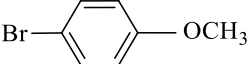
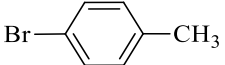

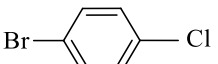
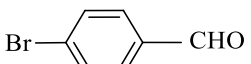
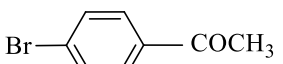
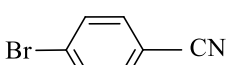
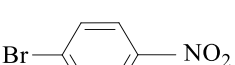
R = NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, COMe, CN, NO₂

Ecuación 7. Reacción de acoplamiento Suzuki promovida por (IV).



Gráfica 3. Conversión (%) en función del parámetro de Hammett (σ) promovida por (IV).

Tabla 21. Reacción de acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura promovida por (IV).

Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión (%) ^[a]	TON ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
	-0.66	42.4	42.4	2.82
	-0.27	54.1	54.1	3.60
	-0.17	58.6	58.6	3.90
	0	77.6 (76.41) ^[d]	77.6 (76.4) ^[d]	5.17 (5.09) ^[d]
	0.23	84.5	84.5	5.63
	0.42	>99	100	6.66
	0.5	>99	100	6.66
	0.66	>99	100	6.66
	0.78	97.1	97.1	6.47

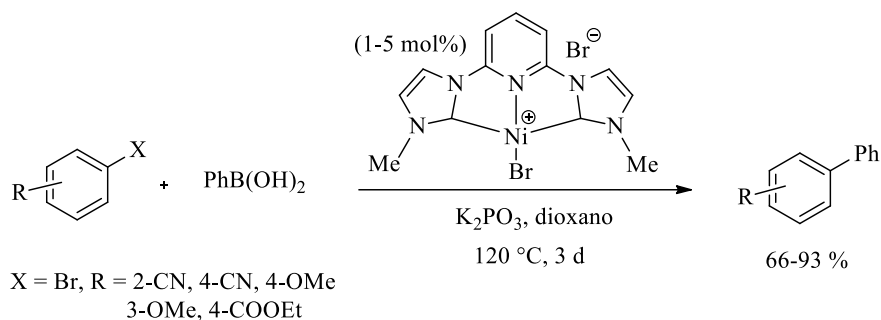
[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al bromobenceno residual.

[b] Definido como mol de producto entre mol de catalizador.

[c] Definido como mol de producto entre mol de catalizador por tiempo (h).

[d] Experimento realizado con adición de mercurio elemental (Hg °).

Los resultados de las reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura antes presentados pueden ser comparados con los obtenidos por Inamoto^[76] quienes reportan ensayos similares a las de nuestro grupo de investigación. Dentro de las reacciones que se reportan se encuentran el acoplamiento de ácido fenil borónico con bromobencenos sustituidos. En este caso emplea como catalizador un compuesto tipo pinza (CNC) de níquel, K₃PO₄ como base, dichas pruebas se realizan en dioxano utilizando cantidades de catalizador entre 1-5 mol %.



Ecuación 8. Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura promovida por (CNC)Ni.

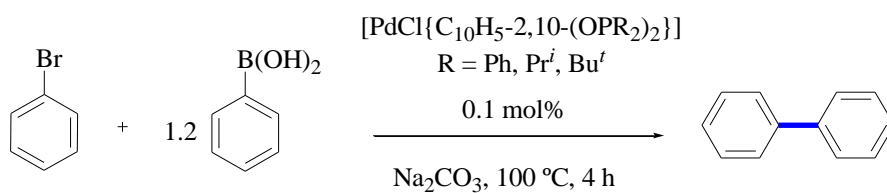
Como se puede observar en la reacción anterior, las condiciones de temperatura y base utilizadas, son semejantes a las empleadas en nuestros experimentos. Sin embargo, es de notar, que las reacciones reportadas por Inamoto se realizaron utilizando prolongados tiempos de reacción y cantidades del catalizador carbénico CNC de Ni mayores, en comparación con nuestras condiciones donde se utilizó 1 mol% del catalizador POCOP de Ni a una temperatura de 110° C durante 15 h.

5.3 Evaluación catalítica de [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPR₂)₂}] R = Ph, Prⁱ, Bu^t

5.3.1 Reacción de acoplamiento C-C Suzuki- Miyaura

Las propiedades catalíticas de los complejos de Pd²⁺ derivados de los ligantes fosfinito nafto-POCOP también fueron evaluadas en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura y como primer acercamiento se evaluaron los diferentes complejos de Pd con la finalidad de encontrar al mejor catalizador de esta triada. Las condiciones de reacción son mostradas en la ecuación 8.

⁷⁶ (a) K. Inamoto, J.-I. Kuroda, K. Hiroya, Y. Noda, M. Watanabe, T. Sakamoto. *Organometallics*. 25 (2006) 3095. (b) Z-X, Wang, N, Liu. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 901



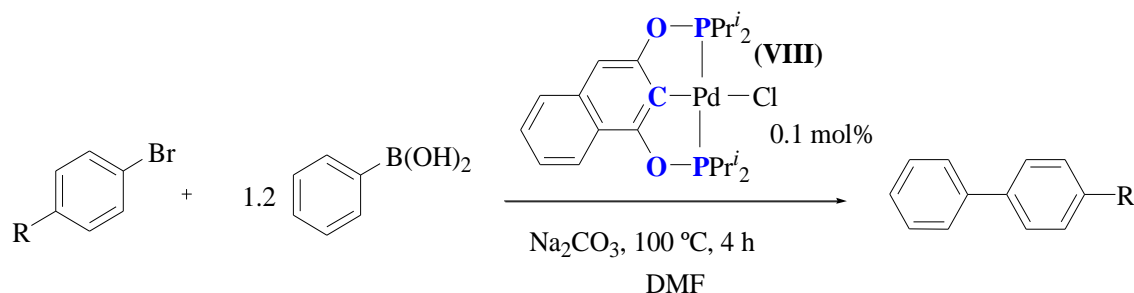
Ecuación 9. Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

Tabla 22. Evaluación de catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura

Compuesto	Conversión (%) ^[a]
<p style="text-align: center;">(VII)</p>	41.7
<p style="text-align: center;">(VIII)</p>	47.3
<p style="text-align: center;">(IX)</p>	44.8

[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al bromobenceno residual.

Los compuestos **(VIII)** y **(IX)** presentaron una menor actividad catalítica, siendo el complejo **(VIII)**, el mejor catalizador por lo cual este complejo fue elegido para llevar a cabo la evaluación de su actividad frente a una serie de bromobencenos *para*-sustituídos con la finalidad de observar la influencia de estos sustituyentes en el proceso

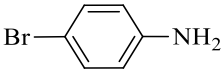
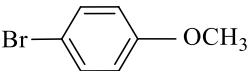
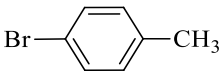
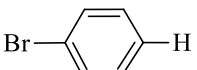
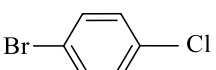
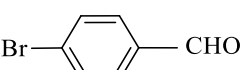
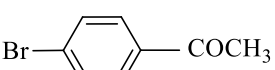
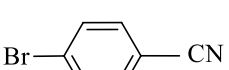
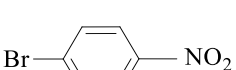


R = NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, COMe, CN, NO₂

Ecuación 10. Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura promovida por
 $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPr}^i_2)_2\}]$ **(VIII)**

Como se puede observar en la tabla 19, el catalizador **(VIII)** presenta buena actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura. Estos resultados, muestran que en general cuando se encuentra presente un grupo electroatractor en la posición *para* del anillo aromático del bromobenceno, los rendimientos aumentan considerablemente, favoreciendo el proceso de acoplamiento C-C.

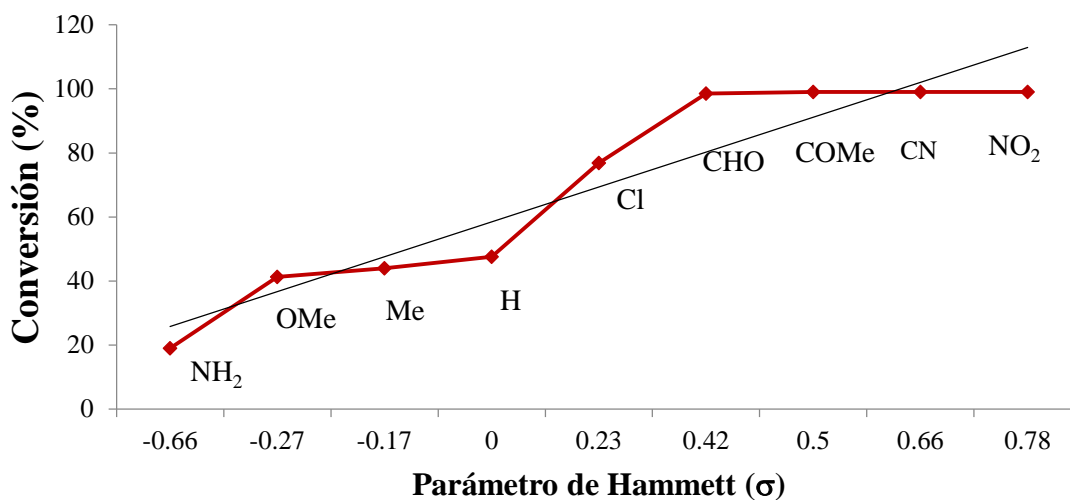
Tabla 19. Reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura promovidas por $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ (**VIII**)

Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión (%) ^[a]	TON ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
	-0.66	19	190	47.5
	-0.27	41.3	413	103.3
	-0.17	44	440	110
	0	47.6	476	119
	0.23	76.9	769	192.3
	0.42	98.5	1000	250
	0.5	>99	1000	250
	0.66	>99	985	246.25
	0.78	>99	980	245

[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al bromobenceno residual.

[b] Definido como mol de producto entre mol de catalizador.

[c] Definido como mol de producto entre mol de catalizador por tiempo (h).



Gráfica 4. Conversión (%) en función del parámetro de Hammett (σ) promovida por (VIII).

Sin embargo para obtener una medida de la capacidad catalítica del complejo probado anteriormente se puede comparar entre un paladaciclo pseudo-pinza diseñado en nuestro grupo de investigación,^[77] el cual consiste de un complejo con ligante imínico de paladio (Ecuación 11). Asimismo otra opción es la de comparar con otro complejo tipo pinza POCOP reportado por nuestro grupo de investigación^[78] y de esta manera tener dos puntos de vista acerca de la eficiencia catalítica de las especies aquí probadas.

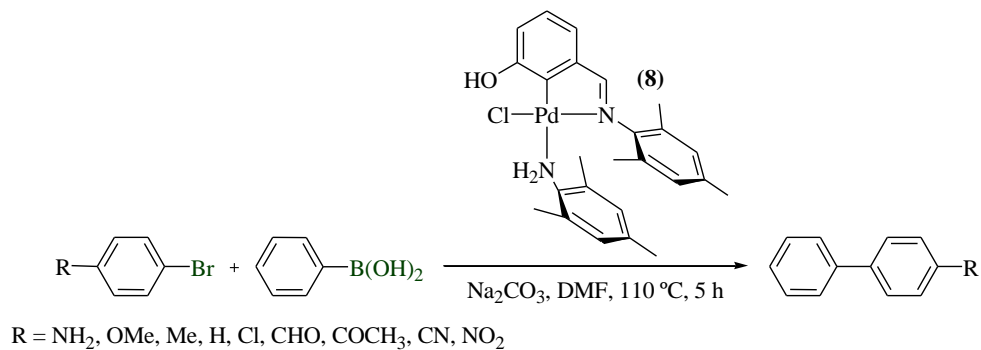
Las reacciones de acoplamiento cruzado para este par de catalizadores también se llevaron a cabo empleando bromobenzenos *para*-sustituídos con grupos electrodonadores y electroattractores.

De manera general, las transformaciones informadas tanto por Avila-Sorrosa y por Solano-Prado y colaboradores, muestra también mejores porcentajes de conversión con el aumento del carácter electroattractor de los grupos en la posición *para* de los bromobenzenos. Al comparar estos resultados con los de la pinza POCOP, se observó que

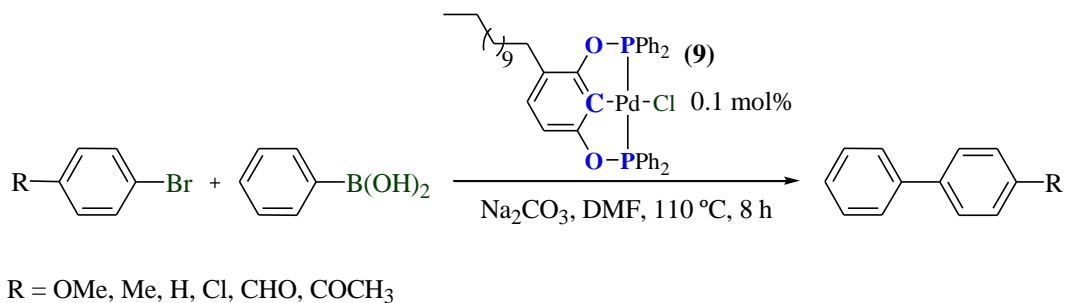
⁷⁷ A. Avila-Sorrosa. Tesis de Doctorado. Compuestos de Pd²⁺ y ligantes *m*-hidroxi sustituidos. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica. (2013). Capítulo 4. 168.

⁷⁸ M. A. Solano-Prado, F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales. *Polyhedron*. 29 (2010) 592.

los porcentajes de conversión son similares a los obtenidos entre ambos catalizadores de paladio, principalmente en los sustratos menos activados. Sin embargo al comparar la actividad (TON) y la eficiencia catalítica (TOF) podemos observar que existen diferencias entre ambos catalizadores.

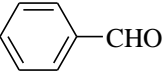
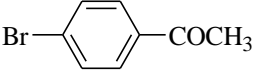
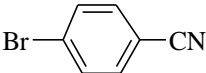
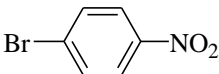
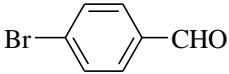
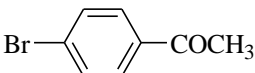


Ecuación 11. Acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura promovida por pseudo-pinza de Pd²⁺.



