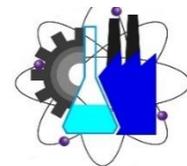




**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**



Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones Químicas

**Complejos de metales del grupo 10 con un ligante
2-(N-metilindolil)iminofosforano funcionalizado con
metiltioéter.**

TESIS

Que para obtener el título de:

QUÍMICO INDUSTRIAL

Presenta

SERGIO RABADÁN ROJAS

Director de tesis:

DR. JEAN-MICHEL GRÉVY



Cuernavaca, Morelos, 2020.

INDICE

Resumen.....	iv
Abreviaturas.....	v
Compuestos sintetizados.....	vi
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Iminofosforanos.....	3
2.1.1 Características electrónicas de los Iminofosforanos.....	3
2.1.2. Síntesis de Iminofosforanos.....	5
2.1.2.1. Método de Staudinger.....	6
2.1.2.2. Método de Horner y Oediger.....	6
2.2. Carbenos.....	6
2.2.1.1. Carbenos de Fischer.....	7
2.2.1.2. Carbenos de Schrock.....	8
2.2.1.3. Carbenos N-heterocíclicos.....	9
2.2.1.4. Ejemplos de Carbenos NYC derivados de indol.....	10
2.3. Complejos tipo pinza.....	12
2.3.1. Complejos pinza simétricos EYE.....	12
2.3.2. Complejos pinza simétricos con carbenos.....	14
2.3.3. Complejos tipo pinza no-simétricos EYE´.....	14
2.3.4. Complejos tipo pinza no-simétricos CNS.....	15
2.3.5. Pinzas no-simétricas derivadas de Iminofosforanos.....	17
3. Objetivos.....	22
3.1. Objetivo general.....	22
3.2. Objetivos particulares.....	22
4. Resultados y discusión.....	23
4.1. Síntesis del 2-(difenilfosfina)-1-metilindol 1.....	23
4.2. Síntesis del 1-azido-2-(metiltio)benceno 2.....	28
4.3. Síntesis del ligante iminofosforano 3.....	30
4.4. Síntesis de complejos con metales del grupo 10.....	34
4.4.1. Transmetalación Li-Pd.....	35
4.4.2. Metalación directa del ligante con Pd(II).....	40

4.4.2.1. Paladación a temperatura ambiente	41
4.4.2.2. Paladación a 65°C.....	42
4.4.3 Paladación a 0°C	46
4.4.4 Metalación directa con Pt(II)	52
4.4.4.1 Platinación a 25°C:	52
5. Parte experimental	58
5.1. Síntesis de compuesto [2-C ₉ H ₈ N(PPh ₂)] 1	60
5.2 Síntesis de compuesto (C ₇ H ₇ SN ₃) 2.....	61
5.3. Síntesis de compuesto [2-C ₉ H ₈ N(Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃)] 3	62
5.4. Síntesis del compuesto [PdCl{ C ₆ H ₄ (C ₄ H ₉ PhP=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -k-CNS)}] 4	63
5.5. Síntesis de compuesto [PdCl{2-C ₉ H ₈ N(C ₆ H ₄ PhP=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -k-CNS)}]5.....	64
5.6. Síntesis de compuesto [PdCl{ 2-C ₉ H ₇ N(Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -k-CNS)}] 6 .	65
5.7. Síntesis de compuesto [PtCl{ 2-C ₉ H ₇ N(Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -k-CNS)}] 7 ..	66
6. Conclusión.....	67
7. Bibliografía.....	68
8. Anexos.....	71

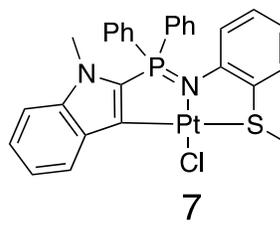
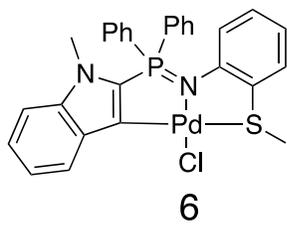
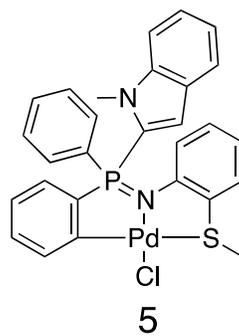
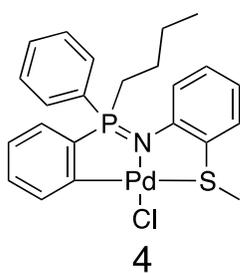
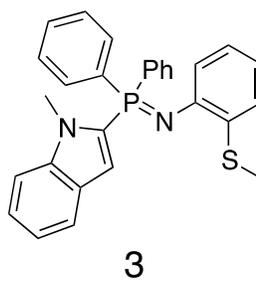
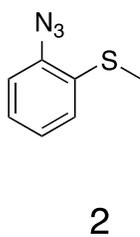
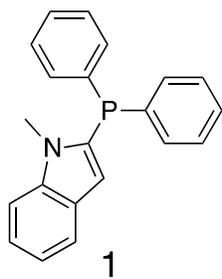
Resumen

En este trabajo se describen la síntesis y la caracterización de complejos organometálicos de Pd(II) y Pt(II) tipo pinza no-simétrica, estabilizados con un ligante 2-(N-metilindolil)iminofosforano funcionalizado con un grupo 2-(metiltio)fenilo. El nuevo ligante se obtiene con rendimiento casi cuantitativo usando la reacción de Staudinger entre la 2-(N-metilindolil)fosfina y la 2-(metiltio)fenilazida, que también fueron preparadas en el laboratorio. Los reactivos y el ligante fueron completamente caracterizados usando técnicas espectroscópicas de análisis (IR, RMN multinuclear). Se realizó un estudio de la coordinación del ligante con Pd(II) y Pt(II) en diferentes condiciones de reacción. En una primera prueba se intentó desprotonar el ligante en presencia de un exceso de base litiada (*n-BuLi*) obteniendo la sustitución del grupo indolil por un grupo butilo, y la consecuente ortometalación de un grupo fenilo sustituyendo al fósforo. El análisis por RMN multinuclear muestra la coordinación tridentada CNS del ligante al centro metálico de Pd(II) llevando a una estructura de complejo tipo pinza no-simétrica. Luego se investigó la ortometalación directa del ligante con reactivos de Pd(II) y Pt(II) en presencia de una base. Con Pd(II) observamos una quimioselectividad dependiente de la temperatura de reacción: a alta temperatura (65°C) se observa la ortometalación de un fenilo, y a baja temperatura (0°C) solo la ortometalación del indol en posición 3. Los dos complejos CNS correspondientes fueron caracterizados por RMN multinuclear, indicando estructuras de tipo pinza no-simétrica. En la reacción del ligante con Pt(II), los datos de análisis por RMN multinuclear muestran que a temperatura tanto de 0°C como de 50°C se obtiene únicamente el complejo CNS producto de la ortometalación del indol en posición 3.

Abreviaturas

Ph	Fenilo	h	horas
Me	Metilo	P.f.	Punto de fusión
<i>t</i> -Bu	Terbutilo	MHz	MegaHertz
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil Litio	Hz	Hertz
THF	Tetrahidrofurano	IR	Espectroscopia de Infrarrojo
DCE	Dicloroetano	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Et ₂ O	Éter etílico	ppm	Partes por millón
CDCl ₃	Cloroformo	<i>J</i>	Constante de acoplamiento
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano	δ	Desplazamiento químico
TMSN ₃	Trimetilsilil azida	s	singulete
mmol	milimol	d	Doblete
mL	Mililitros.	t	triplete
g	gramos	dd	Doblete de doble
mg	miligramos		

Compuestos sintetizados



1. Introducción

El deterioro del medio ambiente a nivel mundial ha causado preocupación en los últimos años. La causa, es una mezcla entre factores económicos y un incremento exponencial de la población mundial. Esto genera un mayor uso de recursos naturales que provoca su agotamiento, y por otro lado la presencia de contaminantes que dañan el medio ambiente y la salud humana.¹ En este panorama los catalizadores son importantes ya que se caracterizan por disminuir el impacto ambiental de los procesos industriales para la obtención de productos de interés para la sociedad al disminuir la energía de activación, los tiempos de reacción, la formación de subproductos y al ser más selectivos en la formación de un producto deseado. Esto se traduce en la búsqueda continua de nuevos catalizadores para siempre mejorar los procesos químicos y ahorrar aún más energía, tiempo, dinero y disminuir el impacto de estos sobre el medio ambiente y la salud humana.²

Dentro de la gran variedad de grupos donadores que pueden usarse como ligante, el grupo iminofosforano se distingue por su enlace $P=N$ altamente polarizado que puede ser visto como un amiduro ($R_3P^+-NR^-$) con dos pares de electrones libres sobre el N, lo que le proporciona propiedades de donador fuerte (σ y π) y de aceptor π débil. Estas características hacen que los iminofosforanos estabilicen preferentemente metales deficientes en electrones (lantánidos y metales de transición ácidos, del inicio del bloque d), sin embargo, al asociarles átomos donadores blandos en ligantes polidentados, pueden estabilizar prácticamente cualquier tipo de metal.

Por otro lado, el ligante carbeno ($R_2C:$) es uno de los ligantes más estudiados actualmente en química de coordinación aplicada a sectores de la química tan diversos como la salud, la energía, la óptica, y la catálisis. Sus propiedades de donador σ son también muy fuertes y proporcionan complejos de metales de transición muy estables, y a menudo superan a las fosfinas cuando se comparan las propiedades de sus respectivos complejos.

Si se asocian varios donadores en un mismo ligante se obtiene un ligante polidentado que coordina más fuertemente el centro metálico que los correspondientes ligantes monodentados debido al efecto quelato. Dentro de los complejos con ligantes polidentados se ha demostrado que los complejos pinza de metales de transición son catalizadores muy competentes para realizar procesos químicos más eficientes y selectivos. Estos ligantes presentan una mayor estabilidad a altas temperaturas lo cual es una característica que puede ser ventajosa en distintos procesos industriales. Otro factor es la reactividad del metal que puede ser fácilmente modulada variando la naturaleza de los ligantes involucrados, y sus propiedades estéricas y/o electrónicas.

Los complejos pinza originales y más estudiados hasta ahora son del tipo simétrico (EYE), no obstante, en los últimos años se ha reportado que los complejos pinza del tipo no-simétrico (EYE') pueden aportar muchos beneficios y a menudo ser más eficientes en catálisis que sus análogos simétricos. En particular facilitan el acceso a ligantes quirales, y cuando contienen átomos con propiedades donadoras muy diferentes, el donador más lábil puede ser fácilmente desplazado del centro metálico para liberar temporalmente un sitio de coordinación sobre el metal, mientras los otros donadores siguen fuertemente coordinados. Este comportamiento, llamado hemilabilidad, es conocido por incrementar la reactividad del catalizador. Existe una gran variedad de complejos pinza no-simétricos que contienen en su esfera de coordinación átomos tanto neutros como aniónicos de C, N, O, P y S. Sin embargo, no hay ejemplos que contengan un ligante iminofosforano asociado a un carbeno y funcionalizado con un grupo tioéter. Por su carácter donador σ muy fuerte, se espera que los donadores iminofosforano y carbeno formen un ciclo quelato muy estable y que al mismo tiempo aumenten la densidad electrónica sobre el metal, lo cual favorece la reactividad del catalizador. Por otro lado, se espera que el carácter blando del átomo de azufre lleve a la hemilabilidad del brazo tioéter, generando un sitio vacante sobre el centro metálico que aumente la actividad catalítica. Por estas razones en esta tesis se planteó la síntesis del nuevo ligante 2-(N-metilindolil)iminofosforano funcionalizado con un brazo tioéter y el estudio de su coordinación con Pd(II) y Pt(II).

2. Antecedentes

2.1. Iminofosforanos

Los fosfacenos de formula general $R_3P=NR'$, son compuestos que contienen un átomo de fósforo enlazado mediante un enlace doble hacia un nitrógeno. Dependiendo de su estructura son llamados iminofosforanos o fosfiniminas (a), λ -fosfacenos lineales (b) o cíclicos (c) (Figura 1).³ La característica del enlace P=N y la variación de los sustituyentes sobre este, hacen que su empleo sea atractivo en síntesis orgánica, química de coordinación, bioinorgánica y catálisis.^{4,5}

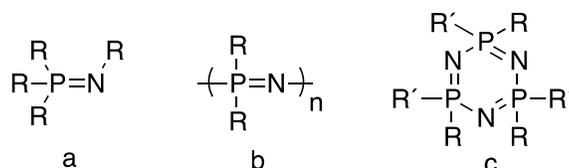


Figura 1: Estructura de iminofosforanos o fosfiniminas (a), λ -fosfacenos lineales (b), λ -fosfacenos cíclicos (c).

2.1.1 Características electrónicas de los Iminofosforanos

Los iminofosforanos son estructuras que destacan por la naturaleza de su enlace, representado alternativamente como una estructura neutra de doble enlace, parecida a la de las iminas $R_2C=NR'$, o zwitteriónica de enlace sencillo y análoga a la de los iluros de fósforo $R_2C^- - ^+PR_3$, mejor conocidos como reactivos de Wittig (Esquema 1).⁶



Esquema 1: Estructura de resonancia de un iminofosforano.

A pesar de su similitud con las iminas, los iminofosforanos exhiben tanto diferencias estéricas como electrónicas cuando se comparan con éstas. La ausencia de un sistema π real en el enlace P=N y la presencia de una carga parcial positiva sobre el átomo de fósforo, hacen del nitrógeno en los iminofosforanos un átomo más duro que el clásico nitrógeno con hibridación sp^2 de las iminas.⁷

La capacidad de coordinación intrínseca de los iminofosforanos hacia metales de transición es a través del par de electrones del átomo de nitrógeno, comportándose como ligantes con carácter donador σ fuerte y aceptor π débil. Con metales blandos pueden ser intercambiados fácilmente con otros ligantes.⁵

Según datos teóricos la suma de los radios atómicos de fósforo y nitrógeno es de 1.84 Å para un enlace sencillo y 1.62 Å para un enlace doble. En datos experimentales la distancia de enlace en iminofosforanos en estado sólido varía de 1.56 Å a 1.65 Å, lo que a priori corresponde a un enlace doble.⁸ De acuerdo al modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR en inglés), el ángulo PNR' debería ser de 109.5° en la forma zwitteriónica del iminofosforano si consideramos una hibridación sp^3 del N, y de 120° en su forma neutra con enlace doble P=N e hibridación sp^2 del N. De manera experimental, revisando la base de datos de estructuras de Rayos X de Cambridge, el ángulo varía de 116° a 132°, lo cual sugiere también la presencia de un enlace doble de hibridación sp^2 (Figura 2).⁹

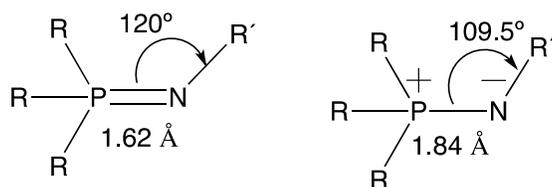


Figura 2: Datos teóricos; longitudes de enlace y ángulos.

Sin embargo, la estructura H_3PNH presenta un valor calculado muy bajo de libre rotación (2 Kcal/mol) que no corresponde a lo esperado para una estructura con un enlace doble $\text{P}=\text{N}$ de rotación impedida.¹⁰ Además, el análisis NBO junto con el cálculo del índice de Wiberg del enlace PN arrojan valores de 1.1 a 1.3, y sugieren también que el enlace es sencillo. En conclusión, la explicación que se avanza en cuanto a la corta distancia $\text{P}-\text{N}$ observada en los iminofosforanos es la fuerte atracción electrostática entre el fósforo y el nitrógeno con cargas calculadas de +1.03 y -1.26, respectivamente. Este efecto se ve incrementado por una parcial retrodonación de los pares electrónicos del N hacia los orbitales $3d$ vacíos del fósforo y los orbitales de antienlace σ^* $\text{P}-\text{C}$ (Figura 3).¹¹

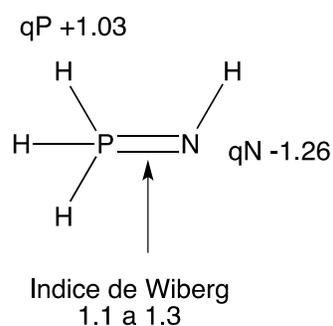


Figura 3: Datos del análisis NBO de H_3PNH .

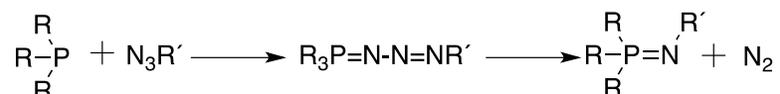
2.1.2. Síntesis de Iminofosforanos

Existen varios métodos para la síntesis de Iminofosforanos de los cuales podemos resaltar los dos más comunes: la reacción de Staudinger, y la reacción de Horner y Oediger. En ambas se ocupa una fosfina como materia de partida y solo varía la fuente de nitrógeno que es una azida en la reacción de Staudinger y una amina primaria en la reacción de Horner y Oediger.

2.1.2.1. Método de Staudinger

Esta síntesis fue Reportada en 1919 por Staudinger y Meyer, y hasta la fecha es el método más directo y utilizado para la obtención de iminofosforanos.

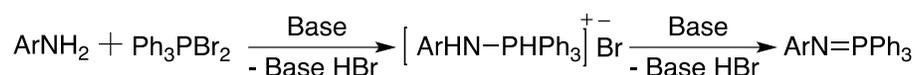
Consiste en hacer reaccionar una fosfina terciaria con una azida orgánica. Las ventajas de esta reacción es que se produce gas nitrógeno como único subproducto y se obtienen rendimientos casi cuantitativos (Esquema 2).¹²



Esquema 2: Reacción de Staudinger.

2.1.2.2. Método de Horner y Oediger

El método de Horner y Oediger fue reportado en 1959 y permite obtener iminofosforanos a partir de aminas primarias. Consiste en oxidar la trifenilfosfina en su derivado dibromado por acción del Br₂ antes de adicionar una amina primaria en presencia de dos equivalentes de base, generalmente trietilamina cuando se trata de bases aromáticas. Esta reacción permite obtener directamente N-ariliminofosforanos variando a gusto el grupo imino (Esquema 3).¹³



Esquema 3: Reacción de Horner y Oediger.

2.2. Carbenos

Los carbenos son especies neutras formadas por un átomo de carbono divalente que tiene sólo seis electrones en su capa de valencia, con un par de electrones libres. Dependiendo de su estructura electrónica un carbene se clasifica como singlete o triplete. El carbene singlete tiene dos electrones apareados, es diamagnético y la geometría del átomo de carbono carbénico es angular de hibridación sp^2 . Este presenta presenta un orbital p vacío, y tiene carácter de

electrófilo. El carbeno triplete posee dos electrones desapareados, es paramagnético y la geometría del átomo de carbono puede ser tanto lineal de hibridación sp como angular de hibridación sp^2 . En hibridación sp los dos electrones desapareados ocupan dos orbitales p degenerados (p_x, p_y), mientras que en hibridación sp^2 un electrón ocupa un orbital sp^2 y el otro un orbital p (p_y) (Figura 4).¹⁴

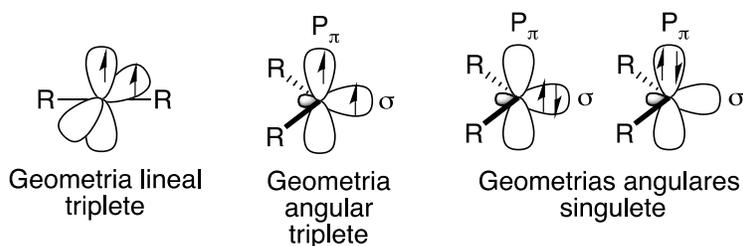


Figura 4: Diferentes geometrías de los carbenos.

Dependiendo de sus características, los carbenos metálicos ($L_nM=CR_2$) se pueden clasificar como carbenos de tipo Fisher y de tipo Schrock. Dentro de la clasificación de los carbenos tipo Fisher, es posible colocar a los N-heterocíclicos (NHC en inglés), derivados de imidazol (a), pirazol (b) o triazol (c) (Figura 5).¹⁵

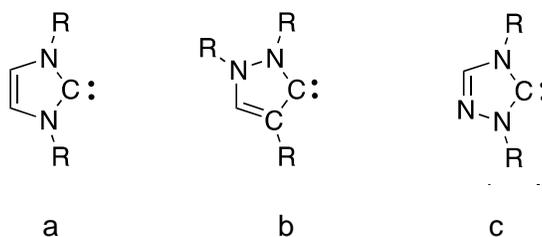


Figura 5: Imidazol-2-ilideno (a), pirazol-3-ilideno (b), triazol-5-ilideno (c).

2.2.1.1. Carbenos de Fischer

Presentan un carbono carbénico en estado singlete y en su estructura se encuentran de uno a dos heteroátomos ($X= O, N$ o S) sustituyendo al carbono carbénico para estabilizarlo por retrodonación π ($X \rightarrow C$) hacia el orbital p vacío del C. Su interacción con el metal es mayoritariamente de tipo σ ($C \rightarrow M$) pero es

estabilizada por retrodonación tipo π del metal hacia el ligante ($C \leftarrow M$), así que coordinan preferentemente metales de bajo estado de oxidación del medio o final de la serie de transición. El predominio de la componente sigma le proporciona al carbono carbénico un carácter ligeramente electrofílico cuando está coordinado al metal (Figura 6). Un ejemplo de carbeno de Fischer es el complejo $(CO)_5Cr=C[N(H)Et]Ph$.

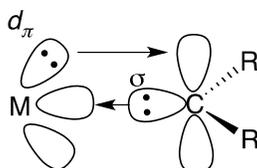


Figura 6: Carbeno de Fischer (estado singlete).

2.2.1.2. Carbenos de Schrock

Estos presentan un carbono carbénico en estado triplete de naturaleza nucleofílica, y pueden considerarse como diradicales. El C no está sustituido por heteroátomos u otros grupos donadores π . Coordinan metales en alto estado de oxidación, como del principio de la serie de transición [Ti(IV), Ta(V)], que no están coordinados a ligantes de tipo aceptor π . Típicamente el metal se encuentra coordinado a ligantes de tipo donador π y el carbono carbénico es sustituido por hidrógenos o alquilos. La interacción de estos carbenos con el centro metálico se describe como enlace doble $M=C$ polarizado, con carga negativa centrada sobre el fragmento carbénico, el cual presenta carácter nucleófilo. El metal y el carbeno participan con dos electrones cada uno en la formación de este enlace (Figura 7). Un ejemplo de carbeno de Schrock es el complejo $Ta(=C(H)Bu^t)(CH_2Bu^t)_3$.

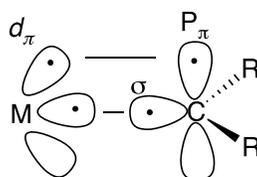


Figura 7: Carbeno de Schrock (estado triplete).

2.2.1.3. Carbenos N-heterocíclicos

En 1991 Arduengo reportó el primer carbeno N-heterocíclico (NHC por N-heterocyclic carbenes en inglés) estable (Figura 8).¹⁶ Desde entonces este tipo de compuestos ha sido ampliamente estudiado como una nueva clase de ligante para la formación de complejos con metales de transición y su subsecuente aplicación en procesos catalíticos.

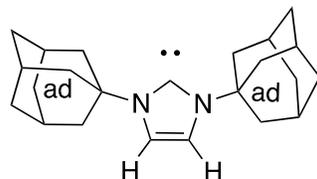


Figura 8: Primer carbeno NHC sintetizado por Arduengo.

Los NHCs se definen como compuestos nucleófilos fuertes que contienen un átomo divalente directamente enlazado al menos a un átomo de N dentro de un heterociclo. Son ligantes particularmente comunes debido a que son más fáciles de sintetizar que los carbenos de Schrock o de Fisher, a través de la desprotonación de las correspondientes sales de azolio (imidazolio, triazolío, tetrazolio, pirazolío, bencimidazolío, oxazolío, tiazolío – pKa 21-24). Al formar los correspondientes complejos metálicos, se podrían clasificar como próximos a los carbenos de Fischer.^{17,18} Sin embargo a diferencia de los de Fischer, son ligantes de carácter donador σ muy fuerte, estabilizados por sustituyentes de tipo donador π pero su enlace π con el metal es muy débil. Así que el enlace entre el carbeno y el centro metálico siempre se representa como un enlace sencillo, y no doble como en los carbenos de Fischer y de Schrock.

Los carbenos NHC (o tipo Arduengo) también forman enlaces fuertes con la mayoría de los metales y sus complejos presentan excelentes propiedades en catálisis, en particular en reacciones de acoplamiento C-C. Esto se debe a que son donadores σ fuertes que facilitan la adición oxidativa al metal de reactivos poco activados, el enlace fuerte que forman con el metal limita la disociación del ligante, ofrecen la posibilidad de tener grupos voluminosos sobre los átomos de N

que favorecen la eliminación reductiva, son fáciles de sintetizar y su actividad puede ser modificada de manera remota introduciendo en su estructura sustituyentes con efecto electrónico dirigido. Se conocen varios tipos de carbenos por sustitución de uno o los dos átomos de N de los NHC, con la finalidad de aumentar su carácter donador σ : difosfinocarbenos (PHC), (amino)(phosphino)carbenos (NPC), (alquil)(amino)carbenos (CAAC) y (amino)(iluro)carbenos (NYC), entre otros (Figura 9).

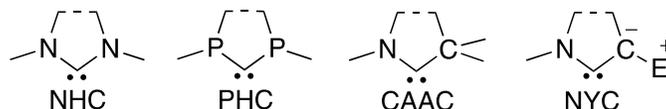
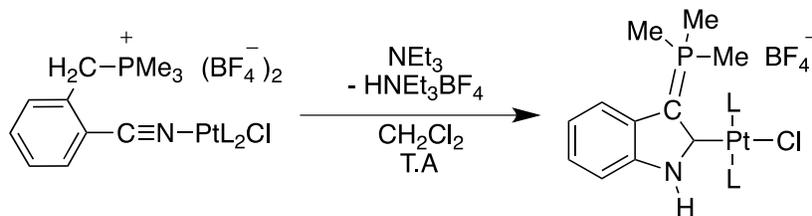


Figura 9: Diferentes tipos de carbenos heterocíclicos estables (E= P, S).

2.2.1.4. Ejemplos de Carbenos NYC derivados de indol

Se ha demostrado que la introducción de un grupo iluro en la estructura cíclica de los carbenos, como en los NYC, incrementa radicalmente su carácter donador σ y su estabilidad. Al respecto Fürstner comentó: “La aplicación de los NYCs en catálisis también merece un examen minucioso, dadas sus extraordinarias habilidades donadoras comparando con sus homólogos NHC comúnmente utilizados”.¹⁹ Indudablemente su introducción en el diseño de nuevos complejos pinza no-simétricos puede ser ventajosa, pero sorprendentemente existen pocos ejemplos considerando la preponderancia de los carbenos en química organometálica.

El primer ejemplo fue reportado en 1986 por R. A. Michelin quien obtuvo la ciclación intramolecular casual de un ligante isocianuro coordinado al platino para producir un indol tipo carbeno NYC. La estructura de este compuesto fue comprobada mediante estudios por difracción de rayos X de monocristal. Además se descubrió que la ciclación de dichos ligante dependía en gran medida de la naturaleza del metal involucrado (Esquema 4).²⁰



Esquema 4: Complejo de carbeno tipo NYC obtenido por la ciclación de isocianuros complejados a Pt(II) (L = PPh₃).

En 2008, Kawashima y colaboradores sintetizaron y caracterizaron nuevos complejos de Rh y Pd conteniendo el mismo ligante NYC (Figura 10), pero en esta ocasión preparado por fosforilación del N-metilindol. Mostraron que dentro de los carbenos reportados hasta entonces este ligante NYC presenta el más alto carácter donador electrónico y por eso anticipan altas actividades catalíticas para sus complejos de metales de transición en diversos procesos catalíticos, aunque hasta la fecha no en sido probados a tal efecto.²¹

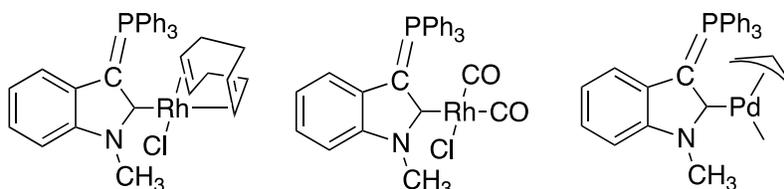
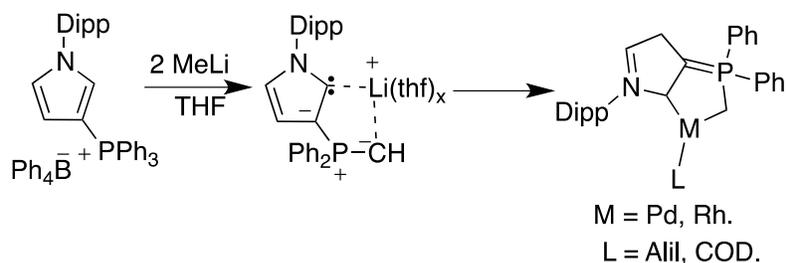


Figura 10: Complejos de Rh y Pd con Carbenos derivados del indol.

Más recientemente, el grupo de Guy Bertran reportó el primer ejemplo de un aducto de Li estable de un carbeno ciclico amino(bisiluro) obtenido de manera fortuita por reacción del 3-(trifenilfosfonio)-N-(2,6-diisopropilfenil)pirrol con 2 equiv de metilitio²² (Esquema 5). Este aducto de Li del nuevo carbeno NYC experimenta reacciones de transmetalación que permiten la síntesis de complejos con una variedad de metales de transición, en los cuales actua como un ligante 1,4-bidentado de tipo L-X, vía coordinación del centro carbénico y del carbono iluro exocíclico.



Esquema 5: Síntesis del aducto de Li de un nuevo carbeno cíclico (amino)(bisiluro) usado como ligante bidentado aniónico para formar complejos con metales de transición.

2.3. Complejos tipo pinza

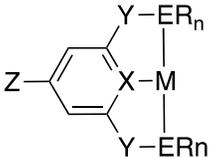
Los complejos pinza son una familia de metalaciclos con dos ciclos fusionados que proporcionan una mayor estabilidad térmica, una menor tendencia a la degradación por el aire, y una restricción del intercambio de ligantes que limita el acceso a sitios reactivos sobre el metal, lo cual reduce la obtención de compuestos secundarios.²³ Los complejos pinza se obtienen por coordinación de ligantes pinza, que son ligantes de tipo quelato que coordinan estrechamente tres sitios contiguos y coplanares del metal en una configuración meridional.

2.3.1. Complejos pinza simétricos EYE

En un inicio los complejos tipo pinza fueron simétricos, formados por un ligante aniónico de tipo ECE, donde E es un átomo neutro donador de electrones como el heteroátomo en los grupos NR_2 , PR_2 , OPR_2 o SR , y C es el carbono ipso de un aromático, aniónico donador de dos electrones (Tabla 1). Los grupos E, conocidos como *brazos*, coordinan y estabilizan el centro metálico, pero también condicionan las propiedades de éste a través de sus características estéricas y electrónicas.^{24,25}

Podemos encontrar ejemplos comunes de ligantes pinza base arilo tipo ECE como son NCN ,²⁶ OCO ,²⁷ PCP ,²⁸ SCS .²⁹ Estas estructuras simétricas tienen altas actividades como catalizadores en una gran variedad de procesos catalíticos.

Tabla 1: Parámetros del ligando pinza, variables para el control de sus propiedades estéricas y electrónicas.

	Grupo	Efectos principales de variación
 <p>E= NR₂, PR₂, OPR, SR. X= C, N, S Y= CH₂, O, NH.</p>	ER _n	Control estérico por variación de sustituyentes. Control de la densidad electrónica; labilidad.
	Y	Control sobre la densidad electrónica; control indirecto sobre las propiedades estéricas.
	X	Efectos electrónicos particulares, influencia trans.
	Z	Control remoto de la densidad electrónica; control de solubilidad.

Los complejos pinza de sistema EYE son derivados de la estructura clásica ECE, pero en éstos un heteroátomo toma el lugar del átomo de C aromático ipso central. En esta clase de ligantes, Y es un átomo donador de dos electrones que puede ser neutro o aniónico (Figura 11).³⁰

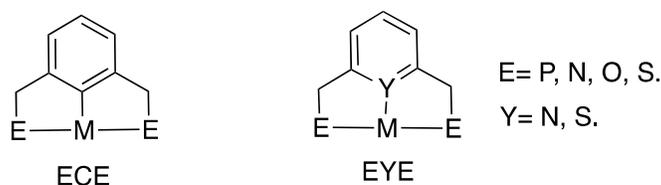
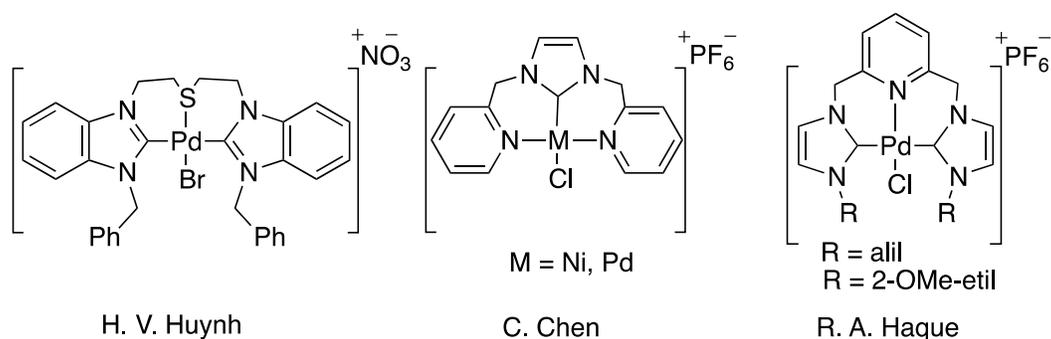


Figura 11: Estructuras pinza con sistemas de ligante tipo ECE y EYE.

Los sistemas de ligante simétrico NNN,³¹ PNP, SNS,³² SeOSe³³ son los ejemplos de sistema simétrico EYE más comunes y más estudiados que forman complejos pinza activos en procesos de catálisis.

2.3.2. Complejos pinza simétricos con carbenos

Se ha reportado una gran variedad de complejos pinza conteniendo uno o más grupos carbeno. Por ejemplo el grupo de Huynh sintetizó una pinza CSC-Pd(II) con brazos NHC que fue evaluada con buena actividad catalítica en reacciones de tipo Mizoroki-Heck.³⁴ Por su lado Chen y colaboradores sintetizaron un mono carbeno con brazos piridina tipo pinza NCN de Ni(II) y Pd(II). Estos complejos mostraron buena actividad catalítica en reacciones de acoplamiento tipo Kumada-Corriu y Suzuki-Miyaura.³⁵ En 2015 Haque reportó la síntesis de complejos de Pd(II) con pinzas CNC derivadas de la piridina con brazos NHC. Los complejos en su mayoría tuvieron excelentes resultados en reacciones de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura (Esquema 6).³⁶



Esquema 6: Ejemplos de pinzas simétricas conteniendo ligantes tipo carbeno.

