

Síntesis de complejos de Ni con ligandos carbeno N- Heterocíclico. Aplicación en reacciones de acoplamiento C-C de Suzuki

Synthesis of Ni complexes with N-Heterocyclic carbene ligands. Application in Suzuki C-C coupling reactions

Jeanette Verónica Carrera Cevallos^{1*}; Maribel Cecilila Pérez Pirela^{1,2}; Ruth Narcisca Pérez Salinas¹.

¹Universidad Técnica de Ambato, campus Huachi, Facultad de Ciencias de la Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, 180207, Ambato, Ecuador, jv.carrera@uta.edu.ec

¹Universidad Técnica de Ambato, campus Huachi, Facultad de Ciencias de la Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, 180207, Ambato, Ecuador, mc.peraz@uta.edu.ec

¹Universidad Técnica de Ambato, campus Huachi, Facultad de Ciencias de la Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, 180207, Ambato, Ecuador, rn.perez@uta.edu.ec

²Universidad Técnica de Manabí, Instituto de Ciencias Básica, 130104, Portoviejo, Manabí, Ecuador, maribel.perez@utm.edu.ec

*Jeanette Verónica Carrera Cevallos: 0984655214, jv.carrera@uta.edu.ec

Fecha de recepción: 09 de marzo de 2022

Fecha de aceptación: 15 de junio de 2022

Resumen

Los metalodendrimeros son compuestos muy importantes en el área de catálisis, en el presente estudio se sintetiza compuestos organometálicos dendríticos de níquel con ligandos carbeno N-heterocíclicos, usando para ello dendrones poli(aril éter) tipo Freché, para ello se realizó el estudio estructural de los compuestos preparados y se propuso aplicarlos en procesos catalíticos como lo es la reacción de Suzuki para acoplamientos C-C. El presente estudio plantea el análisis estructural de los compuestos por técnicas espectroscópicas y cristalográficas, así como también el desempeño de este tipo de catalizador en la reacción de acoplamiento de Suzuki seguido con técnicas cromatográficas. Se llegó a la conclusión de que compuestos organometálicos dendríticos de níquel con ligandos carbeno N-heterocíclicos se obtienen con rendimientos superiores al 80%, presentan isomería cis-trans, de acuerdo a la posición relativa de los ligandos en el entorno plano-cuadrado del níquel; así como la isomería sin-anti por el giro lento en torno al eje Ni-C y la posición de los mesitilos ubicados en ambos ligandos carbenos o en lados opuestos del plano del complejo. La actividad del catalizador en la reacción de acoplamiento de Suzuki disminuye en el segundo ciclo, a pesar de ello alcanza una conversión del 72% en 120 minutos.

Palabras clave: Dendrimer, metalodendrimer, carbeno N heterocíclico

Abstract

Metalodendrymers are very important compounds in the area of catalysis. In the present study, dendritic nickel organometallic compounds with N-heterocyclic carbene ligands are synthesized, using Frechét-type poly (aryl ether) dendrons. The prepared compounds were used to apply them in catalytic processes such as the Suzuki reaction for C-C couplings. The present study proposes the structural analysis of the compounds by spectroscopic and crystallographic techniques, as well as the performance of this type of catalyst in the Suzuki coupling reaction followed by chromatographic techniques, it was concluded that dendritic nickel organometallic compounds with ligands N-heterocyclic carbene are obtained with yields greater than 80%, they present cis-trans isomerism, according to the relative position of the ligands in the square-plane environment of nickel, as well as the syn-anti isomerism due to the slow rotation around to the Ni-C axis and the position of the mesityls located on both carben ligands or on opposite sides of the complex plane. The activity of the catalyst in the Suzuki coupling reaction decreases in the second cycle, despite this it reaches a conversion of 72% in 120 minutes

Keywords: Dendrymer, metalodendrymer, N heterocycle carbene.

1. INTRODUCCIÓN

Los dendrímeros, son organizaciones macromoleculares tridimensionales con un elevado nivel de rami-ficación que se las obtiene a través de un proceso sintético controlado y cuyo resultado corresponde a derivados monodispersos de propiedades físicas y químicas específicas. Se diferencian de las moléculas hiperramificadas y de los polímeros [1]. Dentro de este grupo se encuentran los metalodendrímeros que poseen un metal incorporado a la estructura; uno de los principales campos de aplicación de estos com-puestos es la catálisis [2] ya que dichos com-puestos pueden juntar características que por separado no poseen los cata-lizadores homogéneos o heterogéneos. Además, pueden ser recuperados por nanofiltra-ción [3]. Los catalizadores que reaccionan con sustratos tipo car-benos N- heterocíclicos empezaron a tener relevancia desde los estudios rea-lizados por Öfele y Wanzlick en 1968 quienes obtuvieron estos compuestos a partir de sales de imidazolio, pirazo-lio y triazolio. Además, que estos fue-ron los pioneros en la metalación de imidazol-2-ilideno preparados a

partir de las correspondientes sales de imidazolio [3], este tipo de carbenos son los más acequibles debido a la-versatilidad de síntesis para su prepa-ración. Sin embargo, no es sino hasta los estudios realizados por Arduengo cuando se sintetizan y caracte-rizan compuestos de carbeno con metales de transición en su estructura.[4]

Para sintetizar un dendrímero de es-tructura bien definida o monodisperso se parte de la elección del monóme-ro o unidad de construcción principal mismo que tras una ruta de síntesis adecuada permita su activación y cre-cimiento.

Entre los métodos de síntesis de un dendrímero se encuentran dos:

El método divergente, que consiste en un crecimiento desde el núcleo hacia la periferia, tal como se puede ver en el ejemplo de síntesis de dendrímeros del tipo carbosilano (Figura 1) .

Mientras la síntesis convergente, en la cual se hace crecer al dendrímero des-de la periferia o parte externa hacia el centro, tal como se describe en la sín-tesis de dendrímeros poli (aril éter) de tipo Freché [5] (Figura 2).

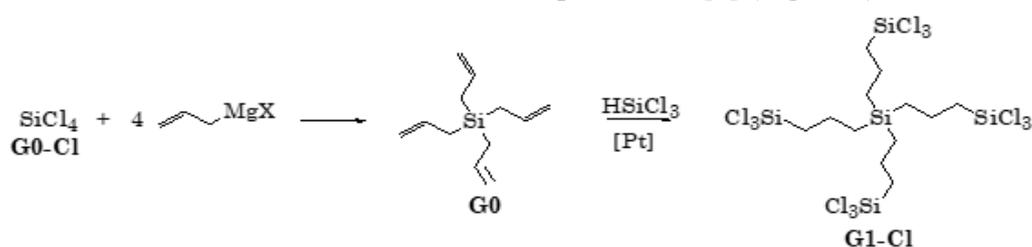
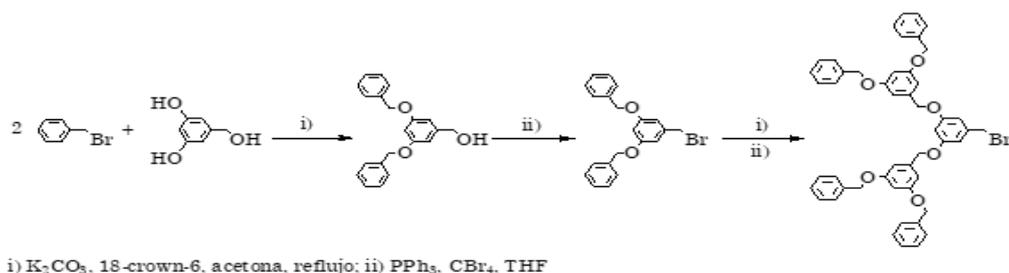


Figura 1. Síntesis divergente de dendrímeros carbosilano



i) K_2CO_3 , 18-crown-6, acetona, refluxo; ii) PPh_3 , CBr_4 , THF

Figura 2. Síntesis convergente de dendrímeros tipo Freché

La fase de crecimiento se compone de la incorporación del monómero al esqueleto dendrítico para luego activar sus grupos funcionales, siendo de crucial importancia este doble proceso para evitar imperfecciones en el crecimiento, mayor selectividad y alto rendimiento. Dentro de este contexto se enmarcan los metalodendrimeros.

