



UNIVERSIDAD
DE GUANAJUATO

División de Ciencias Naturales Y Exactas

Departamento de Química

*“Síntesis y Caracterización de Nuevos
Ligantes *m*-Terfenilos. Estudio hacia la
Síntesis de Pares Frustrados de Lewis”*

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA:

Q. ALMA TERESA CORONA ARMENTA

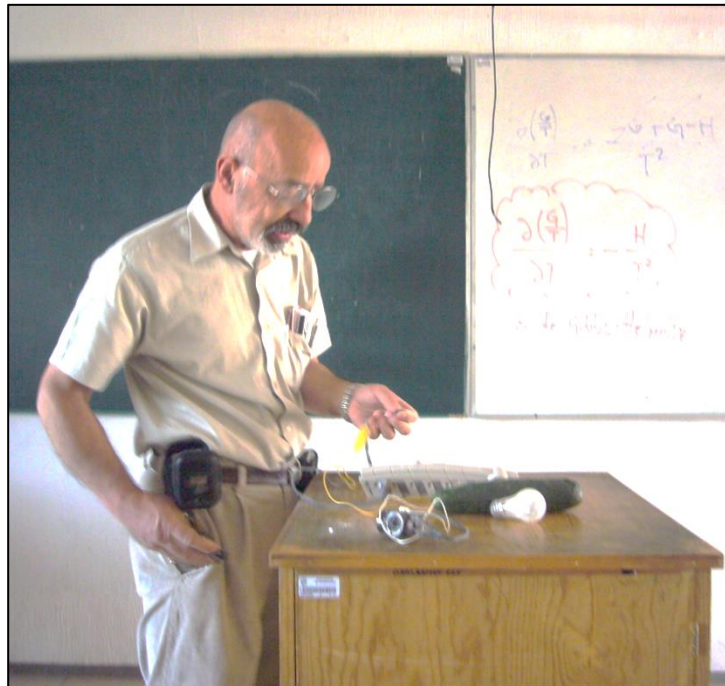
DIRECTORES DE TESIS:

DR. JORGE ARMANDO CERVANTES JÁUREGUI

DR. ORACIO SERRANO TORRES

DEDICATORIA

Dedico de forma muy especial esta
TESIS a mi gran amigo y mentor, Dr. Jesús
Javier Martín Polo[†]. Quien siempre enseñó
la ciencia con mucho amor y sentido del
humor.
GRACIAS



Por medio de la presente, manifiesto que el trabajo de investigación titulado: ***“Síntesis y Caracterización de Nuevos Ligantes m-Terfenilos. Estudio hacia la Síntesis de Pares Frustrados de Lewis”*** es original y fue desarrollado para obtener el grado de Doctor en Química en la Universidad de Guanajuato y no ha sido presentado en ningún otro lugar para obtener algún grado académico.

Q. Alma Teresa Corona Armenta

Bajo la Dirección de:

Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui

Dr. Oracio Serrano Torres

Miembros del Jurado del Examen Profesional que para obtener el grado de **DOCTOR EN QUÍMICA** presenta la **Q. Alma Teresa Corona Armenta**, con el trabajo titulado:

“Síntesis y Caracterización de Nuevos Ligantes m-Terfenilos. Estudio hacia la Síntesis de Pares Frustrados de Lewis”

Jurado

Dr. Jorge Albino López Jiménez (Presidente) _____

Dra. Eulalia Ramírez Oliva (Secretario) _____

Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara (Vocal) _____

Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla (Vocal) _____

Dr. Francisco Delgado Reyes (IPN) (Vocal) _____

Dr. David Cruz Cruz (Suplente) _____

INDICE

Glosario de Términos	I
Índice de Figuras, Esquemas y Tablas del CAPITULO 1	III
Índice de Figuras, Esquemas y Tablas del CAPITULO 2	VII
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
CAPITULO 1	
<i>PARES FRUSTRADOS DE LEWIS "PFL"</i>	5
1.1 ANTECEDENTES	6
1.2 JUSTIFICACIÓN	16
1.3 OBJETIVO GENERAL	17
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
1.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
1.6 CONCLUSIONES	42
1.7 PARTE EXPERIMENTAL	43
1.8 REFERENCIAS	52
1.9 ANEXO A	55
CAPITULO 2	
<i>SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE m- TERFENILOS</i>	59
2.1 ANTECEDENTES	60
2.2 JUSTIFICACIÓN	71
2.3 OBJETIVO GENERAL	72
2.4 OBJETIVO ESPECÍFICOS	72
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
2.6 CONCLUSIONES	99
2.7 PARTE EXPERIMENTAL	100
2.8 REFERENCIAS	110
2.9 ANEXO B	114
<i>Agradecimientos</i>	123

GLOSARIO DE TÉRMINOS

AL	Ácido de Lewis	mmol	milimoles
APT	Attached Proton Test	Nacnac	1,3-dicetiminato NC(CH ₃)CHC(CH ₃)N
Ar	<i>m-terfenilos</i>	Nacnac^{Dip}	2-((2,6-diisopropilfenil)amino-4- ((2,6-diisopropilfenil)imino)-2- pentene))
BL	Base de Lewis	ⁿBuLi	n-Butillitio
C₆D₆	Benceno deuterado	Neofil	Neofilo CH ₂ C(CH ₃) ₂ Ph
cdt	1,5,9-ciclododecatrieno	NH₂-Dipp	2,6-diisopropilanilina
COD	1,5 – ciclooctadieno	ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
COSY	Correlation Spectroscopy	<i>p.e.</i>	Por ejemplo
Cp	Ciclopentadienilo	PFL	<i>Par Frustrado de Lewis</i>
Cp*	η ⁵ -Me ₅ C ₅	p. fus.	Punto de fusión
Cp*^{Ph}	C ₅ Me ₄ Ph	PLUTON	Programa de gráficos interactivos de resultados de muestras de rayos-X de monocristal
<i>d</i>	Doblete	PPh₃	trifenilfosfina
dba	Dibencilideneacetona C ₆ H ₅ CH=CHCOCH=CHC ₆ H ₅	ppm	Partes por millon
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	<i>rac</i>-BINAP	(<i>R</i>)-(+)-(1,1'-Binaftaleno-2,2'- diyil)bis(difenilfosfina [(C ₆ H ₅) ₂ PC ₁₀ H ₆ -] ₂)
dmap	4-dimetilaminopiridina	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
HCCPh	Fenilacetileno	<i>s</i>	Singulete

E	Entgegen (opuesto)	SiMe₃	Trimetilsilano
IR	Infrarrojo	^tBu	<i>Ter</i> -butilo
<i>m</i>	multiplete	THF	Tetrahidrofurano
<i>M</i>	Molaridad	TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilenediamina (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
Me	Metilo	δ	Desplazamiento Químico en RMN
MHz	Megahertz	Z	Zusammen (juntos)

ÍNDICE DE FIGURAS, ESQUEMAS Y TABLAS DEL **CAPITULO 1**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura ORTEP del compuesto [(Mes) ₂ P(C ₆ F ₄)B(C ₆ F ₅) ₂ (THF)]	9
Figura 1.2. Estructura ORTEP de los compuestos Mes ₃ P(AlBr ₃) (a), y Mes ₃ P(CO ₂)(AlBr ₃) ₂ (b)	15
Figura 1.3. Espectro de RMN de ¹ H del compuesto 1.1	19
Figura 1.4. Espectro de RMN de ¹³ C{ ¹ H} del compuesto 1.1	20
Figura 1.5. Espectro de RMN de ¹⁹ F{ ¹ H} del compuesto 1.1	21
Figura 1.6. Espectro de RMN de ²⁷ Al{ ¹ H} del compuesto 1.1	21
Figura 1.7. Espectro de RMN de ¹⁹ F{ ¹ H} del compuesto 1.1 en presencia de alta concentración de THF	22
Figura 1.8. Espectro de RMN de ²⁷ Al{ ¹ H} del compuesto 1.1 en presencia de alta concentración de THF	23
Figura 1.9. Espectro de RMN de ¹ H del crudo de la reacción de 1.1 con fenilacetileno	25
Figura 1.10. Espectro de RMN de ¹⁹ F { ¹ H} del compuesto de Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ con fenilacetileno en presencia de THF	25
Figura 1.11. Espectro de RMN de ²⁷ Al{ ¹ H} del compuesto 1.1 con fenilacetileno en presencia de THF	26
Figura 1.12. Espectro de RMN de ¹ H de la 2,6-Diisopropilanilina	27
Figura 1.13. Espectro de RMN de ¹ H del compuesto de Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ con 2,6-Diisopropilanilina en presencia de THF	28
Figura 1.14. Espectro de RMN de ¹⁹ F { ¹ H} del compuesto de Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ con 2,6-Diisopropilanilina	28
Figura 1.15. Espectro de RMN de ²⁷ Al{ ¹ H} del compuesto de Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ con 2,6-Diisopropilanilina	29

Figura 1.16. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-Diisopropilanilina + fenilacetileno en presencia de THF	30
Figura 1.17. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-Diisopropilanilina + fenilacetileno en presencia de THF	31
Figura 1.18. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3	32
Figura 1.19. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3	33
Figura 1.20. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3 en presencia de THF	33
Figura 1.21. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina + fenilacetileno en presencia de THF	34
Figura 1.22. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con $\text{PPh}_3 + \text{HCCPh}$	34
Figura 1.23. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con con $\text{PPh}_3 + \text{HCCPh}$	35
Figura 1.24. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP	37
Figura 1.25. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP.	37
Figura 1.26. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP	38
Figura 1.27. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP + HCCPh	38
Figura 1.28. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP + HCCPh	39
Figura 1.29. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP + HCCPh	40
ANEXO A	
Figura A1. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$	54
Figura A2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-Diisopropilanilina en presencia de THF	54
Figura A3. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-Diisopropilanilina + fenilacetileno en presencia de THF	55

Figura A4. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina en presencia de THF	55
Figura A5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina + fenilacetileno en presencia de THF	56
Figura A6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina + fenilacetileno en presencia de THF	56
Figura A7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP en presencia de THF	57
Figura A8. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con rac-BINAP + fenilacetileno en presencia de THF	57

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Formación del aducto ácido – base de Lewis	6
Esquema 1.2. Ejemplos inusuales de la reactividad que contradice lo postulado por Lewis	6
Esquema 1.3. Modelo de un Par Frustrado de Lewis (PFL)	7
Esquema 1.4. Primer ejemplo de una hidrogenación reversible por un Par Frustrado de Lewis (PFL)	8
Esquema 1.5. Reducción de Iminas mediante Pares Frustrados de Lewis (PFL)	10
Esquema 1.6. Algunos ejemplos de PFL que activan la molécula de hidrógeno	10
Esquema 1.7. Activación selectiva de las moléculas de CO_2 y N_2O por algunos PFL	11
Esquema 1.8. Reacciones con olefinas, dienos y alquinos con algunos PFL	12
Esquema 1.9. Ejemplos selectos de PFL que promueven la apertura de moléculas cíclicas	13
Esquema 1.10. Reacciones de PFL de Al y B con fenilacetileno	14

Esquema 1.11. Reacciones de PFL de P _{Mes} ₃ /AlX ₃ con CO ₂	14
Esquema 1.12. Reacciones de PFL derivados de Galio	15
Esquema 1.13. Síntesis del reactivo de Grignard derivado del 3,5-bis(trifluorometil)fenil	18
Esquema 1.14. Síntesis del ácido de Lewis 1.1	19
Esquema 1.15. Propuesta de los compuestos 1.1 y 1.2 en presencia de alta concentración de THF	23
Esquema 1.16. Propuesta de la interacción del compuesto 1.1 con el fenilacetileno en THF	24
Esquema 1.17. Propuesta de la interacción del compuesto 1.1 con la trifenilfosfina	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Desplazamientos de RMN de ²⁷ Al de las reacciones con Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ con 2,6-Diisopropil-anilina y con HCCPh	31
Tabla 1.2. Desplazamientos de RMN de ²⁷ Al{ ¹ H} y ³¹ P{ ¹ H} de las reacciones con Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ con PPh ₃ y con HCCPh	35
Tabla 1.3. Desplazamientos de RMN de ²⁷ Al{ ¹ H} y ³¹ P{ ¹ H} de las reacciones con Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃ , PPh ₃ y <i>rac</i> -BINAP y con HCCPh	40

ÍNDICE DE FIGURAS, ESQUEMAS Y TABLAS DEL **CAPITULO 2**

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2.1	73
Figura 2.2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.1	74
Figura 2.3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2.5	81
Figura 2.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.5	81
Figura 2.5. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto derivado del triazeno 2.5	82
Figura 2.6. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2.6	84
Figura 2.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.6	84
Figura 2.8. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.6	85
Figura 2.9. Perspectiva ORTEP del compuesto 2.6	85
Figura 2.10. Perspectiva PLUTON del compuesto 2.6	86
Figura 2.11. Perspectiva PLUTON del compuesto 2.6	87
Figura 2.12. Espectros de IR, acotado a la región de 1640 a 1210 cm^{-1} , de los compuestos derivados triazeno	88
Figura 2.13. Espectros de ^1H RMN de los compuestos derivados del triazeno	90
Figura 2.14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2.7	91
Figura 2.15. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.7	92

Figura 2.16. Espectro de RMN de ^1H del compuesto derivado del triazeno 2.8	93
Figura 2.17. Ampliación del Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.8	94
Figura 2.18. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.8	95
Figura 2.19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2.9	96
Figura 2.20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.9	97
Figura 2.21. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.9	97
ANEXO B	
Figura B1. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto 2.1	111
Figura B2. Espectro de COSY del compuesto 2.1	111
Figura B3. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto derivado del tipo triazeno 2.3	112
Figura B4. Espectro de RMN de ^1H del compuesto derivado del triazeno 2.3	112
Figura B5. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto derivado del tipo triazeno sililo 2.5	113
Figura B6. Espectro de RMN-COSY del compuesto derivado del triazeno 2.5	113
Figura B7. Espectro de RMN-APT del compuesto derivado del triazeno 2.5	114
Figura B8. Espectro de RMN-DEPT del compuesto derivado del triazeno 2.5	114
Figura B9. Espectro de IR del compuesto derivado del tipo triazeno 2.6	115
Figura B10. Ampliación del Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto derivado del triazeno 2.6	115
Figura B11. Espectro de RMN- APT del compuesto derivado del triazeno 2.6	116

Figura B12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.7	116
Figura B13. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto 2.8	117
Figura B14. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2.8	117
Figura B15. Espectro de RMN- APT del compuesto 2.8	118
Figura B16. Espectro de Infrarrojo del compuesto 2.9	118
Figura B17. Espectro de RMN-APT del compuesto 2.9	119

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2.1. Estructuras de algunos complejos conteniendo un enlace Zn-Zn soportado por diferentes ligandos	60
Esquema 2.2. Estructuras teóricas de algunos complejos conteniendo enlaces múltiples	60
Esquema 2.3. Estructuras de algunos compuestos soportados por ligandos Cp* o Ar [†]	62
Esquema 2.4. Estructuras de algunos compuestos de coordinación. a) $[\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4]$, b) $[\text{M}(\text{GaCp}^*)_4]$ (M = Pt ó Pd), c) $[\text{Pd}_2(\text{GaCp}^*\text{Ph})_5]$ y d) $\text{Ru}(\text{GaCp}^*)_3(\mu^4\text{-COD})$	64
Esquema 2.5. Estructuras de algunos compuesto de coordinación y organometálicos conteniendo por ligandos donadores especies de galio: $[\text{Au}\{\text{Ga}(\text{DDP})\}\{\text{Ga}(\text{DDP})\text{Cl}\}]$, $[\text{Ni}\{\text{Ga}(\text{DDP})\}(\text{cdt})]$ y $[\{\mu^2\text{-Ga}(\text{DDP})\}\text{Ni}(\text{etileno})\}_2\text{Ni}(\mu^2\text{-CH=CH}_2)(\text{H})]$	65
Esquema 2.6. Estructuras de algunos cúmulos utilizados como precursores catalíticos en la reacción de hidrosililación	66
Esquema 2.7. Influencia de las propiedades estéricas de los ligandos terfenilos sobre la estructura en algunos complejos de cromo (I)	67
Esquema 2.8. Influencia de las propiedades estéricas de los ligandos m-terfenilos sobre la estructura en algunos complejos de estaño y galio	68

Esquema 2.9. Complejos de <i>m</i> -terfenilos con galio, actuando como bases de Lewis en presencia de metales de transición como el níquel	69
Esquema 2.10. Síntesis del compuesto I-Ar ^R	72
Esquema 2.11. Síntesis del nuevo compuesto derivado del triazeno (compuesto 2.1)	73
Esquema 2.12. a) Equilibrio entre los isómeros E/Z y b) giro de enlace en el compuesto 2.1	75
Esquema 2.13. Ruta de reacción propuesta para la síntesis del compuesto 2.4	79
Esquema 2.14. Ruta de síntesis del compuesto 2.5	80
Esquema 2.15. Ruta de síntesis del compuesto 2.6	83
Esquema 2.16. Ruta de síntesis del compuesto 2.7	91
Esquema 2.17. Ruta de síntesis del compuesto 2.8	93
Esquema 2.18. Síntesis del compuesto 2.9	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Intentos realizados para llevar a cabo la síntesis del compuesto 2.2	76
Tabla 2.2. Frecuencia de vibración selectas de los espectros IR de los compuestos derivados del triazeno	89
Tabla 2.3. Frecuencia de RMN de ¹ H de los protones de la pirrolidina	89

RESUMEN

El trabajo doctoral que se expone, tiene dos vertientes dentro de la química organometálica: la primera es la formación de nuevos *Pares Frustrados de Lewis* y su posible reactividad con especies insaturadas *p.e.* alquinos. La segunda versa sobre el estudio de la síntesis y caracterización de nuevos ligandos *m-terfenilos* conteniendo grupos trimetilsililo y trifluorometilo y su potencial aplicación en la formación de nuevos complejos con elementos del grupo 10 y 13.

En el primer tema, se sintetizó el compuesto de aluminio derivado del tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil) [Al(C₆H₃(CF₃)₂)₃], donde se observa la influencia del disolvente (THF) en la estructura del complejo de aluminio. Su reactividad se valoró en reacciones con diferentes bases de Lewis, tales como la 2,6-diisopropilanilina, la trifenilfosfina (PPh₃) y el *rac*-BINAP ([C₆H₅)₂PC₁₀H₆]₂ (*R*)-(+)-(1,1'-Binaftaleno-2,2'-diyl)bis(difenilfosfina)), todos ellos en presencia y ausencia del fenilacetileno ((PhC≡CH), analizando los posibles tipos de interacciones que ocurren y a la vez la evidencia de posible activación del enlace C-H del triple enlace.

La segunda vertiente aborda el tema de los ligandos *m-terfenilos* (Ar), los cuales han encontrado un vasto uso en la síntesis de especies organometálicas conteniendo elementos del *bloque p* y metales de transición, en números de valencia, estados de oxidación y números de coordinación bajos. Especies dignas de mencionar son compuestos de estaño y galio de fórmula Ar-SnSn-Ar y Ar-GaGa-Ar con enlace triple y doble, respectivamente. En la síntesis de los ligandos *m-terfenilos* (Ar), la introducción de sustituyentes voluminosos en los anillos flanqueantes es una de las principales desventajas. Este proyecto se dirigió a buscar nuevas estrategias de síntesis, tomando como referencia los trabajos realizados por los grupos de Baldrige y Siegel que se basan en sintetizar derivados de tipo triazeno como precursores y luego introducir los grupos voluminosos. La condición ideal para la síntesis, purificación y caracterización del compuesto triazeno, que contenga el grupo -SiMe₃. Posteriormente, se encontraron las condiciones experimentales que dieron lugar a la formación del enlace C_{sp2}-C_{sp2}, a través del acoplamiento cruzado entre el derivado triazeno y el 3,5-

bis(trifluorocarbonil)fenilo, del que se obtuvo la estructura de rayos-X de monocristal. Con el fin de obtener ligantes *m-terfenilos* (Ar) voluminosos, se sustituyó el grupo triazeno por yodo lo cual dio excelentes resultados con el objetivo de encontrar las condiciones adecuadas para la formación de complejos con elementos del grupo 13.

Una parte de los resultados que corresponden a una sección del segundo capítulo han sido publicados:

Synthesis and Characterization of m-Terphenyl (1,3-Diphenylbenzene) Compounds Containing Trifluoromethyl Groups. Alma T. Corona-Armenta, Mario Ordoñez, Jorge A. López, Jorge Cervantes, Oracio Serrano, *Helvetica Chimica Acta*, **2015**, 98, 359-367.

Se agradece el apoyo recibido a través de los proyectos que permitieron llevar a cabo el presente trabajo de investigación: SEP-PROMEP (UGTO-PT-270), UG (DAIP 2013-190) y CONCYTEG (Foniv-1047/14. GTO-2012-C04-195264). Finalmente, se agradece al CONACYT por la beca de doctorado otorgada (No. 228297) para realizar ésta Tesis.

ABSTRACT

In this work, we present two aspects of organometallic chemistry: First the formation of new Frustrated Lewis pairs and their possible reactivity with unsaturated species like alkynes. The second part of the study is about the synthesis and characterization of new *m*-terphenyl ligands containing trimethylsilyl and trifluoromethyl groups, and their potential application in the formation of new complexes with elements of groups 10 and 13.

In the first part, we synthesized the aluminum compound derived from tris (3,5-bis (trifluoromethyl) phenyl) with the formula $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3]$, where the influence of the solvent (THF) on the structure of the aluminum complex is observed. The reactivity of this complex was evaluated in reactions with different Lewis bases such as 2,6-diisopropylaniline, triphenylphosphine (PPh_3) and *rac*-BINAP ($[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_{10}\text{H}_6^-]_2$ (*R*)-(+)-(1,1'-Binaphthalene]-2,2'-diylbis[diphenylphosphine])), all of them in the presence and absence of the phenylacetylene ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$), analyzing the possible types of interactions that occur and at the same time the evidence of a possible CH bond activation of the triple bond.

The second part involves the topic of the *m*-terphenyl (Ar) ligands, which have found a wide use in the synthesis of organometallic species containing elements of the P-block and transition metals, both in low valence numbers, oxidation states and coordination numbers. Among the species worthy of mention we can highlight the tin and gallium compounds of the formula Ar-SnSn-Ar and Ar-GaGa-Ar with triple and double bond, respectively. In the synthesis of the *m*-terphenyl (Ar) ligands, the introduction of bulky substituents into the flanking rings is one of the main disadvantages. The aim of this project was to search new strategies of synthesis, taking as a reference the work accomplished by the Baldrige and Siegel groups, which is based on synthesizing triazene-type derivatives as precursors and then introducing the bulky groups. The ideal condition for the synthesis, purification and characterization of the triazene compound was to contain the $-\text{SiMe}_3$ group. Subsequently, the experimental conditions that gave rise to the formation of the $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ bond were found through cross-coupling between the triazene derivative and 3,5-bis (trifluorocarbonyl)phenyl, from which we obtained the monocrystal X-ray structure. With

the aim of obtaining bulky m-terphenyl ligands, the triazene group was replaced by iodine, which gave excellent results that will allow us to find the right conditions for the formation of complexes containing group 13 elements in future projects.

A part of the results belonging to a section of the second chapter has been published in:

Synthesis and Characterization of m-Terphenyl (1,3-Diphenylbenzene) Compounds Containing Trifluoromethyl Groups. Alma T. Corona-Armenta, Mario Ordoñez, Jorge A. López, Jorge Cervantes, Oracio Serrano, *Helvetica Chimica Acta*, **2015**, 98, 359-367.

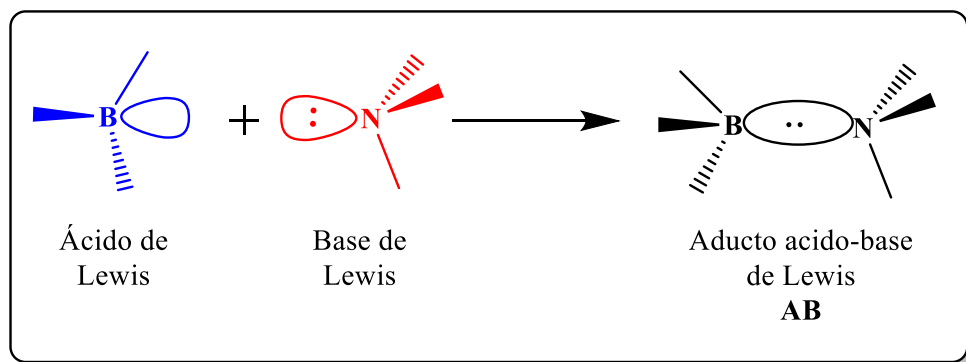
We would like **to thank the financial support received** through the projects that led to this research: SEP-PROMEP (UGTO-PT-270), UG (DAIP 2013-190) and CONCYTEG (Foniv-1047/14. -2012-C04-195264). Finally, thanks to CONACYT for the awarded PhD grant (No. 228297).

1

*ESTUDIOS SOBRE LA SÍNTESIS DE
NUEVOS PARES FRUSTRADOS DE
LEWIS*

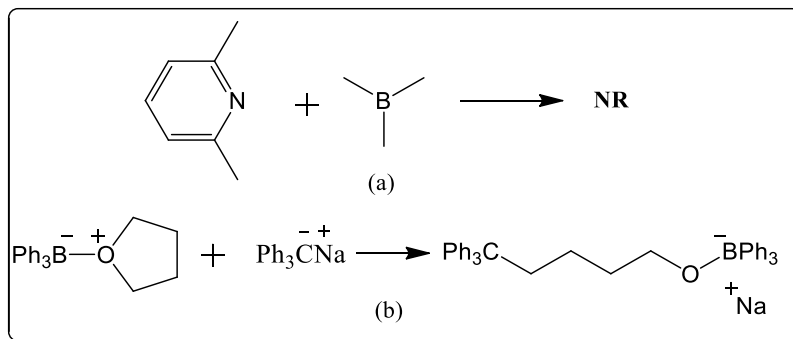
1.1 ANTECEDENTES

El concepto de ácido y base de Lewis (*AL* y *BL*), indica que el ácido es la especie que actúa como un aceptor de par de electrones y la base la especie que actúa como donador de un par de electrones. La reacción clásica entre un ácido y una base de Lewis genera un aducto inerte *AL-BL* (Esquema 1.1).¹



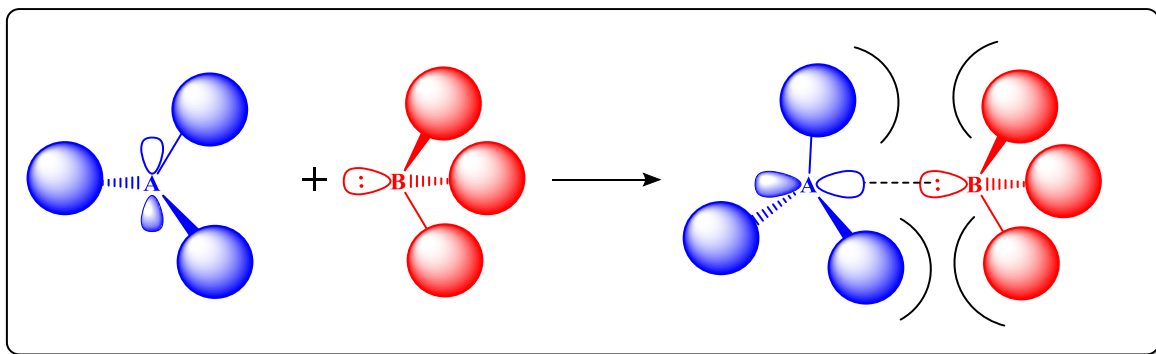
Esquema 1.1. Formación del aducto ácido – base de Lewis.

No obstante, después de su postulación, aparecieron ejemplos selectos que contradijeron esta teoría. En 1942, Brown y col. descubrieron que al combinar la 2,6-lutidina y el trimetilborano no reaccionan. Esto fue atribuido al impedimento estérico intrínseco que presentan los reactivos (Esquema 1.2, a).² Así mismo, Wittig y Rückert reportaron que al hacer reaccionar el carbanión de fórmula $[\text{NaCPh}_3]$ con el aducto $[\text{THF}(\text{BPh}_3)]$, no se aísla un aducto clásico. Sin embargo, de manera inesperada se observó la ruptura del anillo de THF y la concomitante coordinación con el trifenilborano (Esquema 1.2, b).³



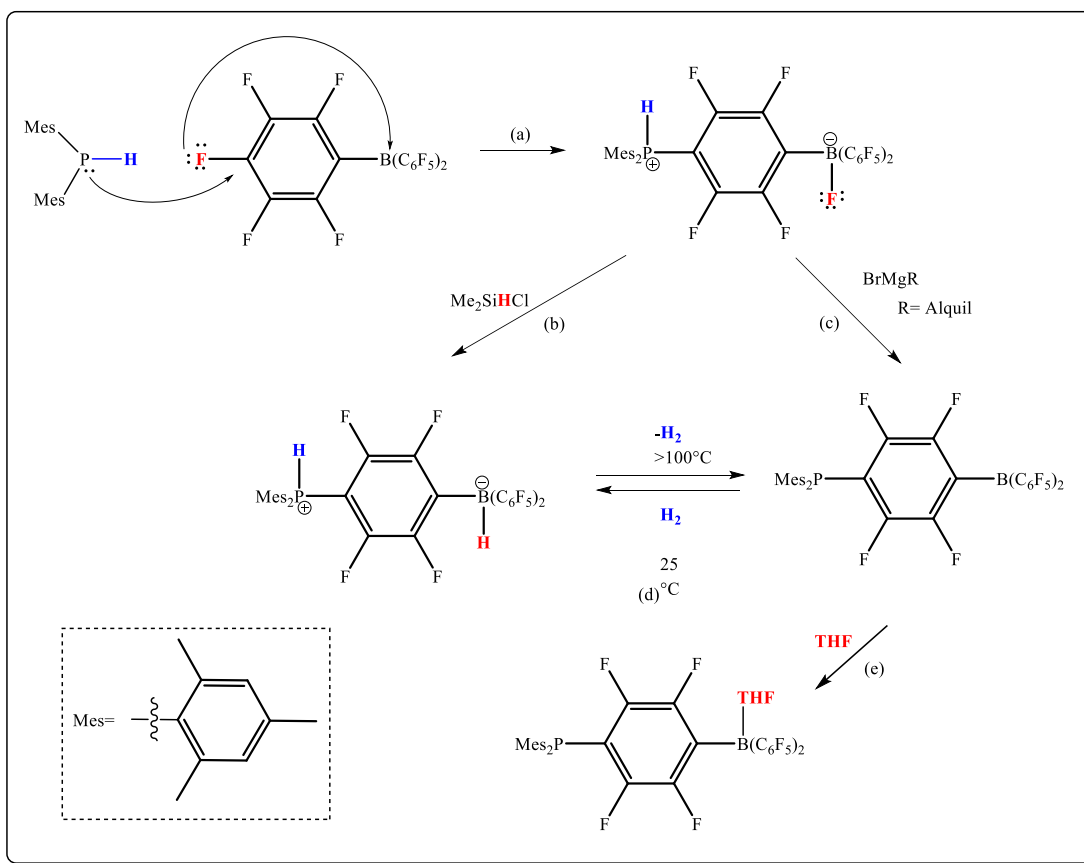
Esquema 1.2. Ejemplos inusuales de la reactividad que contradice lo postulado por Lewis.

En la última década, algunos grupos de investigación se han dado a la tarea de estudiar a detalle estos sistemas. Digno de mencionarse, los grupos de Stephan y Erker decidieron investigar más sobre la reactividad que presentan estas inusuales especies, donde el alto impedimento estérico tanto en el *AL* como en la *BL* impide la formación del aducto clásico, conduciendo de manera natural a la definición de una nueva especie denominada como *Par Frustrado de Lewis (PFL)* (Esquema 1.3).³



Esquema 1.3. Modelo de un Par Frustrado de Lewis (*PFL*).

En 2006, el grupo de Stephan⁵ explorando la reactividad de estas nuevas especies llamados *PFL* reportó el primer ejemplo de activación de la molécula de hidrógeno, de manera reversible. En dicho sistema, el *PFL* se generó a partir de una especie con alta demanda estérica como la dimesitilfosfina y el derivado de tris(pentafluorofenil)borano [B(C₆F₅)₃]. La reactividad de dicho sistema implica el ataque de la fosfina a la posición *para*-de uno de los anillos C₆F₅ del borano, conduciendo a la migración del átomo de flúor al de boro, con la concomitante formación de una especie de naturaleza zwitteriónica (Esquema 1.4, a).



Esquema 1.4. Primer ejemplo de una hidrogenación reversible por un Par Frustrado de Lewis (PFL).

El nuevo compuesto zwitteriónico, puede reaccionar con el clorodimetilsilano de fórmula $[\text{Me}_2\text{SiHCl}]$, conduciendo a la reacción de intercambio entre el fluoruro y el hidruro, sobre el átomo de boro. Conviene mencionar que dicho intercambio se lleva a cabo de manera cuantitativa, conduciendo a la formación de la correspondiente sal zwitteriónica de hidrobórato de fosfonio de fórmula $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (Esquema 1.4, b).⁵

Dicha sal zwitteriónica demostró ser extraordinariamente resistente y estable al aire a pesar de contener un fragmento de tipo hidruro y otro de naturaleza prótica. Esta propiedad anticipa, en principio, la liberación espontánea de una molécula de hidrógeno y la potencial oligomerización o polimerización del fragmento fosfina-borano. Sin embargo, dicha especie es termodinámicamente estable y presenta la liberación de la molécula de hidrógeno a temperaturas mayores de 150°C y mediante vacío. Contradiendo a las predicciones teóricas, la disolución de color rojo-naranja intenso del compuesto fosfina-borano

$[\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ no condujo a la formación de una especie polimérica, persistiendo la naturaleza monomérica en disolución. El color que presenta el compuesto $[\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ se atribuye a la completa deslocalización electrónica de los electrones π (Esquema 1.4, d). Sin embargo, el monómero no pudo ser cristalizado de manera adecuada para llevar a cabo el estudio de difracción de rayos X de monocristal. De manera independiente, la estructura del aducto derivado de THF con fórmula general $[(\text{Mes})_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})]$, fue confirmada mediante estudios de rayos X (Figura 1.1).

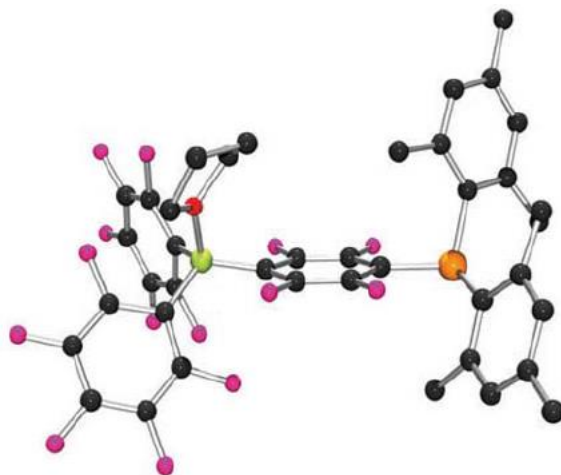
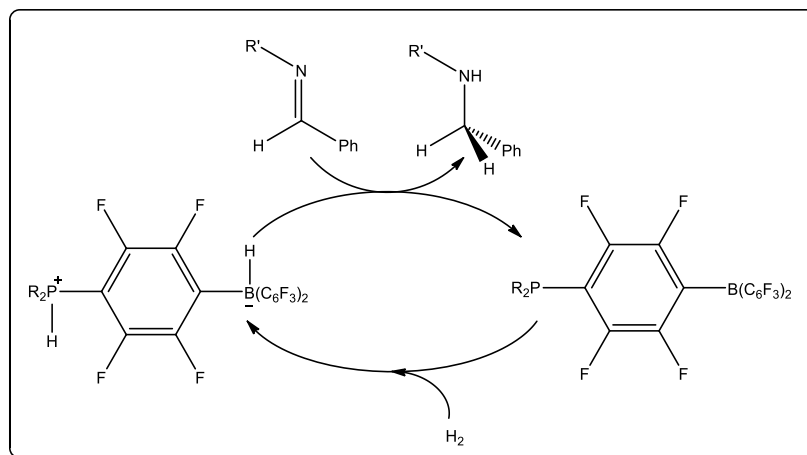


Figura 1.1. Estructura ORTEP del compuesto $[(\text{Mes})_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})]$.⁵

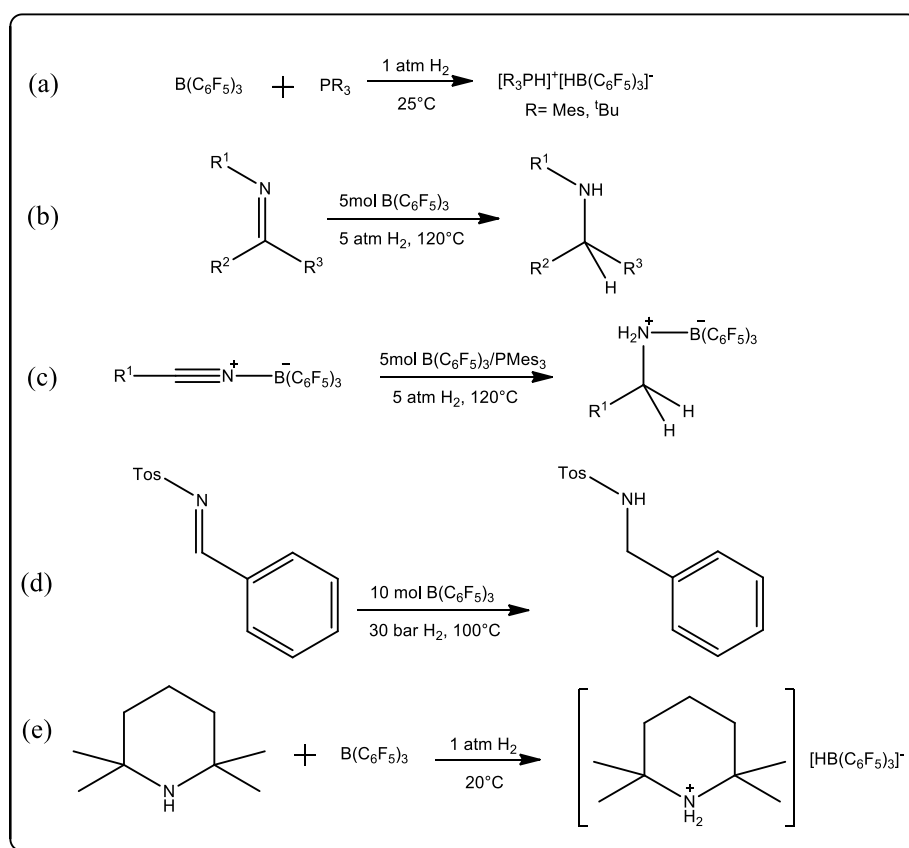
De manera adicional, el compuesto $[\text{Mes}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ pudo ser generado de manera independiente a partir de la reacción de $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ con el correspondiente reactivo de *Grignard* (Esquema 1.4, c).⁵

Una variación de esta especie zwitteriónica fosfonio-borano implica la inclusión del grupo $t\text{Bu}$ en el fragmento fosfina, permitiendo el acceso al compuesto con fórmula $[(t\text{Bu})_2\text{PH}(\text{C}_6\text{F}_4)\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$.⁶ Este nuevo derivado, es capaz de activar a la molécula de hidrógeno de manera reversible. Esta propiedad ha sido aplicada en la reacción de hidrogenación de iminas de manera catalítica, empleando tanto el derivado *Mes*- y $t\text{Bu}$ - de la imina (Esquema 1.5).⁷ Conviene destacar que sólo las iminas estéricamente voluminosas pueden ser hidrogenadas, siendo otra ilustración de la importancia del gran impedimento por volumen en el concepto de los *PFL*.



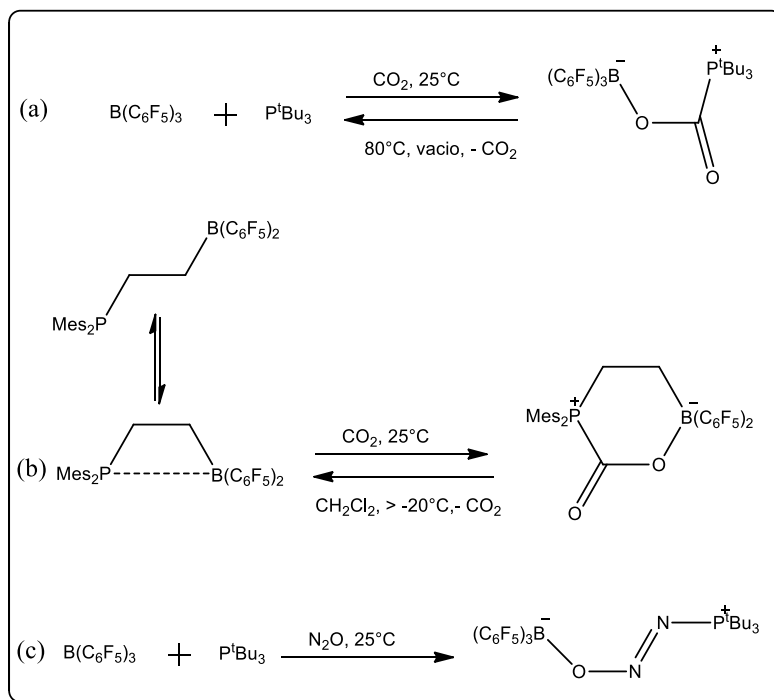
Esquema 1.5. Reducción de Iminas mediante *Pares Frustrados de Lewis* (PFL).

En este sentido, diversos grupos de investigación han encontrado que varios *PFL* pueden llevar a cabo la activación de la molécula de hidrógeno. Así, se encontró que la reacción del $[B(C_6F_5)_3]$ en combinación con una variedad de bases estéricamente impedidas en presencia de hidrógeno, conduce a la ruptura heterolítica de dicha molécula (Esquema 1.6).⁸⁻¹¹



Esquema 1.6. Algunos ejemplos de *PFL* que activan la molécula de hidrógeno.

Además de activar de la molécula de hidrógeno, se descubrió que los *PFL* se han empleado en catálisis y en la activación de moléculas pequeñas,¹²⁻¹⁷ tales como el CO₂¹⁸ y N₂O¹⁹ (Esquema 1.7).



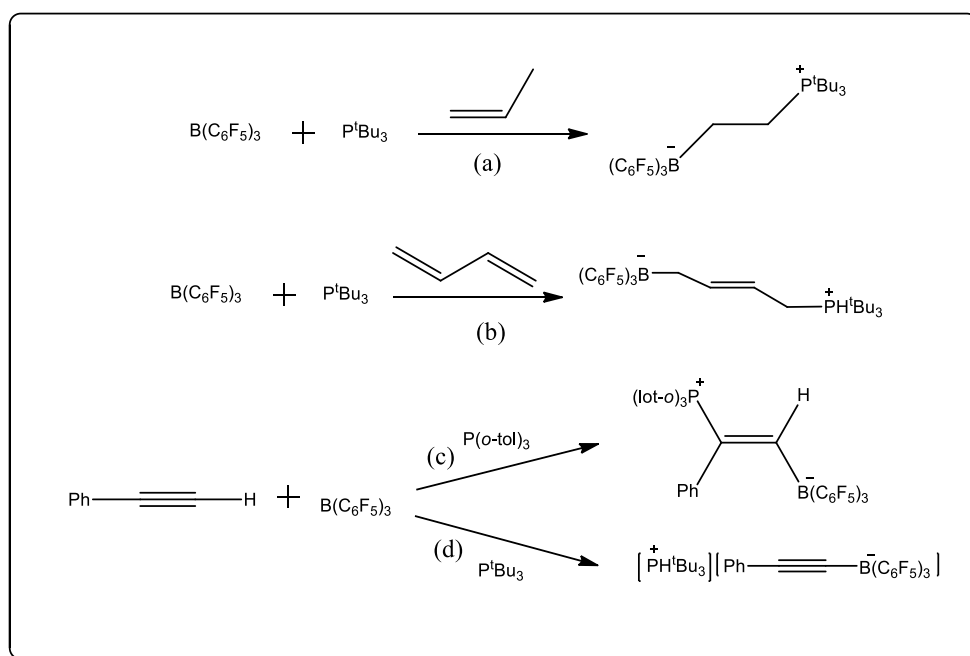
Esquema 1.7. Activación selectiva de las moléculas de CO₂ y N₂O por algunos *PFL*.

En el primer ejemplo, el tratamiento de una disolución de B(C₆F₅)₃ y P^tBu₃, en C₆H₅Br en presencia de una atmósfera de dióxido de carbono, resultó en la precipitación de un sólido blanco, el cual corresponde al compuesto ^tBu₃P(CO₂)B(C₆F₅)₃ (Esquema 1.7, a).¹⁸ De manera similar, en la segunda reacción, en una disolución de pentano el compuesto (Me₃C₆H₂)₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₂ reacciona en una atmósfera de dióxido de carbono, resultando el *ciclo*-(Me₃C₆H₂)₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₂-(CO₂). Estos dos derivados de dióxido de carbono son térmicamente estables y se observó que el compuesto ^tBu₃P(CO₂)B(C₆F₅)₃ al calentarlo a 80 °C liberó el 50% de CO₂, generando una mezcla con el correspondiente *PFL*. Posteriormente, al dejar a temperatura ambiente el compuesto *ciclo*-(Me₃C₆H₂)₂PCH₂CH₂B(C₆F₅)₂-(CO₂) se obtuvo el ciclo, que en estado sólido es muy estable, pero al estar en disolución con diclorometano o tolueno a 20 °C perdió rápidamente el dióxido de carbono.¹⁸ Al bajar la temperatura lo suficiente el CO₂ vuelve a incorporarse al compuesto

para formar el ciclo. La tercera reacción representa el primer ejemplo reportado hasta la fecha que demuestra el enlace de un par frustrado de Lewis con N₂O.¹⁹

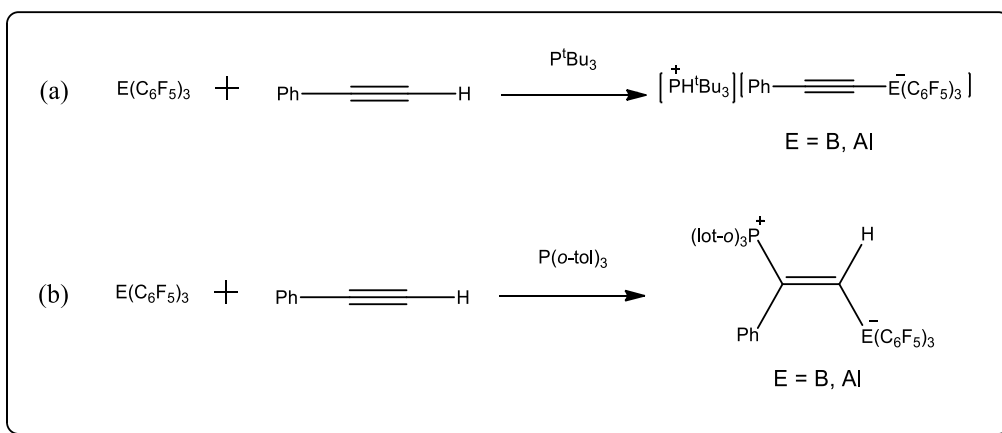
Por otro lado, algunos *PFL* pueden inducir la activación de alquenos y alquinos. El primer reporte de la activación de una olefina sencilla fue en 2007, donde el *PFL* formado entre la ^tBu₃P y el B(C₆F₅)₃ reaccionó con etileno, formando una especie zwitteriónica [^tBu₃P(C₂H₄)B(C₆F₅)₃].²⁰

Ejemplos sobre activación de alquenos y alquinos se ilustran en el Esquema 1.8. Cambiando la fosfina, Stephan y col.^{21, 22} encontraron que, dependiendo de la fuerza de la base, existe una competencia entre la reacción de desprotonación o adición sobre los alquinos terminales. Cuando se utiliza *o*-tolilfosfina en combinación con el [B(C₆F₅)₃] se formó el producto *trans*,^{21, 22} mientras que al emplear una base más fuerte y más voluminosa como la ^tBu₃P, se generó el producto de desprotonación obteniéndose solamente el producto de adición.^{23, 24}



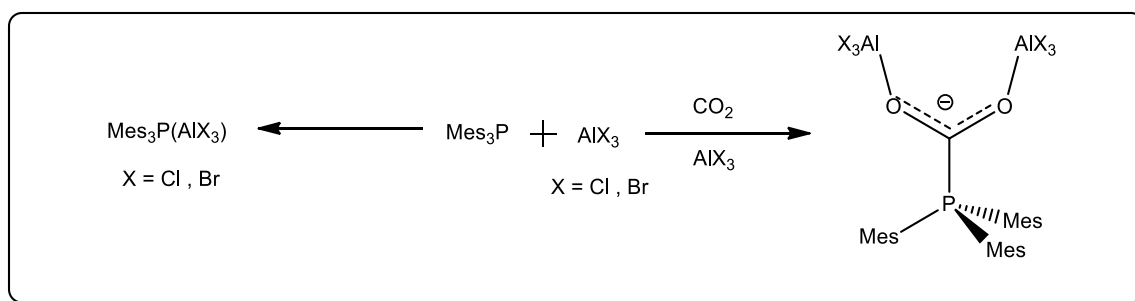
Esquema 1.8. Reacciones con olefinas, dienos y alquinos con algunos *PFL*.