Ecuación 12. Acoplamientos C-C tipo Suzuki-Miyaura promovida por POCOP de Pd.

Tabla 20. Reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki Miyaura promovidas por pseudo-pinza de Pd y POCOP de Pd.

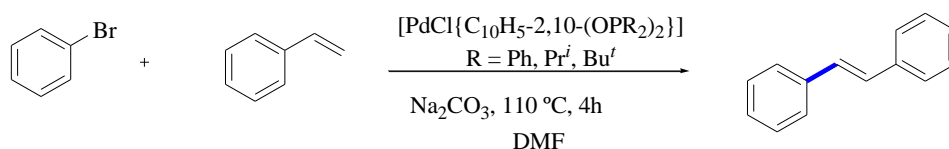
Entrada	Sustrato	Parámetro de Hammett (σ)	Conversión (%) ^[a]	TON ^[b]	TOF (h ⁻¹) ^[c]
1 cat (8)	Br-  -CHO	0.42	87.6	876	175
2 cat (8)	Br-  -COCH ₃	0.5	90.9	910	182
3 cat (8)	Br-  -CN	0.66	94.7	947	190
4 (cat 8)	Br-  -NO ₂	0.78	98.6	986	197
5 cat (9)	Br-  -CHO	0.42	76.3	763	95
6 cat (9)	Br-  -COCH ₃	0.5	80.1	801	100

En general, los resultados muestran que el complejo nafto-POCOP de Pd es más activo y mucho más eficiente en la obtención catalítica de bifenilos (Tabla 19), en comparación con el paladaciclo monomérico pseudo-pinza (Entradas 1-4, tabla 20) y el pinza POCOP de Pd (Entrada 5-6, tabla 20). Esta diferencia es observada por la comparación de los TON's y TOF's de las diferentes reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, llevadas a cabo con ambos complejos.

5.3.2 Evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck

Siguiendo con los acoplamientos C-C, también se realizó la evaluación de la serie de complejos $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPR}_2)_2\}]$ R = Ph, Prⁱ, Bu^t en reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, utilizando como reacción modelo bromobenceno y estireno en presencia de Na₂CO₃ como base y catalizador en relación de 0.1 mol%. Las reacciones se

llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente del bromobenceno, 1 equivalente de estireno, 1.2 equivalentes de Na_2CO_3 y catalizador en relación a 0.1 mol% el cual se adiciona disuelto en 3 mL de *N,N'*-dimetilformamida (DMF). El tubo se cierra herméticamente, es sumergido en un baño de aceite a 110 °C. Después de 5 h, el sustrato orgánico fue separado, tomando una alícuota para su identificación y cuantificación usando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).



Ecuación 13. Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki –Heck.

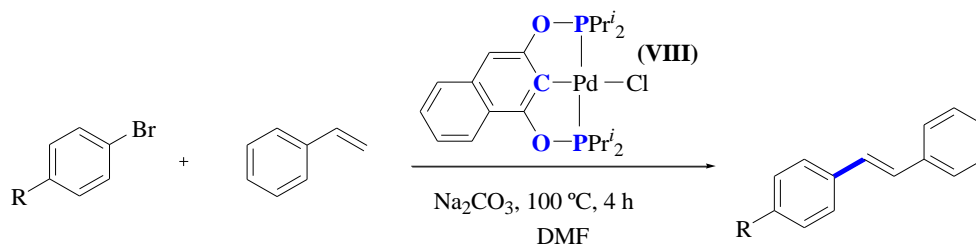
Como puede observarse en la tabla 20 en la evaluación de la actividad catalítica de los diferentes complejos de Pd, como fue en el caso de Suzuki-Miyaura el complejo (VIII) fue el que demostró tener la mayor actividad catalítica en este tipo de acoplamientos.

Tabla 21. Evaluación de catalizador en la reacción C-C tipo Mizoroki-Heck.

Compuesto	Conversión (%) ^[a]
<p style="text-align: center;">(VII)</p>	29.5
<p style="text-align: center;">(VIII)</p>	34.6
<p style="text-align: center;">(IX)</p>	30.1

[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al bromobenceno residual.

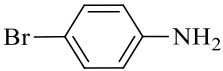
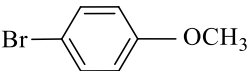
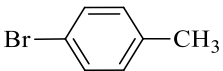
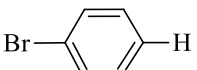
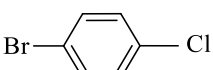
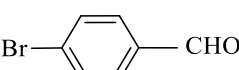
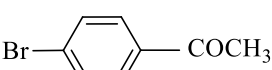
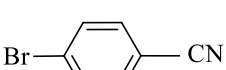
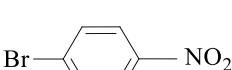
De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 20, los compuestos de Pd (VII) y (IX) presentaron menor actividad catalítica, siendo el complejo (VIII), el catalizador que presenta mayor actividad, por lo cual este complejo fue elegido para llevar a cabo las siguientes reacciones en donde al igual que en los acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura se evaluaron diferentes bromo bencenos *para*-sustituídos.



R = NH₂, OMe, Me, H, Cl, CHO, COMe, CN, NO₂

Ecuación 14. Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck promovida por
[PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ₂)₂}] (VIII)

Tabla 22. Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck promovida por $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ (**VIII**)

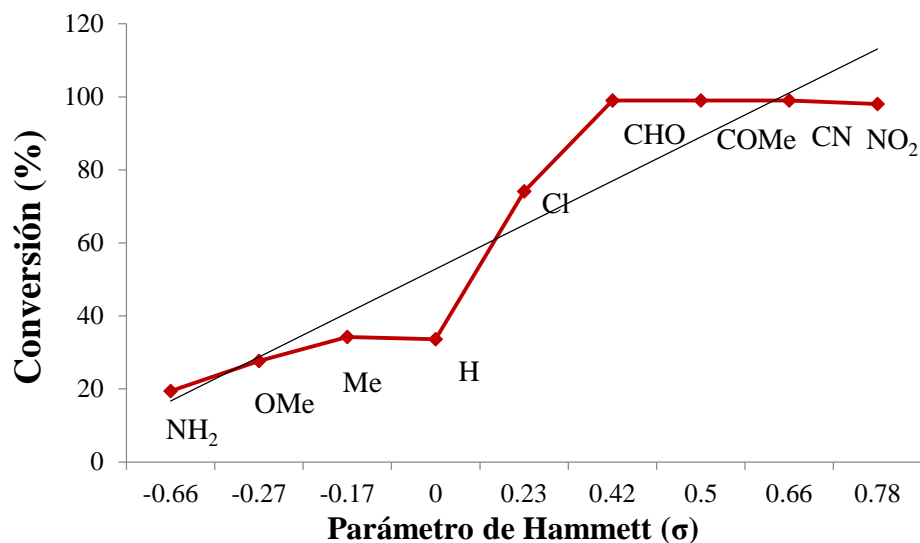
Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión (%) ^[a]	TON ^[b]	TOF ^[c]
	-0.66	19.4	194	48.5
	-0.27	27.7	194	48.5
	-0.17	34.2	342	85.5
	0	33.6	336	84
	0.23	74.1	741	185.25
	0.42	>99	1000	250
	0.5	>99	1000	250
	0.66	>99	1000	250
	0.78	98	980	245

[a] Determinado por CG-EM como el promedio de dos experimentos, con base al bromobenceno residual.

[b] Definido como mol de producto entre mol de catalizador.

[c] Definido como mol de producto entre mol de catalizador por tiempo (h)

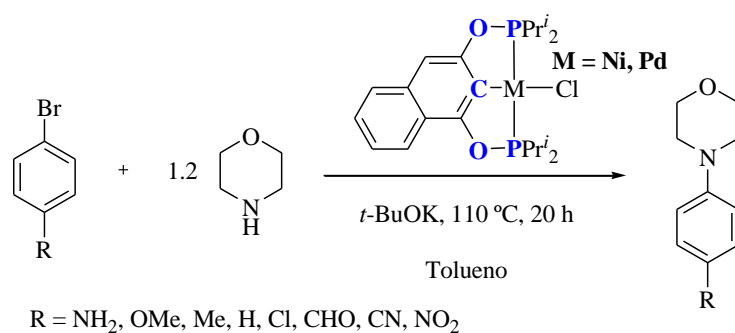
En los resultados mostrados en la Tabla 22 se puede apreciar que el complejo $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ (**VIII**) lleva a cabo eficientemente el acoplamiento tipo Mizoroki-Heck entre bromobencenos *para*-sustituidos y estireno y que a medida que aumenta el carácter electroattractor del grupo en posición *para* del bromobenceno, las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck se ven más favorecidas.



Gráfica 5. Conversión (%) en función del parámetro de Hammett (σ) en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck promovida por (**IV**).

5.3.3 Evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig

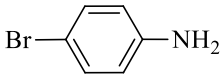
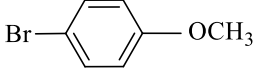
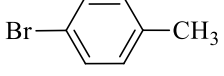
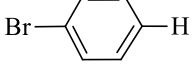
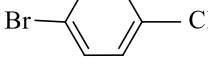
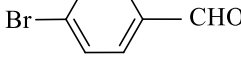
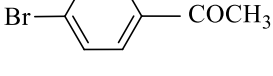
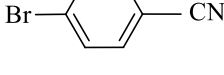
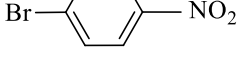
Por otro lado también se llevaron a cabo reacciones de acoplamiento cruzado C-N tipo Buchwald-Hartwig. Los ensayos realizados para este protocolo de transformación se realizaron en tolueno previamente destilado y seco, empleando morfolina como nucleófilo (1.2 mmol) y diferentes bromobencenos *para*-sustituidos (1 mmol) como sustratos electrofílicos, como base se utilizó *ter*-butóxido de potasio (1.5 mmol). Todos los reactivos fueron disueltos en tolueno, empleando como catalizador los complejos de Ni y Pd anteriormente descritos en una concentración (0.1 mol %). Las mezclas de reacción se realizaron en tubos Schlenk equipados con agitadores magnéticos y sumergidos en baño de aceite de silicón (110 °C) por 20 h.



Ecuación 15. Reacción modelo de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig.

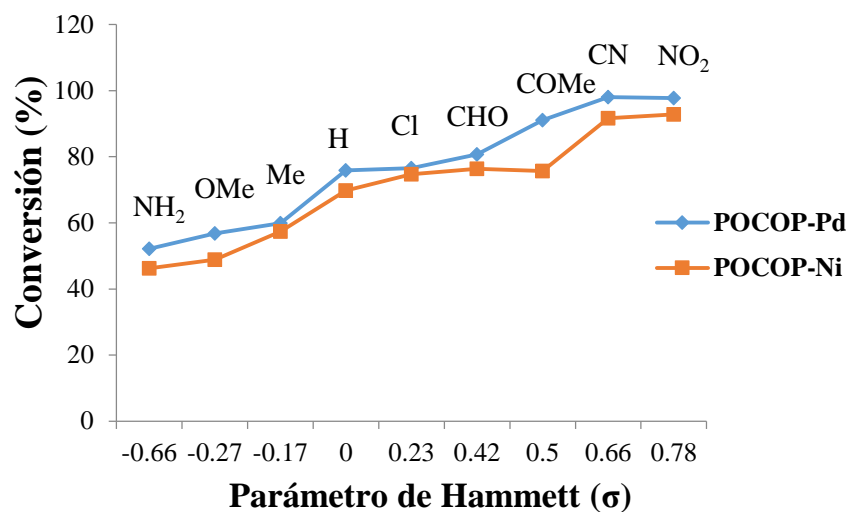
Cabe mencionar que esta evaluación catalítica se realizó con los mejores exponentes de su respectiva triada en los procesos anteriores y a su vez estos fueron comparados utilizando las mismas condiciones de reacción, encontrándose los siguientes resultados.

Tabla 23. Reacción de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig promovida por $[\text{PdCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPr}^i\text{)}_2\}]$ (**VIII**) y $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(O-PPh}_2\text{)}_2\}]$ (**IV**)

Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión(%) POCOP-Pd	Conversión(%) POCOP-Ni
	-0.66	54.2	46.2
	-0.27	56.8	48.9
	-0.17	59.9	57.4
	0	75.9	69.8
	0.23	76.6	74.7
	0.42	>99	>99
	0.5	83.1	70.7
	0.66	98.1	91.7
	0.78	53.1	21.2

Los resultados mostrados en la Tabla 23, de los diferentes de acoplamientos C-N mediados por los complejos de Ni y Pd muestra en conjunto una tendencia en los porcentajes de conversión de los diferentes bromobencenos. Se puede advertir, que los bromobencenos con grupos electroattractores en posición *para* dan los porcentajes más altos del producto de aminación, concordando con los valores del parámetro de Hammett (σ) asignados para cada uno de los sustituyentes de los bromobencenos. Con lo anterior se puede relacionar la influencia del sustituyente en la posición *para* sobre el enlace $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-Br}$. La tendencia lineal de los resultados está conforme a lo esperado y sugiere que los

sustituyentes altamente electroattractores facilitan la adición oxidante de los sustratos bromados al metal durante el ciclo catalítico, dando con ello un aumento en los porcentajes de transformación. Por lo anterior es de esperar que los grupos electrodonadores ejerzan un efecto contrario y por tanto dificulten la etapa de adición oxidante, lo cual también se refleja en los porcentajes de conversión más bajos de los sustratos menos activados.



Gráfica 6. Conversión (%) en función del parámetro de Hammett (σ) en la reacción de acoplamiento C-N promovida por (IV) y (VIII).


Por otro lado, como ocurre con muchos compuestos de Ni²⁺ y Pd²⁺, es posible que la reacción proceda mediante la participación de nanopartículas, para eliminar esta posibilidad se realizó una prueba adicional donde en un tubo de reacción se adicionaron dos gotas de mercurio elemental (Hg⁰), y fue sometido a las mismas condiciones experimentales de todas las reacciones de acoplamiento cruzado evaluadas en este trabajo; el análisis por CG-EM para éste tubo no mostró una diferencia significativa en rendimiento del producto comparado con el tubo donde no se adicionaron las gotas de mercurio elemental, por lo cual se puede concluir que el sistema es homogéneo.