2.3.3. Complejos tipo pinza no-simétricos EYE'

Recientemente se inició el estudio de una clase nueva de complejos pinza que contienen dos brazos con átomos donadores diferentes, por coordinación con un centro metálico forman complejos no-simétricos que generalmente aportan mejoras en la actividad catalítica. La unión del ligante sigue teniendo orientación meridional, usando sitios de coordinación de forma coplanar.²³ Los complejos pinza no-simétricos destacan por ofrecer acceso a la hemilabilidad. La hemilabilidad se da cuando un ligante polidentado contiene por lo menos dos sitios coordinantes muy diferentes electrónicamente, como por ejemplo un donador blando y otro duro. Una vez coordinado a un centro metálico, uno de los

donadores puede soltar al metal de manera reversible mientras el otro queda estrechamente enlazado. Esto libera temporalmente un sitio de coordinación vacante sobre el metal que está disponible para su reactividad. El detalle es que en un complejo hemilábil, estos cambios ocurren con una barrera de energía reducida debido a la proximidad del grupo que experimenta la descoordinación reversible. El ligante hemilábil permite el acceso de un reactivo al centro metálico cuando se descoordina parcialmente pero también promueve la eyección del producto cuando se recoordina. Debido a la baja barrera de energía la interconversión entre el estado coordinado y descoordinado ocurre con alta frecuencia, promoviendo catálisis con altos números de recambio (turn-over number en inglés).³⁷ En la literatura se puede encontrar una gran variedad de complejos pinza no-simétricos, comúnmente de estructura NCS,³⁸ PCN,³⁹ ONE (E = S, O)⁴⁰ y NNO⁴¹. En general presentan una mejor actividad catalítica en comparación con sus análogos simétricos. Sin embargo, una limitante significativa de los ligantes no-simétricos es su síntesis, que siempre es más larga y difícil que la de los ligantes simétricos.

2.3.4. Complejos tipo pinza no-simétricos CNS

Por ser un átomo blando, el átomo donador S es particularmente interesante para coordinar metales blandos como los del final de la serie de transición, y más específicamente los metales del grupo del Pt. Cuando integra un ligante mixto tipo CNS, la parte CN forma generalmente un quelato muy estable con los metales de transición y la parte NS uno menos estable. La coordinación del S es entonces considerada hemilábil, aunque este último punto no siempre se ha comprobado experimentalmente. Los primeros ejemplos de complejos CNS tipo pinza no-simétrica fueron reportados por coordinación de ligantes derivados de iminas.

En 2002, el grupo de J. M. Vila reportó la ciclometalación con Pd(II) de tiosemicarbazonas y de bases de Schiff con un brazo tioéter para producir complejos pinza no-simétricos CNS. Variando la sustitución del ciclo aromático de los ligantes tiosemicarbazona pudieron orientar el resultado de la reacción de metalación hacia la formación de complejos tetranucleares o mononucleares. Al

contrario, con los ligantes tipo base de Schiff, solo obtuvieron complejos mononucleares. Es interesante recalcar aquí que al reaccionar los complejos obtenidos con trifenilfosfina no observaron la hemilabilidad de la coordinación del brazo tioéter sino solo el intercambio de ligante de Cl por PPh₃. Desafortunadamente con estos complejos no hicieron pruebas de catálisis (Figura 12).⁴²

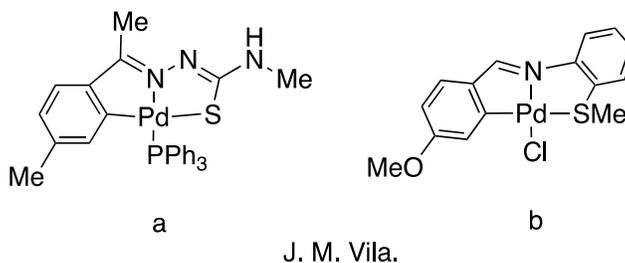
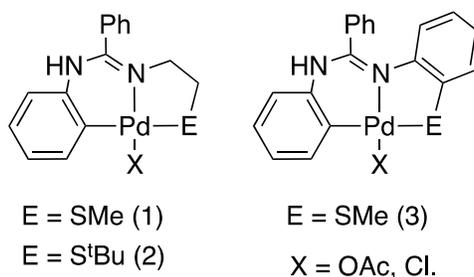


Figura 12: Complejos CNS de Pd(II) con tiosemicarbazona (a) y base de Schiff (b) obtenidos por el grupo J. M. Vila.

En el 2012 el grupo de Chen reportó la síntesis de 6 novedosos complejos de Pd(II) tipo pinza CNS formados a partir del ligante benzaminato y su funcionalización con los calcógenos oxígeno y azufre. Estos complejos resultaron ser activos en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck (Figura 13).⁴³

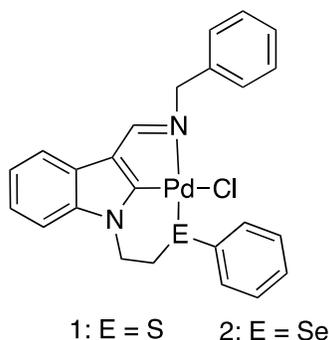


C.T. Chen

Figura 13: Complejos CNE de Pd(II) reportados por J. M Vila y C.T Chen.

En 2016, el grupo de Singh reportó complejos ciclopaladados tipo pinza no simétrica NCE (E = S/Se) con ligantes derivados del indol. El diseño del ligante es

interesante porque el heterociclo de indol participa en la formación del enlace central C–M del complejo y tiene dos brazos distintos, uno con átomo donador nitrógeno tipo imina y otro con átomo donador calcogenoéter, S o Se. Estos complejos resultaron ser buenos catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck y alilación de aldehídos (Figura 14).⁴⁴

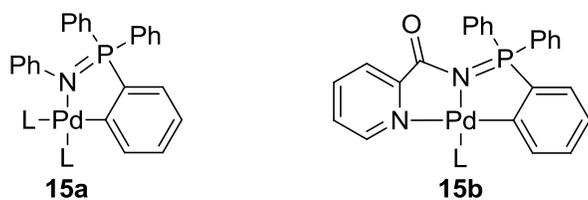


Ajai K. Singh

Figura 14: Complejos NCE de Pd(II) reportados por A. K. Singh.

2.3.5. Pinzas no-simétricas derivadas de Iminofosforanos

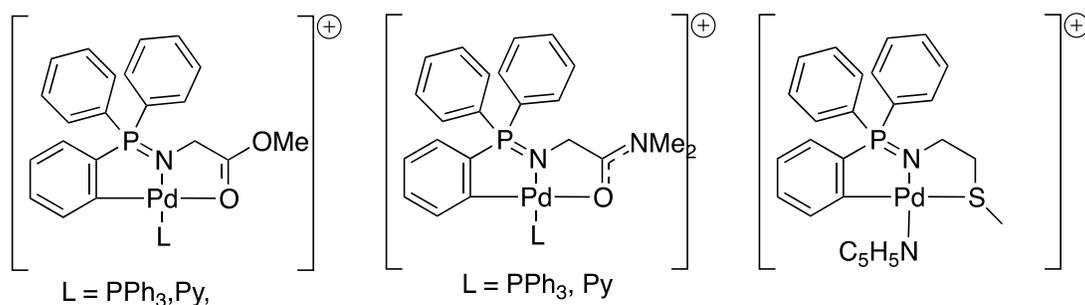
El grupo iminofosforano se caracteriza por su fuerte efecto orto orientador, el cual permite un fácil acceso a complejos ortometalados CN (Figura 15a). La funcionalización de un iminofosforano con un grupo donador cualquiera en posición adecuada, permite después de la ortometalación acceder directamente a complejos tipo pinza no-simétrica con buenos rendimientos. Por ejemplo, en 2005 el grupo de Urriolabeitia reportó pinzas no-simétricas CNN de Pd(II) y Pt(II) obtenidas directamente por ortometalación de iminofosforanos funcionalizados con (2-carbonil)piridina (Figura 15b). Dichos complejos fueron evaluados como catalizadores en reacciones de Mizoroki-Heck obteniendo resultados de moderados a buenos.⁴⁵



L = Cl, NCMe, PPhMe₂, Py, dppm, dppe, phen, bipy.

Figura 15: Iminofosforanos ortometalados de Pd tipo quelato CN **(a)** y pinza CNN **(b)**.

En 2008 el mismo grupo de investigación realizó la síntesis de complejos CNO y del primer CNS de Pd(II) conteniendo un iminofosforano, mediante la ortometalación directa de iminofosforanos sustituidos con grupo éster, amida o tioéter ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$, $\text{R} = \text{CO}_2\text{NMe}$, CONMe_2 , CH_2SMe) con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Los complejos formados fueron caracterizados y se estudió su estabilidad pero no se reportó ninguna propiedad catalítica (Esquema 7).⁴⁶



Esquema 7: Pinzas no-simétricas CNO y CNS derivadas de iminofosforanos polifuncionales.

En 2015, el grupo de Auffrant sintetizó complejos de Pd(II) a partir de un ligante mixto iminofosforano-fosfina conteniendo un anillo de piridina en el centro ($\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{PPh}_3$). La reactividad de los complejos fue interesante porque un metileno de los espaciadores entre el ciclo piridínico y los grupos PPh_2 sufre desprotonación irreversible en posición alfa al fósforo, induciendo la desaromatización del anillo de piridina (Figura 16).⁴⁷

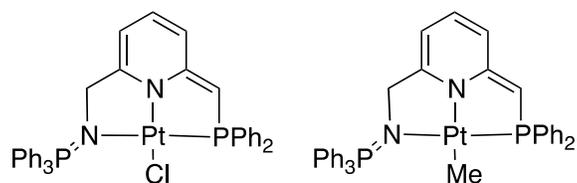


Figura 16: Estructuras tipo pinza NNP de Pt(II), con piridina desaromatizado.

En 2014 nuestro grupo reportó la síntesis y caracterización de complejos tipo pinza CNS de Pd(II), derivados de ligantes iminofosforanos funcionalizados con tioéter, dichos complejos fueron evaluados como catalizadores en reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura en las cuales mostraron alta eficiencia y estabilidad bajo activación por micro-ondas (Figura 17).⁴⁸

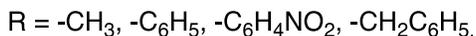
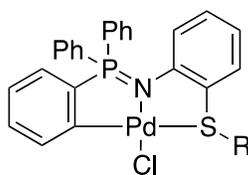
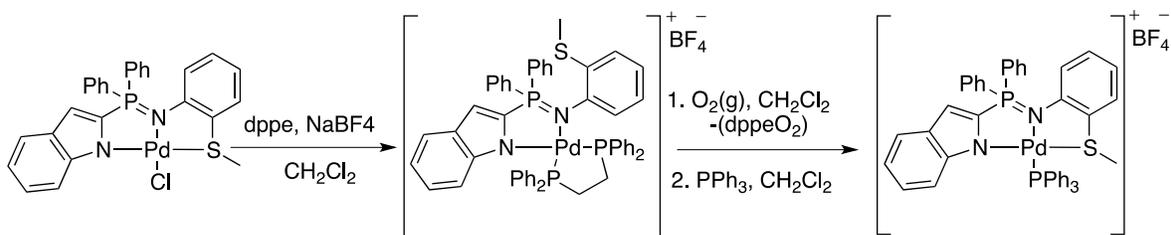


Figura 17: Complejos CNS de Pd(II) derivados de iminofosforano funcionalizados con tioéter eficientes en acoplamientos de Suzuki-Miyaura.

Más recientemente nuestro grupo también reportó la hemilabilidad de complejos de Pd(II) con ligantes NNS y NNSe derivados del (2-indolil)difeniliminofosforano funcionalizado con un brazo calcógeno-éter. La hemilabilidad del brazo tioéter en los complejos pinza correspondientes se evidenció estructuralmente cuando el átomo de azufre es descoordinado al adicionar dppe, y recoordinado mediante la oxidación de la dppe en dppeO₂ (Esquema 8).⁴⁹



Esquema 8: Hemilabilidad del complejo de paladio (II)

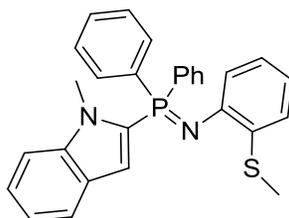
El diseño de un ligante determina las propiedades catalíticas de sus correspondientes complejos con metales de transición y para generar un catalizador homogéneo eficiente en catálisis, este diseño requiere un ajuste preciso entre efectos electrónicos y efectos estéricos. La revisión bibliográfica muestra que la incorporación del grupo iminofosforano en el diseño de ligandos multidentados para coordinar metales de transición puede ser ventajosa en la óptica de obtener catalizadores eficientes en reacciones de acoplamiento cruzado. Efectivamente, se espera que el carácter donador sigma fuerte del grupo iminofosforano incremente la densidad electrónica en la posición del metal, lo cual a su vez puede favorecer la etapa de adición oxidativa que ocurre en los ciclos catalíticos de muchos procesos catalíticos de acoplamiento cruzado. Además los iminofosforanos forman complejos muy estables a altas temperaturas y resistentes tanto a la oxidación como a la hidrólisis, permitiendo estudiar sus propiedades catalíticas en condiciones atmosféricas normales. De igual manera los ligandos carbénicos son donadores sigma muy fuertes y sus complejos con metales de transición presentan muy buenas propiedades catalíticas en una gran variedad de procesos. Si bien los carbenos NHC son ya muy comunes y han sido aprovechados para formar una gran variedad de complejos pinza y pinza no-simétricas con buenas propiedades catalíticas, aun se conoce muy poco de la química de carbenos estabilizados por iluros de fósforo a pesar de que teóricamente son donadores sigma más fuertes que los correspondientes NHC. La revisión bibliográfica muestra que una probable ruta de acceso a un complejo de carbeno estabilizado por un iluro de fósforo es vía la ortometalación del (2-indolil)difeniliminofosforano en posición 3 del heterociclo indol. Por otra parte el

grupo tioéter es particularmente indicado para estabilizar complejos de metales del grupo del platino, y al mismo tiempo se ha comprobado que abre la posibilidad de hemilabilidad frente al quelato CN de un iminofosforano ortometalado. Esta hemilabilidad es conocida para favorecer la actividad catalítica y aumentar el TON, al mismo tiempo que puede facilitar la expulsión del producto de catálisis al final del ciclo catalítico. Así que en este trabajo se planteó el diseño de un ligante mixto conteniendo el grupo iminofosforano en posición 2 del indol y funcionalizado sobre el nitrógeno imínico por un grupo tioéter para estudiar su coordinación con Pd(II) y Pt(II).

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Sintetizar nuevos complejos tipo pinza no simétricos de Pd (II) y Pt (II) por ortometalación en posición 3 del heterociclo indólico de un nuevo ligante tridentado CNS, derivado del 2-(N-metilindol)difeníliminofosforano funcionalizado con un brazo metiltioéter.



3.2. Objetivos particulares

Preparar los precursores (2-indolil)difenílfosfina y 2-azidofenil(tiometil).

Sintetizar el ligante iminofosforano tridentado (CNS) mediante la reacción de Staudinger entre los dos precursores.

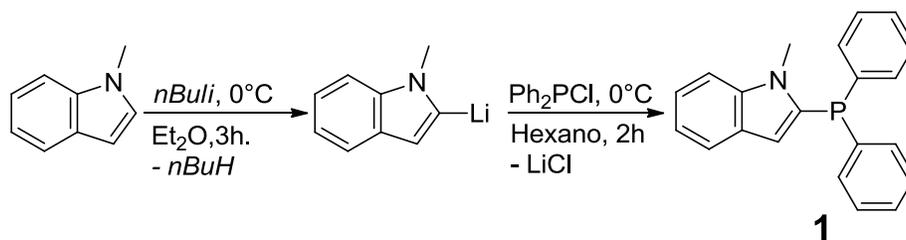
Estudiar la coordinación del ligante anterior con Pd(II) y Pt(II).

Realizar la elucidación de las estructuras anteriores mediante la caracterización espectroscópica de RMN de ^1H , ^{13}C , y ^{31}P , IR, gases masas y análisis elemental.

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis del 2-(difenilfosfina)-1-metilindol **1**

Según la literatura, cuando la fosforilación del heterociclo en posición 3 requiere la bromación previa en esta misma posición, la litiación directa del 1-metilindol con *n-BuLi* es regioselectiva en posición 2 del heterociclo. Esta se realiza agregando TMEDA al medio de reacción como activador del *n-BuLi*. Para obtener la fosfina deseada en este trabajo, el 2-(difenilfosfina)-1-metilindol, se decidió modificar la metodología reportada por Chevykalova en 2003⁵⁰ para no usar la TMEDA como activador del *n-BuLi* (Esquema 9). En efecto, el uso de TMEDA requiere un tratamiento más largo de separación del producto final y generalmente una purificación sobre columna de sílice. La modificación consistió en solo adicionar *n-BuLi* sobre el metilindol a baja temperatura (-50°C), y dejar la reacción a temperatura ambiente por 3 horas antes de adicionar el Ph_2PCI a baja temperatura (-50°C). El análisis del crudo de reacción por RMN de ^{31}P (Figura 18) mostró la formación de la fosfina con la presencia de una señal mayoritaria con desplazamiento químico esperado de $\delta -31.62$ ppm y productos secundarios en muy baja proporción.



Esquema 9: Reacción de síntesis de la 2-(difenilfosfina)-1-metilindol **1**.

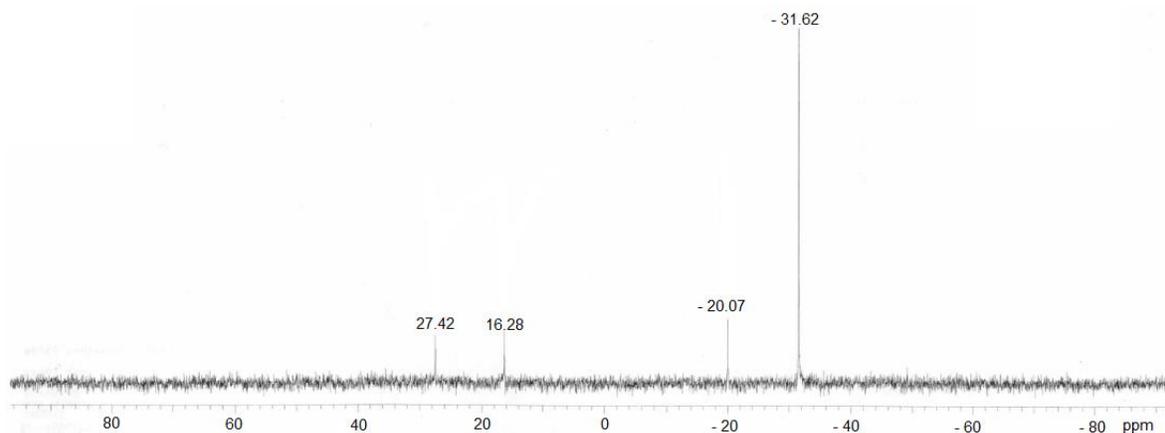


Figura 18: RMN de ^{31}P (80.8 MHz, Hexano) del crudo de síntesis de 1 con 3 horas de reacción.

Cabe mencionar que si bien la adición de TMEDA no es necesaria para realizar la abstracción del H2 con *n-BuLi*, resulta muy importante el tiempo que se deja reaccionar el *n-BuLi* con el metilindol a temperatura ambiente y el modo de adición de la clorodifenilfosfina. Cuando se deja reaccionar el *n-BuLi* menos de tres horas, y que no realiza una adición de la clorofosfina controlada gota a gota, la RMN de ^{31}P muestra la formación de compuestos secundarios en cantidades considerables ($\approx 50\%$) (Figura 19). En base a la literatura, las dos señales observadas a frecuencia más alta, -14.9 y -16.3 ppm, pueden ser asignadas a la butildifenilfosfina (BuPPh_2) y a la bisdifenilfosfina (Ph_2PPPh_2) respectivamente. La formación de la primera fosfina se explica por la reacción directa del *n-BuLi* que no reaccionó con el metilindol sobre la difenilclorofosfina. En cuanto a la formación de la bisfosfina, esta requiere primero de un intercambio litio-cloro entre el *n-BuLi* y la clorofosfina para formar el fosfuro de litio correspondiente, que luego reacciona con otra molécula de clorofosfina. Con un control adecuado de las condiciones de reacción se evita la formación de estos dos compuestos secundarios y el rendimiento obtenido sin TMEDA (70%) es solo ligeramente inferior al que se reporta en la literatura con TMEDA (74%). La 2-(difenilfosfina)-1-metilindol se obtuvo como un sólido blanco que por ser sensible a la oxidación tiene que almacenarse bajo atmósfera de N_2 .

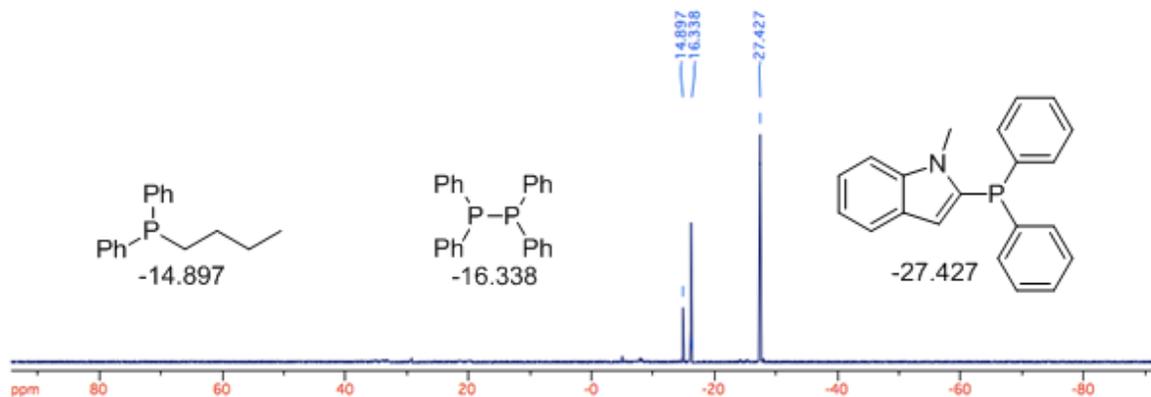


Figura 19: RMN de ^{31}P (202 MHz, Hexano) del crudo de síntesis de **1** con solo 1 hora de reacción.

El compuesto aislado fue caracterizado completamente y en general sus características son similares a las reportadas en la literatura (Figura 22). Sin embargo, el valor de δ en RMN ^{31}P (-27.8 ppm) (Figura 20) resultó más cercano al valor reportado para la 3-(difenilfosfina)-1-metilindol que para el 2-(difenilfosfina)-1-metilindol (-30.7 ppm). Para tener garantía en cuanto a la posición de la fosforilación, se realizó un experimento NOESY (Figura 21). En este experimento se observa una correlación tanto de los H del NMe (δ 3.81 ppm) como del H (δ 6.20 ppm) con los mismos H en posición orto de los sustituyentes fenilos del P (δ 7.47 ppm).

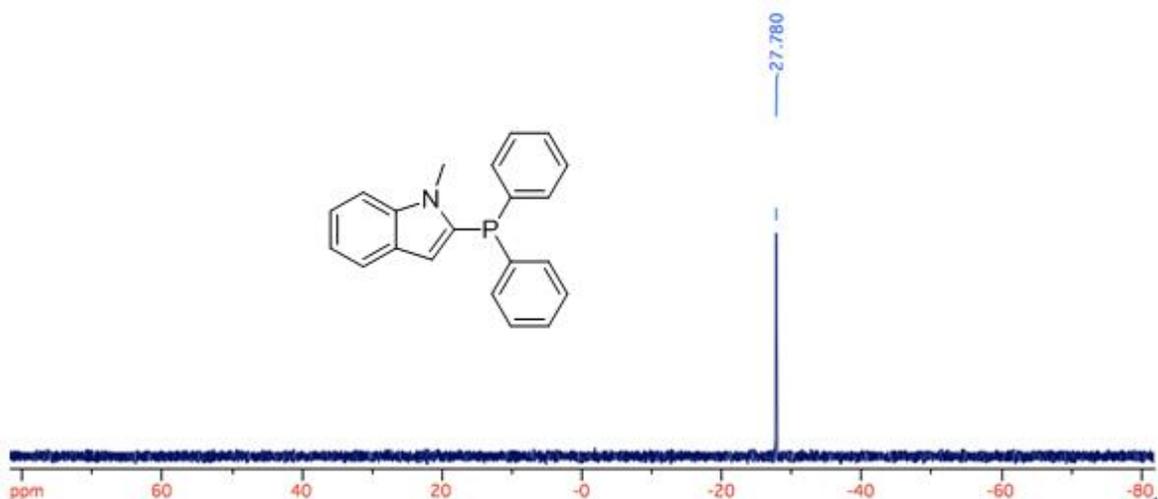


Figura 20. RMN de ^{31}P (202 MHz, CH_2Cl_2) de **1** aislado.

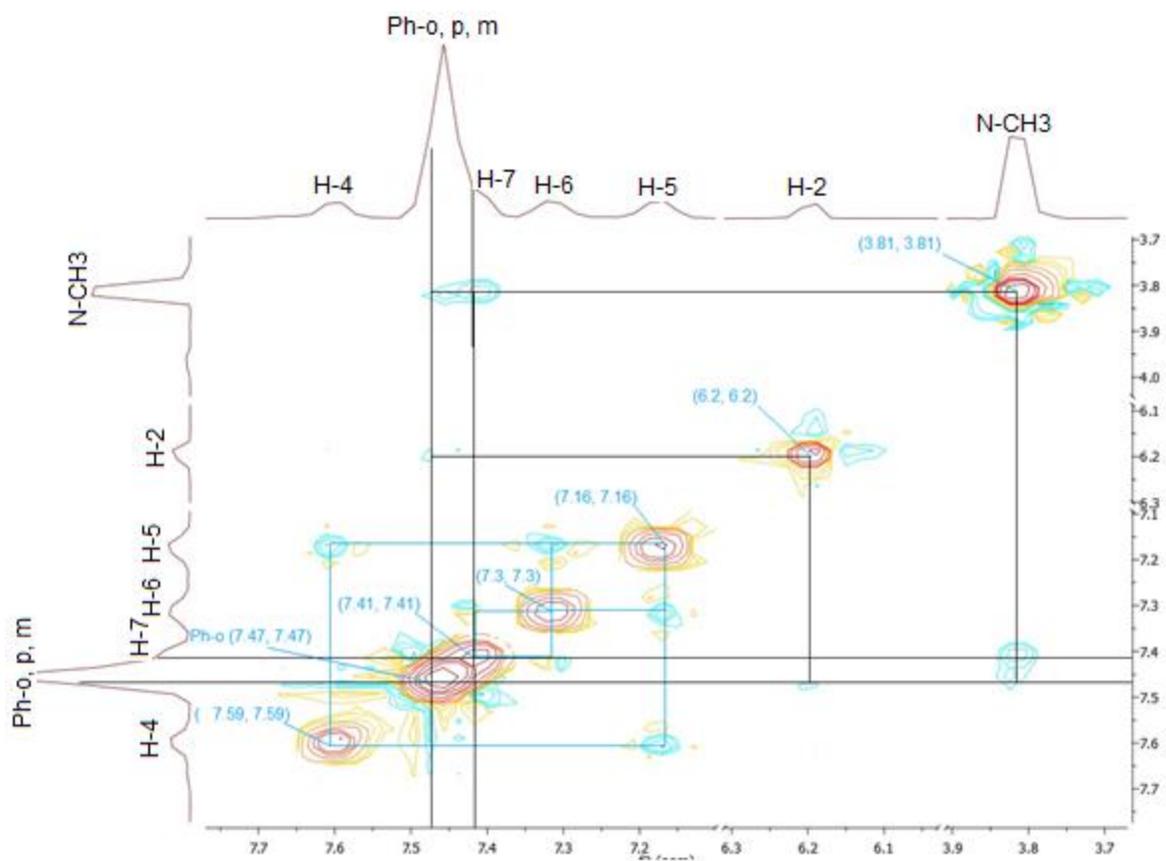


Figura 21. RMN 2D NOESY ^1H - ^1H (500 MHz, CDCl_3) de **1**.

δ RMN ^1H

δ RMN ^{13}C

Acoplamiento 3J (H-H)

Acoplamiento J (C-P)

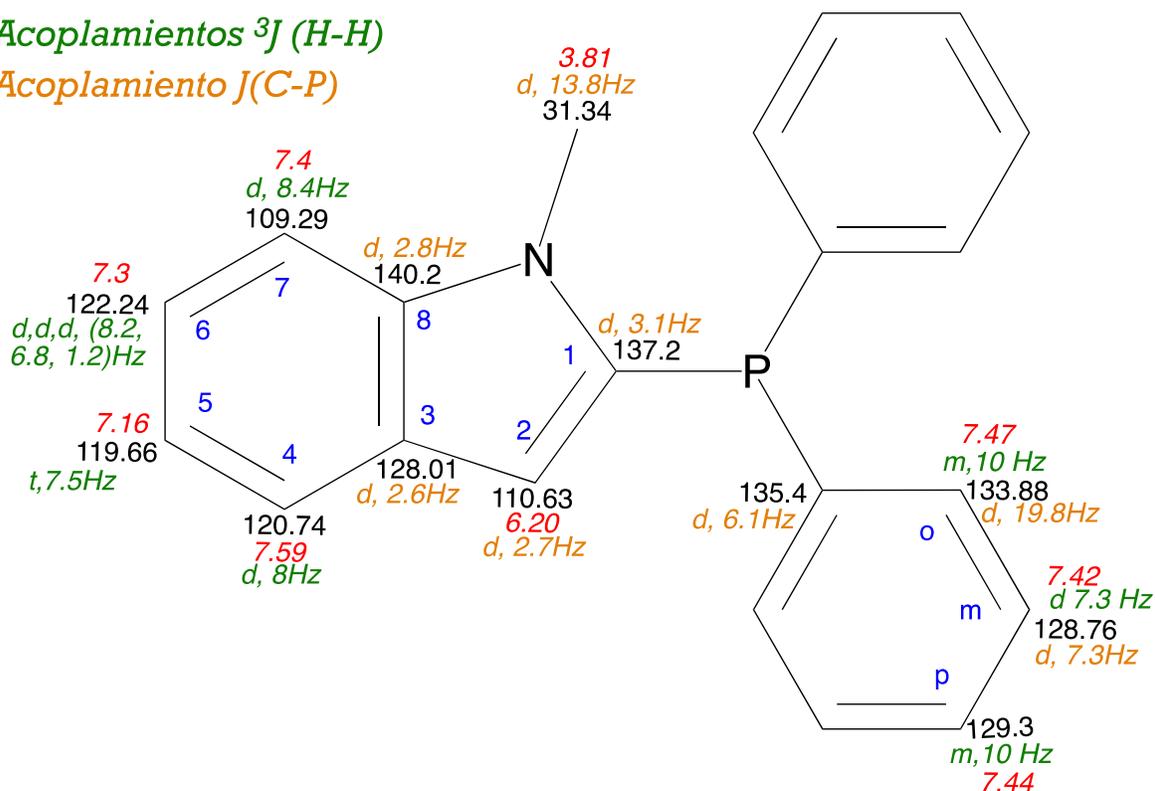


Figura 22. Estructura de **1**, (500 MHz, CDCl_3) con asignación de ^1H , ^{13}C y constantes de acoplamiento escalar $^1\text{H}^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}^{31}\text{P}$.

El análisis por RMN de ^1H (Figura 23) confirmó la estructura de **1**. Debido a la sustitución en posición 2 del heterociclo, ya no se observa la señal del H2 vinílico que para el metilindol da una señal cerca de 7 ppm, y se sigue observando a 6.2 ppm la señal singulete del H-3, ligeramente desplazada ($\Delta\delta \approx -0.2$ ppm) hacia frecuencia baja en comparación con la del mismo H3 en el metilindol de partida (6.42 ppm). Se observa entre 7 y 8 ppm el sistema ABCD que integra para los 4 hidrógenos del ciclo bencénico del indol. Su asignación inequívoca se realizó por medio de RMN de 2D (HSQC, COSY y HMBC), que también nos permitió asignar en la misma región las señales correspondientes a los dos ciclos fenilos sustituyendo al fósforo. En la región alifática, se puede ver a 3.81 ppm la señal singulete correspondiente al metilo, ligeramente desplazada a frecuencia alta (+0.2 ppm) comparando con la del metilo en el metilindol no fosforilado.

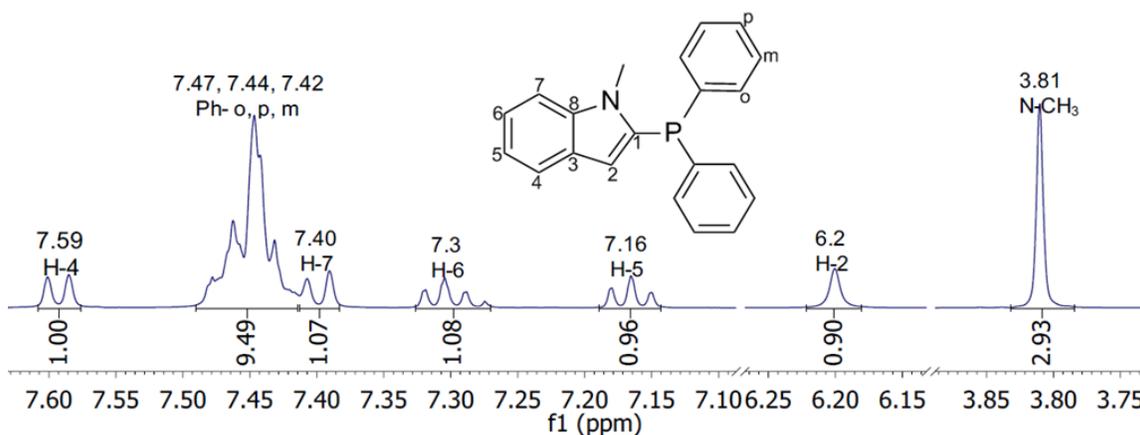
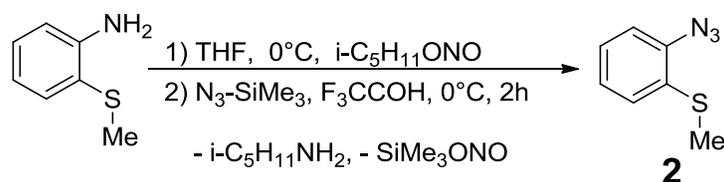


Figura 23. RMN ^1H de **1** a 500 MHz en CDCl_3

El análisis de RMN de ^{13}C también confirma la estructura de **1**. En comparación con el metilindol de partida, la desaparición del CH vinílico de la posición 2, y la aparición de un nuevo C cuaternario a 137.20 ppm, dobleteado debido al acoplamiento con el átomo de fósforo ($^1J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz), comprueba la formación del enlace C-P en la posición esperada. El otro carbono vinílico sigue apareciendo como una señal típica de =CH- a 110.63 ppm. Dentro de la zona aromática se encuentran todas las señales esperadas para los ciclos fenilos sustituyentes del fósforo y para el indol (Figura 23).