Algunos *PFL* son capaces de propiciar el rompimiento o apertura de moléculas cíclicas como el THF y ciclopropanos (Esquema 1.9).²⁵⁻²⁶



Esquema 1.10. Reacciones de *PFL* de Al y B con fenilacetileno.

Por otro lado, se ha reportado la captura irreversible de CO_2 usando AlX_3 ($X = Cl, Br$) con $PMes_3$ ($Mes = 2,4,6-C_6H_2Me_3$), (Esquema 1.11), que son compuestos que presentan características de los *Pares Frustrados de Lewis*. En particular la formación del aducto de Lewis 1:1 $PMes_3/AlX_3$ ($X = Cl, Br$) (Figura 1.2, a), y del aducto 1:2 $PMes_3/AlX_3$ con CO_2 , formando el producto de fórmula $Mes_3P(CO_2)(AlX_3)_2$ ($X = Cl, Br$) (Figura 1.2, b) en donde se observa la formación del enlace P-C y Al-O con los dos oxígenos del CO_2 .³¹



Esquema 1.11. Reacciones de *PFL* de $PMes_3/AlX_3$ con CO_2 .

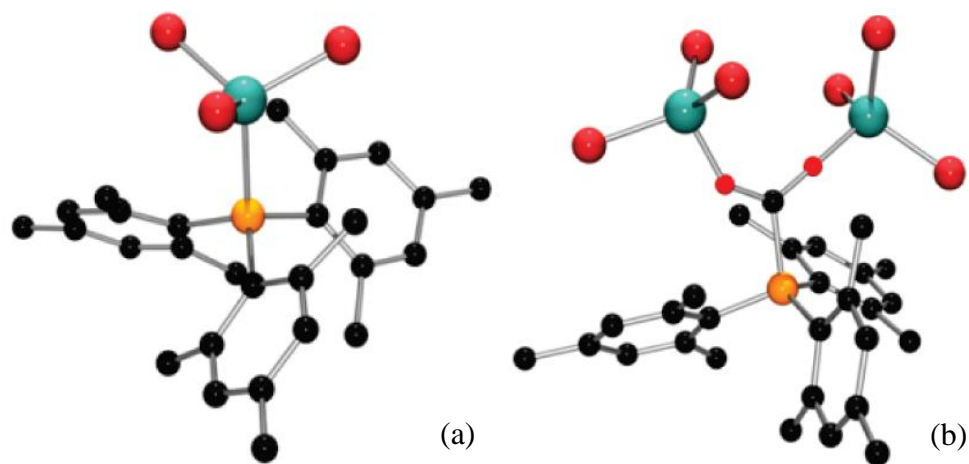
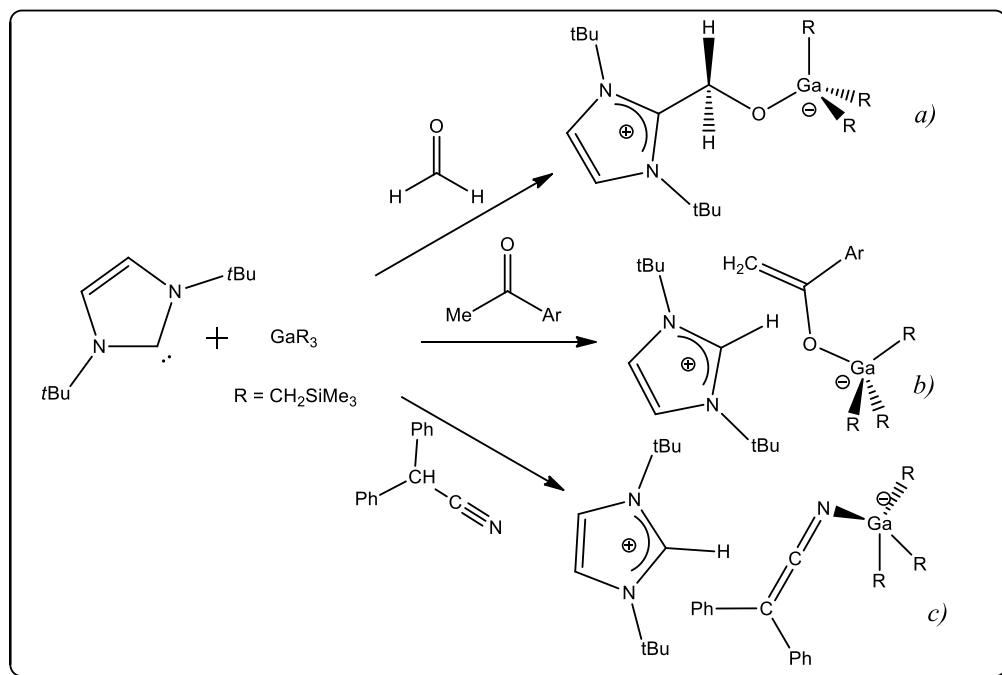


Figura 1.2. Estructura ORTEP de los compuestos Mes₃P(AlBr₃) (a), y Mes₃P(CO₂)(AlBr₃)₂ (b).³¹

En 2016 fue reportado el *PFL* formado entre el trisalkilgalio (Ga(CH₂SiMe₃)₃) con el carbeno 1,3-bis(tertbutil)imidazol-2-ilideno (tBu), aducto capaz de reducir el formaldehído, en el que el carbeno se une al carbonilo, formando la sal zwitteriónica de fórmula [tBuCH₂OGa(CH₂SiMe₃)₃] (Esquema 1.12, a). Además, este aducto activó el enlace C-H de cetonas, como la acetofenona y nitrilos como el difenilacetónitrilo (Esquema 1.12, b-c).³²



Esquema 1.12. Reacciones de *PFL* derivados de Galio.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La aplicación de los *PFL* ha tenido un gran auge en los últimos años a consecuencia de su rica e inusual reactividad y su aplicación potencial en catálisis libre de metales. Algunos *PFL* han sido usados principalmente en la activación de moléculas pequeñas, tanto de manera estequiométrica como catalítica, teniendo como ejemplo a la molécula de hidrógeno. Dentro de la constitución básica de dichos *PFL*, la mayoría son especies derivadas de boro-fósforo, habiendo pocos casos selectos de reportes donde se utilicen derivados de aluminio, en la parte ácida. Por tanto, el presente proyecto de investigación fue dirigido a llevar a cabo un estudio que permita conocer el comportamiento de algunos ácidos de Lewis derivados de aluminio y estudiar su reactividad frente a algunas bases de Lewis que contengan por átomos donadores al nitrógeno o al fósforo. Finalmente, se estudiaron estos nuevos sistemas como posibles *PFL* en la activación de alquinos.

1.3 OBJETIVO GENERAL

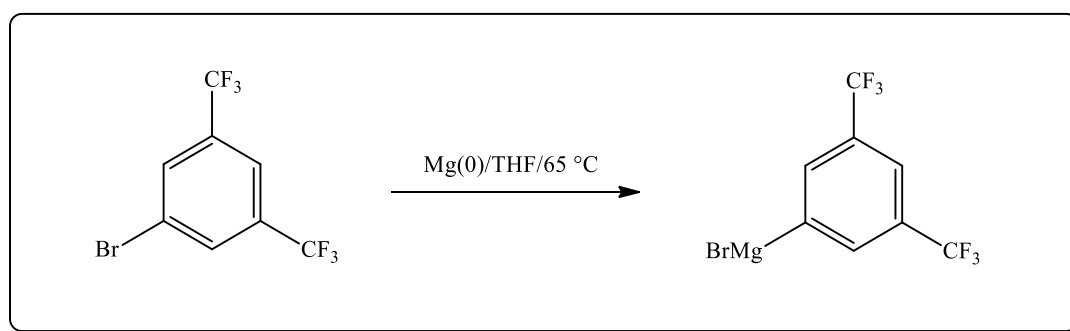
Sintetizar, caracterizar y estudiar la reactividad de nuevos *Pares Frustrados de Lewis* que contienen aluminio en el fragmento ácido.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar y caracterizar el compuesto de aluminio derivado del tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil) con fórmula $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3]$.
- Estudiar las reacciones entre el $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3]$ frente a algunas bases p.e. la 2,6-Diisopropilánilina, la PPh_3 y el *rac*-BINAP, con la potencial formación de posibles *PFL* de tipo aluminio-base.
- Estudiar la reacción de interacción entre el tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil) de aluminio $\text{Al}[\text{Ph}(\text{CF}_3)_2]_3$ con el fenilacetileno. Así como la posible reactividad que presenten los *PFL* de tipo aluminio-base.

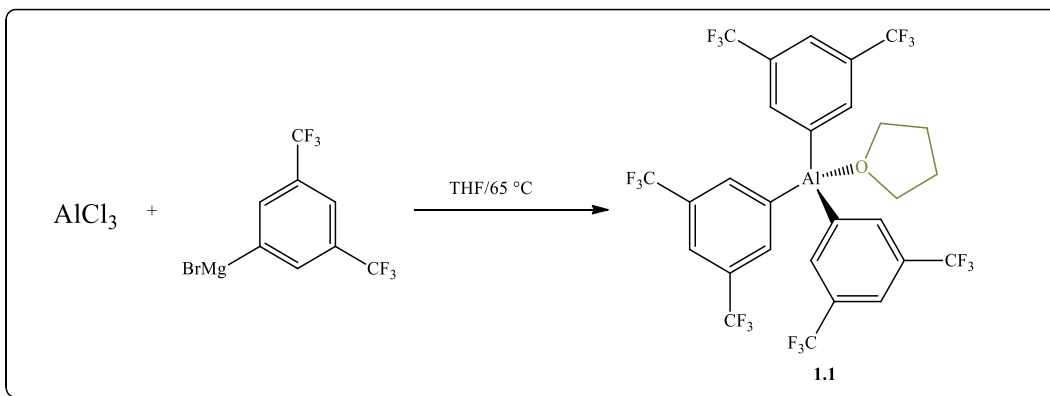
1.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El primer objetivo fue llevar a cabo la síntesis del complejo de aluminio con el 3,5-bis(trifluorometil)fenil con fórmula general $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3]$. Para ello, se tomó como referencia la ruta de síntesis previamente reportada por Kolychev y col.³³ Así, el primer paso consistió en sintetizar el reactivo de Grignard derivado de la reacción entre el 3,5-bis(trifluorometil)-bromobenceno y magnesio (Esquema 1.13). Conviene mencionar que dicha reacción se debe llevar a cabo bajo concentraciones de alta dilución (0.5 M o menor) y a una temperatura constante de 65 °C, siendo sumamente estricto el control de tales condiciones, ya que al ser modificadas se puede provocar una explosión.³⁴



Esquema 1.13. Síntesis del reactivo de Grignard derivado del 3,5-bis(trifluorometil)fenil.

Una vez sintetizado el reactivo de Grignard, se procedió a obtener el ácido de Lewis deseado siguiendo la reacción mostrada en el Esquema 1.14. Así, mediante una adición gota a gota de una disolución del reactivo de Grignard recién preparado a una disolución del cloruro de aluminio anhidro en THF y posterior calentamiento a 65 °C, durante un periodo de seis días, condujo a la formación de un sólido incoloro. La mezcla de reacción se llevó a sequedad, conduciendo a la formación de un sólido de color amarillo pálido. Posteriormente, se adicionó tolueno hasta disolver, quedando en el fondo un sólido blanco que se filtró, eliminando así la sal de magnesio. La disolución se concentró, seguida de la adición de hexano, formándose un sólido amarillo pálido, de donde se obtuvieron aproximadamente 2.0 g (57.8 % de rendimiento).



Esquema 1.14. Síntesis del ácido de Lewis, compuesto **1.1**.

La estructura propuesta para el compuesto **1.1** se basó en el análisis de los espectros de RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$). En el espectro de RMN de protón se observan dos señales a 7.62 y 7.03 ppm, con una relación 3:6, las cuales se asignaron a los protones de los anillos aromáticos (Figura 1.3). En tanto, las señales anchas en 3.74 y 1.26 ppm, que integran para 4 protones cada una, se asignaron a los protones metilénicos del anillo de un THF.

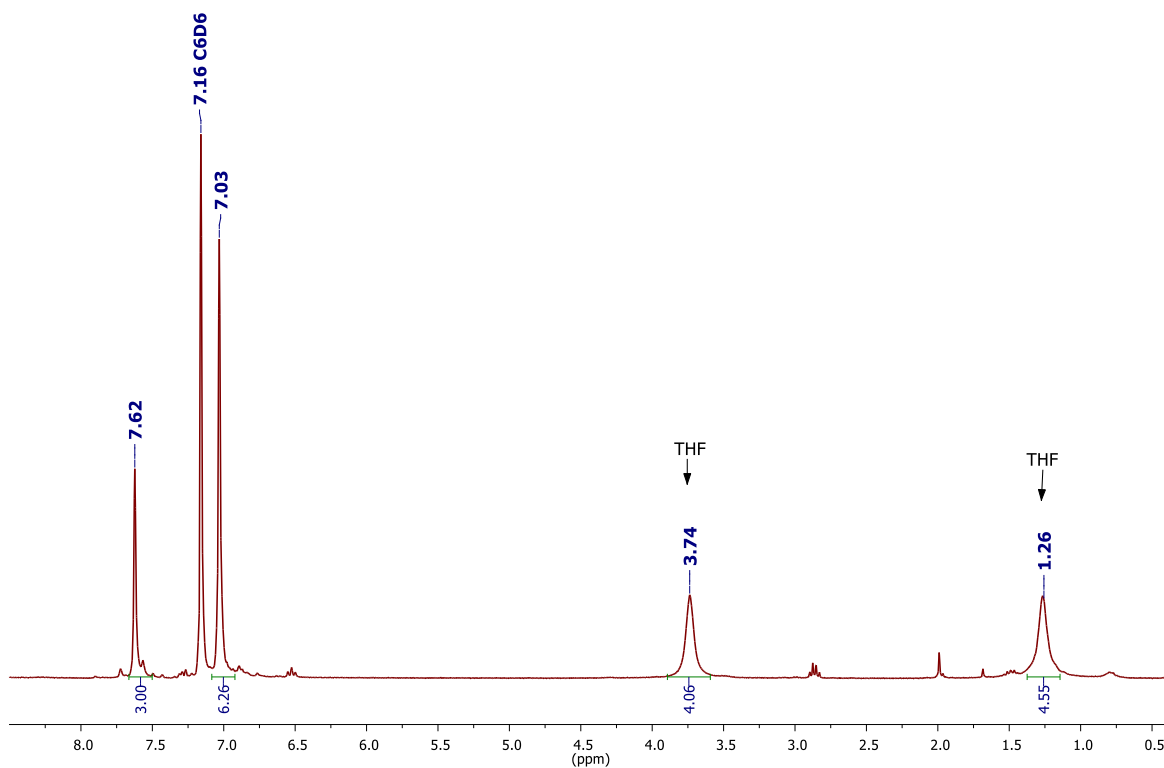


Figura 1.3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1.1**.

Es importante mencionar, que el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentó varias señales como multipletes debido al acoplamiento de los átomos de flúor con los de carbono (Figura 1.4). La señal cuadruple a 132.45 ppm corresponde al grupo $-\text{CF}_3$ (q, $^1J_{(C,F)}= 66$ Hz). En tanto las señales que aparecen como multipletes a 125.36 y 122.45 ppm son asignadas a los carbonos de las posiciones 3, 3' y 4 de los anillos aromáticos. Además, se observan las señales correspondientes al anillo del THF a 69.47 y 25.34 ppm.

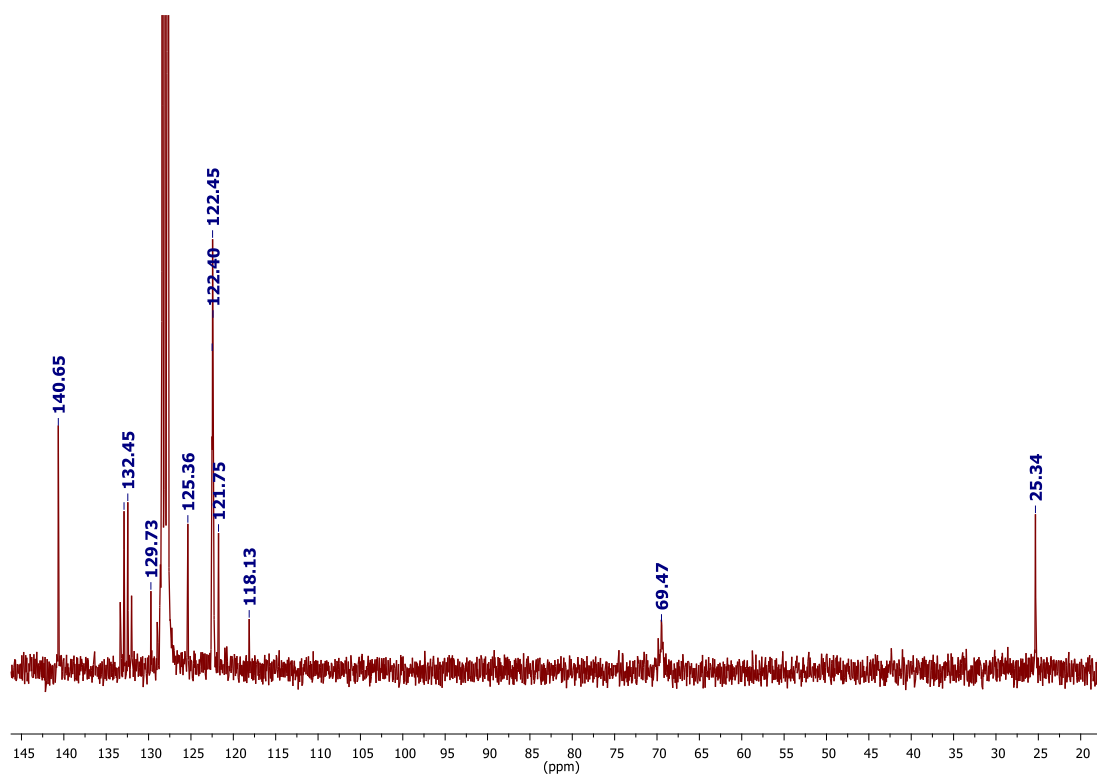


Figura 1.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1.1**.

De manera adicional, el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **1.1** (Figura 1.5), presenta una señal a -64.1 ppm, la cual se ubica en la región de desplazamiento químico característica para el grupo $-\text{CF}_3$, en derivados análogos.³³

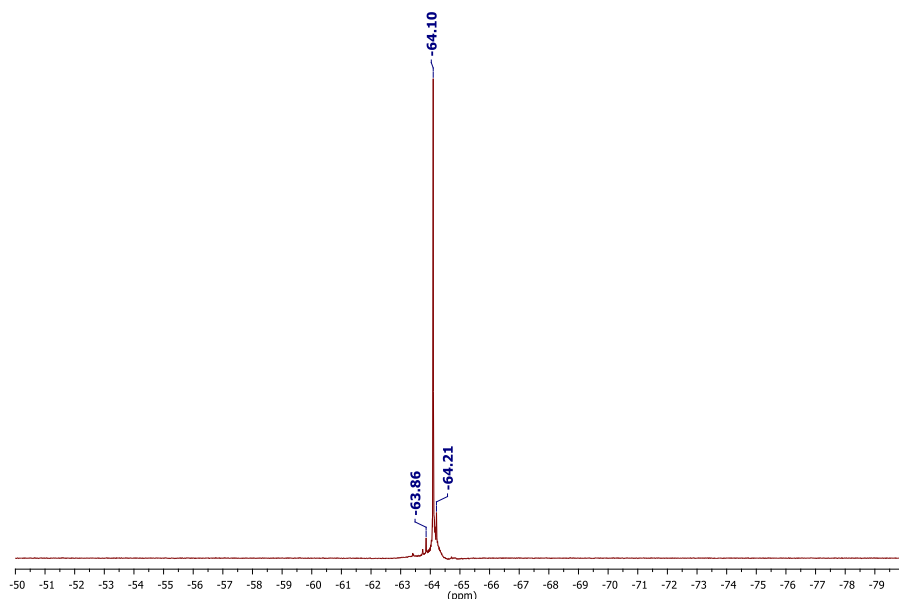


Figura 1.5. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1.1**.

El espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.6) muestra una señal muy ancha en 53.13 ppm y ancho de 15 548 Hz el cual, según la literatura, es característico de especies en las que el aluminio se encuentra enlazado al carbono, con una geometría tetraédrica y el ancho de la señal se relaciona con la simetría del complejo, teniendo en cuenta que a mayor simetría más angosta será la señal.³⁵⁻³⁹

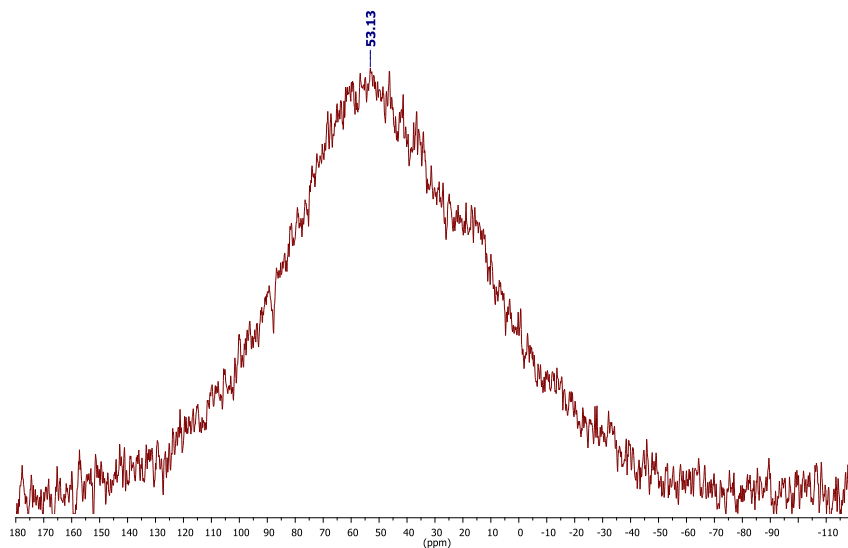


Figura 1.6. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1.1**.

Se analizó la influencia de la concentración de THF con el compuesto **1.1**, observando el cambio en los desplazamientos químicos de las señales de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$. Al haber una mayor concentración de THF en la muestra, en el espectro de resonancia de protón solo se observan las señales correspondientes al THF. En el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se manifestaron dos señales una a -63.9 ppm y otra en -64.14 ppm lo que sugiere la presencia de un ambiente químico diferente para los átomos de flúor presentes en el compuesto **1.1** o la existencia de otro compuesto diferente (compuesto **1.2**) (Figura 1.7). Se comparó el tamaño de estas dos señales observando que hay entre ellas una relación de 3:2.

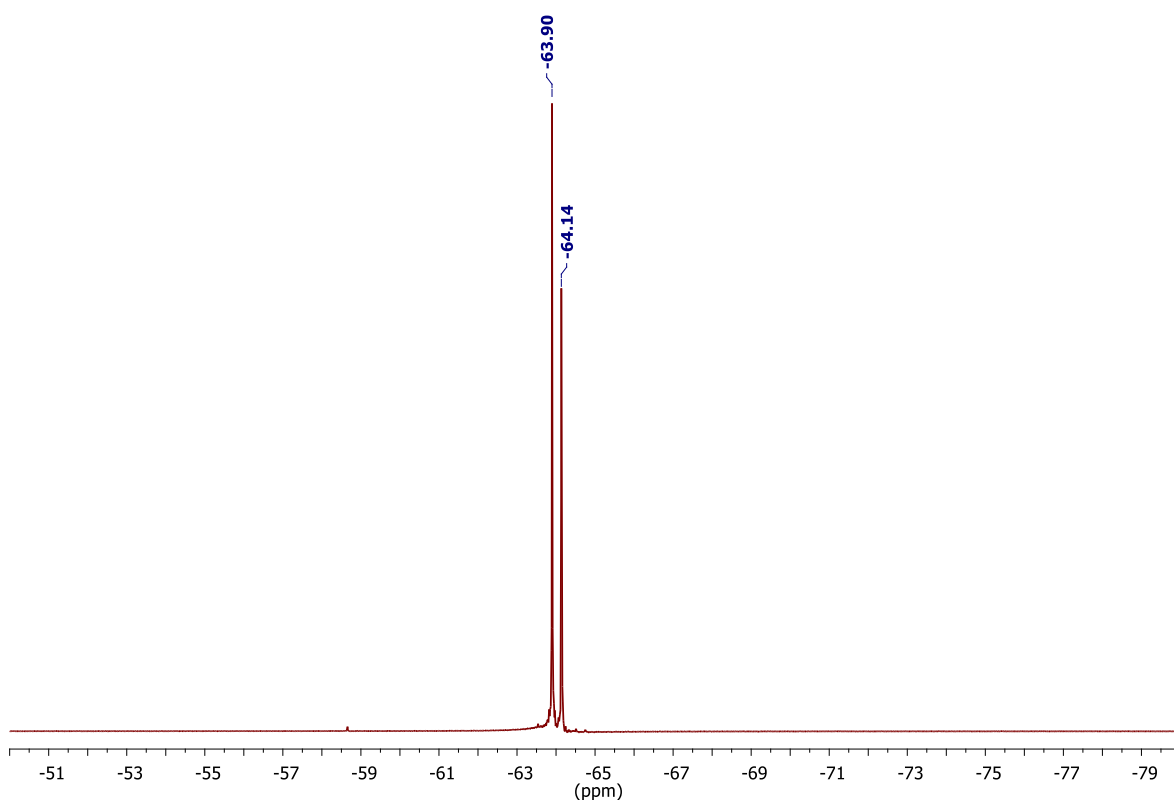
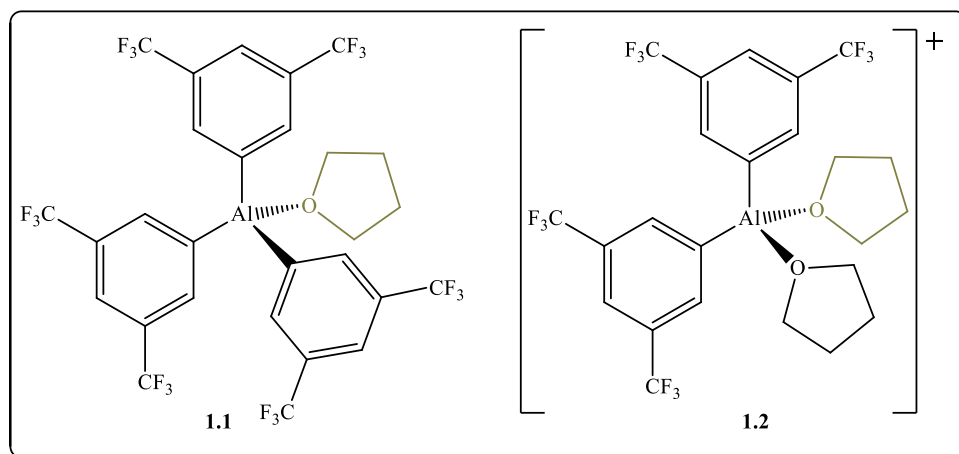


Figura 1.7. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1.1** en presencia de alta concentración de THF.

Respecto al espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ se observa la presencia de una señal más angosta en 131.05 ppm (ancho de 452 Hz). Lo cual sugiere la presencia de una especie que tiene un aluminio con esfera de coordinación tetraédrica con mayor simetría, en buen acuerdo con lo reportado por otros grupos de investigación (Figura 1.8).³⁵⁻³⁹ A partir de esta información, se propone la existencia de dos complejos diferentes en disolución (Esquema

1.15), en la que, debido a la señal en 131.05 ppm, se propone un segundo complejo tetraédrico unido a dos moléculas de THF (Compuesto **1.2**), y la señal en 50.32 ppm, que pertenece al compuesto **1.1**, con una molécula de THF. Es de esperarse que el THF sea parte de la esfera de coordinación del aluminio, ya que el oxígeno es muy buena base de Lewis.



Esquema 1.15. Propuesta de los compuestos **1.1** y **1.2** en presencia de alta concentración de THF.

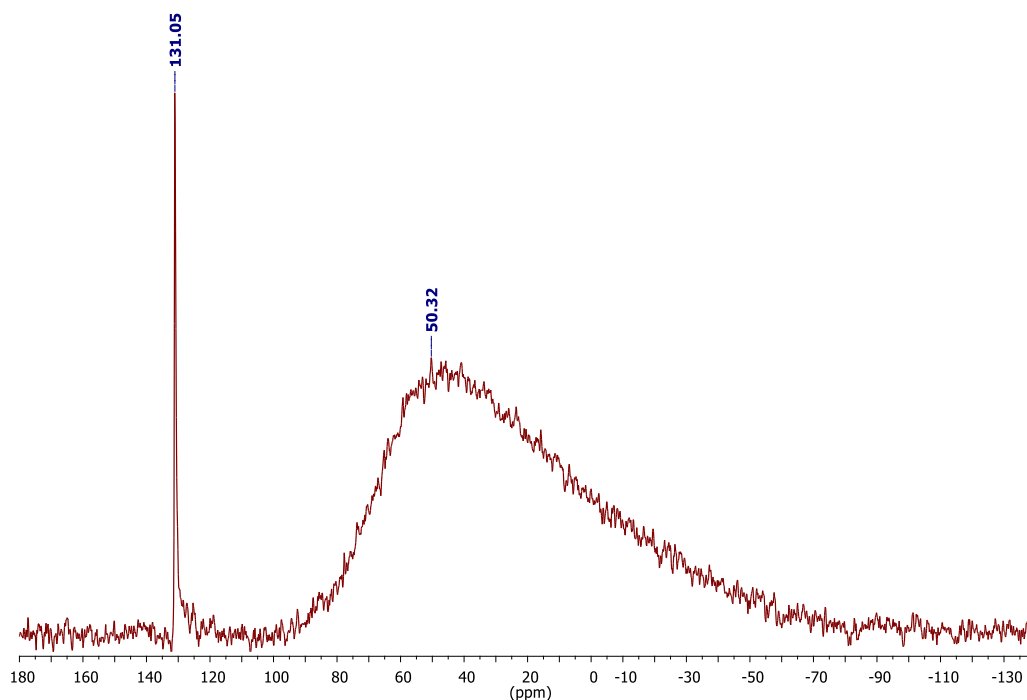
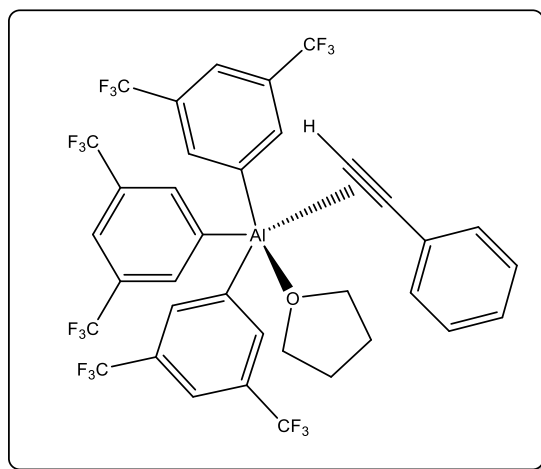


Figura 1.8. Espectro de RMN de ²⁷Al{¹H} del compuesto **1.1** en presencia de alta concentración de THF.

Siguiendo con el objetivo de obtener un compuesto derivado de aluminio y que éste sea capaz de activar a una especie insaturada, se procedió al estudio de la reactividad del compuesto **1.1** frente al fenilacetileno (reacción 1). Así, el tratamiento de una disolución de **1.1**, en tolueno a la temperatura ambiente, con dos equivalentes de fenilacetileno conduce a la formación de una nueva especie, en buen acuerdo con el análisis de los espectros de RMN del crudo de reacción (Figura 1.9). Digno de mencionar, es la señal que se observa a 2.74 ppm, la cual se asigna al protón que corresponde al triple enlace. Aunque la literatura reporta un desplazamiento químico de 3.05 ppm, hay un corrimiento de 0.31 ppm a campo alto. En 2010 se publicó un ejemplo de la interacción del compuesto de $B(C_6F_5)_3$ con el fenilacetileno, formando el compuesto $[B(C_6F_5)_2(C_6F_5)C=C(H)B(C_6F_5)_3]^{40}$. En el espectro de RMN de 1H , el que se encuentra unido al doble enlace, presenta un desplazamiento de 9.32 ppm. En ejemplos con aluminio y fenilacetileno solo hay reportes en presencia de bases de Lewis.^{21,}⁴⁰ En estos ejemplos; el aluminio interacciona con el triple enlace, rompiéndolo y formando la correspondiente sal zwitteriónica, quedando un doble enlace. El protón unido a este nuevo doble enlace, presenta un desplazamiento entre 8.0 y 9.5 ppm. En nuestro caso, se propone que el aluminio interacciona con el triple enlace, sin embargo, no es tan fuerte como para romperlo debido a la presencia del THF en la esfera de coordinación (Esquema 1.16), pero esta interacción es suficiente como para que se desplace 0.31 ppm a campo alto.



Esquema 1.16. Propuesta de la interacción del compuesto **1.1** con el fenilacetileno en THF.

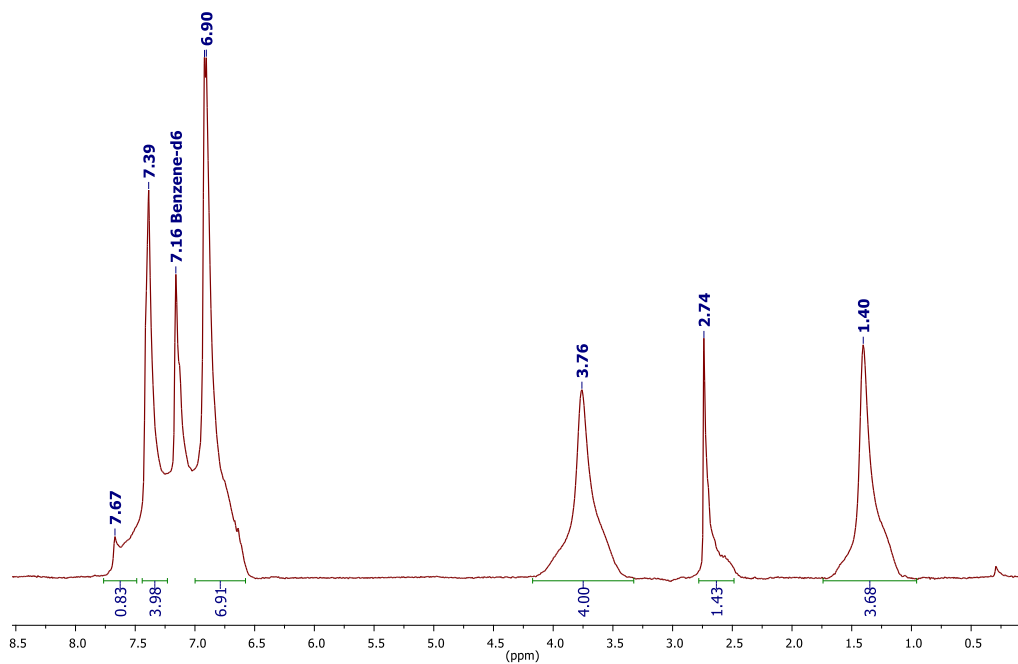


Figura 1.9. Espectro de RMN de ^1H del crudo de la reacción de **1.1** con fenilacetileno (reacción 1).

En el caso del espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal a -64.1 ppm y otra muy pequeña a -64.33 ppm (Figura 1.10).

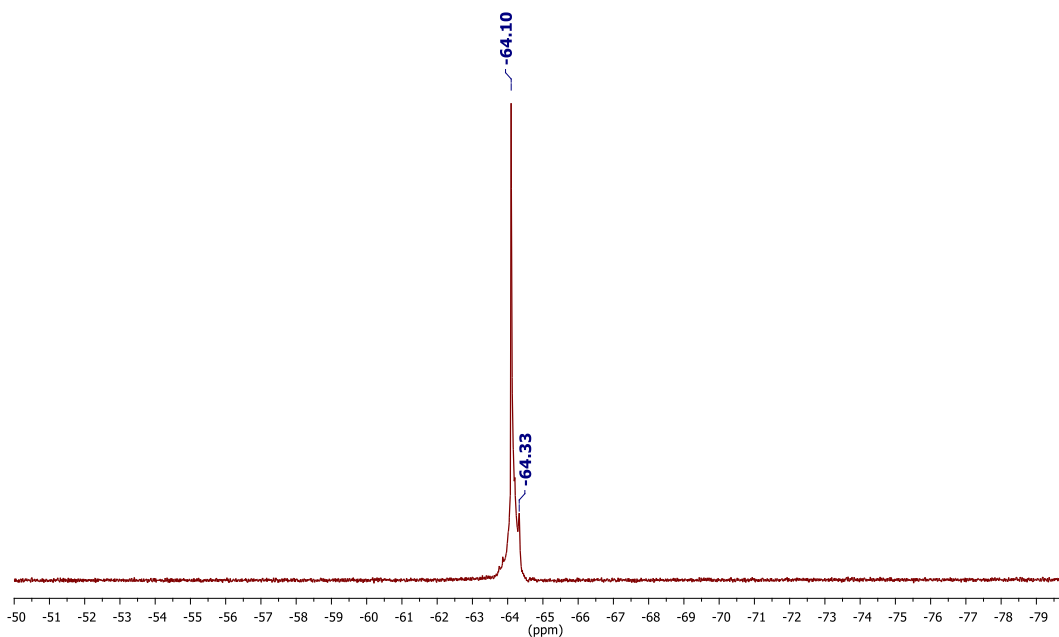


Figura 1.10. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con fenilacetileno en presencia de THF (reacción 1).

En tanto, en el espectro de aluminio se observa que la señal obtenida en RMN de ^{27}Al (Figura 1.11) se desplaza a campo alto a 47.77 ppm (tres ppm con respecto al material de partida) con un ancho de señal aproximadamente de 16 096 Hz, mayor a la que presenta el compuesto **1.1**. Retomando que lo ancho de la señal es atribuido a la distorsión de la esfera de coordinación del aluminio y a lo observado en el espectro de RMN de ^1H , se propone que hay cierta interacción del aluminio con el triple enlace, sin alterar a éste o al enlace C-H. Lo anterior se fundamenta al tomar en cuenta que el desplazamiento de la señal del hidrógeno unido al triple enlace, no es tan significativo como se esperaría.^{21, 40, 41}

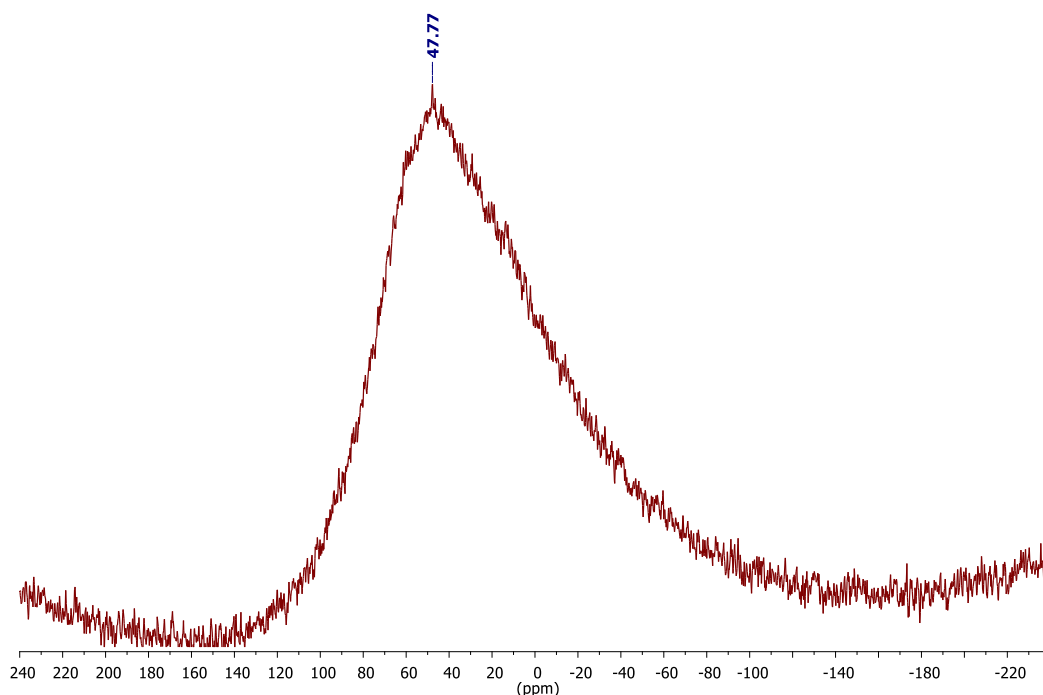


Figura 1.11. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1.1** con fenilacetileno en presencia de THF (reacción 1).

Tomando en cuenta que uno de los objetivos específicos, es el estudio y análisis de la interacción del compuesto **1.1** con bases de Lewis, se realizó la reacción con la 2,6-diisopropilanilina (reacción 2).

Analizando el espectro de RMN de ^1H y comparando el espectro de la 2,6-diisopropilanilina libre (Figura 1.12) con el crudo de la reacción con el compuesto **1.1** (Figura 1.13), se observan que las señales correspondientes a los metilos de los isopropilos a 1.13

ppm y 1.11 ppm, están desplazados 0.2 ppm a campo alto con respecto a la 2,6-diisopropilanilina libre.⁴² Además, el grupo metino del isopropilo se observa como un multiplete en 2.85 ppm (m, $^1J_{(H)}= 6$ Hz). Esta señal, en comparación de la 2,6-diisopropilanilina libre (3.06 ppm), presenta un desplazamiento de 0.2 ppm a campo alto (Figura 1.13). La señal de los protones del grupo amino en el crudo de reacción se observan en 1.23 ppm, mientras que en la 2,6-diisopropilanilina libre se encuentran en 4.20 ppm. Para esta señal se observa un cambio significativo en el desplazamiento, 2.97 ppm hacia campo alto. Por lo tanto, se puede sugerir que es posible que exista una interacción entre el aluminio y el nitrógeno.

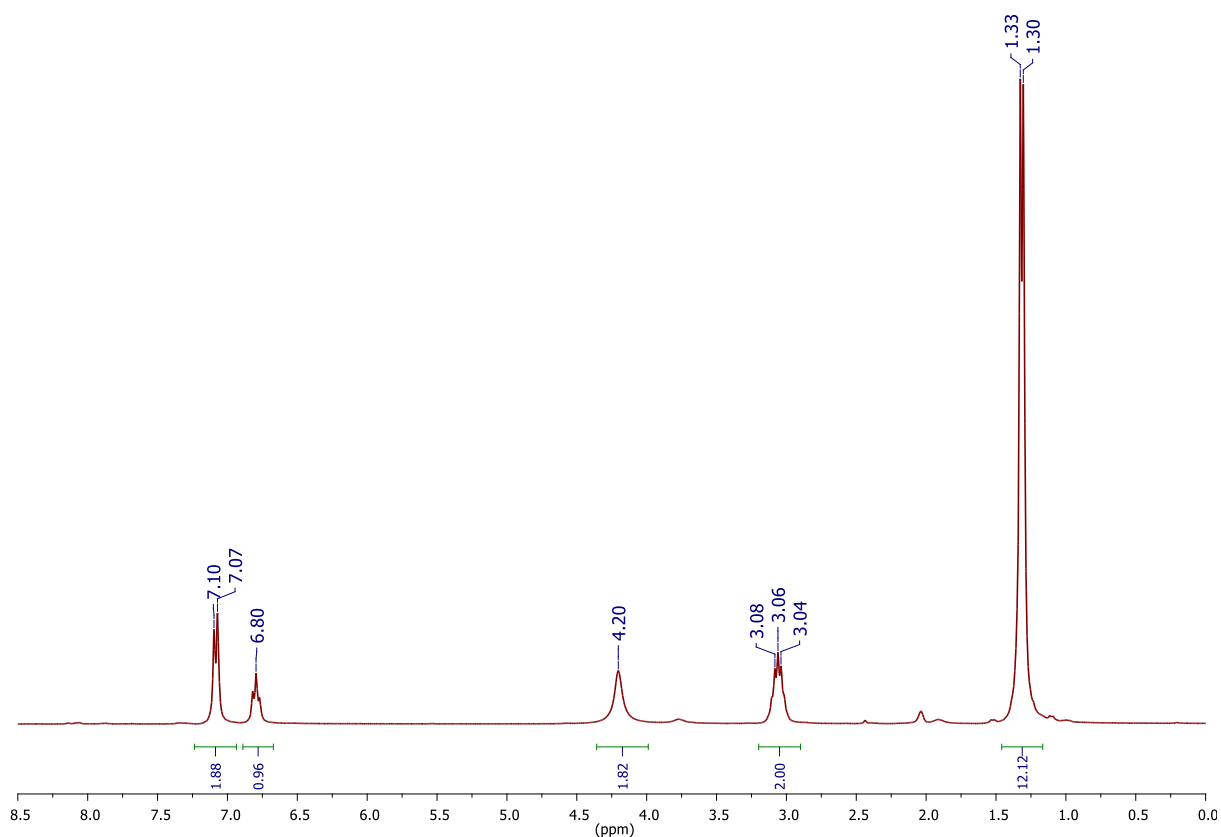


Figura 1.12. Espectro de RMN de ^1H de la 2,6-diisopropilanilina.

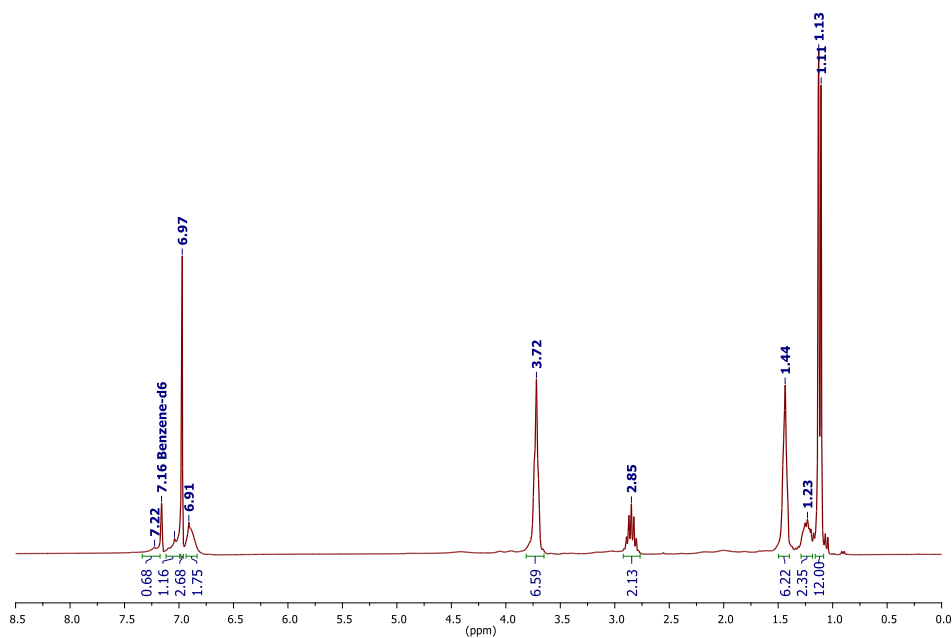


Figura 1.13. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-diisopropilanilina en presencia de THF (reacción 2).

En el espectro de RMN de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.14) se observa una señal a -64.12 ppm y dos señales de menor intensidad en -63.90 y -64.24 ppm, que en un principio se consideró equivocadamente que eran señales satélites, cuando en realidad corresponden al flúor en diferente ambiente químico.

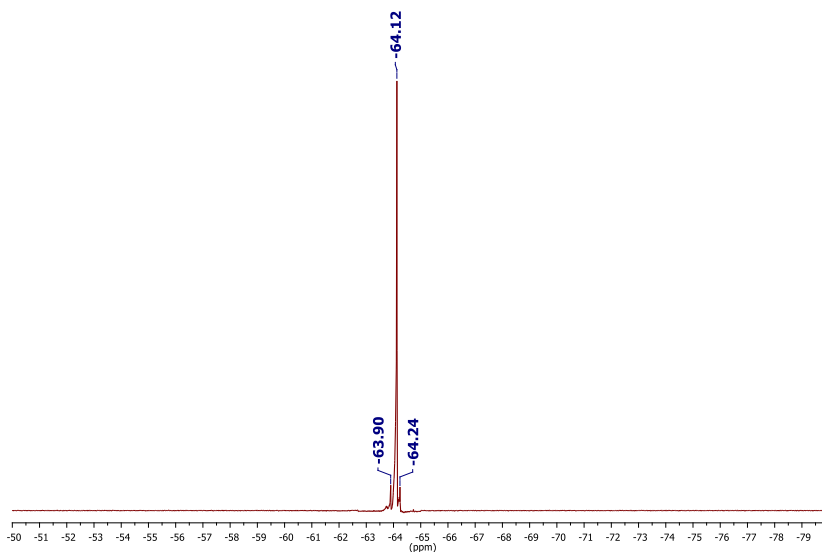


Figura 1.14. Espectro de RMN de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-diisopropilanilina (reacción 2).

En el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (figura 1.15), se observa una señal ancha en 48.96 ppm, con un ancho de señal de 13 344 Hz. Además, se observa una segunda en 14.14 ppm, por lo que se sugiere que hay dos tipos de interacción con el aluminio del compuesto **1.1**.