El objetivo de este trabajo se concentró en sintetizar compuestos organometálicos dendríticos de níquel con ligandos carbeno N-heterocíclicos, usando para ello dendrones poli (aril éter) tipo Freché para aplicarlos posteriormente en procesos catalíticos como lo es la reacción de Suzuki para acoplamientos C-C.

La introducción debe colocar brevemente el estudio en un contexto amplio y resaltar por qué es importante. Debe definir el propósito de la obra y su significado. El estado actual del campo de investigación debe ser revisado cuidadosamente y las publicaciones clave citadas. Por favor, resalte las hipótesis controvertidas y divergentes cuando sea necesario. Finalmente, mencione brevemente el objetivo principal del trabajo y destaque las principales conclusiones. En la medida de lo posible, mantenga la introducción comprensible para los científicos fuera de su campo particular de investigación. Las referencias deben numerarse por orden de aparición e indicarse con un número o números entre corchetes, por ejemplo, [1] o [2,3], o [4–6]. Consulte el final del documento para obtener más detalles sobre las referencias.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales:

Para este proceso se emplearon los siguientes materiales: G1-Br; G2-Br y G3-Br que son

macromoléculas dendríticas obtenidas según el estudio realizado por [5]; Complejo de éter dimetílico de etilenglicol de bromuro de níquel (II) (Sigma Aldrich); Imidazol (Sigma Aldrich); Oxido de plata 99% (Merck); fosfato de potasio trihidratado 99% (Merck); ácido fenil borónico 99% (Merck); Mesitol-1-imidazol 99% (Merck); sales de imidazol sustituidas asimétricas.

Métodos de análisis:

El uso y manipulación de los reactivos empleados en este estudio se llevó a cabo en condiciones de atmósfera inerte utilizando para ello técnicas de Schlenk y líneas de vacío- argón (argón del tipo UN-45 de Air-Liquide con cantidades de O₂ y H₂O menores de 3 ppm). También se empleó ocasionalmente una caja seca MBraun modelo MB150-GII (O₂ < 1ppm < 0.1ppm).

Análisis elemental C, H, N

Los análisis cuantitativos de C, H y N de los compuestos detallados en el presente trabajo se realizaron en un microanalizador Heraeus CHN-O-Rapid.

Espectroscopia de RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron en un equipo tipo Varian modelos Unity-500+, Unity-300, Mercury-300 o Gemini-200. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (25°C), siendo que los desplazamientos químicos se dan en ppm respecto al tetrametilsilano (TMS), tomando como referencia interna la señal residual de H¹ y C¹³ en disolventes deuterados. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz.

Espectroscopia IR

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro

Perkin-Elmer FT-IR Spectrum-2000 entre 4000 y 370cm⁻¹. Las muestras se han preparado en pastillas de KBr, previamente secado en la estufa.

Espectroscopia de masas

Los espectros de masas fueron realizados en un espectrofotometro Agilent G3250AA LC/MSD TOF Multi (MALDI y ESI) empleando la técnica de ESI/TOF en diclorometano. Dichos estudios fueron realizados en el Centro de apoyo a la investigación en Química de la Universidad Alcalá de Henares.

Difracción de rayos-X

La resolución de estructuras cristalinas fue realizada en un difractor modelo Bruker-Nonius Kappa CCD con dispositivo de baja temperatura.

Los monocristales se resolvieron empleando un aceite perfluorado, realizando de esta manera la adquisición de datos a baja temperatura. Las estructuras se resolvieron por métodos directos de átomo pesado y simetría de Fourier (SHELX-90) y se refinaron por un ajuste de mínimos cuadrados frente a F2 (SHELX-97).

Para la obtención de metalodendrimeros según los estudios descritos con metodologías analíticas de comportamiento catalítico se aplicó los siguientes factores:

El procedimiento se realizó por triplicado, se replicó el proceso con la generación más adecuada para el proceso catalítico.

Factor	Niveles	Descripción de los niveles
Tiempo	4	Go+Baf Go G1 G2 G3
Porcentaje de conversión	3	G2+sustancia inicial G2+sustancia recarga G2+su

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como punto de partida para la elaboración de este trabajo, se ha tomado como referencia el trabajo de Tsuji [6] y Sánchez Alberto [7], quienes preparan sales de imidazolio asimétricas [Gn-Im-Mes]⁺Br⁻ que son sólidos blancos con alto grado de pureza (esquema 3) en la reacción entre el 1-mesitilimidazol con los correspondientes dendrones bromados en presencia de acetona a 60°C. Estas sales de imidazolio servirán para preparar los correspondientes Metalodendrimeros con ligandos carbeno N-heterocíclicos.

Las sales de imidazolio asimétrica contienen un sustituyente mesitilo en un nitrógeno y un dendrón poli (aril éter) en el otro, siendo que el empleo de moléculas voluminosas y ricas en electrones producen mayor estabilidad de los centros activos en la catálisis.

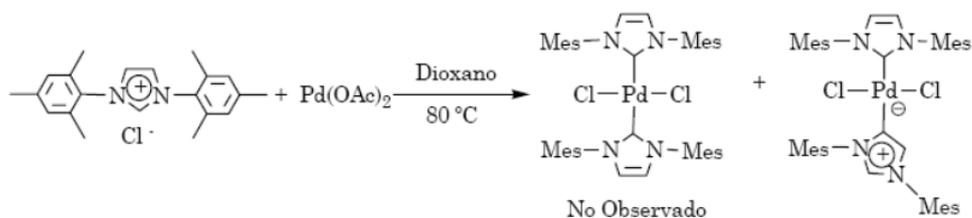
Continuando con la síntesis antes descrita y siguiendo el procedimiento de Lin [8] y las experiencias tomadas del trabajo de Alberto Sánchez [7], mismos que sintetizan complejos de Pd con agentes de transferencia de carbeno se añadieron sobre las soluciones de las sales de imidazolio

[Gn-Im-Mes]⁺Br⁻ una disolución de óxido de plata en diclorometano, agitando a temperatura ambiente las disoluciones y tapadas a la luz para evitar la reducción de la plata de Ag(I) a Ag(O), hasta la desaparición total de la suspensión oscura debida al óxido de plata, obteniéndose de esta manera luego de la eliminación del solvente sólidos marrones, cuya representación en el esquema es [Gn-Im-Mes]Ag Br.

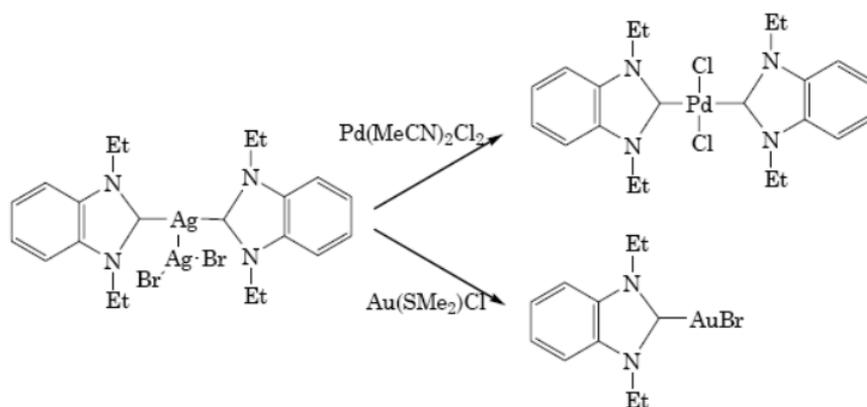
Aquí es importante recalcar la importancia de los trabajos de Nolan y Lin [9] quienes describe dos rutas para la síntesis de ligandos carbeno N-hete

rocíclicos con complejos de paladio. La primera en la cual la reacción se da lugar con 2 equivalentes de la sal de imidazolio y un equivalente de acetato de paladio en dioxano a 80°C en el caso en el que el precursor del ligando posea sustituyentes voluminosos, pudiendo dar origen a compuestos donde la coordinación no se produce a través del carbono en posición 2 del anillo imidazólico (esquema 1)

La segunda en la que se añaden agentes de transferencia de ligandos NHC, siendo los complejos de plata efectivos para este fin (esquema 2), evitando así la formación de carbenos anómalos.