4.2. Síntesis del 1-azido-2-(metiltio)benceno **2**



Esquema 10. Síntesis del 1-azido-2-(metiltio)benceno **2**.

La azida **2** se sintetizó haciendo una ligera modificación de la metodología reportada por Deobal *et al.* en 2010 que no usa la azida de sodio, debido a que este reactivo es de uso controlado en nuestro país.⁵¹ En este método se realiza la azidación de la 2-(tiometil)anilina con azida de trimetilsilano en presencia de nitrito

de isopentilo y de ácido trifluoroacético como catalizador. El compuesto se obtiene en condiciones muy suaves (0°C) como un sólido color café con rendimiento generalmente muy alto (mínimo 90%). La azida obtenida de esta forma, no requiere mayor purificación, su pureza es suficiente para ser usada en la siguiente etapa de síntesis del ligante.

El análisis por infrarrojo (Figura 24) confirma la obtención de la azida **2**, ya que muestra la ausencia de las bandas características de la amina primaria de partida, típicamente observadas entre 3500 y 3300 cm^{-1} , y la presencia de las dos bandas anchas característica de una azida orgánica⁵²: estiramiento asimétrico a 2126 cm^{-1} (típicamente entre 2120 cm^{-1} y 2084 cm^{-1}) y simétrico a 1277 cm^{-1} (típicamente entre 1250 y 1300 cm^{-1}). También se observan las bandas características de los compuestos aromáticos: se observan las bandas del estiramiento C-H, aunque débiles, a frecuencias mayores de 3000 cm^{-1} ; las bandas fuertes características del estiramiento C=C de ciclos aromáticos a 1580 y 1465 cm^{-1} ; los sobretonos débiles de 1600 a 2000 cm^{-1} y las bandas de doblamiento C-H fuera del plano entre 690 y 900 cm^{-1} (702 y 730 cm^{-1}), ambos típicos para un benceno monosustituido y uno disustituido en posición orto.

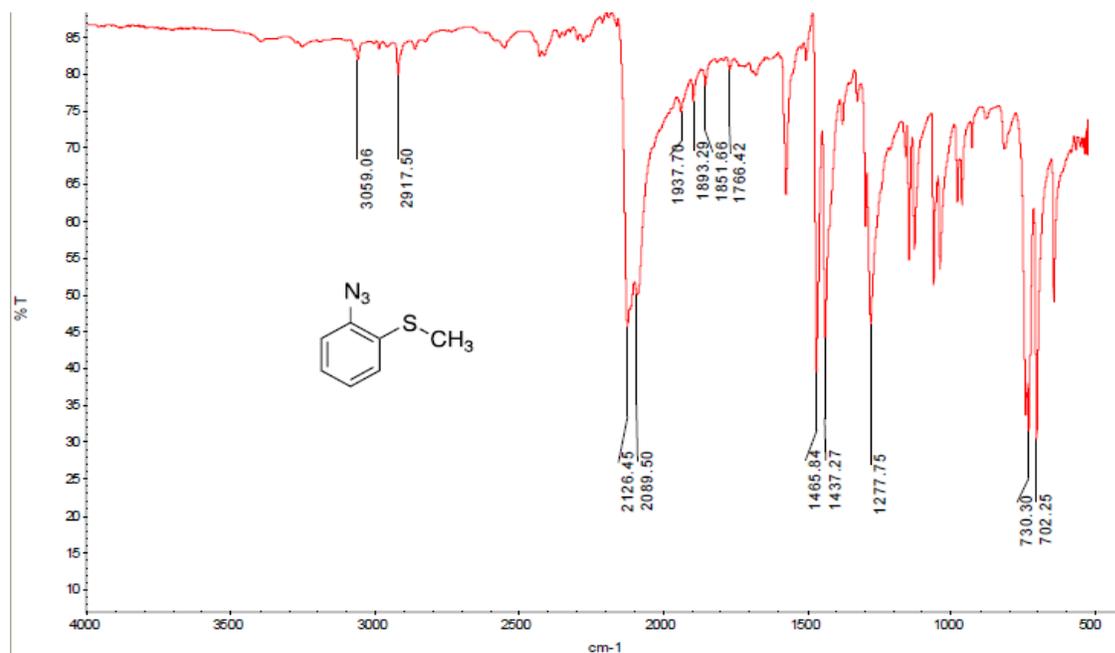


Figura 24. Espectro de IR de **2**, se obtuvo directamente del compuesto en estado sólido por la técnica ATR.

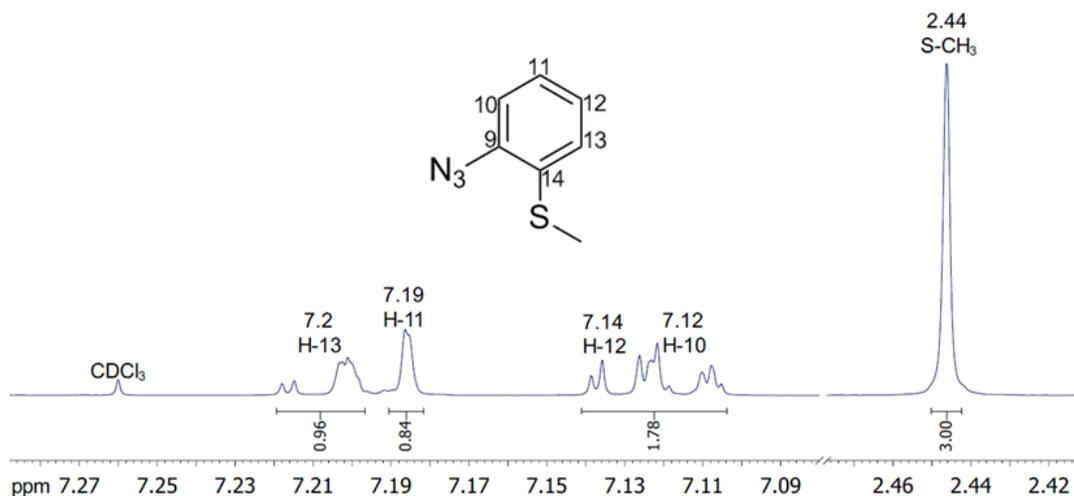


Figura 25. RMN de ^1H de **2** (500 MHz, CDCl_3)

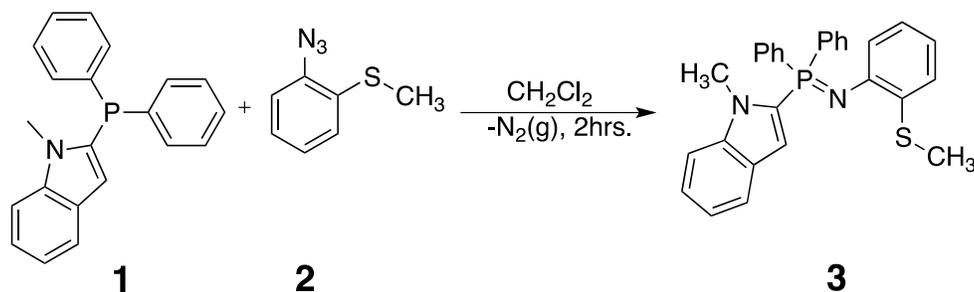
En el espectro de RMN de ^1H el sistema ABCD de las cuatro señales en la región aromática que integran para 4 hidrógenos [7.2 (H13), 7.19 (H11), 7.14 (H12), 7.12 (H10)] corrobora la presencia de un fenilo disustituido. Por último, en la región alifática tenemos una señal singulete en 2.44 ppm que integra para los tres hidrógenos del grupo S-Me (Figura 25).

El espectro por RMN de ^{13}C corrobora la estructura del azido-2-(metiltio)benceno. En la región aromática podemos ver la presencia de 6 carbonos a 137.69 (C9), base de nitrógeno (azida), 130.08 (C14) base de azufre (S-Me), 127.13 (C13), 126.38 (C11), 125.59 (C12), 118.4 (C10), por último, en la región alifática a 15.55 ppm ($\text{C}_{\text{S-Me}}$).

4.3. Síntesis del ligante iminofosforano **3**

El ligante iminofosforano fue sintetizado por la reacción de Staudinger entre la fosfina y la azida descritas anteriormente (Esquema 11). Es una reacción directa que ocurre a temperatura ambiente, con o sin disolvente, y que libera gas N_2 como único producto secundario. Finalizada la reacción, cuando ya no se observó desprendimiento de N_2 gas, se eliminó el disolvente bajo presión reducida obteniendo una pasta color café. Mediante lavados con hexano se obtuvo un sólido color crema con un rendimiento del 90%. Aunque el producto pareció

bastante estable a temperatura ambiente se almacenó bajo nitrógeno para evitar su hidrólisis por la humedad del atmósfera.



Esquema 11: Síntesis del ligante iminofosforano **3**.

La formación del ligante se comprobó por RMN de ^{31}P que muestra singulete con desplazamiento de $\delta -9.4$ ppm (Figura 26). Se puede observar un desplazamiento de la señal a frecuencia más alta respecto a la de la fosfina de partida ($\delta -27.4$ ppm), debido a la desprotección del átomo de fósforo por la formación del enlace tipo imino $\text{P}=\text{N}$. Se midió un punto de fusión de $194\text{-}196^\circ\text{C}$, lo cual corresponde a un producto de pureza adecuada. La estructura del ligante iminofosforano (Figura 27) muestra los desplazamientos de ^1H , ^{13}C y sus respectivos acoplamientos.

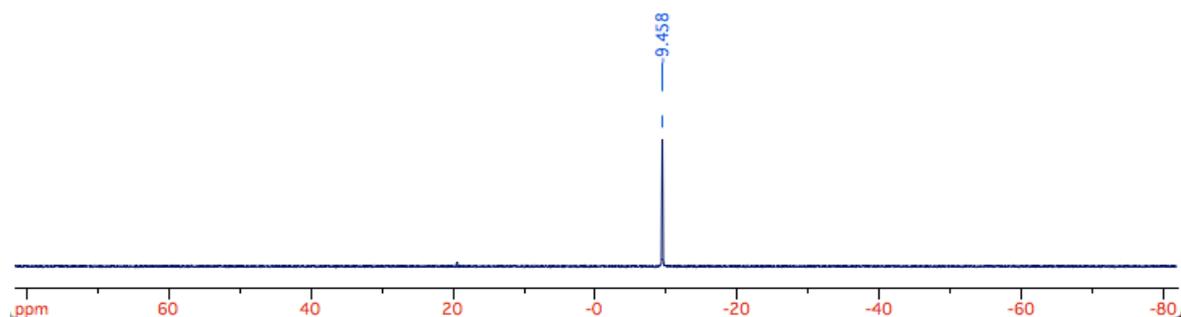


Figura 26: RMN de ^{31}P (202 MHz, CH_2Cl_2) del crudo de reacción de síntesis del ligante iminofosforano **3**.

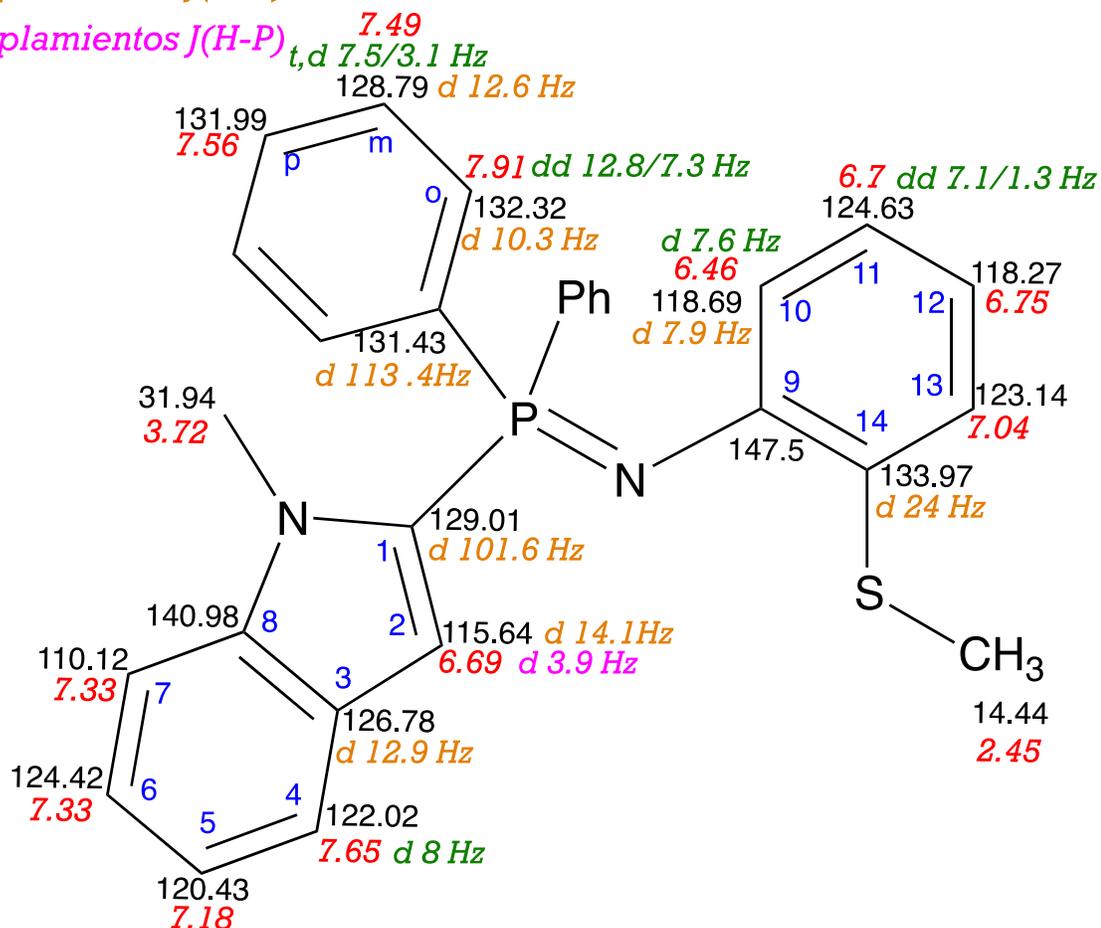
δ RMN ^1H

δ RMN ^{13}C

Acoplamiento 3J (H-H)

Acoplamiento J (C-P)

Acoplamiento J (H-P)



la anilina (H10/13). La señal del H-2 vinílico aparece a 6.69 ppm como un doblete debido al acoplamiento con el fósforo ($^3J_{HP} = 3.9$ Hz). Por último en la región alifática tenemos dos señales singuletes, una a 2.45 y otra a 3.72 ppm, que integran cada una para 3 hidrógenos y corresponden respectivamente al Me-S y al Me-N. Con respecto a lo observado para las materias primas, los cambios que sufren estas señales bajo la formación del iminofosforano son diminutos ($\Delta\delta$ ppm: Me-N= -0.09 , Me-S= -0.01). Igualmente, las señales de los hidrógenos aromáticos del ciclo de la anilina muestran cambios de desplazamiento hacia baja frecuencia al formar el enlace iminofosforano ($\Delta\delta$ ppm: H10= -0.66 , H11= -0.49 , H12= -0.38 , H13= -0.16).

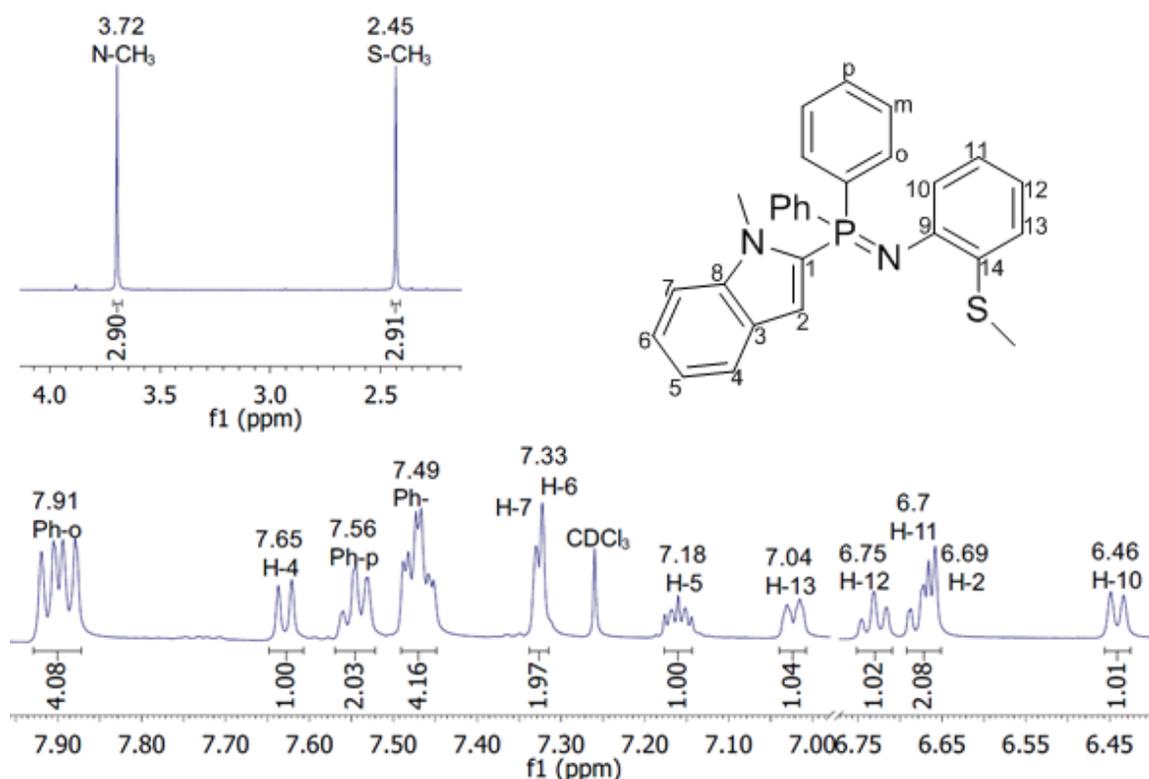


Figura 28: RMN de ^1H a 500Hz del ligante iminofosforano **3**.

El análisis por RMN de ^{13}C corrobora también la estructura del ligante iminofosforano. Al comparar los datos del ligante iminofosforano con los de la fosfina de partida (compuesto **1**), en el ligante se nota un desplazamiento

considerable a frecuencias bajas de los carbonos cuaternarios enlazados al fósforo ($\Delta\delta$ ppm: C1indol= -4; C_{ipso}Ph= -8). A su vez, los valores de acoplamiento $^1J_{CP}$ de estos mismos carbonos cuaternarios aumentan drásticamente, pasando de solo algunos Hz en la fosfina [$^1J_{CP}(1)$: C1= 3.1 Hz; C_{ipso}Ph= 6.1 Hz] a más de 100Hz en el iminofosforano [$^1J_{CP}(3)$: C1= 101.6 Hz; C_{ipso}Ph= 113.4 Hz]. Luego la formación del enlace imino provoca cambios mucho más notorios en RMN de ^{13}C del ciclo de la metiltioanilina que en RMN de 1H . Primero, la observación de los acoplamientos escalares $^3J_{CP}$ para los carbonos C10 (7.9 Hz) y C14 (24 Hz) evidencia la formación del enlace P=N. Segundo, estos son acompañados por cambios drásticos de desplazamiento químico de varios carbonos del ciclo de la anilina: si bien la frecuencia del C9 base del N prácticamente no cambia, los dos carbonos en posición orto a este mismo N sufren un desplazamiento hacia frecuencias altas ($\Delta\delta$ ppm: C10= +4.49, C14= +14.47), y al contrario, los dos carbonos en posición meta se observan hacia frecuencias bajas ($\Delta\delta$ ppm: C11= -3.37, C13= -10.16). Estos cambios de frecuencia observados en RMN traducen generalmente cambios de densidad electrónica en la posición de los núcleos afectados, una frecuencia más baja del núcleo significa un aumento de la densidad electrónica y una frecuencia más alta una disminución de esta.

4.4. Síntesis de complejos con metales del grupo 10

Los complejos tipo pinza de Pd(II) y Pt(II) que queremos obtener en este trabajo requieren una metalación del ligante regioselectiva en la posición 3 del indol. La metalación dirigida es una reacción de sustitución electrofílica en la cual el electrófilo se une exclusivamente en la posición deseada referente a un grupo director (iminofosforano). El ligante estudiado aquí contiene el grupo iminofosforano que se conoce por ser un buen grupo director, y de hecho esta propiedad se ha utilizado para sintetizar una variedad de complejos quelatos y complejos pinza derivados de iminofosforanos por ortometalación de un fenilo. En la literatura existen varios métodos para lograr una metalación dirigida, siendo los

más utilizados la metalación directa, la transmetalación y el intercambio metal-halógeno. En este trabajo investigamos solamente la transmetalación y la metalación directa en varias condiciones buscando optimizar la obtención de los complejos deseados.

4.4.1. Transmetalación Li-Pd

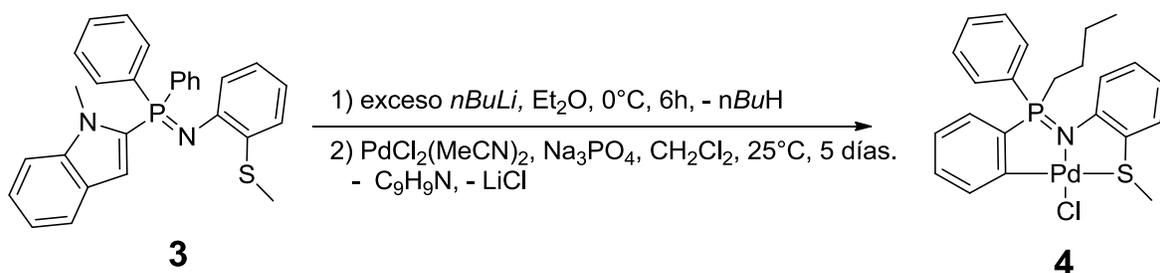
El método de transmetalación ha sido muy usado para formar complejos con metales de transición, pero requiere la metalación previa del ligante que generalmente se logra por acción directa de compuestos organometalados sobre el ligante. Para este efecto se usan comúnmente bases organolitadas, aunque también se ha reportado el uso de bases de organosodio o de otros metales como Zn y Mg.

Estudiamos la reacción del compuesto **3** con bis(trimetilsilil)amida de sodio y bases litiadas de basicidad y nucleofilicidad variadas: MeLi, *n*-BuLi, y *t*-BuLi. Desafortunadamente, el análisis por RMN de ³¹P de las reacciones con bis(trimetilsilil)amida de sodio en DCM, con MeLi en tolueno y con *n*-BuLi en éter jamás mostró la formación esperada del organolitiado para el cual se espera una señal única a unos 10 a 15 ppm a campo más bajo, y solo se observó la señal correspondiente al ligante de partida. Por otro lado, en la reacción con *t*-BuLi en éter se observó la formación de una gran cantidad de compuestos fosforados indicando una falta de selectividad de la reacción o una descomposición del producto formado. Se examinaron también las reacciones en éter del *n*-BuLi y del *t*-BuLi en presencia de tetrametiletilendiamina (TMEDA) como activador, pero el resultado fue el mismo que sin activador. El hecho de seguir observando la señal del ligante en unas reacciones podía significar que las bases correspondientes no son suficientemente básicas para desprotonar el ligante, sin embargo esto es poco probable porque otros iminofosforanos sí reaccionan con estas mismas bases litiadas. Asimismo, sospechamos que el problema era una contaminación de las reacciones con trazas de agua que hidrolizaban la base de litio o el ligante litiado.⁵³

Por lo tanto, decidimos estudiar la reacción del compuesto **3** con un exceso de *n*-BuLi en éter. En estas condiciones el medio de reacción cambió rápidamente de

color blanco a amarillo, y su análisis por RMN ^{31}P mostró una señal única con un desplazamiento de 2.4 ppm (Figura 29b), que cabe en la zona esperada para el derivado litiado, así que se prosiguió con la adición de $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$. El medio de reacción cambió a amarillo intenso y su análisis en RMN de ^{31}P mostró después de 12 horas una señal única a 40.1 ppm (Figura 29c). Sin embargo, con el paso del tiempo se observa un cambio de color a rojo intenso, y otra señal a 55.8 ppm aparece a expensas de la señal a 39.1 ppm y después de 5 días la transformación es completa (Figura 29d y e). Por experiencia en el laboratorio, el color rojo es típico de los complejos de paladio tipo pinza CNS derivados de iminofosforanos, como también lo es la señal a 55.8 ppm, entonces dedujimos que la señal transitoria pudiera ser asignada a un complejo intermediario tipo quelato CN de paladio (Esquema 12).

Sin embargo, después de aislar el compuesto en forma de un sólido rojo, su análisis por RMN de ^1H y ^{13}C reveló una estructura diferente de la esperada.



Esquema 12: Síntesis del compuesto 4.

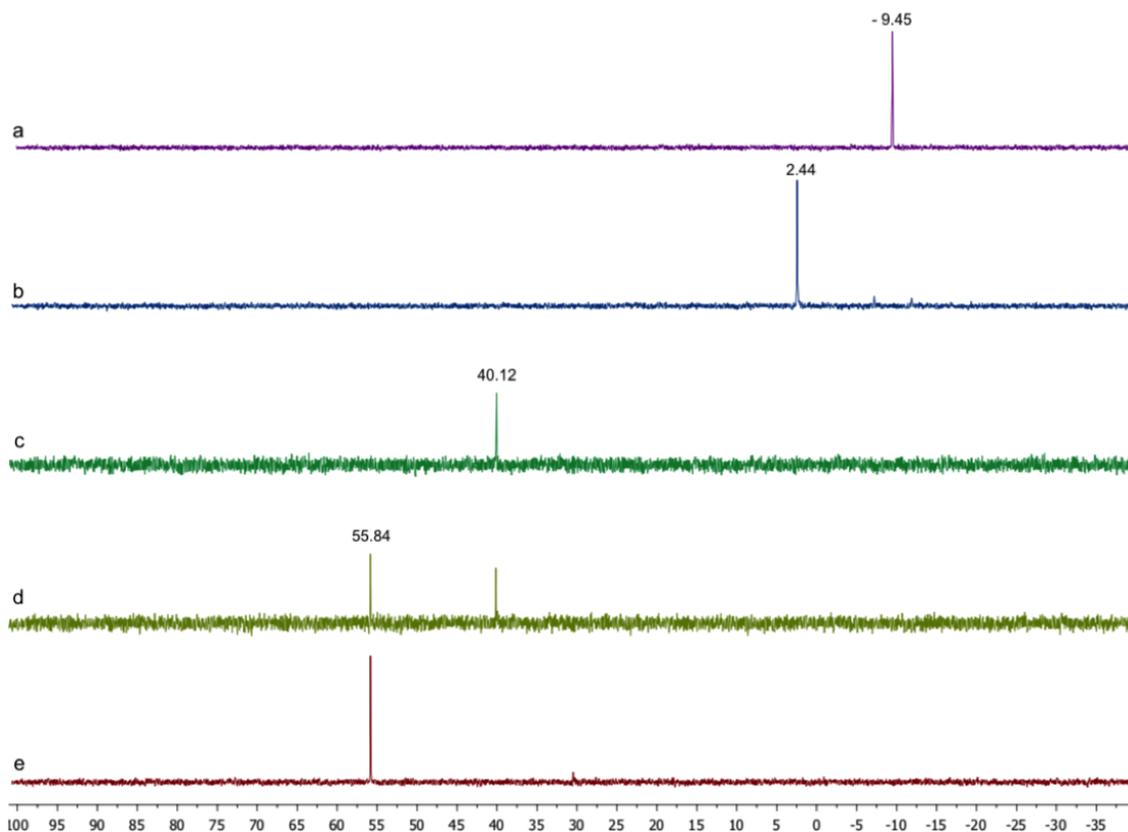


Figura 29: Monitoreo de la transmetalación Li-Pd por RMN ^{31}P 202MHz en CH_2Cl_2 . a) ligante, b) ligante con exceso de BuLi, c) 24h después de adicionar $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$, d) 48h después, e) 5 días después.

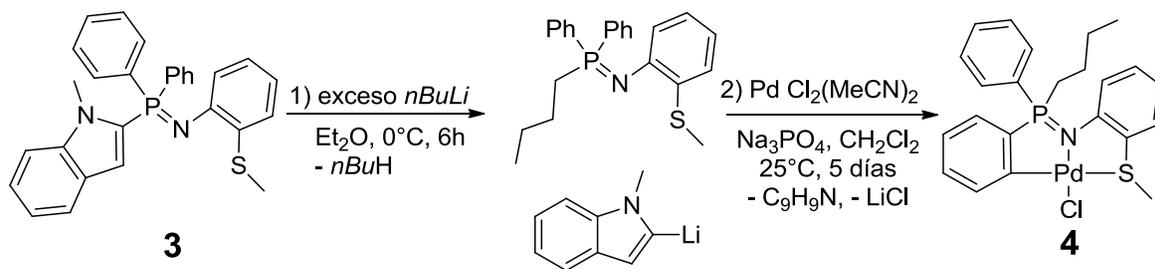
Para empezar, el análisis por IR del nuevo compuesto muestra una frecuencia de vibración P=N desplazada hacia el rojo [$\Delta\nu(\text{P}=\text{N}) = -91.59 \text{ cm}^{-1}$], lo cual indica la coordinación del N del iminofosforano hacia el metal.

El análisis por RMN de ^1H (Figura 31) no indica la presencia del heterociclo N-metilindol en la zona aromática, ni tampoco la del metilo correspondiente (N-Me) cerca de 3.5 ppm. En cambio, se observa una serie de señales nuevas en la zona alifática que no esperábamos, tres metilenos y un metilo particularmente protegido (δ 0.81 ppm). Esta serie de señales integra por un total de 9 hidrógenos que en base al análisis de RMN de 2D (COSY, HSQC, HMBC) pueden ser asignados a una cadena de butilo. En la zona aromática se observan dos sistemas de fenilo disustituido, el que aparece a frecuencia más baja corresponde al ciclo de la anilina con sus 4 hidrógenos H10 a H13. Comparando con la RMN de ^1H del

ligante, es muy notable el desplazamiento hacia frecuencia alta de los núcleos H11 y H13 en el complejo ($\Delta\delta$ ppm: +0.24 y +0.37, respectivamente), lo cual indica la coordinación NS hacia el metal. El segundo fenilo disustituido es nuevo, y la presencia de una señal con frecuencia mayor de 8 ppm sugiere que resulta de la metalación de uno de los fenilos sustituyentes del fósforo (H17 a H20). Finalmente están presentes las señales orto, meta y para de un solo fenilo sustituyente del fósforo. Estos datos sugieren la estructura de complejo pinza presentada en la Figura 30.

Los estudios de RMN de ^{13}C corroboran la estructura propuesta. A parte de la ausencia del sistema de núcleos correspondientes al N-metilindol, cuando comparamos los datos del nuevo compuesto con los del ligante, para los carbonos del ciclo de la anilina en el complejo, el desplazamiento a frecuencias más altas de los núcleos C9, C11 y C13 ($\Delta\delta$ ppm: +5.79, +5.42 y +12.8, respectivamente) y a frecuencia más baja del C14 base del azufre ($\Delta\delta$ ppm: -7.27) corrobora la quelación NS hacia el paladio. Por otro lado, la presencia de una nueva señal de carbono cuaternario a frecuencia muy alta (δ 157.31 ppm) y acoplada al fósforo ($^2J_{\text{PC}} = 19\text{Hz}$), corrobora la metalación de un ciclo fenilo en posición orto al fósforo.

La obtención de esta nueva pinza no-simétrica CNS requiere la sustitución sobre el ligante del N-metilindol por el grupo butilo, seguida por la ortometalación de uno de los fenilos. El fósforo es quiral, lo cual provoca que los dos hidrógenos de CH_2 -21 sean diastereotópicos (Esquema 13). Aunque el compuesto obtenido es interesante, vemos que el uso de un exceso de *n*-BuLi con este ligante no es recomendable si queremos cumplir con nuestro objetivo.



Esquema 13: Reacción de transmetalación del ligante con exceso de *n*BuLi para formar el complejo 4.

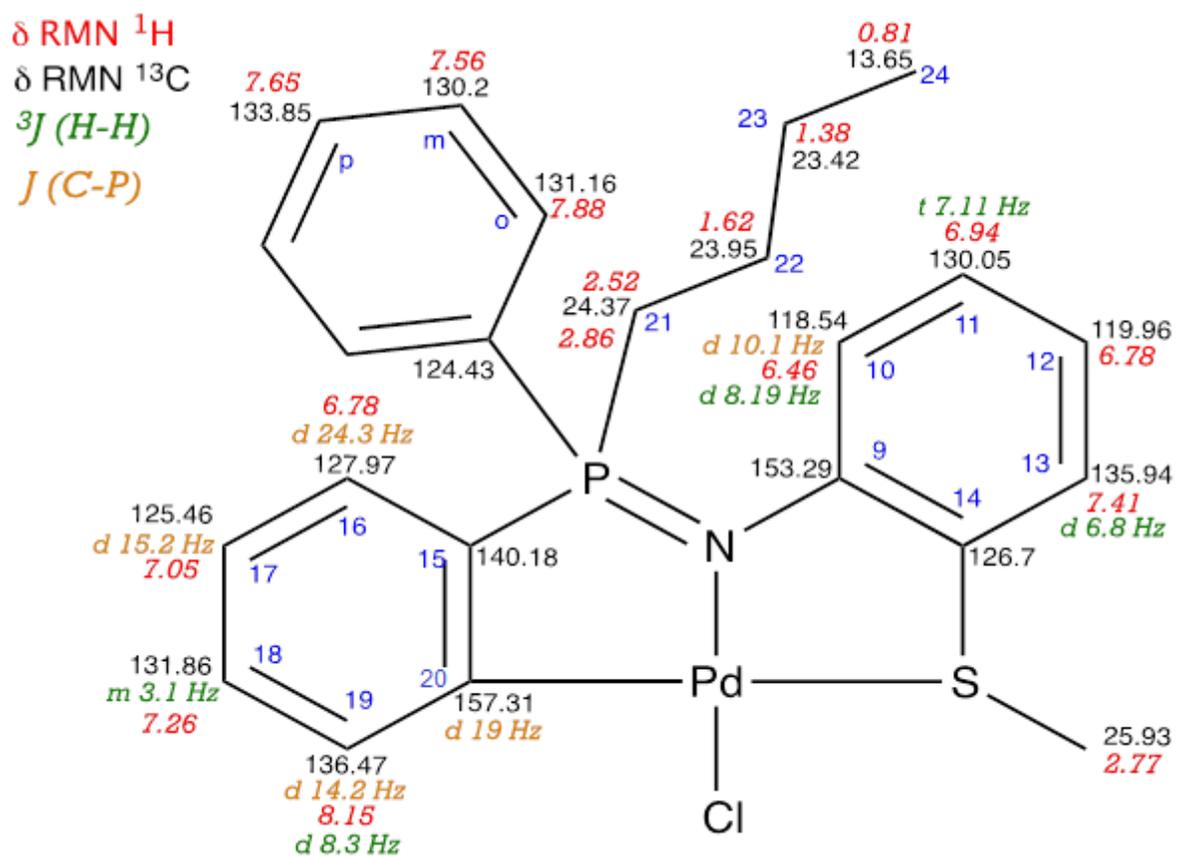


Figura 30. Estructura del complejo **4** con asignación de ^1H , ^{13}C , y constantes de acoplamiento escalar $^1\text{H}^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}^{31}\text{P}$.