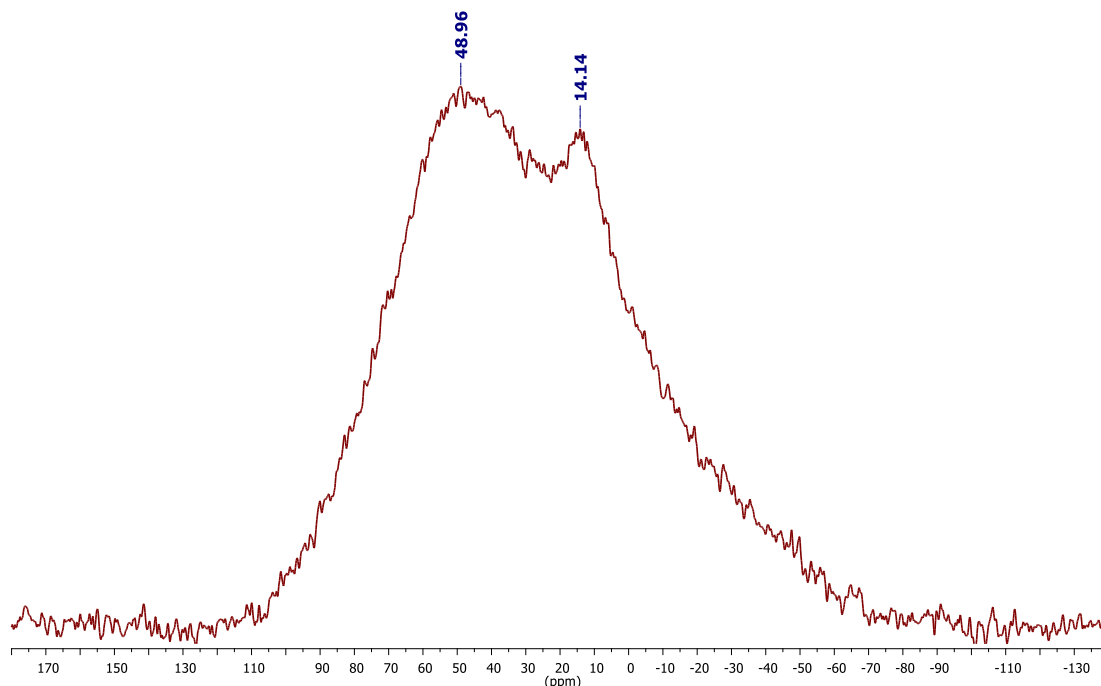


Figura 1.15. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-diisopropilanilina (reacción 2).

Una vez analizado el crudo de reacción, se procedió a tratarlo con fenilacetileno, en una relación 1:3, con respecto al compuesto **1.1**, con el objetivo de poder activar el enlace triple $C_{sp}-C_{sp}$ o el C-H *in situ* y en un solo paso (reacción 3). En el espectro de RMN de protón (Figura 1.16) del crudo de reacción se observa la señal para el protón del triple enlace en 2.77 ppm y los protones de los metilos de los isopropilos en 1.22 ppm, no observándose diferencia significativa con relación a los resultados anteriores. Así mismo, se observó otra señal que en 2.12 ppm, que se encuentra en el intervalo correspondiente a protones unidos a carbonos con hibridación sp^3 .

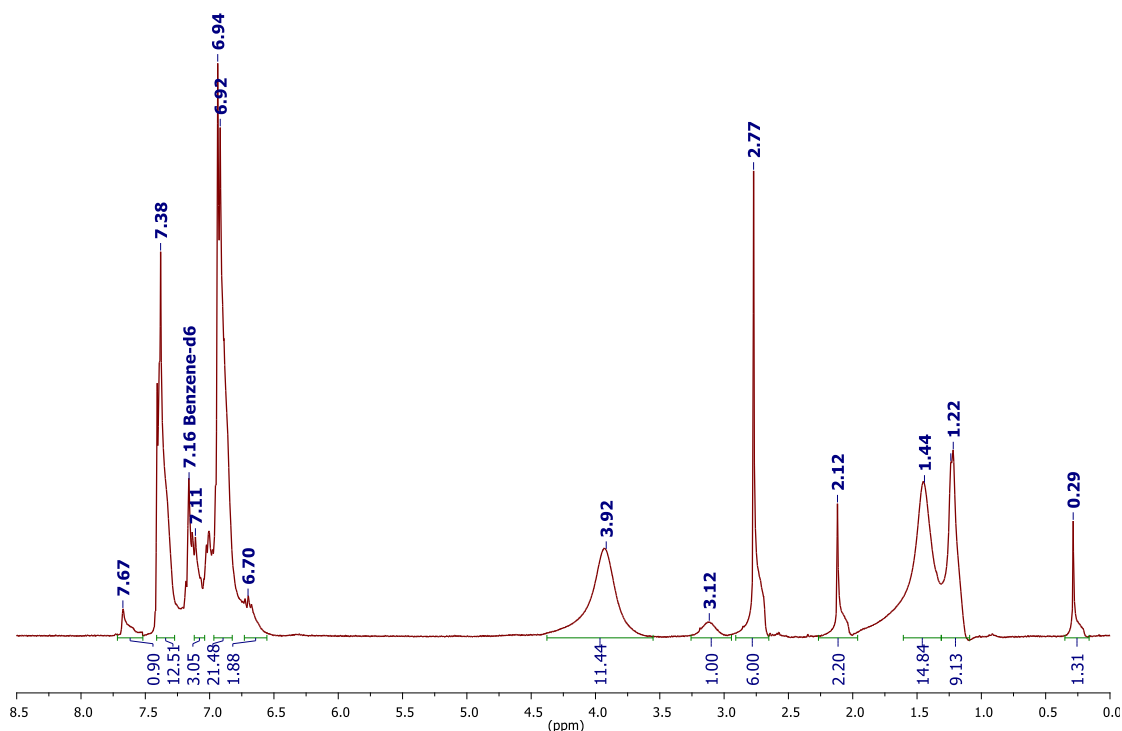


Figura 1.16. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-diisopropilanilina + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 3).

En el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.17) del crudo de la reacción con el fenilacetileno se observa una señal ancha en 47.23 ppm, con un ancho de señal de 15 630 Hz. Además, se observa una segunda señal en 12.58 ppm. Según lo reportado en la literatura el desplazamiento de las señales de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ se relaciona con el número de coordinación del aluminio, indicando que al ser más cercano al cero, aumenta su número de coordinación hasta ser octaédrica.³⁵ Con estos resultados podemos comparar las señales de desplazamiento de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ con los demás compuestos (Tabla 1.1).

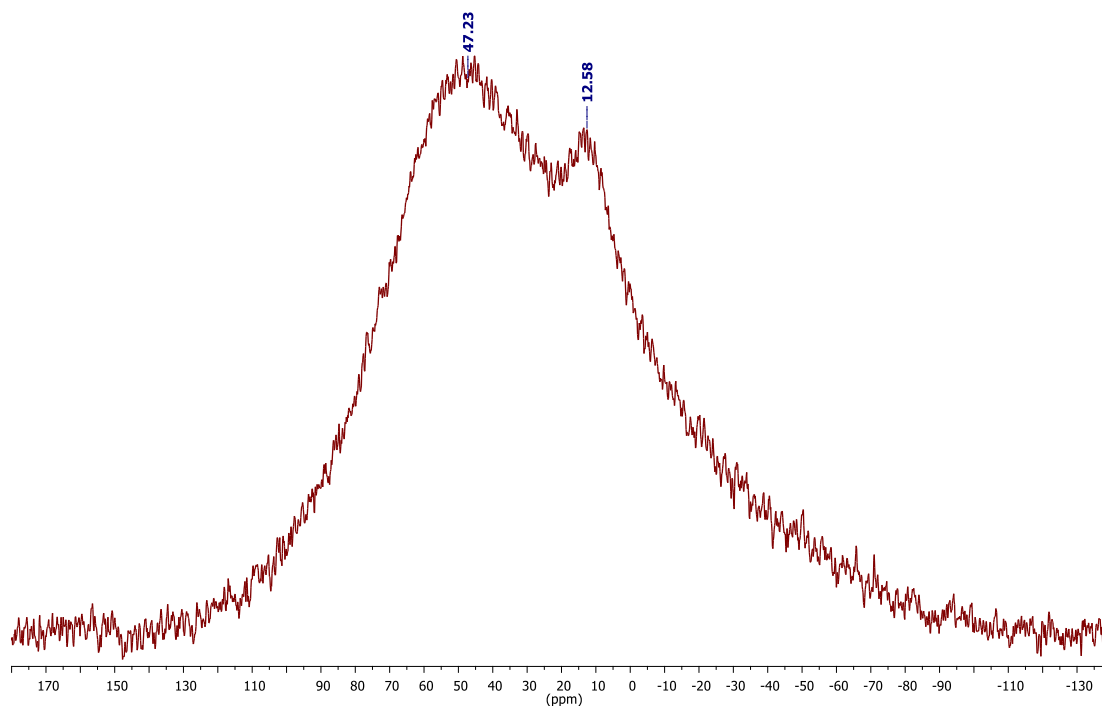


Figura 1.17. Espectro de RMN de ²⁷Al{¹H} del compuesto de Al-(C₆H₃-(CF₃)₂)₃ con 2,6-diisopropilanilina + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 3).

Tabla 1.1. Desplazamientos de RMN de ²⁷Al de las reacciones con Al-(C₆H₃-(CF₃)₂)₃ con 2,6-Diisopropilanilina y con HCCPh.

Reacción	Señal de RMN de ²⁷ Al (ppm)	Ancho de señal (Hz)	2da señal de RMN de ²⁷ Al-RMN (ppm)
Al-(C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂) ₃	53.13	15 548	-----
+ HCCPh (reacción 1)	47.77	16 096	-----
+ 2,6-Diisopropilanilina (reacción 2)	48.96	13 344	14.14
+ 2,6-Diisopropilanilina + HCCPh (reacción 3)	47.23	15 630	12.58

Analizando la Tabla 1.1, debe mencionarse que al estar presente la 2,6-diisopropilanilina, existen dos átomos de aluminio, con diferente número de coordinación, en presencia o en ausencia del fenilacetileno. Una de ellas correspondiente a una coordinación

pentacoordinada y la segunda que se encuentra a campo bajo corresponde a una coordinación tetraédrica.³⁵ La interacción del fenilacetileno al estar presente la 2,6-diisopropilanilina aumenta la simetría ya que se observa que el ancho de la señal del aluminio disminuye.

En la cuarta reacción, se utilizó la PPh_3 como base, la cual se adicionó en una relación 1:1 a una disolución del compuesto **1.1** en THF a la temperatura ambiente (reacción 4). En el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.18) la señal se encuentra en 43.98 ppm con ancho de banda de 20 144 Hz y con un hombro en 10.24 ppm. La señal del hombro, comparada con la del compuesto **1.1**, se observó a campo más alto y con ancho de banda mayor. La señal en 10.24 ppm sugiere la posible existencia de un aluminio con número de coordinación mayor.³⁵

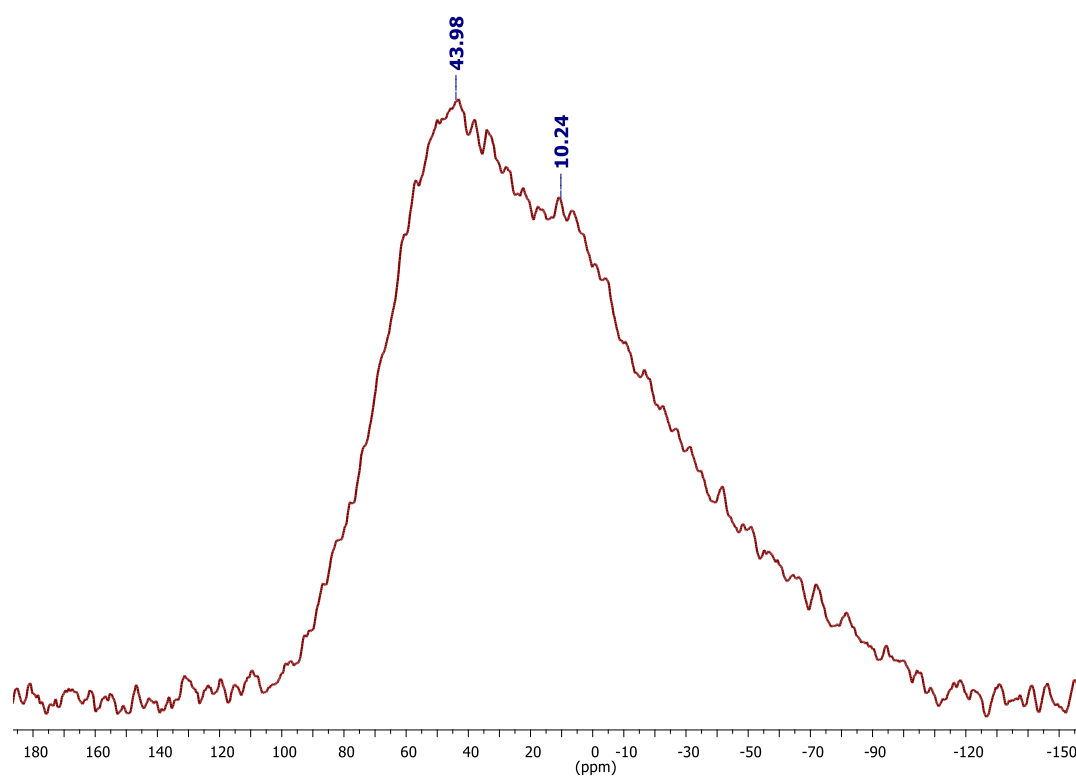


Figura 1.18. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3 (reacción 4).

En el Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.19) hay tres señales: en -64.16 (la de mayor intensidad), en -63.62 y en -63.91 ppm, respectivamente, siendo ésta última la de menor intensidad.

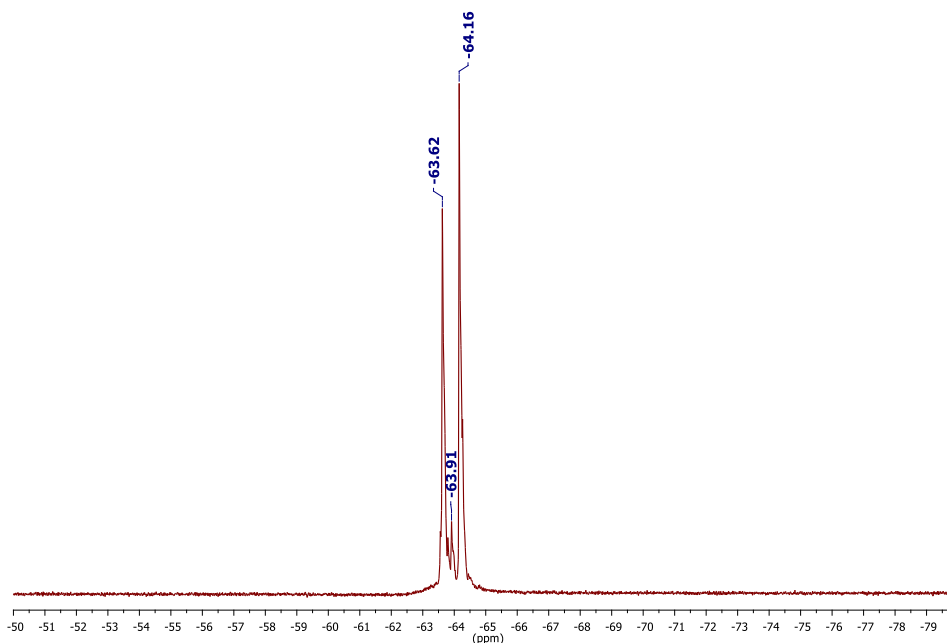


Figura 1.19. Espectro de RMN de ^{19}F { ^1H } del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3 (reacción 4).

En el espectro de RMN de ^{31}P { ^1H } (Figura 1.20) se observan dos señales: una de mayor intensidad en -6.08 ppm que corresponde al desplazamiento químico para la PPh_3 y otra de menor intensidad en 35.56 ppm, que se sugiere asignar al fósforo que interacciona posiblemente con el aluminio del compuesto **1.1**.

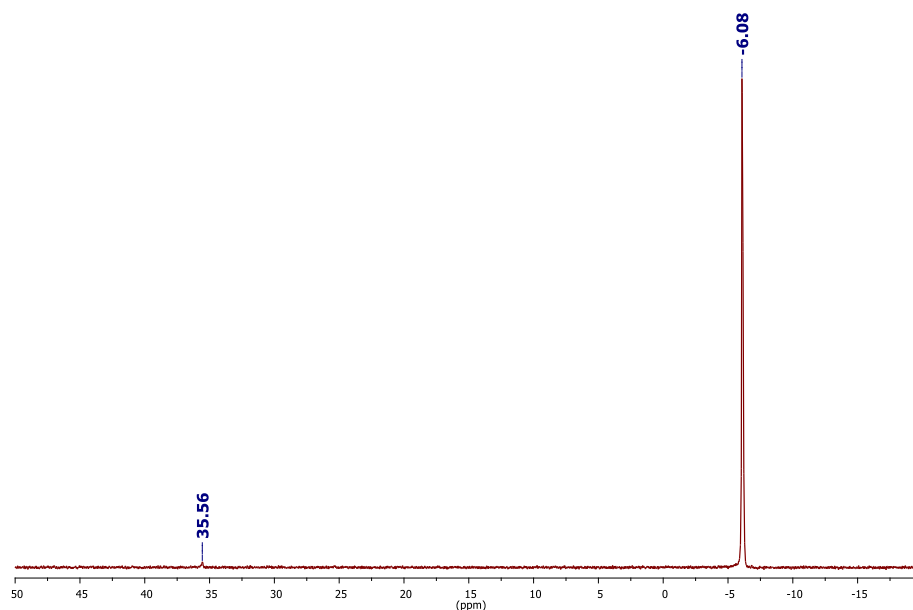


Figura 1.20. Espectro de RMN de ^{31}P { ^1H } del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3 en presencia de THF (reacción 4).

Enseguida se le adicionó fenilacetileno en relación 1:1 (reacción 5). En el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.21) se observa que la señal se desplaza a 47.26 ppm, presentando un ancho de banda de 16 704 Hz.

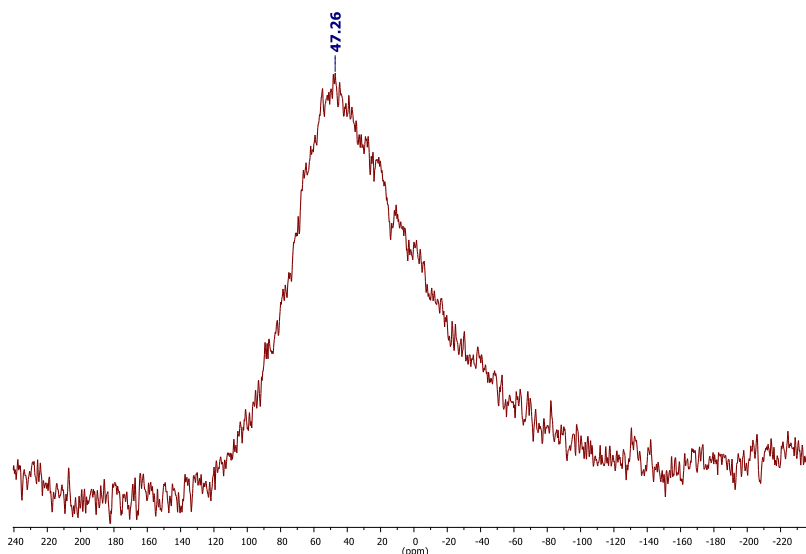


Figura 1.21. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 5).

Sorpresivamente se observó en el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.22), que al estar presente el fenilacetileno se observa una sola señal que resuena en -63.88 ppm, en comparación con las tres señales que se observan al estar ausente el fenilacetileno.

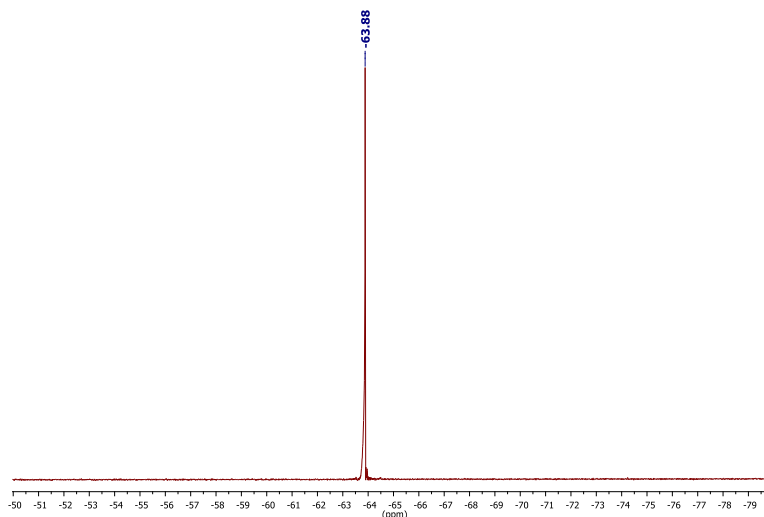


Figura 1.22. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con $\text{PPh}_3 + \text{HCCPh}$ (reacción 5).

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.23) se observan dos señales, una de mayor intensidad en -6.08 ppm que corresponde a la trifenilfosfina y otra de menor intensidad en 155.81 ppm, la cual tiene una diferencia en el desplazamiento químico ($\Delta\delta$) de 120 ppm con respecto al desplazamiento químico obtenido en la reacción del complejo $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3 sin fenilacetileno, cuyo desplazamiento es de 35.56 ppm. Con estos resultados se pueden comparar las señales de desplazamiento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ con los demás compuestos (Tabla 1.2).

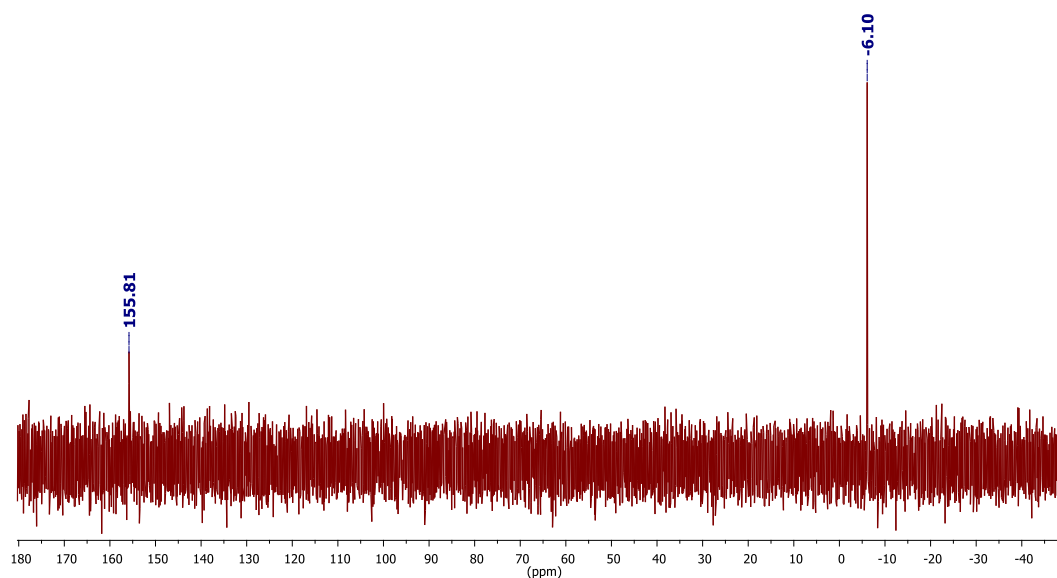
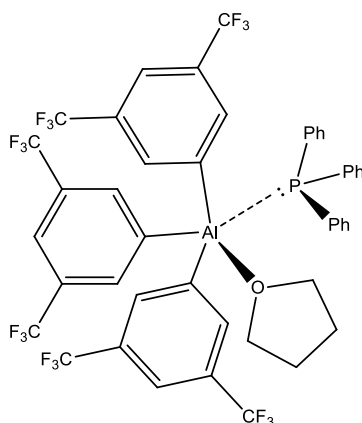


Figura 1.23. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con $\text{PPh}_3 + \text{HCCPh}$ (reacción 5).

Tabla 1.2. Desplazamientos de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las reacciones con $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con PPh_3 y con HCCPh .

Reacción	Señal de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	Ancho de señal (Hz)	Señal de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)
$\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$	53.13	15 548	-----
+ HCCPh (reacción 1)	47.77	16 096	-----
+ PPh_3 (reacción 4)	43.98	20 144	35.56
+ $\text{PPh}_3 + \text{HCCPh}$ (reacción 5)	47.26	16 704	155.81

En la reacción de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con la PPh_3 se observa que en el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{\text{^1H}\}$ aumenta el ancho de la señal, lo cual es atribuido a una distorsión de la esfera de coordinación del aluminio.³⁵⁻³⁷ Además en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$, la señal en 35.56 ppm, es diferente al desplazamiento de la fosfina libre que se reporta en -6.10 ppm, lo que en la literatura lo relacionan a un compuesto en el que el fósforo presenta 4 enlaces,⁴³⁻⁴⁶ y se propone que el fósforo está enlazado con el aluminio (Esquema 1.17) y que esta interacción hace que se distorsione la geometría del aluminio.



Esquema 1.17. Propuesta de la interacción del compuesto 1.1 con la trifenilfosfina.

Al adicionar el fenilacetileno, las señales de RMN de $^{27}\text{Al}\{\text{^1H}\}$ son muy similares, en presencia y en ausencia de la trifenilfosfina, por lo que se propone que el aluminio solo está interaccionando con el fenilacetileno, no con el fósforo. La señal de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$, cuando está presente el fenilacetileno se observa a campo bajo (155.81 ppm). En la literatura asignan este desplazamiento al fósforo enlazado al oxígeno,^{45, 46} por lo que se propone que el fósforo interacciona con el THF, no con el fenilacetileno, como se esperaba, ya que en ejemplos de *Pares Frustrados de Lewis* entre Al/P activando triples enlaces, las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{^1H}\}$ reportan el desplazamiento en 26.13 ppm²¹ y en 60 ppm.⁴⁷

Finalmente, la última reacción que se estudió fue utilizando como base al *rac*-BINAP (*R*-2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno) en tolueno, en una relación 1:1 entre la fosfina y el compuesto **1.1** (reacción 6). En el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{\text{^1H}\}$ (Figura 1.24), se observa una señal en 55.81 ppm y con ancho de banda de 14 349 Hz, menor a la observada con la trifenilfosfina.

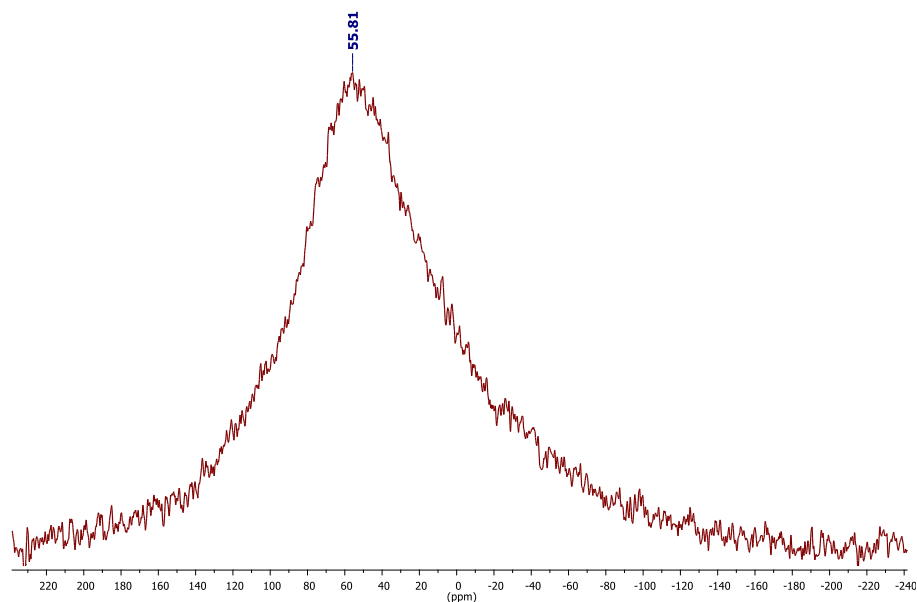


Figura 1.24. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP (reacción 6).

En el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.25), se observa una señal en -63.87 ppm. Su desplazamiento es similar al que se observa con la trifenilfosfina y el fenilacetileno.

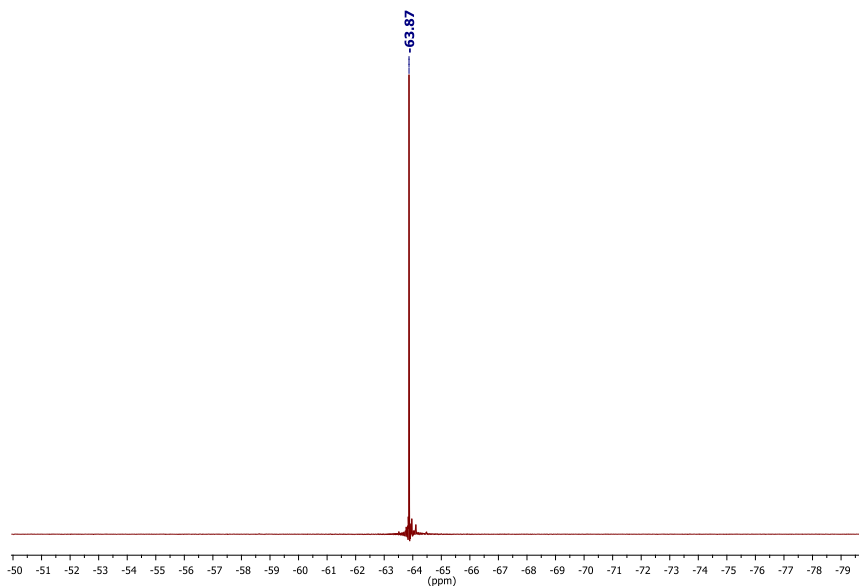


Figura 1.25. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP (reacción 6).

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.26) la señal que se observa a -15.72 ppm corresponde al desplazamiento químico reportado para el *rac*-BINAP.⁴⁸ Sin embargo, se

observan dos señales de menor intensidad, una en 155.81 ppm y otra en 24.69 ppm, sugiriendo que existen dos fósforos de naturaleza muy diferente, atribuido a la formación de uno o dos nuevos compuestos.

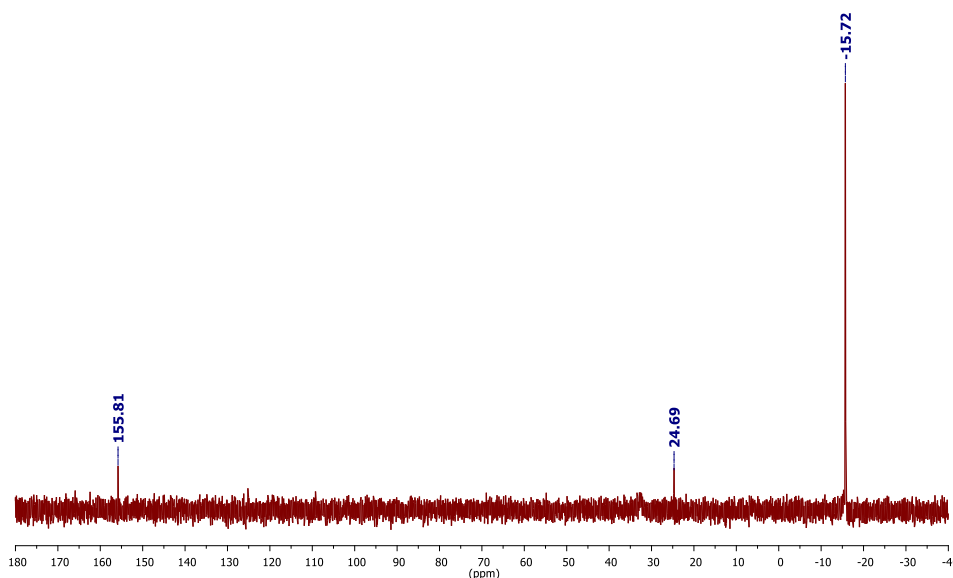


Figura 1.26. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP (reacción 6).

Por último, se decidió estudiar la reacción de la mezcla *rac*-BINAP y el compuesto **1.1** frente al HCCPh, en relación 1:1 (reacción 7). En el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.27) se muestra una señal en 69.44 ppm con ancho de banda de 12 388 Hz.

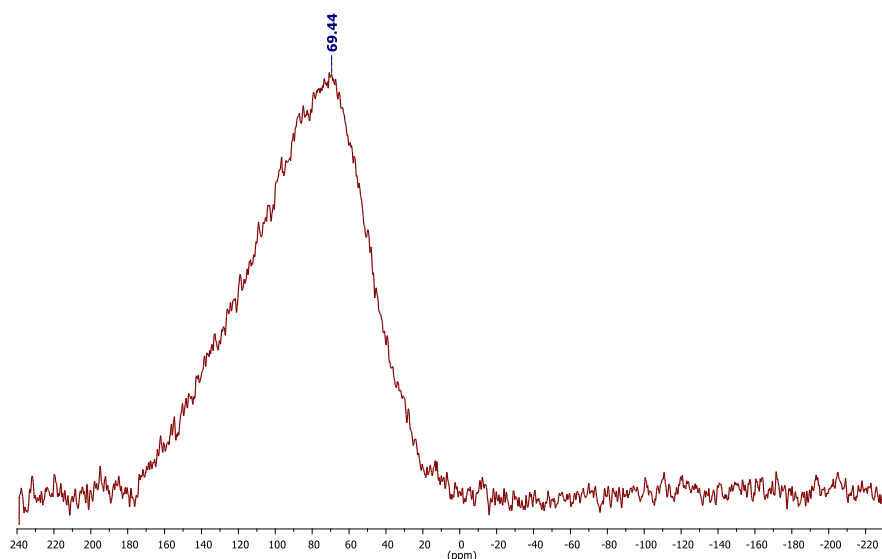


Figura 1.27. Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP + HCCPh (reacción 7).

En el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.28) se observa que pasa de ser un espectro con una sola señal, a un espectro con 4 señales diferentes. La de mayor intensidad en -64.29 ppm, seguida por la de -63.69.

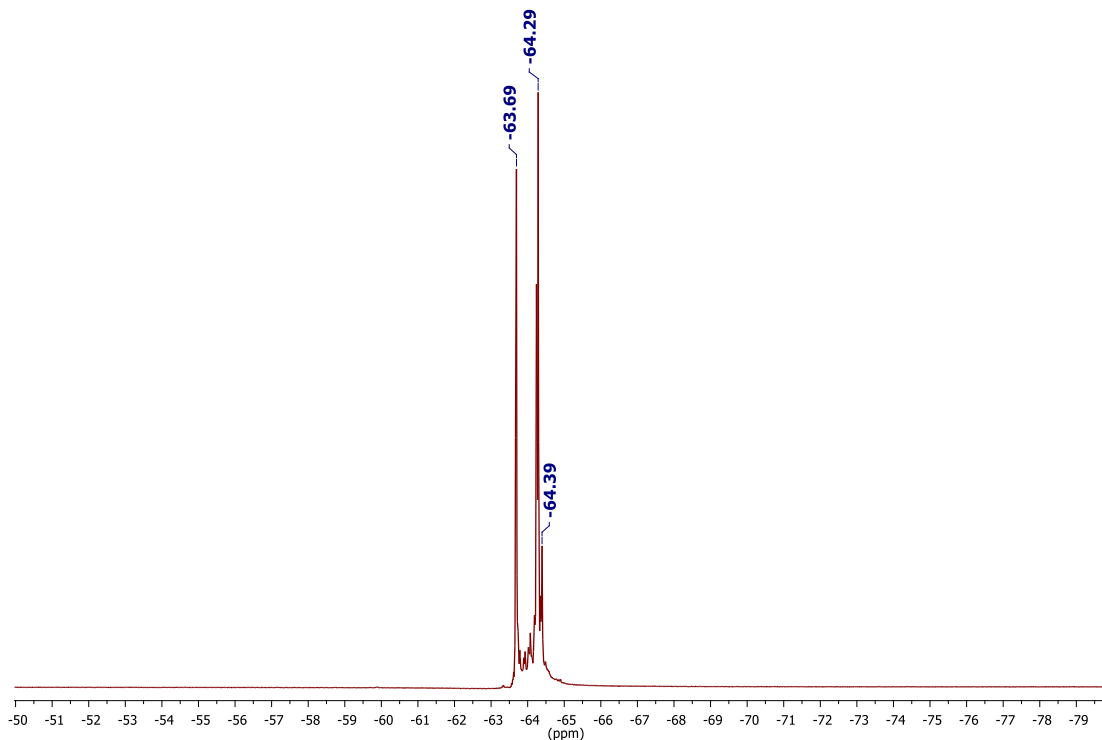


Figura 1.28. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP + HCCPh (reacción 7).

De manera sorprendente e interesante, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 1.29), se observa la señal correspondiente al *rac*-BINAP en -15.79 ppm, pero las señales que se observaban en la reacción sin el fenilacetileno cambian completamente sus desplazamientos, una en 45.37 ppm y la otra en -17.07 ppm. Con estos resultados se pueden comparar las señales de desplazamiento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ con los demás compuestos Al/P (Tabla 1.3).

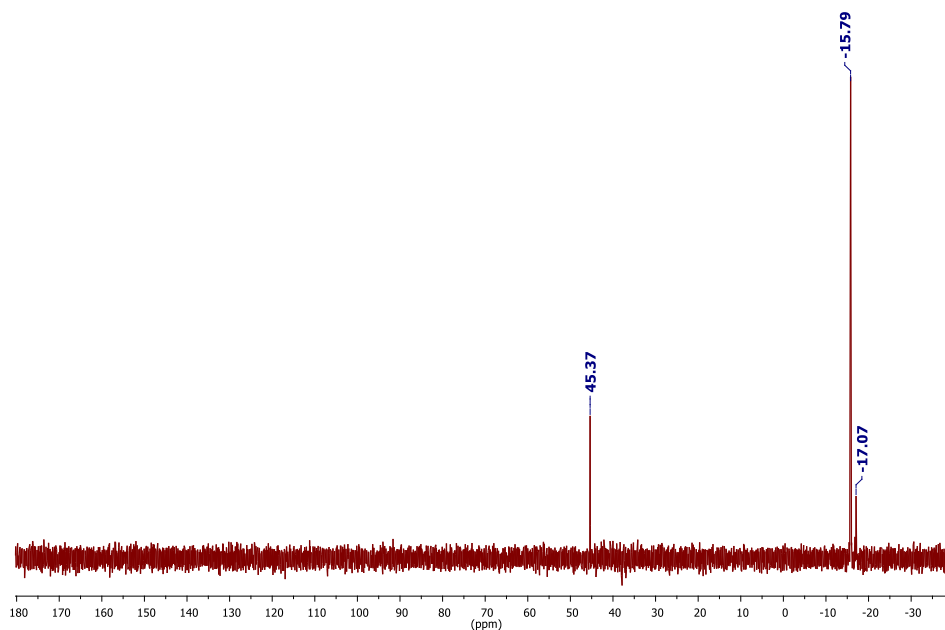


Figura 1.29. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con $\text{rac-BINAP} + \text{HCCPh}$ (reacción 7).

Tabla 1.3. Desplazamientos de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las reacciones con $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$, PPh_3 y rac-BINAP y con HCCPh .

Reacción	Señal de RMN de ^{27}Al (ppm)	Ancho de señal (Hz)	Señal de RMN de ^{31}P (ppm)
$\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$	53.13	15 548	-----
+ HCCPh (reacción 1)	47.77	16 096	-----
+ PPh_3 (reacción 4)	43.98	20 144	35.56
+ $\text{PPh}_3 + \text{HCCPh}$ (reacción 5)	47.26	16 704	155.81
+ rac-BINAP (reacción 6)	55.81	14 349	155.81 y 24.69
+ $\text{rac-BINAP} + \text{HCCPh}$ (reacción 7)	69.44	12 388	45.37 y -17.07

Analizando los espectros de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$, se observa que el ancho de la señal en presencia del rac-BINAP es menor en comparación con los demás compuestos. En los

espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se observa que en la reacción con solo el *rac*-BINAP están presentes dos señales distintas a la señal correspondiente del *rac*-BINAP libre (-15.72 ppm). La señal en 155.81 ppm es la misma señal obtenida en la reacción con la trifenilfosfina y el fenilacetileno y con respecto a lo reportado en la literatura, este desplazamiento lo asignan a especies donde el fósforo está enlazado al oxígeno.^{45, 46} El *rac*-BINAP presenta dos fósforos y al observar la presencia de dos señales, es posible que se deba que cada uno de los fósforos están en un ambiente químico diferente o a la existencia de dos compuestos diferentes. Al estar presente el fenilacetileno, la señal que se observa en 45.37 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a partir de lo reportado, es asignada al fósforo unido a un carbono con triple enlace.⁴⁹ Por esto se propone que es posible que se haya activado el enlace C-H del triple enlace del fenilacetileno, uniéndose el carbono al fósforo y el hidrógeno al aluminio, ya que en el espectro de RMN de ^1H está presente una señal en 0.39 ppm, correspondiente a un protón enlazado con el aluminio y esto explicaría el desplazamiento a campo bajo en el espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$.

1.6 CONCLUSIONES

1. En la síntesis del compuesto de aluminio con el 3,5-bis(trifluorometil)fenil, influye la presencia del THF, que forma parte de la esfera de coordinación del aluminio, obteniendo el compuesto con fórmula general $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3(\text{THF})]$.
2. Al aumentar la concentración de THF, se obtiene dos compuestos tetraédricos, uno con solo una molécula de THF en su esfera de coordinación de fórmula general $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3(\text{THF})]$, siendo este el mayoritario y otro con dos moléculas de THF de fórmula general $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3(\text{THF})_2]^+$.
3. La presencia del THF en la esfera de coordinación del aluminio dificulta la interacción con la 2,6-diisopropilnilina, aun así, es posible que si exista una interacción con el aluminio, lo cual se pudo evidenciar por los desplazamientos de los protones del grupo amino en el espectro de RMN de ^1H y del espectro de RMN de $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$.
4. Teorizando la interacción del aluminio con el fósforo con las dos bases de Lewis que se probaron, hay mayor posibilidad de que exista la interacción Al-P; por las señales que se observaron en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.
5. Al suponer la posible activación del triple enlace del fenilacetileno, donde hay más evidencia de ésta, es en el complejo formado entre el aluminio y el *rac*-BINAP, ya que se observan señales en el espectro de RMN de ^1H y en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como evidencia de la posible activación.

1.7 PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis del compuesto 1.1 se llevo a cabo bajo atmósfera de N₂, utilizando la técnica Schlenk. El reactivo Grignard 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-MgBr³⁴ fue preparado a partir de la referencia previamente indicada.

Las reacciones 1 – 7, se realizaron in situ en el tubo de RMN bajo atmósfera de N₂ en C₆D₆ a temperatura ambiente.

Espectros de RMN: Espectrofotometro Varian Unity 300, ¹H y ¹³C{¹H} (utilizando al TMS como referencia interna), ²⁷Al{¹H} (Utilizando al Al(NO₃)₃ como referencia externa), ³¹P{¹H} (Utilizando al H₃PO₄ como referencia externa), y ¹⁹F{¹H} (Utilizando al C₆F₆ como referencia externa).

1.7.1 Síntesis de tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil) de aluminio Al-[3,5-Ph(CF₃)₂]₃ (Compuesto 1.1).

Se colocó Mg (0) (0.6 g, 24.68 mmol), previamente seco en THF (30 mL) y se dejó a 30 °C por 30 min. Por separado, se preparó una disolución del 3,5-bis(trifluorometil)-bromobenceno (3.5 mL, 5.9 g, 20.3 mmol) en THF (50 mL), que se adicionó gota a gota al Mg(0), y se dejó en un baño entre 30-35 °C (Precaución: se debe evitar que pase de los 35 °C). Al finalizar la adición se agitó por 6 h. Después, se preparó una disolución con AlCl₃ anhidro (0.7 g, 5.33 mmol), en 10 ml de THF y se enfrió a 0 °C bajo atmósfera de N₂. La disolución preparada se adicionó gota a gota al reactivo Grignard y se agitó por 30 min a 0°C. Posteriormente se mantuvo en agitación durante 6 días a 65 °C. Finalmente, se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad, obteniéndose un sólido amarillo pálido (descompone a 68 °C) (2.05g, 57.8%).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido amarillo pálido.

Descompone a 68 °C

RMN ¹H: (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: 7.62 (s, 3H, *p*-CH_{Ar}), 7.03 (s, 6H, *o*-CH_{Ar}), 3.74 (S(ancho), 4H, CH₂O (THF)), 1.26 (S(ancho), 4H, CH₂ (THF))

RMN ¹³C{¹H}: (75 MHz, C₆D₆, 25°C) δ ppm: 140.65 (Al-C_q(Ar)), 133.34, 132.90, 132.45, 132.01 (c, *J* = 132 Hz, -CF₃), 129.73 (*o*-CH_{Ar}), 128.98, 125.36, 121.75, 118.13 (c, *J* = 1080 Hz, C_q-CF₃), 122.60, 122.55, 122.50, 122.45, 122.40, 122.35, 122.30 (sept, *J* = 15 Hz, *p*-CH_{Ar}), 69.47 (CH₂O (THF)), 25.34 (CH₂ (THF))

RMN ¹⁹F{¹H}: (282 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: - 64.10

RMN ²⁷Al{¹H}: (78 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: 53.13

1.7.2. Reacción 1: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ + fenilacetileno

A una disolución del compuesto Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ (97 mg, 0.132 mmol) en 3 mL de tolueno se le adicionó 0.02 mL de fenilacetileno (0.182 mmol) bajo atmósfera de N_2 y a temperatura ambiente. Después se calentó en baño maría a 60 °C por aproximadamente 30 min. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad, quedando un sólido amarillo pálido el cual se disolvió en C_6D_6 para su análisis por RMN.

RMN ^1H : (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 7.67 (s, $p\text{-CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.39 (s, $o\text{-CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 6.92 (s, $\text{CH}_{\text{ArC}\equiv\text{CH}}$), 3.76 (s(ancho), 4H, CH_2O (THF)), 2.74 (s, $\text{ArC}\equiv\text{CH}$), 1.40 (s(ancho), 4H, CH_2 (THF)).

RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: (282 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: - 64.10, -64.33

RMN $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$: (78 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 47.77

1.7.3. Reacción 2: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ + 2,6-diisopropilánilina

A una disolución del compuesto Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ (450 mg, 0.609 mmol) en 30 mL de tolueno se le adicionó 0.13 mL de 2,6-diisopropilánilina (0.689 mmol) bajo atmósfera de N_2 y a temperatura ambiente. Se dejó en agitación por aproximadamente 10 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad, quedando un sólido amarillo que se disolvió en C_6D_6 para su análisis por RMN.

RMN ^1H : (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 7.22 (s, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{CF}_3)$), 7.04 (s, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{CF}_3)$), 6.97 (d, 2H, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{Di-iPrAnilina})$), 6.91 (s, 1H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{Di-iPrAnilina})$), 3.72 (s(ancho), 4H, CH_2O (THF)), 2.85 (m, 2H, $J = 6$ Hz, -CH), 1.44 (s(ancho), 4H, CH_2 (THF)), 1.23 (s(ancho), 2H, $-\text{NH}_2$), 1.13, 1.11 (d, 12H, $J = 6$ Hz, $-\text{CH}_3(\text{Di-iPrAnilina})$)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 141.92 (Al- $\text{C}_{\text{q}}(\text{Ar})$), 137.08 (N- $\text{C}_{\text{q}}(\text{Ar})$), 132.64 ($\text{C}_{\text{q}}\text{-iPr}$), 131.51 ($-\text{CF}_3$), 126.28 ($\text{C}_{\text{q}}\text{-CF}_3$), 124.66 ($m\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{Di-iPrAnilina})$), 1224.12 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{Di-iPrAnilina})$), 69.92 (CH_2O (THF)), 28.40 (CH), 25.44 (CH_2 (THF)), 24.72 (CH_3), 23.16 (CH_3)

RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: (282 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: - 64.12

RMN $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$: (78 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 48.96, 14.14

1.7.4. Reacción 3: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3[\text{THF}]\}$ + 2,6-diisopropilanilina+ fenilacetileno

A partir de la reacción anterior (Reacción 2), se adicionaron 0.02 mL de fenilacetileno (0.182 mmol) a temperatura ambiente y después esta mezcla se calentó en baño maría a 60°C por aproximadamente 30 min. Enseguida se analizó por RMN.

RMN ^1H : (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 7.67 (s, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{CF}_3)$), 7.38 (s, $p\text{-CH}_{\text{ArC}\equiv\text{CH}}$), 7.01 (s, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{CF}_3)$), 6.94 (s, $m\text{-CH}_{\text{ArC}\equiv\text{CH}}$), 6.92 (s, $o\text{-CH}_{\text{ArC}\equiv\text{CH}}$), 6.70 ($\text{CH}_{\text{Ar}}(\text{Di-iPrAnilina})$), 3.92 ($\text{S}_{(\text{ancho})}$, CH_2O (THF)), 3.12 ($\text{S}_{(\text{ancho})}$, $-\text{CH}_{\text{Di-iPrAnilina}}$), 2.77 (s, 2H), 2.12 (s, $\text{ArC}\equiv\text{CH}$), 1.44 ($\text{S}_{(\text{ancho})}$, CH_2 (THF)), 1.23, 1.22 (d, $J = 3$ Hz, $-\text{CH}_3(\text{Di-iPrAnilina})$), 0.29 (s, $-\text{NH}_2$),

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$: (282 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: - 64.13

1.7.5. Reacción 4: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ + trifenilfosfina

A una disolución del compuesto Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ (498 mg, 0.675 mmol) en 30 mL de tolueno se le adicionó 177 mg de trifenilfosfina (0.675 mmol) bajo atmósfera de N_2 y a temperatura ambiente. Se dejó en agitación por aproximadamente 10 h. Transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad, quedando un sólido amarillo, el cual se disolvió en C_6D_6 para su análisis por RMN.