Esquema 1. Síntesis de carbenos de paladio por reacción directa con Pd(OAc)₂



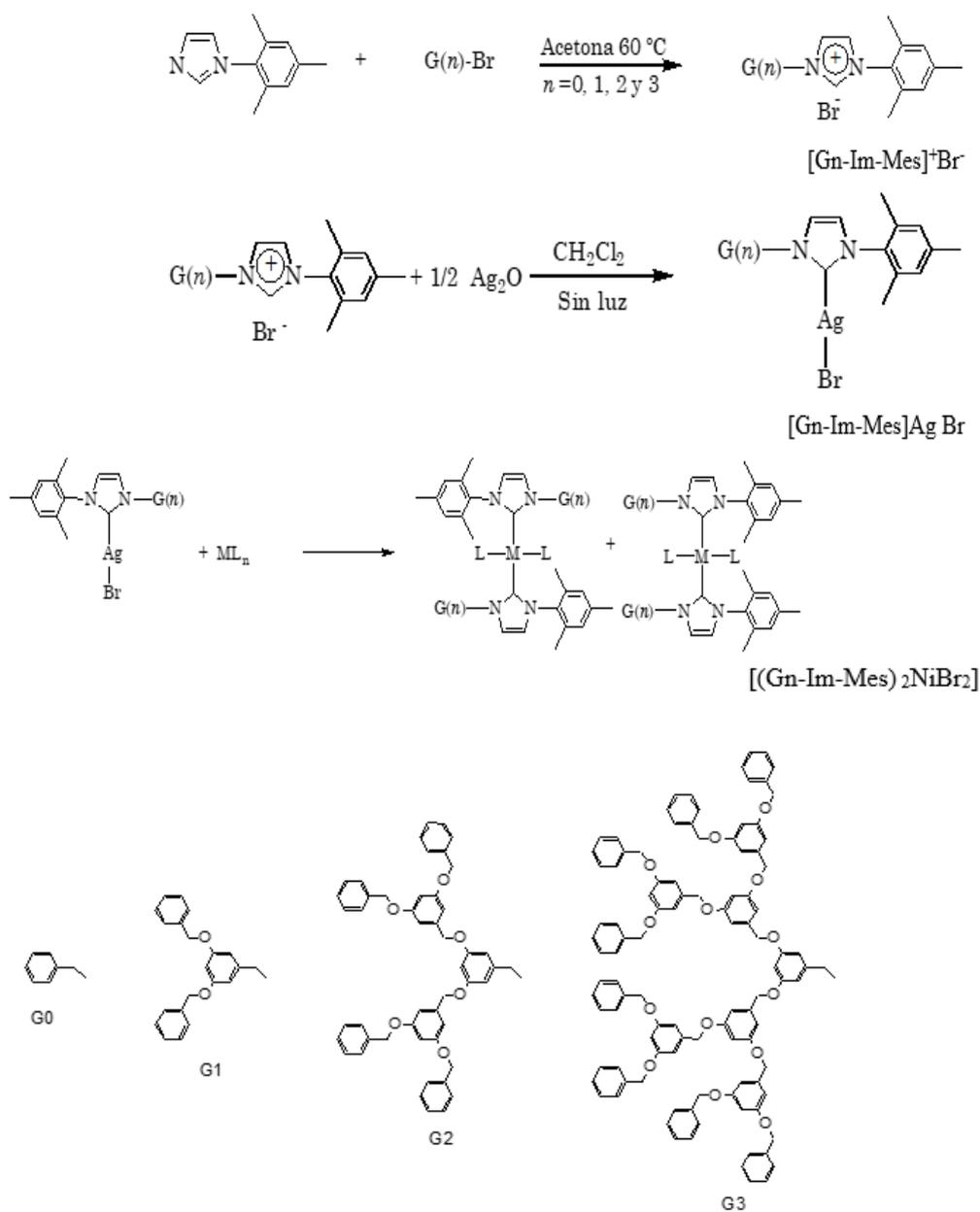
Esquema 2. Transferencia de ligandos NHC a metales

Usando el mismo proceso sintético utilizado por Lin [8] y Sanchez Alberto [7] para complejos de Pd, se emplearon los complejos dendronizados de plata como agentes de transferencia de carbeno [Gn-Im-Mes]Ag Br (esquema 3).

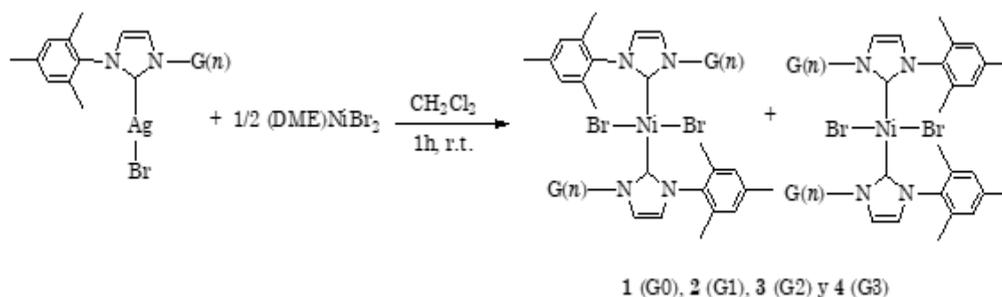
Para sintetizar carbenos de níquel, la reacción entre estos agentes de

transferencia de carbeno y Ni(DME)Br₂; (DME= dimetoxietano) en diclorometano a temperatura ambiente permite obtener los complejos esperados 1 – 4 (esquema 4), tras filtrar el bromuro de plata formado y llevar a sequedad. Estos compuestos son sólidos de color rosa, estables al

aire y se obtienen en todos los casos con rendimientos superiores al 80%.

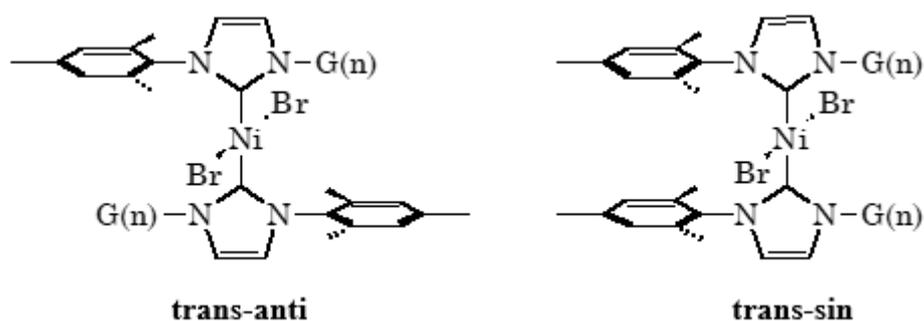


Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de metalodendrimeros con ligandos carbeno N-heterocíclicos del tipo Fréchet.



Esquema 4. Síntesis de complejos de níquel a partir de agentes de transferencia de carbeno

Los complejos dicarbeno de níquel preparados pueden presentar isomería cis-trans, de acuerdo a la posición relativa de los ligandos en el entorno plano-cuadrado del níquel, así como la isomería sin-anti por el giro lento en torno al eje Ni-C y la posición de los mesitilos ubicados en ambos ligandos carbenos o en lados opuestos del plano del complejo.



Esquema 5. Isomería que puede presentar la molécula

Los complejos 1 – 4 fueron caracterizados empleando técnicas espectroscópicas de RMN-1H y ^{13}C {1H}, IR, análisis elemental y espectrometría de masas.

En los estudios de IR, los mismos que fueron realizados con pastillas de bromuro de potasio, se observan las bandas de vibración características del grupo CNC alrededor de los 1451 – 1497 cm^{-1} , salvo el caso de [(G1-Im-Mes) 2NiBr_2], debido a que existe un solapamiento de señales que no permite distinguirlo.