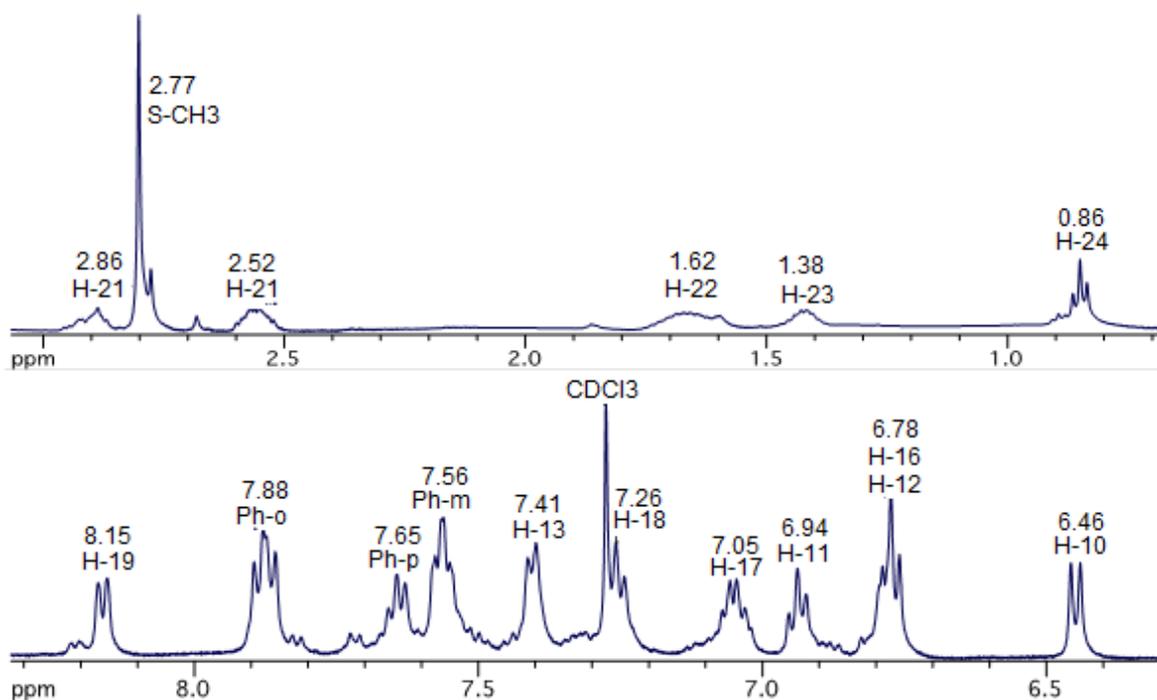


Figura 31: RMN de ^1H , a 500Hz, del compuesto **4**, en CDCl_3 .

4.4.2. Metalación directa del ligante con Pd(II)

Después de observar la sustitución del N-metilindol por el grupo butilo cuando usamos el *n*-BuLi, decidimos estudiar la metalación directa del ligante, que es un método conocido por ser más suave que la transmetalación. Esta reacción libera un equivalente de HX, por lo que se realiza en presencia de una base para neutralizarlo. También es común utilizar activación por calentamiento del medio de reacción pero para evitar la degradación del ligante y/o del correspondiente complejo, o la formación de compuestos no deseados, la temperatura máxima que se puede utilizar depende que cada ligante, del agente metalante y del disolvente que se vaya a usar. Entonces cada ligante requiere establecer condiciones ideales para obtener el complejo deseado.

4.4.2.1. Paladación a temperatura ambiente

En una primera prueba se estudió la paladación del ligante con $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a temperatura ambiente (25°C) en dicloroetano (DCE), en presencia de fosfato trisódico, y se monitoreó el avance de la reacción por RMN ^{31}P (Figura 32). Después de 3 horas de agitación, en el espectro de ^{31}P ya no es visible la señal del ligante a $\delta -9.4$ ppm, y se observan 4 nuevas señales a campo más bajo, entre 20 y 35 ppm. La señal mayoritaria a 21.1 ppm con proporción de 47.3% aparece en una zona típica para complejos de tipo quelato NS derivados de iminofosforanos, con el átomo de fósforo en posición exo. Las dos señales a 33.1 y 30.1 ppm con proporciones respectivas de 12.7% y 38%, están en la zona esperada para un complejo tipo pinza CNS de Pd(II). Al siguiente día de reacción, el medio tomó un color amarillo y se vio un pequeño precipitado de color café. En el espectro de ^{31}P solo aparecieron las dos señales a campo más bajo, a δ 33.1 y 30.1 ppm, en una proporción de 40/60 respectivamente. Todavía se controló la reacción por RMN ^{31}P al cabo de una semana a 25°C , observándose que ni la proporción entre las dos señales ni tampoco el aspecto de la suspensión se habían modificado. En este punto se llevó la reacción a 50°C por dos horas y la RMN de ^{31}P al día siguiente no mostró ningún cambio. El valor de desplazamiento químico observado, y la estabilidad de los compuestos correspondientes aun después de calentar el medio reacción a 50°C , sugieren que estamos en presencia de dos complejos pinza con estructuras ligeramente diferentes. Se intentó separarlos por cromatografía sobre capa fina, pero no se logró encontrar un sistema de disolventes adecuado, lo cual mostró que los dos productos tienen una polaridad muy parecida. También se realizaron varios intentos de cristalización fraccionada en diferentes sistemas de disolventes pero sin éxito. Al enfrentarnos con este problema de separación de los productos, buscamos condiciones de reacción para conseguir una mejor regioselectividad.

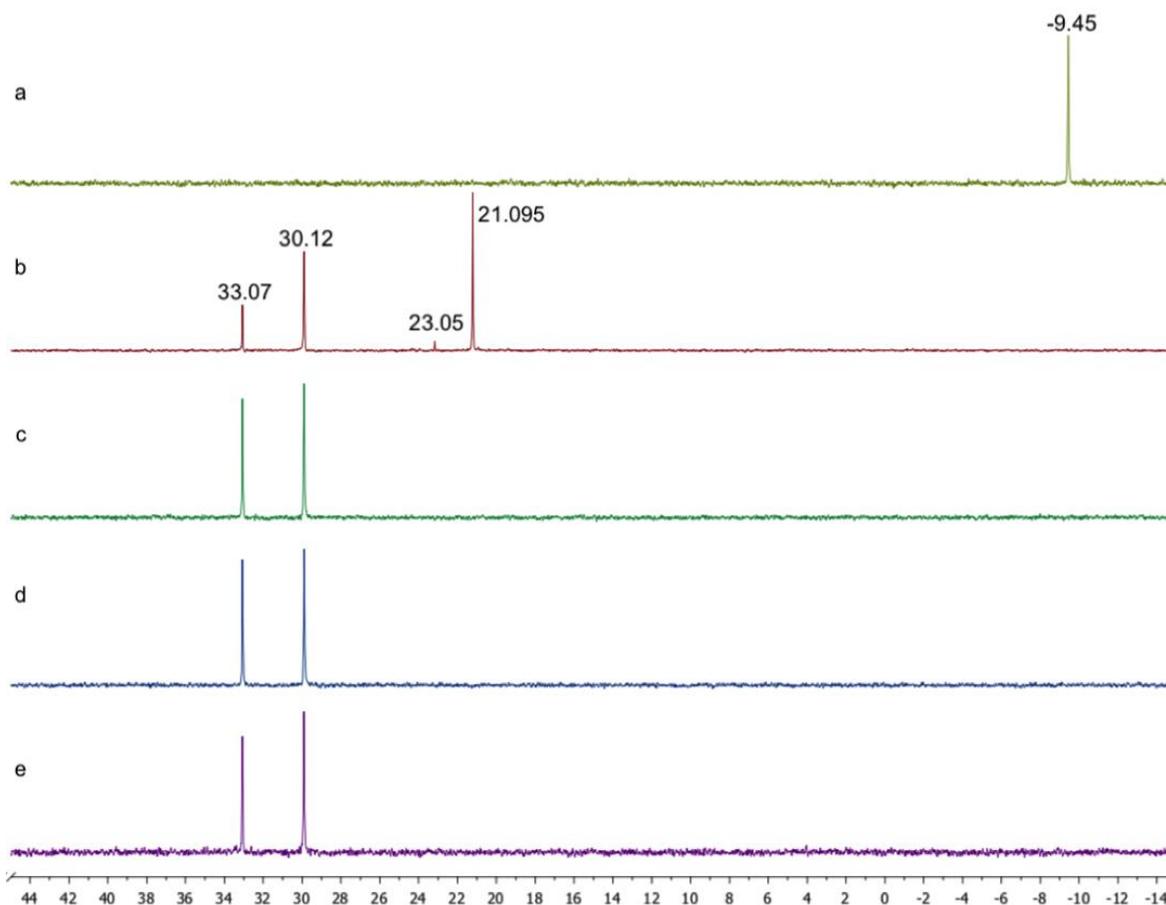


Figura 32: Paladación directa del ligante a 25°C en DCE por RMN ^{31}P 202MHz: a) Ligante, b) 3h a 25°C después de adicionar $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, c) después de 24h a 25°C, d) después de 7 días a 25°C, e) después de 2h a 50°C.

4.4.2.2. Paladación a 65°C

Entonces, en una segunda prueba se puso a reaccionar el ligante iminofosforano con un equivalente de $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ y un exceso de Na_3PO_4 por dos horas a 65°C en dicloroetano. El color de la mezcla de reacción pasó rápidamente de ámbar a amarillo claro. Al analizar el crudo de reacción mediante RMN de ^{31}P (Figura 33), observamos la desaparición de la señal correspondiente al ligante y la aparición a campo más bajo de una señal singulete única (δ 30.1 ppm), indicando la formación de un solo producto, probablemente un complejo pinza.

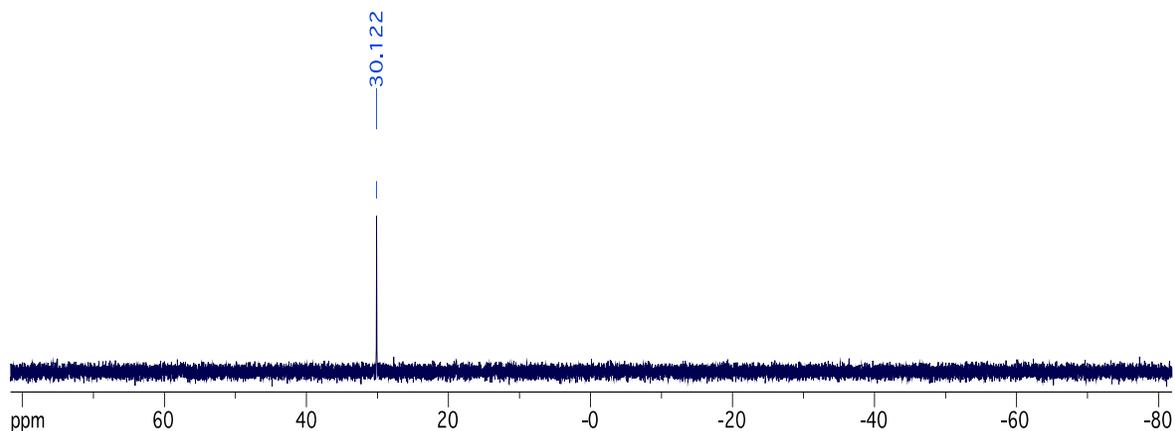


Figura 33. RMN de ^{31}P (202MHz), crudo de reacción de la paladación a 65°C en DCE.

Después de un tratamiento sencillo de la mezcla de reacción para separar las sales por filtración y eliminar los volátiles bajo vacío, se lavó el residuo con pentano y se obtuvo un sólido amarillo con el 75% de rendimiento. El punto de fusión de 178-180°C indicó que se trataba de un nuevo compuesto con grado de pureza adecuado.

El análisis por IR del compuesto indica un desplazamiento batocrómico considerable ($\Delta\nu = -91.59 \text{ cm}^{-1}$) de la frecuencia de vibración $\nu(\text{P}=\text{N})$ comparado con la observada para el ligante, y con ello, al igual que la RMN de ^{31}P , sugiere la coordinación del grupo iminofosforano hacia el metal.

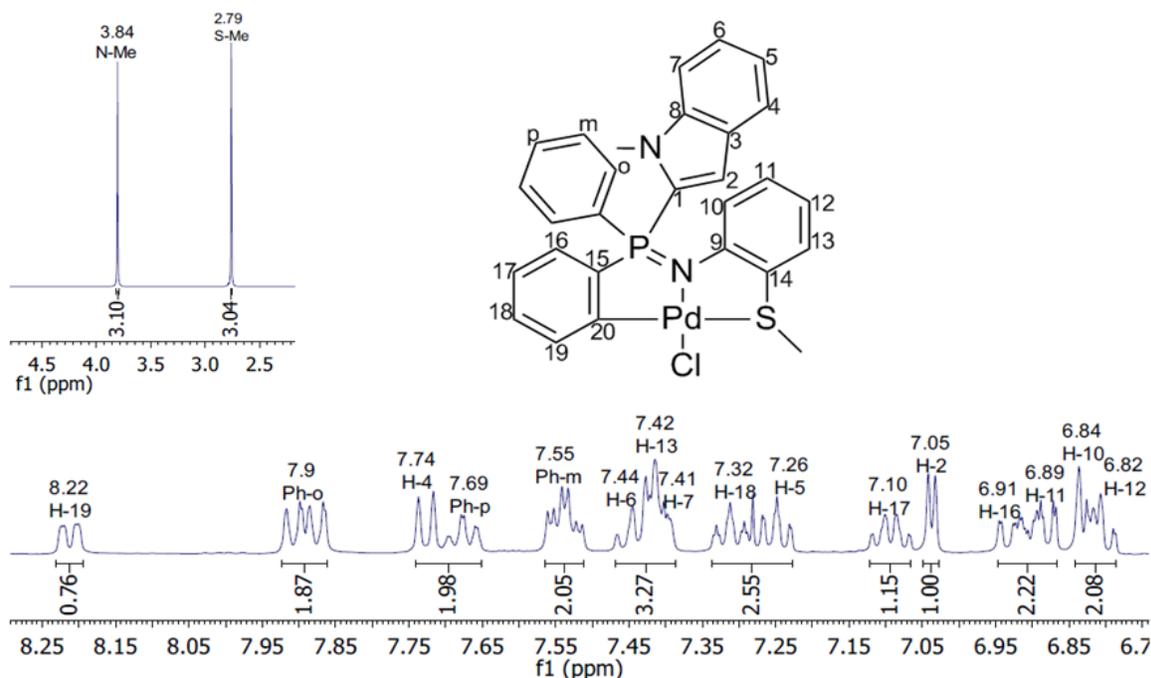
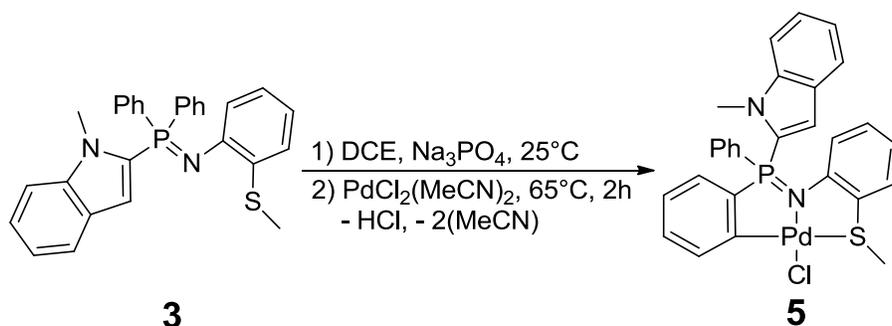


Figura 34: RMN de ^1H a 400 Hz, del compuesto **5** disuelto en CDCl_3 .

A primera vista, el análisis del espectro de RMN de ^1H muestra en la zona aromática el sistema ABCD de los cuatro hidrógenos aromáticos H4 a H7 del N-metilindol, pero una revisión detallada de la zona vinílica revela también la presencia del H2 (Figura 34). La señal del N-Me presenta un ligero desplazamiento hacia frecuencias altas (+0.2 ppm). Estos datos significan que en este complejo no sucedió la metalación del derivado indol como esperamos. Sin embargo los desplazamientos químicos observados para los núcleos del ciclo de la tioanilina y del SMe sí comprueban la coordinación *N,S* hacia el metal. En efecto, tanto los núcleos H10, H11 y H13, como los hidrógenos del SMe dan lugar a resonancias desplazadas a campo más bajo cuando se comparan con las correspondientes del ligante ($\Delta\delta$ ppm= +0.38, +0.19, +0.38 y +0.34, respectivamente). En la zona aromática se observan también las señales para un solo ciclo monosustituido y un nuevo ciclo fenilo disustituido. En adición, el sistema del ciclo disustituido es muy similar al observado en el compuesto anterior **4**, con una resonancia a 8.22 ppm que es típica para el H en orto de una posición ortometalada.

Los espectros de RMN de ^{13}C y bidimensional (HSQC y HMBC) corroboran los datos de RMN de ^1H . En ^{13}C se distinguen las 6 señales que corresponden al ciclo fenilo disustituido nuevamente generado, y es particularmente notable el desplazamiento a campo muy bajo de un C ortometalado (δ 156.76 ppm). El efecto de la coordinación NS se ve reflejado en los desplazamientos químicos de los carbonos que pertenecen al ciclo de la anilina. En consecuencia, al compararlos con los correspondientes del ligante, observamos un desplazamiento a frecuencias más altas para C9 (+5.75 ppm), C11 (+5.66 ppm) y C13 (+12.26 ppm) y hacia frecuencias más bajas para C14 (-7.3 ppm). Estos efectos son prácticamente idénticos a los observados durante la formación del complejo **4** anterior (+5.79, +5.42, +12.8 y -7.27 ppm, respectivamente). Conjuntamente, la señal del SMe a 25.59 ppm se desplazó de 11.5 ppm a campo bajo debido a la coordinación del S.

Todos estos datos nos permiten sugerir que sucedió una ortometalación del ligante sobre un fenilo sustituyendo al fósforo llevando a la estructura de la Figura 35. La ortopaladación genera un nuevo complejo tipo pinza no-simétrica CNS y del mismo modo que en el complejo **4** descrito anteriormente, un átomo de fósforo quiral, pero en este caso al lugar del butilo tenemos el N-metilindol sustituyendo al fósforo (Esquema 14). Otra vez, no se obtuvo el complejo esperado, sin embargo, la presencia del ciclo N-metilindol no carece de interés pensando en vista de posibles aplicaciones del complejo no solo como catalizador sino también como agente citotóxico.



Esquema 14. Reacción de síntesis del compuesto **5**.

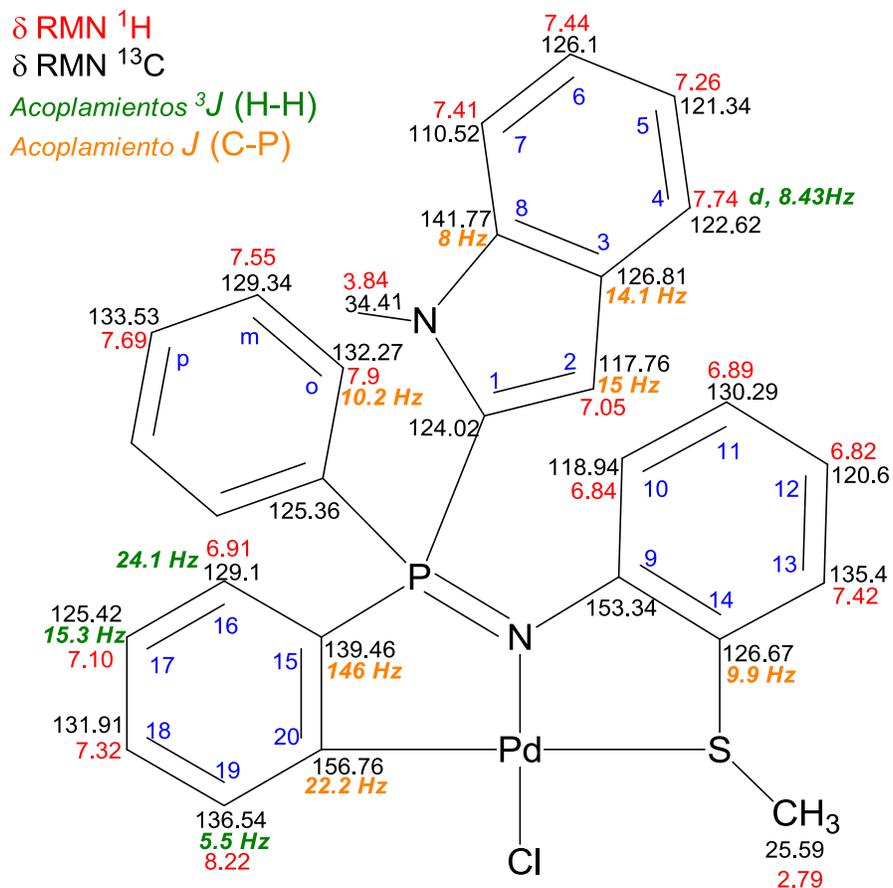


Figura 35: Estructura del complejo **5** con asignación de ^1H , ^{13}C , y constantes de acoplamiento escalar $^1\text{H}^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}^{31}\text{P}$.

4.4.3 Paladación a 0°C

Sabiendo que a temperatura ambiente se obtienen dos complejos distintos, pero que uno de ellos, el complejo pinza **5** CNS de Pd(II) ortopaladado sobre un fenilo, se obtiene selectivamente a 65°C, nos propusimos estudiar la reacción de metalación a baja temperatura para ver si se pudiera obtener selectivamente el otro complejo aún no identificado.

Por esta razón se llevó a cabo la reacción del ligante iminofosforano con $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en presencia de un exceso de fosfato trisódico a 0°C en diclorometano, monitoreando la evolución de la mezcla por RMN ^{31}P durante 7 días (Esquema 14). Desde el primer día el color del medio de reacción siempre fue amarillo con un ligero precipitado color café.

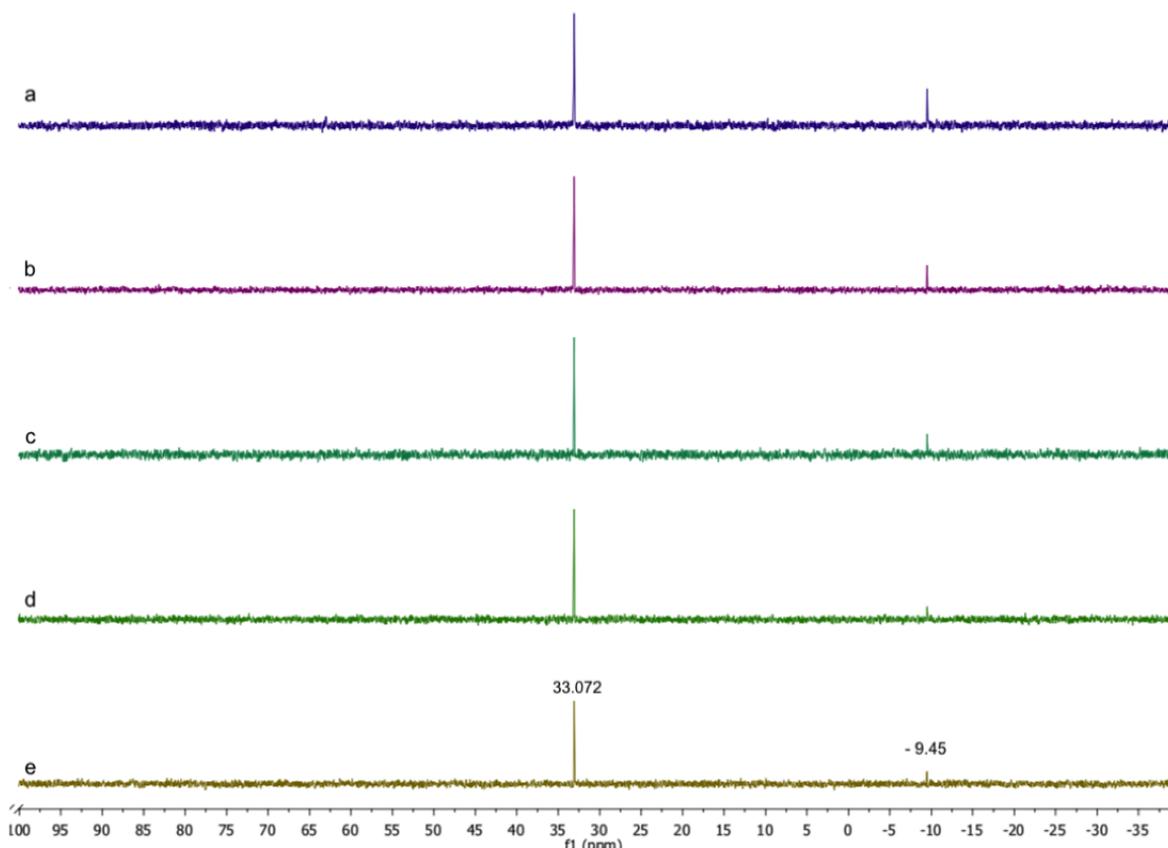


Figura 36: Monitoreo de la paladación del ligante **3** a 0°C. RMN de ^{31}P (202 MHz, DCM); a) 24 h, b) 48h, c) 72h, d) 4 días y e) 7 días.

En la Figura 36 podemos ver que después de 24 horas a 0°C, el espectro de ^{31}P del crudo de reacción muestra la señal singulete del ligante iminofosforano a -9.9 ppm, minoritaria (25%), y una sola señal singulete a campo más bajo, 33.1 ppm, mayoritaria (75%). No se observa ninguna señal intermedia en la zona de 20 ppm, y más importante aún, no se observa la señal a 30.1 ppm. A 0°C la reacción es lenta, la proporción del ligante disminuye gradualmente y finalmente a partir de 7 días ya no se observa cambio considerable en la RMN de ^{31}P (33.1 ppm/ -9.4 ppm= 93.5 %/ 6.5 %). A priori la señal residual a -9.4 ppm (6.5 %) corresponde a un ligero exceso de ligante en la reacción que no se transformará por falta de agente metalante.

El crudo de reacción se filtró sobre Celite® y después de eliminar todos los volátiles bajo vacío se obtuvo un sólido cristalino que se lavó con pentano y hexano hasta obtener un polvo color amarillo con rendimiento del 75%.

Se midió un punto de fusión del sólido de 240 a 242°C, indicando un compuesto diferente del ligante y de los complejos anteriores, y una pureza adecuada. En la Figura 37 se puede ver el desplazamiento químico en RMN ^{31}P [δ 32.7 (CH_2Cl_2)] muestra la probable formación de un nuevo complejo de Pd(II), pero de estructura diferente a la del complejo **5**, y podemos ver que el tratamiento eliminó el exceso de ligante. El espectro de IR indica un desplazamiento considerable a baja frecuencia ($\Delta\nu = -74.94 \text{ cm}^{-1}$) de la vibración $\nu(\text{P}=\text{N})$ (1271.55 cm^{-1}) comparado con la observada para el ligante, y con ello, al igual que la RMN de ^{31}P , sugiere la formación de un complejo de Pd con el grupo iminofosforano coordinado hacia el metal.

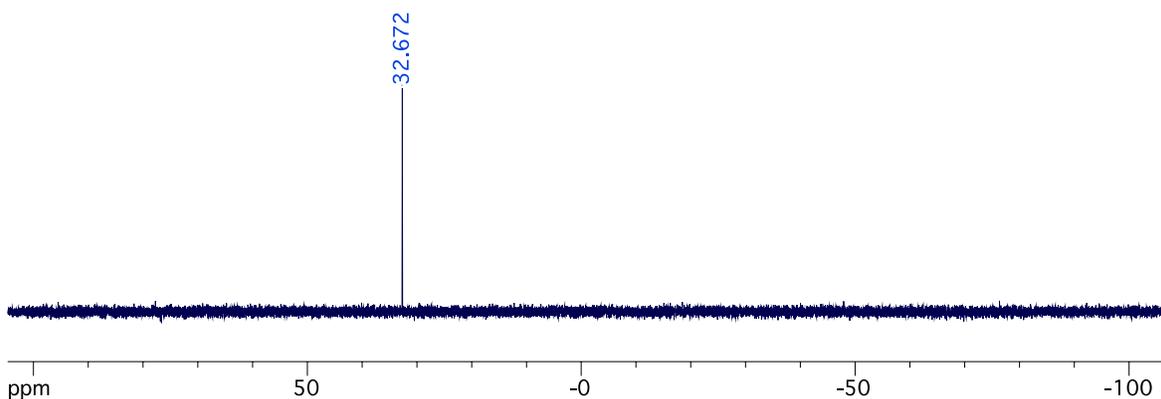


Figura 37. RMN de ^{31}P (202 MHz, CH_2Cl_2) del compuesto **6** purificado.

El análisis de RMN de ^1H (Figura 38) sugiere que el nuevo complejo tiene la estructura tipo pinza de Pd(II) no-simétrica CNS que esperábamos, resultando de la metalación en posición 2 del N-metilindol (Figura 39). Para empezar, a diferencia de lo observado en el análisis de **5**, aquí no se encuentra la señal del hidrógeno vinílico H2 del heterociclo que en el caso del ligante aparece a δ 6.51 ppm. En la zona aromática se observa la presencia del sistema ABCD de los 4 hidrógenos aromáticos del indol y es importante notar que uno de estos

hidrógenos ha sufrido un desplazamiento muy drástico de 1.38 ppm hacia altas frecuencias, algo que no observamos en el caso del complejo anterior **5**. Se trata del H4, y este efecto de desprotección sugiere que en la estructura el núcleo H4 se encuentra cerca del átomo de cloro sustituyendo al Pd. Todavía en la zona aromática (7.5 a 8.0 ppm) se observan tres señales que integran para los 10 hidrógenos de dos ciclos fenilos químicamente equivalentes, y estas no presentan cambios muy notables comparado con las correspondientes en el ligante. En adición, el análisis de las señales del ciclo de la tioanilina en **6**, como lo hemos observado para los complejos anteriores **4** y **5**, muestra una fuerte desprotección del H13 ($\Delta\delta = +0.36$ ppm) que confirma la coordinación tipo quelato NS hacia el Pd. Por otro lado, comparando con los datos del ligante en la parte alifática del espectro encontramos un efecto opuesto y más o menos del mismo orden sobre las señales de los metilos: como en los complejos anteriores la del S-Me sufre una desprotección de +0.35 ppm, pero ahora la del NMe sufre una protección de -0.42 ppm.

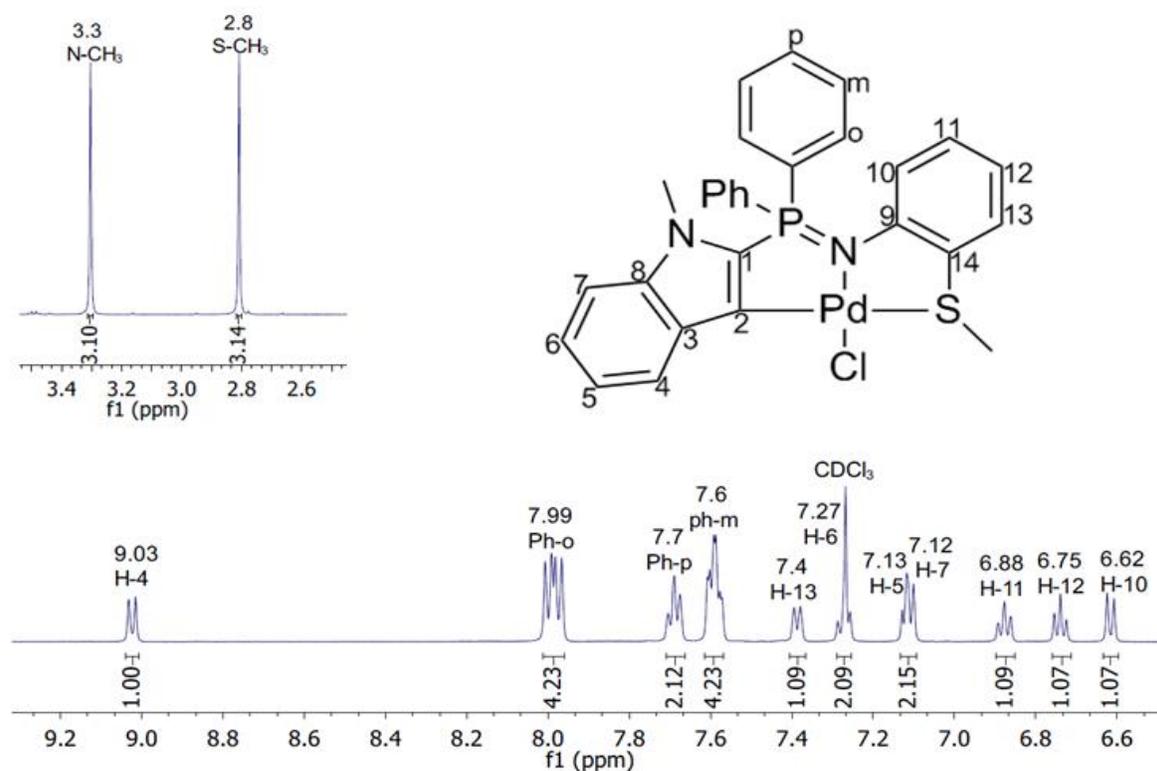
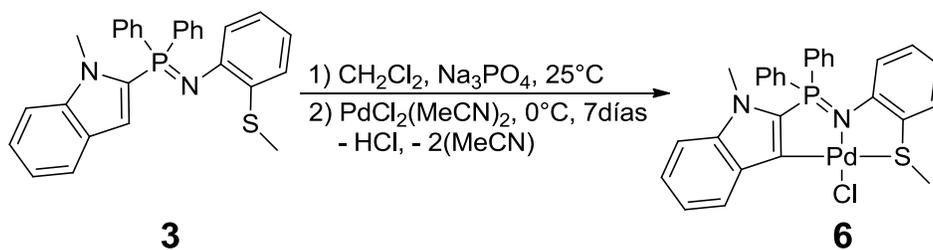


Figura 38: RMN de ¹H (500 Hz, CDCl₃) del compuesto **6**.

