



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias
Campus da Zapateira, s/n.
E-15071 A Coruña (España)
Tel.: +34 981 167 000
Fax: +34 981 167 065

DESARROLLO DE PROCESOS SINTÉTICOS SOSTENIBLES

Memoria presentada por David Ausín
Neira para optar al grado en Química por
la Universidade da Coruña.

A Coruña, 22 de Julio de 2014



Luis Sarandeses da Costa, profesor del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña,

CERTIFICA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado “Desarrollo de Procesos Sintéticos Sostenibles”, fue realizado bajo su dirección por D. David Ausín Neira en los laboratorios de Química Orgánica del Departamento de Química Fundamental de la Universidade da Coruña.

Considerando que constituye un *Trabajo Fin de Grado*, autoriza su presentación dentro del Grado en Química de la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, y surta los efectos oportunos, firma el presente en A Coruña, a 14 de julio de 2014.

Agradecimientos

A los profesores Luis A. Sarandeses da Costa y José Pérez Sestelo por permitirme formar parte de su grupo de investigación y darme la oportunidad de realizar este trabajo.

Al profesor Ricardo Riveiros, quien ha ayudado activamente en la realización de este Trabajo de Fin de Grado.

A todos mis compañeros de grupo, por la buena acogida y por compartir sus conocimientos.

Al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión del proyecto CTQ2012-31200 que ha financiado, en parte, este trabajo.

A mi familia y amistades por su compañía y apoyo moral, y sobre todo a mis padres por su cariño y ayuda económica para poder realizar el Grado.

Gracias.

Sumario

Este Trabajo de Fin de Grado se centra en el estudio de las disoluciones de organometálicos de indio(III). Por una parte, se estudiaron varios métodos para la determinación de la concentración de las disoluciones de organometálicos de indio y, por otro lado, en paralelo, se estudió su estabilidad en el tiempo. El trabajo se realizó con dos reactivos organoíndicos, el Ph_3In y el PhInCl_2 . Los resultados obtenidos permiten el establecimiento de métodos eficaces de valoración, así como el mantenimiento en el tiempo de la especie Ph_3In .

Este Traballo de Fin de Grao se centra no estudo das disolucións de organometálicos de indio(III). Por unha parte, estudáronse varios métodos para a determinación da concentración das disolucións de organometálicos de indio e, por outro lado, en paralelo, estudouse a súa estabilidade no tempo. O traballo se realizou con dous reactivos organoíndicos, o Ph_3In e o PhInCl_2 . Os resultados obtidos permiten o establecemento de métodos eficaces de valoración, así como o mantemento no tempo da especie Ph_3In .

This End-of-Degree Project focuses on the study of the organometallics of indium(III) solutions. On the one hand, we studied some methods for the titration of indium(III) organometallics solution and the stability of these reagents. Two organoindium reagents were employed in the work: Ph_3In and PhInCl_2 . The results we obtained let us established an efficient titration method.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Aspectos generales	3
1.2. Los organometálicos de indio (III)	5
Preparación de los organometales de indio (III)	8
2. Objetivos	11
3. Antecedentes	15
3.1. Valoración de organometales	17
3.2. Cuantificación de los organometales de indio (III)	18
4. Resultados y discusión	19
4.1. Ph_3In	21
4.2. PhInCl_2	29
5. Conclusiones	31
6. Parte experimental	37
7. Apéndice. Espectros	43

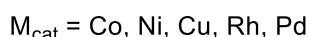
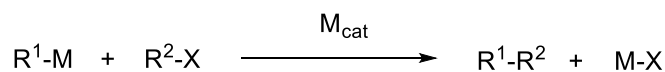
1

INTRODUCCIÓN: LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO

1.1. Aspectos generales.

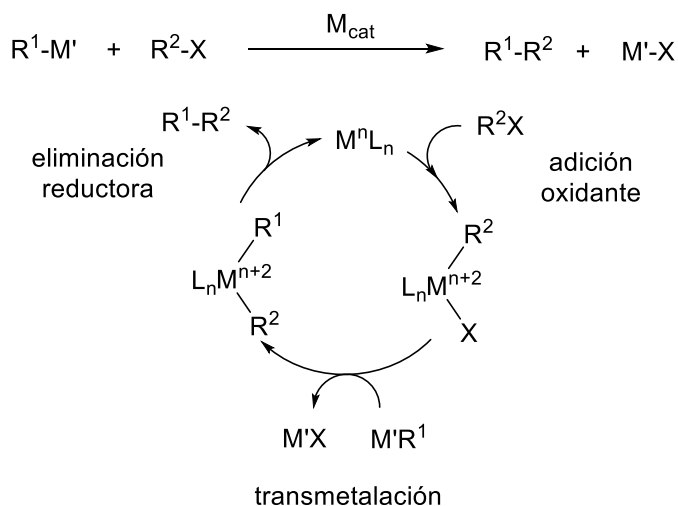
La reacción de acoplamiento cruzado se define como la reacción entre un compuesto organometálico y un halogenuro o pseudohalogenuro orgánico bajo catálisis de complejos de metales de transición (Esquema 1).¹

Esquema 1



El ciclo catalítico general de una reacción de acoplamiento cruzado implica una secuencia de tres etapas fundamentales: (1) adición oxidante de un electrófilo con un enlace carbono-heteroátomo a un metal de transición de baja valencia, (2) transmetalación o desplazamiento del heteroátomo, que actúa como grupo saliente, por el nucleófilo y (3) eliminación reductora para formar un nuevo enlace carbono-carbono (Esquema 2).²

Esquema 2



1 (a) Negishi, E.; Liu, F. En *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Diederich, F., Stang, P.J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998; Cap. 1, p. 1. (b) Negishi, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 233. (c) Nolan, S. P.; Navarro, O. En *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Hiyama, T., Ed.; Elsevier: Oxford, 2007; Vol.11, Cap. 11.01., p. 1. (d) Seechurn, C. C. C. J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Angew. Chem. Int.Ed.* **2012**, *51*, 5062.

2 Amatore, C.; Jutand, A. En *Handbook of Organopalladium for Organic Synthesis*; Negishi, E., Ed.; Wiley:New York, 2002; Vol. 1, Cap. III.2.19, p. 943.

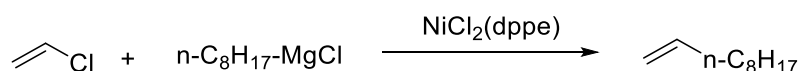
Aunque cada una de estas etapas del ciclo catalítico implica procesos más complejos, no existen dudas sobre la existencia de estos intermedios que han sido

aislados y caracterizados mediante análisis espectroscópicos.³ De este modo, la mayoría de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd(0), Ni(0) o Rh(I), pueden ser racionalizadas en términos de este ciclo catalítico común.

Entre los metales de transición empleados como catalizadores destaca el empleo del paladio, ya que sus propiedades le proporcionan una gran versatilidad en esta clase de reacciones.⁴ La especie de paladio catalíticamente activa puede proceder de un complejo de Pd(0) o de un complejo de Pd(II), en cuyo caso éste debe ser reducido en el medio de reacción al correspondiente complejo de Pd(0) por los organometálicos o por las fosfinas usadas en la reacción de acoplamiento antes de entrar en el ciclo catalítico.⁵ De hecho, el fácil intercambio redox Pd(II)/Pd(0) es el principal responsable de la eficiencia catalítica de las especies de paladio durante el ciclo catalítico.

Los grupos carbonados más utilizados y los más reactivos son aquellos con hibridación sp^2 como grupos arilo o vinilo (Esquema 3),⁶ aunque también se pueden emplear como electrófilos compuestos con C(sp) y con C(sp³); esta última clase de sustratos requiere el empleo de condiciones particulares, ya que el enlace C(sp³)-X es más rico en electrones por lo que la adición oxidante es más difícil y pueden sufrir reacciones de β -eliminación.⁷

Esquema 3



3 (a) Aliprantis, A. O.; Canary, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985. (b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

4 Negishi, E. En *Handbook of Organopalladium for Organic Synthesis*; Negishi, E., Ed.; Wiley: New York, 2002; Vol. 1, Cap. I.2, p. 17.

5 (a) McCrindle, R.; Ferguson, G.; Arsenault, G. J.; McAlees, A. J.; Stephenson, D. K. *J. Chem. Res. Synop.* **1984**, 360. (b) Amatore, C.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1992**, *11*, 3009. (c) Ozawa, F.; Kubo, A.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **1992**, 2177. (d) Amatore, C.; Carré, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 1818.

6 Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.