RMN ^1H : (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 7.72 (s, $p\text{-CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.39 (m, $\text{CH}_{\text{Ar}(\text{PPh}_3)}$), 7.24 (s, $o\text{-CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.03 (m, $\text{CH}_{\text{Ar}(\text{PPh}_3)}$), 3.57 (s(ancho), 4H, CH_2O (THF)), 2.99 (s, 2H), 2.11 (s, CH_3 tolueno), 1.42 (s(ancho), 4H, CH_2 (THF)).

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$: (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 35.56, - 6.08 (PPh_3)

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$: (282 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: - 63.62, -63.91, -64.16

RMN ^{27}Al $\{^1\text{H}\}$: (78 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 43.98, 10.24

1.7.6. Reacción 5: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3[\text{THF}]\}$ + trifenilfosfina + fenilacetileno

A partir de la reacción anterior (Reacción 4), se adicionaron 0.08 mL de fenilacetileno (0.728 mmol) a temperatura ambiente y después se calentó en baño maría a 60 °C por aproximadamente 48 h. Enseguida se analizó por RMN.

RMN ^1H : (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 7.72 (s, $p\text{-CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.39 (m, $\text{CH}_{\text{Ar}(\text{PPh}_3)}$), 7.25 (s, $o\text{-CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.03 (m, $\text{CH}_{\text{Ar}(\text{PPh}_3)}$), 6.92 (s, $\text{CH}_{\text{ArC}\equiv\text{CH}}$), 3.57 (s(ancho), 4H, CH_2O (THF)), 3.00 (s, 2H), 2.72 (s, $\text{ArC}\equiv\text{CH}$), 2.11 (s, $\text{CH}_{3\text{tolueno}}$), 1.42 (s(ancho), 4H, CH_2 (THF)).

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$: (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 155.81, - 6.10 (PPh_3)

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$: (282 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: - 63.88

RMN ^{27}Al $\{^1\text{H}\}$: (78 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 47.26

1.7.7. Reacción 6: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ + *rac*-BINAP

A una disolución del compuesto Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3 [\text{THF}]\}$ (99.78 mg, 0.135 mmol) en 10 mL de tolueno se le adicionaron 80 mg de (*R*)-(+)-BINAP (0.128 mmol) bajo atmósfera de N₂ y a temperatura ambiente. Se dejó en agitación por aproximadamente 30 min. Enseguida, se calentó en un baño maría a 60°C por 6 hrs. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad, quedando un sólido blanco, el cual se disolvió en C₆D₆ para su análisis por RMN.

RMN ¹H: (300 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: 7.72 (s, *p*-CH_{Ar}(CF₃)), 7.67 (*rac*-BINAP), 7.54 (*rac*-BINAP), 7.41 (*rac*-BINAP), 7.25 (s, *o*-CH_{Ar}(CF₃)), 7.03 (*rac*-BINAP), 6.93 (*rac*-BINAP), 6.67 (*rac*-BINAP), 3.58 (s_(ancho), 4H, CH₂O (THF)), 2.99 (s, 2H, CH₂O (THF)), 2.12 (s, CH₃tolueno), 1.42(s_(ancho), 4H, CH₂ (THF)), 1.36 (s, 2H, CH₂ (THF)).

RMN ³¹P {¹H}: (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: 155.81, 24.69, -15.72 (*rac*-BINAP)

RMN ¹⁹F {¹H}: (282 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: - 63.87

RMN ²⁷Al {¹H}: (78 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: 55.81

1.7.8. Reacción 7: Al- $\{[3,5\text{-Ph}(\text{CF}_3)_2]_3[\text{THF}]\}$ + *rac*-BINAP + fenilacetileno

A partir de la reacción anterior (Reacción 6), se adicionaron 0.02 mL de fenilacetileno (0.182 mmol) a temperatura ambiente y después, la mezcla se calentó en baño maría a 60 °C por aproximadamente 30 min. Enseguida se analizó por RMN.

RMN ^1H : (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 7.72 (s, *p*- $\text{CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.66 (*rac*-BINAP), 7.56 (*rac*-BINAP), 7.41 (*rac*-BINAP), 7.25 (s, *o*- $\text{CH}_{\text{Ar}(\text{CF}_3)}$), 7.07 (*rac*-BINAP), 7.01 (*rac*-BINAP), 6.91 (s, $\text{CH}_{\text{ArC}\equiv\text{CH}}$), 6.67 (*rac*-BINAP), 3.57 (s_(ancho), CH_2O (THF)), 2.97 (s, 2H, CH_2O (THF)), 2.72 (s, 2H), 2.11 (s, CH_3 _{tolueno}), 1.42 (s_(ancho), 4H, CH_2 (THF)), 1.36 (s, 2H, CH_2 (THF)).

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$: (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 45.37, -15.79 (*rac*-BINAP), -17.07

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$: (282 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: - 63.86, -63.96, -64.11

RMN ^{27}Al $\{^1\text{H}\}$: (78 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ ppm: 69.44

1.8 REFERENCIAS

- [1]. Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; Chemical Catalogue Company, Inc.: New York, **1923**.
- [2]. Brown, H. C.; Schlesinger, H. I.; Cardon, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 325.
- [3]. Wittig, G.; Rückert, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 566, 8.
- [4]. Tochtermann, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 351.
- [5]. Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, 314, 1124.
- [6]. Welch, G. C.; Cabrera, L.; Chase, P. A.; Hollink, E.; Masuda, J. D.; Wei, P. R.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2007**, 3407.
- [7]. Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8050.
- [8]. Welch, G. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1880.
- [9]. Chase, P. A.; Jurca, T.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [10]. Chen, D.; Klankermayer, J. *Chem. Commun.* **2008**, 2130.
- [11]. Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M.; Leskelä, M.; Repo, T.; Rieger, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6001.
- [12]. Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46.
- [13]. Stephan, D. W. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535.
- [14]. Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [15]. Spies, P.; Erker, G.; Kehr, G.; Bergander, K.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2007**, 5072.
- [16]. Spies, P.; Schwendemann, S.; Lange, S.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7543.
- [17]. Chen, D.; Wang, Y.; Klankermayer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9475.
- [18]. Mömning, C. M.; Otten, E.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6643.
- [19]. Otten, E.; Neu, R. C.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9918.
- [20]. McCahill, J. S. J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4968.
- [21]. Dureen, M. A.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8396.
- [22]. Ullrich, M.; Seto, K. S. H.; Lough, A. J.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2009**, 2335.

- [23]. Huber, D. P.; Kehr, G.; Bergander, K.; Frohlich, R.; Erker, G.; Tanino, S.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2008**, 27, 5279.
- [24]. Ramos, A.; Lough, A. J.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2009**, 1118.
- [25]. Welch, G. C.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 478.
- [26]. Morton, J. G. M.; Dureen, M. A.; Stephan, D. W. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8947.
- [27]. Axenov, K. V.; Kehr, G.; Frohlich, R.; Erker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3454.
- [28]. Menard, G.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1796.
- [29]. Belgardt, T.; Storre, J.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3821.
- [30]. Hair, G. S.; Cowley, A. H.; Jones, R. A.; McBurnett, B. G.; Voigt, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4922.
- [31]. Ménard G. Stephan D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1796.
- [32]. Uzelac M., Armstrong D. R., Kennedy A. R., Hevia E., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15826.
- [33]. Eugene L. Kolychev, Thomas Bannenberg, Matthias Freytag, Constantin G. Daniliuc, Peter G. Jones, Matthias Tamm; *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 16938.
- [34]. Leazer J. L., Cvetovich R., Tsay F-R, Dolling U., Vickery T., Bachert D.; *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 3695.
- [35]. Benn, R. Ruffiniska, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 861.
- [36]. Haraguchi, H., Fujiwara, S.; *J. Physical Chemistry*, **1969**, 73, 3467.
- [37]. Ohman, L.O., Edlund, U., "Aluminium-27 NMR of solutions" *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, **2007**, John Wiley and Sons Ltd.
- [38]. Derouault J., Granger P., Forel M. T.; *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3214.
- [39]. Akitt, J. "Aluminum, gallium, indium and thallium" *MULTINUCLEAR NMR*, **1987**. J. MASON, Springer US.
- [40]. Jiang C., Blacque O. Berke H.; *Organometallics*, **2010**, 29, 125.
- [41]. Dureen M.A, Brown C. C. Stephan D. W.; *Organometallics*, **2010**, 29, 6594.
- [42]. Dorsey, J.G., Smithwick, R.W., Rutenberg, A.C., Tomlinson, E.H., & Dorsey, G.F. **1978**. Nuclear magnetic resonance study of 2,6-diisopropylaniline (2,6-DIPA) and 4,4'-methylenebis (2,6-diisopropylaniline) (MDIPA). United States.
- [43]. Quin, L. D. Breen, J. J. *Org. Magn. Reson.*, **1973** 5, 17.
- [44]. Barron A. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 12, 3047.

- [45]. Kühl O., *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Editor Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **2008**
- [46]. Gorenstein D. G., “Non-biological aspects of phosphorus-31 NMR spectroscopy”. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **1984**, Elsevier
- [47]. Ménard, G. Stephan, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 8272.
- [48]. Ferretti, A. C., Mathew, J.S., Ashworth, I., Purdy, M., Brennan, C. Blackmond, D.G. *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 1007.
- [49]. Rosenberg D., Drenth W.; *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3893.

1.9 ANEXO A

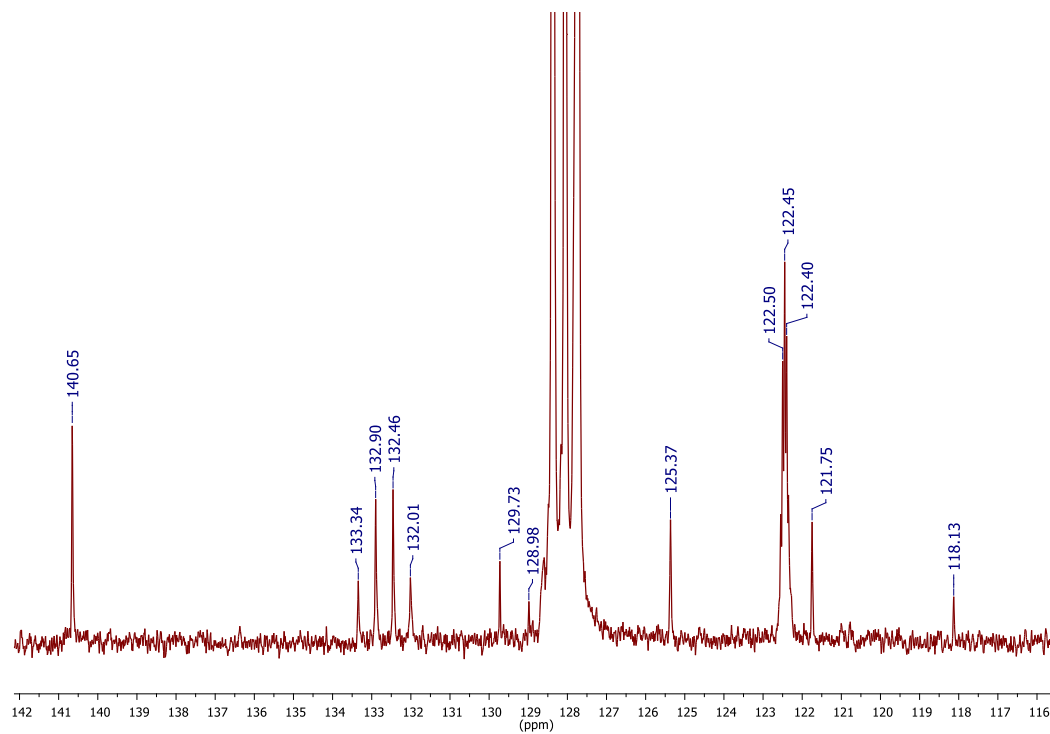


Figura A1. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$.

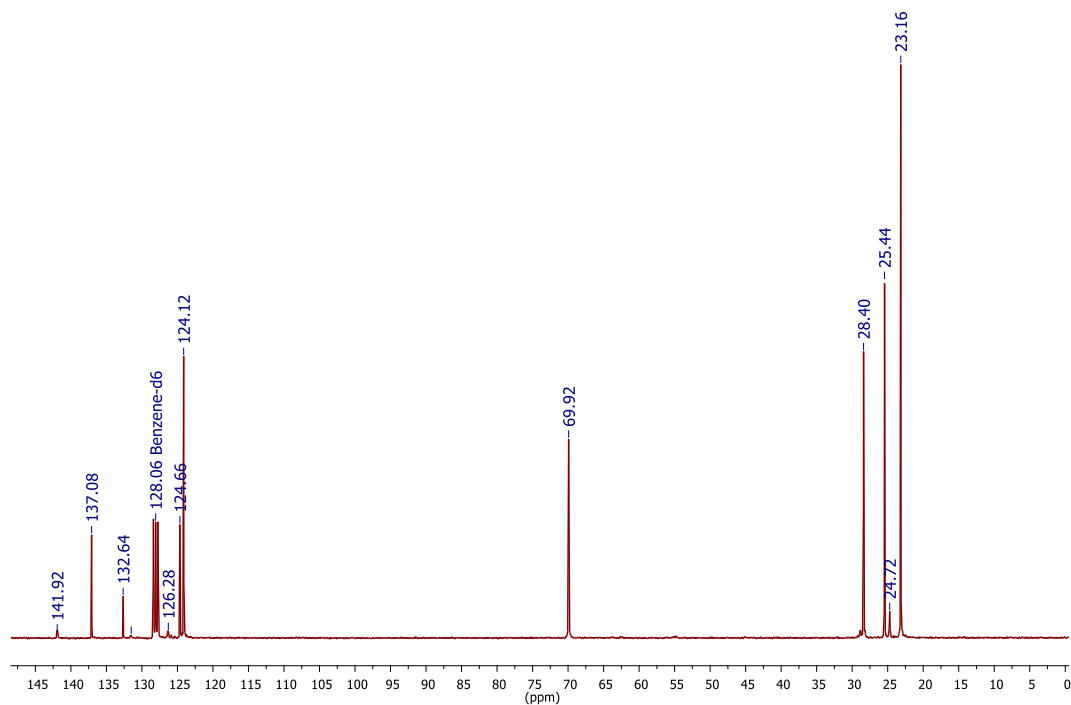


Figura A2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-diisopropilanilina en presencia de THF (reacción 2).

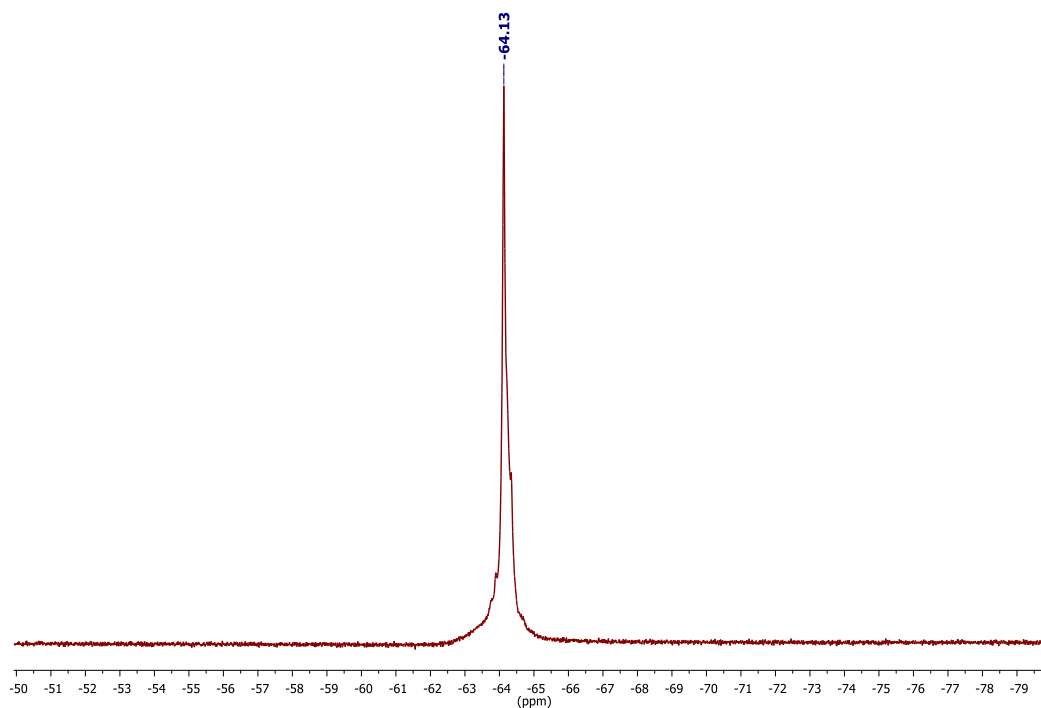


Figura A3. Espectro de RMN de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con 2,6-diisopropilanilina + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 3).

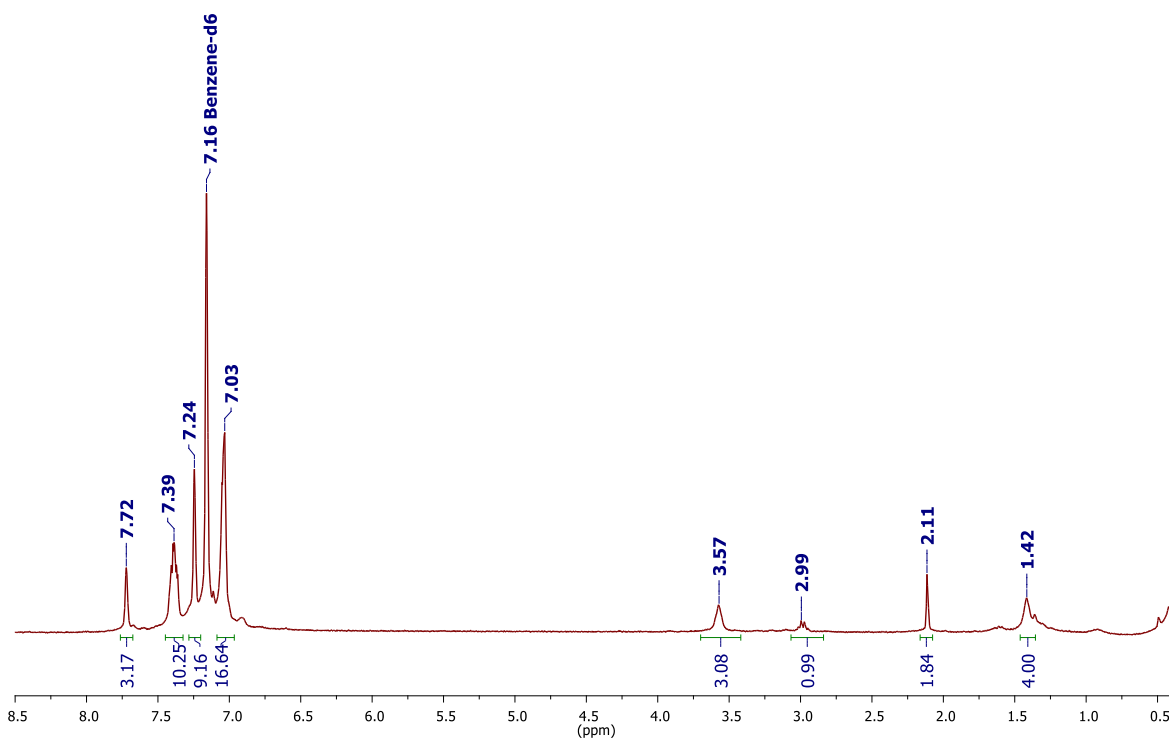


Figura A4. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina en presencia de THF (reacción 4).

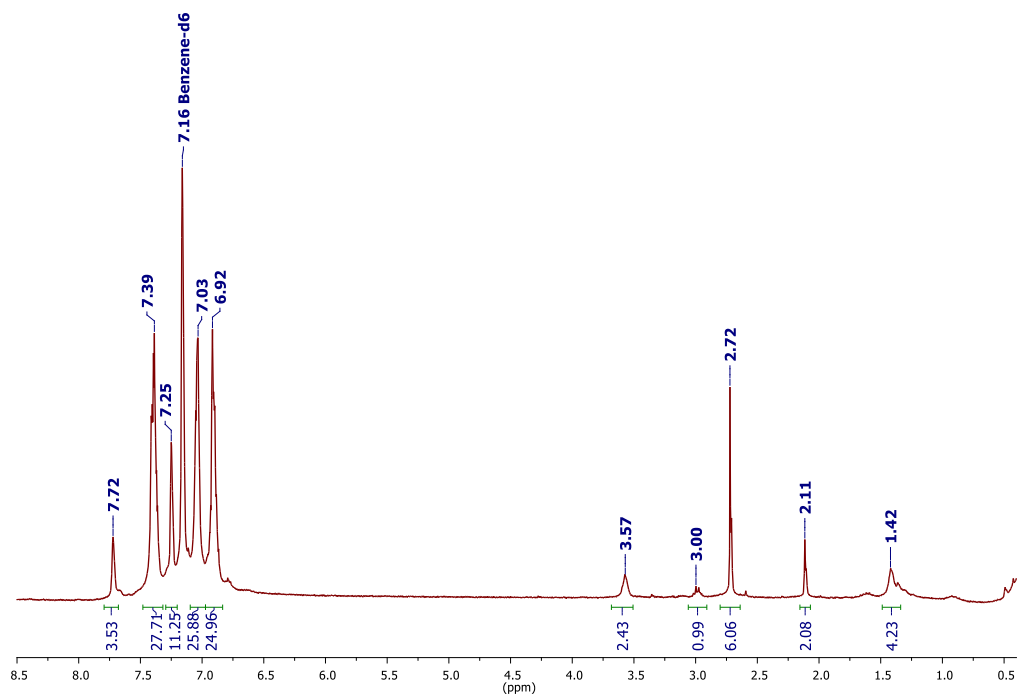


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 5).

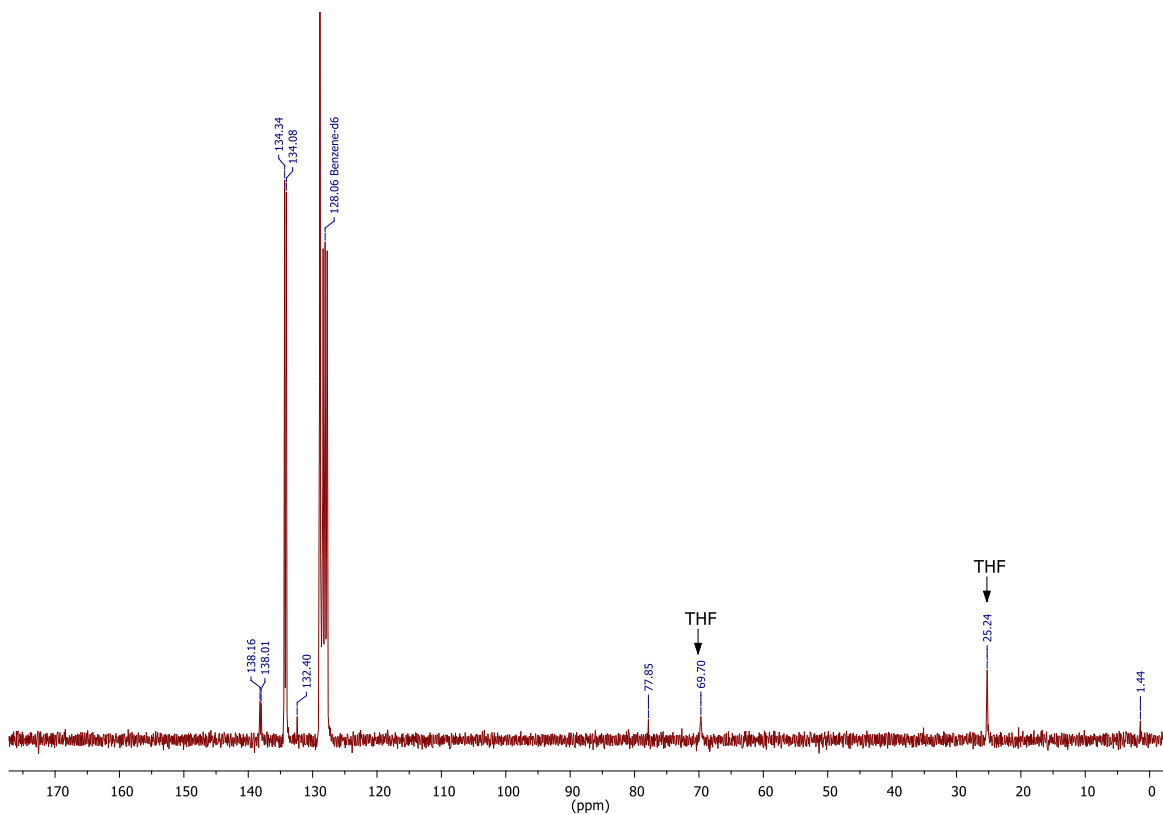


Figura A6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto de $\text{Al}-(\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2)_3$ con trifenilfosfina + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 5).

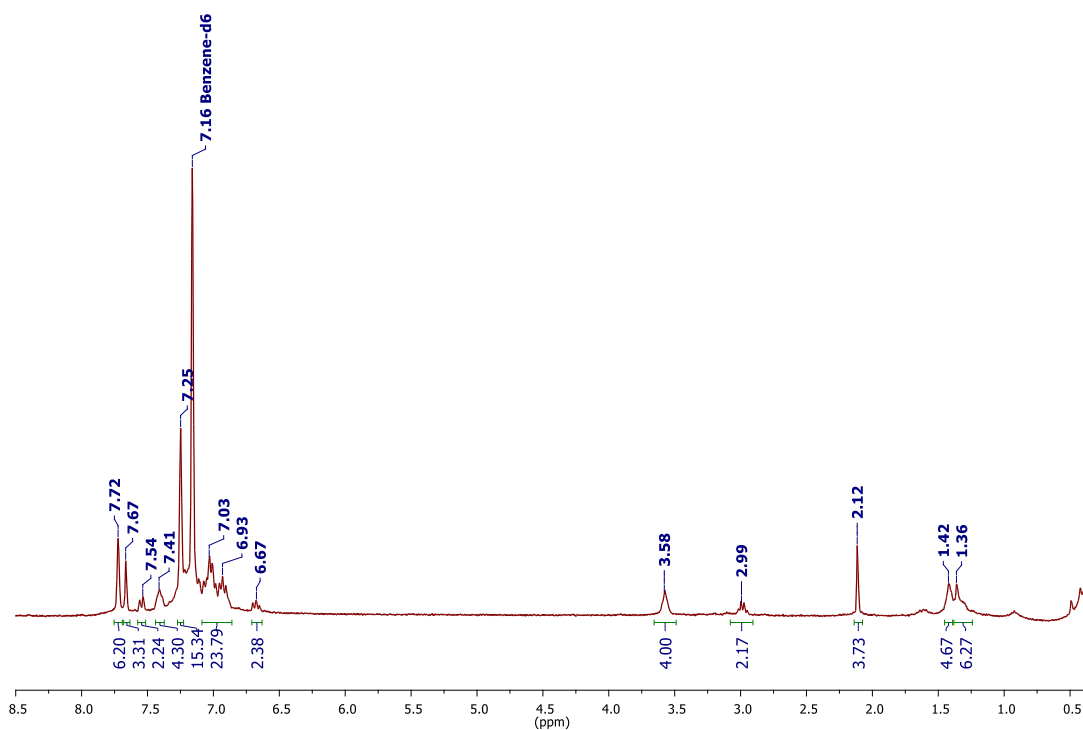


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP en presencia de THF (reacción 6).

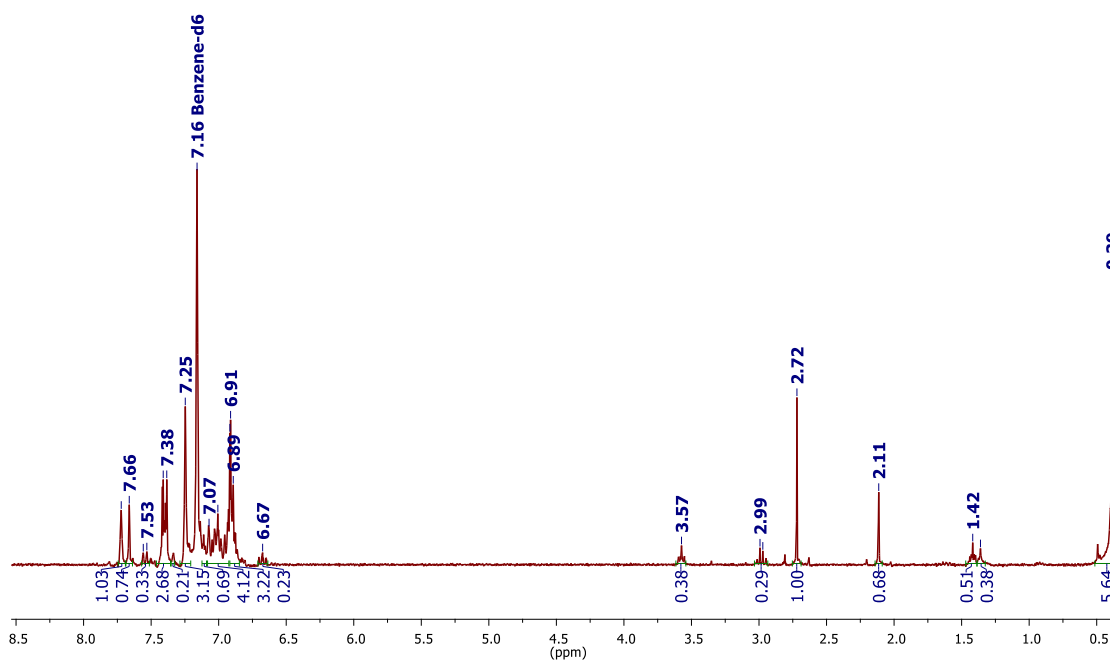


Figura A8. Espectro de RMN de ^1H del compuesto de $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3$ con *rac*-BINAP + fenilacetileno en presencia de THF (reacción 7).

2

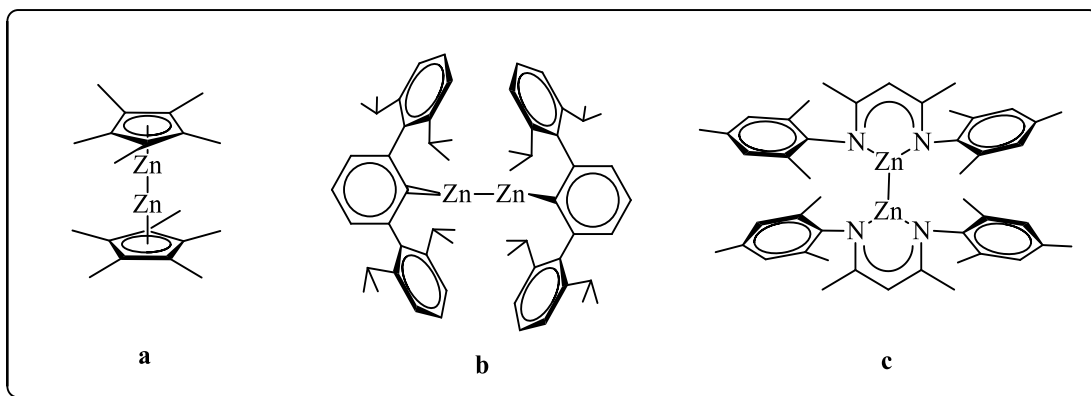
SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE *m*- TERFENILOS

2.1 ANTECEDENTES

Los avances fundamentales en el conocimiento y control de la reactividad de compuestos organometálicos han abierto el camino para el desarrollo de diferentes procesos de interés práctico. La química de los complejos conteniendo enlaces metal-metal de tipo di-, tri-, y polinucleares, ha resultado en el desarrollo de diversos procesos catalíticos a nivel industrial. Por ello, la construcción de nuevos ensambles con metales de transición es un tópico de gran interés, debido a que los cúmulos resultantes de pequeños agregados conteniendo enlaces metal-metal o elemento-elemento del *bloque P*, pueden servir como modelos básicos para las reacciones catalíticas en fase heterogénea, las cuales en muchos de los casos no pueden ser llevadas a cabo por complejos con un solo centro metálico. En el diseño de dichos cúmulos, uno de los principales problemas es como lograr la estabilización de la agregación del clúster durante las reacciones químicas. Por lo tanto, la selección de los ligandos mono-, bi-, o polidentados que soportan dichas especies es la parte fundamental del desarrollo de nuevos ensambles metálicos.¹⁻³

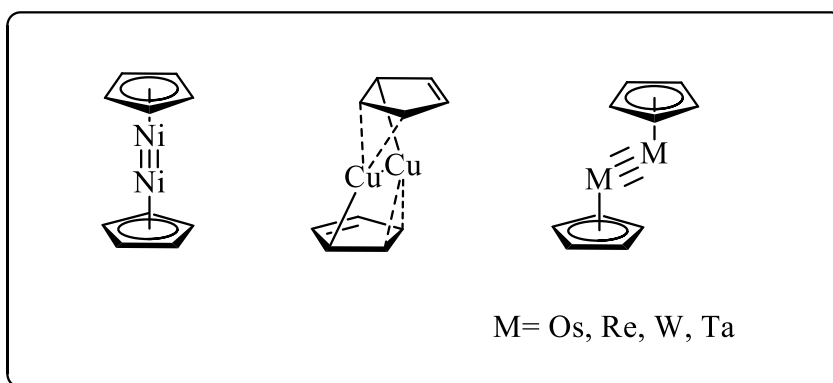
En el año 2004, Carmona y su grupo de investigación descubrieron el primer complejo de tipo dimetaloceno, esto es, el decametildizincoceno de fórmula $[\text{Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5$), sintetizado de manera inesperada a partir de la reacción de desproporción entre el $[(\text{Cp}^*)_2\text{Zn}]$ y $[\text{ZnEt}_2]$.⁴ En dicho compuesto, los átomos de zinc se encuentran en estado de oxidación 1+, conteniendo el primer enlace Zn(I)-Zn(I) soportado por el ligando ciclopentadienilo voluminoso (Esquema 2.1, a). De igual importancia fue el reporte realizado por Schulz y col. sobre la síntesis y caracterización del primer complejo dicatiónico de fórmula $[(\text{dmap})_3\text{Zn-Zn}(\text{dmap})_3]^{2+}$, el cual logra ser estabilizado por bases de Lewis ($\text{dmap} = 4\text{-dimetilaminopiridina}$), a través del diseño de una elegante vía de reacción entre el $[\text{Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*(\text{dmap})_2]$ con dos equivalentes del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$.⁵⁻⁶

De manera adicional, varios grupos de investigación reportaron evidencia sobre trabajos experimentales y teóricos dirigidos a comprender y analizar la naturaleza de especies de tipo RZnZnR ($\text{R} = m\text{-terfenilos}$, amidatos, entre otros) (Esquema 2.1, b-c).⁷⁻¹⁷



Esquema 2.1. Estructuras de algunos complejos conteniendo un enlace Zn-Zn soportado por diferentes ligandos.

Recientemente, algunos grupos de investigación han reportado elegantes estudios computacionales,¹⁸⁻²³ en los cuales se predice la formación experimental de compuestos análogos de tipo CpMMCp (Cp = Ciclopentadienilo; M = Cr, Mo, Re, Pd, Ni, Cu, entre otros) que puede ser llevada a cabo de manera exitosa, con base en la correcta elección de los ligandos Cp, la naturaleza de los precursores metálicos y el disolvente utilizado en la reacción (Esquema 2.2). Un ejemplo experimental que comprueba el área de oportunidad que ofrecen tales cálculos teóricos es el cúmulo de fórmula [(CpNi)₆] reportado por Paquette y Dhal en 1980.²⁴

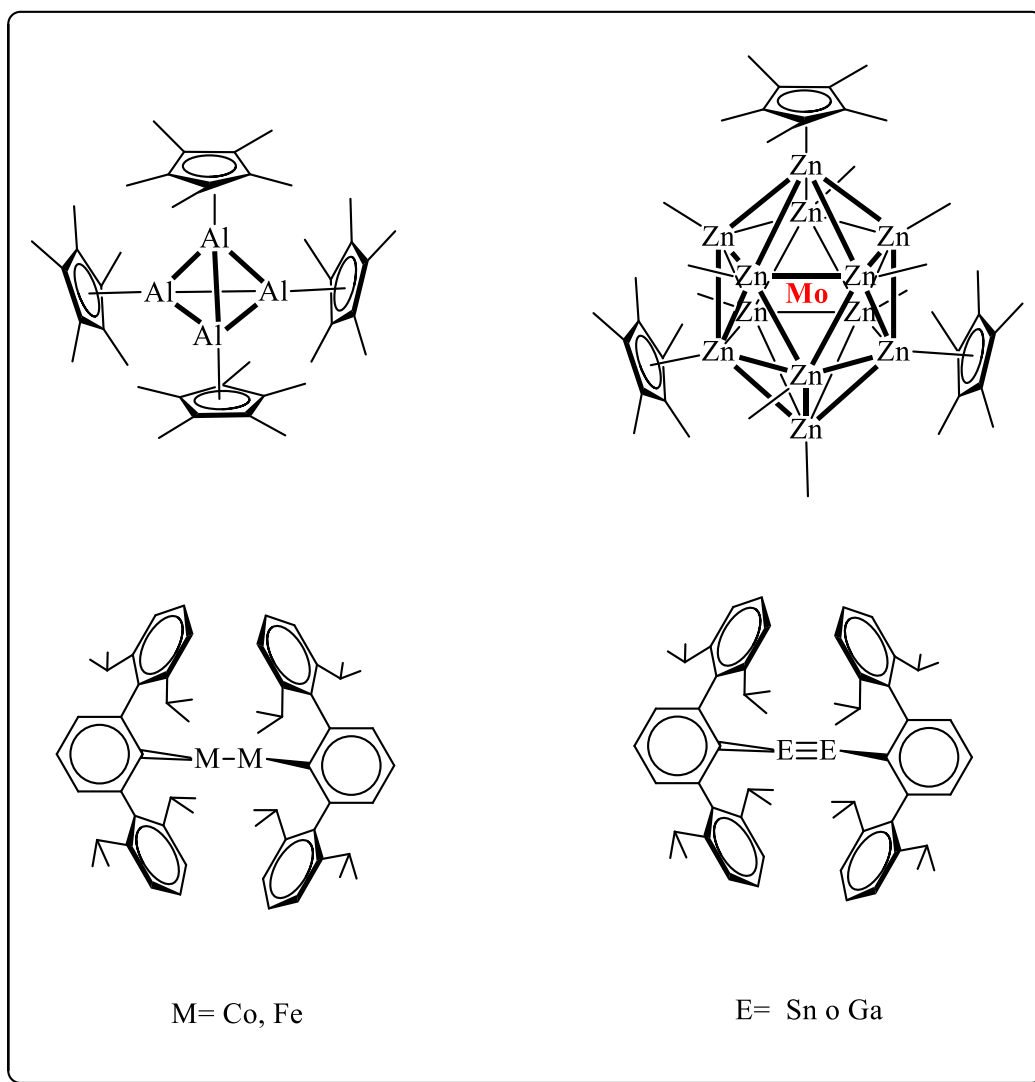


Esquema 2.2. Estructuras teóricas de algunos complejos conteniendo enlaces múltiples.

Con base en los estudios de Rayón y Frenking,¹⁸ se ha podido verificar que la interacción metal-ligando en dichas especies con metales de transición es más electrostática que covalente (60% y 40%, respectivamente). Sin embargo, este comportamiento se invierte para complejos con átomos del bloque *p*. Así mismo, Swart vaticinó que el enlace covalente y en general, las interacciones metal-ligando, son mucho mayores para complejos con espín bajo que con espín alto, debido a la mejor disposición de los orbitales *d* aceptores en estados de espín bajo.²⁵

Otra área importante que se ha dado en el desarrollo de la Química Organometálica en años recientes, ha sido la síntesis y caracterización de diversos compuestos conteniendo enlaces múltiples entre metales pesados del bloque *p*, o en complejos de metales de transición soportados por ligandos voluminosos.

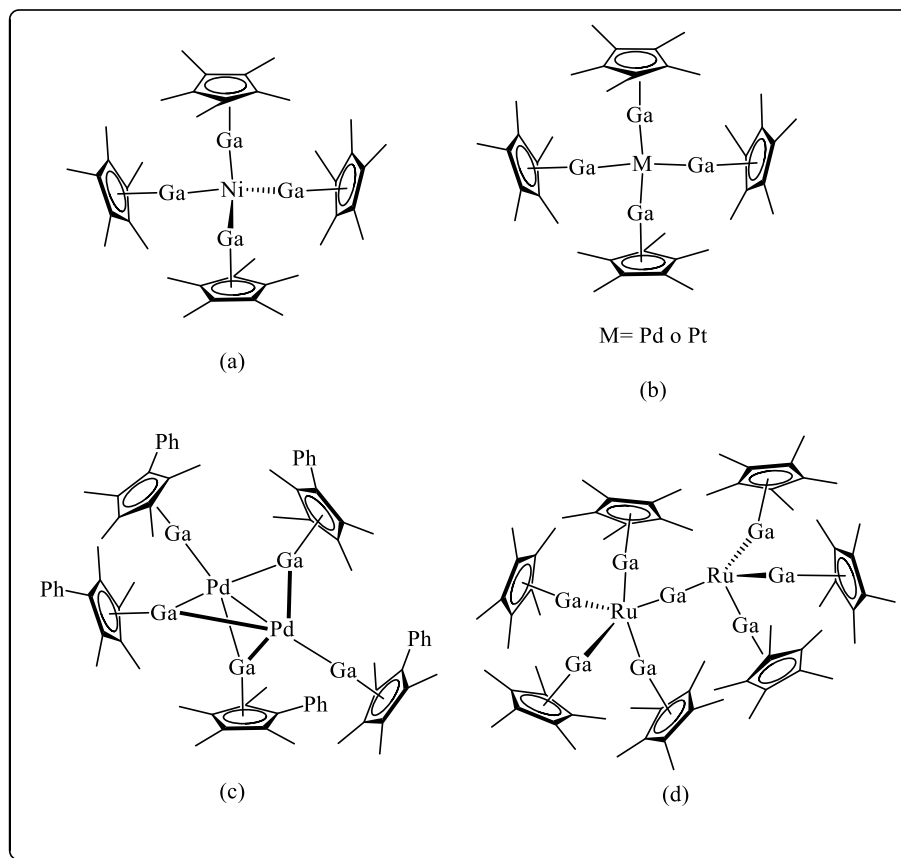
De especial mención, los ligandos Cp* y la amplia familia de *m-terfenilos* de tipo Ar[†] [Ar[†] = Ar' = C₆H₃-2,6(C₆H₃-2,6-Prⁱ)₂]; Ar[†] = Ar[#] = C₆H₃-2,6(C₆H₂-2,4,6-Me₃)₂; Ar[†] = Ar* = C₆H₃-2,6(C₆H₃-2,6-Prⁱ)₂-3,5(ⁱPr)₂] han demostrado ser capaces de estabilizar entre otros compuestos: *i*) el cúmulo tetraédrico de fórmula [(Cp*)Al]₄, el primer compuesto de Al(I) caracterizado estructuralmente en estado sólido a temperatura ambiente;²⁶ *ii*) el derivado de molibdeno de fórmula [MoZn₁₂Me₉Cp*₃], donde el átomo de molibdeno presenta un número de coordinación formal de doce, obtenido como producto de la reacción del [Mo(GaCp*)₆] con un ligero exceso de ZnMe₂;²⁷ *iii*) el compuesto binuclear de Cr(I) de composición Ar'CrCrAr',²⁸ el primer compuesto con un enlace quintuple, de manera formal [(Ar'MMAr')₂] y los dímeros de Fe(I) y Co(I), obtenidos mediante la reducción del monómero correspondiente de tipo [M(II)IAr'];²⁹ y *iv*) [(Ar'EEAr')₂] (E= Ge, Sn, Ga, In), los primeros compuestos de elementos pesados análogos a los alquenos y alquinos (Esquema 2.3).³⁰



Esquema 2.3. Estructuras de algunos compuestos soportados por ligandos Cp* o Ar[†].

En el caso de los sistemas con enlace entre metales del bloque *p* y metales de transición, éstos han llamado la atención por las estructuras que forman y la reactividad que han presentado. Los ligandos de tipo :E-R unidos a átomo metálico M, presentan analogía con los enlaces formados con las fosfinas y carbenos, demostrado ser capaces de estabilizar bajos estados de oxidación y bajos números de coordinación en los complejos formados con dichos metales de transición.

Estos sistemas pueden presentar conformaciones de tipo mononucleares $[M(ER)_n]$ o de tipo cúmulo de fórmula $[M_a(ER)_b]$. Dichos arreglos estructurales, dependerán de las propiedades estéricas y estructurales de los ligandos R, del correspondiente precursor del metal de transición $[ML_n]$ y de las condiciones de reacción. Algunos ejemplos de estos sistemas se presentan a continuación: *i*) los sistemas de tipo E-Cp* (E= Al, In, Ga) se comportan como buenos ligantes de tipo σ -donador y π -aceptor, al momento de coordinarse a diferentes metales de transición, y puede formar sistemas mononucleares y cúmulos. Compuestos de tipo homolépticos de fórmula $[M(GaCp^*)_4]$ (M = Ni, Pd o Pt) presentan una rica reactividad (Esquema 2.4, a-b).³¹⁻³² Esto es, en las especies de Pd y Pt, se observó que pueden reaccionar con un ligero exceso del correspondiente precursor a la temperatura ambiente, conduciendo a la formación de los nuevos cúmulos de fórmula $[Pt_2(GaCp^*)_2(\mu^2-GaCp^*)_3]$ y $[Pd_3(GaCp^*)_8]$.³³ Además, en el caso de la especie derivada de níquel, solo se obtiene el compuesto mononuclear con el ligando GaCp*, sin importar la estequiometría de la reacción. De manera interesante, al cambiar el GaCp* por AlCp* se observó que el disolvente juega un papel de vital importancia dentro de dichas reacciones, pues al llevar a cabo la reacción en hexano se obtiene el complejo mononuclear de fórmula $[Ni(AlCp^*)_4]$. En tanto, al realizar el experimento análogo empleando el benceno por disolvente se observa la activación del enlace C-H del benceno, conduciendo a la formación del nuevo cúmulo de fórmula $[Ni(AlCp^*)_3\{AlCp^*(Ph)\}(H)]$.³⁴ Con el interés de aumentar la demanda estérica de estos ligandos, se reportó la sustitución de un metilo por un fenilo dando el anillo del Cp^{*Ph} ($Cp^{*Ph} = C_5Me_4Ph$). Así, al realizar las reacciones correspondientes para la obtención de los productos de coordinación con algunos derivados de paladio, se observó que éstos prefieren formar cúmulos metálicos a diferencia de los correspondientes complejos mononucleares. Además, en el caso de la reacción con $[Ni(COD)_2]$ con el ligando GaCp*^{Ph} se obtiene la especie tricoordinada $[Ni(GaCp^{*Ph})_3]$.³⁵ Otro grupo de compuestos mononucleares reportados con este tipo de ligandos son los derivados del grupo 6 y 8 con fórmula $[M(GaCp^*)_2(CO)_2]$ (M = Cr, Mo) y $Ru(GaCp^*)_3(\mu^4-COD)$, respectivamente.^{31,36}

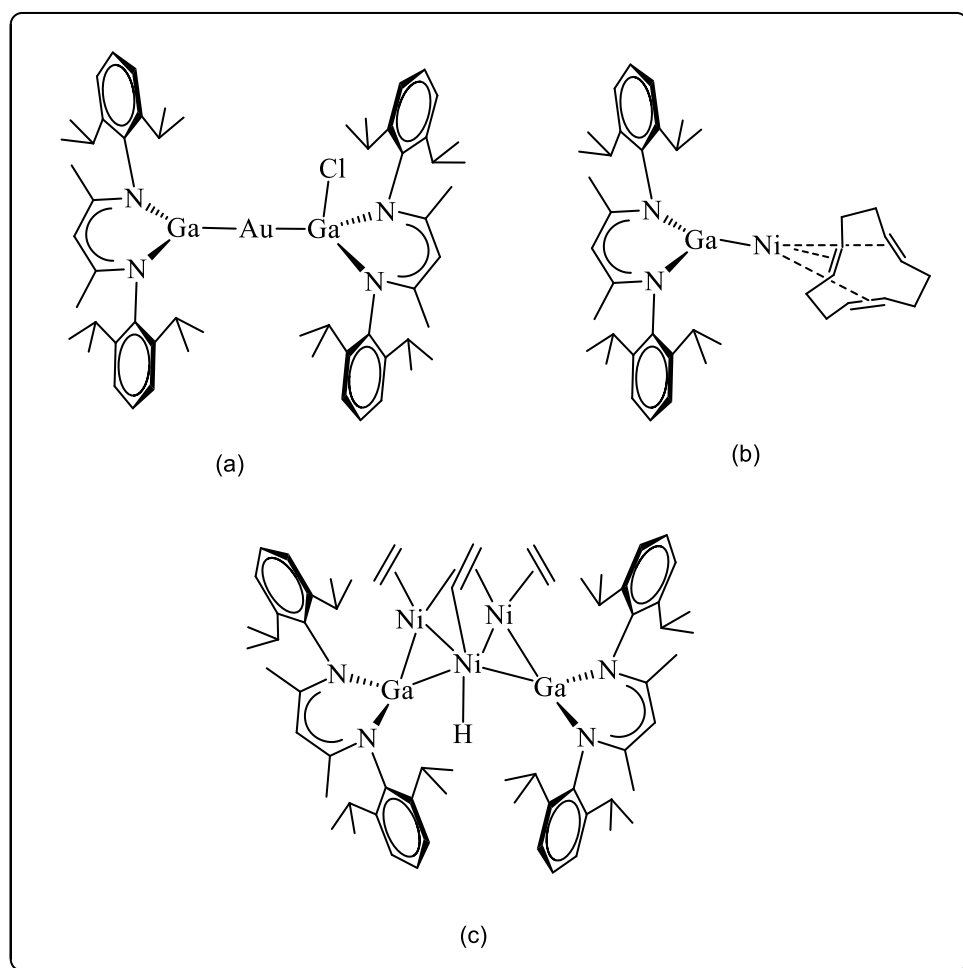


Esquema 2.4. Estructuras de algunos compuestos de coordinación. **a)** $[\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4]$, **b)** $[\text{M}(\text{GaCp}^*)_4]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ ó Pd), **c)** $[\text{Pd}_2(\text{GaCp}^*\text{Ph})_5]$ y **d)** $\text{Ru}(\text{GaCp}^*)_3(\mu^4\text{-COD})$.