Los datos de RMN de ^{13}C también confirman la estructura propuesta. Para empezar, la desaparición de la señal CH_2 del N-metilindol a 115.64 en el ligante, y la presencia de una nueva señal de carbono cuaternario a δ 134.46 ppm asignada al C2 confirma la metalación en esta posición. A priori la metalación afecta el desplazamiento químico de los núcleos del N-metilindol en relación con su orientación hacia el metal, los carbonos C1 a C4 del lado del metal se ven desprotegidos ($+ 0.9 < \Delta\delta \text{ ppm} < + 18.82$), y los carbonos C5 a C8 del lado opuesto al metal se ven ligeramente protegidos o prácticamente no afectados ($-2.19 < \Delta\delta \text{ ppm} < +0.14$). Además el acoplamiento del C2 con el ^{31}P en **6** incrementa 85 % comparado con la correspondiente constante en el ligante **3** [$^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) \text{ Hz} = 26.2$ (**6**), 14.1 (**3**)]. Este cambio no se observa si el CH_2 del N-metilindol no sufre metalación, como por ejemplo en el compuesto **4** [$^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 15.0 \text{ Hz}$]. El cambio de frecuencia más notable que se observa para los núcleos de ciclos fenilos sustituyendo al fósforo, es la protección del carbono cuaternario ($\Delta\delta \text{ ppm} = -6.96$). Como en el análisis de los complejos anteriores, el efecto de la coordinación quelato NS del ciclo tioanilina se refleja en las frecuencias de los carbonos. Comparando con los correspondientes carbonos del ligante, observamos un desplazamiento a frecuencias más altas para C9 (+5.84 ppm), C11 (+4.45 ppm) y C13 (+11.91 ppm) y hacia frecuencias más bajas para C14 (-8.19 ppm). Finalmente la señal del carbono del SMe se encuentra 11.06 ppm a campo más bajo que en el ligante. Estos efectos son prácticamente idénticos a los observados en los complejos anteriores y muy buenos indicadores de la quelación NS del centro metálico por la parte tioanilina del ligante.

Estos análisis nos confirman que sucedió una ortometalación del ligante en posición 3 del indol, llevando a la estructura esperada mostrada en la Figura 35. Resulta muy interesante que la ortopaladación a 0°C del ligante **3** es regioselectiva y genera un complejo tipo pinza no-simétrica CNS de Pd(II) diferente del que se obtiene a 65°C (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis del compuesto 6.

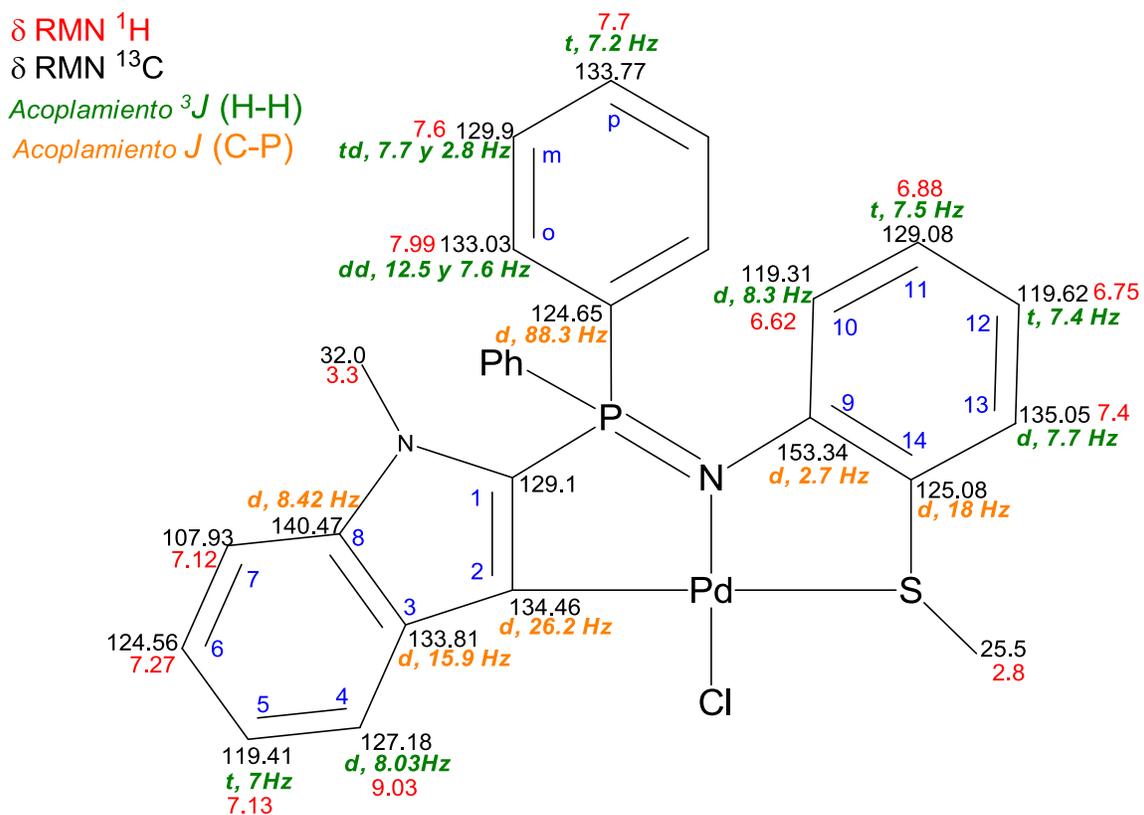


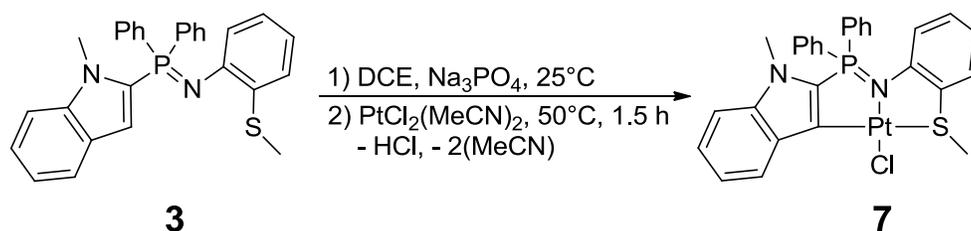
Figura 39: Estructura del complejo 6 con asignación de ^1H , ^{13}C , y constantes de acoplamiento escalar $^1\text{H}^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}^{31}\text{P}$.

4.4.4 Metalación directa con Pt(II)

Debido a la diferencia de cinética de intercambio de ligantes entre complejos de Pd(II) y de Pt(II) es conocido que, comparando con la metalación directa usando Pd(II), la metalación directa con Pt(II) requiere generalmente más tiempo de reacción, pero además no soporta temperaturas tan altas, sino suele aparecer rápidamente en el medio de reacción un precipitado negro que traduce la formación de Pt(0).

4.4.4.1 Platinación a 25°C:

En una primera prueba se puso a reaccionar el ligante con el agente metalante $[\text{PtCl}_2(\text{NCMe})_2]$ a 25°C, siempre en presencia de Na_3PO_4 (Esquema 16). Después de hora y media se observó un cambio del color de la solución de amarillo a morado muy intenso y persistente. En este momento, el análisis por RMN ^{31}P del crudo de reacción mostró la desaparición de la señal correspondiente al ligante y la presencia de una nueva señal única a δ 32.9 ppm, que por su similitud al desplazamiento químico del compuesto **6** podemos asignar al complejo pinza CNS de Pt(II) correspondiente **7** que esperábamos. Es interesante notar aquí la presencia bien distinguible de los dos satélites debido al acoplamiento $^3J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt})$ con valor de 273 Hz. Y a diferencia de lo observado con el Pd(II), con Pt(II) a temperatura ambiente solo se forma un complejo (Figura 40).



Esquema 16. Reacción del compuesto **7**.

El crudo de reacción se filtró sobre Celite® y después de eliminar todos los volátiles bajo presión reducida se obtuvo un sólido color morado oscuro, hasta negro. Una purificación sobre una pequeña columna de sílice llevo a la obtención de un sólido color amarillo con un rendimiento del 40%.

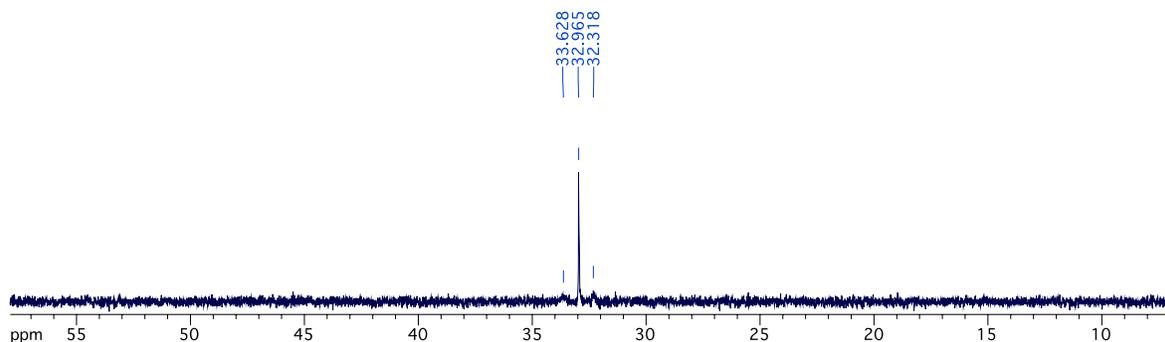


Figura 40: RMN de ³¹P (202 MHz, DCE) de la platinación directa de **3** a 25°C.

El punto de fusión del sólido es de 230 a 232°C, lo cual indica un compuesto diferente del ligante y de una pureza adecuada. El análisis por RMN ³¹P muestra la probable formación de un nuevo complejo de Pt(II), sin embargo la presencia de los satélites de ¹⁹⁵Pt es prueba de ello. El espectro de IR indica un desplazamiento considerable a baja frecuencia ($\Delta\nu = -88.82 \text{ cm}^{-1}$) de la vibración $\nu(\text{P}=\text{N})$ comparando con la observada para el ligante, y con ello, al igual que la RMN de ³¹P, indica la formación de un complejo de Pt con el grupo iminofosforano coordinado hacia el metal.

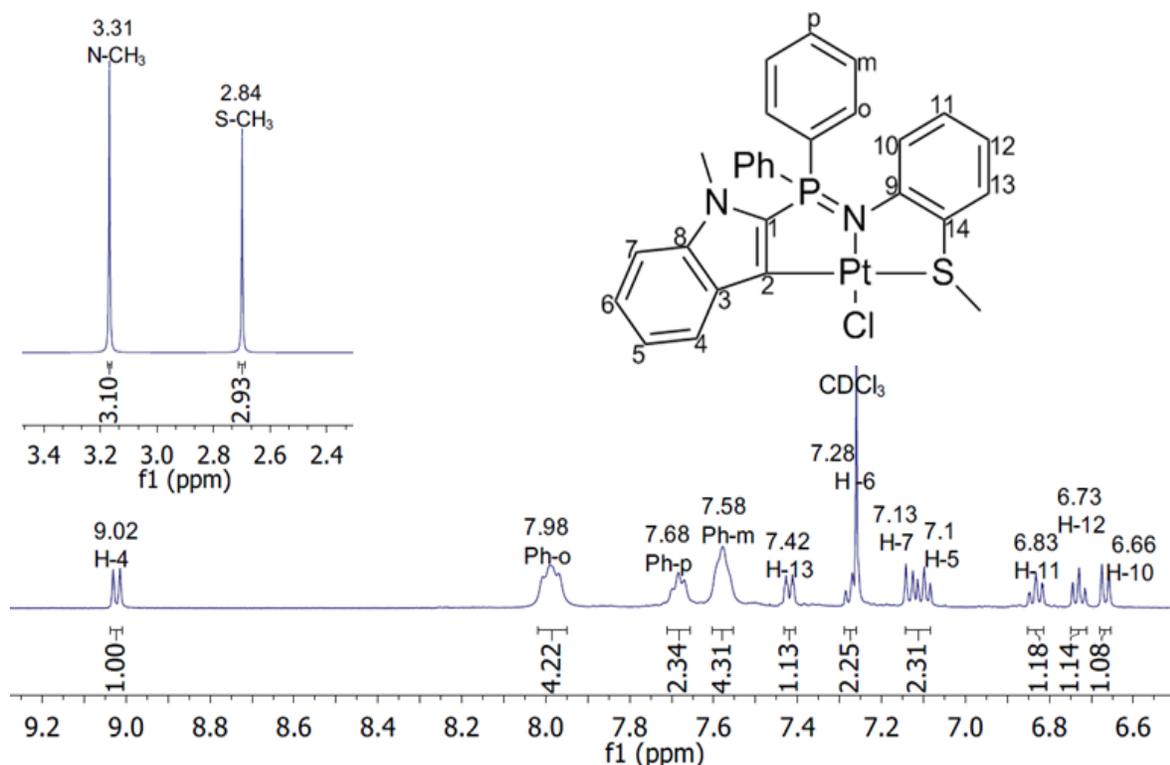


Figura 41. RMN de ^1H del compuesto **7**, a 500 MHz en CDCl_3 .

El análisis de RMN de ^1H (Figura 41) sugiere que el nuevo complejo tiene la estructura tipo pinza de Pt(II) no-simétrica CNS que esperábamos, resultando de la metalación en posición 2 del N-metilindol, similar a la del complejo de Pd(II) **6** (Figura 42). De la misma manera no se encuentra la señal del hidrógeno vinílico H2 del metilindol. En la zona aromática se observa la presencia del sistema ABCD de los 4 hidrógenos aromáticos del indol y el H4 ha sufrido un desplazamiento muy drástico, de 1.37 ppm hacia altas frecuencias. Se observan tres señales que integran para los 10 hidrógenos de dos ciclos fenilos químicamente equivalentes, y estas no presentan cambios muy notables comparado con las correspondientes en el ligante. El análisis de las señales del ciclo de la tioanilina en **7**, como lo hemos observado para los complejos anteriores **4**, **5** y **6**, muestra una fuerte desprotección del H13 ($\Delta\delta +0.38$ ppm) que confirma la coordinación tipo quelato NS hacia el Pt. Por otro lado, comparando con los datos del ligante en la parte alifática del espectro encontramos un efecto opuesto y más o menos del mismo orden sobre las señales de los metilos: como en los complejos anteriores la del S-

Me sufre una desprotección ($\Delta\delta +0.39$ ppm), pero ahora la del NMe sufre una protección ($\Delta\delta -0.41$ ppm).

Los datos de RMN de ^{13}C también confirman la estructura propuesta. La desaparición de la señal CH₂ del N-metilindol a 115.64, y la presencia de una nueva señal de carbono cuaternario a δ 129.92 ppm asignada al C2 confirma la metalación en esta posición. De la misma manera a lo observado para **6**, la metalación afecta el desplazamiento químico de los núcleos del N-metilindol: los carbonos C1 a C4 orientados hacia el metal se ven desprotegidos ($+3.84 < \Delta\delta$ ppm $< +14.28$), y los carbonos C5 a C8 orientados al lado opuesto del metal se ven ligeramente protegidos o prácticamente no afectados ($-2.17 < \Delta\delta$ ppm $< +0.9$). Además, el acoplamiento del C2 con el ^{31}P en **7** incrementa 80 % comparando con la correspondiente constante en el ligante **3** [$^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ Hz= 25.0 (**7**), 14.1 (**3**)]. Como ya hemos visto anteriormente este cambio no se observa si el CH₂ del N-metilindol no sufre metalación, como por ejemplo en el compuesto **4** [$^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ = 15.0 Hz]. El cambio de frecuencia más notable que se observa para los núcleos de ciclos fenilos sustituyendo al fósforo, es la protección del carbono cuaternario ($\Delta\delta$ ppm = -6.89). Como en el análisis de los complejos anteriores, el efecto de la coordinación NS se refleja en las frecuencias de los carbonos que pertenecen al ciclo de la anilina. Comparando con los correspondientes carbonos del ligante, observamos un desplazamiento a frecuencias más altas para C9 (+6.02 ppm), C11 (+5.66 ppm) y C13 (+11.76 ppm) y hacia frecuencias más bajas para C14 (-6.9 ppm). Finalmente, la señal del carbono del SMe se encuentra 13.26 ppm a campo más bajo que en ligante. Estos efectos son prácticamente idénticos a los observados en los complejos anteriores y muy buenos indicadores de la quelación NS del centro metálico por la tioanilina.

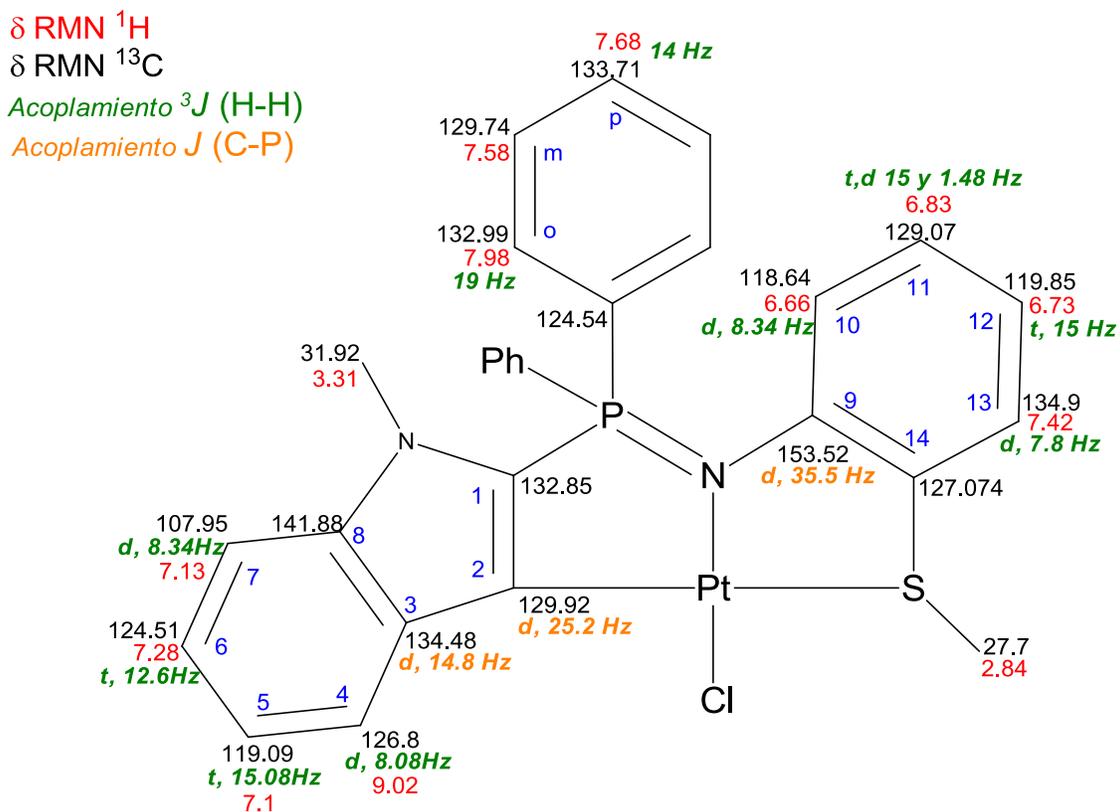


Figura 42: Estructura del complejo **7** con asignación de ^1H , ^{13}C , y constantes de acoplamiento escalar $^1\text{H}^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}^{31}\text{P}$.

A continuación se puede observar las tablas 2 y 3 con los desplazamientos de los núcleos de protón y carbono de los compuestos **3**, **4**, **5**, **6** y **7**.

Tabla 2. Desplazamiento químico de RMN ^1H en CDCl_3 a 500MHz para compuestos **3**, **4**, **6** y **7**. A 400 MHz para compuesto **5**.

	3	4	5	6	7	10	11	12	13	o	m	p	17	18	19	20	
NMe	3.72																
3	2.45	6.69	7.05	7.65	7.33	6.46	6.70	6.75	7.04	7.91	7.49	7.56					
4			2.77					6.78	7.41	7.88	7.56	7.65	8.15	7.26	7.05	6.78	
5	3.84	2.79	7.05	7.74	7.41	6.84	6.89	6.82	7.42	7.90	7.55	7.69	8.22	7.32	7.10	6.91	
6	3.3	2.8		9.02	7.13	6.66	6.83	6.73	7.42	7.98	7.58	7.68					
7	3.31	2.84		9.03	7.12	6.62	6.88	6.75	7.40	7.99	7.60	7.70					

Tabla 3. δ de RMN de ^{13}C , en CDCl_3 a 125 MHz para compuestos **3**, **4**, **6** y **7**. A 100 MHz para el compuesto **5**.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	NMe	129.01	115.64	126.78	120.43	124.42	110.12	140.98	147.50	118.69
4	SMe	14.44								118.54
		25.93							153.29	
5		124.02	117.76	122.62	121.34	126.10	110.52	141.77	153.25	118.94
6		132.85	129.92	126.80	119.09	124.51	107.95	141.88	153.52	118.64
7		129.10	134.46	133.66	119.41	124.56	107.93	140.46	153.34	119.31
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3		118.27	123.14	131.43	128.79	131.99				
4		119.96	126.70	124.43	130.20	133.85	140.18	157.31	136.47	131.86
5		120.60	126.67	125.36	132.27	133.53	139.46	156.76	136.54	131.91
6		119.85	125.8	124.65	132.99	133.71				
7		119.62	125.78	124.47	133.00	133.40				

5. Parte experimental

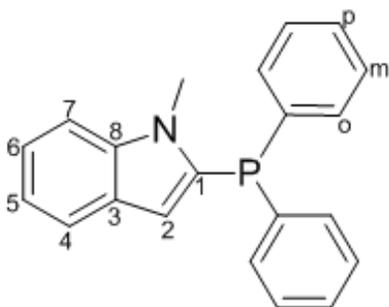
El material de vidrio utilizado fue secado previamente en la estufa y enfriado bajo presión reducida. Para llevar a cabo las reacciones fue necesario emplear disolventes anhidros (Et_2O , Hexano, THF, Tolueno y CH_2Cl_2) almacenados bajo atmosfera de nitrógeno. Estos fueron destilados con sodio/benzofenona para éter de etilo, hexano, THF, Tolueno y solo CH_2Cl_2 fue destilado sobre CaH_2 .

Se utilizaron materias primas comerciales sin previa purificación: N-metilindol (abierto por primera vez), n-Butillitio, clorodifenilfosfina, 2-(metiltio)anilina, nitrato de isopentilo, ácido trifluoroacético, trimetilsilil azida, Na_3PO_4 . Las materias primas $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{NCMe})_2]$ fueron sintetizadas en el laboratorio.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C y ^{31}P) se realizaron en espectrómetros de RMN Varian Mercury Plus 400 MHz, y Bruker AVANCE III HD 500 MHz. Las señales están reportadas en ppm, utilizando como disolvente deuterado CDCl_3 . Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 6700, Thermo Scientific, ventana 4000-500, mediante la técnica ATR (Attenuated Total Reflection).

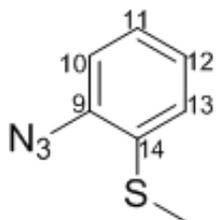
La notación empleada para las señales es: s para una señal singulete, a para una señal ancha, d para una señal doble, t para una señal triple, m para señales múltiples y dd para señales doble de doble. Las constantes de acoplamiento se dan en Hertz (Hz) utilizando la notación $^nJ_{xy}$ donde x y y son los nucleos que acoplan entre ellos y n indica el número de enlaces los separan.

5.1. Síntesis de compuesto [2-C₉H₈N(PPh₂)] 1



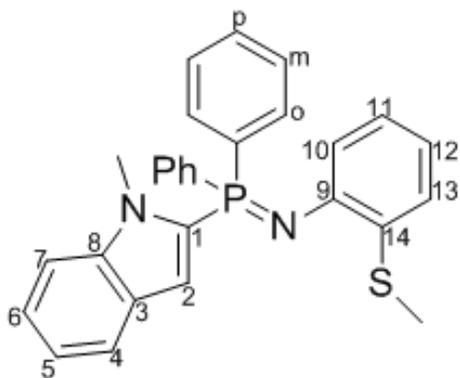
En un matraz Schlenk de 50 ml equipado con una llave de paso y una boca, se adicionó 1.063 g (8.103 mmol) de N-metilindol en 10 mL de Et₂O, la solución se llevó a -50°C y se adicionó gota a gota 3.2mL (8.1 mmol) de nBuLi, la mezcla se dejó en agitación por 3 h a 25 °C, observando una solución ámbar. Después del tiempo dado, la mezcla de reacción se llevó nuevamente a -50°C y se adicionó gota a gota 1.49 mL (8.10 mmol) de Ph₂PCI dejando reaccionar por 2 h, se observó una solución amarilla con aspecto de suspensión. El crudo de reacción se filtró en Celita y diclorometano seguido de una cromatografía en columna usando una mezcla de 90/10 hexano:diclorometano para lograr una adecuada separación. El peso del producto 1.76 g (69%). P.f. 108-110°C. Gases masas. **RMN de ³¹P** (202 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -27.78 ppm. **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 6.20 ppm (s, H₂), δ 7.59 ppm (d, H₄, ³J_{H4-H5} = 8Hz), δ 7.16 ppm (t, H₅, ³J_{H5-H4,H6} = 7.5Hz), δ 7.30 ppm (d,d,d, H₆, ³J_{H6-H5,H7} = 8.2Hz,6.8Hz,1.2Hz), δ 7.40 ppm (d, H₇, ³J_{H7-H6} = 8.4Hz), δ 7.50-7.44 ppm (m, 4H_{Ph-o}), δ 7.45-7.39 ppm (m, 4H_{Ph-m}), δ 7.47-7.41 ppm (m, 2H_{Ph-p}), δ 3.81 ppm (s, 3H_{N-Me}). **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 137.2 ppm (d, C₁, ¹J_{C1-P} = 3.1 Hz), δ 110.63 ppm (d, C₂, ²J_{C2-P} = 2.7 Hz), δ 128.01 ppm (d, C₃, ³J_{C3-P} = 2.6 Hz), δ 120.74 ppm (s, C₄), δ 119.66 ppm (s, C₅), δ 122.24 ppm (s, C₆), δ 109.29 ppm (s, C₇), δ 140.2 ppm (d, C₈, ³J_{C3-P} = 2.8 Hz), δ 135.36 ppm (d, 2C_{Ph-ipsO}, ¹J_{C_{ipso}-P} = 6.1 Hz), δ 133.88 ppm (d, 4C_{Ph-o}, ²J_{CP} = 19.8 Hz), δ 128.76 ppm (d, 4C_{Ph-m}, ³J_{CP} = 7.3 Hz), δ 129.27 ppm (s, 2C_{Ph-p}), δ 31.34 ppm (d, C_{N-Me}).

5.2 Síntesis de compuesto (C₇H₇SN₃) 2



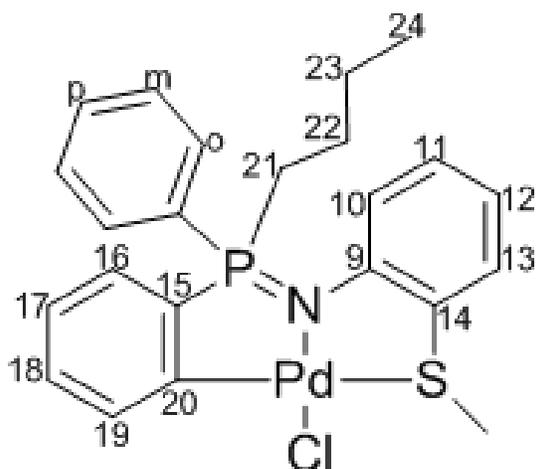
En un matraz Schlenk de 50 mL, a temperatura ambiente se adicionó 1 g (7.182 mmol) de 2-(metiltio)anilina en 4 mL de THF y se dejó en agitación por 15 minutos. Después a 0°C se adicionó 1.5 mL (1.55 eq) de nitrito de isopentilo seguido de una gota de ácido trifluoroacético como catalizador, dejando reaccionar por 20 minutos. Por último se adicionó a 0°C gota a gota 1.15 mL (1.2eq) de trimetilsililazida, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 2 h, se observó una solución color ámbar. El crudo de reacción se filtró sobre sílica usando DCM, la solución se evaporó bajo campana obteniendo un sólido cremoso con 90% de rendimiento. **IR** (ν , cm⁻¹): 2126.5-2089.5 (ν N₃), **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 7.12 ppm (m, H₁₀), δ 7.19 ppm (m, H₁₁), δ 7.13 ppm (m, H₁₂), δ 7.2 ppm (m, H₁₃), δ 2.44 ppm (s, 3H_{S-Me}). **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 137.08 ppm (s, C₉), δ 118.27 ppm (s, C₁₀), δ 126.78 ppm (s, C₁₁), δ 125.85 ppm (s, C₁₂), δ 127 ppm (s, C₁₃), δ 130.08 ppm (s, C₁₄), δ 15.55 ppm (s, C_{S-Me}).

5.3. Síntesis de compuesto [2-C₉H₈N(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃)] 3



En un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una llave de paso y una boca, se adicionaron 100 mg (0.317 mmol) del compuesto **1** en 5 ml de CH₂Cl₂, la solución de la reacción no presentó color. Después se adicionó bajo atmósfera de nitrógeno 52 mg (0.317 mmol) del compuesto **2**, se dejó en agitación por 2 horas, el crudo de reacción se observó de color ámbar. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y finalmente se lavó el producto con hexano, se obtuvo un sólido cremoso (café) que peso 130 mg con un rendimiento del 90%. P.f.194-196°C. IR (v, cm⁻¹): 1346.49 (vPN) **RMN de ³¹P** (202 MHz, CDCl₃, 20°C): δ -9.45 ppm. **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 6.69 ppm (s, H₂,), δ 7.65 ppm (d, H₄, ³J_{H4-H5} = 8 Hz), δ 7.18 ppm (m, H₅), δ 7.33 ppm (m, 2H_{6,7}), δ 6.46 ppm (d, H₁₀, ³J_{H10-H11} = 7.6 Hz), δ 6.7 ppm (dd, H₁₁, ³J_{H11-H10,12} = 7.7, 1.3Hz), δ 6.75 ppm (t, H₁₂, ³J_{H12-H11,13} = 7.5 Hz), δ 7.04 ppm (d, H₁₃, ³J_{H13-H12} = 7.8 Hz), δ 7.91 ppm (dd, 4H_{Ph-o}, ³J_{Pho-Phm} = 12.8, 7.3Hz), δ 7.49 ppm (td, 4H_{Phm}, ³J_{Phm-Pho,p} = 7.5,31 Hz), δ 7.56 ppm (m, 2H_{Php}), δ 3.72 ppm (s, 3H_{N-Me}), δ 2.45 ppm (s, 3H_{S-Me}). **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 129.01 ppm (d, C₁, ¹J_{C1-P} = 101.6 Hz), δ 115.64 ppm (d, C₂, ²J_{C2-P} = 14 Hz), δ 126.78 ppm (d, C₃, ³J_{C3-P} = 12.9 Hz), δ 122.02 ppm (s, C₄), δ 120.43 ppm (s, C₅), δ 124.42 ppm (s, C₆), δ 110.12 ppm (s, C₇), δ 140.98 ppm (s, C₈), δ 147.5 ppm (s, C₉), δ 118.69 ppm (d, C₁₀, ³J_{C10-P} = 7.9 Hz), δ 124.63 ppm (s, C₁₁), δ 118.27 ppm (s, C₁₂), δ 123.14 ppm (s, C₁₃), δ 133.97 ppm (d, C₁₄, ³J_{C14-P} = 24 Hz), δ 131.43 ppm (d, 2C_{Ph-ipso}, ¹J_{Cipso - P} = 113.4 Hz), δ 132.32 ppm (d, 4C_{Pho}, ²J_{Pho-P} = 10.3 Hz), δ 128.79 ppm (d, 4C_{Phm}, ³J_{Phm-P} = 12.6 Hz), δ 131.99 ppm (s, C_{Ph-p}), δ 31.94 ppm (s, C_{N-Me}), δ 14.44 ppm (s, C_{S-Me}).