7 Frisch, A. C.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674.

Existen diferentes compuestos organometálicos que han sido empleados como nucleófilos, pudiendo clasificar las reacciones de acoplamiento cruzado en función del metal empleado. La reactividad del nucleófilo depende del metal (MgX, Sn, B, Zn, Si, In, Au, etc.) y de la naturaleza del grupo orgánico, pudiendo emplearse grupos carbonados con hibridación sp , sp^2 y sp^3 .

1.2. Compuestos organometálicos de indio(III).

Aunque el indio metal se descubrió a mediados del siglo XIX,⁸ no fue hasta finales del siglo XX cuando su aplicación en síntesis orgánica se hizo patente aprovechando su elevada quimioselectividad, baja toxicidad y su amplia tolerancia hacia distintos grupos funcionales.⁹ El indio se ha utilizado en sus distintos estados de oxidación, siendo una de sus aplicaciones más temprana y conocida las reacciones de alilación tipo Barbier sobre compuestos carbonílicos y sus derivados (Esquema 4).¹⁰

Esquema 4



Por otra parte, el grupo de investigación de los Profs. Sarandeses y Sestelo ha demostrado a lo largo de los últimos 15 años que los compuestos organometálicos de indio(III) son especies de una gran utilidad sintética que permiten llevar a cabo una amplia variedad de transformaciones.

En este sentido, en 1999 se publicó por primera vez que los compuestos organometálicos de indio(III) eran capaces de participar en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición.¹¹ Algunos ejemplos significativos se exponen en el esquema 5.

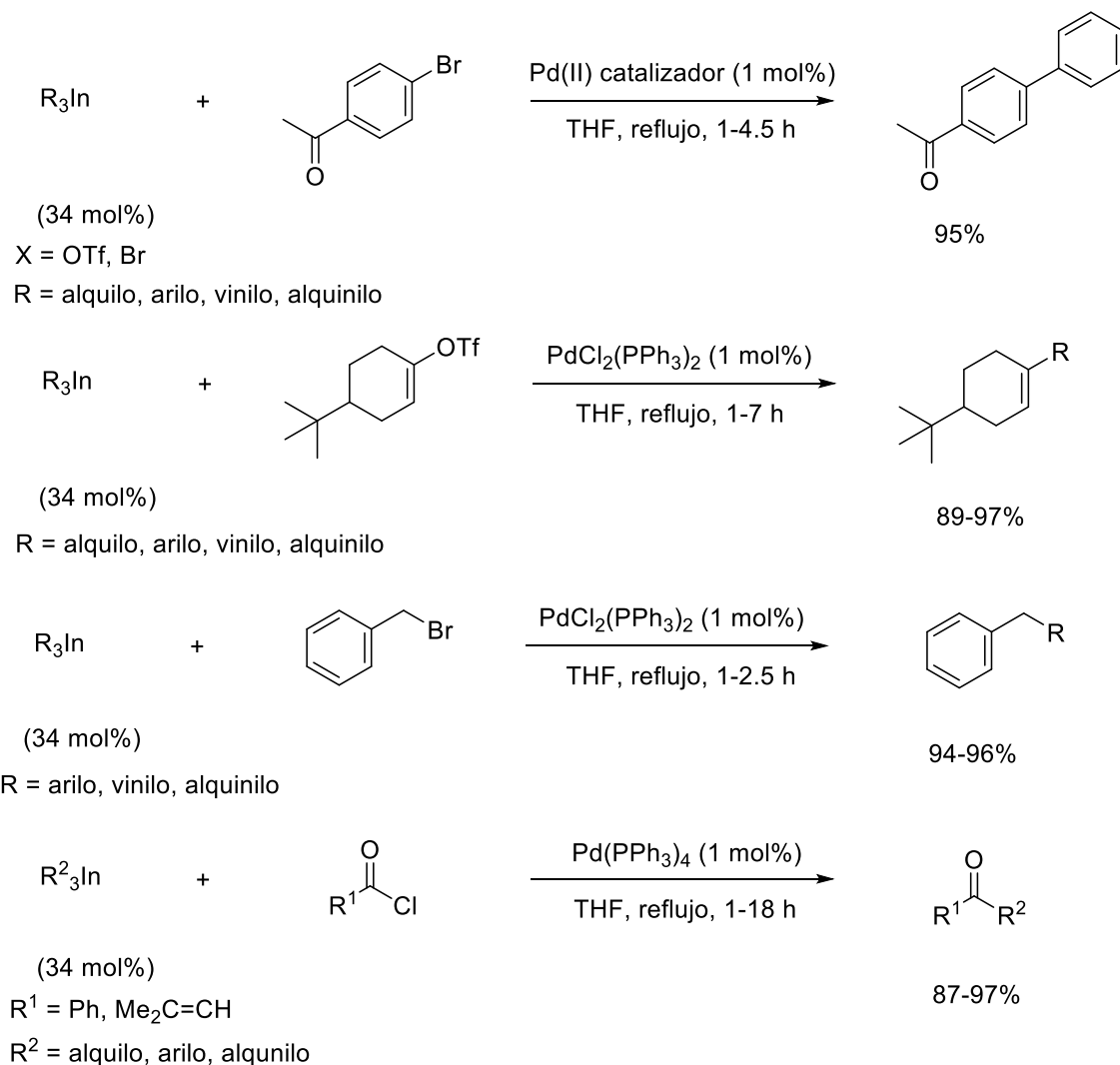
8 (a) Wade, K.; Banister, A. J. En *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Bailar, J. C., Jr; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A. E., Eds.; Pergamon: Oxford, U. K., **1973**; Vol 1, p. 1065. (b) Worrall, I. J.; Smith, J. D. En *Organometallic Compounds of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*; McKillop, A., Smith, J. D., Worrall, I. J., Eds.; Chapman and Hall: London, U. K., **1985**; p. 137.

9 (a) Cintas, P. *Synlett* **1995**, 1087. (b) Ranu, B. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2347. (c) Podlech, J.; Maier, T. C. *Synthesis* **2003**, 633. (c) Nair, V.; Ros, S.; Jayan, C. N.; Pillai, B. S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1959. (e) Augé, J.; Lubin-Germain, N.; Uziel, J. *Synthesis* **2007**, 1739. (f) Yadav, J. S.; Antony, A.; George, J.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 591.

10 Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1831.

11 (a) Pérez, I.; Pérez Sestelo, J.; Sarandeses, L. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1267. (b) Pérez, I.; Pérez Sestelo, J.; Sarandeses, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155.

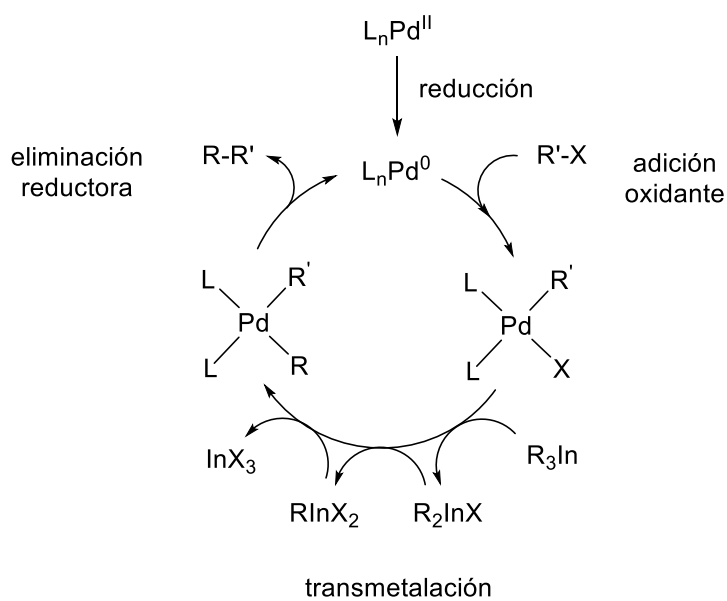
Esquema 5



El mecanismo de la reacción de acoplamiento cruzado con organometálicos de indio(III) puede establecerse en base al mecanismo general aceptado para esta clase de reacciones (Esquema 2). El ciclo comienza con la adición oxidante del halogenuro o pseudohalogenuro orgánico sobre la especie catalíticamente activa, generando un complejo de paladio(II) (Esquema 6). Seguidamente, tiene lugar la transmetalación del grupo orgánico desde el organometálico al complejo de paladio(II), generando un nuevo complejo que finalmente sufre una etapa de eliminación reductora en la que se libera el producto de acoplamiento cruzado y se regenera el catalizador, que vuelve a participar en el ciclo catalítico. La elevada eficiencia mostrada por los organometálicos de indio(III) obedece a que las especies del tipo R_2InCl y $RInCl_2$ generadas en el medio de reacción participan de nuevo en la etapa de transmetalación transfiriendo todos los

grupos orgánicos unidos al indio.¹² Esta capacidad de transferir los tres grupos orgánicos puede explicarse debido a la debilidad del enlace C–In en estos compuestos y a la gran diferencia existente entre las entalpías de formación de los compuestos de trialquilindio y de los haluros de indio.¹³