Otro aspecto interesante es el hecho que el complejo de Ni²⁺ exhibe resultados similares a los obtenidos con el complejo de Pd²⁺, representando de esta manera una opción

prometedora en reacciones de acoplamiento de este tipo dada la accesibilidad económica de las materias primas de níquel con respecto de las de paladio.

Capítulo 6
Conclusiones



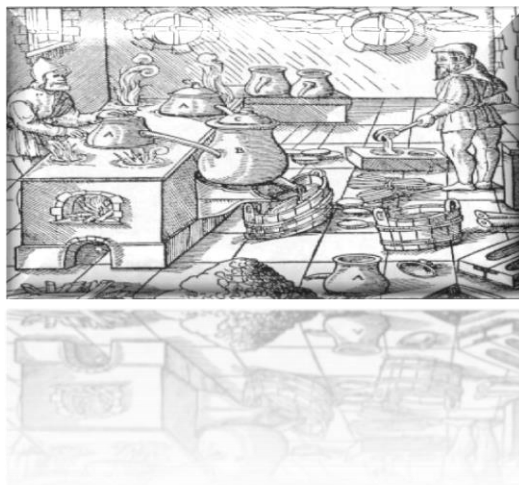
 Se describe un método sintético sencillo y eficiente usando materias primas comercialmente disponibles en la obtención de ligantes tipo pinza POCOP no simétricos derivados de 1,3-naftoresorcinol y sus correspondientes complejos organometálicos tipo pinza de Ni, Pd y Pt a través de la activación directa del enlace C_{sp^2} -H del fragmento de naftaleno.

 Los compuestos de Ni^{2+} y Pd^{2+} fueron examinados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-C tipo Mizoroki-Heck y C-N tipo Buchwald-Hartwig respectivamente exhibiendo resultados con altos rendimientos de conversión en todos los casos. De manera general se pudo observar que los rendimientos en la transformación de los bromobencenos empleados dependen fuertemente de los sustituyentes presentes en los sustratos mostrando una tendencia lineal en relación al valor del parámetro de Hammett. Además los compuestos de Ni^{2+} fueron probados como catalizadores en el acoplamiento cruzado C-S (reacción de tioeterificación) observándose de igual manera una tendencia lineal en la conversión, relacionada al parámetro de Hammett de los sustituyentes presentes en los yodobencenos y por otro lado la influencia estérica de los sustituyentes presentes en los disulfuros.



Todos los compuestos reportados fueron caracterizados totalmente mediante diferentes métodos espectroscópicos y espectrométricos. Además fue posible realizar el análisis estructural de los complejos mediante difracción de rayos-X de monocristal, permitiendo detallar la arquitectura molecular de estas especies organometálicas, presentando en todos los casos una geometría cuadrada con ligeras distorsiones.

Capítulo 7
Procedimiento experimental



Material y reactivos:

Las materias primas e instrumental empleados en este proyecto se adquirieron comercialmente y la técnica experimental utilizada a menos de que se especifiquen otras condiciones se realizó en atmósfera inerte utilizando líneas dobles de vacío-gas inerte de nitrógeno con material y procedimiento tipo Schlenk

Tanto las reacciones de síntesis de los ligantes, los complejos y las reacciones de catálisis de acoplamiento cruzado C-C, C-N y C-S, se llevaron a cabo en material de vidrio ALDRICH, el cual se secó previamente a utilizarse en la estufa. Se usaron barras de agitación magnética recubiertas con teflón.

Todos los disolventes utilizados (tolueno, dimetilformamida, diclorometano, isopropanol, acetona) fueron adquiridos comercialmente de J. T. Baker. El tolueno se destila en presencia de sodio y benzofenona como indicador y el diclorometano se destila en presencia de hidruro de sodio.

Los reactivos NiCl_2 , PdCl_2 , PtCl_2 , el 1,3-naftoresorcinol, los cloruros de las diferentes fosfinas (difeníl, di-isopropil y di-*ter*-butil fosfina), la trietilamina, ácido fenilborónico, bromobencenos *para*-sustituídos, cloroformo deuterado, carbonato de sodio, hidruro de sodio, Silica Gel, disulfuros (RS-SR), zinc elemental, fueron adquiridos de ALDRICH Chemicals and Co. Todos los reactivos fueron utilizados sin previa purificación como se recibieron, excepto los disolventes los cuales fueron secados y destilados previamente de su utilización, de acuerdo a los procedimientos estándares establecidos bajo atmósfera de nitrógeno.

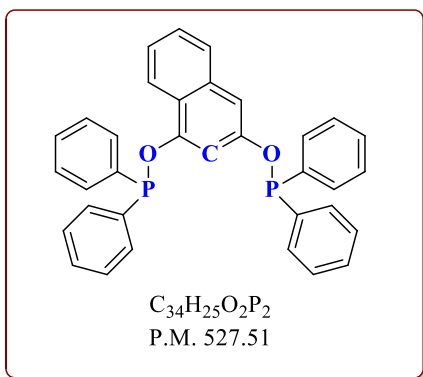
Instrumentos y equipo de análisis y caracterización:

Los puntos de fusión de los diferentes compuestos obtenidos se determinaron (sin correcciones) en tubo capilar mediante un aparato MELT-TEMP II Laboratory Devices, equipado con termómetro de mercurio con escala de 0-400 °C.

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de los ligantes $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,9-(OPR}_2)_2]$ donde R= Ph, Pr^i , Bu^t y de los compuestos $[\text{MCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPR}_2)_2\}]$ (donde M es Ni, Pd y Pt) se realizaron en CDCl_3 y $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente en un espectrómetro JEOL GX300 ECLIPSE con frecuencia de 300 Hz para ^1H , 75 Hz para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y 121 Hz para ^{31}P . Los desplazamientos químicos (δ) para ^1H y ^{13}C están reportados en ppm a campo bajo en relación a TMS o señal residual no deuterada de los disolventes empleados. En el caso de los espectros de ^{31}P se empleó como referencia externa H_3PO_4 . Las abreviaciones utilizadas en la descripción de los datos de RMN son las siguientes: s, simple; d, doble; dd, doble de dobles; ddd, doble de doble de dobles; dt, doble de tripletes; c, cuádruple; q, quintuple; sext, séxtuple; sept, séptuple y m, múltiple. Las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz. El análisis elemental se determinó en un equipo EXETER ANALYTICAL CE440, empleando acetanilida como estándar con temperatura de combustión de 980 °C, los valores de contenido de carbono e hidrógeno se muestran en %. Los experimentos de espectrometría de masas, para los complejos se realizaron mediante análisis de iones positivos por Bombardeo de Átomos Rápidos (Xe a 3 keV) (FAB^+) en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A en una diferencia de potencial de 10 kV; se utilizó una Matriz de alcohol *p*-Nitrobencílico (NOBA). Las mediciones se obtuvieron con resoluciones de 3000 barridos de campo magnético. Los análisis por cromatografía de gases con acoplamiento a espectrometría de masas (CG-EM) se realizaron en un aparato Agilent 6890N GC con una columna capilar de

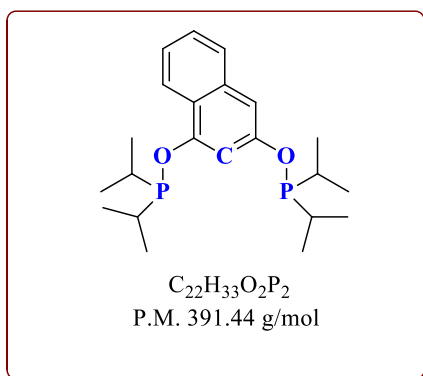
DB-1MS de 30m acoplada a un aparato Agilent 5793 Inert Mass Selective Detector. Los experimentos de difracción de rayos-X se llevaron a cabo a través del método de monocristal con un equipo BRUKER SMART APEX CCD, equipado con monocromador de grafito y detector de área de radiación monocromática de Mo-K α ($\lambda = 0.71073$) a 294 K. El detector se coloca a 4.837 cm del cristal. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson utilizando el programa SHELXS-97. Los datos se colectaron con barrido tipo omega y se integraron con el programa SAINT, incluido en el paquete BRUKER SHELXTL. La resolución estructural de los diferentes compuestos se realizó por métodos directos mediante el programa SHELXS-y su refinamiento se llevó a cabo por con el método de mínimos cuadrados en F^2 con ayuda de SHELXL-97. Los ángulos son expresados en grados ($^\circ$) y las longitudes de enlaces en angstroms (Å).

Síntesis de ligantes [$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,9-(OPR}_2)_2$] donde $\text{R} = \text{Ph, Pr}^i, \text{Bu}^t$.



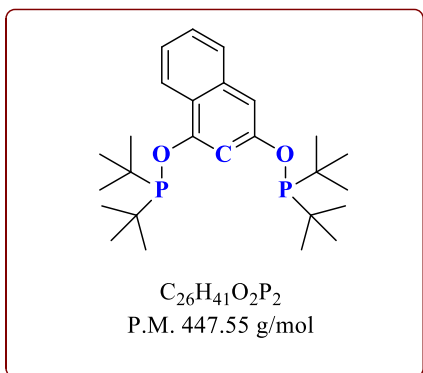
Síntesis del ligante [$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,9-(OPPh}_2)_2$](I). En un matraz tipo Shlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionaron 362 mg de 1,3-naftoresorcinol y 30 mL de tolueno previamente destilado, se puso en agitación mientras se adicionó gota a gota 0.63 mL (2 mmol) de Et_3N y la mezcla se dejó agitándose por 15 minutos a temperatura ambiente.

Después de este tiempo, se agregó gota a gota 0.82 mL (2 mmol) de PPh_2Cl y se puso a reflujo durante 10 h. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró a través de una cánula en condiciones inertes y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 86 %) $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3): δ 7.95 (d $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz 1H, H3), 7.62 (d $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz 1H, H6), 7.29 (td $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz 1H, H5), 7.19 (td $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), $\text{RMN-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 156.4 (d $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz C1), 154.9 (d $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 (d $^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, C10), 104.8 (d $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C2), 104.5 (d $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C8), 27.3. $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 111.7 (s, P_a), 111.1 (s, P_b).



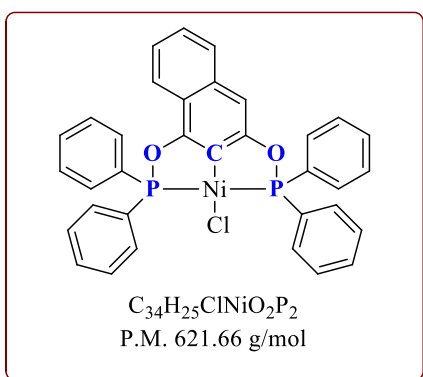
Síntesis del ligante [C₁₀H₆-1,9-(OPPrⁱ₂)₂] (II). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 262 mg de 1,3-naftoresorcinol (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, 0.5 mL de Et₃N (2 mmol), la mezcla resultante se agitó durante 15 minutos. Después de este tiempo, se agregó 0.4 mL (2

mmol) de PPrⁱ₂Cl y la reacción se dispuso a reflujo por 10 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró a través de una cánula en condiciones inertes y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 93 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.03 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 156.4 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C1), 154.9 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 (d ²J_{CP} = 14.3 Hz, C10), 104.8 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C2), 104.5 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C8), 27.3 (d ¹J_{CP} = 18 Hz, CH(CH₃)₂), 16.9, 16.5, 16.1 y 17.5 (d ²J_{CP} = 2.2 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 147.3 (s, P_a), 146.5 (s, P_b).



Síntesis del ligante [C₁₀H₆-1,9-(OPBu'₂)₂] (III). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 304 mg de 1,3-naftoresorcinol (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, 0.8 mL de Et₃N (2 mmol), la mezcla resultante se agitó durante 15 minutos. Después de este tiempo, se agregó 1 mL (2

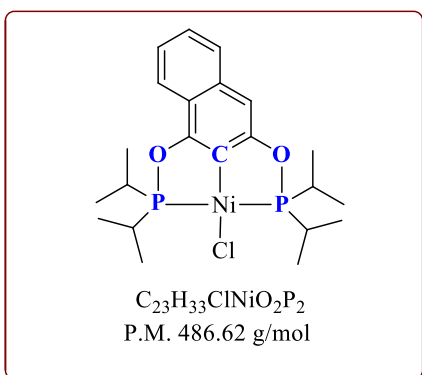
mmol) de PBu'₂Cl y la reacción se dispuso a reflujo por 10 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se filtró a través de una cánula en condiciones inertes y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 93 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.03 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 156.4 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C1), 154.9 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 (d ²J_{CP} = 14.3 Hz, C10), 104.8 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C2), 104.5 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C8), 27.3 . RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 146.5 (s, P_a y P_b).



Síntesis del complejo organometálico [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂] (IV). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 480 mg de NiCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante [C₁₀H₆-1,9-(OPPh₂)₂](I) en 20 mL

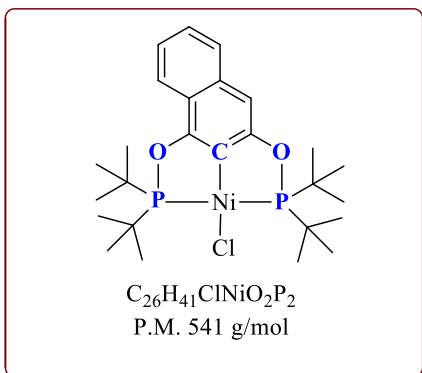
de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 horas. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 78 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.04 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H,

H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 156.4 ($d^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz C1), 154.9 ($d^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 ($d^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, C10), 104.8 ($d^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C2), 104.5 ($d^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C8), 27.3 ($d^1J_{\text{CP}} = 18$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.9, 16.5, 16.1 y 17.5 ($d^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 141.71 (s, P_a), 141.65 (s, P_b). FAB $^+$ -MS: 622 [(M+H)] $^+$ (100%), 585 [(M+H)-Cl] $^+$ (70%). Anal. Calc. para $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$: C, 65.69; H, 4.05. Encontrado: C, 69.23; H, 6.41.