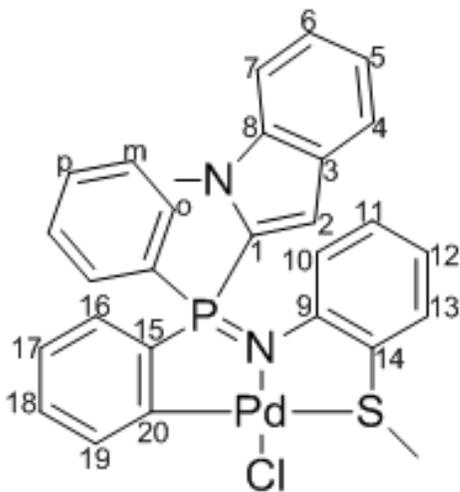
5.4. Síntesis del compuesto [PdCl{ C₆H₄(C₄H₉ PhP=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}] 4



En un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una llave de paso y una boca se adiciono 25 mg (5.529×10^{-2} mmol) de compuesto **3** en 2mL de Et₂O. La mezcla se llevó a 0°C y se adicionó un exceso de nBuLi (15 gotas) y se dejó reaccionar por 6 h, se observó una solución amarilla. Transcurrido el tiempo se eliminó el disolvente bajo presión

reducida y se lavó con hexano obteniendo un sólido cremoso. Como último paso el sólido se solubilizó en CH₂Cl₂ y se adicionó 14 mg (5.529×10^{-2} mmol) de PdCl₂(MeCN)₂ a 25°C y se dejó reaccionar por 5 días. El compuesto se filtró en Celita, se eliminaron los disolventes bajo vacío, se lavó con pentano y se dejó bajo presión reducida por 24 h. Se obtuvo 7.1 mg de producto con 25 % de rendimiento. **IR** (ν , cm⁻¹): 1254.98 (ν PN) **RMN de ³¹P** (202 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 55.84 ppm. **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 6.46 ppm (d, H₁₀, ³J_{H10-H11} = 8.19 Hz), δ 6.94 ppm (t, H₁₁, ³J_{H11-H10,H12} = 7.11 Hz), δ 6.78 ppm (m, H₁₂), δ 7.41 ppm (d, H₁₃, ³J_{H13-H12} = 6.8 Hz), δ 6.78 ppm (m, H₁₆), δ 7.05 ppm (m, H₁₇), δ 7.26 ppm (m, H₁₈, ³J_{H18-H19, H17} = 3.1 Hz), δ 8.15 ppm (d, H₁₉, ³J_{H19-H18} = 8.3 Hz), δ 7.88 ppm (m, 2H_{Ph-o}), δ 7.56 ppm (m, 2H_{Ph-m}), δ 7.65 ppm (m, H_{Ph-p}), δ 2.77 ppm (s, 3H_{S-Me}), δ 2.86 ppm (m, H₂₁), δ 2.52 ppm (m, H₂₁), δ 1.62 ppm (m, H₂₂), δ 1.38 ppm (m, H₂₃), δ 0.81 ppm (m, H₂₄). **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 153.29 ppm (s, C₉), δ 118.54 ppm (d, C₁₀, ²J_{C10-P} = 10.1Hz), δ 130.05 ppm (s, C₁₁), δ 119.96 ppm (s, C₁₂), δ 135.94 ppm (s, C₁₃), δ 126.7 ppm (s, C₁₄), δ 140.18 ppm (s, C₁₅), δ 127.97 ppm (d, C₁₆, ²J_{C16-P} = 24.3Hz), δ 125.46 ppm (d, C₁₇, ³J_{C17-P} = 15.2Hz), δ 131.86 ppm (s, C₁₈), δ 136.47 ppm (d, C₁₉, ³J_{C19-P} = 14.2Hz), δ 157.31 ppm (d, C₂₀, ²J_{C20-P} = 19Hz), δ 124.43 ppm (s, C_{Ph-ipsO}), δ 131.16 ppm (s, 2C_{Ph-o}), δ 130.2 ppm (s, 2C_{Ph-m}), δ 133.85 ppm (s, C_{Ph-p}), δ 25.93 ppm (s, C_{S-Me}), δ 24.37 ppm (s, C₂₁), δ 23.95 ppm (s, C₂₂), δ 23.42 ppm (s, C₂₃), δ 13.65 ppm (s, C₂).

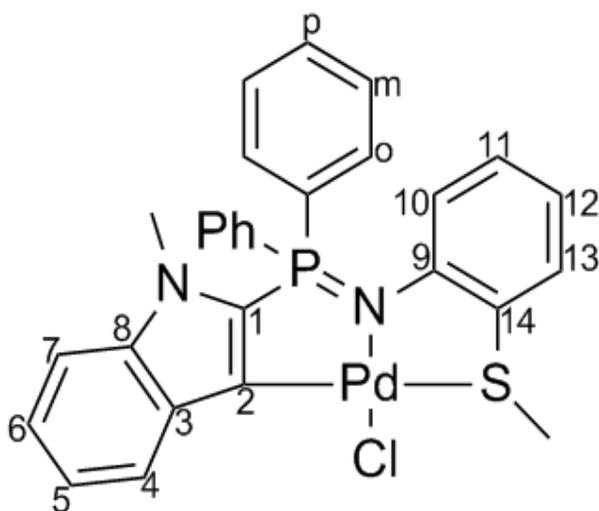
5.5. Síntesis de compuesto [PdCl{2-C₉H₈N(C₆H₄PhP=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}]5



En un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una llave de paso y una boca, se adicionó 10 mg (2.211×10^{-2} mmol) de iminofosforano **3** en 4 mL de dicloroetano seguido de la adición de un exceso de Na_3PO_4 . La mezcla se dejó reaccionar por 15 minutos hasta su homogenización. Al termino del tiempo se adiciono 6 mg (2.211×10^{-2} mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ y se dejó a 65°C por 2 h bajo agitación. El compuesto se filtró en Celita® y

diclorometano, después el disolvente se eliminó bajo presión reducida y se lavó con pentano obteniendo 9 mg de un sólido amarillo con el 75% de rendimiento. P.f. $178\text{-}180^\circ\text{C}$. IR (ν , cm^{-1}): 1254.9 (νPN). RMN de ^{31}P (161.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 30.12 ppm. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20°C), δ 7.05 ppm (d, H_2 , $^3\text{J}_{\text{H}_2\text{-P}} = 2.47\text{Hz}$), δ 7.74 ppm (d, H_4 , $^3\text{J}_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 8.43\text{Hz}$), δ 7.26 ppm (m, H_5), δ 7.44 ppm (m, H_6), δ 7.41 ppm (m, H_7), δ 6.84 ppm (m, H_{10}), δ 6.89 ppm (m, H_{11}), δ 6.82 ppm (m, H_{12}), δ 7.42 ppm (m, H_{13}), δ 6.91 ppm (m, H_{16}), δ 7.10 ppm (m, H_{17} , $^3\text{J}_{\text{H}_{17}\text{-H}_{16},\text{H}_{18}} = 15.3\text{ Hz}$), δ 7.32 ppm (m, H_{18}), δ 8.22 ppm (m, H_{19}), δ 7.9 ppm (d,d, $4\text{H}_{\text{Ph-o}}$, $^3\text{J}_{\text{Ph-o-Phm}} = 8.3\text{Hz}$), δ 7.55 ppm (m, 4H_{Phm}), δ 7.69 ppm (m, 2H_{Php}), δ 3.89 ppm (s, $3\text{H}_{\text{N-Me}}$), δ 2.79 ppm (s, $3\text{H}_{\text{S-Me}}$). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , 20°C), δ 124.02 ppm (d, C_1 , $^3\text{J}_{\text{Ph-o-Phm}} = 8.3\text{Hz}$), δ 117.76 ppm (d, C_2 , $^2\text{J}_{\text{C}_2\text{-P}} = 15\text{ Hz}$), δ 126.81 ppm (d, C_3 , $^3\text{J}_{\text{C}_3\text{-P}} = 14.1\text{ Hz}$), δ 122.62 ppm (s, C_4), δ 121.34 ppm (s, C_5), δ 126.1 ppm (s, C_6), δ 110.52 ppm (s, C_7), δ 141.77 ppm (s, C_8), δ 153.25 ppm (s, C_9), δ 118.94 ppm (d, C_{10} , $^3\text{J}_{\text{C}_{10}\text{-P}} = 9.3\text{ Hz}$), δ 130.29 ppm (s, C_{11}), δ 120.6 ppm (s, C_{12}), δ 135.4 ppm (s, C_{13}), δ 126.67 ppm (d, C_{14} , $^3\text{J}_{\text{C}_{14}\text{-P}} = 9.9\text{ Hz}$), δ 139.46 ppm (d, C_{15} , $^1\text{J}_{\text{C}_{15}\text{-P}} = 146\text{ Hz}$), δ 129.1 ppm (s, C_{16} , añadis j), δ 125.42 ppm (s, C_{17}), δ 131.91 ppm (s, C_{18}), δ 136.54 ppm (s, C_{19}), δ 156.76 ppm (s, C_{20} , $^2\text{J}_{\text{C}_{20}\text{-P}} = 22.2\text{ Hz}$), δ 125.36 ppm (s, $\text{C}_{\text{Ph- ipso}}$), δ 132.27 ppm (d, $\text{C}_{\text{Ph-o}}$, $^2\text{J}_{\text{Ph-o-P}} = 10.2\text{Hz}$), δ 129.34 ppm (d, $\text{C}_{\text{Ph-m}}$), δ 133.53 ppm (s, $\text{C}_{\text{Ph-p}}$), δ 34.41 ppm (s, $\text{C}_{\text{N-Me}}$), δ 25.59 ppm (s, $\text{C}_{\text{S-Me}}$).

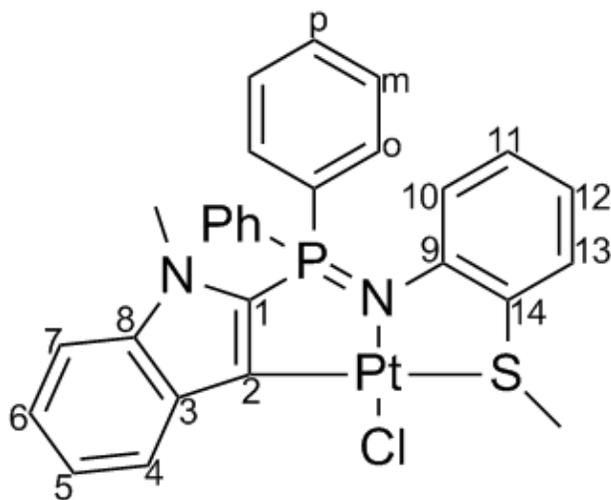
5.6. Síntesis de compuesto [PdCl₂{ 2-C₉H₇N(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}] 6



En un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una llave de paso y una boca, se adicionó 10 mg (2.21×10^{-2} mmol) de iminofosforano **3** en 4 mL de diclorometano seguido de la adición de un exceso de Na₃PO₄. La mezcla se dejó reaccionar por 15 minutos a temperatura ambiente hasta su homogenización. Al termino del tiempo se adicionó 5.8 mg ($2.21 \times$

10^{-2} mmol) de PdCl₂(MeCN)₂, y se dejó reaccionar a 0°C por 7 días. El compuesto se filtró en Celita® y diclorometano, después se eliminó el disolvente bajo presión reducida obteniendo un sólido amarillo el cual se lavó con pentano y Et₂O obteniendo 9.75mg con el 75 % de rendimiento. P.f.240-242°C. **IR** (v, cm⁻¹): 1271.55 (νPN). **RMN de ³¹P** (202 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 33.072 ppm. **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 9.03 ppm (d, H₄, ³J_{H4-H5} = 8.03 Hz), δ 7.13 ppm (t, H₅, ³J_{H4-H6} = 7.13 Hz), δ 7.28 ppm (m, H₆), δ 7.12 ppm (m, H₇), δ 6.62 ppm (d, H₁₀, ³J_{H10-H11} = 8.3 Hz), δ 6.88 ppm (t, H₁₁, ³J_{H11-H10,12} = 7.5 Hz), δ 6.75 ppm (t, H₁₂, ³J_{H12-H11,13} = 7.4 Hz), δ 7.4 ppm (d, H₁₃, ³J_{H13-H12} = 7.7 Hz), δ 7.99 ppm (dd, 4H_{Ph-o}, ³J_{Pho-Phm} = 12.5, 7.6 Hz), δ 7.6 ppm (m, 4H_{Phm}), δ 7.70 ppm (t, 2H_{Php}, ³J_{Php-Phm} = 7.2 Hz), δ 3.31 ppm (s, 3H_{N-Me}), δ 2.84 ppm (s, 3H_{S-Me}). **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 129.1 ppm (s, C₁), δ 134.46 ppm (d, C₂, ²J_{C2-P}=26.2 Hz), δ 133.66 ppm (s, C₃, ³J_{C3-P} = 15.93Hz), δ 127.2 ppm (s, C₄), δ 119.41 ppm (s, C₅), δ 124.56 ppm (s, C₆), δ 107.93 ppm (s, C₇), δ 140.46 ppm (s, C₈, ³J_{C8-P} = 8.42Hz), δ 153.34 ppm (s, C₉, ²J_{C9-P} = 2.7Hz), δ 119.31 ppm (s, C₁₀), δ 129.08 ppm (s, C₁₁), δ 119.62 ppm (s, C₁₂), δ 135.05 ppm (s, C₁₃), δ 125.78 ppm (d, C₁₄, ³J_{C14-P} = 18Hz), δ 124.47 ppm (s, 2C_{Ph-ippo}, ³J_{Cippo-P} = 88.3Hz), δ 133ppm (d, 4C_{Pho}), δ 130.14 ppm (d, 4C_{Phm}), δ 133.40 ppm (s, 2C_{Ph-p}), δ 31.92 ppm (s, C_{N-Me}), δ 27.7 ppm (s, C_{S-Me}).

5.7. Síntesis de compuesto [PtCl{ 2-C₉H₇N(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}] 7



En un matraz Schlenk de 50 mL equipado con una llave de paso y una boca, se adicionaron 10 mg (2.21×10^{-2} mmol) de iminofosforano **3** en 4 mL de dicloroetano seguido de la adición de un exceso de Na₃PO₄. La mezcla se dejó en agitación por 15 minutos para homogeneizarla antes de adicionar 7.7 mg (2.21×10^{-2} mmol) de PtCl₂(MeCN)₂, y se llevó a 50°C

por 1 hora y media. Después de enfriar la reacción a temperatura ambiente se filtró la suspensión en Celita lavando con diclorometano, se eliminaron los volátiles bajo presión reducida obteniendo un sólido negro, el cual se lavó con pentano y éter obteniendo un sólido morado oscuro a negro con masa de 13.54 mg que corresponde a un 90.26% de rendimiento. P.f.230-232°C. **IR** (v, cm⁻¹): 1257.67 (vPN). **RMN de ³¹P** (202 MHz, CDCl₃, 20°C): δ 32.97 ppm. **RMN ¹H** (500 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 9.02 ppm (d, H₄, ³J_{H4-H5} = 8.08 Hz), δ 7.1 ppm (t, H₅, ³J_{H4-H6} = 15.08 Hz), δ 7.28 ppm (t, H₆, ³J_{H6-H5, H7} = 12.6 Hz), δ 7.13 ppm (d, H₇, ³J_{H7-H6} = 8.34 Hz), δ 6.66 ppm (d, H₁₀, ³J_{H10-H11} = 8.3 Hz), δ 6.83 ppm (td, H₁₁, ³J_{H11-H10,12} = 15, 1.48Hz), δ 6.73 ppm (t, H₁₂, ³J_{H12-H11,13} = 15 Hz), δ 7.42 ppm (d, H₁₃, ³J_{H13-H12} = 7.8 Hz), δ 7.98 ppm (dd, 4H_{Ph-o}, ³J_{Ph-o-Ph-m} = 19.13 Hz), δ 7.58 ppm (m, 4H_{Ph-m}), δ 7.68 ppm (m, 2H_{Ph-p}, ³J_{Ph-p-Ph-m} = 14 Hz), δ 3.31 ppm (s, 3H_{N-Me}), δ 2.84 ppm (s, 3H_{S-Me}). **RMN ¹³C** (125 MHz, CDCl₃, 20°C), δ 132.85 ppm (d, C₁), δ 129.92 ppm (d, C₂, ²J_{C2-P} = 25Hz), δ 134.48 ppm (d, C₃, ³J_{C3-P} = 14.8Hz), δ 126.8 ppm (s, C₄), δ 119.09 ppm (s, C₅), δ 124.51 ppm (s, C₆), δ 107.95 ppm (s, C₇), δ 141.88 ppm (s, C₈), δ 153.52 ppm (s, C₉, ²J_{C9-P} = 35.5Hz), δ 118.65 ppm (s, C₁₀), δ 129.07 ppm (s, C₁₁), δ 119.85 ppm (s, C₁₂), δ 134.9 ppm (s, C₁₃), δ 127.07 ppm (s, C₁₄), δ 124.54 ppm (s, 2C_{Ph-ipsO}), δ 132.99 ppm (s, 4C_{Pho}), δ 129.74 ppm (s, 4C_{Phm}), δ 133.71 ppm (s, 2C_{Ph-p}), δ 31.92 ppm (s, C_{N-Me}), δ 27.7 ppm (s, C_{S-Me}).

6. Conclusión

En este trabajo se sintetizó un nuevo ligante iminofosforano derivado del 2-(N-metil)indol con muy buenos rendimientos usando la reacción de Staudinger. Se simplificaron las metodologías de síntesis de los precursores 2-(difenilfosfina)-1-metilindol y 1-azida-2-(metiltio)benceno, sin afectar a sus rendimientos.

Variando las condiciones de metalación del nuevo ligante con Pd(II) y Pt(II) se obtuvieron 4 complejos de estructuras diferentes. Primero la transmetalación entre Pd(Cl₂)(MeCN)₂ y el derivado litiado obtenido por acción de un exceso de *nBuLi* sobre el ligante llevó a la sustitución del N-metilindol por el butilo, y la sucesiva ortometalación de un fenilo. Este complejo presenta una estructura de pinza NCS de Pd(II) no-simétrica con un átomo de fósforo quiral. La metalación directa del ligante con Pd(Cl₂)(MeCN)₂ en presencia de base produce otros dos complejos pinza no-simétricos CNS de Pd(II) con estructuras diferentes dependiendo de la temperatura de reacción. A 0°C la reacción de ciclometalación es regioselectiva en posición 3 de residuo N-metilindol, pero a 65°C es regioselectiva en posición orto de uno de los fenilos sustituyendo a P, creando nuevo un P quiral. A temperatura ambiente se obtiene una mezcla de los dos productos de ciclometalación, sin que se puedan separar debido a la similitud de las dos estructuras. Al contrario, la metalación del ligante con PtCl₂(MeCN)₂ no muestra dependencia de la temperatura de reacción, y siempre se obtiene el producto de ciclometalación en posición 3 del derivado indólico. Todos los complejos sintetizados son de particular interés para posibles aplicaciones como catalizadores en proceso de acoplamiento C-C tipo Suzuki o Heck y como agentes anticancerígenos.

7. Bibliografía

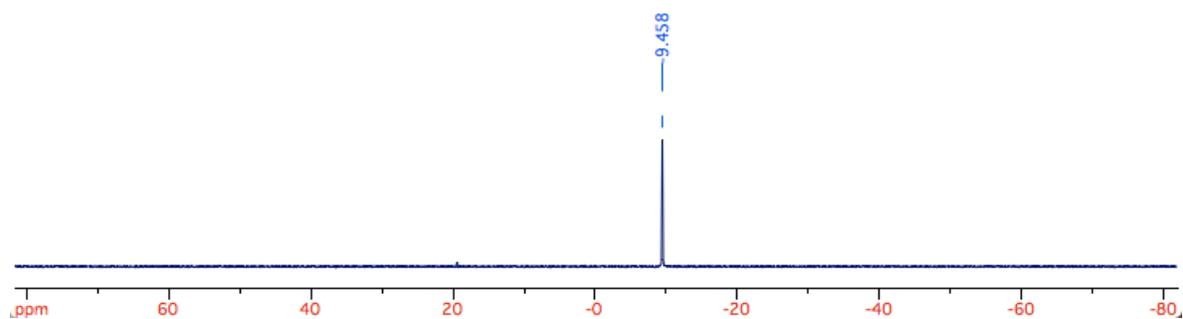
- ¹ A. Domínguez, seminario de titulación, *Medio ambiente y política exterior de México; antecedentes, situación actual y perspectivas.*, **2009**, Universidad Iberoamericana, Ciudad de México.
- ² Atkins P., Overton T., Rourke J., Weller M., Armstrong F., Hagerman M., **2010.**, *Inorganic Chemistry 5^{ta} Ed.*, W. H. Freeman and Company New York., Oxford University Press, Gran Bretaña, pág. 690-721.
- ³ G.A. Carriedo, *Organophosphorus Chemistry*, **2009**, 38, 332-386.
- ⁴ P. M. Fresneda, P. Molina, *Synlett*, **2004**, 1, 1-17.
- ⁵ J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, V. Cadierno, *J. of Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 792-808.
- ⁶ N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J*, **2004**, 10, 3622-3631.
- ⁷ M. Demange, L. Boubekur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. L. Goff and P. L. Floch, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1745-1754.
- ⁸ a) M. J. E. Hewlins, *J. Chem Soc. B*, **1971**, 942. b) P. Molina, A. Arques, P. M. Fresneda, M. V. Vinader, M. de la C. Foces-Foces, F. Hernandez Cano, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 307. c) M. G. Davidson, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, C. W. Lehmann, G. M. McIntyre, R. D. Price. *J. Of Organomet. Chem.*, **1998**, 550, 449-452.
- ⁹ M. J. E. Hewlins, *J. Chem. Soc.*, **1971**, 942-945.
- ¹⁰ a) P. Molina, M. Alajarin, C. Lopez Leonardo, R. M. Claramunt, M. de la C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Catalán, J. L. G. De Paz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 355-363. b) P. V. Sudhakar, K. Lammertsma., *J Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1899-1906.
- ¹¹ a) T. P. A. Cao, A. Buchard, X. F. Le Goff, A. Auffrant, C. K. Williams. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2157-2169. b) L. Boubekur, *Les iminophosphoranes: synthèse, propriétés en coordination et applications en catalyse*, Ecole Polytechnique. **2006**, Frances.
- ¹² H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Act* 2, **1919**, 635.
- ¹³ L. Horner, H. Oediger, L. F. Kasakhin, *Liebigs Ann. Chem*, **1959**, 627, 142.
- ¹⁴ S. Conejero, *An. Quím*, **2009**, 105(1), 25-32.
- ¹⁵ S. López Sola, Doctorado, *complejos metal-carbeno de Fischer nitrogenados Mecanismos fotoquímicos y propiedades fotofísicas*, **2008**, Universidad de la Rioja.
- ¹⁶ A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline. *American Chemical Society*, **1991**, 113, 361-363.

-
- ¹⁷ M. Hernandez Juárez, Doctorado, *Síntesis, caracterización y reactividad de complejos de iridio y rutenio con ligantes tridentados de tipo escopionato y pincer*, **2012**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- ¹⁸ M. Espina Núñez, Doctorado, *Carbenos N-Heterocíclico fusionados en sistemas de biarilo: Síntesis, estructura, coordinación y aplicaciones en catálisis en antioselectiva*, **2015**, Universidad de Sevilla.
- ¹⁹ A. Fürstner, M alcarazo, K. Radkoski, and C. W. Lehmann. *Angew Chem.* **2008**, 47, 8302-8306.
- ²⁰ R. A. Michellin, and G. Facchin., *Organometallics*, **1986**, 5, 2265-2274.
- ²¹ S. Y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2008**, 47, 1141-1144.
- ²² M. Asay, B. Donnadieu, A. Baceiredo, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (10), 3949-3951
- ²³ L. Gonzáles-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. of Organomet. Chem*,**2019**, 893, 39-51.
- ²⁴ J. Choi, A. H. Roy MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1761-1779.
- ²⁵ J. F. Gong, Y. H. Zhang, M. P. Song, C. Xu, *Organometallics*, **2007**, 26, 6487-6492.
- ²⁶ Y. B. Wang, Y. X. Liu, Z. H. Zhu, X. M. Zhao, B. Song, X. Zhu, X. Q. Hao, *J. Chem. Sci.* **2018**, 23, 104-110.
- ²⁷ Y. Zhang, G. Song, G. Ma, J. Zhao, C. L. Pan, X. Li, *Organometallics*, **2009**, 28, 3233-3238.
- ²⁸ S. J. Connelly, A. G. Chanez, W. Kaminsky, D.M. Heinekey, *Angew. Chem.* **2015**, 54, 5915-5918.
- ²⁹ G. E. Tyson, K. Tokmic, C. S. Oian, D. Rabinovich, H. U. Valle, T. K. Hollis, J. T. Kelly, K. A. Cuellar, L. E. McNamara, N. L. Hammer, C. E. Webster, A. G. Oliver, M. Zhang, *Dalton Trans*, **2015**, 44, 14475-14482.
- ³⁰ J. L. Niu, X. Q. Hao, J. F. Gong, M. P. Song, *Dalton Trans*, **2011**, 40, 5135-5150.
- ³¹ S. Yadav, A. Singh, N. Rashid, M. Ghotia, T. Kanchan Roy, P. P. Ingole, S. Ray, S. M. Mibin, C. Dash. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 3, 9469-9475.
- ³² A. Fiebor, R. Tia, B. C. E. Makhubela, H. H. Kinfé, *J. Org. Chem.*, **2018**, 14, 1859-1870.
- ³³ J. Aydin, N. Selander, K. J. Szabó, *Tetrahedron. Lett*, **2006**, 47, 8999-19001.
- ³⁴ H. V. Huynh, D. Yuan, Y. Han., *Dalton Trans.*, **2009**, 7262-7268.
- ³⁵ C. Chen, H. Qiu, W. Chen., *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2012**, 696, 4166-4172.
- ³⁶ R. A. Haque, P. O. Asekunowo, S. Budagumpi, L. Shao., *Eur. J. Inorg.*, **2015**, 3169-3181.

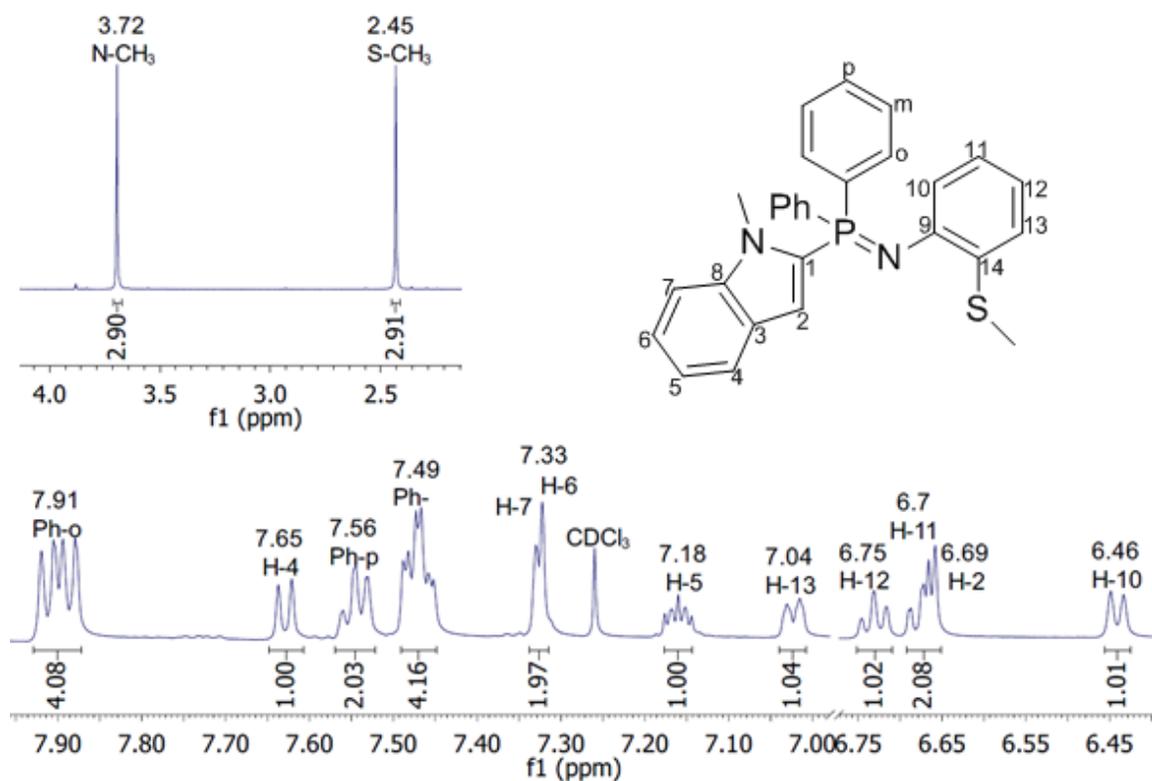
-
- ³⁷ D. Yuan, H. V. Huynh, *Molecules*, **2012**, 17, 2491-2517.
- ³⁸ V. A. Kozlov, D. V. Aleksanyan, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, A. A. Vasail'ev, P. V. Petrovskii, I. L. Odinetz. *Organometallics*, **2010**, 29, 2054-2062.
- ³⁹ M. J. Yang, Y. J. Liu, J. F. Gong, M. P. Song. *Organometallics*, **2011**, 30, 3793-3803.
- ⁴⁰ B. Agrahari, S. Layek, Anuradha, R. Ganguly, D. D. Pathak. *Inorganica Chimica Acta*, **2018**, 471, 345-354.
- ⁴¹ W. B. Cross, E. G. Hope, G. Forrest, Kildip Singh, G. A. Solan., *Polyhedron*, **2013**, 59, 124-132.
- ⁴² A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, T. Pereira, M. López Torres, Alberto Fernández, Jesús J. Fernandez, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613-620.
- ⁴³ W. C. Wang, K. F. Peng, M. T. Chen, C. T. Chen, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3022- 3029.
- ⁴⁴ M. P. Singh, F. Saleem, G. K Rao, S. Kumar, H. Joshi, A. K. Singh., *Dalton trans.*, **2016**, 45, 6718-6725.
- ⁴⁵ R. Bielsa, A. Larrea. R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabetia. *Eur. J. Inorg. Chem*, **2005**, 1724-1736.
- ⁴⁶ R. Bielsa. R. Navarro, T. Soler. E. P. Urriolabeitia., *Dalton Trans.*, **2008**, 1203-1214.
- ⁴⁷ T. Cheisson, A. Auffrant., *Dalton Trans.*, **2015**, 45, 2069- 2078.
- ⁴⁸ S. Ramírez-Rave, F. Estudiante-Negrete, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, J. M. Grévy. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 749, 287-295.
- ⁴⁹ C. G. Martínez de León, A. Rodríguez-Alvarez, A. Flores-Parra., J.-M. Grévy. *Inorganica Chim. Acta.*, **2019**, 495, 118945.
- ⁵⁰ M. N. Chevykalova, L. F. Manzhukova, N. V. Artemova, Y. N. Luzikov, I. E. Nifant'ev, E. E. Nifant'ev. *Russ. Chem. Bull.*, **2003**, 52, 78-84.
- ⁵¹ A. M. Deobal. L. R. Simon de Camargo. G. Tabarelli, M. Horner, O. E. D. Rodrigues, D. Alves, A. L. Braga. *Tetrahedron. Lett*, **2010**, 51, 3364-3367.
- ⁵² E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.* 1957, 29, 6, 916-918
- ⁵³ S. Tollari, S. Cenini, A. Penoni, G. Granata, G. Palmisano, F. Demartin., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 34-41.

8. Anexos

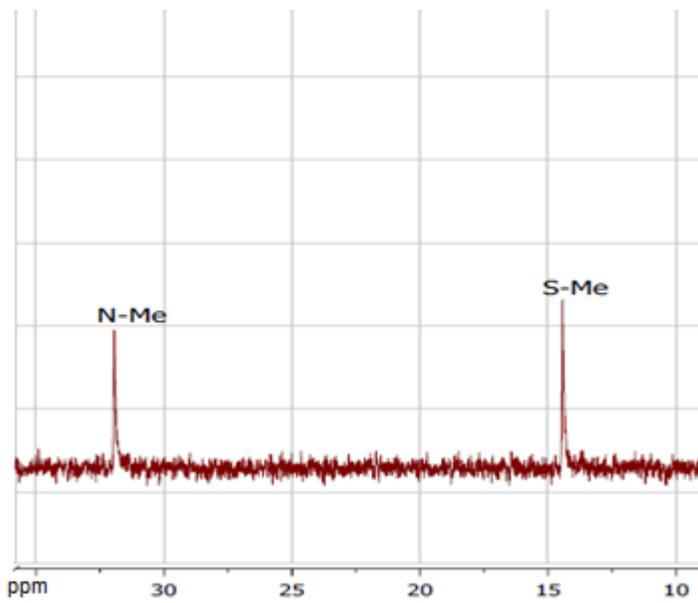
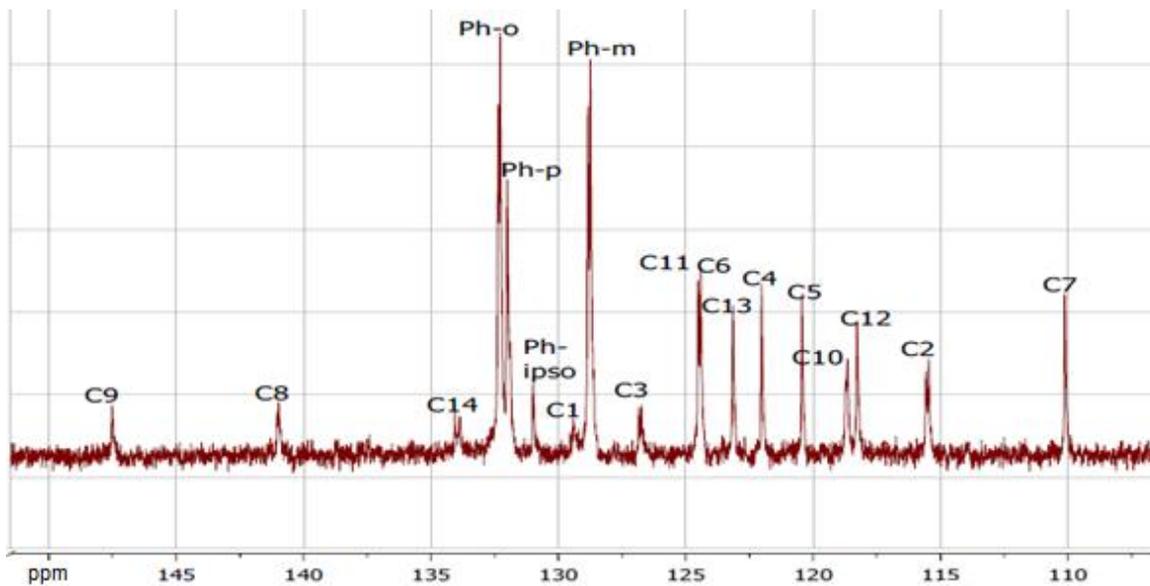
Ligante iminofosforano compuesto [2-C₉H₈N(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃)] **3**.