Por otro lado, los ligandos *Nacnac* *N,N*-donadores han permitido estabilizar especies de galio en bajo estado de oxidación y coordinación, 1+ y 2+, respectivamente, en el complejo de fórmula $[\text{Ga}-\text{Nacnac}^{\text{Dipp}}]$ (*Nacnac*^{Dipp} = 2-((2,6-diisopropilfenil)amino-4-((2,6-diisopropilfenil)imino)-2-penteno) (Esquema 2.5).³⁷⁻³⁹ El compuesto $[:\text{Ga}-\text{Nacnac}^{\text{Dipp}}]$ puede formar fácilmente enlaces de coordinación con centros metálicos, en analogía con los ligandos de tipo carbeno.³⁷⁻³⁹ Algunos grupos de investigación han reportado la síntesis y caracterización de especies mononucleares conteniendo átomos metálicos como Rh, Au o Ni. Por su parte, Fischer y col. reportaron la formación del complejo de oro con fórmula $[\text{Au}(\text{Ga}-\text{Nacnac}^{\text{Dipp}})(\text{Ga}-\text{Nacnac}^{\text{Dipp}}\text{Cl})]$, evidenciado la existencia del primer enlace Au-Ga (Esquema 2.5, a).³⁸

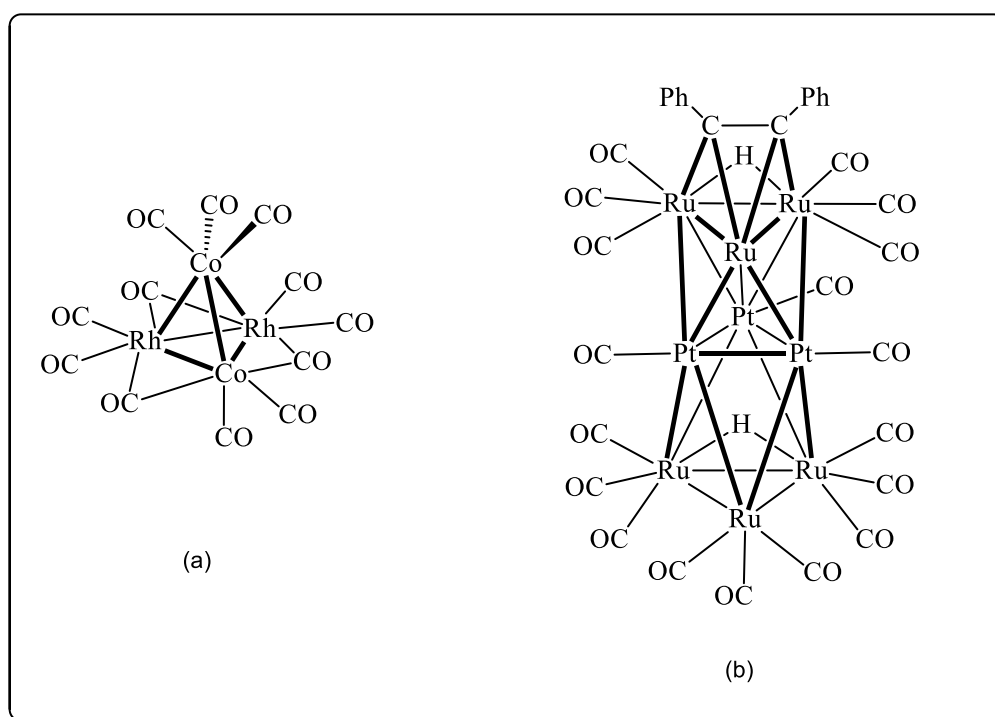
El mismo grupo de investigación, reportó que el complejo de bi-coordinado de níquel(0) con fórmula $[\text{Ni}(\text{Ga}-\text{Nacnac}^{\text{Dipp}})(\text{cdt})]$ (*cdt* = 1,5,9-ciclododecatrieno) puede

reaccionar con un ligero exceso de estireno o etileno, a través del intercambio del *cdt* por la correspondiente olefina. Además, al adicionar en exceso etileno se pueden obtener dos nuevos cúmulos de fórmula $[\{(\text{etileno})_2\text{Ni}\}_2(\mu^2\text{-Ga-Nacnac}^{Dipp})]$ y $[\{(\text{etileno})\text{Ni}\}_2(\mu^2\text{-Ga-Nacnac}^{Dipp})(\mu^2\text{-etileno})]$. De manera inesperada, cuando la mezcla de dichos cúmulos se calienta a una temperatura de 60 °C, se observa un cambio en su naturaleza, conduciendo de manera selectiva a la formación de un producto único de fórmula $[\{\{\mu^2\text{-Ga-Nacnac}^{Dipp}\}\text{Ni}(\text{etileno})\}_2\text{Ni}(\mu^2\text{-CH=CH}_2)(\text{H})]$ (Esquema 2.5, c). La formación de dicho cúmulo proviene de la activación selectiva del enlace C-H del etileno conduciendo a la formación de la especie de naturaleza vinil-hidruro.³⁹ Llegando a la conclusión de que el ligante (*Ga-Nacnac*^{Dipp}) permite la formación de clúster reactivos, capaces de reaccionar y activar enlaces C-H bajo condiciones de reacción suaves.



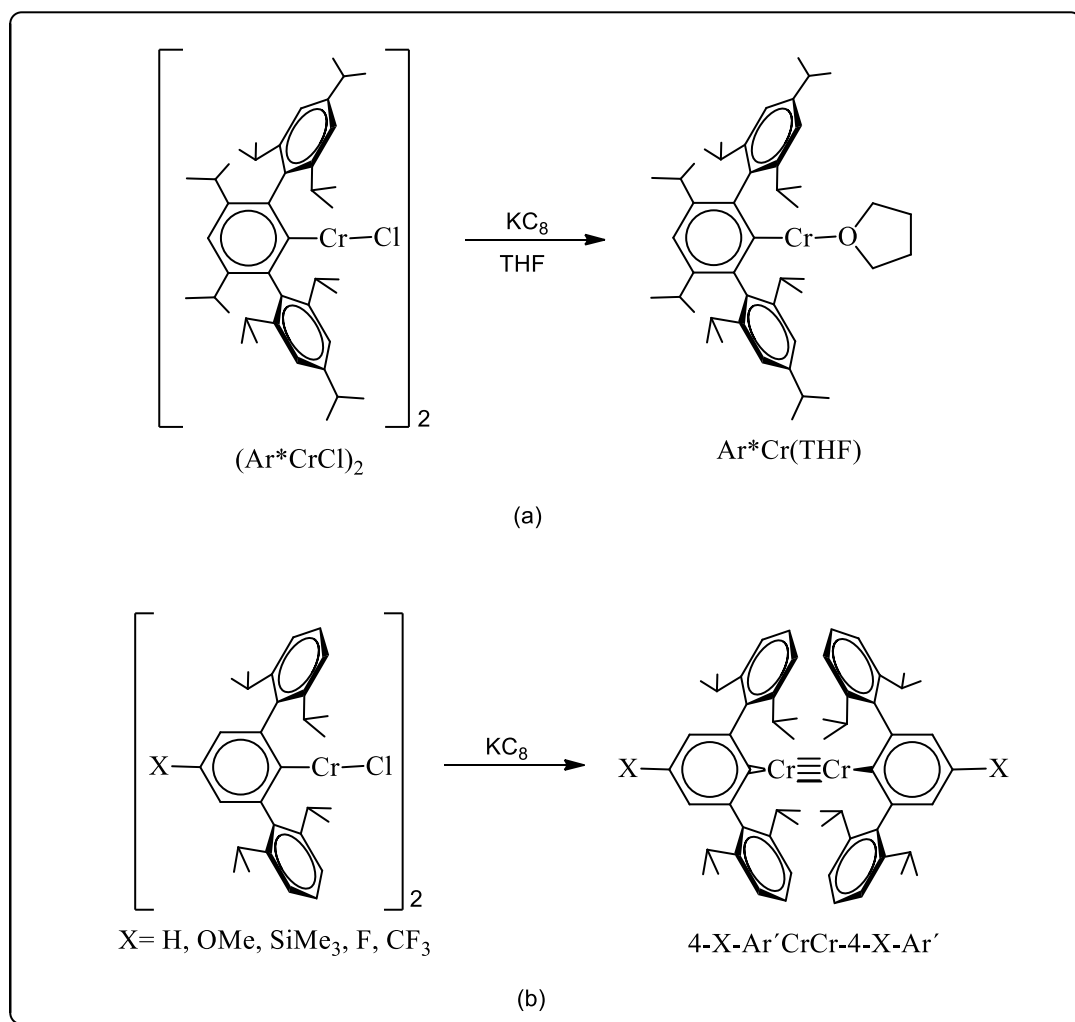
Esquema 2.5. Estructuras de algunos compuesto de coordinación y organometálicos conteniendo por ligandos donadores especies de galio: $[\text{Au}\{\text{Ga}(\text{DDP})\}\{\text{Ga}(\text{DDP})\text{Cl}\}]$, $[\text{Ni}\{\text{Ga}(\text{DDP})\}\{\text{cdt}\}]$ y $[\{\{\mu^2\text{-Ga}(\text{DDP})\}\text{Ni}(\text{etileno})\}_2\text{Ni}(\mu^2\text{-CH=CH}_2)(\text{H})]$.

Con respecto a los compuestos antes mencionados, no se encontró referencia alguna respecto a su aplicación en reacciones de acoplamiento de tipo C-C ó C-Si, pero por su analogía con las fosfinas y carbenos y la reactividad que han presentado se puede proponer la aplicación de estos sistemas en reacciones de tipo Mizoroki–Heck e hidrosililaciones. En sistemas con más de un centro metálico tipo clúster se han aplicado en reacciones Mizoroki-Heck y de hidrosililación. Entre los ejemplos selectos encontramos: *i*) El trabajo reportado en 1996 por Reetz y col. quienes presentaron que el uso de cúmulos solubles homometálicos de Pd o bimetálicos de Pd/Ni, estabilizados por una sal de tipo tetraalquilamonio, resultan ser eficientes catalizadores para reacciones de Mizoroki-Heck utilizando derivados aromáticos de iodo-, bromo- o cloro.⁴⁰ *ii*) Ojima y col. ha publicado la aplicación de varios cúmulos de Renio ($[Rh_4(CO)_{12}]$, $[Co_2Rh_2(CO)_{12}]$ y $[Co_3Rh(CO)_{12}]$) en reacciones catalíticas de hidrosililación, tanto en alquenos como en alquinos (Esquema 2.6, a-b).⁴¹⁻⁴³ Además, Adams y su grupo de investigación reportaron el cúmulo de $Pt_3Ru_6(CO)_{20}(\mu_3-RC_2R)(\mu_3-H)(\mu-H)$ (R= fenil) como buen precursor catalítico en reacciones de hidrosililaciones de diarialquinos (Esquema 2.6, b).⁴⁴



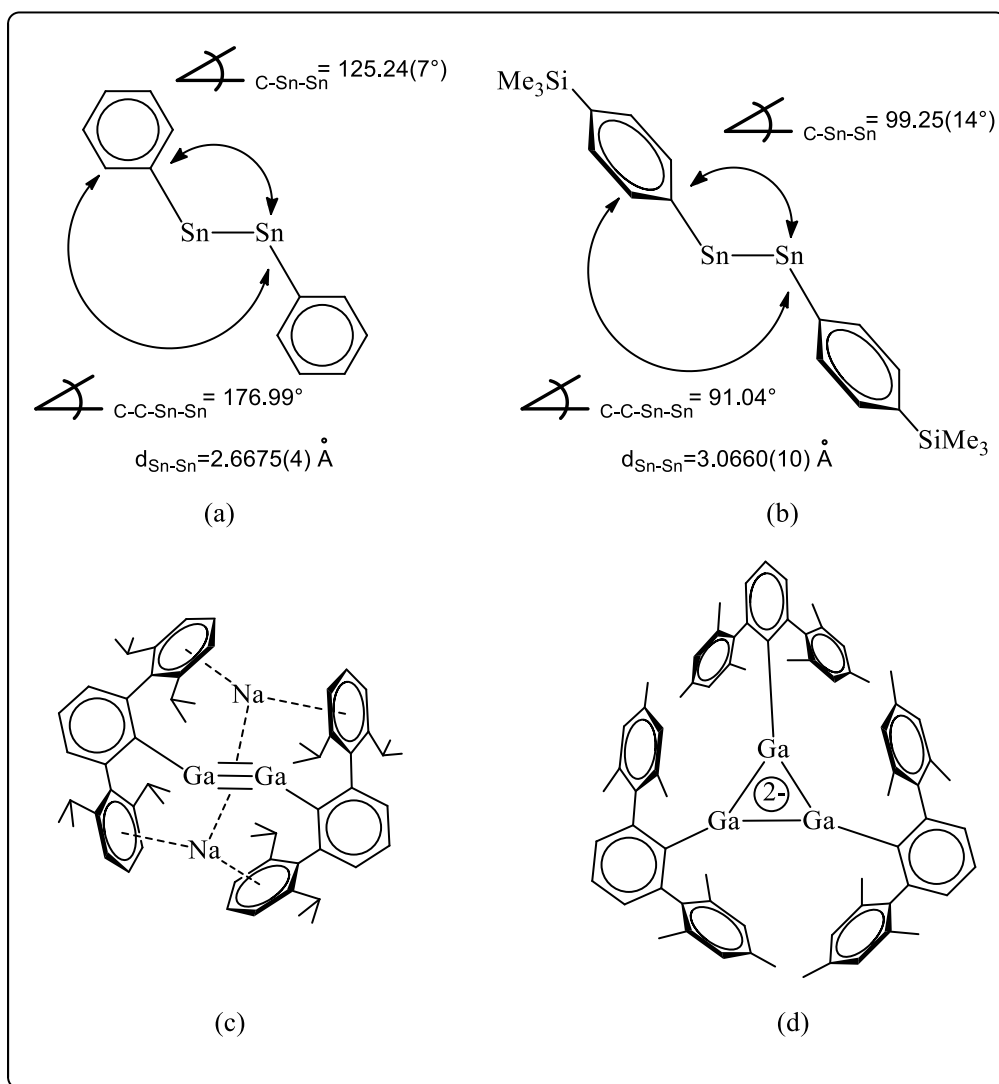
Esquema 2.6. Estructuras de algunos cúmulos utilizados como precursores catalíticos en la reacción de hidrosililación.

De manera independiente y con igual importancia, los resultados descritos por Power y su grupo de investigación han demostrado que el tamaño de los sustituyentes en los anillos *m-terfenilos* determina, directamente, el arreglo estructural de algunos de sus compuestos, tanto en estado sólido como en disolución. Por ejemplo, la reacción de reducción del complejo $[\text{Cr}(\text{Cl})\text{Ar}^*]_2$ con KC_8 , condujo a la formación del primer ejemplo de un complejo bi-coordinado de cromo(I) $\text{Cr}(\text{THF})\text{Ar}^*$, mientras que los complejos $[\text{Cr}(\text{Cl})4\text{-X-Ar}']_2$ generaron los compuestos de composición $4\text{-X-Ar}'\text{CrCr}4\text{-X-Ar}'$ (Esquema 2.7).⁴⁵⁻⁴⁸ Lo anterior se puede explicar debido a que el ligando *m-terfenilo* extremadamente voluminoso, genera suficiente presión estérica que previene la formación del enlace múltiple Cr-Cr.



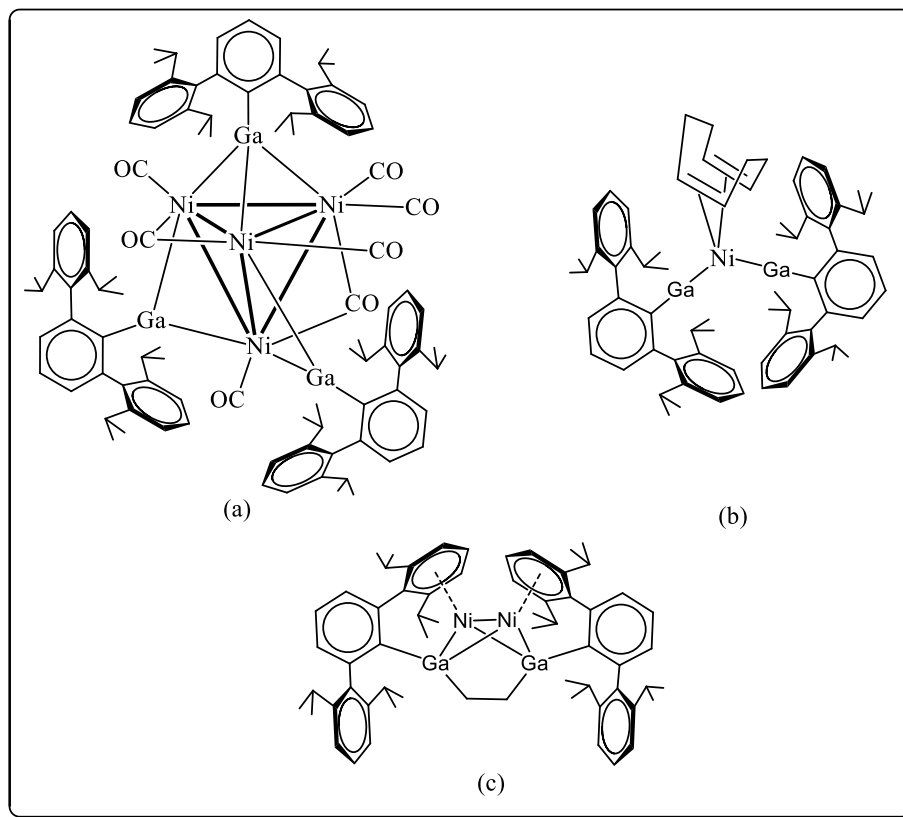
Esquema 2.7. Influencia de las propiedades estéricas de los ligandos terfenilos sobre la estructura en algunos complejos de cromo (I).

Este mismo grupo de investigación reportó resultados similares en los siguientes compuestos con metales del *bloque p*: *i*) En compuestos conteniendo triple enlace con fórmula $\text{Ar}'\text{SnSnAr}'$ y $4\text{-X-Ar}'\text{SnSn-4-X-Ar}'$ ($\text{X} = \text{SiMe}_3$), análogos a los alquinos, en los cuales, cambios sutiles en la naturaleza de los ligandos *m-terfenilos* crean diferentes valores en las distancias del enlace Sn-Sn, a consecuencia de diferentes empaquetamientos en estado sólido (Esquema 2.8, a-b).⁴⁹ *ii*) En tanto, el compuesto de fórmula $[\text{Na}_2(\text{GaAr}')_2]$, de manera formal, posee un enlace triple, mientras que la especie $[\text{Na}_2(\text{GaAr}^\#)_3]$ es un compuesto aromático de tres miembros (Esquema 2.8, c-d).⁵⁰⁻⁵¹



Esquema 2.8. Influencia de las propiedades estéricas de los ligandos *m-terfenilos* sobre la estructura en algunos complejos de estaño y galio.

Serrano y col. mostraron que los complejos de Ga(I) con *m-terfenilos*, actúan como bases de Lewis, formando complejos con metales de transición como el níquel.⁵²⁻⁵³ Al hacer reaccionar el $\text{Ar}'\text{GaGaAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$) con dos equivalentes de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ obtuvieron el complejo $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{GaAr}'$ el cual se descompone en disolución a temperatura ambiente formando el clúster $\text{Ni}_4(\text{CO})_7(\text{GaAr}')_3$ (Esquema 2.9, a).⁵² Además al reaccionar este digaleno con el $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = 1,5$ – ciclooctadieno) se forma un complejo con dos ligandos de GaAr' y un ciclooctadieno obteniendo un compuesto de bajo estado oxidación Ni(0) y Ga(I) $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{GaAr}')_2]$ (Esquema 2.9, b).⁵³ Este complejo al reaccionar con exceso de etileno, inesperadamente formó el compuesto $\text{Ni}_2(\text{GaAr}')_2(\eta^1:\eta^1\text{-}\mu^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (Esquema 2.9, c),⁵³ mostrando que se desplazó completamente el ligante COD por una molécula de etileno, y con los dos ligandos de GaAr' forma un centro con dos ciclos $\text{Ni}_2\text{Ga}_2\text{C}_2$ y una estructura tetraédrica entre el Ga_2Ni_2 . Estos dos ejemplos muestran la capacidad de los compuestos de galio con los *m-terfenilos* para actuar como base de Lewis con metales de transición y activar moléculas como el etileno.



Esquema 2.9. Complejos de *m-terfenilos* con galio, actuando como bases de Lewis en presencia de metales de transición como el níquel.

2.2 JUSTIFICACIÓN

En las últimas tres décadas, el diseño y empleo de ligandos auxiliares con alta demanda estérica ha jugado un papel de vital importancia en la formación, estabilización y caracterización a temperatura ambiente, de especies inusuales en bajos estados de oxidación y número de coordinación. Algunos ejemplos son: el $[\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*]$ con un enlace sencillo $\text{Zn(I)}-\text{Zn(I)}^4$, el primer compuesto sintetizado con un quintuple enlace entre dos átomos de cromo con fórmula $[\text{Ar}^-\text{CrCrAr}^-]^{28}$ y el primer triple enlace entre dos átomos de boro, soportado por ligandos carbenos, con fórmula $[(\text{NHC})\text{BB}(\text{NHC})]$. Digno de mencionar, son los reportes realizados de manera independiente por los grupos de Power y Robinson, a través del uso de ligandos *m-terfenilos* en la síntesis de diversos complejos con metales de transición y del *bloque p*⁴⁹⁻⁵¹. Sin embargo, la introducción de sustituyentes voluminosos en los anillos flanqueantes en los *m-terfenilos* es una de las principales desventajas en dicha metodología. Recientemente, Baldrige, Siegel y sus grupos de investigación reportaron una elegante ruta hacia la síntesis de *m-terfenilos* simétricos y asimétricos, mediante la formación del enlace $C_{sp2}-C_{sp2}$ catalizada por Paladio.⁵⁴⁻⁵⁵ Conviene mencionar, que la introducción de grupos como el ^tBu, SiMe₃ y CH₂C(Me)₂C₆H₅, entre otros, a través de la formación de enlace $C_{sp2}-C_{sp3}$, empleando esta metodología no se encuentra reportada.

En este punto, para este estudio se estableció la siguiente pregunta ¿Será posible emplear la metodología descrita por Baldrige y Siegel, en la síntesis de nuevos *m-terfenilos* con una mayor demanda estérica? Dicha demanda permitiría estabilizar la formación de nuevos complejos de Paladio o Indio. Así, esta tesis pretende dar respuesta a tal pregunta.

2.3 OBJETIVO GENERAL.

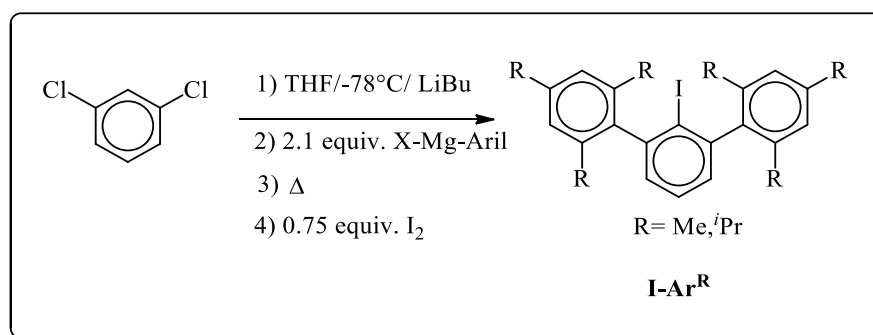
Sintetizar y caracterizar nuevos ligandos terfenilos voluminosos conteniendo por sustituyentes los grupos t Bu, SiMe₃, CH₂C(Me)₂C₆H₅, entre otros y algunos nuevos complejos formados con Paladio o Indio.

2.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar y caracterizar nuevos derivados del triazeno, precursores para los ligandos *m-terfenilos* voluminosos.
- Sintetizar y caracterizar ligandos *m-terfenilos* voluminosos.
- Sintetizar y caracterizar complejos formados con éstos nuevos ligandos *m-terfenilos* con Paladio o Indio.

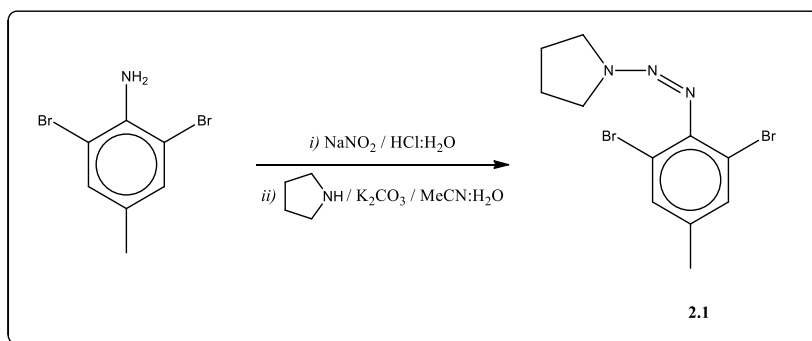
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para la síntesis de ligandos *m-terfenilos* extra voluminosos ($I-Ar^R$), la estrategia sintética más utilizada es la descrita por Power y su grupo de investigación. Sin embargo, dicha metodología presenta una limitante, pues al pretender introducir grupos con mayor requerimiento estérico como el grupo tBu , la reacción no procede mediante las condiciones de reacción descritas (Esquema 2.10).⁵⁴⁻⁵⁵



Esquema 2.10. Síntesis del compuesto **I-Ar^R**.

Teniendo en mente obtener ligandos *m-terfenilos* voluminosos, se optó por buscar una nueva estrategia, tomando como referencia los trabajos realizados por los grupos de Baldrige y Siegel.⁵⁶ Esta ruta alternativa se basa en la síntesis de nuevos derivados de tipo triazeno (**2.1**), los cuales son precursores, para después introducir grupos con mayor impedimento estérico (Esquema 2.11). El derivado triazeno se obtuvo como un sólido amarillo pálido, después de purificarlo mediante cromatografía en columna, con rendimientos aproximados del 76 %.



Esquema 2.11. Síntesis del nuevo compuesto derivado del triazeno (compuesto **2.1**).

La estructura propuesta para el compuesto **2.1** se basa en el análisis del espectro de RMN de protón. Esto es, el singulete observado a 7.33 ppm es atribuido a los protones aromáticos. En tanto, las señales que se observan a 3.92 y 3.70 ppm son asignadas a los protones metilénicos enlazados al átomo de nitrógeno [$(CH_2-CH_2)-N$] del anillo de la pirrolidina. Conviene mencionar que dichas señales se observan como singuletes anchos, al igual que la señal que se observa a 2.01 ppm la cual es asignada a los protones metilénicos [$(CH_2-CH_2)_2N$]. Finalmente, el singulete que se encuentra en 2.24 ppm, es atribuido a los protones del grupo metilo (Figura 2.1).

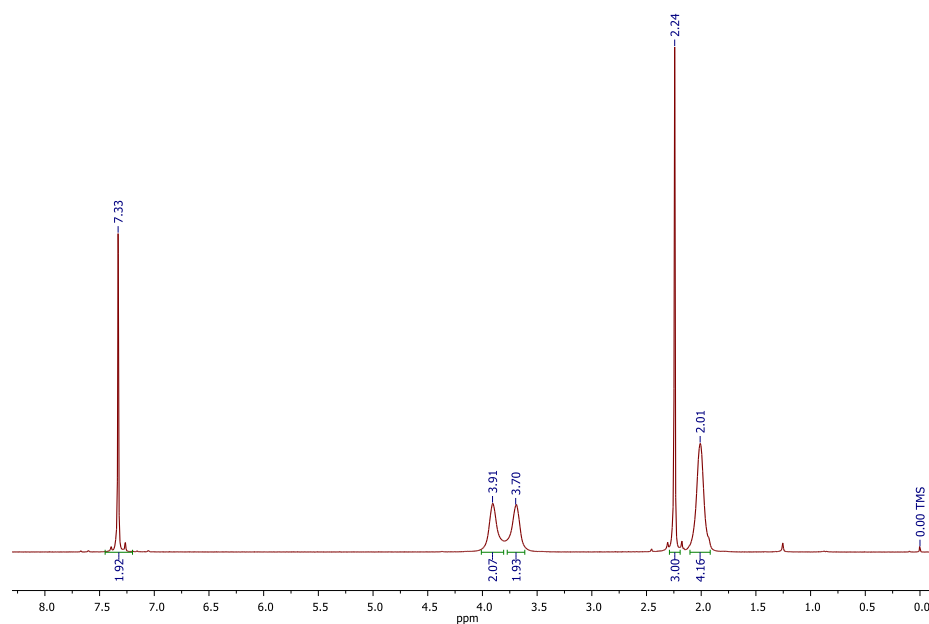


Figura 2.1. Espectro de RMN de 1H del compuesto **2.1**.

En buen acuerdo con lo observado y discutido en el párrafo anterior, en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ se observan cuatro señales en la región de los aromáticos a 145.5, 136.6, 132.7 y 117.29 ppm, las cuales son asignadas a los núcleos de los carbonos no equivalentes del anillo aromático (Figura 2.2). De manera análoga a lo observado en el espectro de protón, las señales anchas que se observan a 51.0 y 46.4 ppm, son asignadas a los átomos de carbono [$(CH_2-CH_2)-N$] del anillo de la pirrolidina, al igual que la señal en 23.7 ppm. Además, la señal que se observa a 20.1 ppm es asignada al grupo metilo. Finalmente, los experimentos en 2D de protón-carbono están en buen acuerdo con la asignación de dichos núcleos.

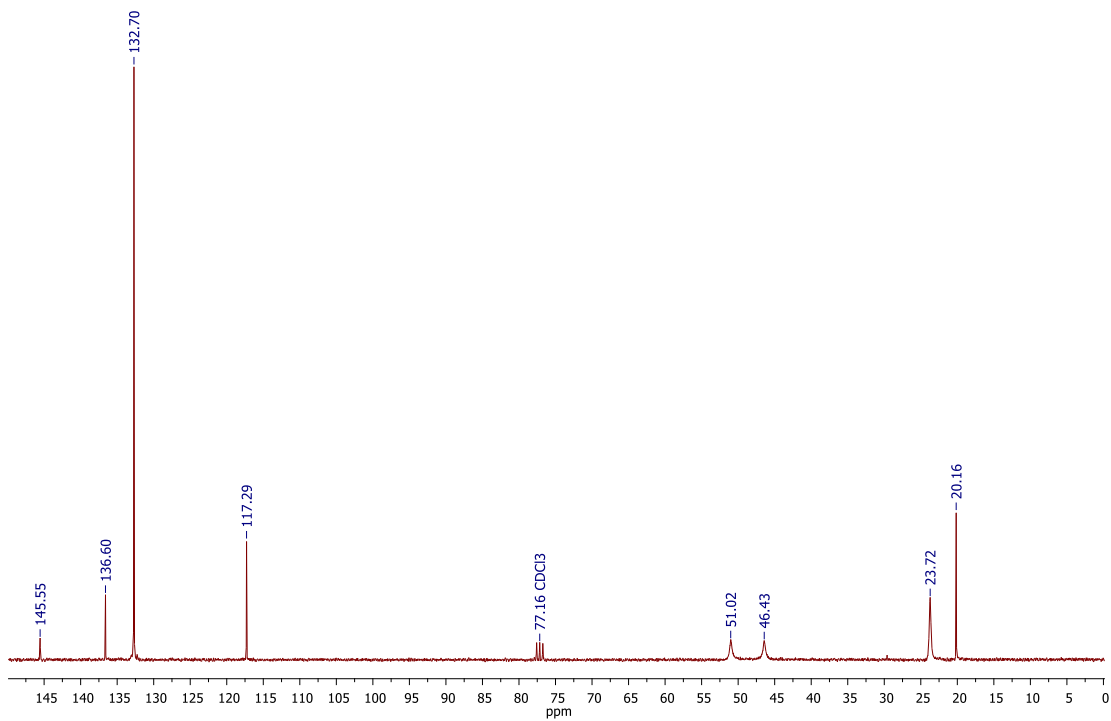
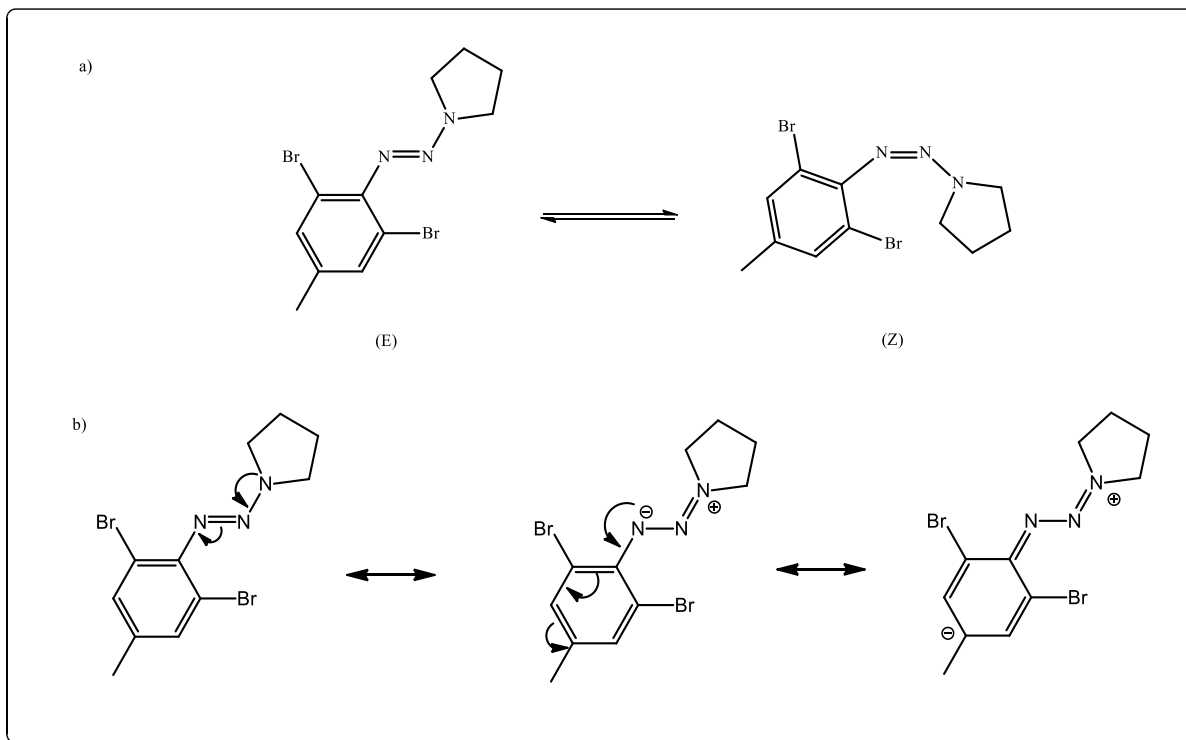


Figura 2.2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.1**.

Digno de mencionarse es el proceso dinámico observado a través de los experimentos antes discutidos. Esta observación sugiere que en disolución el compuesto **2.1** presenta un fenómeno dinámico a temperatura ambiente, el cual es atribuido a dos procesos, los cuales puede ser: *a*) la existencia de un equilibrio entre los isómeros de tipo *E* al *Z* (Esquema 2.12, a) o *b*) a partir de algunas de las formas resonantes que puede presentar la molécula puede presentar una rotación sobre el enlace N-N (Esquema 2.12, b).⁵⁷ REESCRIBIR ESTE ÚLTIMO PUNTO, NO SE PUEDE DECIR QUE HAY ROTACIÓN SOBRE EL ENLACE N=N

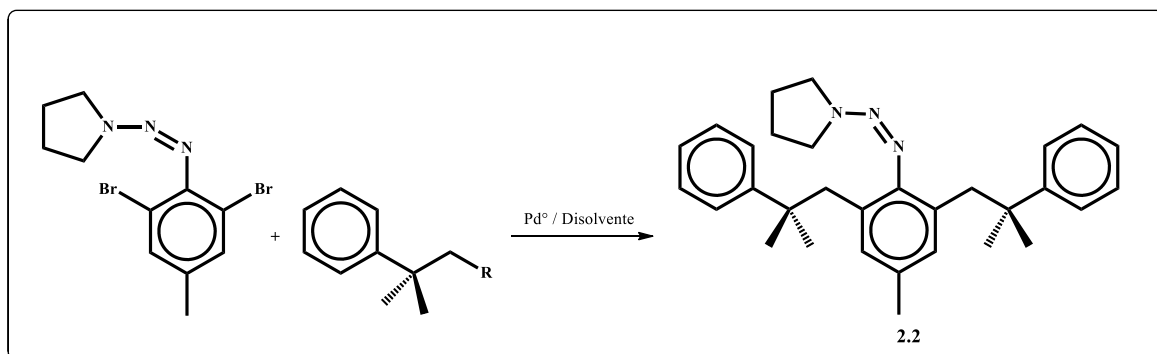


Esquema 2.12. a) Equilibrio entre los isómeros E/Z y b) giro de enlace en el compuesto **2.1**.

Teniendo en mano el compuesto **2.1** en cantidades de gramos, se continuó con el siguiente objetivo, esto es, introducir sustituyentes voluminosos *p.e.* el grupo ^tBu , $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ (Neofil), $-\text{SiMe}_3$, entre otros. Por ello, se buscaron las condiciones ideales de reacción para su obtención, siendo el primer objetivo el introducir el grupo neofil, con el fin de obtener el compuesto **2.2** (Tabla 2.1).

Sin embargo, después de realizar una serie de experimentos, variando algunas condiciones de reacción los resultados obtenidos fueron infructuosos. En la tabla 2.1, se recogen los experimentos llevados a cabo.

Tabla 2.1. Intentos realizados para llevar a cabo la síntesis del compuesto **2.2**.



Exp.	R	Precursor catalítico /Ligando	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Solvente
1	MgCl	Pd(PPh ₃) ₄	reflujo	3	Tolueno
2	MgCl	Pd(PPh ₃) ₄	reflujo	16	Tolueno
3	MgCl	Pd(PPh ₃) ₄	reflujo	24	Tolueno
4	MgCl	Pd(PPh ₃) ₄	0 → t.a.	120	Tolueno
5	MgCl	Pd(dba) ₂ /rac-BINAP	70	16	THF
6	Cl	ⁿ BuLi/TMEDA	-78 → t.a. → reflujo	10	Tolueno
7	Cl	ⁿ BuLi/TMEDA	-78 → t.a.	18	THF
8	Cl	Mg ⁰ /Pd(dba) ₂ /rac-BINAP	70	48	Et ₂ O
9	Cl	Mg ⁰ /Pd(dba) ₂ /rac-BINAP	reflujo	120	Et ₂ O

Así, el primer experimento consistió en llevar a cabo la reacción de formación del enlace C-C entre el compuesto **2.1** y el reactivo de Grignard de neofilo, usando tolueno como disolvente a temperatura de reflujo por periodos desde 3 a 24 h, usando como catalizador el

complejo de paladio de fórmula $[Pd(PPh_3)_4]$. Al inicio de la reacción, se observó que al adicionar el reactivo de Grignard hubo un cambio significativo el color de la mezcla de reacción, de una disolución amarillo a una disolución rojo intenso. Al finalizar el tiempo de reacción y al purificarlo mediante cromatografía en columna se obtiene como producto mayoritario el mono-acoplamiento generando el compuesto neofilo-neofilo. Además de un conjunto de fracciones, las cuales, bajo la metodología empleada no fueron posibles de purificar.

Teniendo en mente dichos resultados, se procedió a utilizar un disolvente coordinante como el THF. Así, se llevó a cabo la reacción para obtener la formación del enlace C-C entre el compuesto **2.1** y el reactivo de Grignard de neofilo, en THF a reflujo a diferentes periodos de reacción desde 6 a 48 h, utilizando como catalizador el complejo de $[Pd(dba)_2]$ (dba = $C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5$ dibencilideneacetona) y como ligando auxiliar la fosfina bidentada *rac*-BINAP (BINAP = $[(C_6H_5)_2PC_{10}H_6^-]_2$ (*R*)-(+)-(1,1'-Binaftaleno-2,2'-diyl)bis(difenilfosfina)). Una vez terminado el tiempo de reacción, se observó la formación de un aceite color ámbar y la formación de un precipitado café. El análisis del producto crudo de reacción, mediante cromatografía en capa fina y estudio de resonancia magnética nuclear de protón, reveló la formación de una mezcla de siete productos, entre ellos, el producto del mono-acoplamiento entre neofilo-neofilo como fracción mayoritaria.

Por otro lado, el tratamiento del compuesto **2.1** con $nBuLi$ con TMEDA (TMEDA = $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ *N,N,N',N'*-Tetrametiletilenediamina), en tolueno o THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de la adición gota a gota del cloruro de neofilo en un intervalo de 0.5 h y después de calentar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, no se observó un cambio en la mezcla de reacción. Por ello se procedió a calentar la mezcla de reacción a reflujo. Nuevamente, de manera desafortunada, el análisis del crudo de reacción muestra la formación de una mezcla de reacción intratable mediante cromatografía en columna.

El siguiente intento fue realizado a través de la síntesis *in situ* el reactivo de Grignard del compuesto **2.1** en éter dietílico, en presencia del cloruro de neofilo, utilizando $[Pd(dba)_2]$ y *rac*-BINAP como catalizadores a la temperatura de reflujo por 120 h. Nuevamente, bajo dichas condiciones de reacción no se detectó la formación del producto deseado.

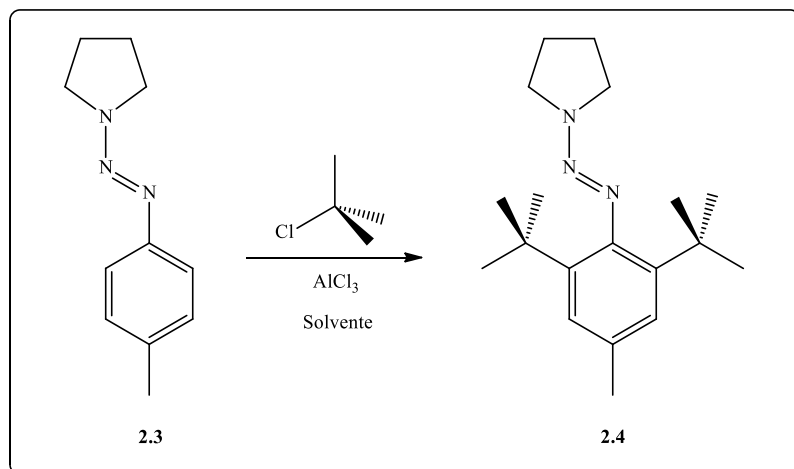
Dado los resultados anteriores, teniendo en mente la síntesis directa, sin la necesidad de tener el grupo triazeno, se llevó a cabo la reacción de acoplamiento a partir de la 2,6-dibromotoluidina y un exceso del reactivo de Grignard de neofilo, utilizando como precursor catalítico el $[Pd(dba)_2]$ y por ligando auxiliar el *rac*-BINAP en THF. Bajo estas condiciones de reacción se observó el consumo del reactivo de Grignard, además de obtener el producto de acoplamiento C-C entre dos fragmentos de neofilo.

Conviene mencionar, que estos resultados difieren marcadamente con los reportados a la fecha para la síntesis de los compuestos análogos de tipo triazeno-terfenilos a través de formación de enlace $C_{sp2}-C_{sp3}$, debido quizás, a la naturaleza diferente del enlace $C_{sp2}-C_{sp3}$ que se pretende formar durante las condiciones de acoplamiento discutidas en los párrafos anteriores.

Por tanto, una segunda vía de reacción posible que permitiese cumplir con el objetivo, fue el introducir al derivado triazeno el sustituyente ^tBu a través de una reacción de alquilación de Friedel-Crafts (F-C) (**Esquema 2.13**).

El primer paso consistió en llevar a cabo la síntesis del compuesto triazeno **2.3** a partir de la ruta sintética descrita previamente por Gross y col.⁵⁸ El compuesto **2.3** se obtuvo como sólido color rosa pálido, con un buen rendimiento y alta pureza, con base en su punto de fusión y el análisis de su espectro de RMN de protón. El compuesto **2.3** presenta activadas las posiciones *orto*- del anillo aromático. Lo anterior permitiría llevar a cabo la reacción de F-C e introducir el sustituyente ^tBu conduciendo a la formación del compuesto **2.4**.

Sin embargo, bajo las distintas condiciones de reacción que se recogen en la presente memoria, esto es variando las concentraciones, la temperatura de reacción o el disolvente empleado en la reacción, no se obtuvieron resultados favorables. En cada uno de los experimentos llevados a cabo se observó la formación de una mezcla de varios posibles sub-productos. Conviene mencionar que los intentos llevados a cabo para purificar y caracterizar alguna de estas fracciones mediante cromatografía en columna fueron infructuosos bajo las condiciones empleadas.

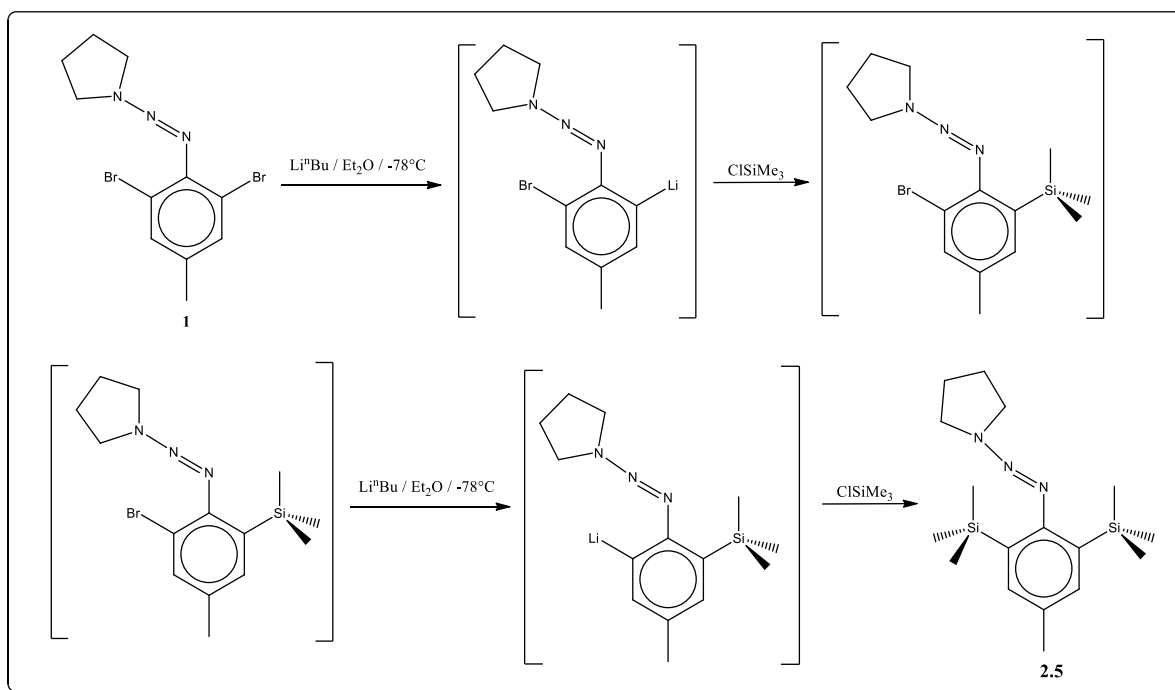


Esquema 2.13. Ruta de reacción propuesta para la síntesis del compuesto **2.4**.

Dados los intentos infructuosos que permitiesen formar el enlace entre el Csp^2 del triazeno con el Csp^3 del grupo alquilo, bajo las condiciones estudiadas, se optó por cambiar el átomo de carbono por silicio.

De manera natural, el siguiente objetivo fue llevar a cabo la síntesis del triazeno conteniendo el grupo $-\text{SiMe}_3$. Conviene mencionar que después de llevar a cabo varios experimentos se logró encontrar la condición ideal para la síntesis, purificación y caracterización del compuesto **2.5**.