Esquema 6



El descubrimiento de esta reacción despertó un gran interés por las ventajas mostradas al usar organometálicos de indio frente a otros, como son la alta economía atómica y la elevada quimioselectividad. La búsqueda de metodologías ahorradoras y eficaces ha llevado a la economía atómica a un grado de relevancia importante. La economía atómica es una medida de la eficiencia de la reacción de síntesis basada en los átomos que entran como reactivos y en los que salen como productos, obteniendo la mayor eficacia posible cuando todos los átomos de los reactivos se encuentran en los productos buscados sin perder ninguno en subproductos. La medida de la economía atómica se realiza por el rendimiento atómico de la reacción (Esquema 7)

Esquema 7

$$\% \text{ Economía Atómica} = \frac{\text{Total peso átomos productos deseados}}{\text{Total peso átomos reactivos usados}} \times 100$$

12 Pena Piñón, M. Á. *Organometálicos de Indio en Reacciones de Acoplamiento Cruzado Catalizadas por Paladio*; Tesis Doctoral; Universidade da Coruña, **2006**.

13 Nomura, R.; Miyazaki, S.; Matsuda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2738.

Además de las reacciones de acoplamiento cruzado con compuestos triorganoíndicos (R_3In), también se han empleado otras especies organometálicas de indio(III) que permiten realizar este tipo de transformaciones de manera eficaz.

- Preparación de los organometálicos de indio (III)

Los compuestos organometálicos de indio pueden ser preparados mediante distintos métodos:

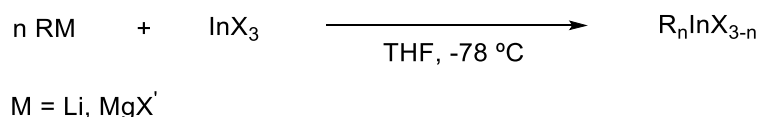
- (1) A partir de un organomercurial por transmetalación con indio metal en presencia de cloruro de mercurio (Esquema 8).¹⁴ Este primer método no es muy adecuado debido al uso de sustancias demasiado tóxicas.

Esquema 8



- (2) Por la reacción de transmetalación (metátesis) de un trihalogenuro de indio con un reactivo organometálico de litio o de Grignard (Esquema 9).¹⁵ Este es uno de los métodos más habituales, el cual consiste en la adición del organometal sobre una disolución de la sal de indio(III) en THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ que, tras unos minutos agitando en frío, se deja alcanzar la temperatura ambiente. El organometálico de indio puede ser empleado directamente sin necesidad de purificación.

Esquema 9



14 (a) Dennis, L. M.; Work, R. W.; Rochow, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1047. (b) Dolzine, T. W.; Oliver, J. P. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 165.

15 (a) Clark, H. C.; Pickard, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 427. (b) Hoffmann, K.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 1. (c) Tuck, D. G., En *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., **1982**; Vol. 1, Cap. 7, p. 687. (d) Auner, N En *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; Hermann, W. A., Ed.; Thieme: Stuttgart, **1996**; Vol. 2, p. 118.

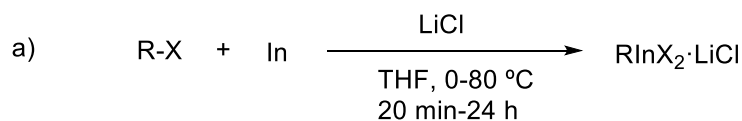
- (3) Por síntesis directa mediante la adición de indio metal a un halogenuro orgánico (Esquema 10),¹⁶ siendo recomendable el uso de indio Rieke obtenido a través de la reducción de tricloruro de indio con potasio.

Esquema 10



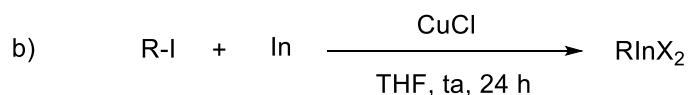
Recientemente, este método fue optimizado dando como resultado el desarrollo de una metodología que permite preparar especies tipo RInX_2 por inserción del metal en presencia de LiCl (Esquema 11a),¹⁷ y una posterior modificación de la misma dio acceso a la síntesis de compuestos de alquilindio por el mismo tipo de inserción sobre yoduros activada por una sal de cobre (Esquema 11b).¹⁸ Asimismo, se han preparado organometálicos de indio(III) a partir de bromuros arílicos y heteroarílicos empleando indio metal y un sistema catalítico formado por una sal de Co(II) y batofenantrolina, en presencia de LiCl (Esquema 11c).¹⁹

Esquema 11

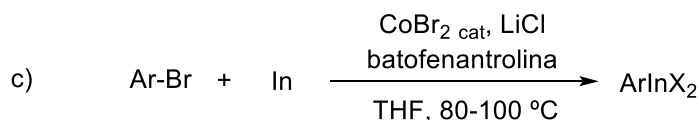


R = arilo, heteroarilo, bencilo

X = I, Br, Cl



R = alquilo



16 (a) Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 1771. (b) Gyanane, M. J. S.; Waterworth, L. G.; Worrall, I. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C9.

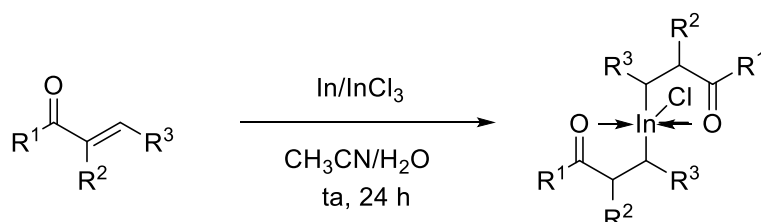
17 (a) Chen, Y.-H.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7648. (b) Papoian, V.; Minehan, T. J. *Org. Chem.* **2008**, *73*, 7376. (c) Chen, Y.-H.; Sun, M.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2236.

18 Shen, Z.-L.; Goh, K. K. K.; Yang, Y.-S.; Lai, Y.-C.; Wong, C. H. A.; Cheong, H.-L.; Loh, T.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 511.

19 Adak, L.; Yoshikai, N. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7563.

- (4) Una alternativa en la obtención de organometálicos de indio (III) la constituye la preparación de homoenolatos de indio de tipo cetona, cuya obtención se realiza por la adición oxidante de una especie In(I), generada in situ, a una cetona α,β -insaturada en medio acuoso (Esquema 12).²⁰

Esquema 12



Salvo algunas excepciones, en general, las especies organometálicas de indio que se preparan por los métodos descritos anteriormente se investigaron sin cuantificar, es decir que se supone una conversión completa tanto en las reacciones de transmetalación como en las de síntesis directa. Como se describirá a continuación, este es un aspecto que debería ser clarificado, tanto en el aspecto cuantitativo (molaridad del organometálico) como cualitativo (estabilidad en el tiempo). La resolución de estas cuestiones podría favorecer la utilización cotidiana de estas especies que podrían ser preparadas y almacenadas, e incluso ser posible su comercialización.

20 Shen, Z.-L.; Goh, K. K. K.; Cheong, H.-L.; Wong, C. H. A.; Lai, Y.-C.; Yang, Y.-S.; Loh, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15852.

2

OBJETIVOS

Objetivos

En general, para la realización de las reacciones de acoplamiento cruzado con organometales de indio se preparan estas especies en el medio de reacción y se utilizan sin cuantificar.

En este Trabajo de Fin de Grado se han planteado objetivos generales asociados a la efectividad de la preparación de estas especies organoíndicas y la posibilidad de estudiar su estabilidad.

En este sentido, los objetivos concretos son:

- (1) La búsqueda de un método de cuantificación efectivo de disoluciones de las especies R_3In y $RInX_2$ sin emplear cromatografía de gases.
- (2) El estudio de la estabilidad de las especies R_3In y $RInX_2$ en el tiempo.