Además, se pueden observar las bandas de absorción provenientes del dendrímico con vibraciones C-C aromáticos alrededor de 1595-1450 cm^{-1} y las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica C-O-C alrededor de los 1300-1054 cm^{-1} respectivamente.

En los espectros de masa empleando la técnica de ESI+/TOF para los complejos 1-3 se observa los picos correspon-

Todos los complejos obtenidos en este estudio se obtuvieron como una mezcla de formas anti y sin de isómeros exclusivamente trans (esquema 5), mismas que no pudieron ser distinguidas entre sus isómeros sin y anti. La proporción relativa de estos varía ligeramente con la generación del dendrón. Así, para el complejo 1, la proporción es de 55/45, mientras que para el complejo 4 es de 65/35.

correspondiente a [L + H]. El espectro del complejo 4 se tuvo que realizar con la técnica del MALDI/ TOF debido al alto solapamiento de las señales, observándose los picos correspondientes a [M-2Br + HCOO⁻] y [L + H].

En los espectros de RMN – 1H se observa una única señal para los metilos 2 y 6 del mesitilo alrededor de 1.91-1.98 ppm. Esto mismo sucede en los espectros de ^{13}C alrededor de 19-21 ppm, indicando que ambos metilos son equivalentes (tabla 1). Esto prueba la existencia de los isómeros trans – sin y trans-anti mencionados anteriormente, siendo que los isómeros cis de los metilos 2 y 6 serían inequivalentes. Los valores correspondientes a los CH₂ unidos al anillo del imidazol del anillo N-heterocíclico alrededor de los 6.40-5.95 ppm, se desplazan a campo más alto a medida que aumenta la generación. Este efecto se debe a que existe un apantallamiento creciente sobre los núcleos situados en el punto focal,

producido por el número de grupos arilo en las generaciones superiores. En cuanto a los grupos arilos se puede ver sus señales a medida que aumenta la generación en los espectros de ^{13}C como para el caso de (G0-*ipso*-Ar) alrededor de los 135-139 ppm a me-

didada que aumenta en la generación, el (G1-*ipso*-Ar) alrededor de 138-139 a medida que aumenta la generación, el G2 en torno a los 160 ppm. En igual forma se constata la existencia de estas señales con el espectro de ^1H mismos que dan las señales correspondientes a sus protones entre 6.9 a 6.4 ppm.

Señales	1	2	3	4
Isómero 1 CH₂N	6.41	6.32	6.21	6.09
Isómero 2 CH₂N	6.01	5.96	5.94	5.91
Isómero 1 Me^{2,6}	1.98	1.98	1.96	1.91
Isómero 2 Me^{2,6}	2.15	2.13	2.03	1.95

Tabla 1. Desplazamientos de los protones cercanos al núcleo de los complejos de níquel

La disposición *trans* propuesta, también queda avalada por los datos de ^{13}C ya que la resonancia debida al C2 en los complejos 1-4 se encuentra alrededor de 170 ppm, en contraste con los isómeros *cis* descritos en la bibliografía que aparecen alrededor de 167-157 ppm [10].

La evaporación de complejo 1 en una mezcla de diclorometano/hexano condujo a la obtención de monocristales adecuados para el estudio estructural de este tipo de complejo por difracción de rayos X (figura 2).

La estructura cristalina del isómero *trans* – anti del complejo 1 se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos X (figura 2). En esta se puede observar que el átomo de níquel se encuentra en un entorno plano – cuadrado unido a dos ligandos carbeno y dos bromos dispuestos en forma *trans*.

La molécula posee un centro de inversión en el átomo de níquel, lo que hace que tanto la una mitad de la molécula como la otra sean iguales, además se puede confirmar con las distancias metal-carbono-carebena de 1.931 Å que entran dentro del límite comparada con los carbenos de Fisher o Schrock ($< 2^\circ\text{A}$) por lo que se confirma que forma parte del grupo de los carbenos heterocíclicos. Los puentes de bromo son simétricos con unas distancias de enlace Ni(1)-Br(1) y Ni(1)-Br(1i) de 2.3303 Å, además que los ángulos del puente correspondiente a C(1i)-Ni(1)-Br(1i) y C(1)-Ni(1)-Br(1) son 91.00(13)° respectivamente.

Los ángulos Br(1)-Ni(1)-Br(1i) y C(1)-Ni(1)-Br(1) de 180.0 y 89° aproximadamente se corresponden al entorno plano cuadrado del átomo de níquel. Como se mencionó anteriormente se

puede observar que los ligandos carbeno se disponen en una conformación anti, con los sustituyentes perpendiculares a los anillos del imidazol y éstos a su vez perpendiculares al plano formado por los átomos C(1) – Br(1i)-Br(1)-C(1i)

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni(1)-Br(1)	2.3302(8)	Br(1)-Ni(1)-Br(1i)	180.0
Ni(1)-Br(1i)	2.3302(8)	C(1)-Ni(1)-C(1i)	180.0
Ni(1)-C(1)	1.931(4)	C(1)-Ni(1)-Br(1)	89.00(13)
N(1)-C(4)	1.454(6)	C(1i)-Ni(1)-Br(1)	91.00(13)
N(2)-C(13)	1.470 (6)	N(2)-C(13)-C(14)	112.5(4)
C(3)-C(2)	1.350(8)	C(1)-N(1)-C(4)	124.1(4)

Tabla 2. Valores seleccionados de distancias y ángulos del complejo 1

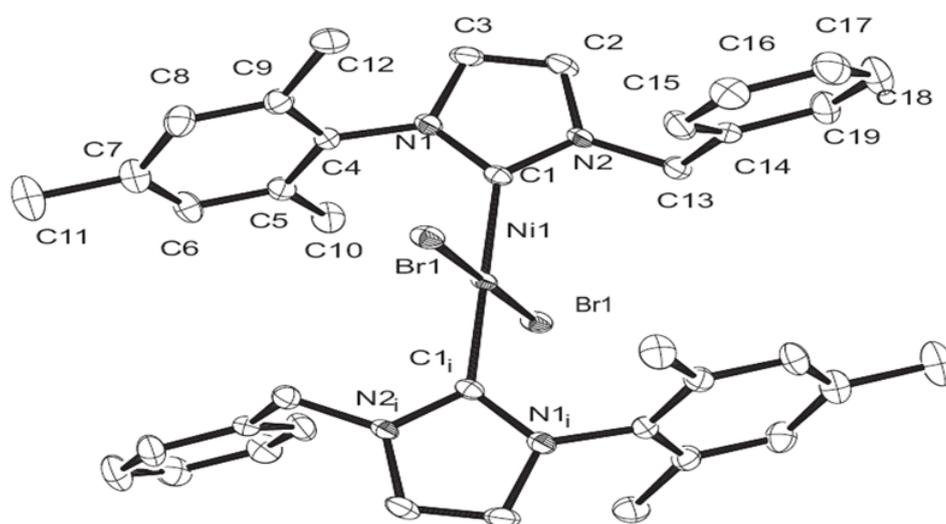
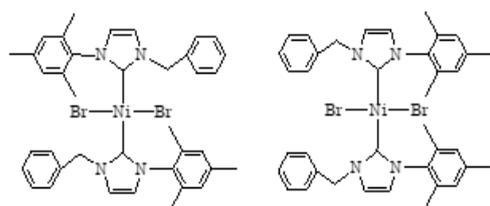


Figura 2. Estructura cristalina del complejo 1

Procedimiento sintético

1. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G0 - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]



Sobre una disolución de [G0-Im-Mes] Ag Br (397mg, 0.85mmol) en 30 mL de CH₂Cl₂, se añade Ni(DME)Br₂ (131.2 mg, 0.425 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Se filtra la disolución, se evapora el

disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido rosáceo que corresponde a una mezcla de isómeros trans-sin y trans - anti en proporción 55/45 sin poder distinguir cual es cada uno. Por evaporación lenta de una disolución de 1 en CH₂Cl₂ se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Análisis Elemental: Calculado C 59.18, H 5.23, N 7.26%; Experimental C 59.24, H 5.34, N 7.32%.