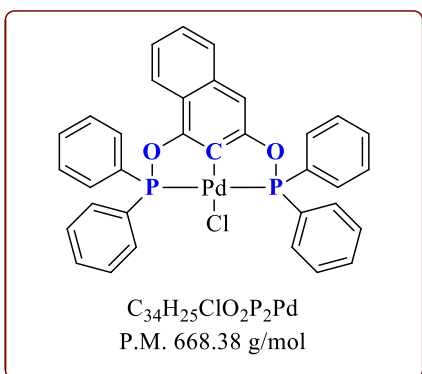
Síntesis del complejo organometálico $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPr}^i\text{)}_2\}]$ (V). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 284 mg de NiCl_2 (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,9-(OPPr}^i\text{)}_2]$ (II)

(469mg) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 horas. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 77 %). RMN- ^1H (CDCl_3): δ 8.04 ($d^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz 1H, H3), 7.55 ($d^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz 1H, H6), 7.29 (td $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz 1H, H5), 7.19 (td $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz 1H, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 156.4 ($d^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz C1), 154.9 ($d^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 ($d^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, C10), 104.8 ($d^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C2), 104.5 ($d^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C8), 27.3 ($d^1J_{\text{CP}} = 18$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.9, 16.5, 16.1 y 17.5 ($d^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 187.16 ($d^2J_{\text{PaPb}} = 327$ Hz), δ 187.613. ($d^2J_{\text{PaPb}} = 357$ Hz) FAB $^+$ -MS: 486 [(M+H)] $^+$ (15%), 449 [(M+H)-Cl] $^+$ (15%). Anal. Calc. para $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$: C, 54.42; H, 6.85. Encontrado: C, 54.53; H, 6.80.



Síntesis del complejo organometálico [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu'₂)₂}] (VI). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 203 mg de NiCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, 1 equivalente del ligante [C₁₀H₆-1,9-(OPBu'₂)₂](III) (382mg) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se

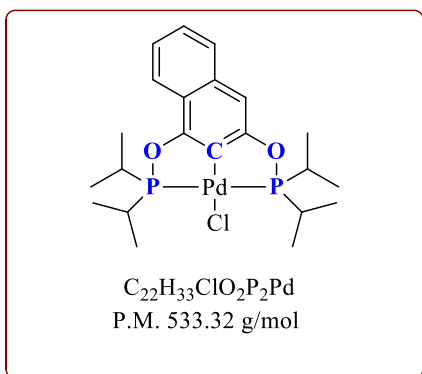
puso a reflujo durante 10 h. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 84 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 7.82 (d ³J_{HH} = 9Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 156.4 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C1), 154.9 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 (d ²J_{CP} = 14.3 Hz, C10), 104.8 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C2), 104.5 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C8), 27.3. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 188.05 (d ²J_{PaPb} = 300 Hz), δ 188.02 (d ²J_{PaPb} = 300 Hz) FAB⁺-MS: 541 [(M+H)]⁺(10%), 508 [(M+H)-Cl]⁺(75%). Anal. Calc. para C₂₆H₄₁ClNiO₂P₂: C, 57.65; H,7.63. Encontrado: C, 56.79; H, 7.58.



Síntesis del complejo organometálico [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (VII). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 177 mg de PdCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante [C₁₀H₆-1,9-

(OPBu'₂)₂](III) (527mg) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 h. Después de éste tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 84 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 7.82 (d ³J_{HH} = 9Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} =

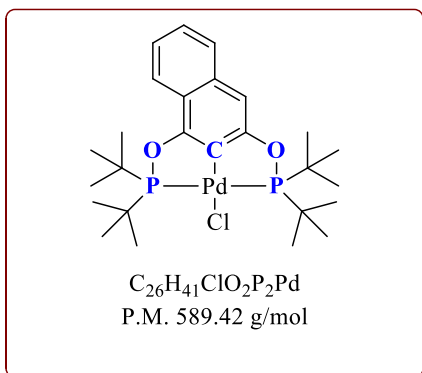
1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 156.4 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C1), 154.9 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 (d ²J_{CP} = 14.3 Hz, C10), 104.8 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C2), 104.5 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C8), 27.3 (d ¹J_{CP} = 18 Hz, CH(CH₃)₂), 16.9, 16.5, 16.1 y 17.5 (d ²J_{CP} = 2.2 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 144.02 (s P_a y P_b), FAB⁺-MS: 634 [(M+H)-Cl]⁺(10%). Anal. Calc. para C₃₄H₂₅ClPdO₂P₂: C, 61.01; H, 3.76. Encontrado: C, 60.79; H, 5.38.



Síntesis del complejo organometálico [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}₂] (VIII).

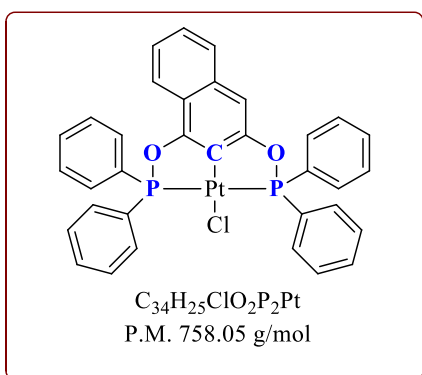
En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 177 mg de PdCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante [C₁₀H₆-1,9-

(OPPrⁱ)₂](III) (391mg) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 h. Después de éste tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. RMN-¹H (CDCl₃): δ 7.86 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H3), 7.57 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H6), 7.31 (ddd ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.21 (ddd ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 6.89 (s 1H, H8), 2.47 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.31 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 163.7 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz C1), 161.6 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz C9), 134.4 (s, C7), 128.4 (t ²J_{CP} = 3 Hz, C10), 126.8 (s, C6), 126.2 (s, C5), 123.6 (s, C4), 122.4 (s, C3), 118.8 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C2), 101.4 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C8), 29.0 y 28.9 (t ^vJ_{CP} = 11 Hz, CH(CH₃)₂), 17.4 y 17.3 (t ^vJ_{CP} = 3.8 Hz, CH(CH₃)₂), 16.8 (s, CH(CH₃)₂), 17.2 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 187.9 (s, br). EM (FAB⁺): m/z 534 [(M+H)]⁺ (100%), 497 [(M+H)-Cl]⁺ (95%). Anal. Elemen. para C₂₂H₃₃ClO₂P₂Pd. Calculado C, 49.55; H, 6.24. Encontrado: C, 49.41; H, 6.15.



Síntesis del complejo organometálico [PdCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu'₂)₂}] (IX). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 187mg de PdCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante (472mg) [C₁₀H₆-1,9-(OPBu'₂)₂](III) en 20 mL de tolueno, la mezcla

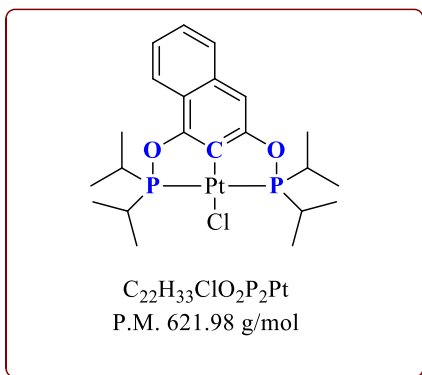
resultante se puso a reflujo durante 10 h. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 78 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.04 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 164.63 (t ³J_{CP} = 6 Hz C¹), 162.15 (t ³J_{CP} = 6 Hz C⁹), 123.44 (s, C⁴) 122.33 (s, C³), 118.69 (t ⁴J_{CP} = 6.8 Hz C²), 101.04 (t ⁴J_{CP} = 6.8 Hz C⁸), 39.83 (m, CH(CH₃)₂), 29.51 y 27.63 (m CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 192.60 (br). FAB⁺-MS: 589 [(M+H)]⁺(100%), 551 [(M+H)-Cl]⁺ (10%). Anal. Calc. para C₃₄H₂₅ClNiO₂P₂: C, 52.98; H,7.01. Encontrado: C, 52.69; H, 7.32.



Síntesis del complejo organometálico [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (X). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 266 mg (1 mmol) de PtCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante [C₁₀H₆-1,9-

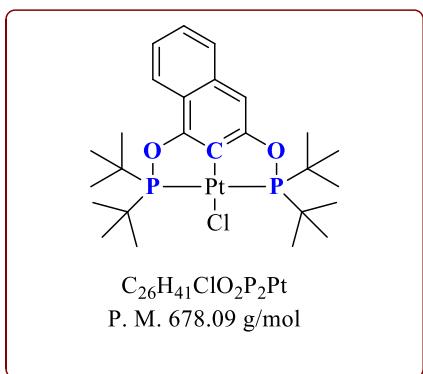
(OPPh₂)₂](I) (527mg, 1 mmol) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 horas. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 78 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.04 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1.07 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 164.63 ($t^3J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz C}^1$), 162.15 ($t^3J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz C}^9$), 123.44 (s, C^4) 122.33 (s, C^3), 118.69 ($t^4J_{\text{CP}} = 6.8 \text{ Hz C}^2$), 101.04 ($t^4J_{\text{CP}} = 6.8 \text{ Hz C}^8$), 39.83 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.51 y 27.63 (m $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 192.60 (br). FAB $^+$ -MS: 589 [(M+H) $^+$](100%), 551 [(M+H)-Cl] $^+$ (10%). Anal. Calc. para $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$: C, 55.78; H, 7.01. Encontrado: C, 54.89; H, 7.2.



Síntesis del complejo organometálico [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPrⁱ)₂}] (XI). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 266 mg (1 mmol) de PtCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante [C₁₀H₆-1,9-

(OPPrⁱ)₂](II) (391mg, 1 mmol) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 h. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 78 %). RMN- ^1H (CDCl_3): δ 8.04 (d $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz 1H, H3}$), 7.55 (d $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz 1H, H6}$), 7.29 (td $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz 1H, } ^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz 1H, H5}$), 7.19 (td $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz 1H, } ^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz 1H, H4}$), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 164.63 ($t^3J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz C}^1$), 162.15 ($t^3J_{\text{CP}} = 6 \text{ Hz C}^9$), 123.44 (s, C^4) 122.33 (s, C^3), 118.69 ($t^4J_{\text{CP}} = 6.8 \text{ Hz C}^2$), 101.04 ($t^4J_{\text{CP}} = 6.8 \text{ Hz C}^8$), 39.83 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.51 y 27.63 (m $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 192.60 (br). FAB $^+$ -MS: 589 [(M+H) $^+$](100%), 551 [(M+H)-Cl] $^+$ (10%). Anal. Calc. para $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_2\text{P}_2$: C, 42.48; H, 5.35. Encontrado: C, 41.73; H, 5.51.



Síntesis del complejo organometálico [PtCl{C₁₀H₅-2,10-(OPBu^t)₂}] (XII). En un matraz tipo Schlenk provisto de agitador magnético y saturado de atmósfera de nitrógeno se adicionó 266 mg (1 mmol) de PtCl₂ (1 mmol) y 30 mL de tolueno previamente destilado y seco, enseguida se adicionó gota a gota y con agitación magnética, una disolución del ligante [C₁₀H₆-1,9-

(OPBu^t)₂](III) (447 mg, 1 mmol) en 20 mL de tolueno, la mezcla resultante se puso a reflujo durante 10 h. Después de este tiempo se filtró por gravedad y se evaporó el tolueno a presión reducida. (Rendimiento 78 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.04 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 164.63 (t ³J_{CP} = 6 Hz C¹), 162.15 (t ³J_{CP} = 6 Hz C⁹), 123.44 (s, C⁴) 122.33 (s, C³), 118.69 (t ⁴J_{CP} = 6.8 Hz C²), 101.04 (t ⁴J_{CP} = 6.8 Hz C⁸), 39.83 (m, CH(CH₃)₂), 29.51 y 27.63 (m CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 192.60 (br). FAB⁺-MS: 589 [(M+H)]⁺(100%), 551 [(M+H)-Cl]⁺ (10%). Anal. Calc. para C₃₄H₂₅ClNiO₂P₂: C, 46.05; H, 6.09. Encontrado: C, 46.76; H, 6.06

Procedimiento para efectuar el proceso catalítico de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, C-S (reacción de eterificación) y C-C tipo Mizoroki-Heck

Descripción del protocolo para el proceso de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura

Se efectuaron reacciones de acoplamiento cruzado de forma preliminar entre ácido fenilborónico y bromobenceno en presencia de cada uno de los tres catalizadores de Pd y los tres catalizadores de Ni, usando como disolvente dimetilformamida en calentamiento y agitación durante 24 h en tubos de catálisis, esto con el fin de obtener el catalizador más eficiente, es decir el que provee mayor cantidad del producto de acoplamiento C-C.

Para los acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente (0.4830 mmol) de bromobencenos 1 equivalente de ácido fenilborónico, 1.1 equivalentes (1.2558 mmol) de Na_2CO_3 y (3 mg, 1 mol%) del correspondiente catalizador en 3 mL de DMF a una temperatura de 120 °C por 12 h. Al cabo de este tiempo las mezclas de reacción fueron analizadas y cuantificadas por cromatografía de gases acoplada a masas (CG/EM)

Una vez seleccionado el catalizador, se procede a efectuar con este la reacción de acoplamiento para diferentes derivados *para* sustituidos de bromobenceno, a fin de obtener una correlación entre el parámetro de Hammett de los diversos derivados halogenados y el rendimiento de la reacción de acoplamiento cruzado.

Descripción del protocolo para el proceso de acoplamiento cruzado C-S (reacción de eterificación)

Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo de vidrio tipo Schlenk, en atmósfera saturada de nitrógeno, en donde se introduce un equivalente del respectivo yodobenceno, 0.5 equivalentes de R-S-S-R y 3 mg del correspondiente catalizador de níquel, que se adiciona disuelto en *N,N'*-dimetilformamida (DMF), además se agrega un exceso (2.45 mmol) de zinc metálico. La mezcla de reacción fue calentada a 110 °C y después de 8 h el sustrato orgánico fue extraído y separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su identificación y cuantificación, siendo analizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

Posteriormente se realizó el acoplamiento C-S con la serie completa de disulfuros, empleando la misma metodología que en la reacción modelo que se describió en el Capítulo 6.