3

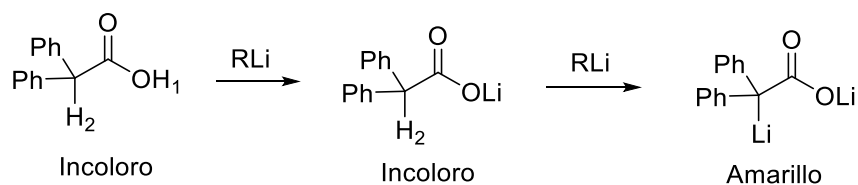
ANTECEDENTES

La determinación rápida y precisa de la concentración de compuestos organometálicos en disolución ha incrementado su importancia con el aumento del uso de este tipo de compuestos en la síntesis orgánica. Existe una amplia variedad de métodos disponibles para la valoración de organometálicos, los cuales pueden ser clasificados dentro de 5 categorías:

- (1) Coordinación con bases aromáticas policíclicas formando complejos coloreados que son valorados con una disolución de concentración conocida de *s*BuOH.
- (2) Desprotonación simple de un compuesto orgánico para formar un anión coloreado que se valora con una disolución conocida de PhCO₂H o *s*BuOH.
- (3) Desprotonación doble de un reactivo orgánico para formar un anión incoloro seguido de un dianión coloreado.
- (4) Desprotonación de una cantidad conocida de alcohol en presencia de bases aromáticas policíclicas, realizando el proceso inverso que en la 1.
- (5) Reacción con reactivos de intenso color dando lugar a productos mucho menos coloreados.

El método clásico se basa en la valoración de organolíticos con un alcohol (generalmente *s*-BuOH) en presencia de un indicador (1,10-fenantrolina).²¹ Este método presenta la desventaja de requerir una disolución de *s*-BuOH seca y de concentración conocida. Más recientemente, se han desarrollado métodos que pertenecen al apartado (3) basados en la doble desprotonación de un compuesto sólido para dar dianiones fuertemente coloreados. El primero de estos métodos fue desarrollado por el Prof. Kofron en 1976 y utiliza ácido difenilacético como indicador (Esquema 13).²²

Esquema 13

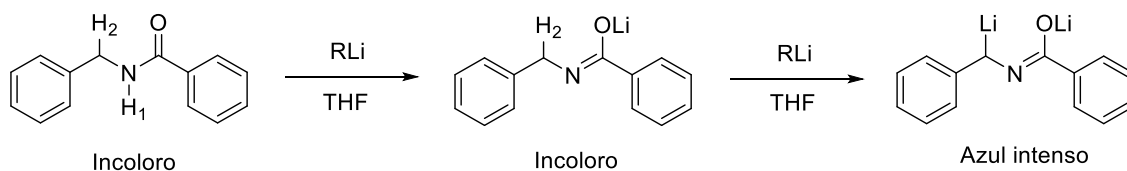


21 Watson, S. C.; Eastham, J. F. J. *Organomet. Chem.*, **1967**, 9, 165
 22 Kofron, W. G.; Baclawski, L. M. *J. Org. Chem.*, 1976, 41, 1879

Sin embargo, el método desarrollado por el Prof. Kofron tiene dos limitaciones importantes. El color de la disolución pasa de incoloro a amarillo claro siendo difícil observar el momento exacto del cambio de color, además, este sistema fue desarrollado para especies organometálicas de alquil litio y no funciona con todos los organometálicos.

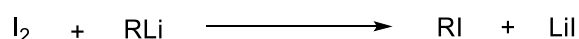
Más recientemente, se han desarrollado otros métodos que conducen a disoluciones muy coloreadas entre los que destacan la N-bencilbenzamida (cambio a azul) (Esquema 14)²³ y el ácido pirenoacético (cambio a rojo).²⁴

Esquema 14



Estos métodos son aplicables fundamentalmente a derivados organolíticos y magnesianos, mientras que otras especies organometálicas son más difíciles de cuantificar. En general, el método más usado es la yodación del organometálico, pero conducen a especies yodadas que se cuantifican por cromatografía de gases en presencia de un patrón interno (alcano de cadena larga C₁₀-C₃₀, se elige uno con comportamiento en GC próximo al producto yodado) (Esquema 15).

Esquema 15



Mediante este método, se han cuantificado reactivos de organoindio en publicaciones recientes del Profs. Yoshikai y Knochel.²⁵

Más recientemente, el Prof Knochel ha desarrollado un método colorimétrico para la cuantificación de especies organometálicas de zinc, magnesio y lantano.²⁶ Este método consiste en la adición continua de la disolución organometálica a una

23 Chong, J. M.; Burchat, A. F.; Nielsen, N. J. *Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 281

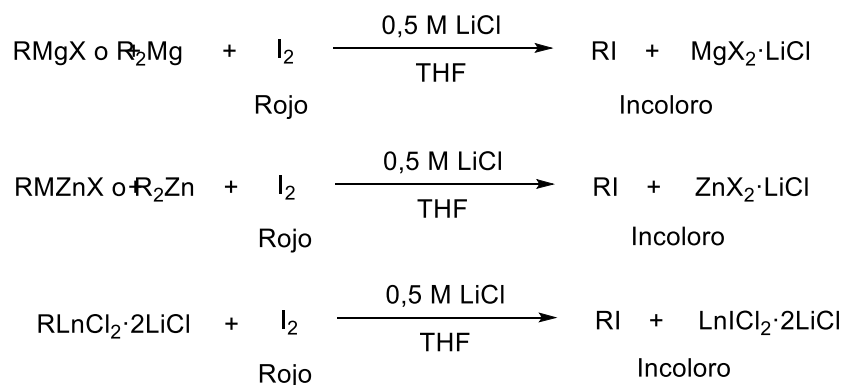
24 Hase, T. A.; Kiljunen, H. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6950

25 a) Adak, L.; Yoshikai, N. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7563. b) Bernhardt, S.; Shen, Z.-L.; Knochel, P. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 828.

26 Knochel, P.; Krasovskiy, A. *Synthesis* **2006**, *5*, 890.

disolución coloreada de I₂ a baja temperatura en presencia de LiCl, de manera que pierde color a medida que se consume el I₂ en la reacción (Esquema 16).

Esquema 16



Con estos antecedentes, nos encontramos que el único método existente para cuantificar R₃In y análogos es la yodación y estudio por medios cromatográficos. Como se ha explicado en los objetivos, en este TFG se ha intentado el desarrollo de un método de cuantificación de organoindios, el cual no implique la cromatografía de gases debido a que el aparato del que se dispone está obsoleto. En paralelo, se estudiará la estabilidad temporal de las disoluciones de estos organometálicos.

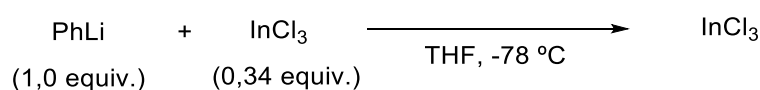
4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Ph₃In

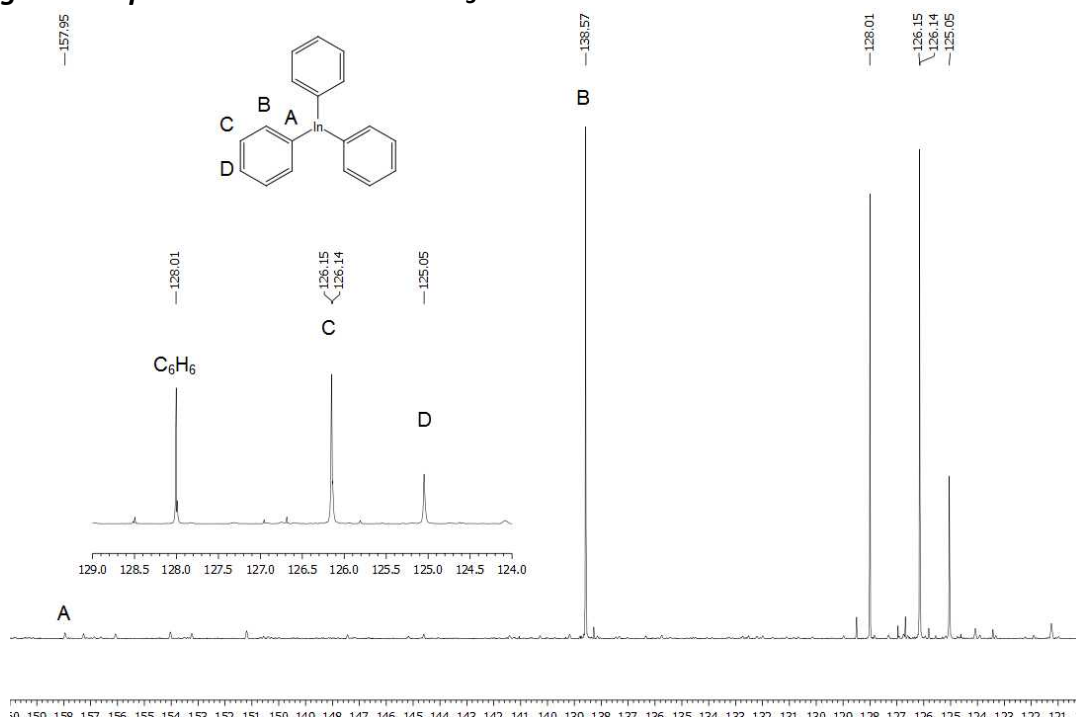
Como se ha mencionado anteriormente, el primer objetivo es la cuantificación de la concentración de una disolución de un organometálico de indio(III), el reactivo escogido fue el trifenilindio por ser un reactivo habitual en el laboratorio cuya reactividad es bien conocida. La síntesis del trifenilindio se llevó a cabo mediante un método habitual, basado en la reacción de transmetalación de una sal de indio (III) con reactivos de litio o de Grignard a baja temperatura (Esquema 17).