La síntesis se realizó a partir del tratamiento del triazeno con ${}^n\text{BuLi}$, en presencia de TMEDA seguido de la adición del ClSiMe_3 (Esquema 2.14). La adición se efectuó en dos partes, esto es: el primer equivalente de cada reactante se adicionó a -78°C y la mezcla de reacción se agitó durante dos horas a dicha temperatura. El segundo equivalente del ${}^n\text{BuLi}$ y ClSiMe_3 , se adicionaron nuevamente gota a gota a la misma temperatura. Al término de la segunda adición la mezcla de reacción se agitó durante dos horas y se calentó poco a poco hasta la temperatura ambiente. Después de 72 h, se observó su precipitación, para después purificarlo mediante cristalización en hexano. Se obtuvo como sólido cristalino con un punto de fusión de 155°C y un rendimiento del 85%. La estructura propuesta del compuesto **2.5** se basó en el análisis de sus espectros de IR y RMN.



Esquema 2.14. Ruta de síntesis del compuesto **2.5**.

Esto es, en el espectro de RMN de protón se observa una señal como singulete a 7.52 ppm la cual es atribuida a los protones aromáticos. Por otro lado, el multiplete en 3.50 ppm y el singulete ancho a 1.32 ppm, con intensidad 2:2, son asignados a los protones metilénicos del anillo del fragmento triazeno (Figura 2.3). Finalmente, las señales que se observan como singuletes a 2.30 y 0.44 ppm son atribuidas a los protones de los metilos de los grupos Ar-CH₃ y -Si(CH₃)₃, con relación 3:18, respectivamente.

Por otro lado, el espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **2.5** muestra cuatro señales en la región de los aromáticos a 160.7, 137.4, 133.2 y 131.8 ppm, las cuales están en buen acuerdo con la estructura propuesta (Figura 2.4). En tanto, los singuletes anchos en 50.1, 47.1 y 23.7 ppm son asignados a los átomos de carbono del fragmento del triazeno. Lo anterior sugiere, que la demanda estérica de los grupos -Si(CH₃)₃ no impide el proceso dinámico observado previamente en los compuestos **2.1** y **2.3**, de manera independiente. Finalmente, los singuletes que se observan a 21.3 y 1.3 ppm son atribuidos a las señales de los grupos Ar-CH₃ y -Si(CH₃)₃, respectivamente.

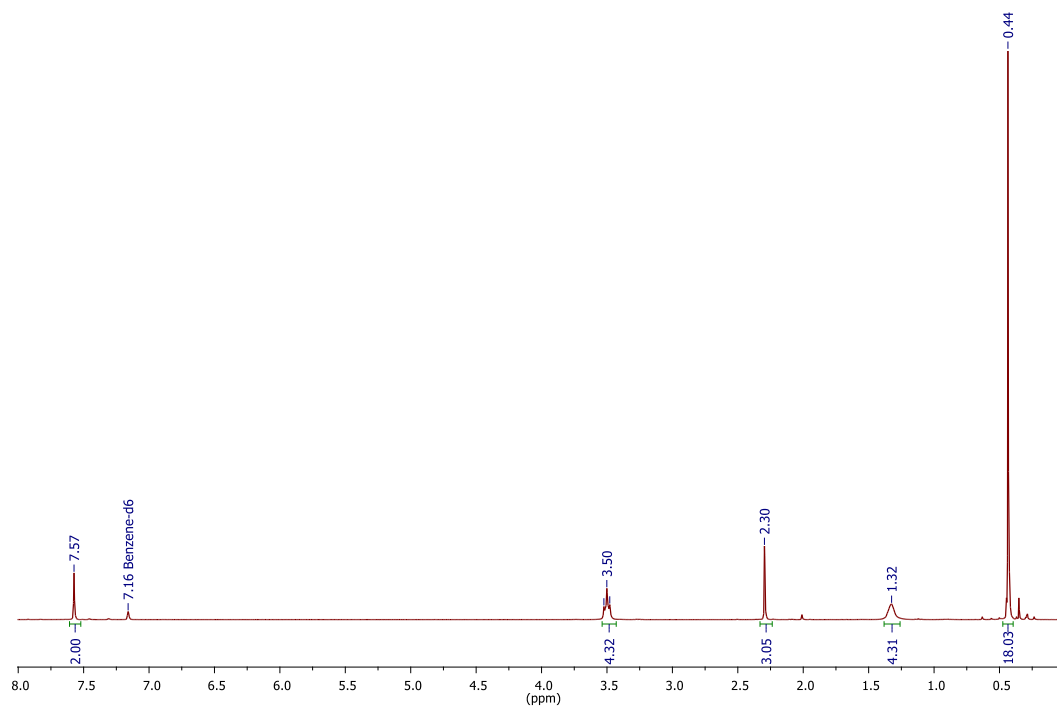


Figura 2.3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2.5**.

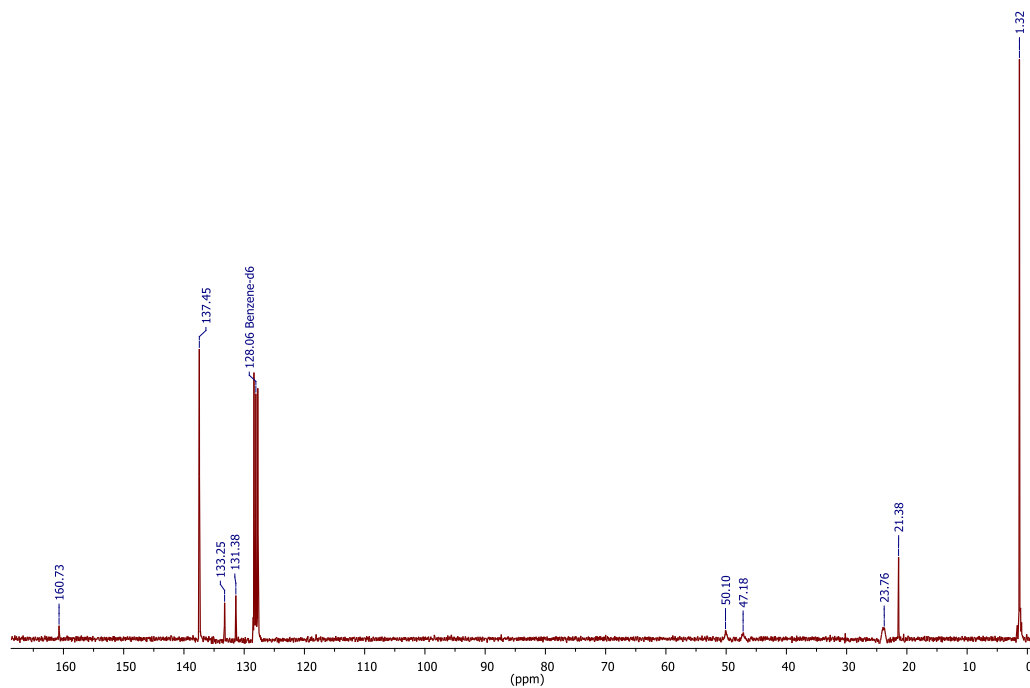


Figura 2.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.5**.

Para corroborar, de manera adicional, la formación del enlace carbono-silicio se adquirió el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.5** (Figura 2.5). En dicho espectro

se observa una señal en -6.04 ppm, la cual es asignada al átomo de silicio del $-\text{SiMe}_3$. Sin embargo, los intentos para obtener cristales adecuados para llevar a cabo un análisis por difracción de rayos X de monocristal han sido infructuosos.

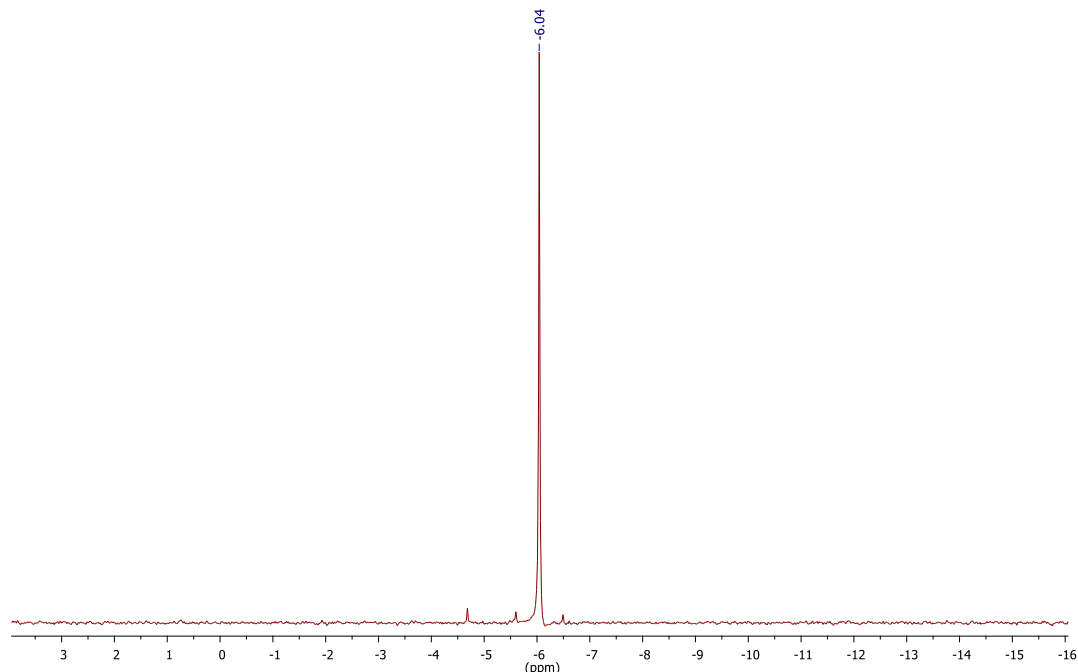


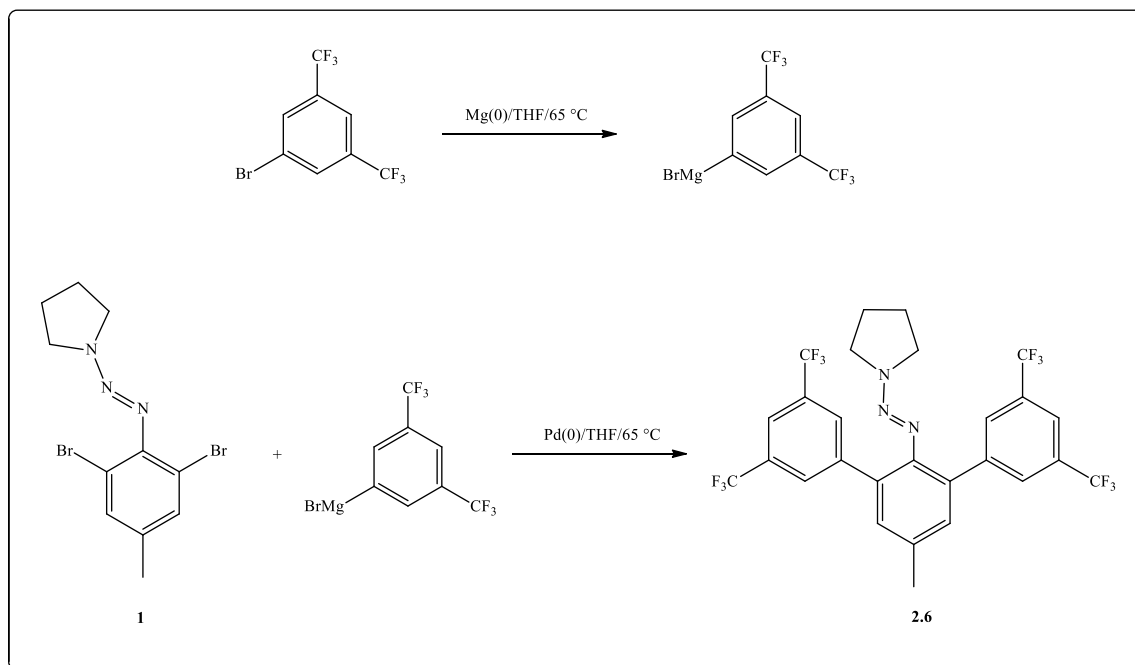
Figura 2.5. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto derivado del triazeno **2.5**.

Una vez demostrado que la formación del enlace $\text{C}_{sp2}\text{-C}_{sp3}$ presenta serias limitantes bajo las condiciones experimentales propuestas y que la formación del enlace $\text{C}_{sp2}\text{-Si}_{sp3}$ puede llevarse a cabo sin complicación alguna, el siguiente objetivo fue encontrar las condiciones experimentales que nos permitiesen acceder a la formación del enlace $\text{C}_{sp2}\text{-C}_{sp2}$, a través del acoplamiento cruzado entre el derivado triazeno y el 3,5-bis(trifluorocarbono)fenilo.

Para llevar a cabo esta síntesis, el primer paso consistió en sintetizar el reactivo de Grignard derivado de la reacción entre el 3,5-bis(trifluorometil)-bromobenceno y el magnesio (Esquema 2.15). Conviene mencionar que dicha reacción se debe llevar a concentraciones bajas (0.5 M o menor) y a una temperatura de 65 °C, cuando se cambian dichas condiciones la mezcla de reacción puede provocar una explosión.⁵⁹ Una vez obtenido el correspondiente reactivo de Grignard, se adicionó gota a gota a una disolución del derivado de triazeno **2.1** y el $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ en THF. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de 65

°C y se agitó durante 5 días. La mezcla de reacción se trató con una disolución acuosa de THF y se llevó a sequedad.

Afortunadamente, el compuesto **2.6** se obtuvo como un sólido amarillo pálido con un punto de fusión de 120°C, purificado mediante cromatografía en columna, con un rendimiento del 56 %.



Esquema 2.15. Ruta de síntesis del compuesto **2.6**.

La estructura propuesta para el compuesto **2.6** se basó en análisis de los espectros de IR y RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$). En el espectro de RMN de protón se observaron dos señales en 7.93 y 7.82 ppm, con una relación 4:2, las cuales se asignaron a los protones de los anillos laterales y central, respectivamente (Figura 2.6). Además, las señales anchas en 3.37 y 1.89 ppm, las cuales integran para 4 protones, fueron asignadas a los protones metilénicos del anillo de la pirrolidina. Finalmente, la señal que se encuentra en 2.52 ppm se atribuye al grupo metilo.

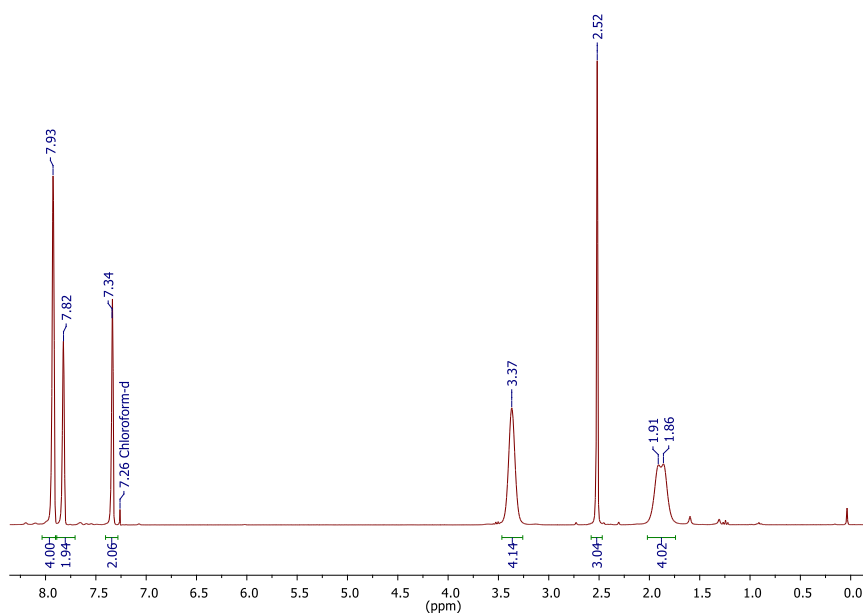


Figura 2.6. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2.6**.

Digno de mencionar, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se presentan varias señales como multipletes debido al acoplamiento de los átomos de flúor con los de carbono como se discute a continuación (Figura 2.7). La señal doble en 123.5 ppm es asignada al grupo $-\text{CF}_3$ (d, $^1J_{(C,F)} = 272$ Hz). En tanto las señales que aparecen como multipletes a 130.7 y 120.6 ppm son asignadas a los carbonos de las posiciones 3,3' y 4 de los anillos flanqueantes.

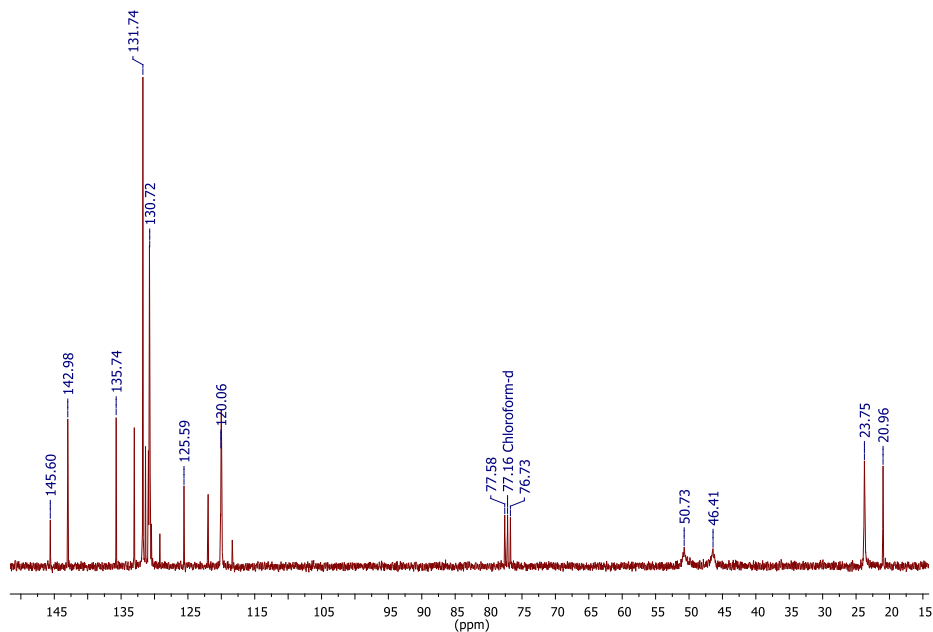


Figura 2.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.6**.

De manera adicional, el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.6**, presenta una señal en -64.4 ppm, la cual cae en la región característica para el grupo $-\text{CF}_3$, en derivados análogo.⁶⁰ Nuevamente, se puede sugerir que el proceso dinámico se presenta en el fragmento del triazeno.

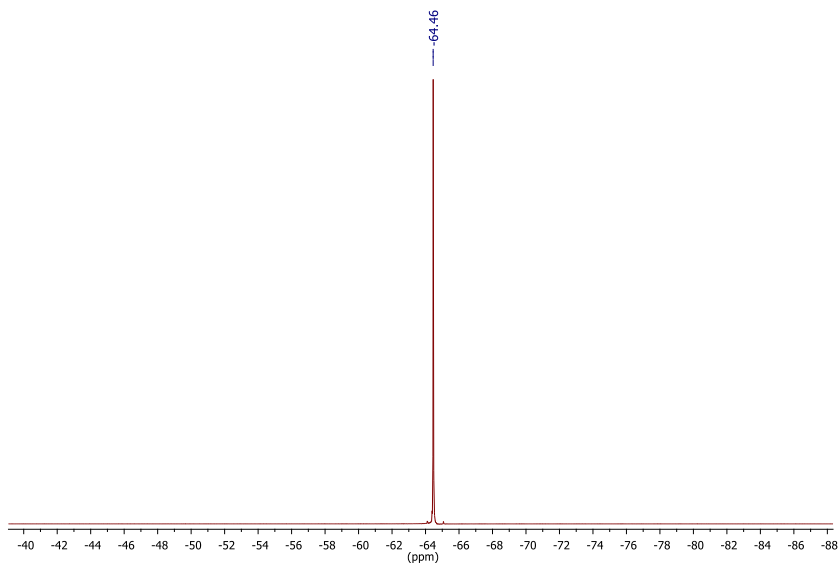


Figura 2.8. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.6**.

Para este derivado se obtuvo la estructura de rayos-X de monocristal, que se encuentra en un sistema cristalino triclinico de tipo centrosimétrico, con una celda unitaria de [7.88, 12.48, 14.49 Å] (Figura 2.9)

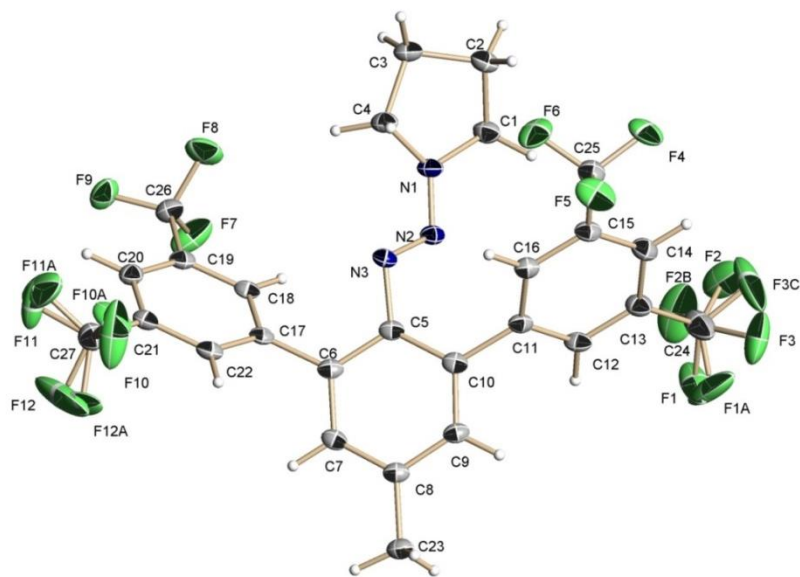


Figura 2.9. Perspectiva ORTEP del compuesto **2.6**.

Analizando la estructura, se observa en estado sólido está presente el isómero de tipo E. la distancia del enlace N(2) – N(3) es de 1.278 Å , el cual se encuentra en el rango que presentan especies similares. Además, se observa que los átomos de H del anillo de la pirrolidina tienen un entorno químico diferente (Figura 2.10), lo cual corrobora lo observado en el espectro de RMN de ^1H .

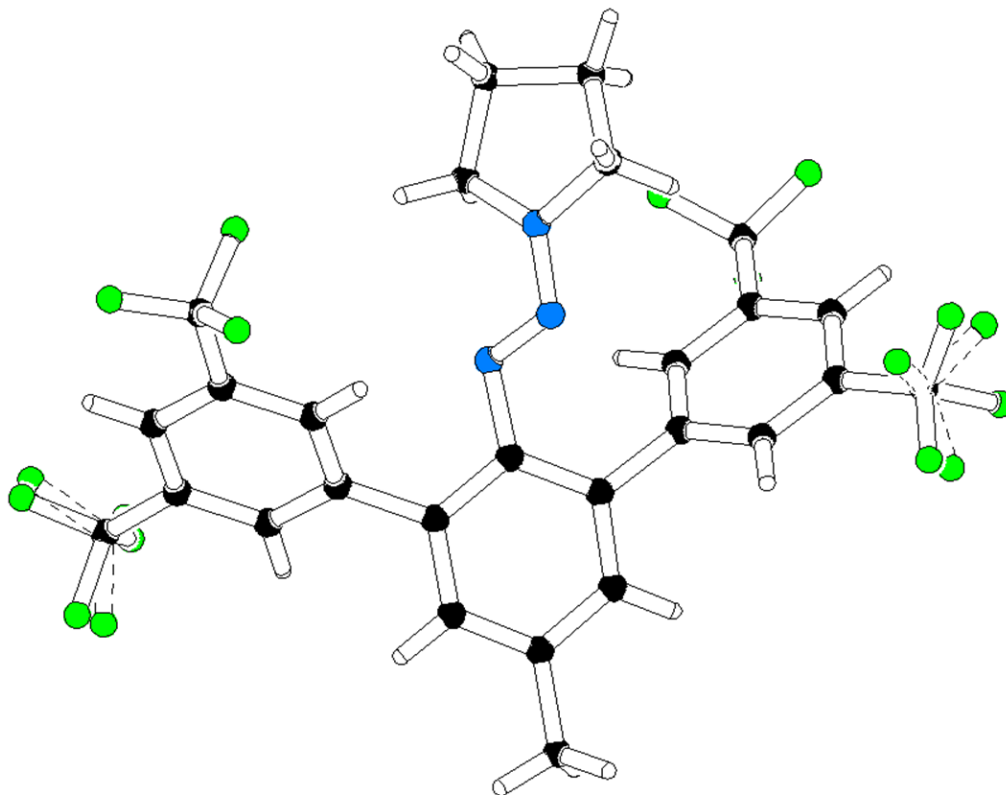


Figura 2.10. Perspectiva PLUTON del compuesto **2.6**.

También se observa un ángulo de torsión de 53.5° entre los dos grupos arílicos laterales con el anillo central, atribuido a la interacción de la pirrolidina y los grupos CF_3 . Además, se observa como los anillos laterales se encuentran en planos diferentes, con respecto al anillo central (Figura 2.11). Finalmente se observa un desarreglo en los dos grupos CF_3 .

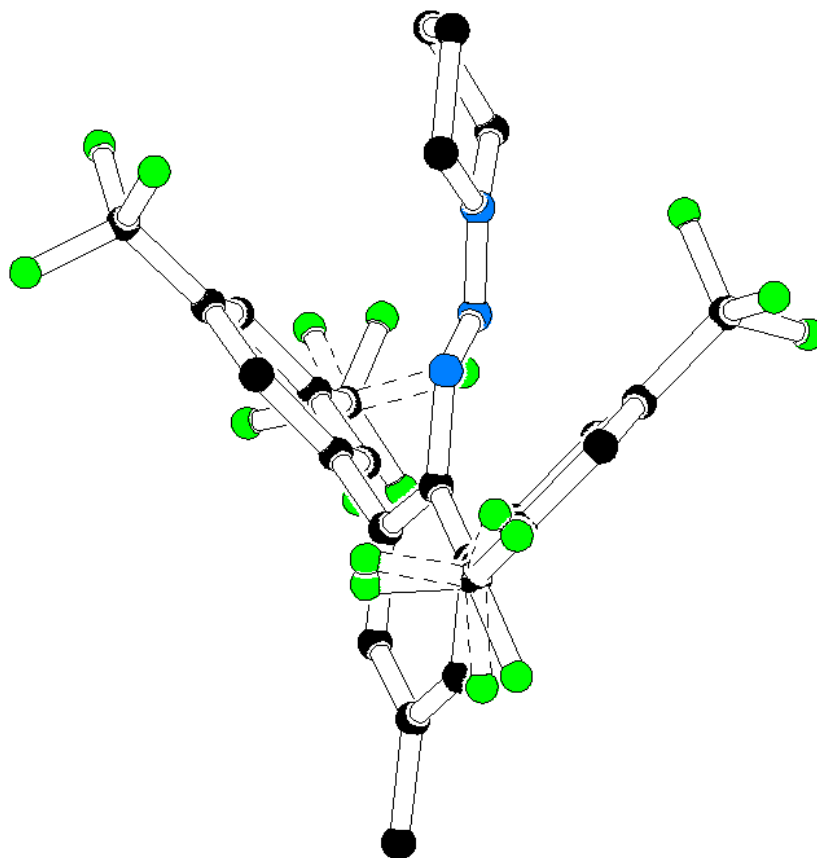


Figura 2.11. Perspectiva PLUTON del compuesto **2.6**.

Teniendo en mano los nuevos derivados de triazeno se procedió al análisis y a comparar sus espectros de IR, como se muestra en la Figura 2.12. En el espectro de infrarrojo se observa los desplazamientos para la señal N=N y N-N, en los distintos derivados de tipo triazeno que se sintetizaron. Zimmermann y col.⁵⁷ indican que la señal correspondiente a la vibración de tensión asimétrica del N=N se desplace debido a efectos inductivos provocados por los sustituyentes enlazados al anillo aromático y la señal de N-N correspondiente a la vibración de tensión simétrica, su desplazamiento es debido a efectos estéricos de los sustituyentes del anillo.

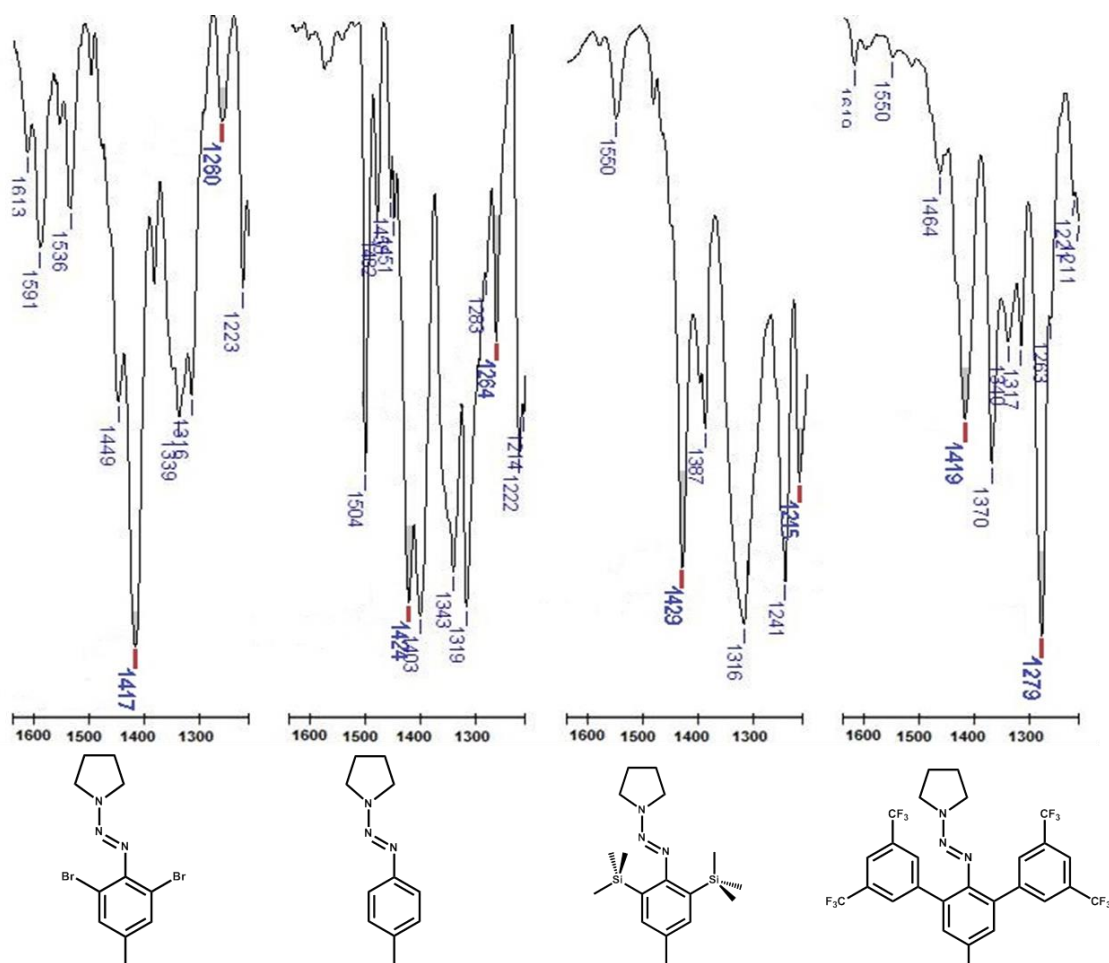


Figura 2.12. Espectros de IR, acotado a la región de 1640 a 1210 cm^{-1} , de los compuestos derivados triazeno.

Como se muestra en la Tabla 2.2, el desplazamiento correspondiente a la señal de tensión asimétrica en el caso del sustituyente bromo en posición orto es la que se encuentra a menor frecuencia. Zimmermann y col.⁵⁷ indica que la frecuencia para N=N disminuye al aumentar la capacidad para aceptar densidad electrónica del sustituyente al anillo aromático en posición *orto* o *para*. Como se observa, el sustituyente con mayor capacidad para aceptar es el halógeno y se corrobora con su desplazamiento de 1417 cm^{-1} aunque es mínima la diferencia con el sustituyente $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ cuyo desplazamiento es de 1419 cm^{-1} . Para la señal correspondiente a la frecuencia del N-N es posible que el desplazamiento a menor frecuencia sea por el efecto estérico de los sustituyentes cercanos al triazeno, como se observa en el compuesto que presenta como sustituyente al $-\text{Si}(\text{Me})_3$, que tiene una frecuencia de vibración a 1241 cm^{-1} , la cual es la señal a menor frecuencia.

Tabla 2.2. Frecuencia de vibración selectas de los espectros IR de los compuestos derivados del triazeno.

Sustituyente en posicion orto	IR (cm-1) N=N	IR (cm-1) N-N
- Br	1417	1260
- H	1424	1264
- Si(Me) ₃	1429	1241
- Ph(CF ₃) ₂	1419	1279

En tanto, a las señales de RMN-¹H, como se muestra en la Tabla 2.3 y en la Figura 2.13, se observa como las señales de los protones [CH₂-CH₂-N, (H₁, H₁')] van cambiando su desplazamiento con respecto al sustituyente en posición orto. Así como la señal de los protones [CH₂-CH₂-N, (H₂, H₂')] de la pirrolidina cambian de ser dos señales anchas a una sola señal.

Tabla 2.3. Frecuencia de ¹H RMN de los protones de la pirrolidina.

Sustituyente en posicion orto	RMN ¹ H (ppm) H ₁ , H ₁ '	RMN ¹ H (ppm) H ₂ , H ₂ '
- Br	2.01 (bs)	3.91 y 3.70 (bs)
- H	2.26 (bs)	3.93 (bs)
- Si(Me) ₃	1.32 (bs)	3.50 (t ³ J = 6.7)
- Ph(CF ₃) ₂	1.90 y 1.86 (bs)	3.36 (bs)

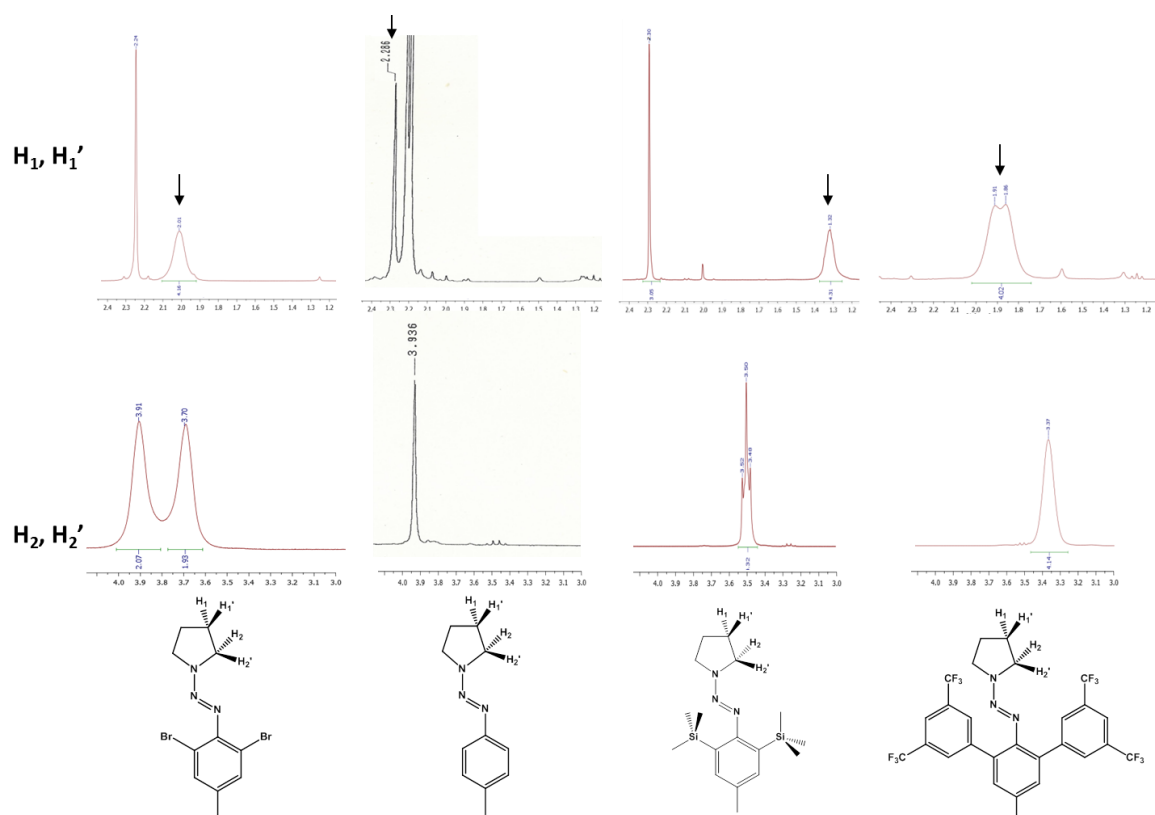
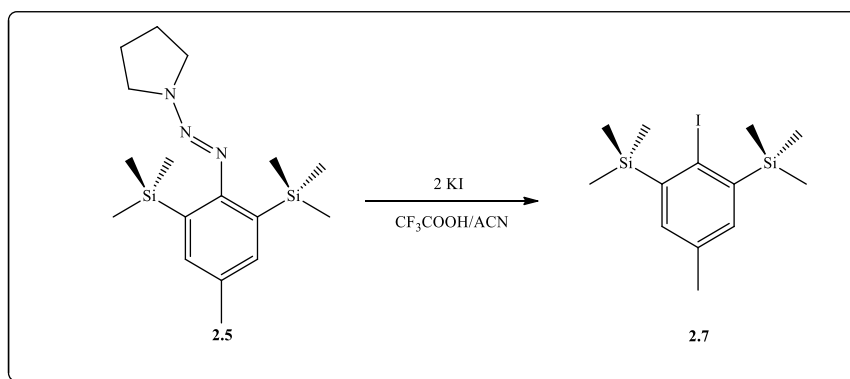


Figura 2.13. Espectros de ^1H RMN de los compuestos derivados del triazeno.

Siguiendo con el objetivo de obtener ligantes *m-terfenilos* voluminosos, se sustituyó el grupo triazeno por el yodo. Los primeros experimentos para realizar la sustitución, se efectuaron para el compuesto 2.5, encontrando que las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo esta sustitución, es empleando el doble de equivalentes de KI por cada equivalente del compuesto 2.5, adicionando ácido trifluoroacético (CF_3COOH) en acetonitrilo (Esquema 2.16)⁶¹, bajo atmósfera de N_2 y agitando durante 1 h. Después de purificarlo por cromatografía en columna, se obtuvo un sólido cristalino amarillo pálido de punto de fusión de $87\text{ }^\circ\text{C}$ con un rendimiento del 33 %.



Esquema 2.16. Ruta de síntesis del compuesto **2.7**.

En el análisis preliminar del crudo de reacción, en el espectro de RMN de ^1H (Figura 2.14) las señales correspondientes a la pirrolidina ya no se encuentran presentes, dando evidencia de la sustitución del triazeno por el yodo. Se observan varias señales en el intervalo de -0.2 ppm al 0.5 ppm, intervalo correspondiente a señales asignadas a protones metílicos del silicio, por lo se sugiere que es posible que exista la presencia de otros productos relacionados con el grupo trimetilsilano.

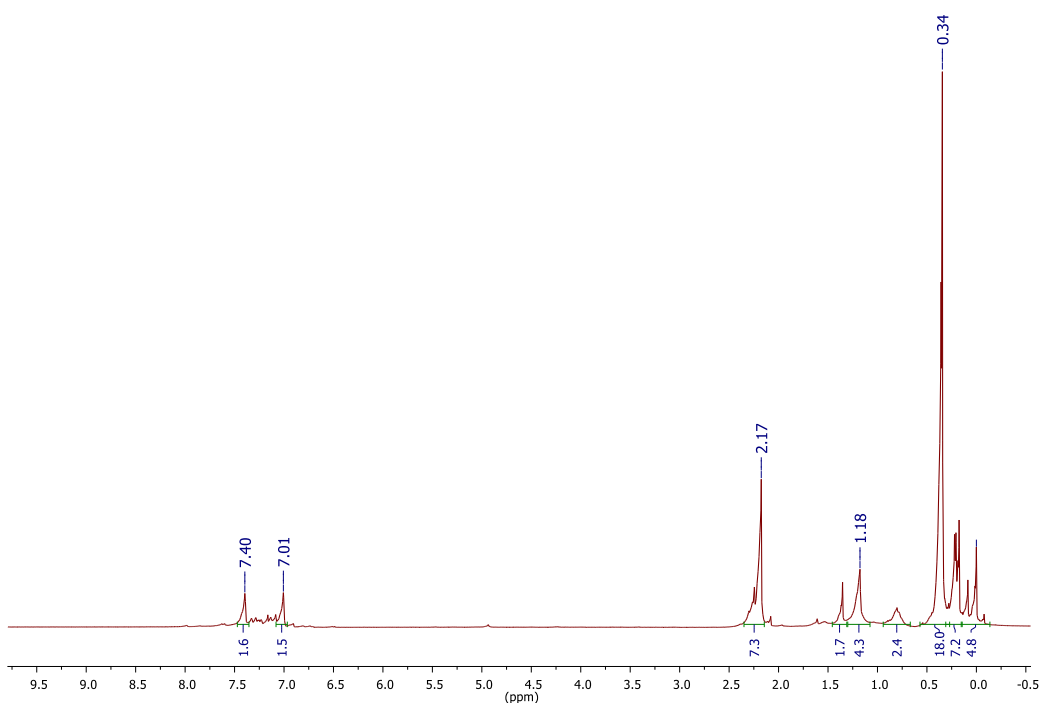


Figura 2.14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2.7**.

La propuesta anterior, se corroboró con el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.15), ya que al obtenerlo se observó más de una señal. Las señales que se muestran son distintas a la señal del compuesto derivado del triazeno ($\delta = -6.04$ ppm), lo que sugiere que se trata de compuestos diferentes⁶².

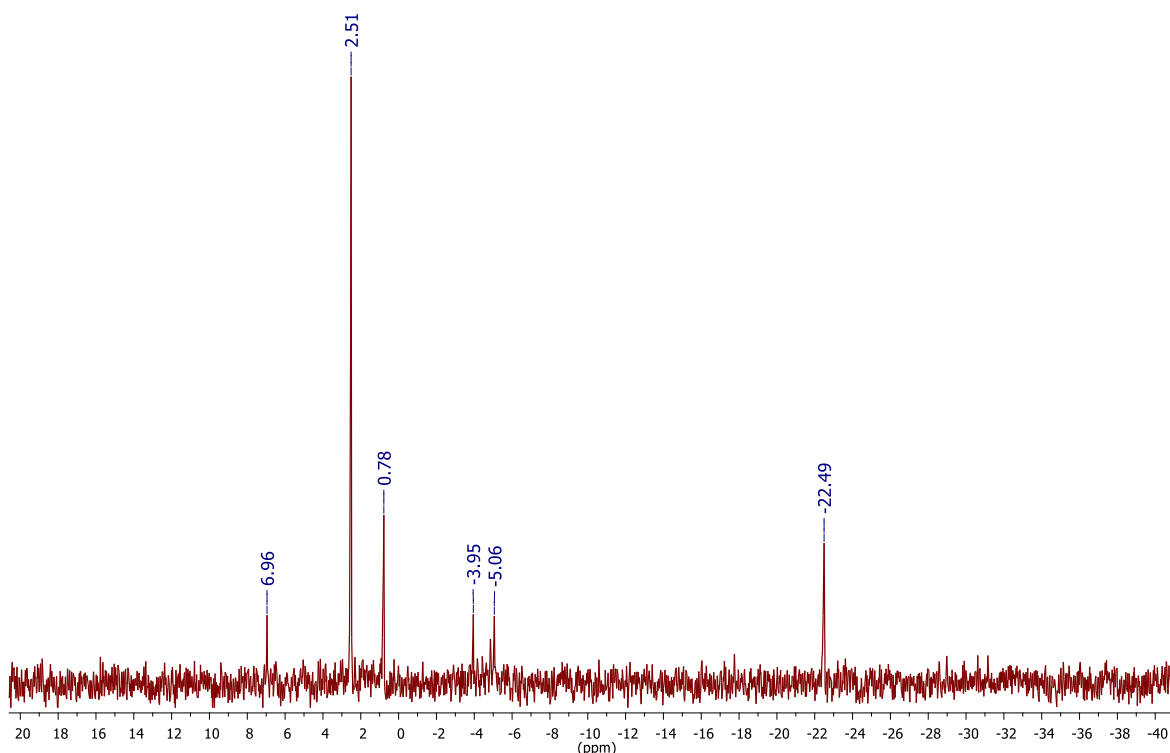
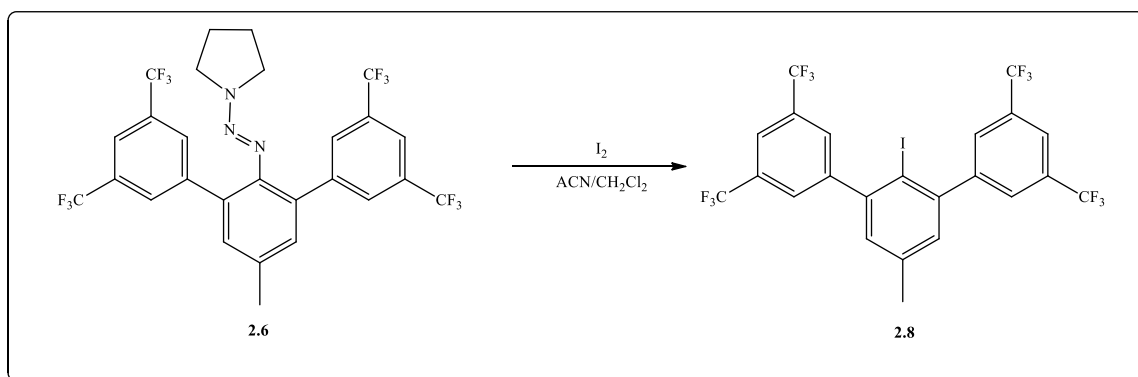


Figura 2.15. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.7**.

Para efectuar la sustitución del triazeno por el yodo en el compuesto **2.6**, se partió de I_2 en una mezcla de acetonitrilo y CH_2Cl_2 , en atmósfera de N_2 a 0°C , seguida de reflujo por 48 horas (Esquema 2.17)⁶³. Después se extrajo y se purificó por cromatografía en columna, obteniendo un sólido cristalino amarillo pálido de punto de fusión de 96°C con un rendimiento del 54 %.



Esquema 2.17. Ruta de síntesis del compuesto **2.8**.

La estructura del compuesto **2.8** se deduce a partir del espectro de RMN de ^1H . Se observa que ya no están presentes las señales correspondientes a la pirrolidina. La señal para los hidrógenos metílicos se observa a 2.42 ppm, presentando un desplazamiento químico menor con respecto a su precursor del triazeno.

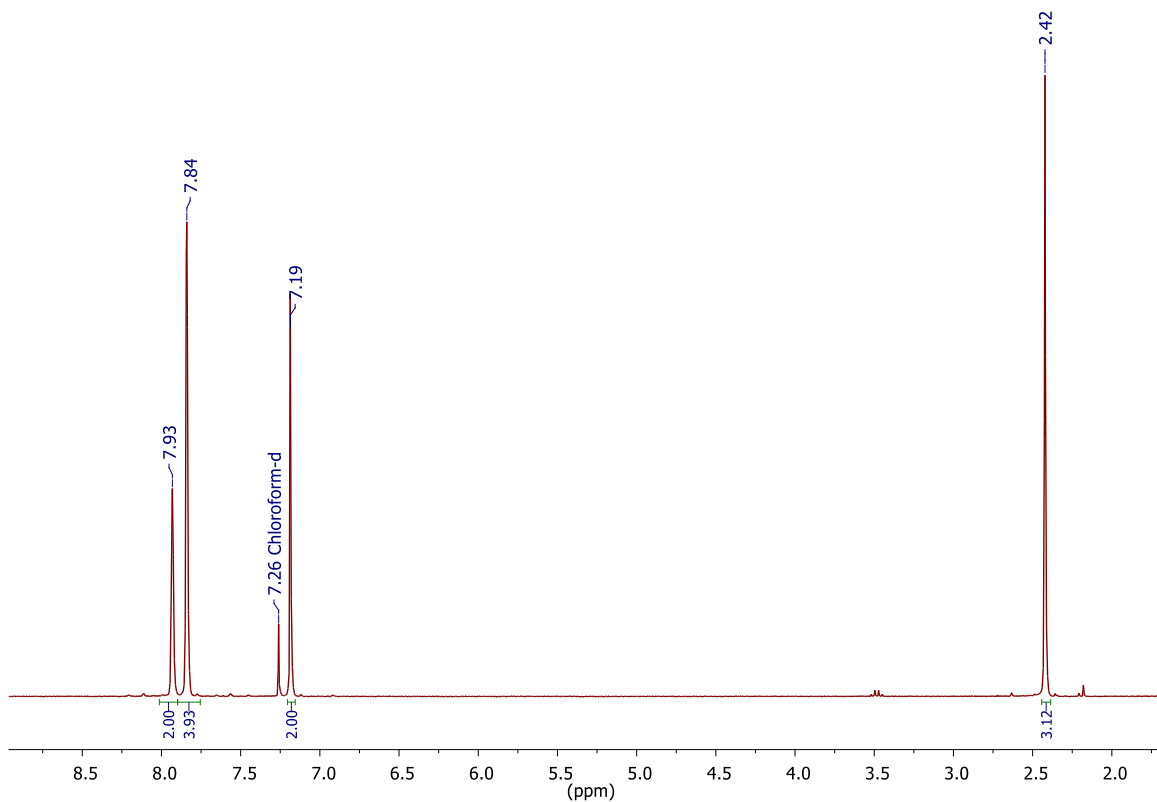


Figura 2.16. Espectro de RMN de ^1H del compuesto derivado del triazeno **2.8**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan los multipletes debido al acoplamiento de los átomos de flúor con los de carbono (Figura 2.17). La señal que resuena como cuadruplete a 123.4 ppm se asignó al grupo $-\text{CF}_3$ (q, $^1J_{\text{C,F}}= 1086$ Hz), el cual no presenta un cambio significativo con el derivado de tipo triazeno (compuesto 2.6). En cambio las señales que aparecen como multipletes a 131.7 para el C- CF_3 (q, $J_{\text{C,F}}= 132$ Hz) y 121.8 ppm son asignadas a los carbonos de las posiciones 3,3' y 4 de los anillos flanqueantes. Se observa que se desplazaron a campo bajo y que disminuyó el valor de la constante de acoplamiento para el C- CF_3 .