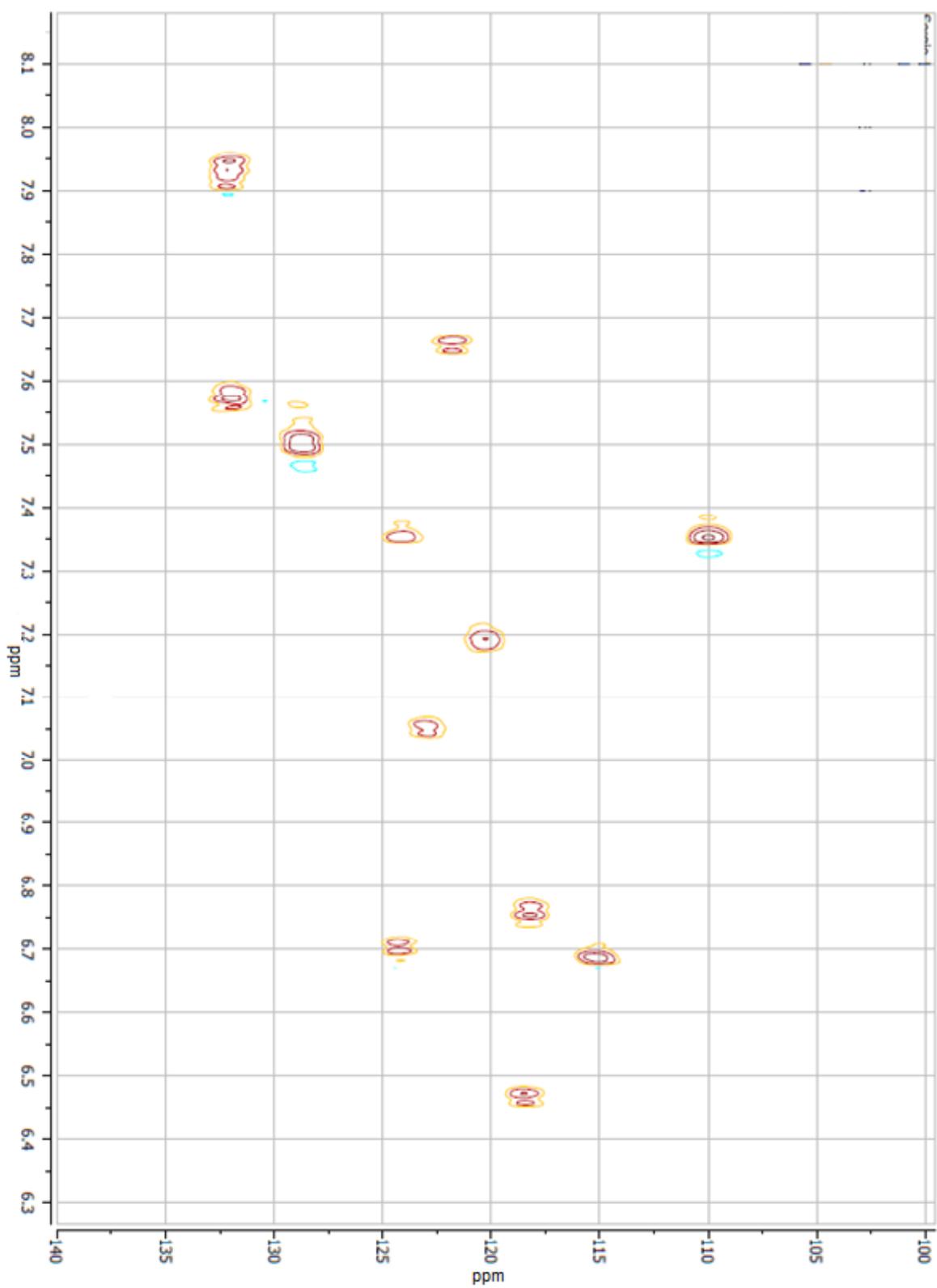
RMN de ³¹P (202 MHz, CDCl₃, 20°C) ligante iminofosforano compuesto **3**.



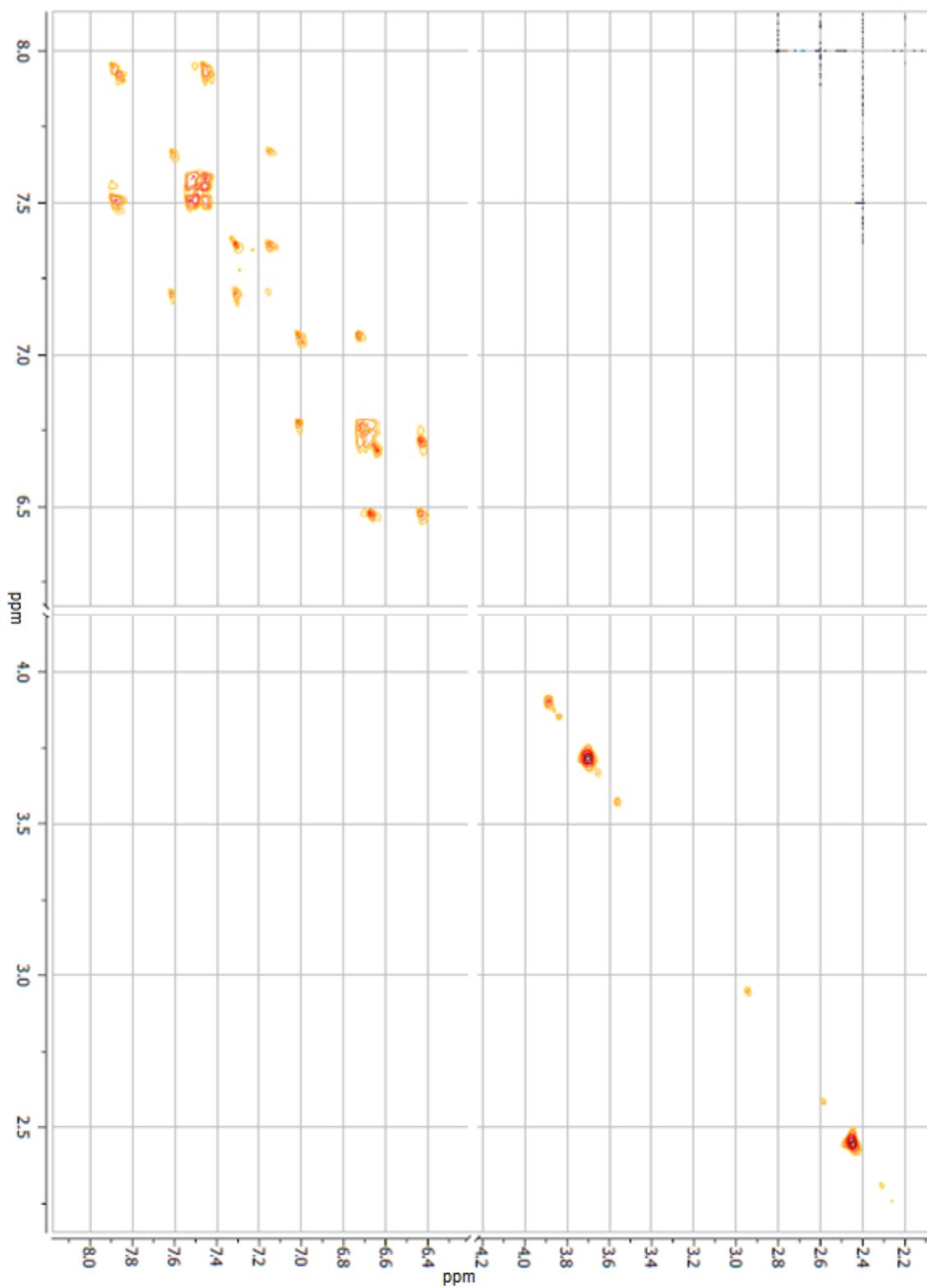
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C) ligante iminofosforano compuesto **3**.



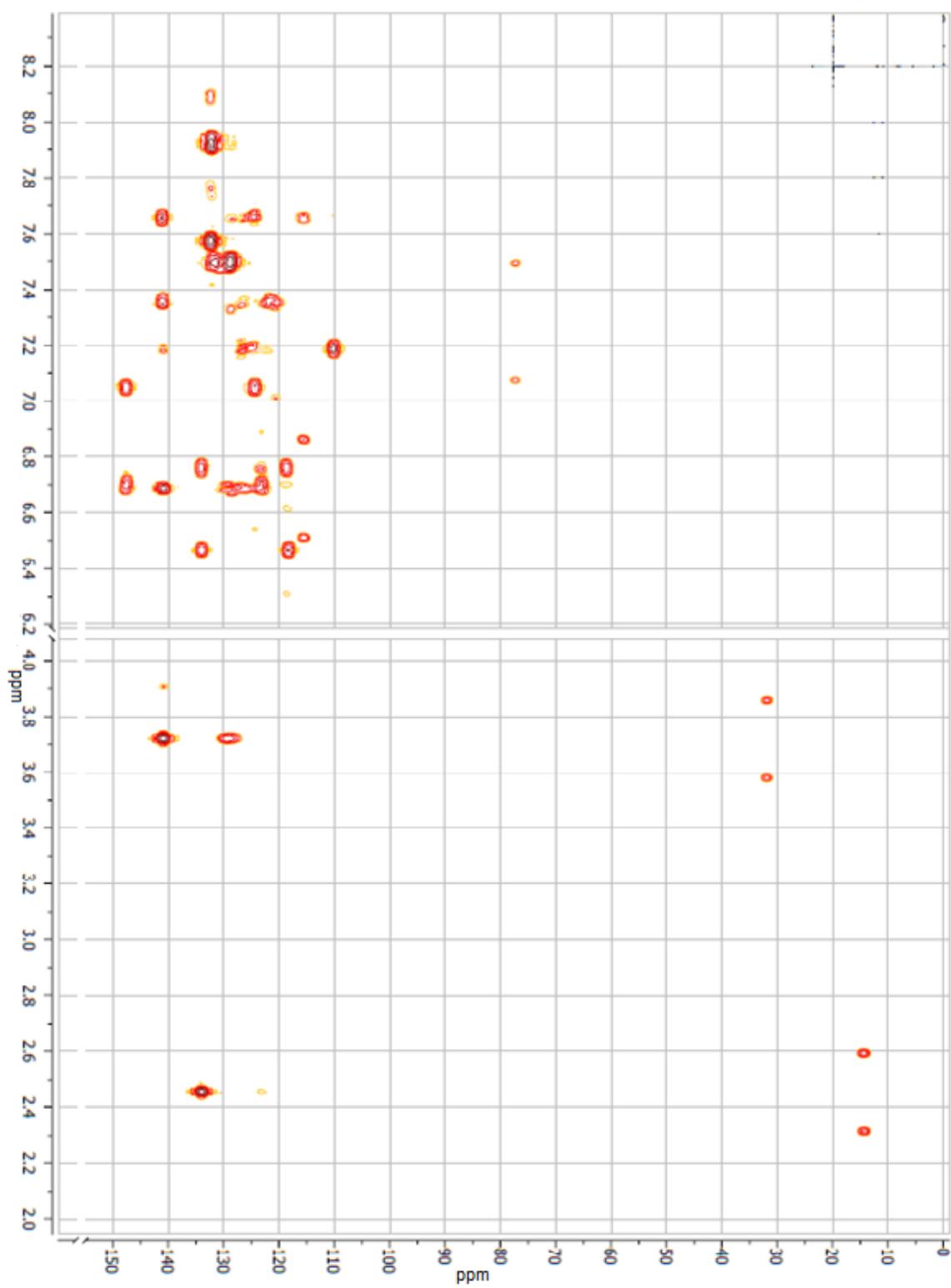
RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3 , 20°C) ligante iminofosforano compuesto **3**



RMN 2D, HSQC del ligante iminofosforano compuesto **3**

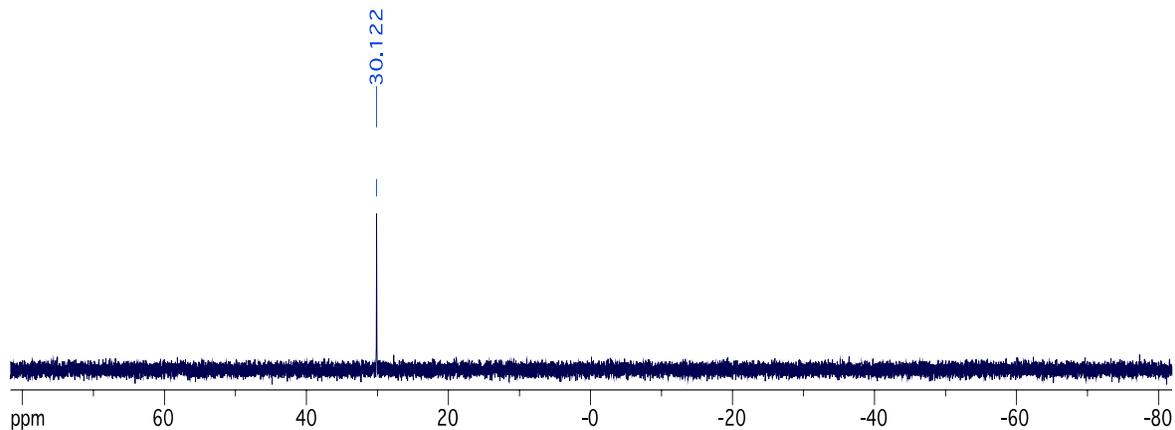


RMN 2D, COSY del ligante iminofosforano compuesto **3**.

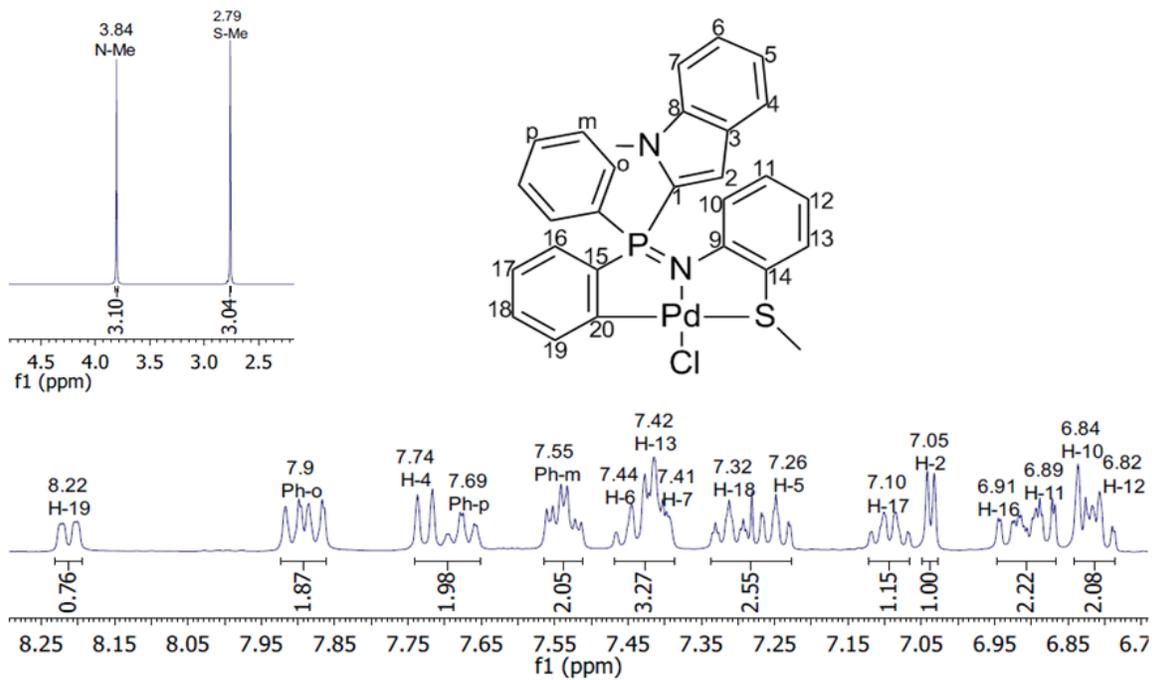


RMN 2D, HMBC del ligante iminofosforano compuesto **3**

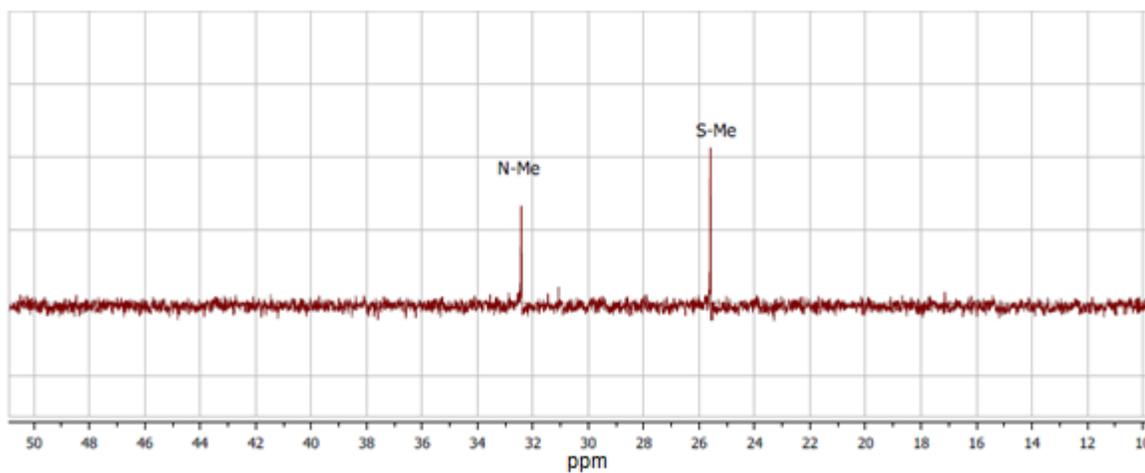
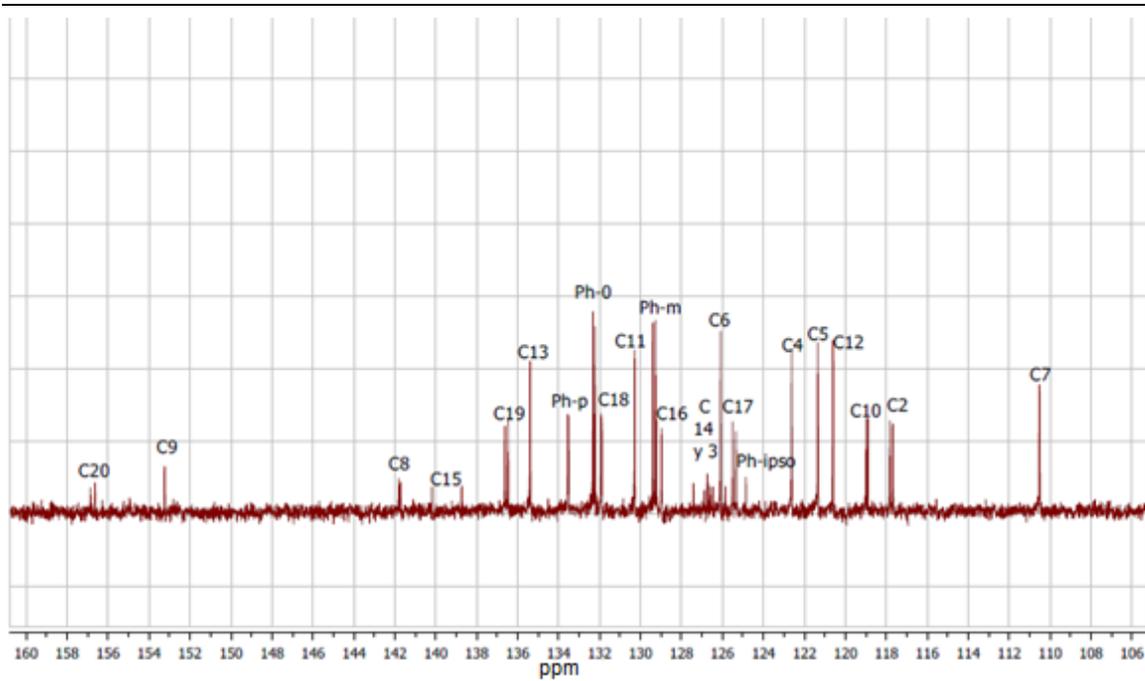
Compuesto [PdCl{2-C₉H₈N(C₆H₄PhP=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}]5.



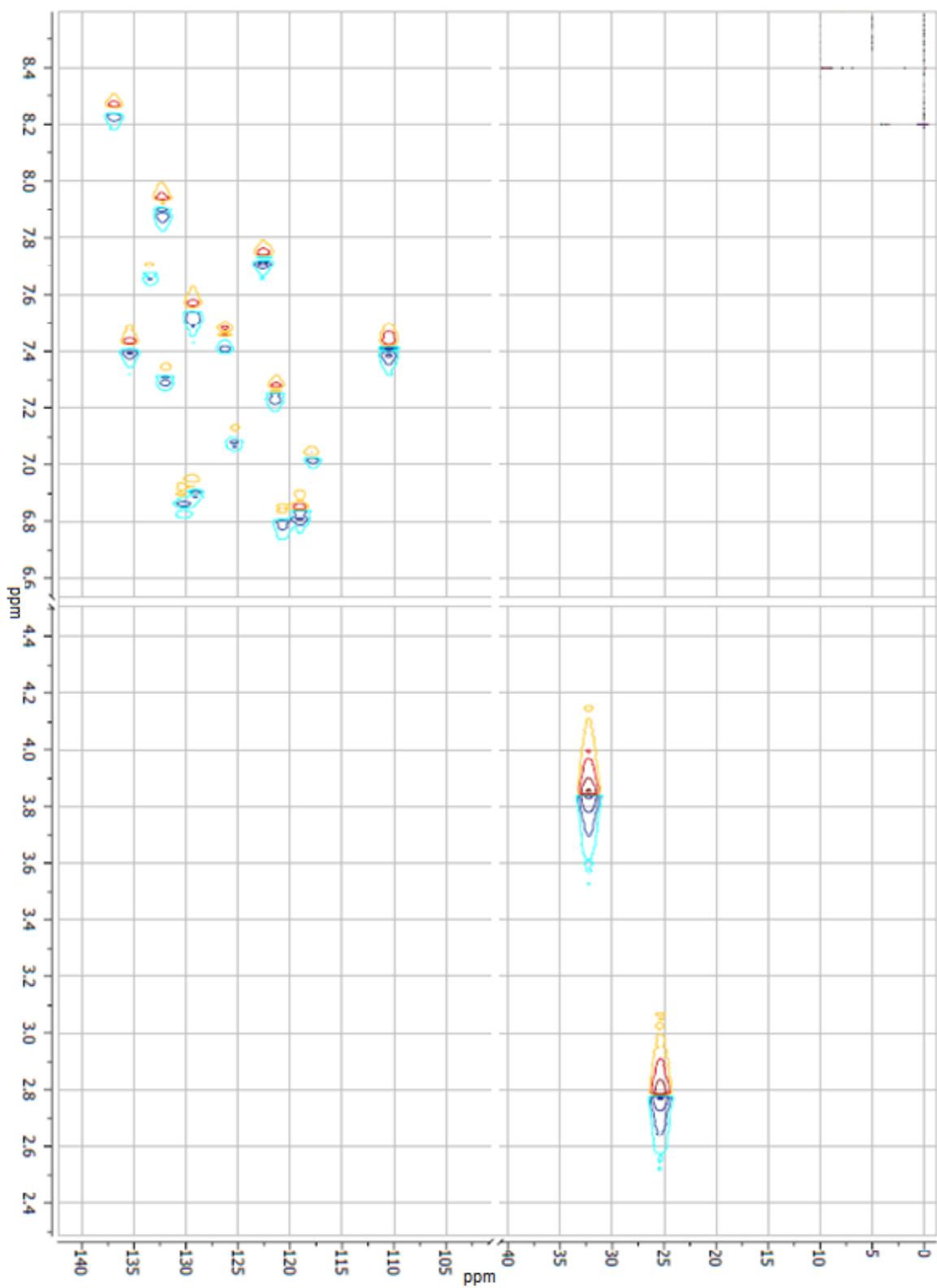
RMN de ³¹P (161.6 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto 5.



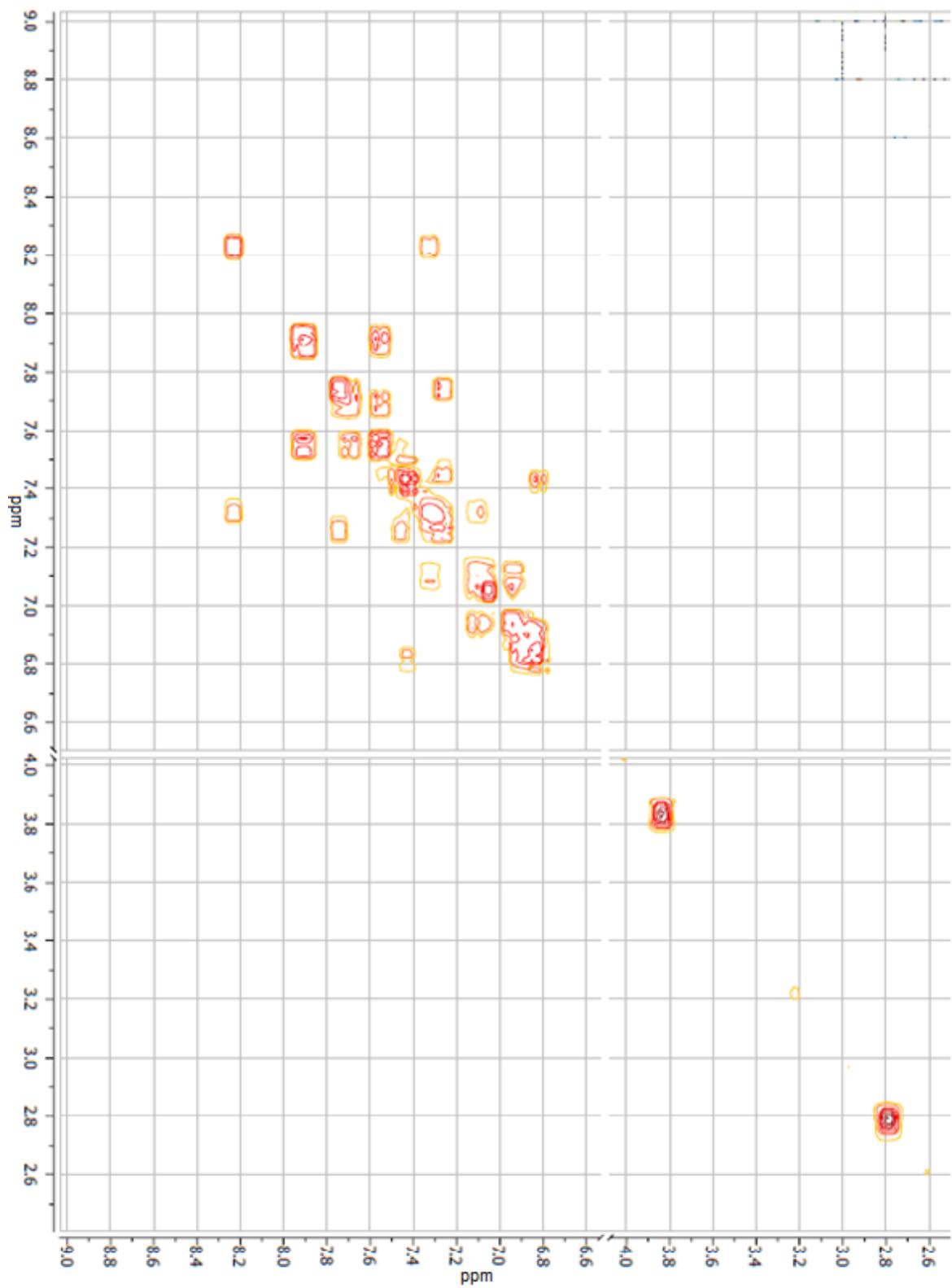
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto 5.



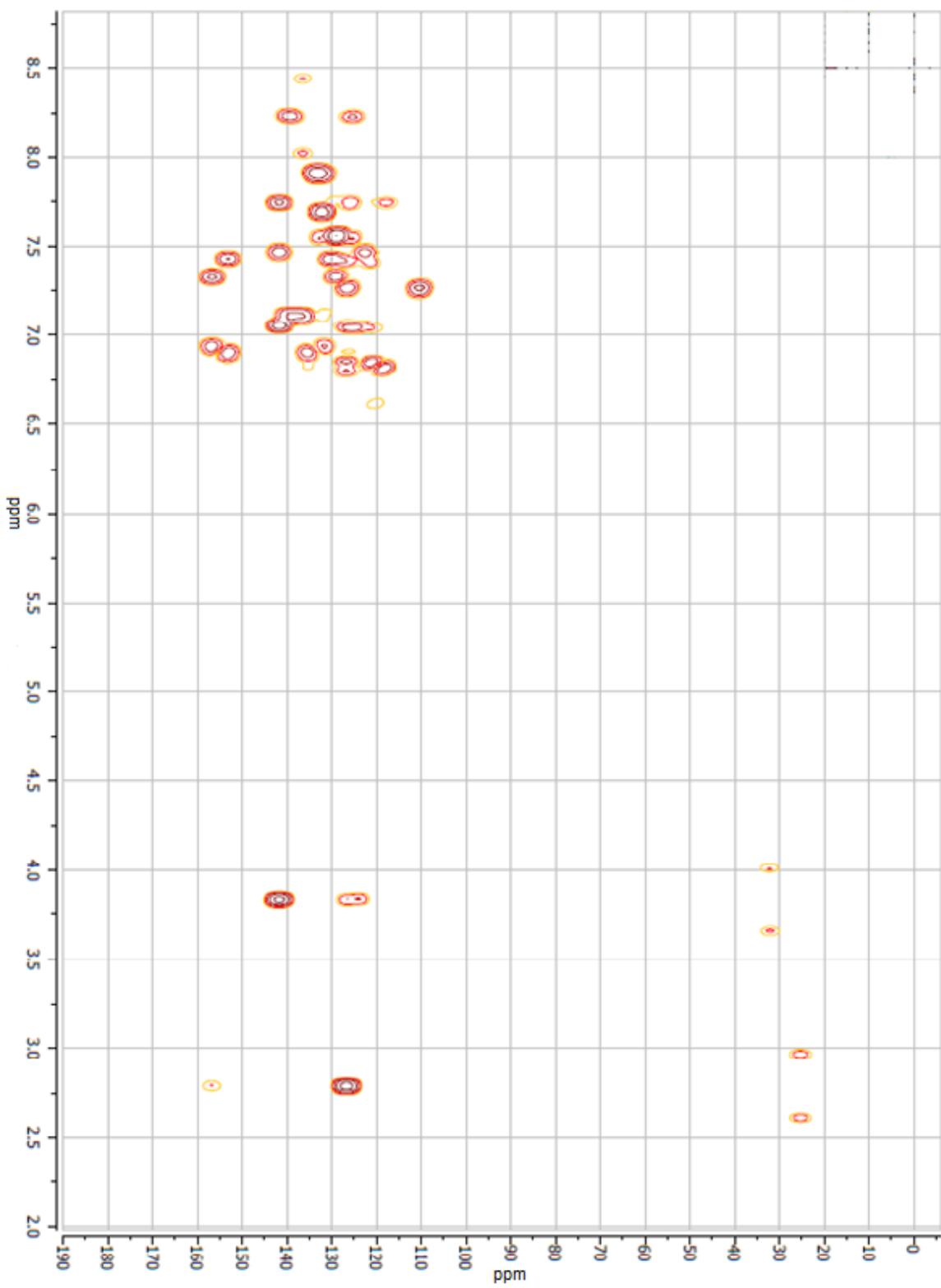
RMN de ¹H (100 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto 5.



RMN 2D, HMBS compuesto 5.

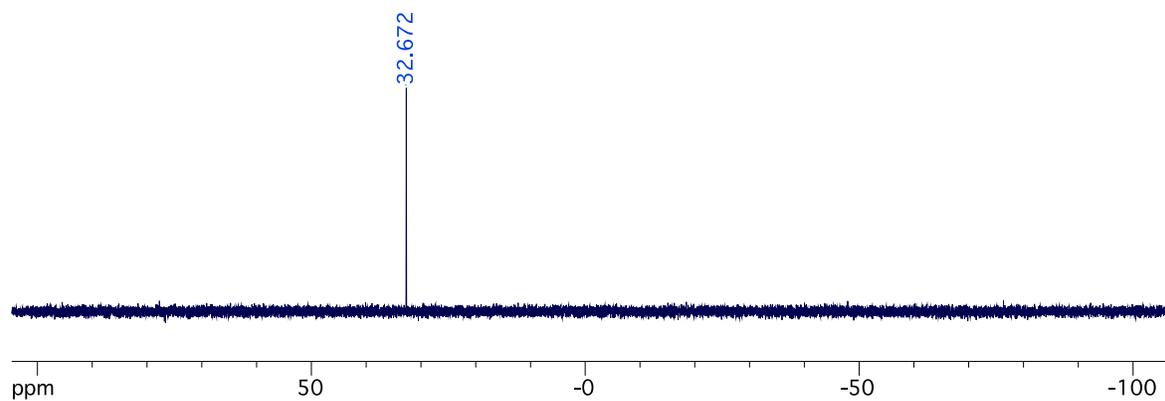


RMN 2D, COSY compuesto 5.

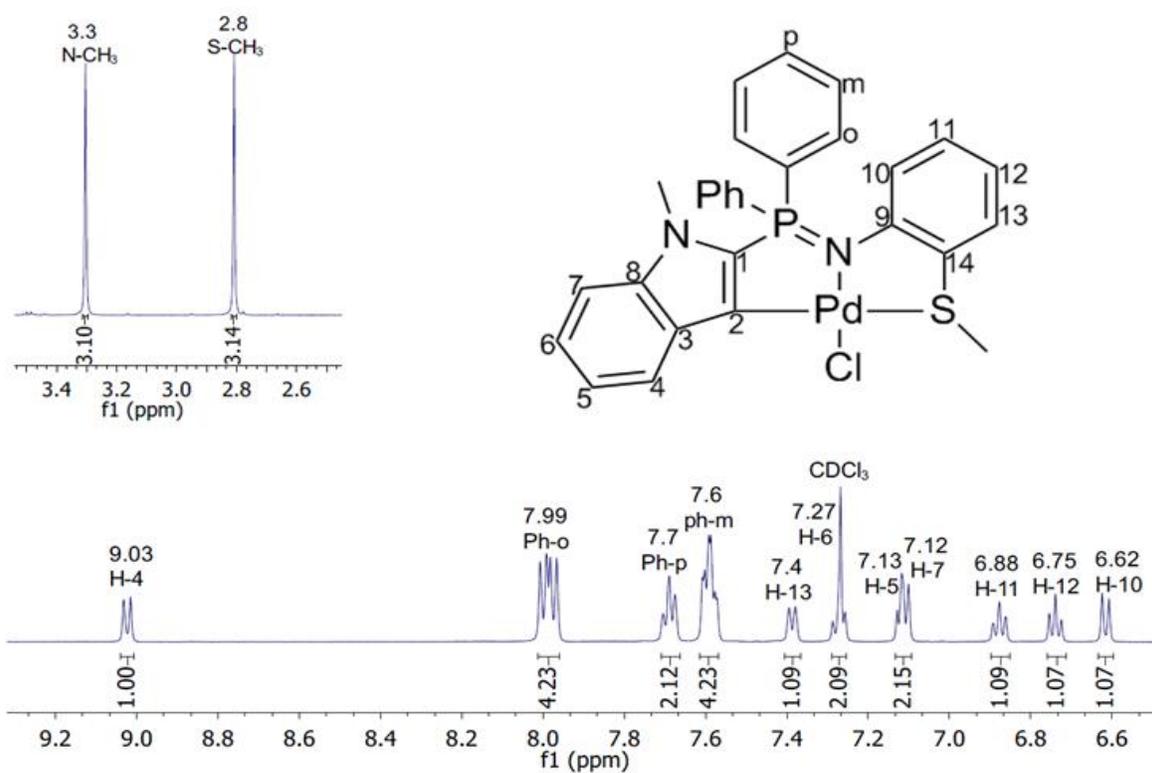


RMN 2D, HMBC compuesto 5.