Compuesto	trans-anti 1
Fórmula	C ₁₈ H ₁₆ Br ₂ N ₄ Ni
Peso molecular	771.27
Color	Rosa
Temp. (K)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8.2427 (15)
b (Å)	10.192 (3)
c (Å)	11.567 (4)
α (°)	88.41 (3)
β (°)	78.24 (2)
γ (°)	69.028 (17)
Vol (Å ³)	887.2
Z	1
F(000)	394
D calc. (g/cm ³)	1.444
μ (mm ⁻¹)	2.830
Tamaño (mm)	0.40×0.40×0.30
θ límite (°)	3.55-27.50
índices límite	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15
	16215/4032
Refl. Adquiridas/únicas	(Rint=0.2272)
Refl. Ind./observadas	4032 [I>2σ(I)]
Bondad de ajuste	
Índices R finales [I>2σ(I)] _a	R ₁ =0.0748 wR ₂ =0.1652
índices R (todos los datos)	R ₁ =0.0911 wR ₂ =0.1844
	$\left[\frac{F_o}{\sigma(F_o)} \right] / \left[\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)}{\sum (F_o^2)} \right]^{1/2}$

Tabla 4. Datos cristalográficos del compuesto 1 por difracción de rayos X

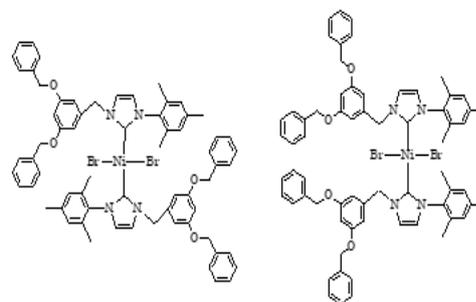
RMN 1H (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 1.98 (s, 12H, o-Mes), 2.53 (s, 6H, p-Mes), 6.41 (s, 4H, CH₂N), 6.48 (s, 2H, H-Im), 6.53 (s, 2H, H-im), 6.91 (s, 4H, m-Mes), 7.33-7.55 ppm (m, 10H, Ph) Isómero 2-trans δ 2.15 (s, 6H, p-Mes), 2.20 (s, 12H, o-Mes), 6.01 (s, 4H, CH₂N), 6.58 (s, 4H, H-im y m-Mes solapada), 6.86 (s, 4H, H-im y m-Mes solapada), 7.33-7.55 ppm (m, 10H, Ph).

RMN- 13C {1H} (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 19.4 (Me-o-Mes), 21.3 (Me-p-Mes), 55 (CH₂), 120.4 (im-C), 128 (p-Ph), 128.7 y 129.2 (o-p Ph), 129.1 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.3 (o-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 137.5 (p-Mes), 169.4 ppm (C2-Im) Isómero 2 - trans δ 20.0 (Me-o-Mes), 20.9 (Me-p-Mes), 54.6 (CH₂), 120.2 (im-C), 123.8 (im-C), 127.2 (p-Ph) 128.6 y 129.9 (o-p Ph), 129.1 (m-Mes), 135.8 (ipso-Mes), 136.5 (o-Mes), 136.6 (ipso-Ph), 138.4 (p-Mes), 169.8 ppm (C2-Im).

IR(KBr) ν = 1606.75 y 1454.77 (s, C-Carom), 1486.74 cm⁻¹ (s, CNC)

MS (ESI+/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5mM): m/z = 655.26 [M-2Br- + HCOO-]

2. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G1 - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]



Se prepara de manera similar al procedimiento expuesto anteriormente pero empleando en este caso [G1-Im-Mes] Ag Br (150mg, 0.486 mmol) y Ni(D-ME)Br₂ (600mg, 0.887mmol) en presencia de 20mL de CH₂Cl₂. Se filtra dicha solución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose sólidos rosáceos mezcla de los dos isómeros en proporción 60/40.

Análisis Elemental: Calculado C 66.29, H 5.39, N 4.68%; Experimental C 65.97, H 5.28, N 4.89%

RMN 1H (CDCl3) Isómero 1-trans δ

1.98 (s, 12H, o-PhMe), 2.52 (s, 6H, p-PhMe), 4.92 (s, 8H, Ph-CH₂O), 6.32 (s, 4H, CH₂), 6.50 (t, 4JH, H= 1.64Hz, 2H, p-Ar), 6.78 (d, 2H, im-H), 7.28-7.42 ppm (m, 20 H, Ph) Isómero 2-trans δ 2.13 (s, 6H, o-PhMe), 2.19 (s, 12H, p-PhMe), 4.97 (s, 8H, Ph-CH₂O), 5.96 (s, 4H, CH₂N), 6.61 (solapada, 2H, im-Mes), 6.79 (solapada, 2H, m-Mes), 7.28 – 7.42 ppm (m, 20H, Ph).

RMN- 13C {1H} (CDCl3) Isómero 1-trans δ

19.5 (Me-o-Mes), 21.3 (Me-p-Mes), 55.08 (CH₂), 70.2 (PhCH₂O), 102 (p-Ar), 107.5 (o-Ar), 120.6 (im-C), 123.7 (im-C), 127.6 y 128.4 (o y m Ph), 127.8 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 135.8 (o-Mes), 136.8 (ipso-Ph), 137.6 (p-Mes), 138.6 (ipso-Ar), 160.2 (m-Ar), 169.8 ppm (C₂-Im)

Isómero 2 - trans δ

19.9 (Me-o-Mes), 20.8 (Me-p-Mes), 54.8 (CH₂), 70.3 (PhCH₂O), 102.2 (p-Ar), 107.3 (o-Ar), 120.4 (im-C), 123.9 (im-C), 127.3 y 128.5 (o y m Ph), 127.7 (p-Ph), 128.5 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.2 (o-Mes), 137.1 (ipso-Ph), 138.6 (p-Mes), 139.1 (ipso-Ar), 160.0 (m-Ar), 169.5 ppm (C₂-Im).

IR(KBr) ν = 1595.42 y 1450.84

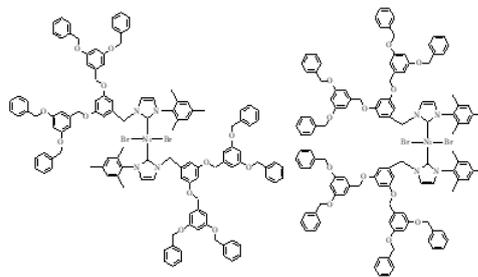
(s, C-Carom), 1298.42 (m, C-O-Cas), 1164.77 y 1057.82 cm⁻¹ (vs, C-O-Cs). CNC no se observa

MS (ESI+/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5mM) m/z:

2205.83 [M-2Br- + HCOO-]₂ + HCOO, 1079.41 [M-2Br- + HCOO-], 489.25 [L+H+]

3. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G₂ - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]

Se prepara de la misma manera que el compuesto 1 con la diferencia de que se emplea en este caso [G₂-Im-Mes]Ag Br (300mg, 0.272 mmol) y Ni(DME)Br₂



(46mg, 0.15 mmol) en 20 mL de CH₂Cl₂, se agita durante una hora, se filtra la disolución, se evapora el disolvente, se lava con hexano y se obtienen unos sólidos rosáceos. En este caso la proporción de los isómeros es de 65/35.