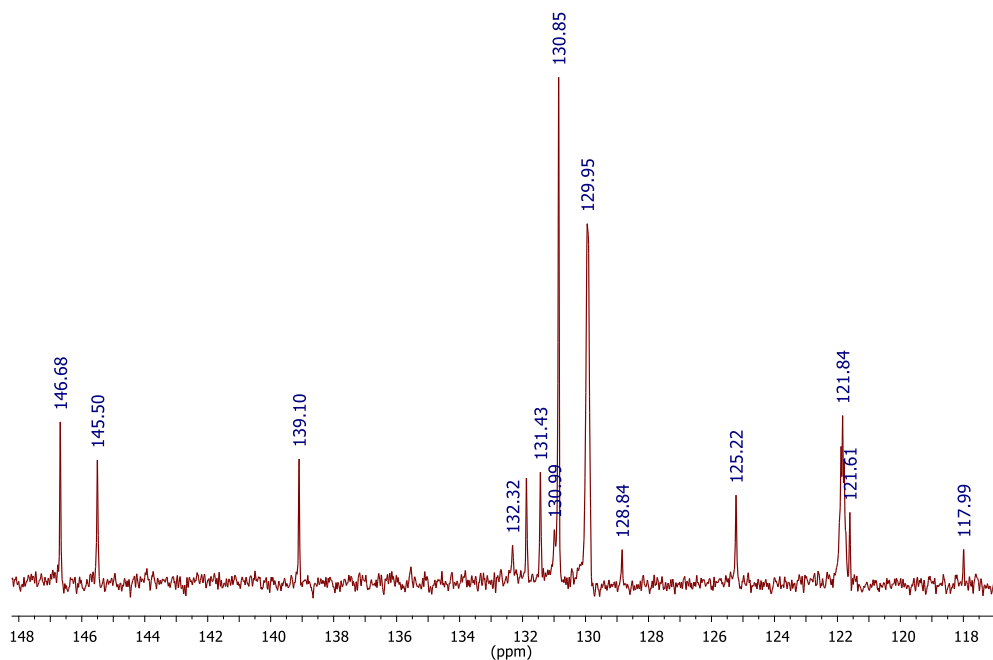


Figura 2.17. Ampliación del Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.8**.

Adicionalmente, en el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, la señal para $-\text{CF}_3$ se observa en -64.2 ppm, sin cambio respecto al derivado de tipo triazeno (Figura 2.18).

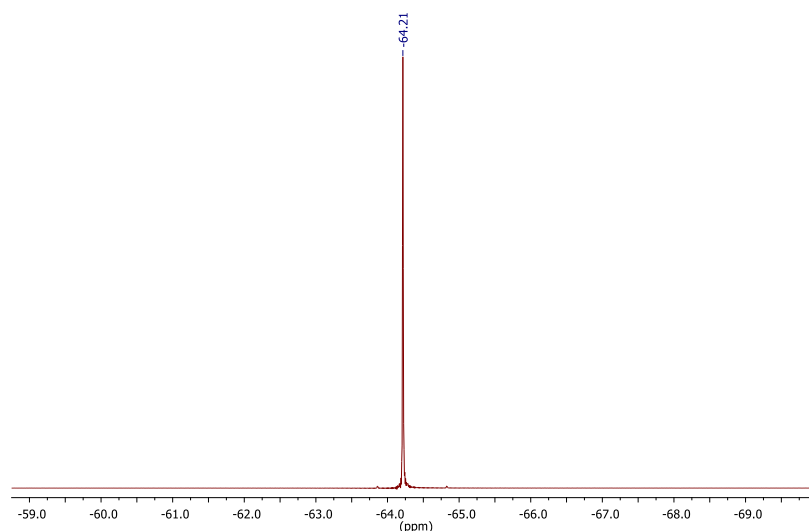
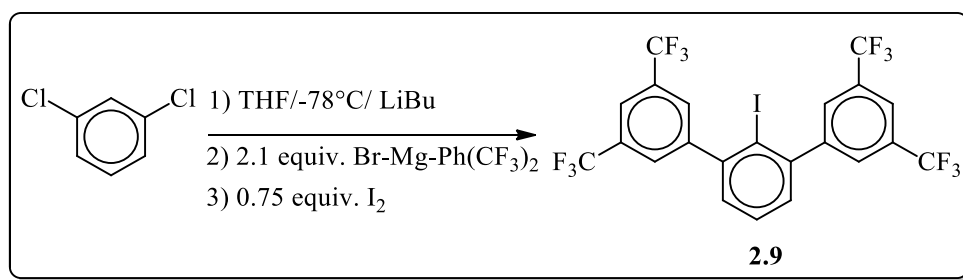


Figura 2.18. Espectro de RMN de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.8**.

Teniendo en mente obtener *m-terfenilos* voluminosos análogo al compuesto **2.8**, se utilizó la estrategia sintética descrita por Power y su grupo de investigación, para la síntesis del compuesto **2.9** (Esquema 2.18).⁵⁴⁻⁵⁵



Esquema 2.18. Síntesis del compuesto **2.9**.

A una disolución de 1,3-diclorobenceno en THF, a -78 °C y bajo atmósfera de N₂, se añadió ^tBuLi, enseguida se adicionó una disolución del reactivo de Grignard de 3,5-bis(trifluorometil)benceno ($\approx 1.0\text{ M}$). Después se agitó a temperatura ambiente por 16 h, seguida por 6 h a reflujo. Se enfrió a 0 °C, y se le adicionó yodo, se dejó en agitación a temperatura ambiente por 16 h y en seguida se puso a reflujo por 4 h. Después se llevó a cabo una extracción, se eliminó el exceso de yodo y se purificó por cromatografía en columna soportada por sílice. Se obtuvo un sólido cristalino amarillo con un rendimiento del 8 % y de punto de fusión de 102 °C.

La estructura del compuesto **2.9** se determinó a partir de los espectros de RMN de ^1H (Figura 2.19) y del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.20), en que se observan los multipletes debido al acoplamiento de los átomos de flúor con los de carbono. La señal cuadruple en 123.4 ppm es asignada al grupo $-\text{CF}_3$ (q , $^1J_{(C,F)} = 1086$ Hz), similar al compuesto **2.8**. En tanto las señales que aparecen como multipletes a 132.5 para el C- CF_3 (q , $J_{(C,F)} = 132$ Hz) y 121.6 ppm son asignadas a los carbonos de las posiciones 3,3' y 4 de los anillos flanqueantes, los cuales no se observan cambios significativos con respecto al compuesto **2.8**.

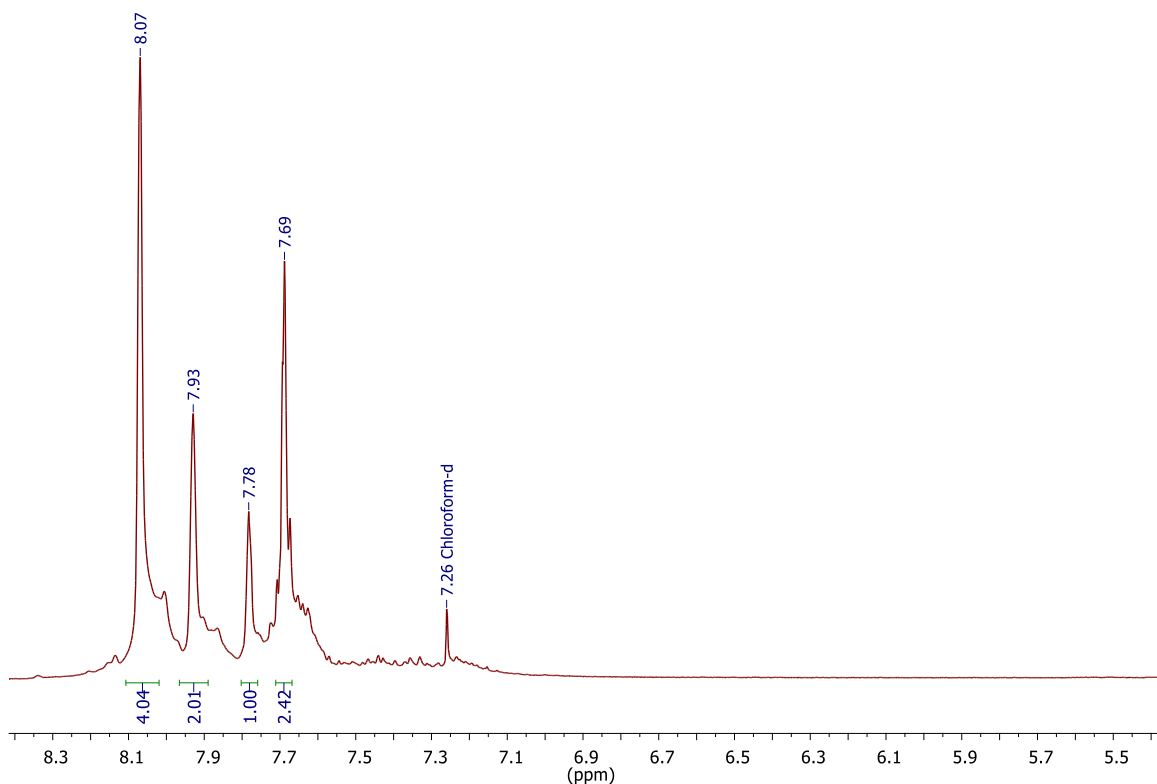


Figura 2.19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2.9**.

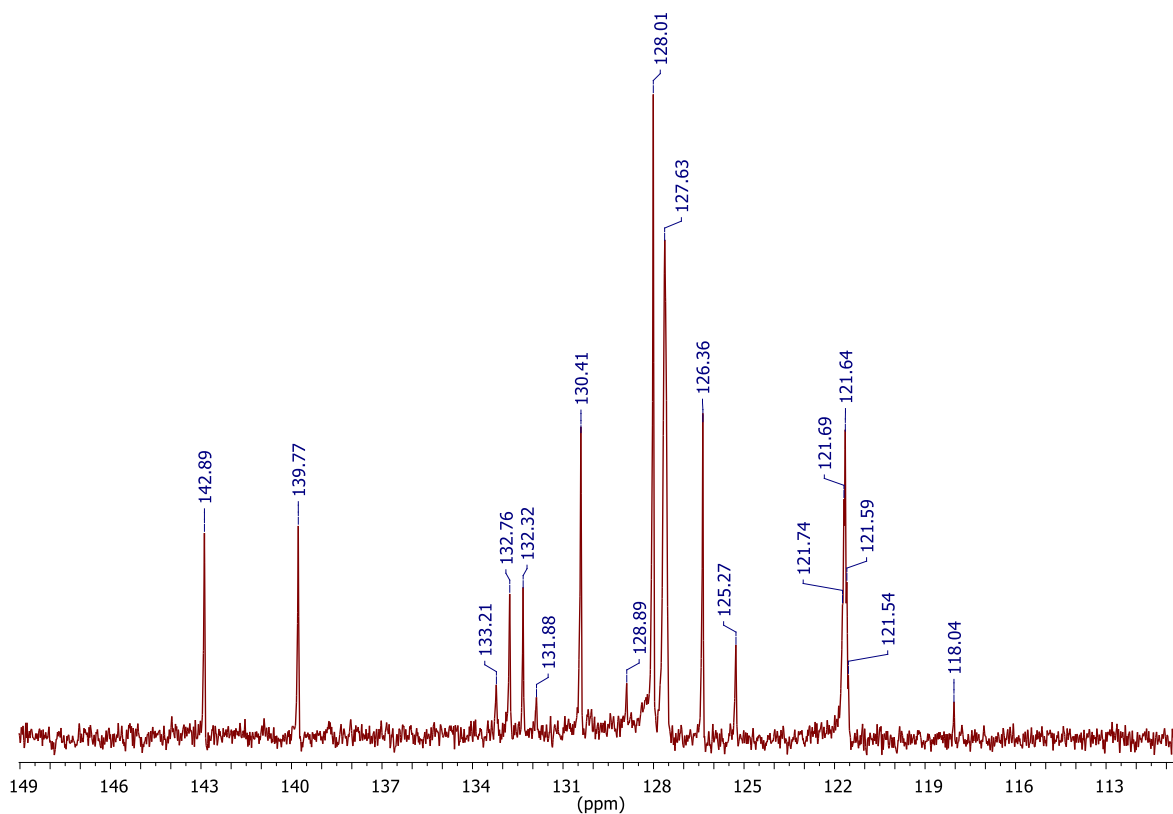


Figura 2.20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.9**.

Y de manera adicional en el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, la señal para $-\text{CF}_3$ se observa en -64.19 ppm, sin cambio respecto al compuesto **2.8** (Figura 2.21).

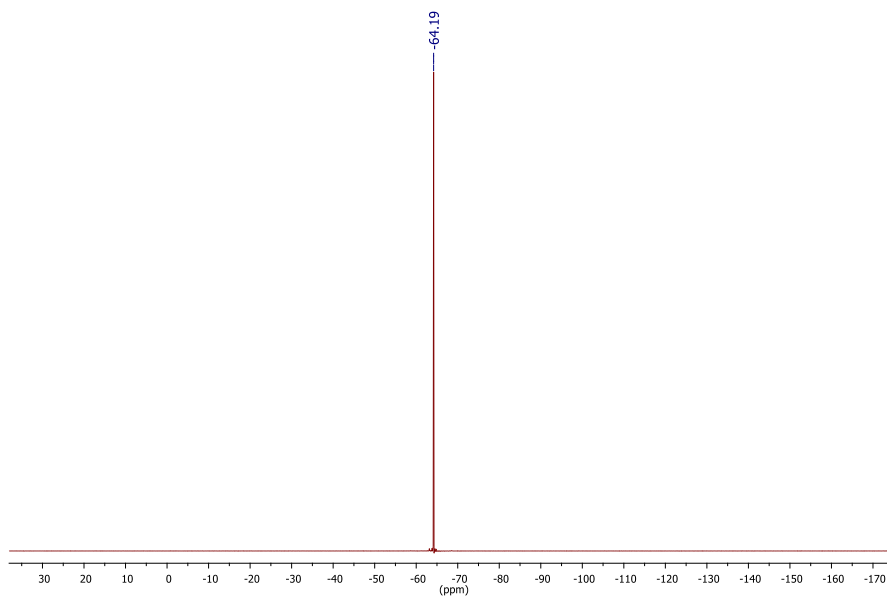


Figura 2.21. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.9**.

2.6 CONCLUSIONES

1. Para la síntesis de terfenilos voluminoso, una buena opción es a partir de la síntesis de nuevos derivados de tipo triazeno, el cual se obtiene como precursor, para después introducir grupos con mayor impedimento estérico.
2. Para la síntesis de los compuestos análogos de tipo triazeno-terfenilos a través de la formación del enlace $C_{sp^2}-C_{sp^3}$, aún no se han logrado encontrar las condiciones adecuadas para su formación.
3. La formación del enlace $C_{sp^2}-Si_{sp^3}$ entre el análogo de tipo triazeno y el $-SiMe_3$ se pudo obtener sin ninguna complicación.
4. La formación de los compuestos análogos de tipo triazeno-terfenilos a través de la formación del enlace $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ se lleva a cabo de manera sencilla.
5. Para la sustitución del triazeno por el yodo, existen dos posibles metodologías: una es utilizando el doble de equivalentes de KI, adicionando (CF_3COOH) en acetonitrilo y la otra metodología es a partir de I_2 , en una mezcla de acetonitrilo y CH_2Cl_2 , en atmósfera de N_2 a $0\text{ }^\circ C$.

2.7 PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos 2.5 al 2.9 se llevaron a cabo bajo atmósfera de N₂, utilizando la técnica Schlenk. Los compuestos 2.1 y 2.3⁶⁴, los reactivos Grignard 3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-MgBr⁶⁵, neofil-MgCl⁶⁶ y tBu-MgCl⁶⁷, [Pd(dba)₂]⁶⁸ y [Pd(PPh₃)₄]⁶⁸ fueron preparados a partir de las referencias previamente indicadas.

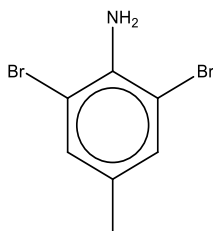
Espectros de IR: Espectrofotometro Bruker FTIR 1100, intervalo 4000 a 400 cm⁻¹, sobre pastilla de KBr.

Espectros de RMN: Espectrofotometro Varian Unity 300, ¹H y ¹³C{¹H} (utilizando al TMS como referencia interna), ³¹P{¹H} (Utilizando al H₃PO₄ como referencia externa), ²⁹Si{¹H} (Utilizando al SiCl₄ como referencia externa) y ¹⁹F{¹H} (Utilizando al C₆F₆ como referencia externa). Los espectros se obtuvieron en CDCl₃ o C₆D₆ a temperatura ambiente

Análisis elemental: 2400 Series II elemental analyzer (PerkinElmer).

Difracción de Rayos X de Monocristal: Difractometro Bruker-APEX detector CCD (IMoKa 1/40.71073; monocromador de grafito). Los resultados se obtuvieron a una temperatura de 100 K rotación w/f a 10 segundos por plano (SMART)⁶⁹. Los átomos distintos al H se refinaron, anisotrópicamente, mientras que los átomos de H se colocaron en posiciones calculadas geoméricamente usando el modelo "riding" (CCDC No. 934996).

2.7.1 Procedimiento para di-bromo-*p*-toluidina.



A una disolución de *p*-toluidina (10.0 g, 0.093 mol) en CCl₄ (150 mL), se enfrió en un baño de hielo a 5 °C. Se adicionó gota a gota una disolución de Br₂ (11 mL, 0.214 mol) en CCl₄ (80 mL). Al finalizar la adición se dejó en agitación por 30 min a temperatura ambiente. Se enfrió nuevamente en un baño de hielo a 5 °C y se adicionó 20 mL de H₂O y lentamente 200 mL de una disolución de NaOH al 10% m/v. Se extrajo la fase orgánica y se secó con Na₂SO₄ anh. Se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad. Se purificó por sublimación a 80°C y bajo vacío dinámico. El producto un sólido blanco (p. fus. 75 °C) (24.21 g, 97.3%).

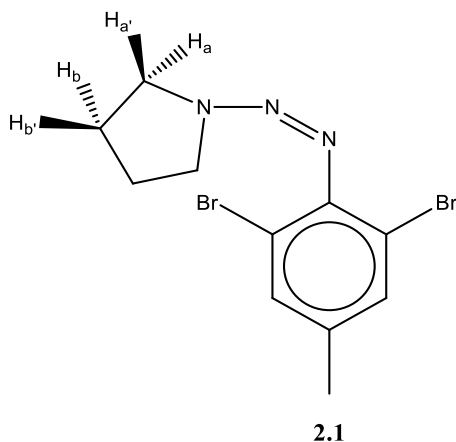
Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color blanco.

p. fus. 72 – 75 °C

IR (pastilla KBr): $\nu(\text{N-H})$ 3425 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}})$ 3309 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})_{\text{sim str}}$ 2918 cm⁻¹, $\nu(\text{N-H})_{\text{def}}$ 1618cm⁻¹, $\nu(\text{C=C}_{\text{Ar}})_{\text{srt}}$ 1580 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H}_{\text{Alif}})_{\text{sim def}}$ 1478cm⁻¹

2.7.2 Síntesis de 1-(2,6-dibromo-4-metil-fenilazo)pirrolidina (Compuesto 2.1).



Una disolución de 2,6-dibromo-4-metilanilina (10 g, 37.7 mmol) en HCl concentrado (12M, 15 mL), se enfrió a 0 °C, se agitó por 15 min a esta temperatura y se adicionó gota a gota una disolución de NaNO₂ (2.7g, 39.5 mmol) en 80 mL de H₂O. La reacción se agitó por 30 min a 0 °C. Aparte, se preparó una disolución de pirrolidina (6.3 mL, 75.4 mmol) y K₂CO₃ (26g, 188 mmol) en H₂O y se le adicionó a la reacción gota a gota, en seguida se agitó a 0 °C por 4 h. Se purificó a través de cromatografía en columna soportada por sílice y como eluyente mezcla de hexanos, quedando un sólido ámbar (p. fus. 52 °C) (9.55 g, 72.9%).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino de color ámbar.

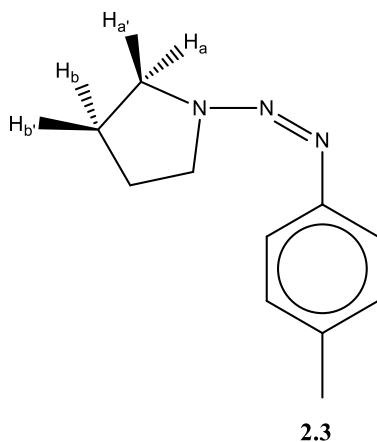
p. fus. 52 °C

IR (pastilla KBr): $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1417 cm⁻¹ y $\nu(\text{N}-\text{N})$ 1260 cm⁻¹

RMN ¹H: (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 7.33 (s, 2H, *m*-CH_{Ar}), 3.91 (s_(ancho), 2H, H_a), 3.70 (s_(ancho), 2H, H_{a'}), 2.24 (s, 3H, -Me_{Ar}), 2.01 (s_(ancho), 4H, H_{bb'})

RMN ¹³C {¹H}: (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 145.55 (C_q-N), 136.60 (C_q-Me), 132.70 (*m*-CH_{Ar}), 117.29 (C_q-Br), 51.02 (CH₂(aa')), 46.43 (CH₂(aa')), 23.72 (CH₂(bb')), 20.16 (Me_{Ar})

2.7.3 Síntesis de 1-(4-metil-fenilazo)pirrolidina (Compuesto 2.3).



Una disolución de *p*-toluidina (15 g, 140.18 mmol) en HCl concentrado (12M, 60 mL), se enfrió a 0 °C, se agitó por 15 min a esta temperatura y se adicionó gota a gota una disolución de NaNO₂ (210.5g, 154.5 mmol) en 100 mL de H₂O. La reacción se agitó por 30 min a 0 °C. Aparte, se preparó una disolución de pirrolidina (22 mL, 280.2 mmol) y K₂CO₃ (90 g, 700.5 mmol) en H₂O y se le adicionó a la reacción gota a gota. En seguida se agitó a 0°C hasta la formación de un precipitado rosa. Finalmente, se extrajo con hexano, se purificó a través de cristalización en una disolución de etanol: agua 1:5, quedando un sólido rosa salmón (p. fus. 79 °C) (23.5 g, 98.68 %).

Datos espectroscópicos y analíticos:

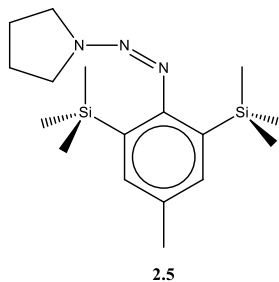
Sólido en agujas de color rosa salmón.

p. fus. 79 °C

IR (pastilla KBr): $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1405 cm⁻¹ y $\nu(\text{N}-\text{N})$ 1264 cm⁻¹

RMN ¹H: (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 6.87 (s, 2H, *o*-CH_{Ar}), 6.62 (s, 2H, *m*-CH_{Ar}), 3.93 (s(ancho), 4H, H_a), 2.26 (s(ancho), 4H, H_{bb'}), 2.22 (s, 3H, -Me_{Ar})

2.7.4 Síntesis de 1-(2,6-trimetilsililo-4-metil-fenilazo)pirrolidina (Compuesto 2.5).



A una disolución del compuesto **2.1** (2.00 g, 5.75 mmol) en tolueno (30 mL), se le adicionó 1 mL de TMEDA (*N,N,N',N'*-trimetil etilen diamina) y se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, bajo atmósfera de N_2 . Se adicionaron 4 mL de la disolución de ${}^n\text{BuLi}$ (1.6 M, 6.32 mmol). La reacción se agitó 30 min a esta temperatura, enseguida se adicionó gota a gota ClSiMe_3 (1.0 mL, 0.86 g, 16.69 mmol), y se dejó en agitación por 2 h. Posteriormente se adicionaron otros 4 mL de la disolución de ${}^n\text{BuLi}$ (1.6 M, 6.32 mmol). La reacción se agitó 30 min a esta temperatura y enseguida se adicionó gota a gota ClSiMe_3 (1.0 mL, 0.86 g, 16.69 mmol), y se dejó en agitación por 2 h. Se llevó a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se dejó a esta temperatura por 2 h. Después se llevó poco a poco a temperatura ambiente y se dejó en agitación por 3 días. Transcurrido este tiempo se filtró y se cristalizó en hexano, quedando un sólido cristalino salmon pálido (p. fus $155\text{ }^{\circ}\text{C}$) (1.64g, 85.3 %)

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino salmón pálido.

p. fus. $155 - 157\text{ }^{\circ}\text{C}$

IR (pastilla KBr): $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1429 cm^{-1} y $\nu(\text{N}-\text{N})$ 1241 cm^{-1}

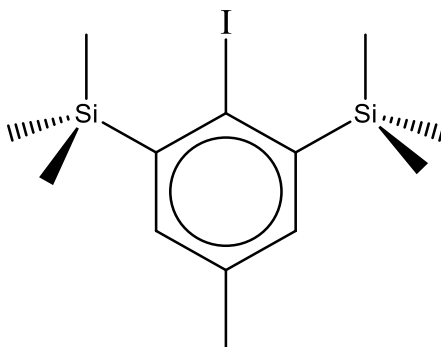
RMN ${}^1\text{H}$: (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ ppm: 7.50 (s, 2H, m- CH_{Ar}), 3.50 (t, $J = 6.72\text{ Hz}$, 4H, $\text{H}_{\text{a,a}'}$), 2.30 (s, 3H, - Me_{Ar}), 1.32 (s(anch), 4H, $\text{H}_{\text{bb}'}$), 0.44 (s, 18H, Si-(CH_3) $_3$)

RMN ${}^{13}\text{C}$ { ${}^1\text{H}$ }: (75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ ppm: 145.8 ($\text{C}_{\text{q}}-\text{N}$), 136.9 (m- CH_{Ar}), 133.0 ($\text{C}_{\text{q}}-\text{Me}$), 117.5 ($\text{C}_{\text{q}}-\text{Si}$), 51.4 ($\text{CH}_2(\text{aa}')$), 46.8 ($\text{CH}_2(\text{aa}')$), 24.0 ($\text{CH}_2(\text{bb}')$), 20.4 (Me_{Ar}) 0.4 (s, 18H, Si-(CH_3) $_3$),

RMN ${}^{29}\text{Si}$: (60 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ ppm: - 6.0

Análisis elemental: $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}_2$: Calculado C 61.20, H 9.37, N 12.60; Encontrado: C 61.28, H 9.29, N 12.59

2.7.5 Síntesis de (2-iodo-5-metil-1,3-fenileno)bis(trimetilsilano) (Compuesto 2.7).



2.7

A una disolución del compuesto **2.5** (1.0 g, 3 mmol) y KI (0.995 g, 6 mmol) en acetonitrilo (20 mL) a 20 °C se adicionó CF₃COOH (4.3 ml, 6 mmol), en atmósfera de N₂. Se llevó a temperatura de reflujo por 1 h. Al finalizar se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad y se disolvió en hexano, se adicionó una disolución de Na₂SO₃ al 10% v/v (25 mL), se extrajo la parte orgánica y se secó con Na₂SO₄ anh. Se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad y se hizo pasar a través de cromatografía en columna soportada por sílice, utilizando como eluyente a una mezcla de hexanos, quedando un sólido cristalino amarillo pálido (p. fus. 87 °C) (0.37 g, 33 %).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino blanco pálido.

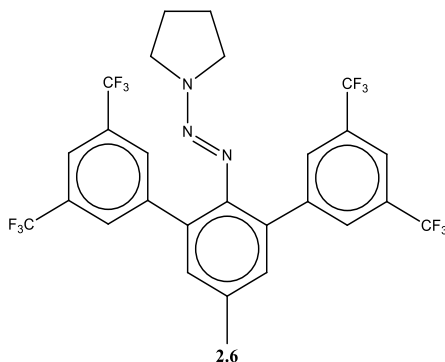
p. fus. 87.0 – 89.8 °C

RMN ¹H: (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 7.19 (s, 2H, m-CH_{Ar}), 2.42 (s, 3H, -Me_{Ar}), 0.46 (s, 18H, Si-(CH₃)₃)

RMN ¹³C {¹H}: (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 146.70 (C_q-Si), 145.50 (C_q-Me), 139.10, 130.90, 98.10 (C_q-I), 20.90 (Me_{Ar}) 1.50 (Si-(CH₃)₃),

RMN ²⁹Si: (60 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ ppm: -5.61

2.7.6 Síntesis de 1-(2,6-bis-3'5'(trifluorometil)benceno -4-metil-fenilazo)pirrolidina (Compuesto 2.6).



Se preparó Mg(0) (0.6 g, 24.68 mmol), previamente seco en THF (30 mL) y se dejó a 30 °C por 30 min. Aparte se preparó una disolución del 3,5-bis(trifluorometil)-bromobenceno (3.5 mL, 5.9 g, 20.3 mmol) en THF (50 mL). Se adicionó gota a gota al Mg(0) y se dejó en un baño entre 30-35 °C (Precaución: se debe evitar que pase de los 35 °C). Al finalizar la adición se dejó en agitación por 6 h. Aparte se preparó una disolución al 10.0 % en mol de Pd(dba)₂ (0.5 g, 0.87 mmol) en 20 mL de THF y se enfrió a 0 °C, bajo atmósfera de N₂. Enseguida se adicionó trifenilfosfina (0.93 g, 3.47 mmol), se dejó en agitación por 15 min, se agregó a la mezcla el compuesto **2.1** (2.7 g, 8.13 mmol) y nuevamente se dejó en agitación por 30 min. Gota a gota se adicionó a la mezcla de reacción el reactivo de Grignard del 3,5-bis(trifluorometil)-bromobenceno previamente preparado. Al finalizar la adición, se dejó en agitación a 0 °C por 1 h. Después, se llevó poco a poco a temperatura ambiente y por último se dejó a reflujo por 5 días. Transcurrido este tiempo, se adicionó una mezcla 1:5 isopropanol/THF, seguida de 25 mL de agua, se extrajo la parte orgánica y se secó con Na₂SO₄ anhidro. Se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad y se hizo pasar a través de cromatografía en columna, soportada por sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexanos, quedando un sólido amarillo (p. fus. 120 °C) (2.7 g, 56.6 %).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino Amarillo.

p. fus. 120 – 122.8 °C

IR (pastilla KBr): $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1419 cm^{-1} y $\nu(\text{N}-\text{N})$ 1279 cm^{-1}

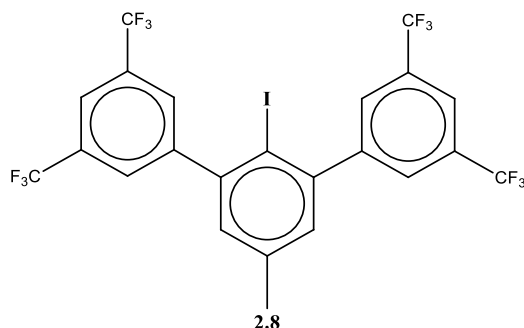
RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ ppm: 7.92 (s, 4H, *o*- CH_{Ar}), 7.81 (s, 2H, *p*- CH_{Ar}), 7.33 (s, 2H, *m*- CH_{Ar}), 3.36 (s(*s*_{ancho}), 4H, $\text{N}-\text{CH}_2(\text{aa}')$), 2.51 (s, 3H, $-\text{Me}_{\text{Ar}}$), 1.90, 1.85 (s(*s*_{ancho}), 4H, $\text{H}_{\text{bb}'}$)

RMN ^{13}C { ^1H }: (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ ppm: 145.43, 142.82, 133.02, 130.30 (c, $J = 196.91$ Hz, 752.39 Hz, C_q-CF_3), 135.57 (C_q-N), 131.61 ($\text{C}_{q(\text{Ar})}-\text{C}_{q(\text{Ar})}$), 131.57 (*m*- CH_{Ar}), 131.23 ($\text{C}_{q(\text{Ar})}-\text{C}_{q(\text{Ar})}$), 130.74 (C_q-Me), 130.59, 130.55 (d, $J = 2.51$ Hz, *o*- CH_{Ar}), 129.04, 125.42, 121.81, 118.19 (c, $J = 272.45$ Hz, $-\text{CF}_3$), 120.00, 119.95, 119.90, 119.85, 119.80, 119.75, 119.70 (sept, $J = 3.75$ Hz, *p*- CH_{Ar}), 50.56 ($\text{CH}_2(\text{aa}')$), 46.24 ($\text{CH}_2(\text{aa}')$), 23.59 ($\text{CH}_2(\text{bb}'$), 20.80 (Me_{Ar})

RMN ^{19}F : (282 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ ppm: - 64.50

Análisis elemental: $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{N}_3$: Calculado C 52.86, H 3.12, N 6.85; Encontrado: C 52.93, H 3.09, N 6.82

2.7.7 Síntesis de 2'-iodo-5'-metil-3',3'',5',5''-tetrakis(trifluorometil)-1,1':3',1''-terfenilo (Compuesto 2.8).



A una disolución del compuesto **2.6** (1.0 g, 1.63 mmol) en acetonitrilo (20 mL) y diclorometano (5 mL) en atmósfera de N₂, se enfrió a 0 °C y enseguida se le adicionó I₂ (0.42 g, 1.63 mmol) y se dejó en agitación por 1 h a esta temperatura. Se llevó a temperatura de reflujo por 48 h. Al finalizar se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad y se disolvió en hexano. Se adicionó una disolución de Na₂SO₃ al 10% v/v (25 mL), se extrajo la parte orgánica y se secó con Na₂SO₄ anhidro. Se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad y se hizo pasar a través de cromatografía en columna soportada por sílice, utilizando como eluyente a una mezcla de hexanos, quedando un sólido cristalino amarillo pálido (p. fus. 96 °C) (0.568 g, 54.3 %).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino amarillo pálido.

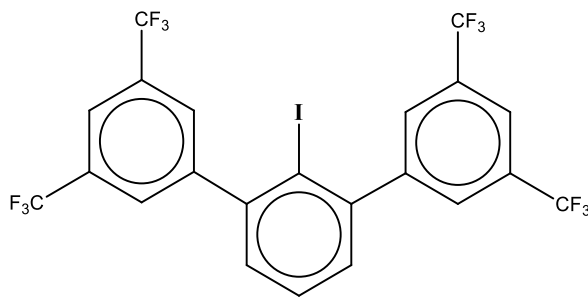
p. fus. 96 - 98 °C

RMN ¹H: (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 7.92 (s, 4H, o-CH_{Ar}), 7.83 (s, 2H, p-CH_{Ar}), 7.18 (s, 2H, m-CH_{Ar}), 2.41 (s, 3H, -Me_{Ar})

RMN ¹³C {¹H}: (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: 146.52 (C_{q(Ar)}-C_{q(Ar)}), 145.35 (C_q-Me), 138.94 (C_{q(Ar)}-C_{q(Ar)}), 132.15, 131.71, 131.27, 130.83 (c, *J* = 33.24 Hz, C_q-CF₃), 130.69 (*m*-CH_{Ar}), 129.79, 129.75 (d, *J* = 2.52 Hz, *o*-CH_{Ar}), 128.68, 125.06, 121.45, 117.83 (c, *J* = 272.45 Hz, -CF₃), 121.81, 121.77, 121.73, 121.67, 121.63, 121.59, 121.55 (sep, *J* = 4.03 Hz, *p*-CH_{Ar}), 97.91 (C_q-I), 20.70 (Me_{Ar})

¹⁹F RMN: (282 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ ppm: - 64.21

2.7.8 Síntesis de 1-iodo-2,6-(bis-3'5'(trifluorometil))-1',2:6,1''-terfenilo (Compuesto 2.9).



2.9

Una disolución de 1,3-diclorobenceno (0.85 g, 5.62 mmol) en THF (100 mL), se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de N_2 y se le añadió $n\text{BuLi}$ (3.8 mL, 6 mmol). La reacción se agitó 15 min a esta temperatura. Enseguida, se le adicionó 100 mL gota a gota de una disolución del reactivo de Grignard de 3,5-bis(trifluorometil)benceno ($\approx 1.0\text{ M}$), se dejó agitando a temperatura ambiente por 16 h y se puso a reflujo por 6 h. Posteriormente se enfrió hasta $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se le adicionó yodo (0.8 g, 6 mmol) y se dejó en agitación a temperatura ambiente por 16 h. Después, se puso a reflujo por 4 h (en atm de N_2). Transcurrido este tiempo se adicionó una disolución de Na_2SO_3 (2g en 20mL de agua), se extrajo la parte orgánica y se secó con Na_2SO_4 anhidro. En la parte orgánica se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad. Se le adicionó MeOH (30 mL) y se dejó por 16 h en reflujo. Se evaporó el disolvente hasta llevarlo a sequedad y se hizo pasar a través de cromatografía en columna soportada por sílice, utilizando como eluyente a una mezcla de hexanos, quedando un sólido cristalino amarillo (p. fus. $102\text{ }^{\circ}\text{C}$) (0.281 g, 8.0 %).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino amarillo p. fus. $102\text{ }^{\circ}\text{C}$

RMN ^1H : (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ ppm: 8.08 (s, 4H, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{lat})$), 7.94 (s, 2H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{lat})$), 7.79 (s, 1H, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 7.69 (s, 2H, $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$),

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$: (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ ppm: 142.72 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{Ar})\text{-C}_{\text{q}}(\text{Ar})$), 139.61 ($\text{C}_{\text{q}}(\text{Ar})\text{-C}_{\text{q}}(\text{Ar})$), 125.10 ($\text{C}_{\text{q}}\text{-CF}_3$), 130.25 ($p\text{-CH}_{\text{Ar}}(\text{centro})$), 127.85 ($m\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 127.47, 127.43 (d, $J = 3.52\text{ Hz}$, $o\text{-CH}_{\text{Ar}}$), 126.21 ($\text{C}_{\text{q}}\text{-I}$), 133.05, 132.60, 132.16, 131.72 (c, $J = 33.52\text{ Hz}$, -CF_3), 121.63, 121.58, 121.53, 121.48, 121.43, 121.38, 121.33 (sep, $J = 3.53\text{ Hz}$, $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$)

RMN ^{19}F : (282 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ ppm: - 64.19

2.8 REFERENCIAS.

- [1]. Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A.; *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Ed. 3: Springer: Berlin, **2005**.
- [2]. Oyoshi, S.; Nishida, T.; Tsutsumi, K.; Ooi, M.; Shinagawa, T.; Akasaka, T.; Yamane, M.; Kurosawa, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3223.
- [3]. Buschmann, W. E.; Miller, J. S.; *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1731.
- [4]. Resa, I.; Carmona, E.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; *Science* **2004**, 305, 1136.
- [5]. Schulz, S.; Schuchmann, D.; Krossing, I.; Himmel, D.; Bläser, D.; Boese, R.; *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2009**, 48, 5748.
- [6]. Schuchmann, D.; Westphal, U.; Schulz, S.; Florke, U.; Bläser, D.; Boese, R.; *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2009**, 48, 807.
- [7]. Wang, Y.; Quillian, B.; Wei, P.; Wang, H.; Yang, X.-J.; Xie, Y.; King, R. B.; Schleyer, P. V. R.; Schaefer, H. F., III; Robinson, G. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11944.
- [8]. Zhu, Z.; Wright, R. J.; Olmstead, M. M.; Rivard, E.; Brynda, M.; Power, P. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5807.
- [9]. Grirrane, A.; Resa, I.; Rodríguez, A.; Carmona, E.; Álvarez, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Galindo, A.; del Río, D.; Andersen, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 693.
- [10]. Yang, X.-J.; Yu, J.; Liu, Y.; Xie, Y.; Schaefer, H. F.; Liang, Y.; Wu, B.; *Chem. Commun.*, **2007**, 23, 2363.
- [11]. Fedushkin, I. L.; Skatova, A. A.; Ketkov, Sergey Y.; Eremenko, O. V.; Piskunov, A. V.; Fukin, G. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4302.
- [12]. Yang, P.; Yang, X.-J.; Yu, Jie; Liu, Y.; Zhang, C.; Deng, Y.-H.; Wu, B.; *Dalton Trans.*, **2009**, 5773.
- [13]. Velázquez, A.; Fernández, I.; Frenking, G.; Merino, G.; *Organometallics* **2007**, 26, 4731.
- [14]. del Rio, D.; Galindo, A.; Resa, I.; Carmona, E.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 1244.
- [15]. Schnepf, A.; Himmel, H.-J.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 3006.
- [16]. Carmona, E.; Galindo, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 6526.
- [17]. Tsai, Y.-C.; Lu, D.-Y.; Lin, Y.-M.; Hwang, J.-K.; Yu, J.-S. K. *Chem. Commun.*, **2007**, 4125.
- [18]. Rayón, V. M.; Frenking, G.; *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4693.

- [19]. He, N.; Xie, H.-B.; Ding, Y.-H.; *Organometallics* **2007**, 26, 6839.
- [20]. Lee, V. Y.; Kato, R.; Sekiguchi, A.; Krapp, A.; Frenking, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10340.
- [21]. He, N.; Xie, H.-B.; Ding, Y.-H.; *J. Phys. Chem. A.*, **2008**, 112, 12463.
- [22]. Xie, Y.; Schaefer, H. F. III; King, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2818.
- [23]. Xu, B.; Li, Q.-S.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F. III; *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, 6, 735.
- [24]. Paquette, M. S.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6621.
- [25]. Swart, M.; *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 179.
- [26]. Dohmeier, C.; Loos, D.; Schnöeckel, H.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129.
- [27]. Cadenbach, T.; Bollermann, T.; Gemel, C.; Fernandez, I.; von Hopffgarten, M.; Frenking, G.; Fischer, R. A.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 9150.
- [28]. Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, G. J.; Power, P. P.; *Science* **2005**, 310, 844.
- [29]. Nguyen, T.; Merrill, W. A.; Ni, C.; Lei, H.; Fettinger, J. C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Brynda, M.; Power, P. P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9115.
- [30]. Pu, L.; Phillips, A. D.; Richards, A. F.; Stender, M.; Simons, R. S.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11626.
- [31]. Jutzi, P.; Neumann, B.; Schebaum, L.O.; Stammer, A.; Stammer, H-G. *Organometallics* **1999**, 18, 4462.
- [32]. Gemel, C.; Steinke, T.; Weiss D., Cokoja M., Winter M., Fischer, R.A. *Organometallics* **2003**, 22, 2705.
- [33]. Steinke, T.; Gemel, C.; Winter, M.; Fischer, R. A. *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, 1636.
- [34]. Steinke, T.; Gemel, C.; Cokoja, M.; Fischer, R. A. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2349.
- [35]. Buchin, B.; Gemel, C.; Cadenbach, T.; Fischer, R. A. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1789.
- [36]. Cokoja, M.; Cadenbach T.; Gemel C.; Schmid R.; Halbherr M.; Yusenko K.; Fischer, R.A. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3872.
- [37]. Kempter, A.; Gemel, C.; Cadenbach, T.; Fischer, R. A. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3133.
- [38]. Kempter, A.; Gemel, C.; Fischer, R. A. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 163.
- [39]. Kempter, A.; Gemel, C.; Cadenbach, T.; Fischer, R. A. *Organometallics* **2007**, 26, 4257.
- [40]. Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4499.

- [41]. Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R.J.; Ingallina, P.; *Organometallics*. **1990**, 9, 3127.
- [42]. Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R.J.; Ingallina, P.; *Organometallics*. **1991**, 10, 38.
- [43]. Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R.J.; *Organometallics*. **1991**, 10, 2606.
- [44]. Adams, R.D.; Barnard, T.S.; *Organometallics*. **1998**, 17, 2567.
- [45]. Ni, C.; Ellis, B. D.; Long, G. J.; Power, P. P.; *Chem. Commun.*, **2009**, 2332.
- [46]. Wolf, R.; Ni, C.; Nguyen, T.; Brynda, M.; Long, G. J.; Sutton, A. D.; Fischer, R. C.; Fettinger, J. C.; Hellman, M.; Pu, L.; Power, P. P.; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 11277.
- [47]. Wolf, R.; Brynda, M.; Ni, C.; Long, G. J.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6076.
- [48]. Stanciu, C., Richards, A. F., Fettinger, J. C., Brynda, M., Power, P. P.; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2540.
- [49]. Fischer, R. C; Pu, L.; Fettinger, J. C.; Brynda, M. A.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11366.
- [50]. Li, X.-W.; Pennington, W. T.; Robinson, G. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7578.
- [51]. Hardman, N. J.; Wright, R. J.; Phillips, A. D.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2667.
- [52]. Serrano, O.; Hoppe, E.; Power, P. P.; *J. Clust. Sci.*, **2010**, 21, 449.
- [53]. Serrano, O.; Hoppe, E.; Fettinger, J. C.; Power, P. P.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2217.
- [54]. Power, P. P. *Nature* **2010**, 463, 171.
- [55]. Schiemenz, B.; Power, P. P. *Organometallics* **1996**, 15, 958.
- [56]. Romanato, P.; Duttwyler, S.; Linden, A.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7828.
- [57]. F. Zimmermann, Th. Lippert, Ch. Beyer, J. Stebani, O. Nuyken, A. Wokaun; *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47, 986.
- [58]. Gross M. L., Blank D. H., Welch W. M.; *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 2104.
- [59]. Leazer J. L., Cvetovich R., Tsay F-R, Dolling U., Vickery T., Bachert D.; *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 3695.
- [60]. Stéphanie M.M. Cornet, Keith B. D., Bao Y. X.; *J. Fluorine Chemistry*, **2016**, 181, 61.
- [61]. Maryse Rapp M.V.; Papon J.; Labarre P.; Galmier M. J.; Sauzière J.; Madelmont J. C., *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 1043.

- [62]. Williams, E.A., Cargioli J.D. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1979**, 9, 221. Elsevier Inc. b) Uhlig F., Marsmann H. C. “*²⁹Si NMR Some Practical Aspects*” Gelest, Inc.
- [63]. Ziyang W.; Jeffrey S. M.; *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35, 5539.
- [64]. C.-Y. Liu, P. Knochel, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2543.
- [65]. J. L. Leazer Jr., R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3695.
- [66]. S. I. Black, A. C. Skapski, G. B. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 911.
- [67]. K. B. Starowieyski, J. Lewinski, R. Wozniak, J. Lipkowski, A. Chrost, *Organometallics* **2003**, 22, 2458.
- [68]. L. S. Hegedus, “Organopalladium Chemistry”, in “Organometallics in Synthesis: A Manual, Ed. M. Schlosser, John Wiley & Sons, New York, USA, **2002**, p. 1123.
- [69]. Bruker analytical X-ray systems, SMART: Bruker molecular analysis research tool, Version 5.057 y 5.618, **1997 y 2000**.

2.9 ANEXO B

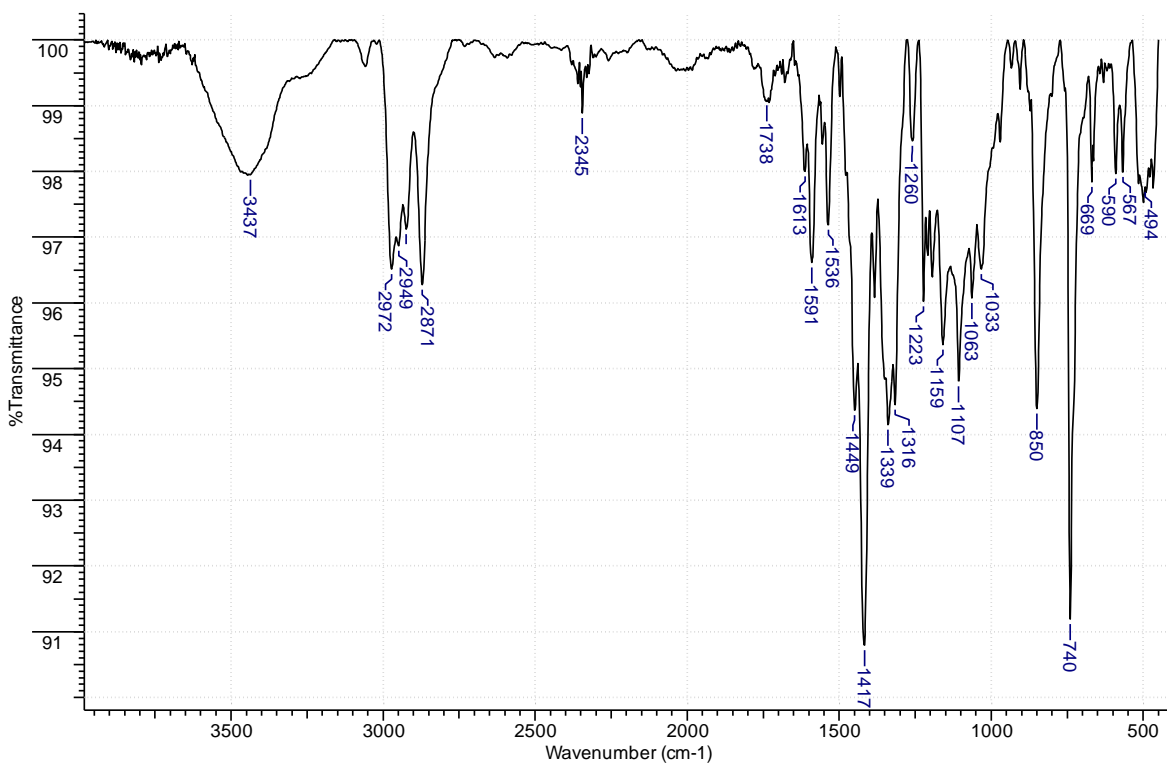


Figura B1. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto **2.1**.