Descripción del protocolo para el proceso de acoplamiento cruzado C-C tipo Mizoroki-Heck

Se efectuaron reacciones de acoplamiento cruzado de forma preliminar entre estireno y bromobenceno en presencia de cada uno de los tres catalizadores de Pd, usando como disolvente dimetilformamida en calentamiento y agitación durante 20 h en tubos de catálisis, esto con el fin de obtener el catalizador más eficiente, es decir el que provee mayor cantidad del producto de acoplamiento C-C.

Para los acoplamientos tipo Mizoroki-Heck las reacciones se llevaron a cabo en tubos Schlenk provistos de agitación magnética, en donde se introdujo 1 equivalente (0.4830 mmol) de bromobencenos 1 equivalente de estireno, 1.2 equivalentes (1.2558 mmol) de Na_2CO_3 y (3mg, 1 mol%) del correspondiente catalizador en 3 mL de DMF a una temperatura de 120 °C por 5 h. Al cabo de este tiempo las mezclas de reacción fueron analizadas y cuantificadas por cromatografía de gases acoplada a masas (CG/EM)

Una vez seleccionado el catalizador, se procede a efectuar con este la reacción de acoplamiento para diferentes derivados *para*-sustituidos de bromobenceno, a fin de obtener una correlación entre el parámetro de Hammett de los diversos derivados halogenados y el rendimiento de la reacción de acoplamiento cruzado.

Anexo

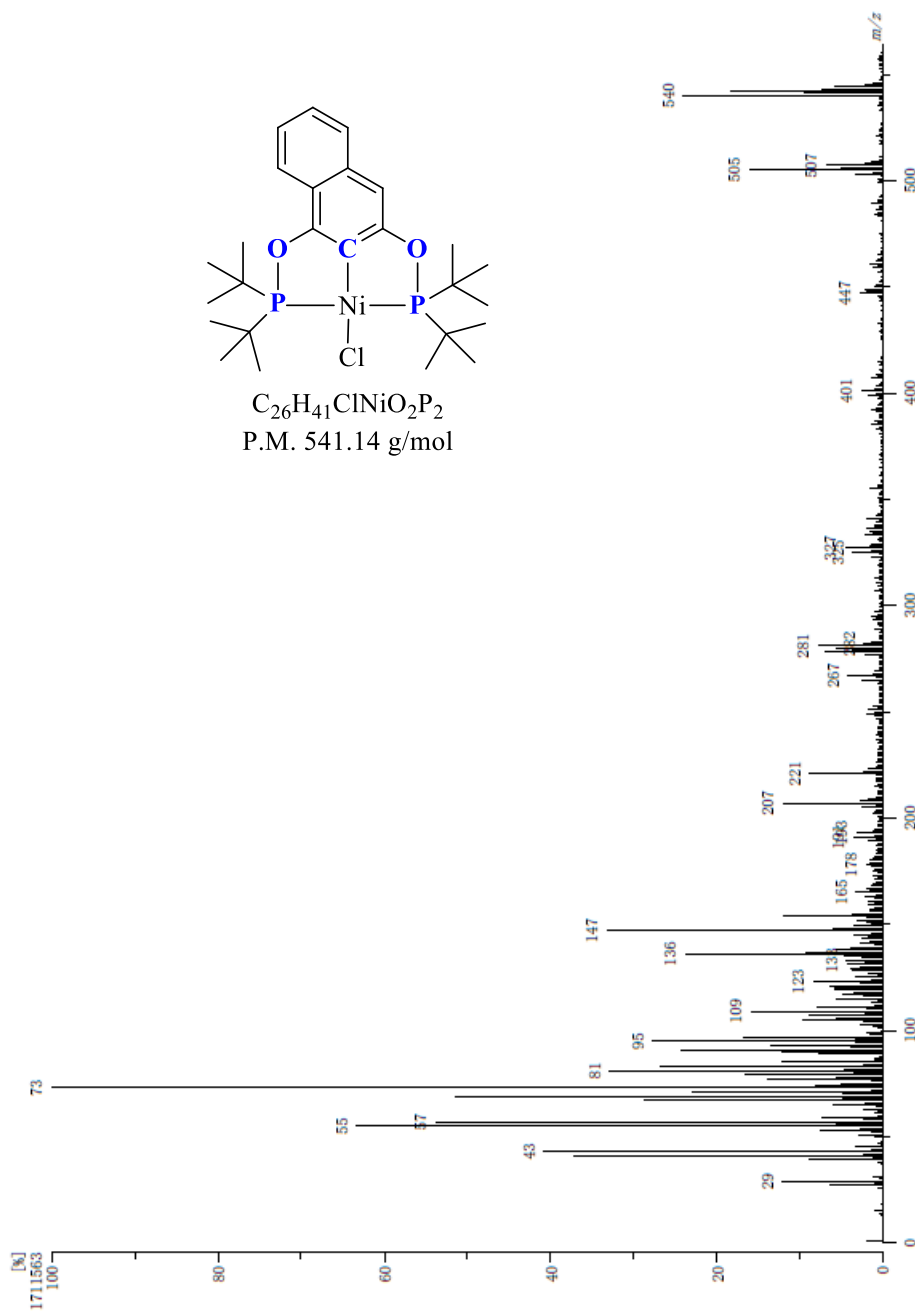


Figura 31. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [NiCl{C₁₀H₅-2,9-(OPBu^t)₂}] (VI)

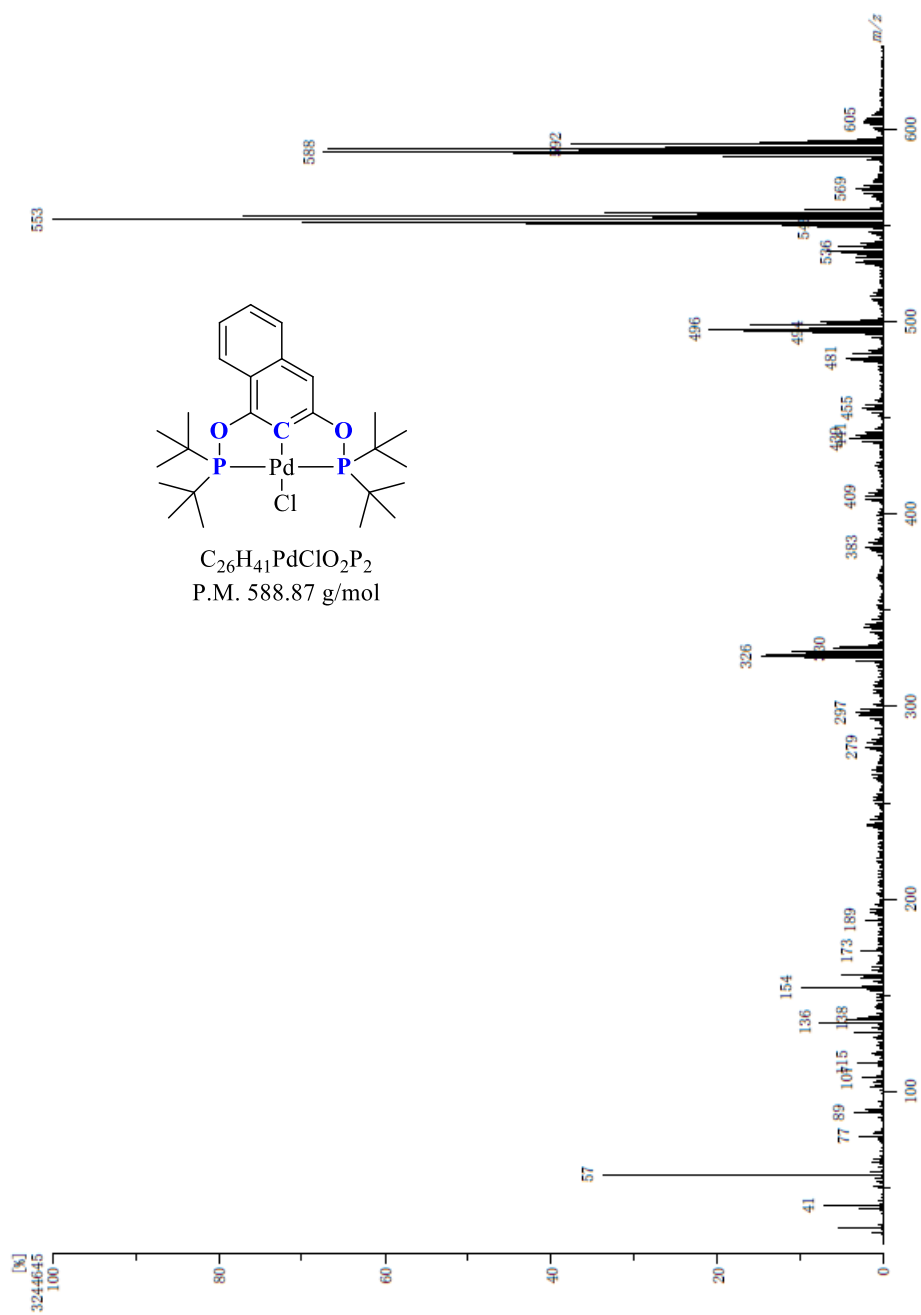


Figura 34. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [PdCl{C₁₀H₅-2,9-(OPBu'₂)₂}] (**IX**)

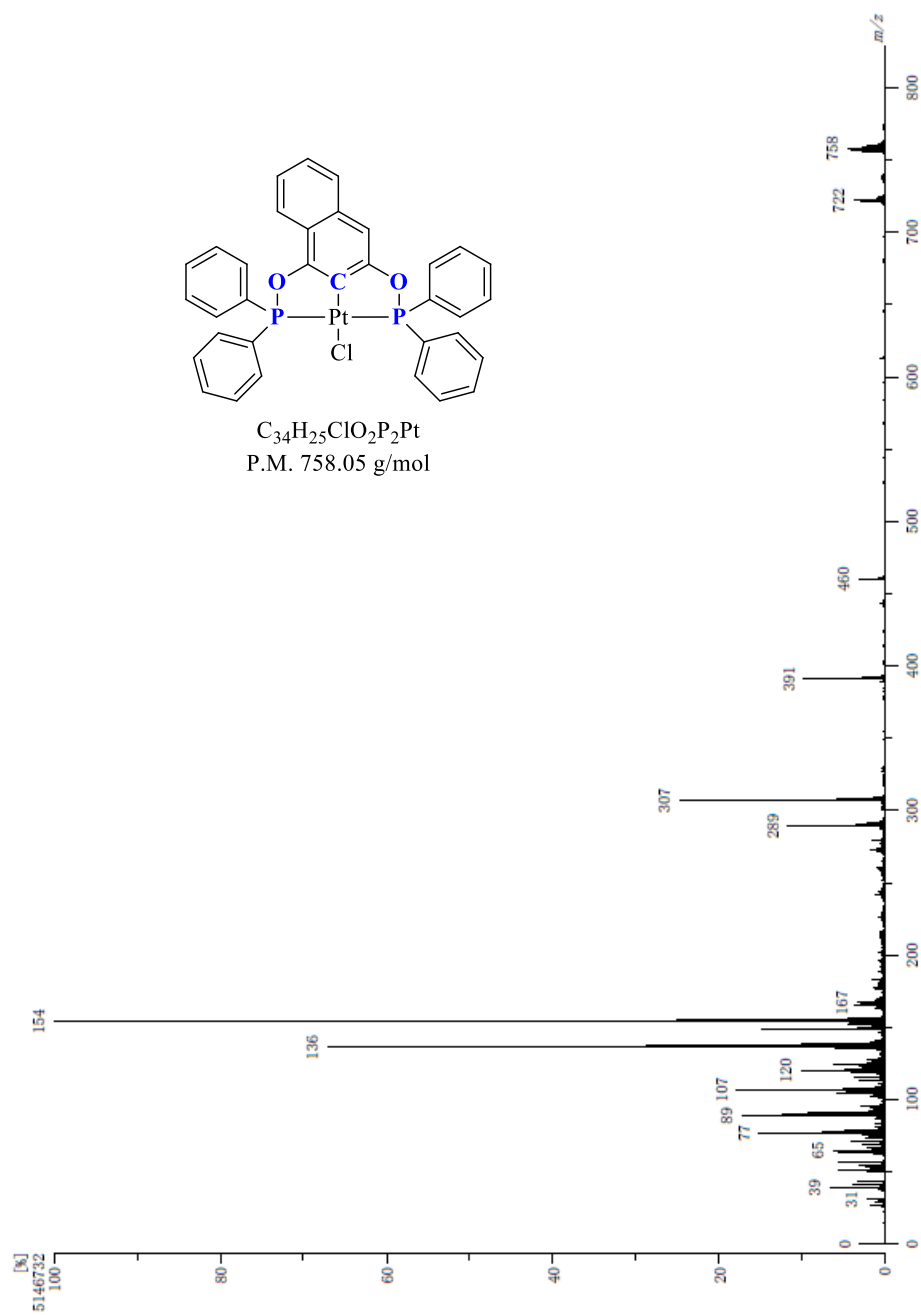


Figura 35. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [PtCl{C₁₀H₅-2,9-(OPPh₂)₂}] (X)