Esquema 17



El proceso general consistió en la disolución de InCl₃ en THF seco y tratamiento con PhLi a baja temperatura. Debido a que el Ph₃In es muy hidrofóbico, se trató de deshidratar la sal comercial por diferentes medios (calentamiento a 150 °C, calentamiento a vacío con llama o pistola de aire) comprobándose que cuando se calentaba a elevadas temperaturas durante periodos largos de tiempo, se obtenía un precipitado insoluble en THF, probablemente debido a la oxidación a In₂O₃. La disolución de InCl₃ se logró después de calentar ligeramente a pequeños intervalos. Una vez preparada la disolución se estudió por RMN (Figura 1).

Figura 1. Espectro de RMN-¹³C del Ph₃In 1.



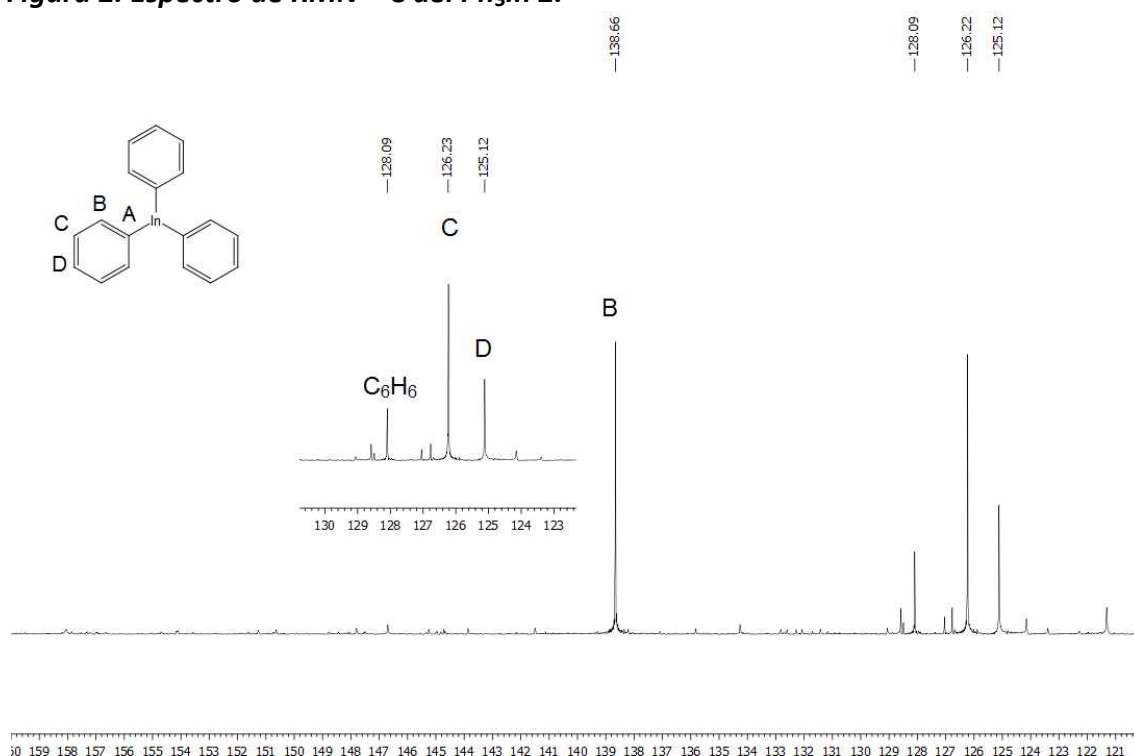
El espectro se realizó directamente desde la disolución de organoíndico preparada, en un tubo de RMN purgado y flameado, empleando un tubo exterior encamisado con THF-d8 para poder ajustar el espectrómetro a la resonancia del deuterio (lock). En el espectro se observan las señales correspondientes a los carbonos del trifenilindio A (157,95 ppm), B (138,57 ppm), C (126,15 ppm) y D (125,05 ppm), las cuales fueron asignadas en base a los datos de la bibliografía.²⁷ Se observa que la señal correspondiente al carbono A (157,95 ppm) es poco intensa, debido a la carencia de enlaces C-H. Se observa también una señal correspondiente al benceno (128,01 ppm), el cual procede de alguna hidrólisis del organoíndico.

Por simplicidad experimental, hemos preparado una gran cantidad de disolución de InCl_3 en THF, que permite la preparación rápida de los organoíndicos. Esta disolución (300 mL de InCl_3 0,45 M) es estable en el tiempo en un matraz Schlenck.

A partir de la disolución anterior, también se preparó Ph_3In , cuyo espectro se muestra a continuación y que coincide con el anterior (Figura 2).



Figura 2. Espectro de RMN-¹³C del Ph_3In 2.



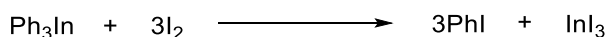
27 Tato, R. Tesis doctoral *Organometálicos de Indio(III) en Reacciones Catalizadas por Rodio*.

Las disoluciones de Ph_3In se prepararon con una estimación de 0,15 M en THF seco, en matraces tipo Schlenck. A partir de ellas se procedió a cuantificar su molaridad por diferentes métodos.

El primer método de cuantificación de la disolución de Ph_3In fue por reacción de acoplamiento cruzado. Esta es una reacción muy habitual en los organometales de indio. En concreto, para la reacción de Ph_3In con 4-bromoacetofenona, se ha publicado un rendimiento del 95%. Por ello, procedemos a llevar a cabo esta reacción empleando como reactivo limitante el organometálico. Así, la reacción de Ph_3In con un exceso de 4-bromoacetofenona en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1 mol%) en THF a reflujo durante 16 h, produjo un crudo de reacción que se elaboró y se purificó por columna cromatográfica, aislándose el producto de reacción. En función del compuesto aislado, se estimó que la disolución de partida tenía una concentración 0,13 M.

El segundo método empleado para cuantificar las disoluciones fue la yodólisis. Este procedimiento se basa en la reacción del Ph_3In con el yodo y la cuantificación por pesada del yodobenceno resultante. (Esquema 18).

Esquema 18



Para ello, se añadió una cantidad precisa de la disolución de Ph_3In a una disolución con un exceso de I_2 en THF seco, a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 10 min a la misma temperatura y 30 min más a temperatura ambiente. Después de elaborar y concentrar a pequeño volumen (con extremo cuidado debido a que el punto de ebullición del yodobenceno es 75 °C a 10 mmHg) se aisló un aceite formado por una mezcla de yodobenceno y dibutiléter que proviene de la disolución comercial de PhLi. Desafortunadamente, son compuestos de puntos de ebullición próximos por lo que la separación es muy difícil y por ello desistimos de posteriores intentos de emplear esta metodología para valorar el Ph_3In .

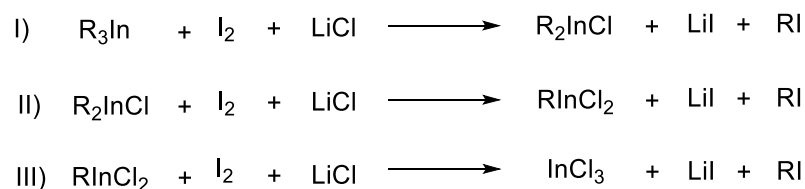
El tercer método empleado para valorar las disoluciones de Ph_3In fue la colorimetría, en concreto la colorimetría asociada a la reacción de yodólisis. Las disoluciones de yodo en THF poseen un color intenso, que depende en gran medida de la concentración de yodo, así que este método, a diferencia de la yodólisis, se centra en el reactivo en lugar del producto. La gama de colores de las disoluciones de yodo en

THF va desde amarillo con muy poca concentración de yodo hasta marrón con altas concentraciones, pasando por el naranja y el rojo. En la reacción que se lleva a cabo, mostrada en el esquema 19, el yodo es el único responsable de color en la disolución, de manera que, al reaccionar completamente, la disolución queda incolora.