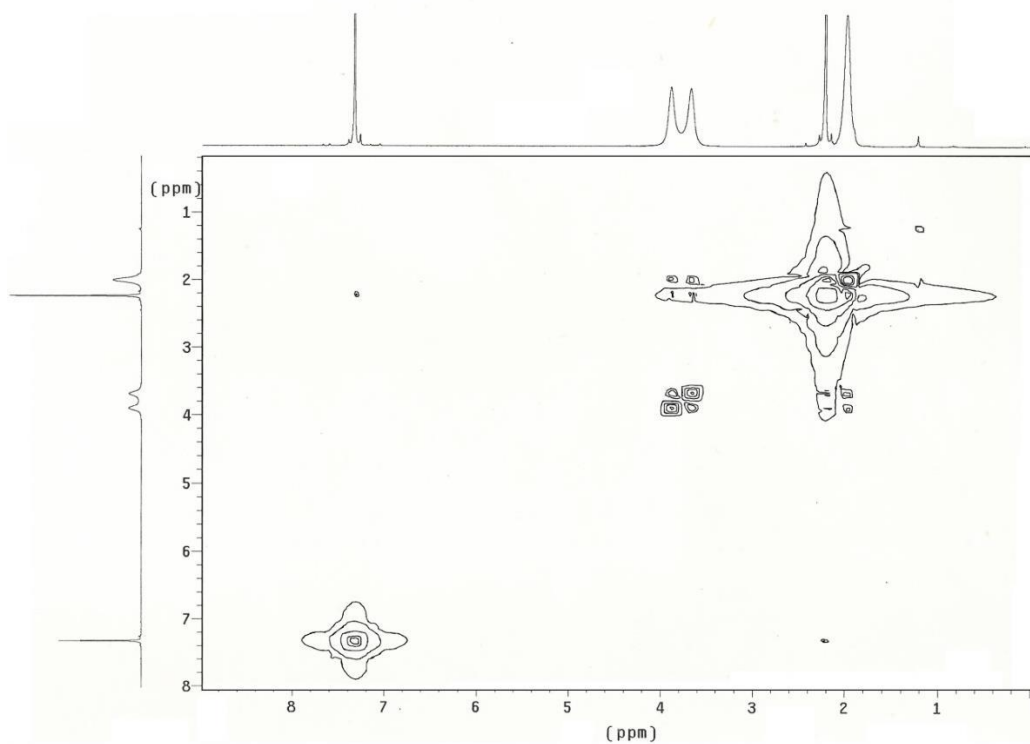


Figura B2. Espectro de COSY del compuesto **2.1**.

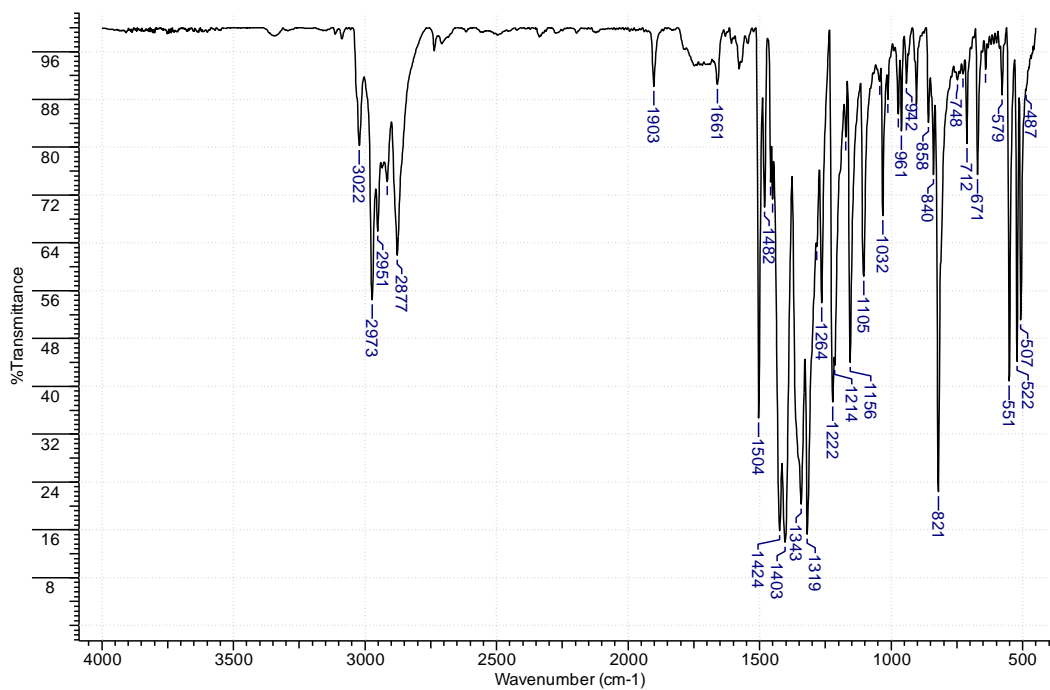


Figura B3. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto derivado del tipo triazeno **2.3**.

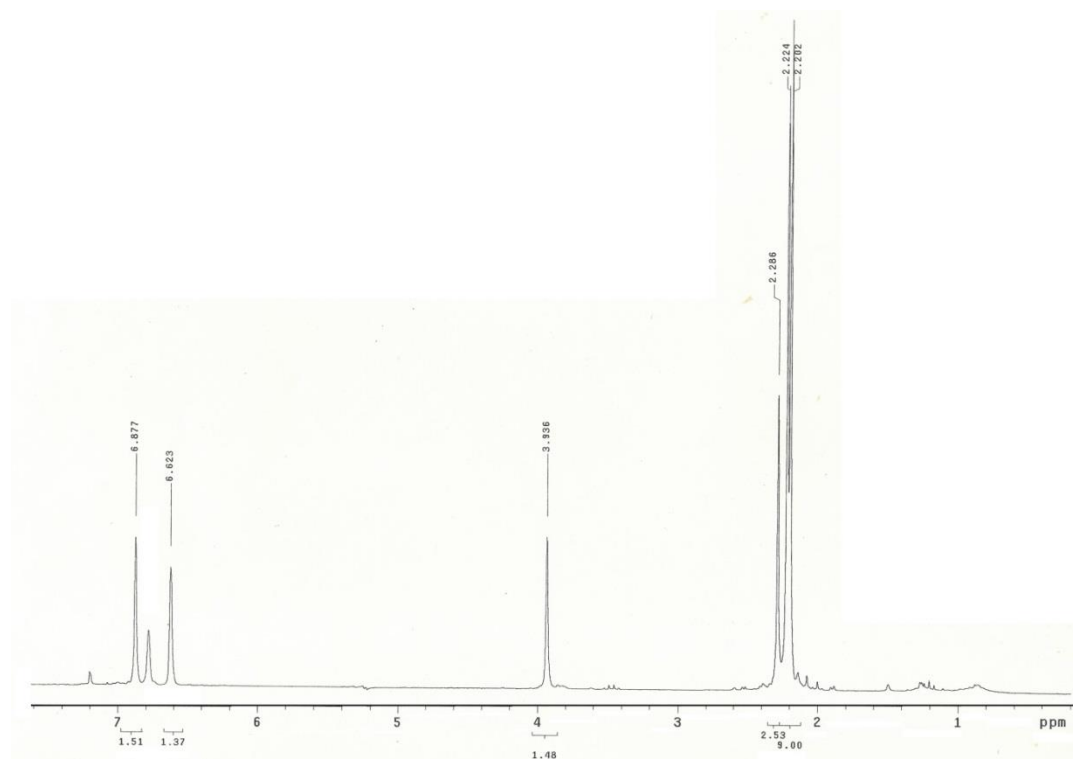


Figura B4. Espectro de RMN de ¹H del compuesto derivado del triazeno **2.3**.

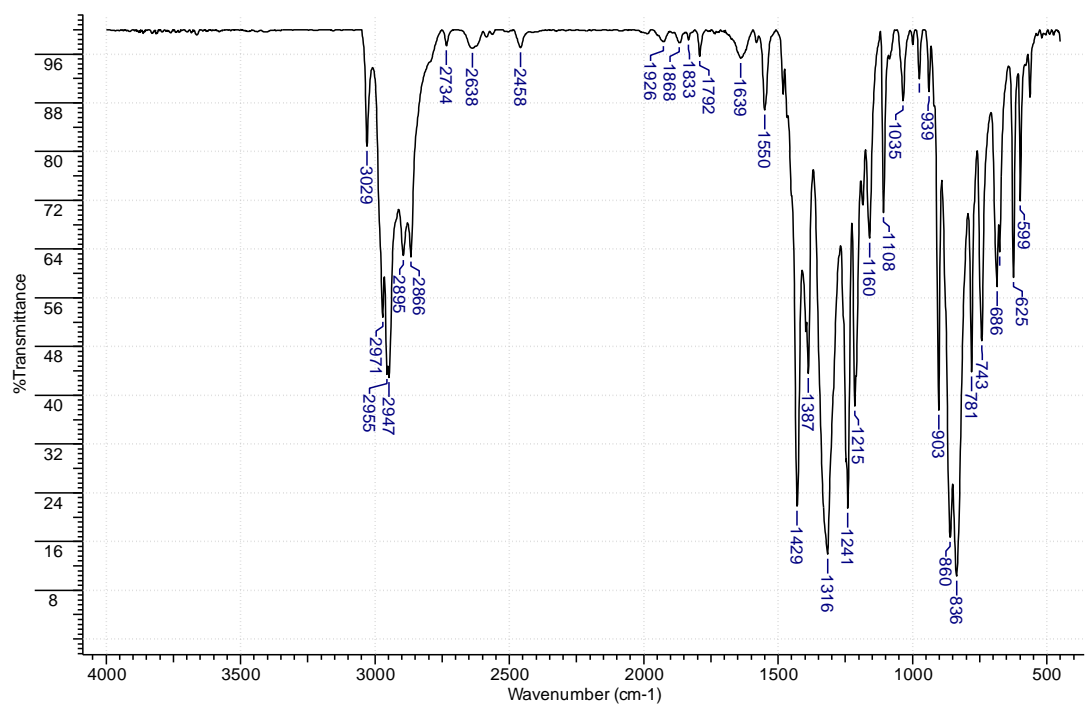


Figura B5. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto derivado del tipo triazeno sililo **2.5**.

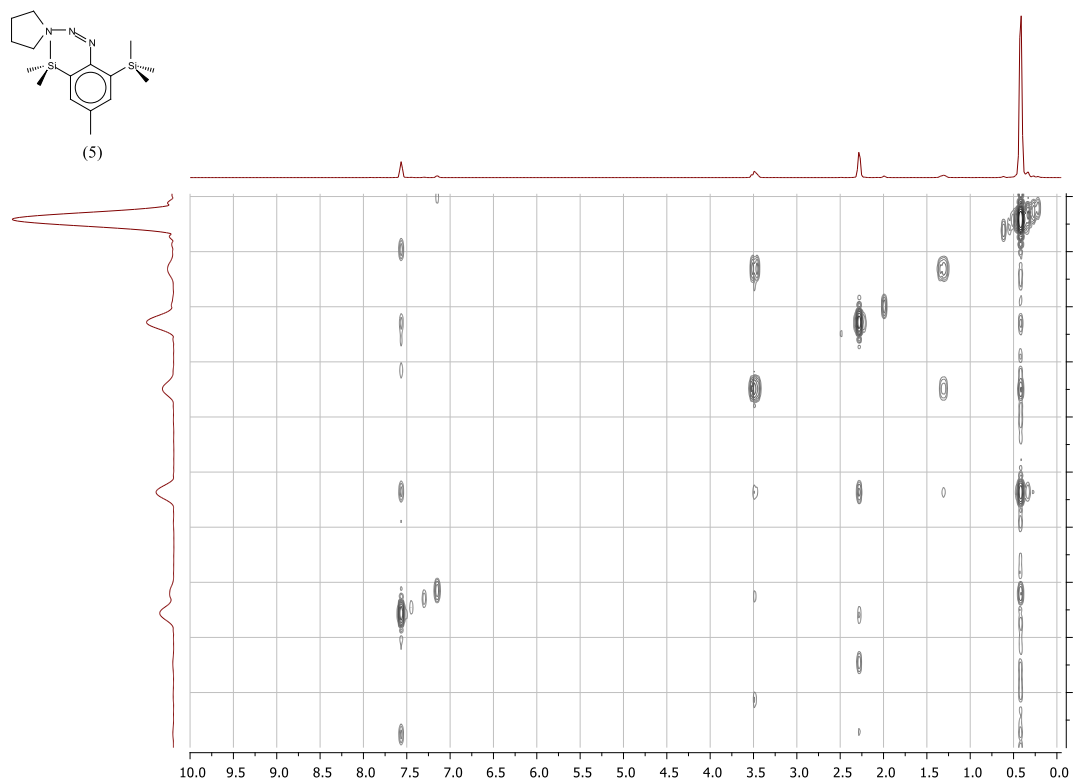


Figura B6. Espectro de RMN-COSY del compuesto derivado del triazeno **2.5**.

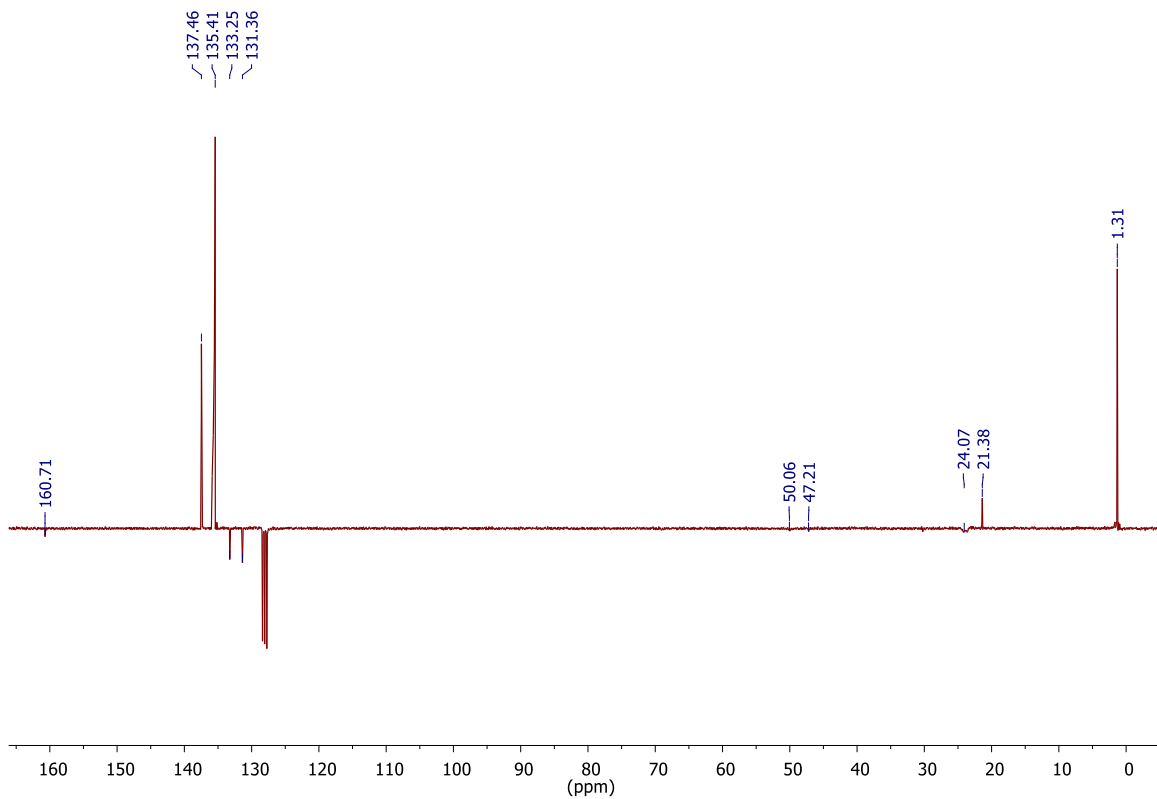


Figura B7. Espectro de RMN-APT del compuesto derivado del triazeno **2.5**.

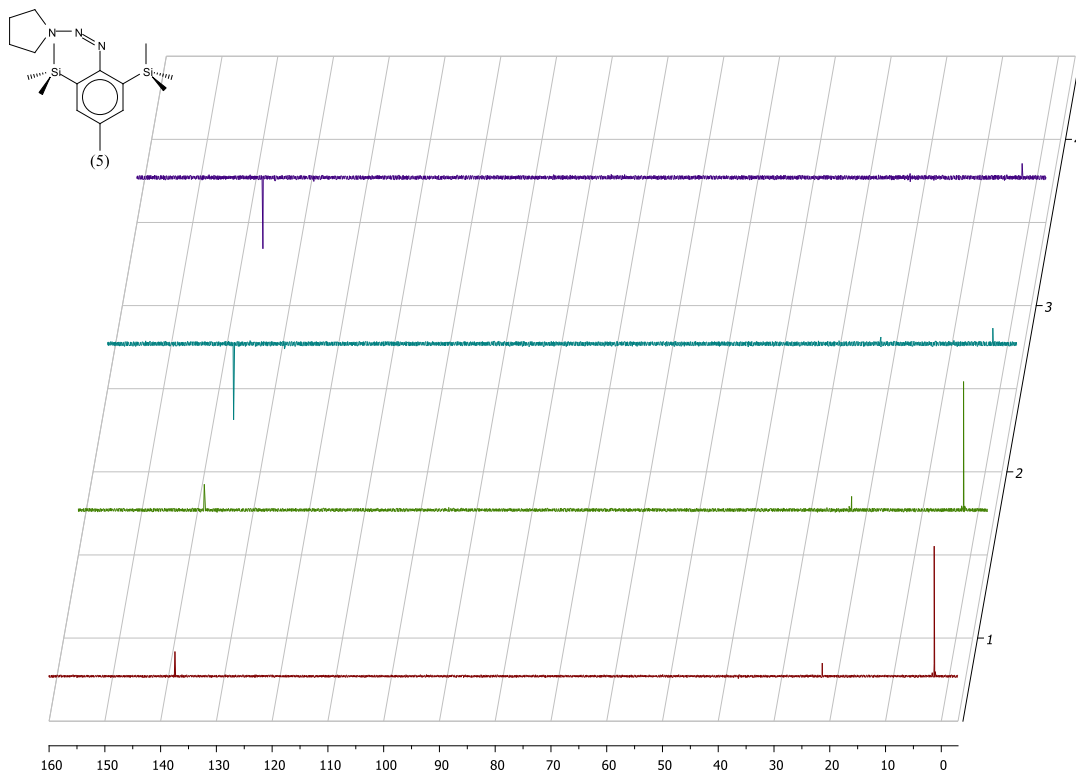


Figura B8. Espectro de RMN-DEPT del compuesto derivado del triazeno **2.5**.

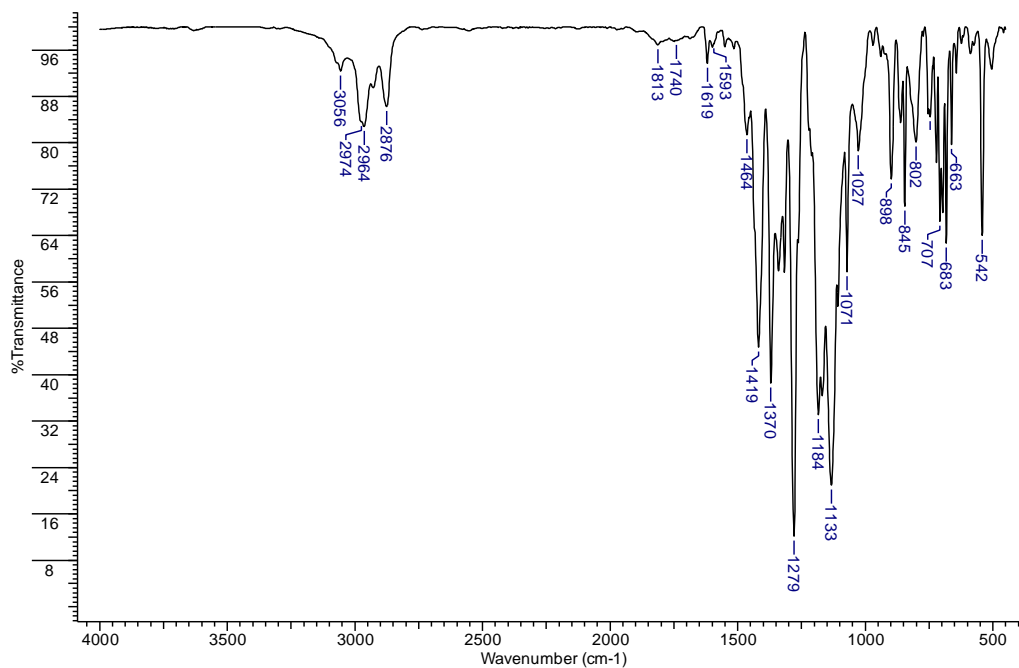


Figura B9. Espectro de IR del compuesto derivado del tipo triazeno **2.6**.

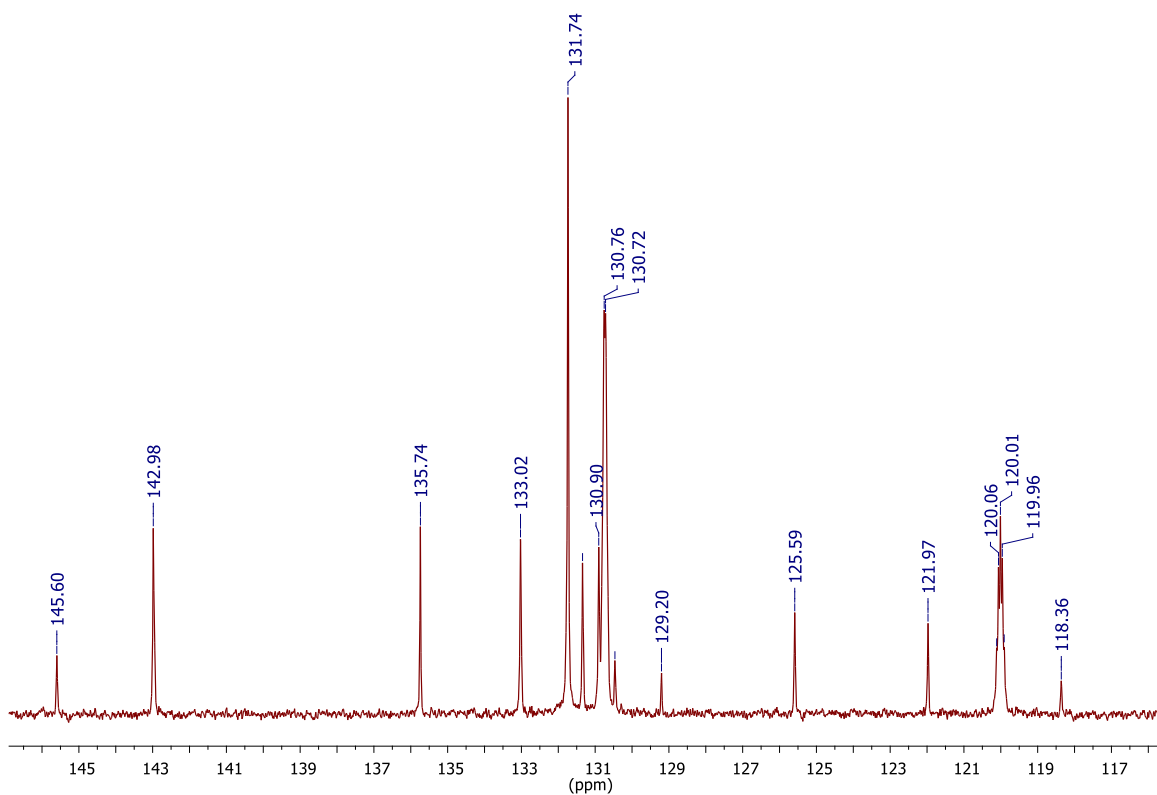


Figura B10. Ampliación del Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto derivado del triazeno **2.6**.

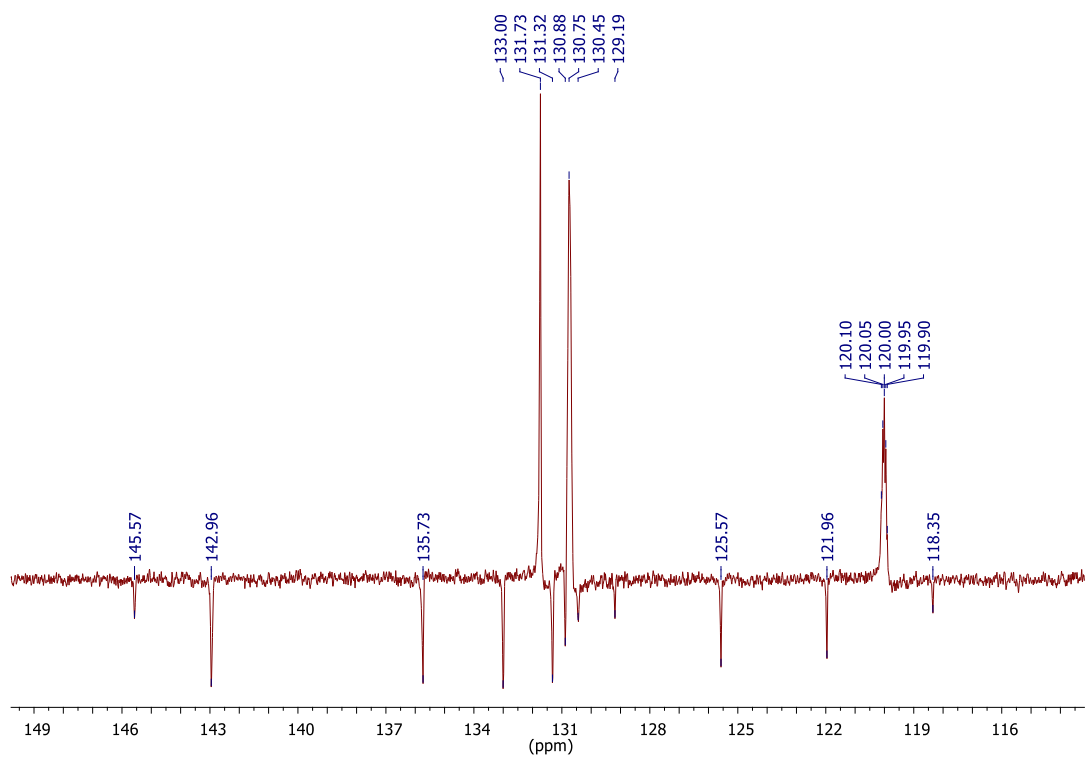


Figura B11. Espectro de RMN- APT del compuesto derivado del triazeno **2.6**.

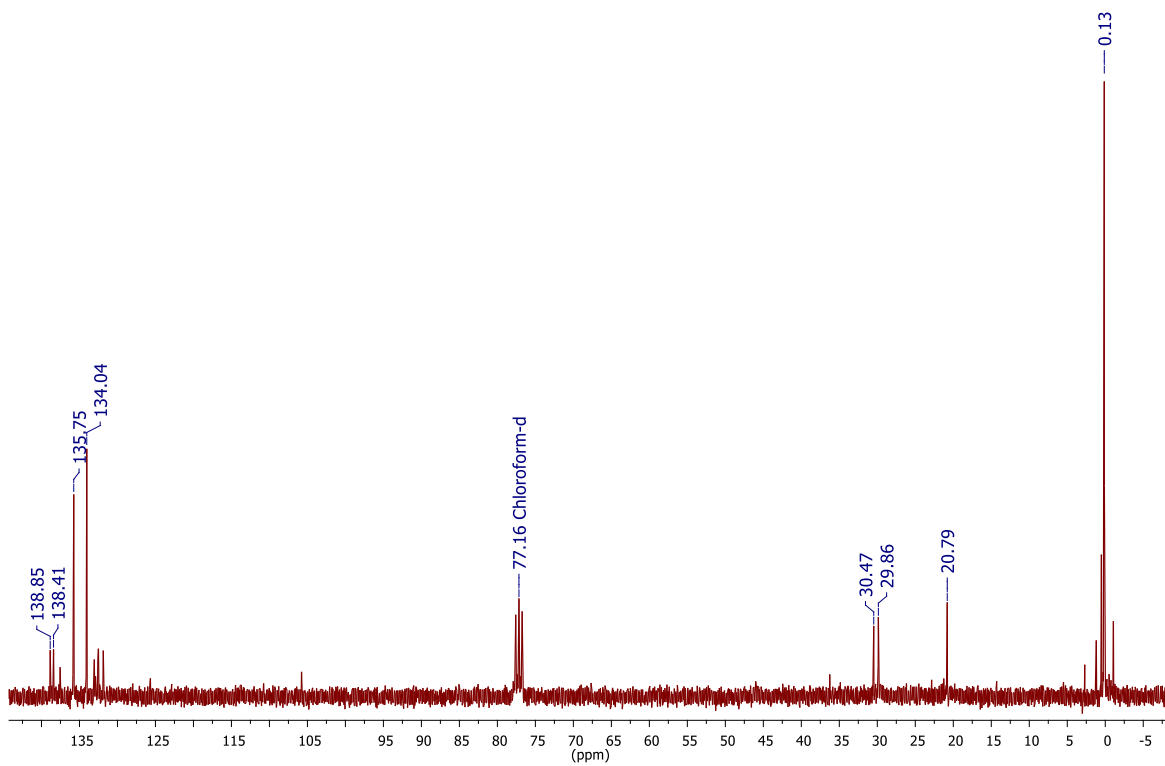


Figura B12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2.7**.

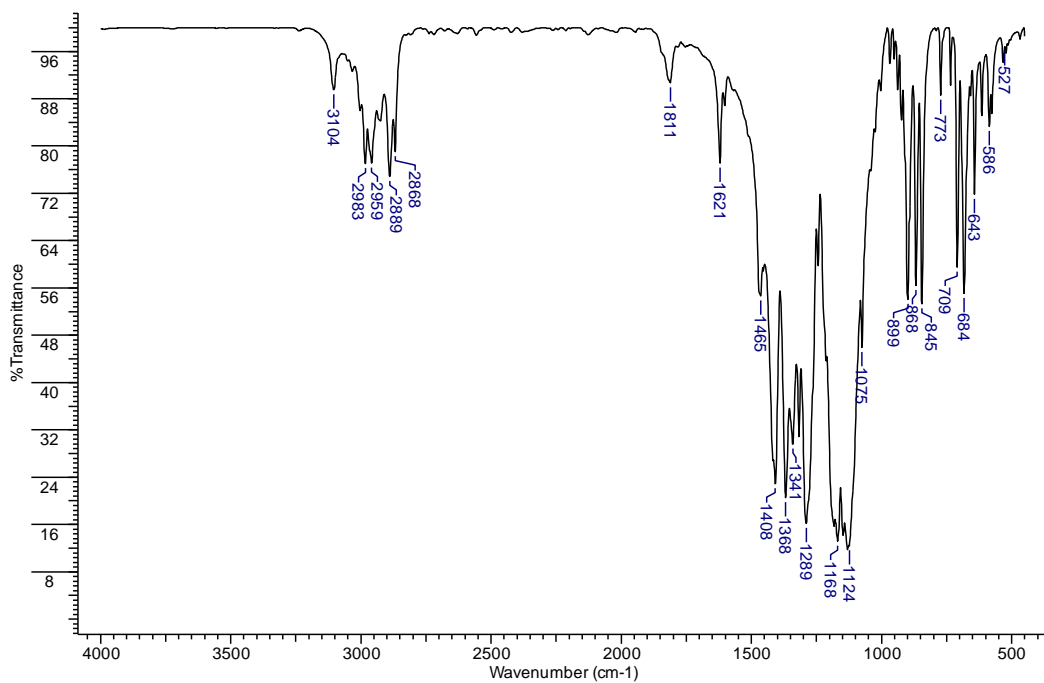


Figura B13. Espectro de Infrarrojo (pastilla de KBr) del compuesto **2.8**.

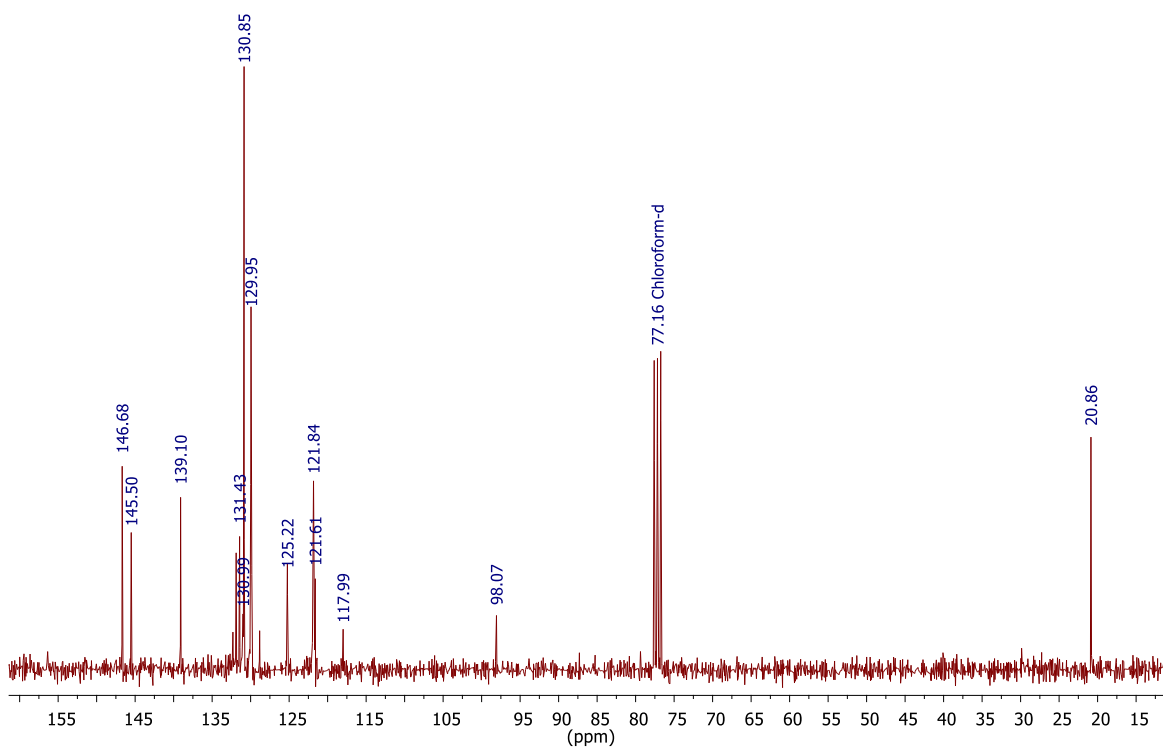


Figura B14. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **2.8**.

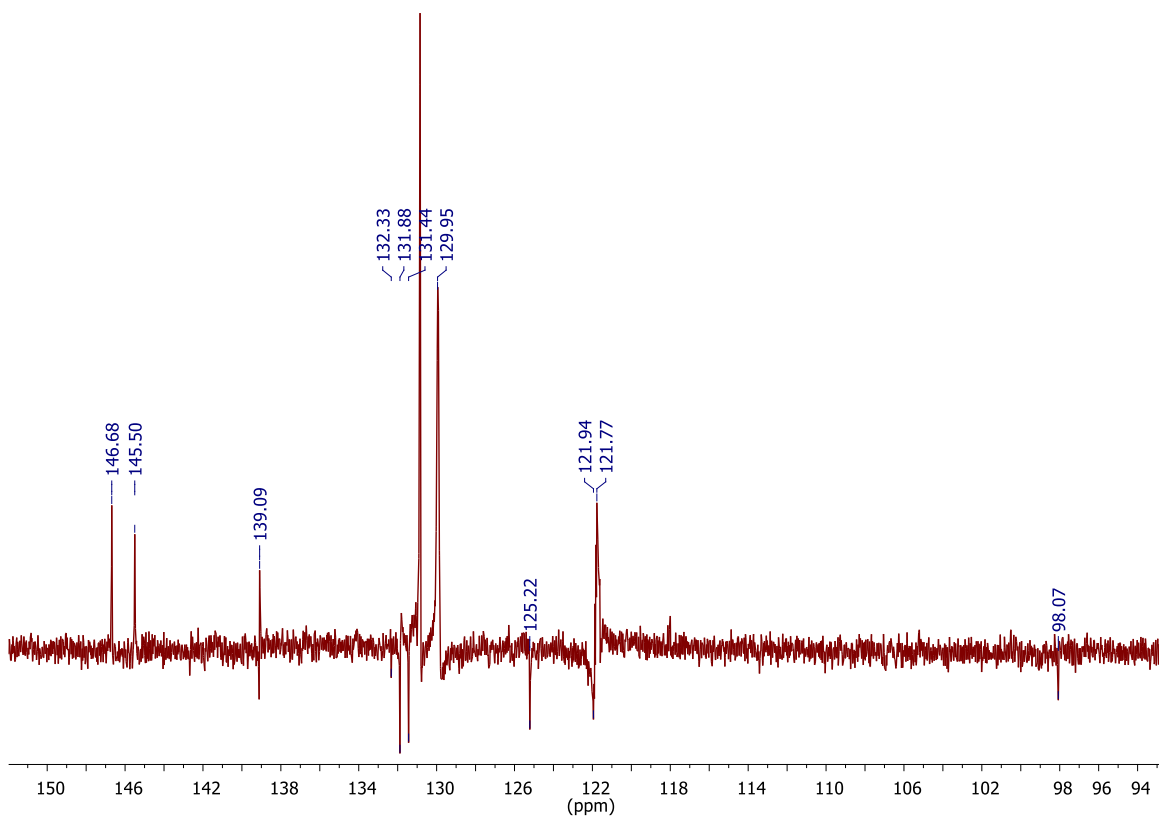


Figura B15. Espectro de RMN- APT del compuesto **2.8**.

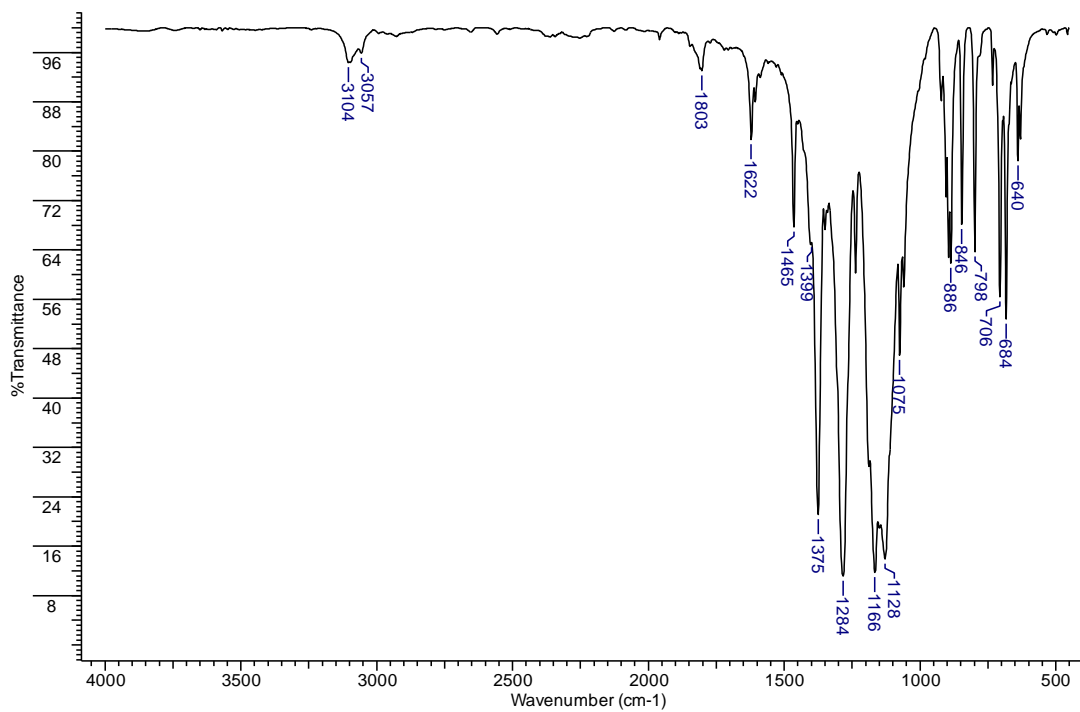


Figura B16. Espectro de Infrarrojo del compuesto **2.9**.

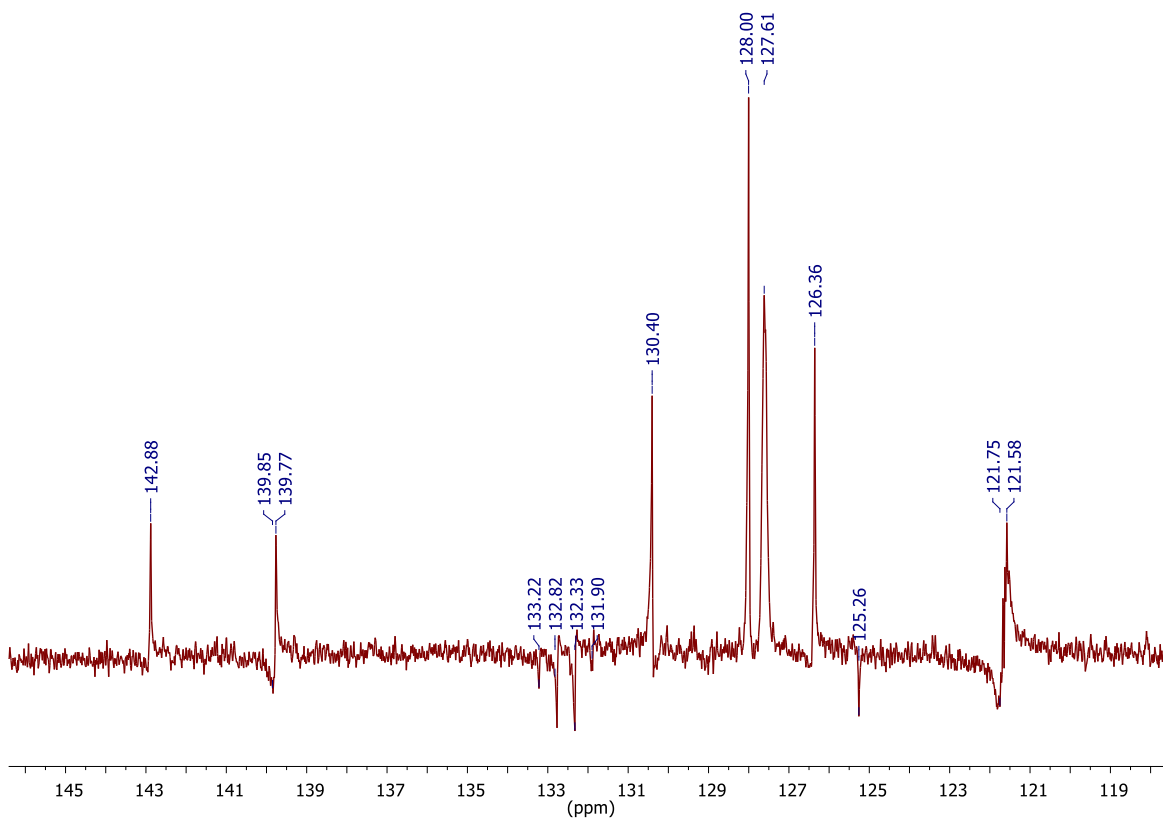


Figura B17. Espectro de RMN-APT del compuesto **2.9**.

AGRADECIMIENTOS

En algún momento de mi vida, escuche que al preguntarle a una persona sobre cómo había logrado el éxito, esta persona dijo: “Logre el éxito debido a que tuve a mi alrededor personas mejores que yo”. Hoy puedo decir que tuve en mi camino a las mejores, desde mis padres y hermanos, hasta cada uno de mis maestros, compañeros, amigos y por supuesto a mi esposo. Le doy gracias a Dios por darme la oportunidad de que en mi camino me haya cruzado con cada uno de ustedes.

Este trabajo de tesis, está dedicada en honor a mi gran amigo Dr. **Jesús Martín Polo**[†], que además de ser mi maestro, fue mi inspirador, el que me enseñó a amar a la ciencia y a la educación. Gracias por ser todo un ejemplo para mí.

Les agradezco a mis asesores, Dr. **Oracio Serrano Torres** y al Dr. **Jorge Cervantes Jauregui**, por ser tan pacientes conmigo, por enseñarme a tener disciplina y por los logros de este trabajo, de corazón GRACIAS.

Gracias **Papá y Mamá**, por ser un ejemplo en mi vida, por enseñarme a ser una buena persona, por mostrarme que se puede lograr todo aquello que te propones. Gracias **Guillermo y Juan Luis**, por ser muy buenos hermanos, que Dios los llene de bendiciones a ustedes y a sus familias. Gracias maestra **Yolanda Gallaga**, por ser una amiga, maestra y por mostrarme su amor hacia la ciencia y a la química inorgánica. Gracias **LuzMa y Andrea** por su amistad, su apoyo y por supuesto sus lecciones sobre la búsqueda de la superación, justicia y equidad para la mujer. Gracias a mis amigos de la División de Ciencias Naturales y Exactas, al director de dicha división el **Dr. Martín Picón**, la Maestra Tere Betancourt, José Santana y Víctor Mejía Cobos, Gracias a cada uno de los maestros que me enseñaron en cada momento que con entusiasmo, dedicación y esfuerzo se logran los sueños. Gracias a cada uno de mis compañeros del Laboratorio de Organometálica, Dr. **Jorge Albino López**, M.C. **Gabriel Andreu**, M.C. **José Carlos Alvarado**, Daniel, Antonio y Mitzi, por abrirme las puertas de su grupo de investigación. Gracias al posgrado en química de la DCNE, al Dr. **Ramón Zárraga**, Carito y Karina. A mis amigos del posgrado y de la universidad, Dr. Juvencio, Dr. Mario Ávila, Dra. Silvia Rodríguez, Dra. Leticia López, Q. Yolanda Gallaga, Q. Víctor Cobos, IQ. José Santana, Kato, Erika, Alejandra, Jazmin, Neza, Diana Cholico, Vianey, Pablo, Rafa,

A mi nueva casa, al Colegio del Nivel Medio Superior, y de forma especial a QFB **Martha Gallaga**, gracias por ser para mí un gran ejemplo de superación y éxito. Además de darme la oportunidad de mostrarme el Nivel Medio Superior, el cual me

ha dado una gran satisfacción el poder enseñar ciencias a jóvenes. Al Dr. Raúl Lugo, por su amistad y dedicación para enseñar con pasión a los jóvenes.

A la Escuela de Nivel Medio Superior de Irapuato, en especial a la QFB **Lilia León**, por enseñarme la pasión que tiene por mejorar a México a través de la educación, al Ing. **Juan José Chávez**, por ser un gran maestro que me ha enseñado a trabajar con dedicación y disciplina, siempre buscando lo mejor para los jóvenes. Mil gracias.

A la Directora de la ENMS de Irapuato, MDD. Raquel Castro Soriano, a la secretaria académica LIC. Karina Lizbeth Castro Barrita y al CP. José Luis Sánchez Zaragoza, por darme la oportunidad de compartir mi camino en la ENMS de Irapuato.

A mi nueva familia, a todos mis nuevos compañeros y amigos de la ENMS de Irapuato, Juan Paredón, Fernando Manjarrez, Karina Castro, Brígido Gallegos, Alejandro Palizada, Lalo Fuentes, Rubí Castro, Marisa Barrio, Melchor Palma, Roberto Cabrera, Blanca Sandoval, Antonio Banda, Raúl Pérez, Eliseo Ayala, Karla Ayala, Maru, Paty Sánchez, Marisela Mosqueda, Esteban Gómez A mis alumnos que en estos años me dieron la oportunidad de darles un pedacito de mí, en especial a María José Palma, Oscar Avalos, Mayra Martínez.... Y a todas aquellas personas que me han dado la oportunidad de compartir mi vida con cada uno de ustedes, por esta razón GRACIAS.

Y por último, al amor de vida, **Víctor Manuel Carrillo Santibáñez**, por ser mi compañero, porque este doctorado y este trabajo de tesis es también tuyo, estuviste a mi lado cada vez que me desvele, acompañándome en resonancia, en cada preocupación, aguantando cada enojo, frustración, lágrima, tristeza y alegría. GRACIAS.