Análisis Elemental: Calculado C 71.66, H 5.52, N 2.74%; Experimental C 70.59, H 5.71, N 2.86%

RMN 1H (CDCl3) Isómero 1-trans δ

1.96 (s, 12H, o-PhMe), 2.19 (s, 6H, p-PhMe), 4.94 (s, 16H, Ph-CH₂O), 6.21 (s, 4H, CH₂), 6.52 (t, 4JH, H= 2.3Hz, 4H-Im + 12 H G₀ y G₁ o-Ar), 6.91 (s, 4H, m-Mes), 7.25-7.40 ppm (m, 40 H, Ph) Isómero 2-trans δ 2.03 (s, 6H, p-PhMe), 2.17 (s, 6H, p-PhMe), 4.83 (s, 8H, G₁-CH₂O), 5.02 (s, 16H, Ph-CH₂O), 5.94 (s, 4H, CH₂N) 6.57 (t, 4JH, H= 1.65Hz, 2H-Im + 12 H G₀ y G₁ o-Ar + 4H, m-Mes), 6.78 (d, 4JH, H= 1.65Hz, 2H, H-Im), 7.24-7.41 ppm (m, 40 H, Ph)

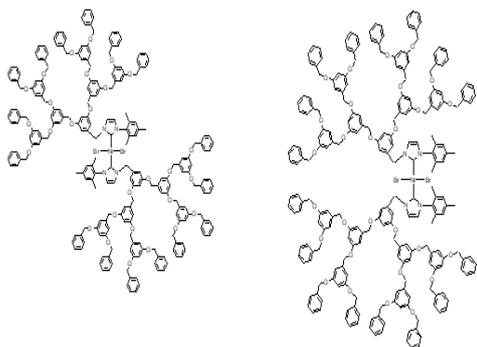
RMN- 13C {1H} (CDCl3) Isómero 1-trans δ

19.4 (Me-o-Mes), 20.9 (Me-p-Mes), 60.84 (CH₂), 69.96 (G₁-CH₂O), 70.0 (PhCH₂O), 101.4 (G₁-p-Ar), 102.2 (G₀-p-Ar), 106.3 (G₁-o-Ar), 107.4 (G₀-o-Ar), 120.8 (im-C), 123.8 (im-C), 127.5 y 128.5 (o y m Ph), 127.9 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 135.7 (o-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 137.5 (p-Mes), 139.2 (G₀ - ipso-Ar), 139.4 (G₁ - ipso - Ar), 160.0 (G₁ - m-Ar), 160.1 (G₀-m-Ar), 169.6 ppm (C₂-Im)

IR(KBr) ν = 1595 y 1451 (s,C-Carom), 1294.7 (m, C-O-Cas), 1155 y 1054 (vs, C-O-Cs), 1486.74 cm^{-1} (s,CNC)

MS (ESI+/TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5mM) m/z: 1927.78 [M-2Br- + HCOO^-], 913.43 [L+H+]

4. [(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G₃ - imidazol - 2- iliden) NiBr₂]



Del mismo modo que para la preparación del compuesto 1 con la diferencia de que se emplea en este caso [G₃-Im-Mes]Ag Br (423 mg, 0.217 mmol) y Ni(DME)Br₂ (42mg, 0.136 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 , se agita durante una hora, se filtra la disolución, se evapora el disolvente, se lava con hexano y se obtienen unos sólidos rosáceos, en la misma proporción que el compuesto 3.

Análisis Elemental: Calculado C 75.09, H 5.60, N 1.50 %; Experimental C 75.27, H 5.48, N 1.60%

RMN 1H (CDCl_3) Isómero 1-trans δ 1.91 (s,12H,o-PhMe), 2.47 (s,6H,p-PhMe), 4.73 (s,8H, G₁-CH₂O), 4.90 (s,36H, Ph-CH₂O), 4.97 (s,16H,G₂-CH₂O), 6.09 (s, 4H, CH₂), 6.39 - 6.69 (m - 4H-Im + 42 H G₀, G₁ y G₂ o y p-Ar + 4H m-Mes), 6.87 (s, 4H, m-Mes), 7.25-7.38 ppm (m, 80 H, Ph) Isómero 2-trans δ 1.95 (s,6H,o-PhMe), 2.16 (s,12H,p-PhMe), 4.90 (s,36H, Ph-CH₂O), 4.97 (s,16H,G₂-CH₂O), 5.91 (s, 4H, CH₂), 6.39 - 6.69 (m - 4H-Im + 42 H G₀, G₁ y G₂ o y p-Ar + 4H m-Mes), 6.76 (d, 2H,

6.76 (d, 2H, H-Im), 7.25-7.38 ppm (m, 80 H, Ph)

RMN- ¹³C {¹H} (CDCl₃) Isómero 1-trans δ 19.5 (Me-o-Mes), 21.2 (Me-p-Mes), 54.8 (CH₂), 69.9 (G₂-CH₂O), 70.0 (PhCH₂O), 101.4 (G₁-p-Ar), 102.0 (G₂-p-Ar), 106.3 (G₁-o-Ar), 107.19 (G₀-o-Ar), 120.9 (im-C), 123.8 (im-C), 127.5 y 128.5 (o y m Ph), 127.9 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 137.5 (p-Mes), 139.2 (G₀ - ipso-Ar), 139.3 (G₂ - ipso - Ar), 139.4 (G₁ - ipso - Ar), 160.0 (G₁ - m-Ar), 160.1 (G₂-m-Ar).

Isómero 2 - trans δ 19.9 (Me-o-Mes), 20.9 (Me-p-Mes), 54.8 (CH₂), 69.8 (G₁ y G₂-CH₂O), 70.0 (PhCH₂O), 101.3 (G₁-p-Ar), 102.0 (G₀-p-Ar), 106.3 (G₂-o-Ar), 107.5 (G₀-o-Ar), 120.4 (im-C₄), 124.1 (im-C₅), 127.5 y 128.5 (o y m Ph), 127.9 (p-Ph), 128.8 (m-Mes), 135.6 (ipso-Mes), 136.1 (Co-Mes), 136.7 (ipso-Ph), 138.5 (p-Mes), 139.3 (G₂ - ipso-Ar), 139.6 (G₁ - ipso - Ar), 159.9 (G₁ - m - Ar), 160.0 (G₀ - m-Ar), 160.1 (G₂-m-Ar), 169.6 (C₂ - Im).

IR(KBr) ν = 1595 y 1451 (s,C-Carom), 1295 (m, C-O-Cas), 1155 y 1052 (vs, C-O-Cs), 1497 cm^{-1} (s,CNC)

MS (MALDI+/TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5mM) m/z: 3662.32 [M-2Br- + HCOO^-], 1761.74 [L+H+]

ENSAYOS CATALÍTICOS

En un vial cerrado en atmósfera inerte, cargado con el complejo correspondiente (1×10^{-2} mmol) y un agitador magnético con los correspondientes sustratos 1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1mmol naftaleno como estándar

interno en 4 mL de tolueno, mismos que fueron trasvasados a un vial y sometidos a 80°C en un baño de arena. Los resultados se pueden ver en la tabla 3.

Las condiciones de medida del cromatógrafo fueron las siguientes: detector: 260°C; inyector: 250°C; temperatura del horno: 100°C; rampa 10°C por minuto; tiempo inicial de 1 minuto; temperatura final del horno: 240°C y tiempo final de 10 minutos

Tiempo (min)	GO+Baf	GO	G1	G2	G3
30	65	74	72	82	85
60	69	83	-	94	-
75	-	-	-	-	89
120	-	88	-	-	-
165	-	92	-	-	-
180	75	-	93	97	94
225	-	-	-	-	96
265	-	-	-	100	-
270	-	-	95	-	-
1380	-	-	-	-	-

Tabla 3. Resultados obtenidos para los ensayos de acoplamiento carbono – carbono (Reacción de Suzuki)

Empleando como precursor a G2 se realizaron ensayos de recarga de substratos en vial y en schlenk, adicionando la misma cantidad inicial de estos, con el fin de determinar la actividad

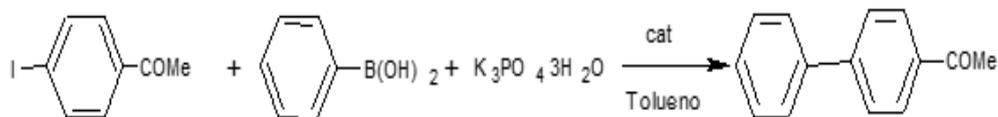
del catalizador. Los resultados de estos ensayos, empleando la misma concentración inicial de precursor (1×10^{-2} mmol) y una temperatura de 80°C se muestra en la tabla siguiente.