Hasta la fecha, no se había usado este método para cuantificar la concentración de los organoíndicos. Como se ha indicado anteriormente, en una publicación reciente el Prof. Knochel determinó la concentración de organocíncicos, organomagnesianos y organolantánidos mediante colorimetría, frente a una disolución de yodo, comprobando que la presencia de LiCl en el medio es imprescindible para observar un cambio efectivo de color.²⁸

En nuestro caso, tratamos de aplicar la metodología desarrollada por Knochel a los organoíndicos teniendo en mente algunas variables: primero, que el LiCl está presente en el medio de reacción como consecuencia de la preparación del R₃In y, además, la temperatura y velocidad de la reacción de yodólisis.

Esquema 19



En base a nuestra experiencia, creemos que la velocidad de las tres reacciones del esquema 19 es diferente, siendo más lenta cuantos menos grupos R estén unidos al metal.

Para optimizar el uso de este procedimiento en los organoíndicos, se analizaron dos puntos inicialmente: la necesidad de añadir LiCl y el empleo del baño de hielo para realizar la adición a 0 °C. El primero debido a que por el procedimiento empleado para la preparación de la disolución de organoíndico, dicha disolución ya contiene LiCl que proporciona a la mezcla de reacción; mientras que los 0 °C se deben a la estabilidad de los organolitios, que es muy inferior a la de los índicos, por lo que en principio estos no requerirían de una baja temperatura. Siguiendo el proceso de Knochel como

28 Knochel, P.; Krasovskiy, A. *Synthesis* **2006**, 5, 890

referencia, se realizaron varios experimentos para su comprobación (Tabla 1). En el primer experimento que se muestra en la tabla, se produjo una detención al final, durante la que se observó un cambio de color sin la adición de más organometálico, lo cual significó que la velocidad de adición era otro factor más a variar respecto al método de referencia empleado. Para comprobar el buen estado del yodo comercial, parte de los experimentos se realizaron con yodo sublimado el cual fue preparado previamente.

Tabla 1. Experimentos para la optimización de la colorimetría.

Nº exp.	Adición LiCl	I ₂	T	Vel. etapa final val.	[Ph ₃ In] / M
1	No	Comercial	0 °C	Continua	0,11
2	No	Comercial	t. a.	1 gota/3 min	0,12
3	No	Sublimado	t. a.	1 gota/min	0,12
4	Si	Sublimado	t. a.	1 gota/min	0,10

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que no era necesario añadir LiCl ni realizar la adición a baja temperatura. Por otra parte, es necesario reducir la velocidad de adición del organometálico; esta reducción de velocidad se asoció al hecho de que los organoíndicos son menos reactivos que los organolitios, la misma razón por la que son más estables y no precisan la baja temperatura. El último resultado obtenido que se muestra en la tabla es más bajo que el resto, la razón es la descomposición del organoíndico con el paso del tiempo.

Finalmente, el procedimiento establecido para la cuantificación por colorimetría consistió en la adición de la disolución de Ph₃In a la disolución colorada de I₂ en THF empleando en cada etapa de cambio de color velocidades diferentes, siendo la adición más lenta a medida que avanza la valoración y rematando en la última etapa con una velocidad de 1 gota/min.

Habiendo demostrado y encontrado maneras para la cuantificación de Ph₃In, resulta interesante el estudiar cómo se comporta a través del tiempo y su estabilidad.

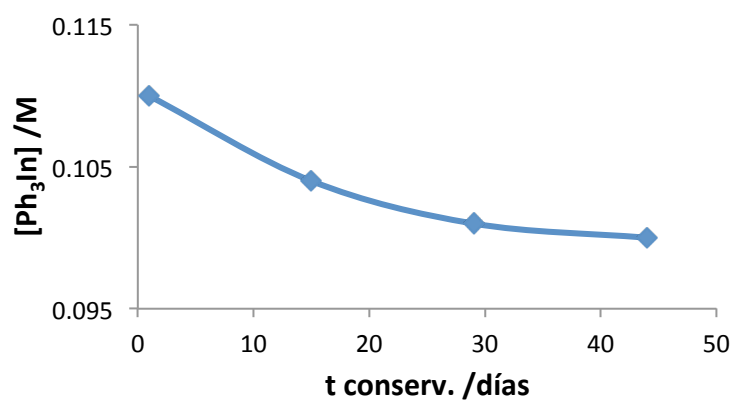
El motivo principal de este interés es la posibilidad de preparar una gran cantidad de disolución de organoíndico para poder ser usada en varias ocasiones sin la necesidad de preparar más, suponiendo un ahorro considerable de tiempo.

La conservación de la disolución se realizó en un tubo Schlenck cerrado con atmósfera de argón a 4 °C, retirándolo solo para la extracción de un volumen de disolución para el análisis durante la cual se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se mantuvo la atmósfera inerte evitando la entrada de humedad.

Las concentraciones obtenidas en las valoraciones se representaron junto al tiempo de conservación de la disolución en el momento de la cuantificación para poder observar a simple vista la estabilidad del compuesto y analizarla (Gráfica 1).

Gráfica 1. Concentración de la disolución frente al tiempo de conservación.

t conserv. /días	[Ph ₃ In] /M
1	0,110
15	0,104
29	0,101
44	0,100

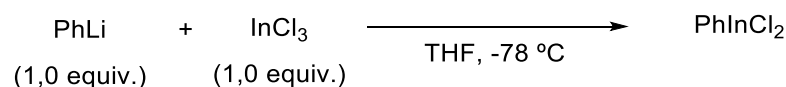


Se puede observar como la concentración disminuye exponencialmente desde el primer día, sin embargo esta disminución es muy pequeña respecto al tiempo dado que en 44 días la concentración solo se ha visto disminuida en 0,01 M. Por lo tanto, el Ph₃In es bastante estable en el tiempo según los datos obtenidos.

4.2. PhInCl₂

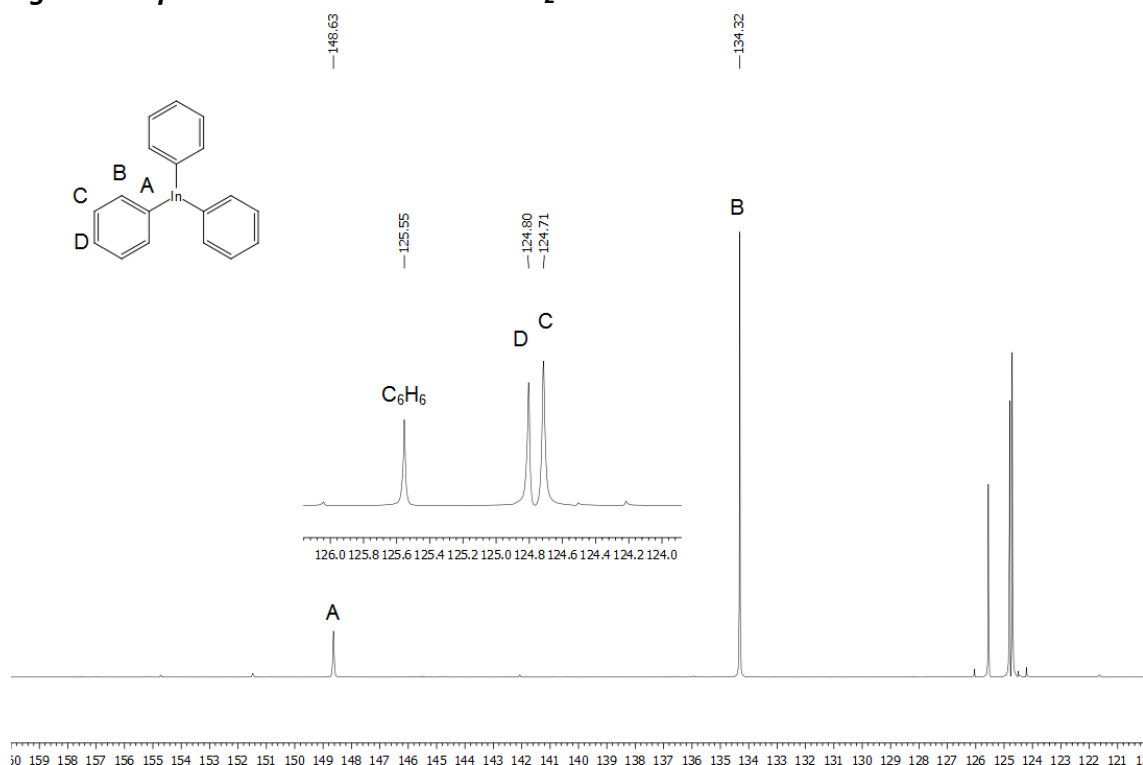
El segundo reactivo escogido fue el diclorofenilindio por ser un compuesto que posee un fenilo, el mismo sustituyente que tiene el trifenilindio estudiado anteriormente pero en menor número siendo el diclorofenilindio menos reactivo que su semejante. La síntesis del diclorofenilindio se llevó a cabo mediante el mismo método que el trifenil, basado en la reacción de transmetalación de una sal de indio (III) con reactivos de litio o de Grignard a baja temperatura (Esquema 20).