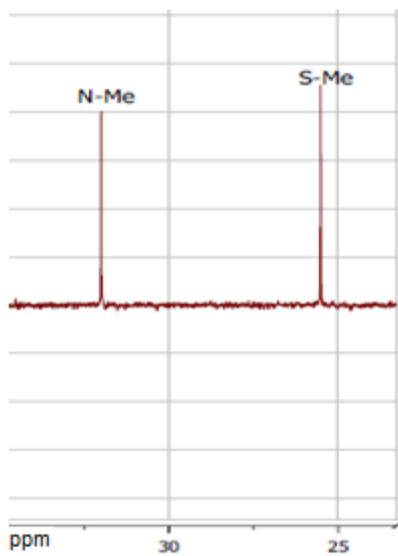
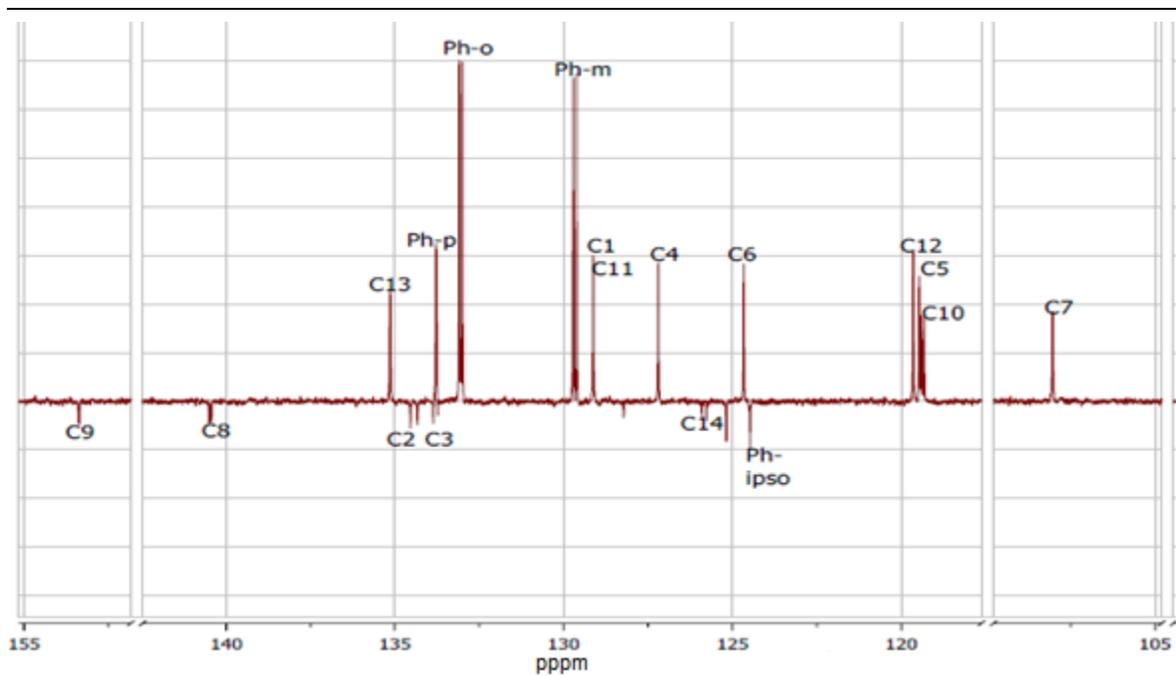
Compuesto [PdCl{ 2-C₉H₇N(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}] **6**.



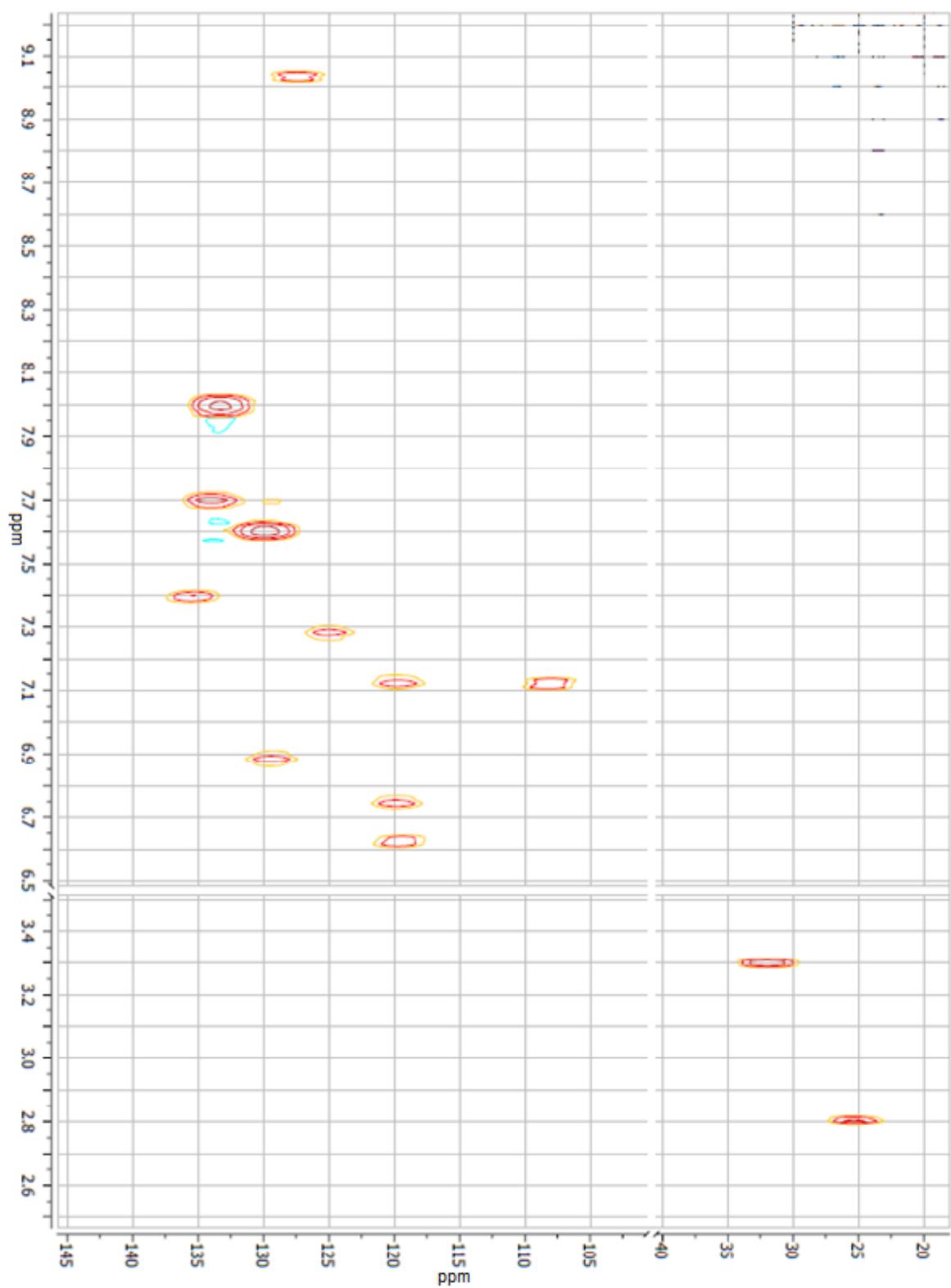
RMN de ³¹P (202 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto **6**.



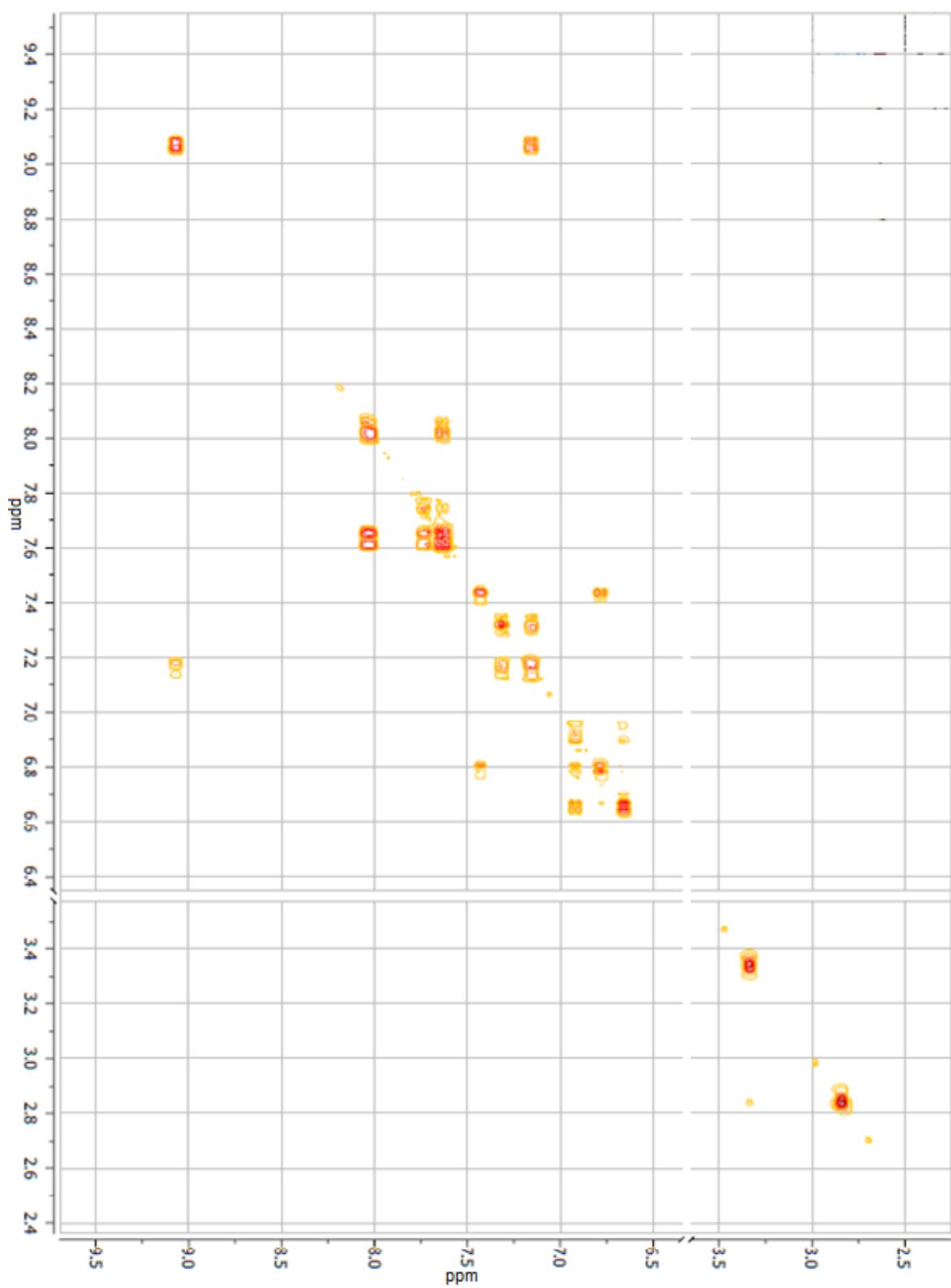
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto **6**.



RMN 2D, DEPTQ compuesto 6.

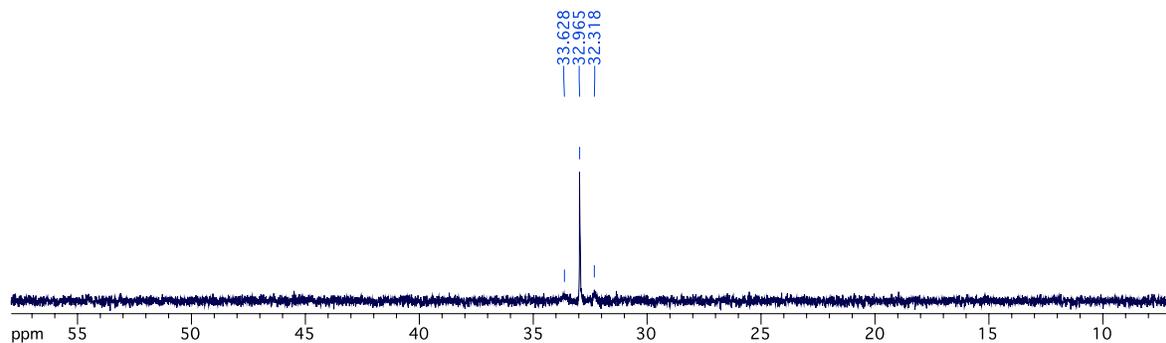


RMN 2D, HSQC compuesto **6**.

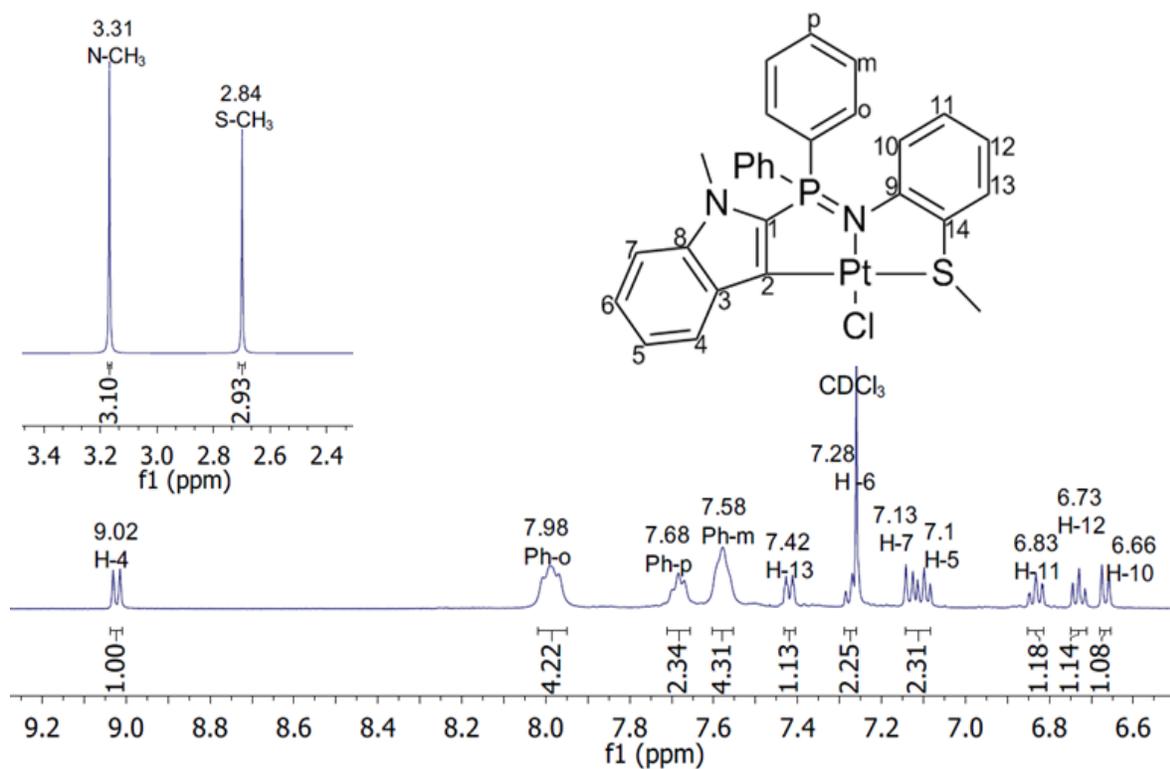


RMN 2D, COSY compuesto 6.

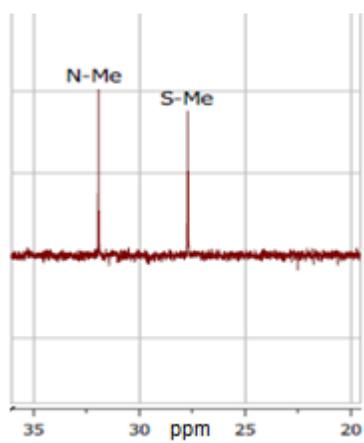
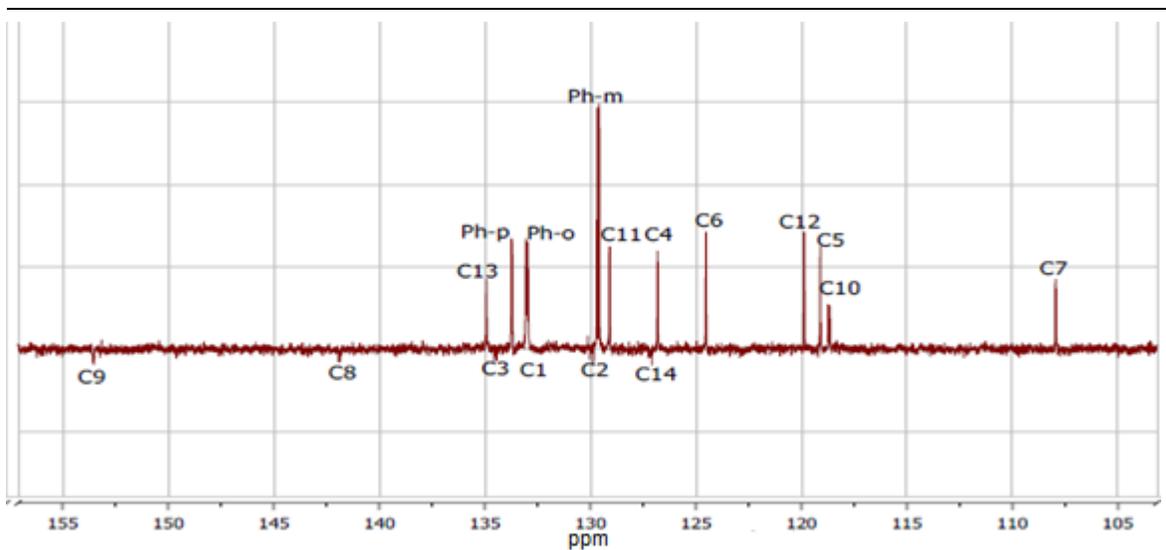
Compuesto [PtCl{ 2-C₉H₇N(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-k-CNS)}] 7.



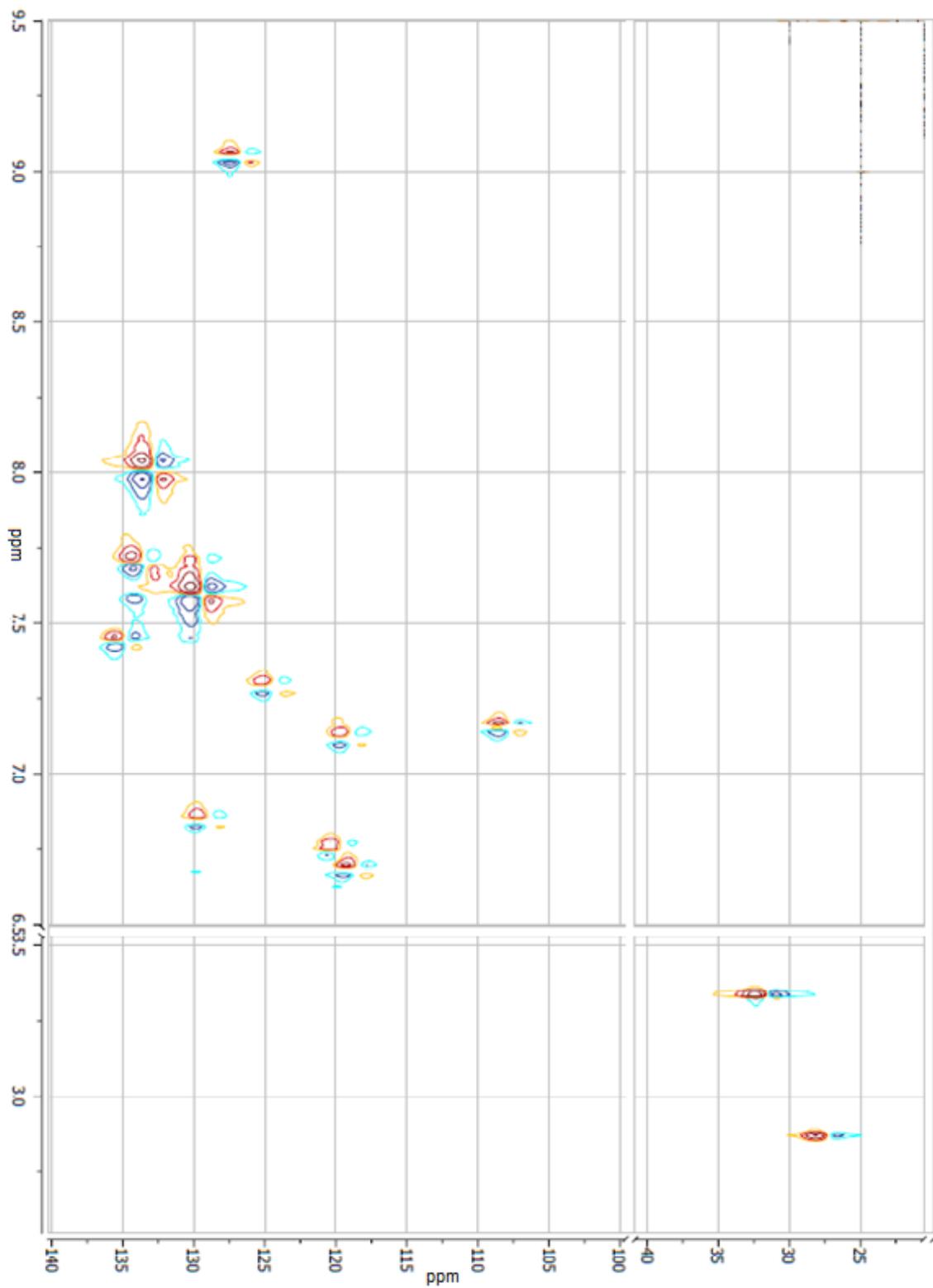
RMN de ³¹P (202 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto 7.



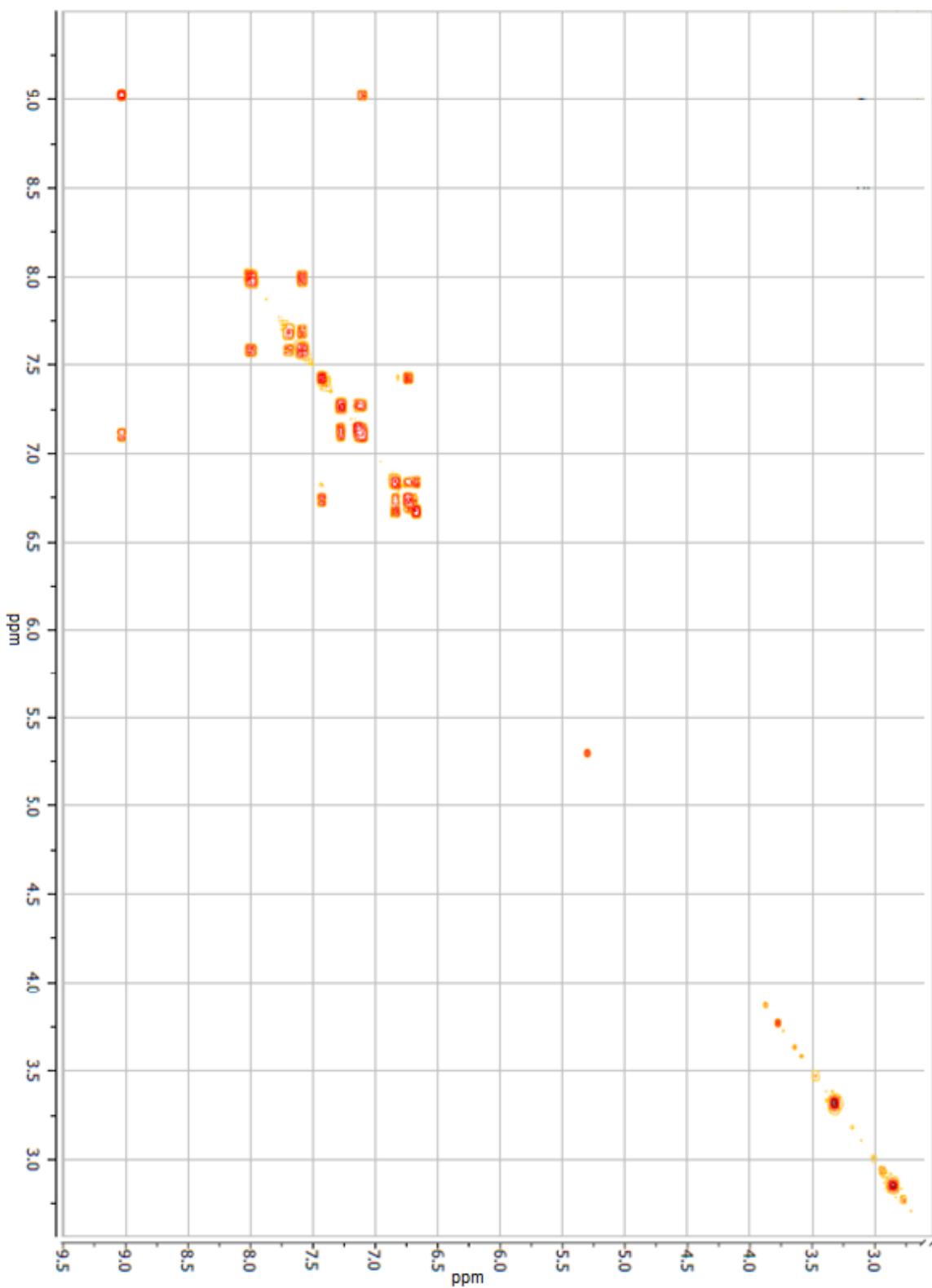
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto 7.



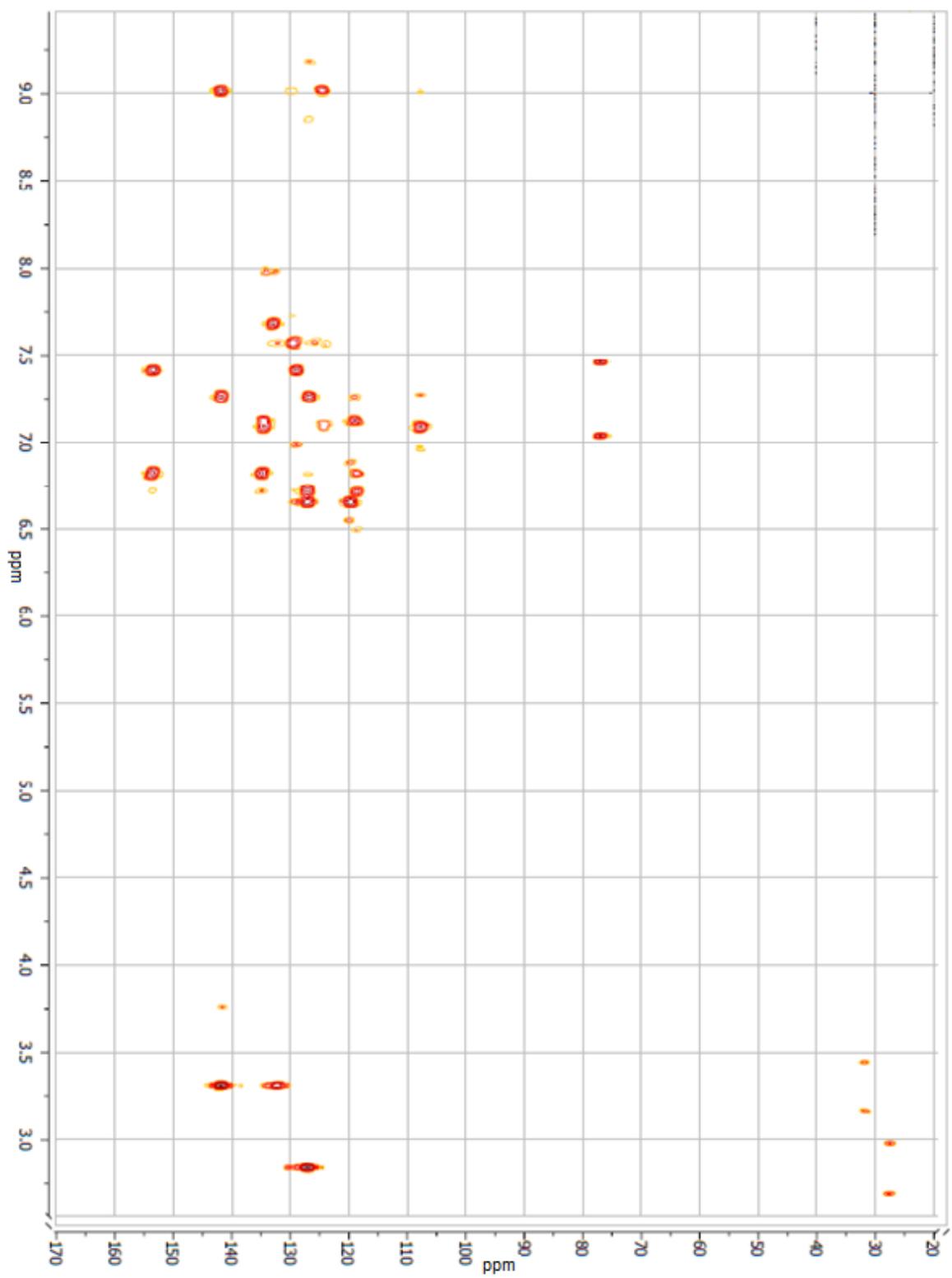
RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 20°C) compuesto 7.



RMN 2D, HSQC compuesto 7.



RMN 2D, COSY compuesto 7.



RMN 2D, HMBC compuesto 7.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

FORMA T-4A
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES y CACEI
Certificada en la norma ISO 9001:2015

"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Mor., a 5 de Noviembre de 2019.

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DRA. BLANCA EDA DOMINGUEZ MENDOZA
DR. JEAN MICHEL GREVY
MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES
DRA. BERENICE ANDRADE CARRERA
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** de la TESIS Titulada:

Complejos de metales del grupo 10 con un ligante 2-(N-metilindolil)iminofosforano funcionalizado con metiltioeter

Que presenta el **C. SERGIO RABADÁN ROJAS**, del programa educativo de: **QUÍMICO INDUSTRIAL**.

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTAMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ	
	DRA. BLANCA EDA DOMÍNGUEZ MENDOZA	
	DR. JEAN MICHEL GREVY	
	MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES	
	DRA. BERENICE ANDRADE CARRERA	

VALH/mcg



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2020-06-24 14:44:07 | Firmante

KVfO6zpnRbUjZRgOtEOqCD9MIKpWvpxZQbu0NnVHpBggkYkbnlOy8OErgerMkUMqm9yWt1g/1WYrsrhzDQl6Jbqi/fFzXLn+Be4NsrYMrK8hXIKbuZyXsrdFLKLUXKa6pvAIP5y0qR7LlzxXsxZh7g8YA5okiY5dl93SL3w7nWV3Zvj/1ZV/t21D5lSZ6lvPLce+U6CBgog2UjtafaqJdLVYlv9N8VI33br9ChJy0d9W68OWuwCLkO2JbhG3e+5ysoNb29iRLjZs/StytYZ7ELtJU NRuxaPVuM1ti6yXg+DvaY5634TzXT8H/GIH3M1TKVFrZj3EBZH7aOIFdKcC2WA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



GtqnHf

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Os7TsPtBPAo2QARRPOz9Cvwz9kjhEIX3>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

BERENICE ANDRADE CARRERA | Fecha:2020-06-26 15:25:32 | Firmante

DmyshEu2MnQzekS1PKlmlHvLvfTHrUITSZpCOh6a8zLd4Hrc+tHLFONib8WqCjx0lyIMY3dkrsplZrv/u0mY8lyPscqh2d6Yfmyy2gZSeFcs9FrzTBAI/bK13tjmodV1R3ttYSyWUIECnDOLbbzEdhyCX8rW5ukmY/EiYivYF0NH9IRn9K7/RzWWOUx7qZ+67oJEXPYM5gpxL/Hujdl93lGaXncENQftLFhC+2R1wkunIFzeNEz7lu2aS9p0/Ep2GF5wQyNBFmlCHm9J37H0Uv/NhbDAOiLc3PRARtbSKhbTmn8weOjUGAvDDmDLhCHwop7mGE/pLjvZW1GJbbQPg==

ANGELICA GALINDO FLORES | Fecha:2020-06-26 16:46:23 | Firmante

Ql3dy1jUkQki2CZFnG7OWw14LCyCi5aLRGCFv1Om2XdwwOECr04EPYlcvl3jJ36hz6+js+LYxecLIQh65xKSZNeEvEjwzKjNewAU0aSYLdrq2WiF/o9XFrsb0bb8OxEdSxN8ZT84Cr2thnlY9vcaHCqn9S8sQw3TppUsSF64UWqCnmlrIVdGwsum+IEfKzXhgh9uOPKWbYtRg6mLVnQheEDP7vl1+w6g57uRJFMFX3pRiH5s4YY3Zca4wIP8KY4coC4mSpRtCI0POQkjrXOMIPKHoEBmO1a5X6uKQtUsvOp/l58siDAtSun89M9vRdNrWPazLWEQ0Q93l51wjgniaw==

JEAN MICHEL GREVY MACQUART | Fecha:2020-06-26 17:24:51 | Firmante

jnO9BplLgaKFoHMCr9hWynJGnbWLEdzByUf1ejcL5FECMXOsF1lw4KUYDpg1HWZ6lglKnG9mt8lJrD15Q8QVZzDfp+gW45BscjJciau/yAbH6ux4DAm25sxddAIXunupp7UqvTSrqMh1K9Tpw7pzkcGMxH/fgtMFkJGE1YW5X49eN85sLKfBfvc3P31iNsU6dkpT2xlSW01CbY+v2LmOalCd/ey8iVWIKveDNqdGhBaVhxrBTJ/fUCs6KUar3RbHKVl4GZnLMI8ogacJJO+vrQwXQHyyRXMQocH8j70r8tYKDEnboSRXHV10nE6JqUVUFePEYwmpsnpwmuTRgLLUg==

BLANCA EDA DOMINGUEZ MENDOZA | Fecha:2020-06-27 00:44:25 | Firmante

GlehzOZ2l3QhrB1HG4F8zAnOk2QKAxblaDLJtW6yogx4LmS7XxZldfRGm5sXXcfdz4aQ4lfoXlVdXLvrfv2tQJ4ASB1ATYZT/LYDyOwGiZ9BciLHhy0OxKoJwEKkgLjP7IYLzotr/+AKM5UNr4CV82LkM2G2urmOaZ7HlpA4T0i8d4JsBUChjcGoaNu/zBNzSI+/uqde30Cx4Qip/YIICmrL6M8VHPaOZY5jUIIEVY6vQcbq+pCNa1s9Ewl5vFomTtmvOCcHj8an4S6zEceZIHcwcs2DHLUUSJZfgiUTrHjUDU23HLSB6SB3S6Scn4Rp5/LozG99IJ5R7pbmw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



kz9xXi

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/OJmCmadCoJR0eidrkv6fV5SfjrV7yB5>