Tiempo (min)	G2+sust (inicial)	G2+sust (Recarga)	G2+sust (Recarga 2)
30	87	36	-
45	-	-	-
120	100	72	-
1260	-	-	0

Tabla 4. Conversiones para el complejo 3 + BARF; Acetonitrilo

Para los complejos de Ni (II) sintetizados en este estudio se realizaron algunos ensayos catalíticos con la reacción de Suzuki siguiendo las condiciones de reacción realizadas por Zhenxing Xi [11] (1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1×10^{-2}

mmol de catalizador, 1mmol naftaleno) en la cual para obtener derivados biarilo, parte de una reacción de ácido borónico con alquil o aril haluros en presencia de 3 a 4 mL de tolueno, que en este estudio fue la yodo-acetofenona en medio básico a 80°C, tal como se detalla en el esquema a continuación.



Esquema 7. Reacción de Suzuki

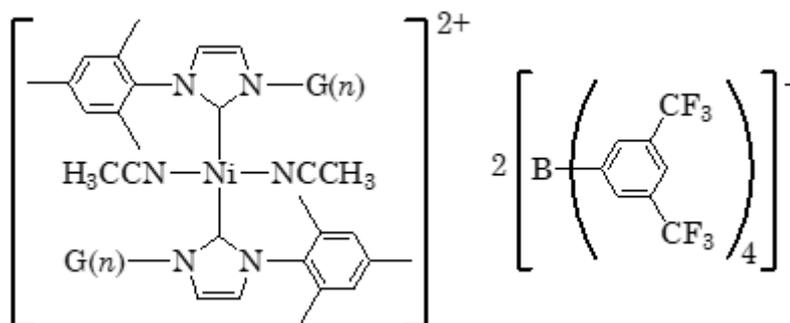
Los complejos de níquel son catalizadores activos en el acoplamiento entre el ácido fenil borónico y varios aril cloruros mediante conexiones electrónicas dadoras yceptoras entre los sustituyentes a 80 – 100 °C en medio básico.

En este estudio se lleva a cabo la reacción de Suzuki con una concentración de precursor catalítico correspondiente al 1mol %. La determinación de las conversiones se realizó mediante cromatografía de gases usando

do naftaleno como estándar interno.

Resultados obtenidos con los metalodendrimeros de níquel:

Para esta parte del estudio se procedió a hacer reaccionar el complejo 1 con un compuesto de $\text{Na}^+[\text{B}(\text{ArF})_4]$; $\text{BArF} = \text{B}\{3,5(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4$ [12] en presencia de acetonitrilo y CH_2Cl_2 con el fin de obtener un compuesto catiónico (esquema) similar al que se emplea en el estudio de Suzuki.



Esquema 8. Complejo de G0 + BArF

Los resultados de conversión de los complejos de níquel 1 con BArF y se muestran en el siguiente gráfico.

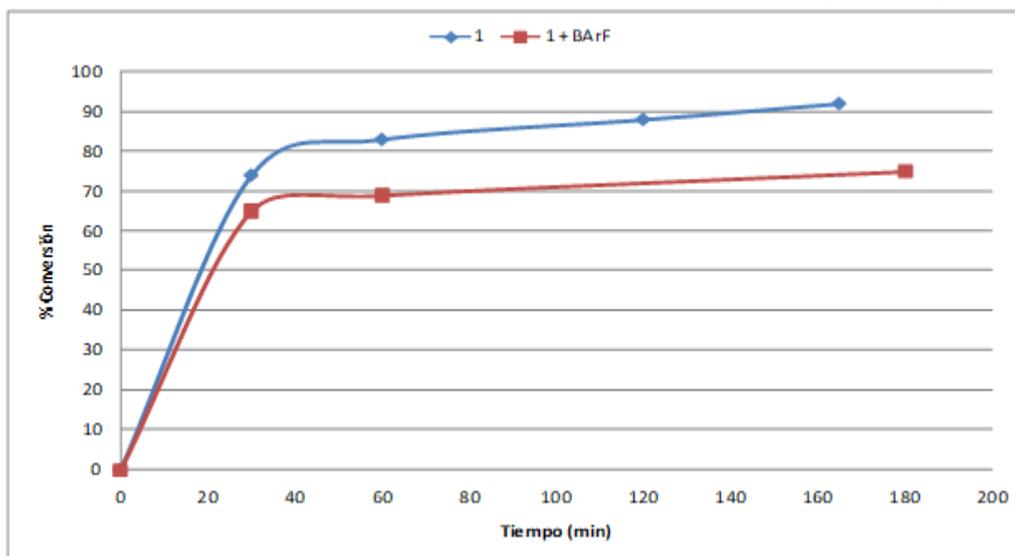


Gráfico 1. Resultados obtenidos de los derivados de níquel en presencia de BArF. Condiciones de la reacción: 1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1×10^{-2} mmol de catalizador, 1mmol naftaleno en tolueno a 80°C

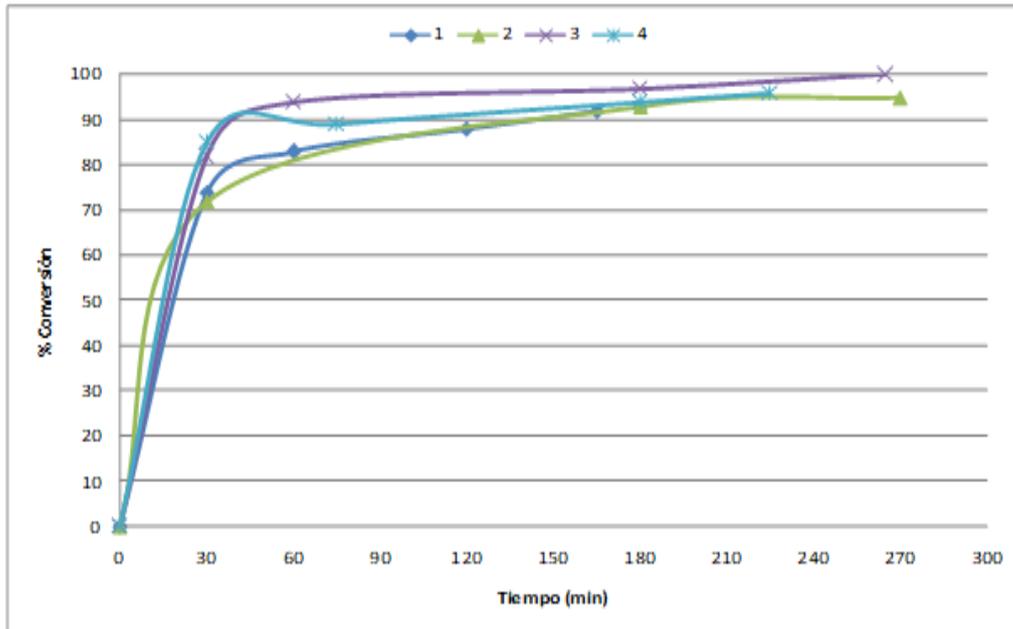
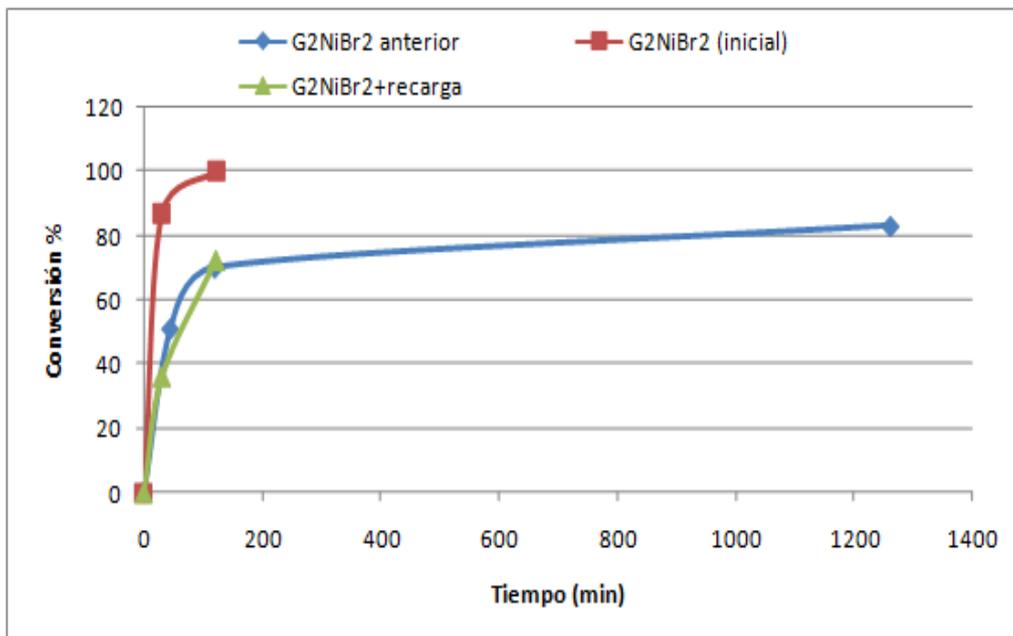