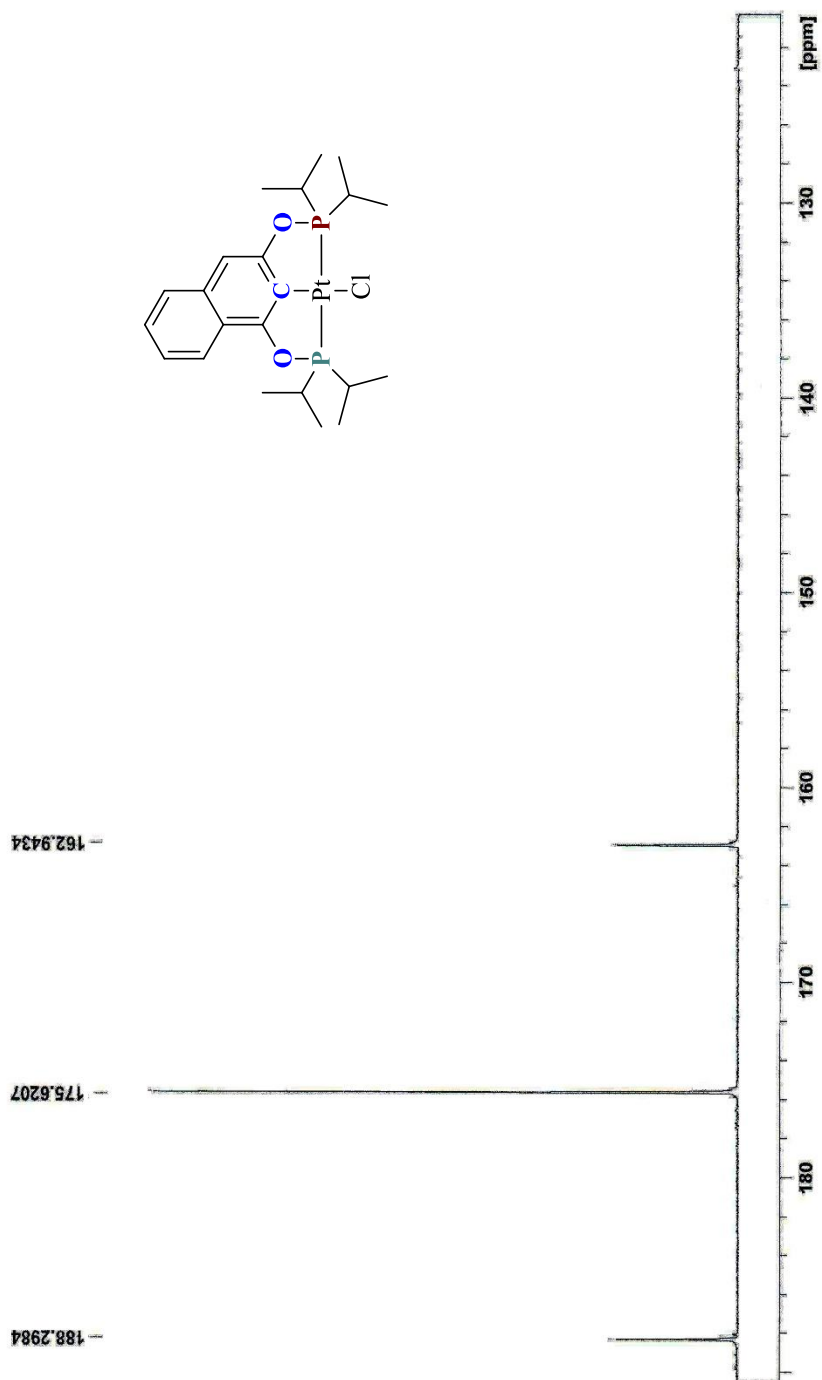
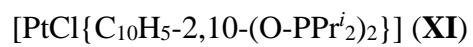


Figura 36. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 75 MHz) del compuesto



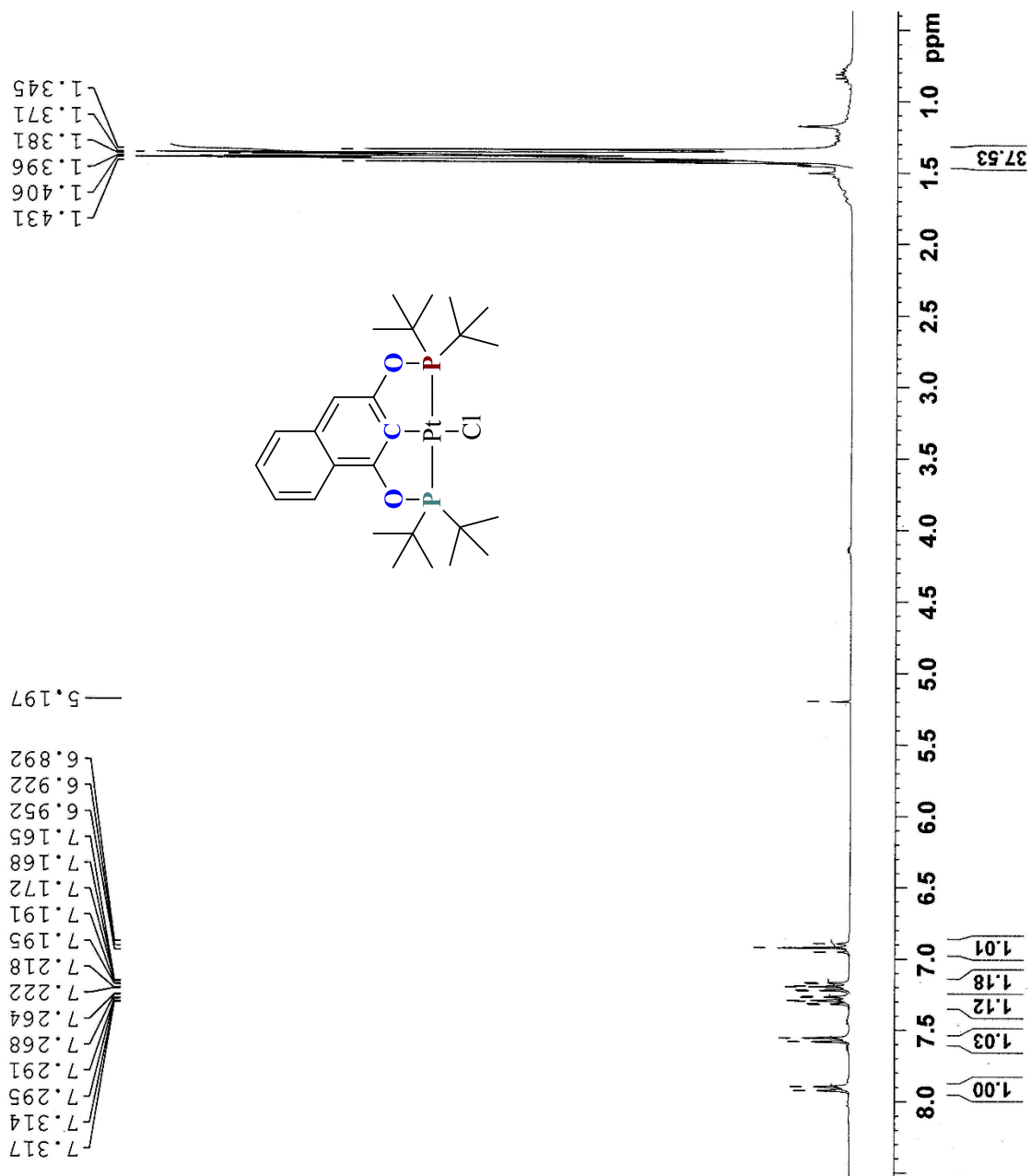
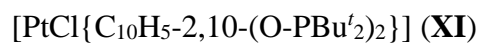


Figura 37. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25°C, 300 MHz) del compuesto



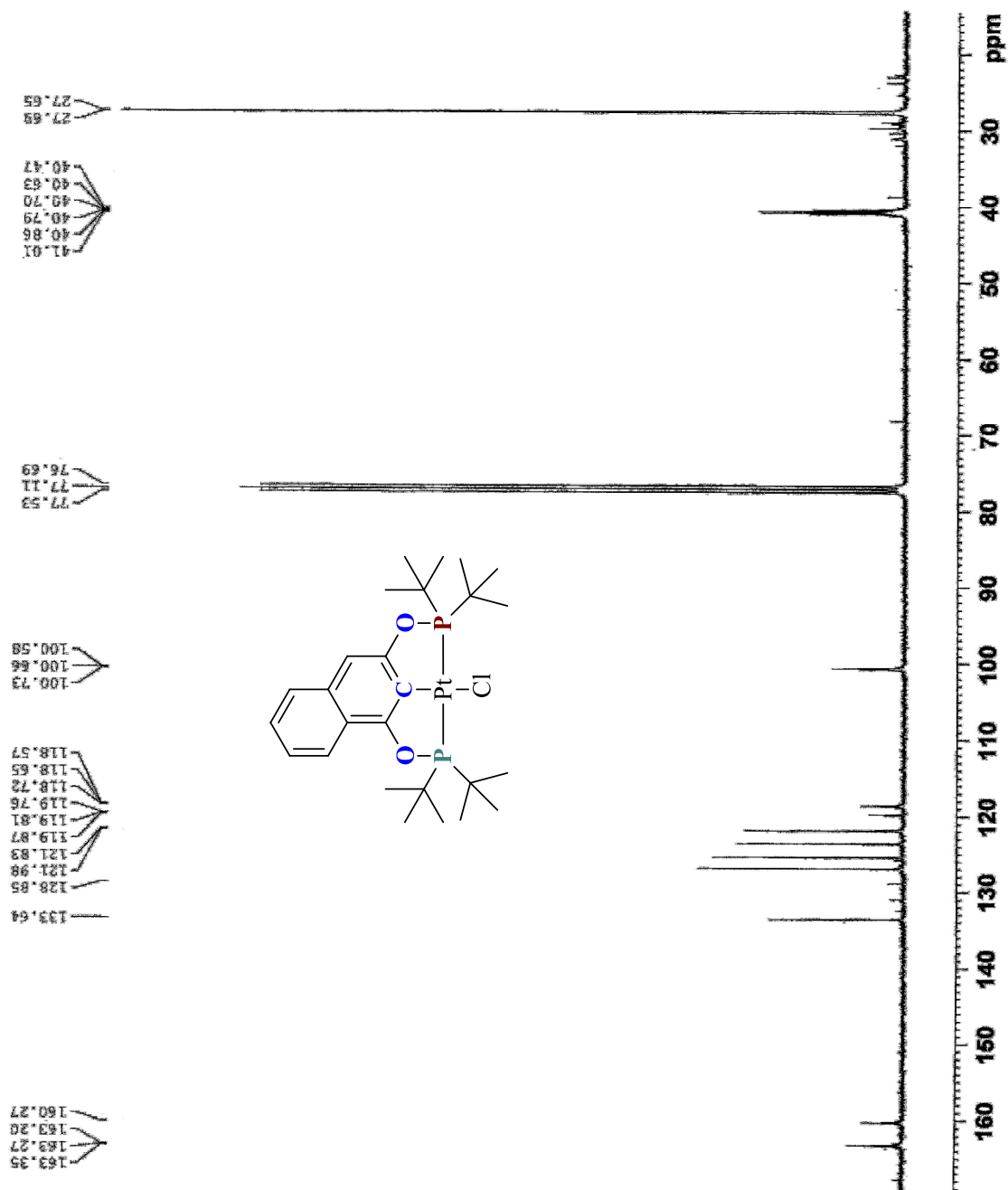
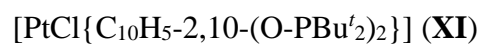
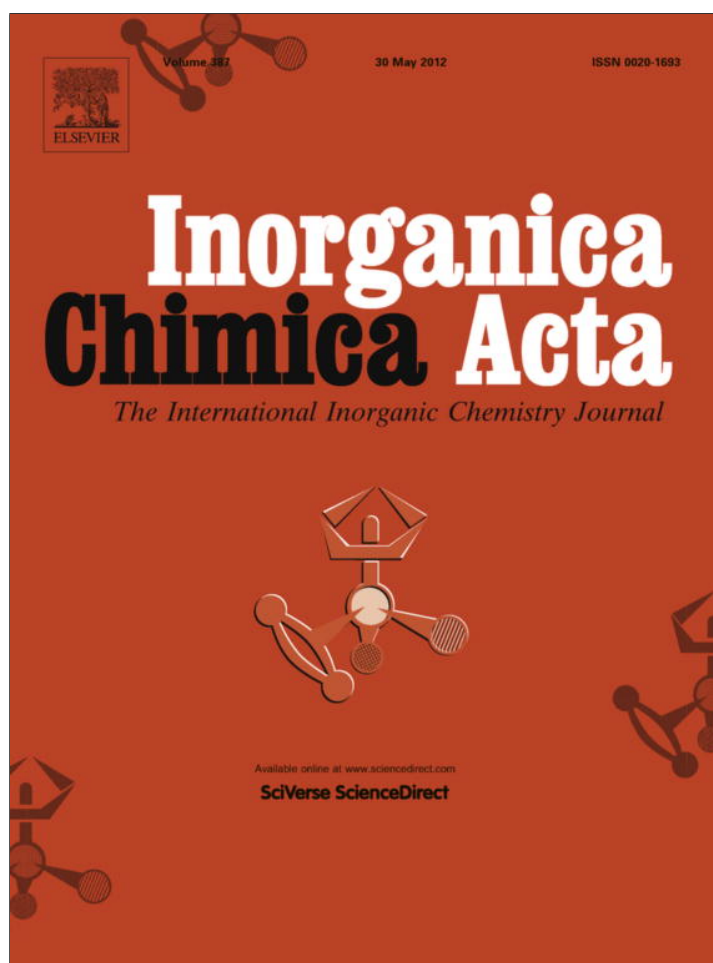


Figura 38. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25°C , 75 MHz) del compuesto



Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Ni(II)–POCOP pincer compound $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPh}_2)_2\}]$ an efficient and robust nickel catalyst for the Suzuki–Miyaura coupling reactions

Fabiola Estudiante-Negrete, Simón Hernández-Ortega, David Morales-Morales*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán 04510, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 October 2011

Received in revised form 23 December 2011

Accepted 26 December 2011

Available online 2 January 2012

Keywords:

POCOP pincer compounds

Nickel compounds

Suzuki–Miyaura couplings

Catalysis

Crystal structures

Nickelacycles

ABSTRACT

The Ni(II)–POCOP pincer complex $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPh}_2)_2\}]$ (**2**) based on a naphthoresorcinol frame has been synthesized in a very simple and facile manner and efficiently used in the Suzuki–Miyaura cross-coupling of different *para*-substituted bromobenzenes producing high yields of the corresponding biphenyl derivatives.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Pincer compounds have had a preponderant importance in chemistry in the last decade, this being specially important in areas such as homogeneous catalysis, organometallic chemistry, the activation of un-reactive or difficult to activate bonds and the activation of small molecules [1]. The success of these species lying in part on their high thermal stability, as these complexes are in most of the cases able to withstand continuous heating at temperatures averaging 200 °C or higher without any apparent decomposition. However, the attractiveness of these species on occasions has been hampered by the sometimes, difficulty on their attaining, being the synthesis of some of these compounds difficult or requiring multi-step reaction paths with the undesirable combination of low yields. Thus, the discovery of POCOP phosphinite palladium pincer complexes, offered an answer to this problem, providing a synthetic procedure based on resorcinols and chlorophosphines to produce the corresponding phosphinito pincer derivatives in a simple manner [2].