Esquema 20



El proceso general consistió en el tratamiento de una disolución de InCl₃ en THF seco con PhLi a baja temperatura. Una vez preparada la disolución se estudió inmediatamente por RMN (Figura 3).

Figura 3. Espectro de RMN-¹³C del PhInCl₂.



El espectro se realizó directamente desde la disolución de organoíndico preparada, en un tubo de RMN purgado y flameado, empleando un tubo exterior encamisado con THF-d₈ para poder ajustar el espectrómetro a la resonancia del

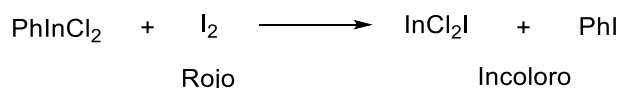
deuterio (lock). En el espectro se han obtenido las señales correspondientes a los carbonos del diclorofenilindio A (148,63 ppm), B (134,32 ppm), C (124,71 ppm) y D (124,80 ppm), las cuales fueron asignadas en base a los datos de la bibliografía.²⁹ Se observa también una señal correspondiente al benceno (125,55 ppm), el cual procede de la hidrólisis del organoíndico.

No se han realizado experimentos de cuantificación del PhInCl_2 por el método de la yodólisis debido al problema que se hizo presente al aplicar este método con el Ph_3In , la mezcla de yodobenceno y dibutiléter, a la cual se llegaría también al emplear este método con el PhInCl_2 .

El primer método de cuantificación de la disolución de PhInCl_2 fue por reacción de acoplamiento cruzado con 4-bromoacetofenona, empleando como reactivo limitante el organometálico. Así, la reacción de PhInCl_2 con un exceso de 4-bromoacetofenona en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1 mol%) en THF a reflujo durante 64 h, produjo un crudo de reacción que se elaboró y se purificó por columna cromatográfica, aislándose el producto de reacción. En función del compuesto aislado, se estimó la concentración de la disolución de partida, resultando de 0,065 M.

El segundo método empleado para valorar las disoluciones de Ph_3In fue la colorimetría asociada a la reacción de yodólisis (Esquema 21).

Esquema 21



Se esperaba que la adición de la disolución de PhInCl_2 a la disolución con color de I_2 en THF a las velocidades de adición optimizadas anteriormente fuera una metodología válida para la cuantificación de las disoluciones de esta especie organoíndica debido al mecanismo presentado y los resultados con el Ph_3In . Sin embargo, la adición de la disolución de PhInCl_2 a la disolución de I_2 a la velocidad más lenta, 1 gota/min, no mostró cambios de color a corto plazo de tiempo, siendo necesarias al menos 6 h para poder observarlo. Tras varios experimentos en los cuales se obtuvieron los mismos resultados, desistimos de emplear este método para la cuantificación del PhInCl_2 .

²⁹ Tato, R. Tesis doctoral *Organometálicos de Indio(III) en Reacciones Catalizadas por Rodio*.

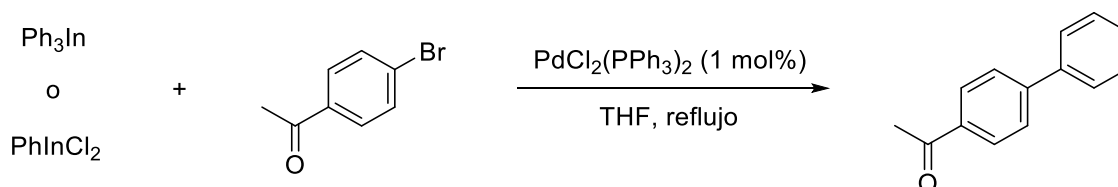
5

CONCLUSIONES

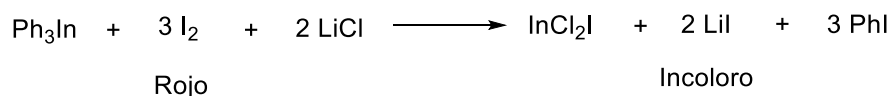
Conclusiones

En este Trabajo de fin de Grado se han estudiado varios métodos de valoración para dos organometálicos de indio(III), el Ph_3In y el PhInCl_2 . Además se ha estudiado la estabilidad del organometálico trisustituido en el tiempo.

La cuantificación a través de la reacción de acoplamiento cruzado es eficaz y válida para ambos compuestos organometálicos, pero presenta complicaciones durante la separación por los cercanos factores de retención del reactivo 4-bromoacetofenona y 4-fenilacetofenona.



La cuantificación mediante la colorimetría es, al igual que el acoplamiento cruzado, totalmente válido y eficaz para el Ph_3In , pero difícilmente aplicable al PhInCl_2 . Este método requiere menos tiempo para su aplicación y no presenta problemas como el anterior dado que no se necesita tratar los productos; por otra parte, el último cambio puede ser complicado de determinar debido al paso de amarillo pálido a incoloro.

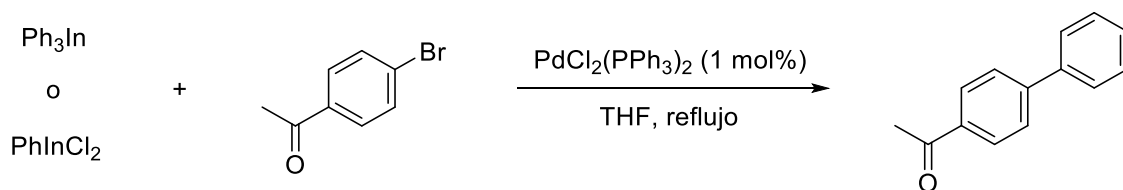


El Ph_3In es estable en el tiempo, por lo que puede prepararse en gran cantidad para su uso general en el laboratorio.

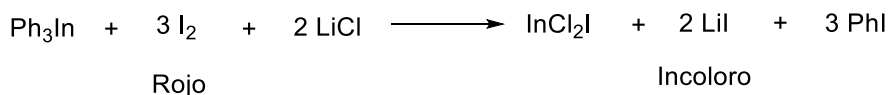
Conclusiones

Neste Traballo de Fin de Grao estudamos varios métodos de avaliación para dous organometálicos de indio(III), o Ph_3In e o PhInCl_2 . Ademais foi estudada a estabilidade do organometálico trisubstituído no tempo.

A cuantificación pola reacción de acoplamento cruzado é eficaz e válido para ambos compostos organometálicos, pero presenta complicacións durante a separación polos próximos factores de retención do reactivo 4-bromoacetofenona e a 4-fenilacetofenona.



A cuantificación mediante a colorimetría é, do mesmo xeito ca o acoplamento cruzado, totalmente válido e eficaz para o Ph_3In , pero dificilmente aplicable ao PhInCl_2 . Este método require menos tempo para a súa aplicación e non presenta problemas como o anterior dado que non se precisa tratalos produtos; por outro lado, o derradeiro cambio pode ser complicado de determinar debido ao paso de amarelo pálido a incoloro.

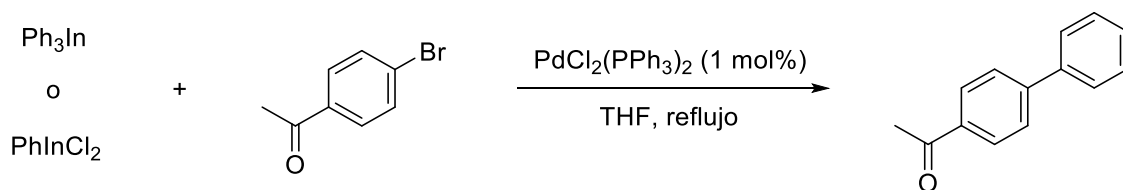


O Ph_3In é estable no tempo, polo que pode prepararse en gran cantidade para o seu uso xeral no laboratorio.

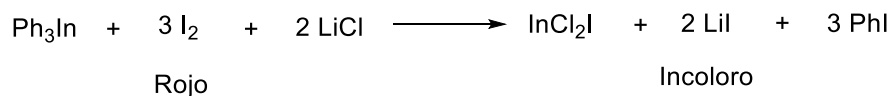
Conclusiones

Some tritration methods have been studied for two indium(III) organometallics in this End-of-Degree Project: the Ph_3In and the PhInCl_2 . Moreover it has studied the stability of the Ph_3In .