Gráfico 2. Resultados obtenidos con los Metalodendrimeros de níquel de distinta generación. Condiciones de la reacción: 1mmol yodo-acetofenona, 1.2 mmol ácido fenil- borónico, 2.4 mmol fosfato potásico trihidratado, 1×10^{-2} mmol de catalizador, 1mmol naftaleno en tolueno a 80°C

De los resultados obtenidos se puede mencionar lo siguiente.

Para determinar si los precursores catalíticos se mantienen activos al final de la reacción, se hicieron ensayos de recarga empleando para esto los complejos de níquel de la segunda generación (G2) que fueron los que obtuvieron la

conversión al 100% en menor tiempo, con las mismas condiciones empleadas anteriormente. Para ello, tras obtener conversión completa en un primer ciclo, se filtró la disolución a un nuevo reactor con los sustratos nuevos. Los resultados de este ensayo se muestran en la siguiente gráfica:



Gráfica 3. Resultados de las recargas realizadas para G2 en vial en schlenk.

Como se puede observar, la actividad del catalizador disminuye en el segundo ciclo, a pesar de ello alcanza una conversión del 72% en 120 minutos a a partir del cual el catalizador se queda inactivo, ya que la conversión se mantiene constante a las 24 horas. Además, mediante una nueva recarga realizada se constata la desactivación del catalizador ya que no se observa la conversión.

4. DISCUSIÓN

Se generó el derivado catiónico de níquel partiendo de GO en nuestro caso complejo 1 en presencia de $\text{Na}^+[\text{B}(\text{ArF})_4]^-$ y CH_3CN y se hizo lo mismo in situ demostrándose que la reacción alcanza menores conversiones cuando la reacción es catalizada por los complejos neutros, pues se inactivan antes. La GO de este tipo de compuestos de níquel alcanza una conversión similar a la de su mismo derivado en presencia de Baf en menos tiempo e inclusive llegar a alcanzar una conversión total en un tiempo un poco superior a 2 horas. A penas se observan diferencias entre las distintas generaciones, aunque la actividad G2 es algo mayor. La conversión parece aumentar al incrementarse la generación, sobre todo al inicio pues en los intermedios las conversiones de G1 y G2 son casi similares. Sin embargo, los complejos GO muestran peores conversiones finales.

La actividad del catalizador disminuye en el segundo ciclo, a pesar de ello alcanza una conversión del 72% en 120 minutos a partir del cual el catalizador se queda inactivo, ya que la conversión se mantiene constante a las 24 horas. Además, mediante una nueva recarga realizada se constata la desactivación del catalizador ya que no se observa

la conversión.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- J. C. Roberts, M. K. Bhalgat, and R. T. Zera, "Preliminary biological evaluation of polyamidoamine (PAMAM) Starburst dendrimers.," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 53–65, Jan. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19961)30:1<53::AID-JBM8>3.0.CO;2-Q.
- K. Matsubara, K. Ueno, and Y. Shibata, "Synthesis and Structures of Nickel Halide Complexes Bearing Mono- and Bis-coordinated N-Heterocyclic Carbene Ligands, Catalyzing Grignard Cross-Coupling Reactions.," *Organometallics*, vol. 25, pp. 3422–3427, 2006.
- D. A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry," *Aldrichimica Acta*, vol. 37, no. 2, pp. 39–57, 2004.
- W. A. Herrmann, "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 8, pp. 1290–1309, Apr. 2002, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y).
- C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 21, pp. 7638–7647, Oct. 1990, doi: 10.1021/ja00177a027.
- T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, and Y. Tsuji, "Dendrimer N-heterocyclic carbene complexes with rhodium(i) at the core," *Chem. Commun.*, no. 36, pp. 4526–4528, 2005, doi: 10.1039/B506927K.
- A. Sánchez-Méndez, J. C. Flores, and P. Gómez-Sal, "Nickel scorpionate complexes containing poly(aryl ether) dendritic substituents," *J. Organomet. Chem.*, vol. 819, pp. 201–208, 2016, doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.07.004> Rodríguez, J. F. H. (2022). Análisis numérico de modelos matemáticos unidimensionales aplicados en biología. *SATHIRI*, 17(1), 339-373.
- J. C. Roberts, M. K. Bhalgat, and R. T. Zera, "Preliminary biological evaluation of polyamidoamine (PAMAM) Starburst dendrimers.," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 53–65, Jan. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199601)30:1<53::AID-JBM8>3.0.CO;2-Q.
- K. Matsubara, K. Ueno, and Y. Shibata, "Synthesis and Structures of Nickel Halide Complexes Bearing Mono- and Bis-coordinated N-Heterocyclic Carbene Ligands, Catalyzing Grignard Cross-Coupling Reactions," *Organometallics*, vol. 25, pp. 3422–3427, 2006.
- D. A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry," *Aldrichimica Acta*, vol. 37, no. 2, pp. 39–57, 2004.
- W. A. Herrmann, "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 8, pp. 1290–1309, Apr. 2002, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020415\)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y).
- C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 21, pp. 7638–7647, Oct. 1990, doi: 10.1021/ja00177a027.
- T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, and Y. Tsuji, "Dendrimer N-heterocyclic carbene complexes with rhodium(i) at the core," *Chem. Commun.*, no. 36, pp. 4526–4528, 2005, doi: 10.1039/B506927K.
- A. Sánchez-Méndez, J. C. Flores, and P. Gómez-Sal, "Nickel scorpionate complexes containing poly(aryl ether) dendritic substituents," *J. Organomet. Chem.*, vol. 819, pp. 201–208, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.07.004>.
- H. M. J. Wang and I. J. B. Lin, "Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents," *Organometallics*, vol. 17, no. 5, pp. 972–975, Mar. 1998, doi: 10.1021/om9709704.
- H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, and S. P. Nolan, "Structure and Reactivity of 'Unusual' N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladium Complexes Synthesized from Imidazolium Salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5046–5047, Apr. 2004, doi: 10.1021/ja049759r.
- D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, and A. H. White, "Zerovalent palladium and nickel complexes of heterocyclic carbenes: Oxidative addition of organic halides, carbon–carbon coupling processes, and the Heck reaction," *Organometallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1596–1605, 1999.
- Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, and D. Wang, "Synthesis and Structural Characterization of Nickel(II) Complexes Supported by Pyridine-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Catalytic Activities for Suzuki Coupling," *Organometallics*, vol. 26, no. 26, pp. 6636–6642, Dec. 2007, doi: 10.1021/om700796g.
- M. Brookhart, B. Grant, and A. F. Volpe Jr, "[(3, 5-(CF₃)₂C₆H₃)₄B]-[H(OEt)₂]⁺: a convenient reagent for generation and stabilization of cationic, highly electrophilic organometallic complexes," *Organometallics*, vol. 11, no. 11, pp. 3920–3922, 1992.