On the other hand, the Suzuki–Miyaura cross coupling reaction [3] has been recognized as a true power tool in organic synthesis and although palladium species are widely accepted as suitable catalysts, cost still continues to be one of the main issues for their employment [4], leading the research involving Pd-based catalysts to the potential recycling or recovering of the catalysts [5]. Thus, it would be desirable to have the same catalytic activity by

employing catalysts based on cheaper and safer metals. In this point nickel could be the answer, as nickel catalysts have been already used successfully in other cross coupling reactions such as the formation of C–S bonds, the thioetherification reaction [6]. In spite of these, the reports employing Ni compounds for the Suzuki–Miyaura reaction are limited or the activities reported poor [7]. Thus, following our continuous interest in the synthesis of novel pincer complexes and their potential application on industrial relevant transformations [8] we would like to report on this opportunity the synthesis and successful application of the phosphinito POCOP pincer complex $[\text{NiCl}\{\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-}2,10\text{-(OPPh}_2)_2\}]$ (**2**) on Suzuki–Miyaura couplings.

2. Experimental

2.1. Material and methods

Unless stated otherwise, all reactions were carried out under an atmosphere of dinitrogen using conventional Schlenk glassware, solvents were dried using established procedures and distilled under dinitrogen immediately prior to use. The ^1H NMR spectra were recorded on a JEOL GX300 spectrometer. Chemical shifts are reported in ppm down field of TMS using the residual signals in the solvent (CDCl_3 , δ 7.27) as internal standard. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded with complete proton decoupling and are reported in ppm using 85% H_3PO_4 as external standards. Elemental analyses were determined on a Perkin Elmer 240. Positive-ion FAB mass spectra were recorded on a JEOL JMS-SX102A mass spectrometer

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56224514; fax: +52 55 56162217.

E-mail address: damor@servidor.unam.mx (D. Morales-Morales).

operated at an accelerating voltage of 10 kV. Samples were desorbed from a nitrobenzyl alcohol (NOBA) matrix using 3 keV xenon atoms. Mass measurements in FAB⁺ are performed at a resolution of 3000 using magnetic field scans and the matrix ions as the reference material or, alternatively, by electric field scans with the sample peak bracketed by two (polyethylene glycol or cesium iodide) reference ions. GC–MS analyses were performed on a Agilent 6890N GC with a 30.0 m DB-1MS capillary column coupled to an Agilent 5973 Inert Mass Selective detector. The NiCl₂·6H₂O, naphthoresorcinol (1,3-dihydroxynaphthalene), ClPPh₂ and NEt₃ were commercially obtained from Aldrich Chemical Co. All compounds were used as received without further purification.

2.2. Synthesis of [C₁₀H₅-1,9-(OPPh₂)₂] (1)

The title compound was synthesized by a slight modification of the procedure described for compound [C₆H₄{1,3-(OPPrⁱ)₂}] [9]. A Schlenk flask was charged with naphthoresorcinol (109 mg, 0.68 mmol), 30 mL of freshly distilled toluene and 0.2 mL of NEt₃ (1.43 mmol). The resulting mixture is stirred for 15 min and after this time chlorodiphenylphosphine (0.18 mL, 1.36 mmol) is added dropwise under stirring. The mixture is set to reflux overnight and then allowed to reach room temperature and filtered via canula. The filtered solution is evaporated under vacuum to afford ligand (1) as a colorless viscous oil, (88% yield). This compound was used in the next step without any further purification. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.46–7.72 (m, 26H, Ar). ³¹P{¹H} NMR (121.379 MHz, CDCl₃): δ = 111.47 (d, P_{ab}, ²J_{P_{ab}P_b} = 75.52 Hz). EI-MS [M]⁺ = 528 (100%) *m/z*. Anal. Calc. for C₃₄H₂₆O₂P₂ (M_r = 528.52): C, 77.27; H, 4.96. Found: C, 77.34; H, 4.84%.

2.3. Synthesis of [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2)

A solution of ligand (1) (465 mg, 0.72 mmol) in toluene (20 mL) was added dropwise to a suspension of NiCl₂ (171 mg, 0.72 mmol) in toluene (30 mL) and set up to reflux overnight. The solution was then filtered over a short pad of silica gel, washed with diethyl ether and pumped off to dryness. The resulting oily product was extracted with CH₂Cl₂ (2 × 5 mL) and then the solvent removed under vacuum to afford complex (2) as a viscous amber oil which is recrystallized from a CH₂Cl₂/hexane solvent system producing emerald green crystals, (83%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.66–7.77 (m, 22H, Ar). ³¹P{¹H} NMR (121.379 MHz, CDCl₃): δ = 141.69 (d, ²J_{P_{ab}P_b} = 8.5 Hz, P). FAB⁺-MS [M]⁺ = 621 (12%) *m/z*, [M–Cl]⁺ = 586 (88%) *m/z*. Anal. Calc. for C₃₄H₂₅Cl₁Ni₁O₂P₂ (M_r = 621.66): C, 65.69; H, 4.05. Found: C, 65.65; H, 4.03%.

2.4. General method for the Suzuki–Miyaura couplings

A DMF solution (4 ml) of 1.0 mmol of halobenzene, 1.3 mmol of phenyl boronic acid, and the prescribed amount of catalyst (3.0 mg, 4.8 mmol, 1.0% mol) was introduced into a Schlenk tube in the open air. The tube was charged with a magnetic stir bar and an equimolar amount of base (Na₂CO₃, 2.6 mmol), and sealed, and fully immersed in a 110 °C silicon oil bath. After the prescribed reaction time (15 h), the mixture was cooled to room temperature and the organic phase analyzed by gas chromatography (GC–MS) by duplicate.

2.5. Mercury drop experiments [10]

Following the above described procedures; additionally adding two drops of elemental Hg to the reaction mixture. After the prescribed reaction times, the solution was filtered and analyzed by GC–MS: no significant difference in conversion between these experiments and those in the absence of mercury was observed,

indicating that heterogeneous Ni(0) is not involved. This experiment was performed under the optimized conditions for entry 6 (e.g. with bromobenzene).

2.6. Data collection and refinement for [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2)

Crystalline green-yellow prisms of [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2) were grown by slow evaporation from a CH₂Cl₂/*n*-hexane solvent system, and mounted in random orientation on glass fibers. In all cases, the X-ray intensity data were measured at 298 K on a Bruker SMART APEX CCD-based three-circle X-ray diffractometer system using graphite mono-chromated Mo Kα (λ = 0.71073 Å) radiation. The detector was placed at a distance of 4.837 cm from the crystals in all cases. A total of 1800 frames were collected with a scan width of 0.3° in ω and an exposure time of 10 s/frame. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package [11] using a narrow-frame integration algorithm. The integration of the data was done using a monoclinic unit cell to yield a total of 24 154 reflections to a maximum 2θ angle of 50.00° (0.93 Å resolution), of which 5278 were independent. Analysis of the data showed in all cases negligible decays during data collections. The structures were solved by Patterson method using SHELXS-97 [12] program. The remaining atoms were located via a few cycles of least squares refinements and difference Fourier maps, using a P2₁/*n* space group, with Z = 4. Hydrogen atoms were input at calculated positions, and allowed to ride on the atoms to which they are attached. Thermal parameters were refined for hydrogen atoms on the phenyl groups with U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq} of the parent atom in all cases. The final cycle of refinement was carried out on all non-zero data using SHELXL-97 [13] and anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The details of the structure determinations are given in Table 1. The numbering of the atoms is shown in Fig. 1 (ORTEP) [14].

3. Results and discussion

The phosphinito POCOP pincer ligand [C₁₀H₅-1,9-(OPPh₂)₂] (1) was synthesized in a similar manner as that described by our group for [C₆H₄-1,3-(OPPrⁱ)₂] [9]. Thus, the reaction of 1,3-dihydroxynaphthalene with ClPPh₂ in a 1:2 M ratio in the presence of a slight excess of NEt₃ under reflux in toluene (Scheme 1) affords ligand (1) in good yields and pure enough, as shown by ³¹P{¹H} NMR to be used for the synthesis of the corresponding nickel metal complexes.

Analysis of the ligand by ¹H NMR spectroscopy only displays signals due to the presence of the phenyl rings, between δ 6.46 and 7.72 ppm. However, more informative results were obtained from the analysis by ³¹P{¹H} NMR. In this instance the spectra obtained shows a doublet centered at δ 111.47 ppm [111.78 (P_a) and 111.15 (P_b) ppm]. The later results are in agreement with the two phosphorus being in a slightly different chemical and magnetic environments, as expected for a non-symmetric pincer ligand (the two P donor atoms are different by symmetry). Analysis of compound (1) by mass spectrometry affords the molecular ion. Elemental analysis was also in agreement with the proposed formulations.

The synthesis of the Ni(II) complex was carried out in a similar manner as we have reported before by direct C–H activation [6c,15] according to Scheme 2.

Thus, the reaction of ligand (1) with NiCl₂·6H₂O under reflux conditions in toluene affords complex [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2) as an emerald green crystalline product in good yields. Analysis by proton NMR spectroscopy of this product yields a similar spectrum as that determined for the free ligand, with the signals just been shifted slightly to higher field (δ 7.24–8.05 ppm). Further

Table 1
Crystal data and structure parameters for $[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2)]$ (**2**).

Identification code	(2)
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}_1$
Formula weight	621.64
T (K)	298(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	
a (Å)	8.8952(7)
α (°)	90
b (Å)	27.561(2)
β (°)	104.723(2)
c (Å)	12.1216(10)
γ (°)	90
V (Å ³)	2874.2(4)
Z	4
D_{calc} (Mg/m ³)	1.437
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.910
$F(000)$	1280
Crystal size (mm)	0.26 × 0.06 × 0.05
θ Range for data collection (°)	1.48–25.38
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -33 \leq k \leq 33,$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflections collected	24154
Independent reflections	5278 [R(int) = 0.0969]
Absorption correction	empirical
Maximum and minimum transmission	0.9559 and 0.7978
Refinement method	full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	5278/0/361
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.010
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0633, wR_2 = 0.1255$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1091, wR_2 = 0.1416$
Largest difference in peak and hole (e Å ⁻³)	0.467 and -0.284

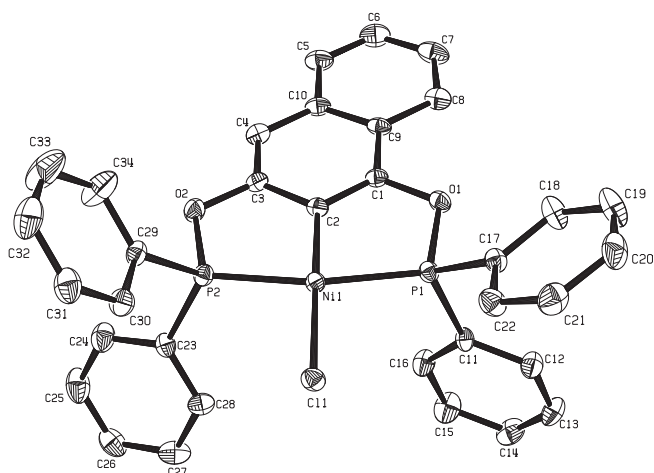
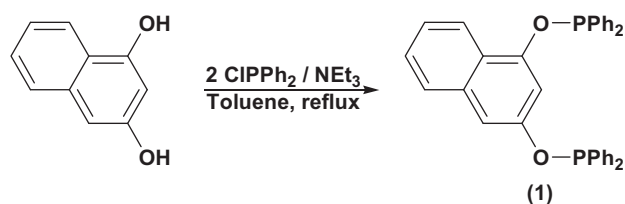


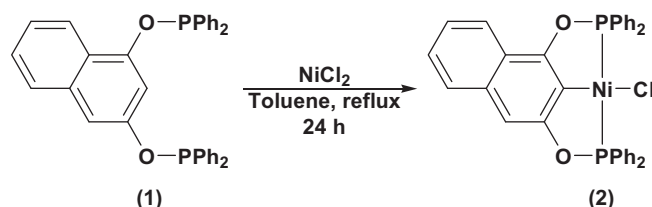
Fig. 1. An ORTEP representation of the structure of $[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2)]$ (**2**) at 50% of probability showing the atom labeling scheme. Selected bond lengths (Å): Ni(1)–C(2) 1.885(4), Ni(1)–P(2) 2.1487(14), Ni(1)–P(1) 2.1544(13), Ni(1)–Cl(1) 2.2000(13). Selected bond angles (°): C(2)–Ni(1)–P(2) 82.12(15), C(2)–Ni(1)–P(1) 81.39(15), P(2)–Ni(1)–P(1) 162.50(5), C(2)–Ni(1)–Cl(1) 177.47(14), P(2)–Ni(1)–Cl(1) 97.88(5), P(1)–Ni(1)–Cl(1) 98.34(5).

analysis of this sample by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy reveals once more the non-symmetric nature of the ligand, by displaying a spectrum for a second order AB system, with a doublet (corresponding to two different P nuclei) centered at δ 141.69 ppm [141.72 (P_a) and 141.65 (P_b) ppm], having a $^2J_{\text{PaPb}}$ coupling constant of 8.5 Hz.

Analysis by $\text{FAB}^+\text{-MS}$ showed the presence of the molecular ion at $[M]^+ = 621$ (12%) m/z . Other important peaks arose from the loss



Scheme 1. Synthesis of the POCOP phosphinite ligand $[\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,9-(OPPh}_2)_2]$ (**1**).



Scheme 2. Synthesis of POCOP pincer complex $[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2)]$ (**2**).

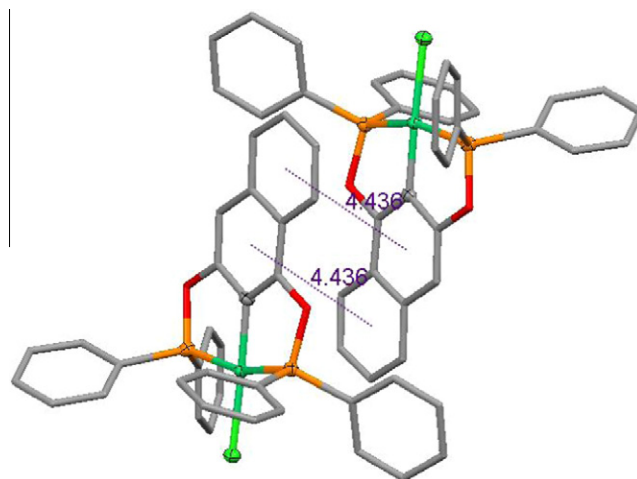


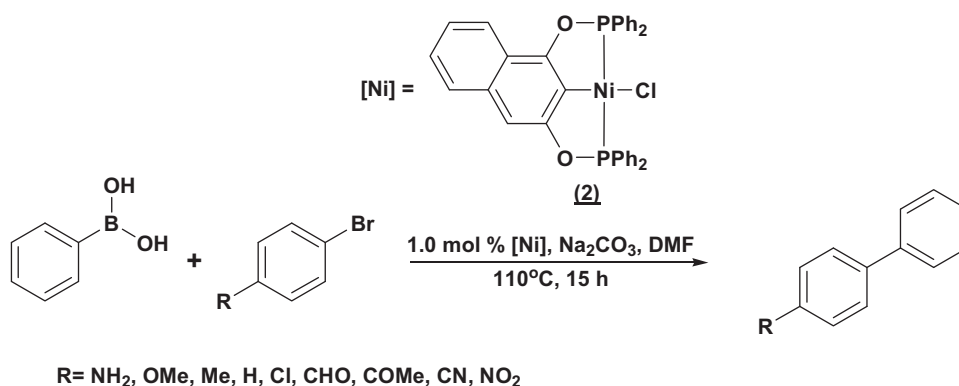
Fig. 2. π - π interactions observed in complex $[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2)]$ (**2**).

of the Cl in the fragmentation process to afford peaks at $[\text{M}-\text{Cl}]^+ = 586$ (88%) m/z . Results obtained from elemental analysis are also in agreement with the proposed formulation.

Attempts to crystallize $[\text{NiCl}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-2,10-(OPPh}_2)_2)]$ (**2**) from a CH_2Cl_2 /hexane solvent system furnished crystals suitable for single crystal X-ray diffraction analysis. This analysis confirmed unequivocally the proposed structure and the non-symmetric nature of the pincer compound (**2**) (Fig. 1).

The structure shows the nickel center into a slightly distorted square planar environment, two of the coordination sites being occupied by the phosphorus donor ligands in a mutually *trans* conformation, and completing the coordination sphere the organometallic Ni–C bond and the chloride ligand *trans* to the organometallic carbon. From Fig. 1, it is clear that by symmetry both phosphorus are different, this observation being in agreement with the results observed in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, the fact that the value of the coupling constant is just $^2J_{\text{PaPb}} = 8.5$ Hz, reflects the close similarity (closely isochronous nuclei) both chemically and magnetically of the two P donor nuclei. A similar phenomenon has been recently observed by our group in other similar pincer systems [15,16]. Additionally, analysis of the structure reveals weak π - π interactions (4.436 Å) among the naphthalene aromatic system (Fig. 2), this interactions defining the array in the unit cell.

The longstanding search for efficient catalytic systems in transition metal-catalyzed coupling reactions remains an active subject



Scheme 3. Evaluation of the catalytic Activity of Complex [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2).

in organic synthesis. Metallacycles possessing the pincer ligand framework could be an efficient system because of their considerable thermal and oxidative stabilities. Various types (e.g., PCP, NCN, CNC) of pincer complexes of transition metals have been reported to date; among them, palladium–pincer complexes have been widely investigated and employed as catalysts for cross-coupling reactions [1,2,8,17]. Much less attention has been paid to the nickel–pincer complexes, although the use of nickel catalysts instead of palladium catalysts may offer interesting advantages, such as cost effectiveness and distinct catalytic abilities. Thus in an attempt to probe the theory that a robust Ni(II)–POCOP pincer com-

plex would perform well as catalyst we decided to test the air and moisture stable [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2) pincer complex and explore its reactivity on the Suzuki–Miyaura C–C cross coupling reactions (Scheme 3), of different *p*-substituted bromobenzenes and phenylboronic acid. The results of these experiments are presented in Table 2.

The results obtained are notable, particularly for the activated bromobenzenes attaining quantitative conversions.

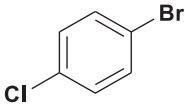
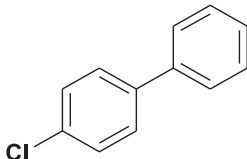
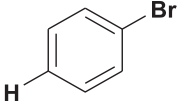
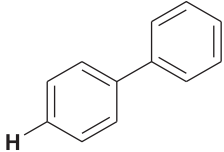
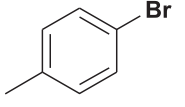
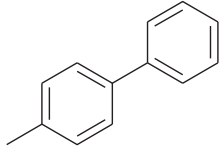
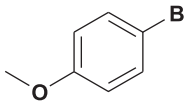
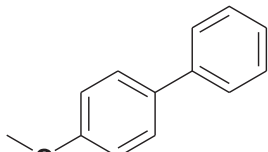
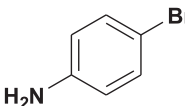
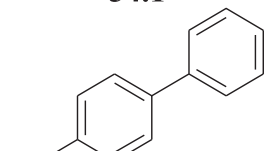
Besides, from this table a clear trend can be observed, which is dependant upon the kind of substituent in the bromobenzene, thus the more electro-withdrawing is the group the higher the

Table 2
Suzuki–Miyaura couplings using [NiCl{C₁₀H₅-2,10-(OPPh₂)₂}] (2) as catalyst.

Entry	Hammett parameter (σ)	<i>p</i> -Bromobenzene	% Conversion ^a
1	0.78		 97.1
2	0.66		 >99
3	0.50		 >99
4	0.42		 >99

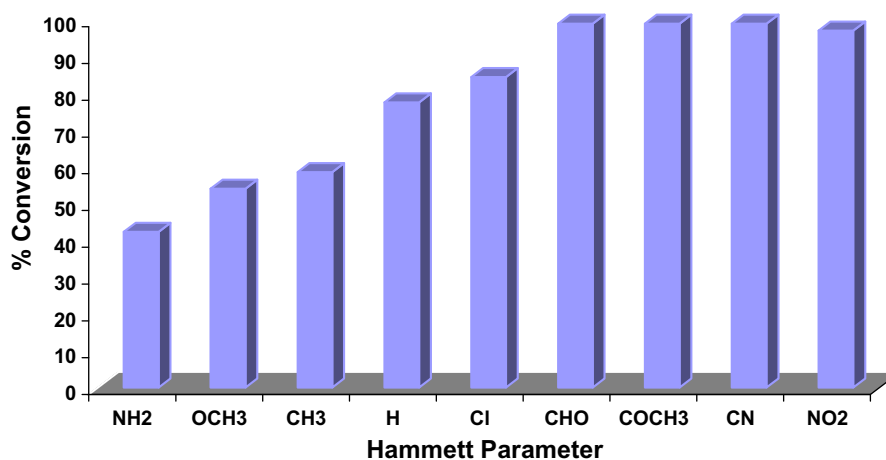
(continued on next page)

Table 2 (continued)

Entry	Hammett parameter (σ)	<i>p</i> -Bromobenzene	% Conversion ^a
5	0.23		 84.5
6	0.00		 77.6
7	-0.17		 58.6
8	-0.27		 54.1
9	-0.66		 42.4

^a Yields obtained by GC are based on bromobenzene and are the average of two runs.

Suzuki-Miyaura Cross-Couplings



Graphic 1. Conversion (%) vs. Hammett parameter (σ).

conversion to the biphenyl product. This trend can be better observed when the percentage of conversion is plotted against the

Hammett parameter [18] (Graphic 1) where a near linear behavior can be clearly noted.

As with so many other analogous metallocycle examples, it is possible that the reaction may proceed through the formation of soluble nickel nanoparticles. Hence, in order to rule out this possibility a mercury drop experiment [10] (see Section 2) was performed with no appreciable difference in the performance of the catalyst with or without the presence of Hg(0). It is noteworthy the fact that the presence the Cl substituent at the Ni center does not have to be substituted by a labile group in order to make this catalysts reactive as has been the case for some palladium pincer complexes in Heck couplings where silver additives are necessary. It is possible that the enhanced reactivity observed may be related to the more versatile redox behavior of the nickel center as has been the case when similar systems are employed for the thioetherification reaction (C–S cross coupling). Efforts aiming to shed further light on the mechanism through which this catalyst proceeds in this process are currently under investigation in our labs.

In summary, we have successfully synthesized in high yields a non-symmetric POCOP pincer ligand and its Ni(II) derivatives. The non-symmetric nature of ligand (**1**) and its complex (**2**) is clearly demonstrated by the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR experiments and unequivocally exposed by single crystal X-ray diffraction experiments. Preliminary catalytic evaluation of the Ni(II) derivative (**2**), shows this species to be a very efficient and robust Ni(II) catalyst which exhibits a comparable performance in the Suzuki–Miyaura cross coupling reactions as that of similar Pd(II) pincer systems such as $[\text{PdCl}\{3-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{-C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$ [15] albeit with longer reaction periods (compare 15 versus 8 h) and larger, however still catalytic amounts of catalysts (compare 1% Ni versus 0.1% Pd). Another attractive characteristic of the present system is the easy synthesis from cheap commercially available starting materials and the use of considerable cheaper and biocompatible Ni(II), thus making this system attractive for its potential application in organic synthesis. Efforts aimed to extend the studies of the reactivity of the species presented in this work in other cross coupling reactions are currently under study in our laboratories.

Acknowledgements

We would like to thank Chem. Eng. Luis Velasco Ibarra, Dr. Francisco Javier Pérez Flores and M.Sc Ma. de las Nieves Zavala for their invaluable help in the running of the FAB⁺-Mass and some NMR spectra, respectively. The financial support of this research by CONACYT (154732) and DGAPA-UNAM (IN201711) is gratefully acknowledged.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 862571 contains the supplementary crystallographic data for complex **2**, respectively. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2011.12.052.

References

- [1] (a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 3750; (b) M.E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1759; (c) J.T. Singleton, *Tetrahedron* 59 (2003) 1837; (d) D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 48 (2004) 338; (e) K.J. Szabo, Synlett (2006) 811; (f) D. Morales-Morales, C.M. Jensen (Eds.), *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007; (g) D. Morales-Morales, in: L. Kollár (Ed.), *Modern Carbonylation Methods*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2008, p. 20; (h) D. Morales-Morales, in: L.A. Oro, C. Claver (Eds.), *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2009, p. 325; (i) M. Albrecht, D. Morales-Morales, in: L. A. Oro, C. Claver (Eds.), *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2009, p. 299; (j) E.M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 4555.
- [2] See for instance: (a) D. Morales-Morales, in: D. Morales-Morales, C.M. Jensen (Eds.), *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 2007, p. 151; (b) D. Morales-Morales, *Mini-Rev. Org. Chem.* 5 (2008) 141. and references therein.
- [3] See for instance: (a) R. Franzen, Y. Xu, *Can. J. Chem.* 83 (2005) 266; (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457; (c) J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1359; (d) B.K. Singh, N. Kaval, S. Tomar, E. Van der Eycken, V.S. Parmar, *Org. Process Res. Dev.* 12 (2008) 468. and references therein.
- [4] See for instance: <<http://www.presschem.com/CATALYST-PRICES.pdf>> for current catalyst pricing.
- [5] See for instance: (a) M. Weck, *Polym. Int.* 56 (2007) 453; (b) C.R. South, C. Burd, M. Weck, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 63. and references therein.
- [6] See for instance: (a) O. Baldovino-Pantaleón, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 236; (b) O. Baldovino-Pantaleón, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 955; (c) V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R.A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 5059.
- [7] See for instance: (a) B-S. Zhang, W. Wang, D-D. Shao, X-Q. Hao, J-F. Gong, M-P. Song, *Organometallics* 29 (2010) 2579; (b) K. Inamoto, J.-I. Kuroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 389; (c) K. Inamoto, J.-I. Kuroda, K. Hiroya, Y. Noda, M. Watanabe, T. Sakamoto, *Organometallics* 25 (2006) 3095; (d) K. Inamoto, J.-I. Kuroda, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Síntesis* (2007) 2853.
- [8] See for instance: J.M. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales, *Curr. Org. Synth.* 6 (2009) 169. and references therein.
- [9] (a) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R.E. Cramer, C.M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* 958 (2000) 300; (b) D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C.M. Jensen, *Chem. Commun.* (2000) 1619.
- [10] (a) D.R. Anton, R.H. Crabtree, *Organometallics* 2 (1983) 855; (b) P. Foley, R. DiCosimo, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6713.
- [11] Bruker AXS, SAINT Software Reference Manual, Madison, WI, 1998.
- [12] G.M. Sheldrick, Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Structure Solution, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 467.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1998.
- [14] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [15] M.A. Solano-Prado, F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales, *Polyhedron* 29 (2010) 592.
- [16] (a) A. Naghipour, Z.H. Ghasemi, D. Morales-Morales, J.M. Serrano-Becerra, C.M. Jensen, *Polyhedron* 27 (2008) 1947; (b) J.M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 1306.
- [17] See: (a) J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2527. and references therein; (b) J. Dupont, M. Pfeffer (Eds.), *Palladacycles. Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 2008.
- [18] C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.* 91 (1991) 165.