The tritration method which employed the cross-coupling reaction, is valid and effective for both organometallic reagents, but there are troubles during the separation due to the proximity of the retention factors of 4-bromoacetophenone and 4-phenylacetophenone.



The tritration by colorimetry is, like by cross-coupling reaction, completely valid and effective for the Ph_3In , but hardly applicable to the PhInCl_2 . This method requires less time for implementation and does not present problems as the previous given because we do not need to treat the products; however, the last change can be difficult to determine due to the change of pale yellow to colorless.



The Ph_3In is stable over time, so it may be prepared in large quantities for general use in the laboratory.

6

PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Métodos generales

Todas las reacciones realizadas y la manipulación de los organoindios se llevaron a cabo en condiciones de atmósfera inerte de argón seco. El material empleado se mantuvo en una estufa a 160 °C durante al menos 16 horas y se flameó dos veces bajo corriente de argón, con un mechero de alcohol, antes de su uso; en caso de aplicar otro tratamiento se especificará en el procedimiento correspondiente.

El THF se destiló, inmediatamente antes de su empleo como disolvente, por calentamiento a reflujo en atmósfera de argón sobre un agente desecante adecuado, Na/benzofenona, y se adiciono empleando una jeringa de vidrio acorde al volumen añadido. Se empleó InCl_3 con una pureza del 99,99%. Los demás reactivos son comerciales y se usaron sin previa purificación; a excepción del yodo, el cual fue purificado por sublimación a vacío (1 mmHg).

Las reacciones a 0 °C se llevaron a cabo empleando un baño de agua-hielo, mientras que para las realizadas a menor temperatura se usó una sonda de refrigeración Cryocool-Inmersion Cooler CC-100 II de Neslab. Por otro lado, las reacciones a alta temperatura se realizaron en un baño de silicona sobre una placa calefactora.

Las cromatografías en placa fina se realizaron con fase fija sílica gel y como fase móvil se usó una mezcla de disolventes AcOEt:hexano (5%). Se reveló con ácido fosfomolibdico. Las cromatografías en columna se llevaron a cabo en una columna de sílica gel, de dimensiones $h=19$ cm y $d=2,5$ cm y con una capa superior de arena de 1 cm, compactada con hexano; como fase móvil se emplearon mezclas de AcOEt:hexano.

Los espectros de RMN se realizaron en los Servicios de Apoyo á Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña, donde se registraron en un espectrómetro Bruker Avance 500 (500 MHz para ^1H y 125 MHz para ^{13}C), o bien en la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña, donde se registraron en un espectrofotómetro Bruker Avance 200 (200 MHz para ^1H y 50 MHz para ^{13}C). Fueron empleados dos disolventes (THF-d_8 y CDCl_3); para los organometálicos de indio se empleó el THF deuterado, mientras que para el resto se usó CDCl_3 como disolvente y las trazas de CHCl_3 en el mismo como referencia. Los desplazamientos químicos (δ) están expresados en ppm.

6.3. Disoluciones previas

6.3.1. Disolución de LiCl en THF

En un matraz de fondo redondo, se puso LiCl sólido comercial (>6 mmol) en agitación, a vacío y a 140 °C durante 4 horas. A continuación, se dejó que el sólido en agitación y vacío alcanzara la temperatura ambiente y, tras conectar atmósfera de argón, se añadió THF seco (10 mL). Se dejó agitando a temperatura ambiente hasta total disolución.

6.3.2. Disolución de InCl₃.

La preparación de de una disolución seca de InCl₃ de concentración aproximada de 0,45 M se realiza en un matraz Schlenck. Antes de su uso, se trata para eliminar el agua en su interior calentándolo con una pistola de calor en condiciones de vacío. Se mantiene el vacío hasta su enfriamiento y, posteriormente, se establece una presión positiva de Ar. Una vez preparado el recipiente, se introduce en él una cantidad conocida de InCl₃ sólido. El traspaso se realiza bajo atmósfera de argón. A continuación, se establece el sistema a vacío (1 mmHg) durante 4 horas, tras las cuales se vuelve a poner la atmósfera de argón. El InCl₃ empleado es el comercial. Se disuelve el sólido en un volumen de THF seco adecuado para que la disolución final sea de una concentración semejante a 0,45 M (aproximadamente 160 mL de THF para 16 g de InCl₃). El disolvente es pretratado como se describe en los métodos generales y la adición al matraz de fondo redondo se realiza, mediante una jeringa de vidrio de 50 mL, en alícuotas de 25 mL; tras cada alícuota se agita manualmente el matraz removiendo el interior sin que el disolvente toque los esmerilados. Cuando la adición ha concluido se deja reposar el matraz hasta la total disolución del sólido. Se etiqueta el matraz con la concentración aproximada resultante de la disolución, calculada teóricamente a partir de la masa añadida de InCl₃ comercial y el volumen usado de disolvente.

6.4. Preparación de los organometálicos de indio

6.4.1. Trifenilindio.

Un volumen de la disolución de InCl₃ (1,2 equiv) se introduce en un tubo Schlenck y se enfría bajo atmósfera de argón hasta -78 °C. A la disolución en las

condiciones mencionadas se adiciona, gota a gota y con agitación, el volumen correspondiente de una disolución de fenilitio (3,0 equiv) empleando una jeringa de teflón. Se agita tras la adición a baja temperatura durante 15 min y se retira el baño, dejando la disolución en agitación a temperatura ambiente 15 min más.

RMN-¹H (500 MHz, THF-d₈): δ = 6,97-7,00 (t); 7,06-7,09 (t); 7,27 (d); 7,66-7,67 (d)

RMN-¹³C (125 MHz, THF-d₈): δ = 125,05; 126,15; 128,01; 138,57; 157,95.

6.4.2. Diclorofenilindio

Un volumen de la disolución de InCl₃ (1,1 equiv) se introduce en un tubo Schlenk y se enfría bajo atmósfera de argón hasta -78 °C. A la disolución en las condiciones mencionadas se adiciona, gota a gota y con agitación, el volumen correspondiente de una disolución de fenilitio (1,0 equiv) empleando una jeringa de teflón de 2,5 mL. Se agita en el baño durante 16 horas dejando alcanzar a la disolución la temperatura ambiente.

RMN-¹³C (125 MHz, THF-d₈): δ = 124,71; 124,80; 125,55; 134,32; 148,63.

6.5. Cuantificación por la reacción de acoplamiento cruzado

En un matraz Schlenk, a una disolución de 4-bromoacetofenona (1,1 equiv) y [PdCl₂(PPh₃)] (0,02 equiv) en THF (5-8 mL) bajo atmósfera de argón, se añadió continua y lentamente un volumen correspondiente de disolución de organoindio (0,33 equiv de Ph₃In ó 1 equiv de PhInCl₂). La mezcla de reacción se mantiene en agitación y a 80 °C durante 16 horas tras finalizar la adición. Las cantidades empleadas en la reacción se calcularon en base a la concentración teórica de la disolución de organoindio que se iba a cuantificar. Se comprobó la evolución de la reacción a través de cromatografía en placa fina. Después de 16 h a 80 °C, la reacción se detuvo por adición de gotas de MeOH. Se trasvasó a un matraz de fondo redondo y se eliminó el disolvente en el rotavapor. Se añadió Et₂O (20 mL) y se lavó sucesivamente con NaHCO₃ sat. (20 mL) y NaCl sat. (20 mL). La fase orgánica se secó (MgSO₄ anhidro), filtró y concentró a presión reducida. El crudo se cromatografió en columna de gel de sílice a presión para conducir, tras concentrar y secar a alto vacío, a 4-fenilacetofenona como un sólido blanco.

RMN-¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 2,64 (s); 7,38-7,50 (m); 7,62-7,64 (d); 7,68-7,71 (d); 8,02-8,05 (d).

6.6. Yodólisis

A una disolución de I₂ (5 equiv) en THF (5 mL) a 0 °C bajo atmósfera de argón se adicionó, lente y continuamente, la disolución problema de Ph₃In (5 mL; 1 equiv). La mezcla se mantuvo en agitación a 0 °C 10 minutos y, luego, 25 minutos alcanzando la temperatura ambiente. La reacción se detuvo por adición de gotas de MeOH. Se lavó sucesivamente con Na₂S₂O₃ sat. (20 mL) y NaCl sat. (20 mL). La fase orgánica se secó (MgSO₄ anhidro), filtró y concentró a presión reducida obteniendo un aceite compuesto por una mezcla de yodobenceno y dibutiléter.

RMN-¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 0,90-0,94 (t); 1,31-1,43 (m); 1,51-1,60 (m); 3,38-3,42 (t); 7,08-7,13 (t); 7,30-7,35 (t); 7,69-7,72 (d).

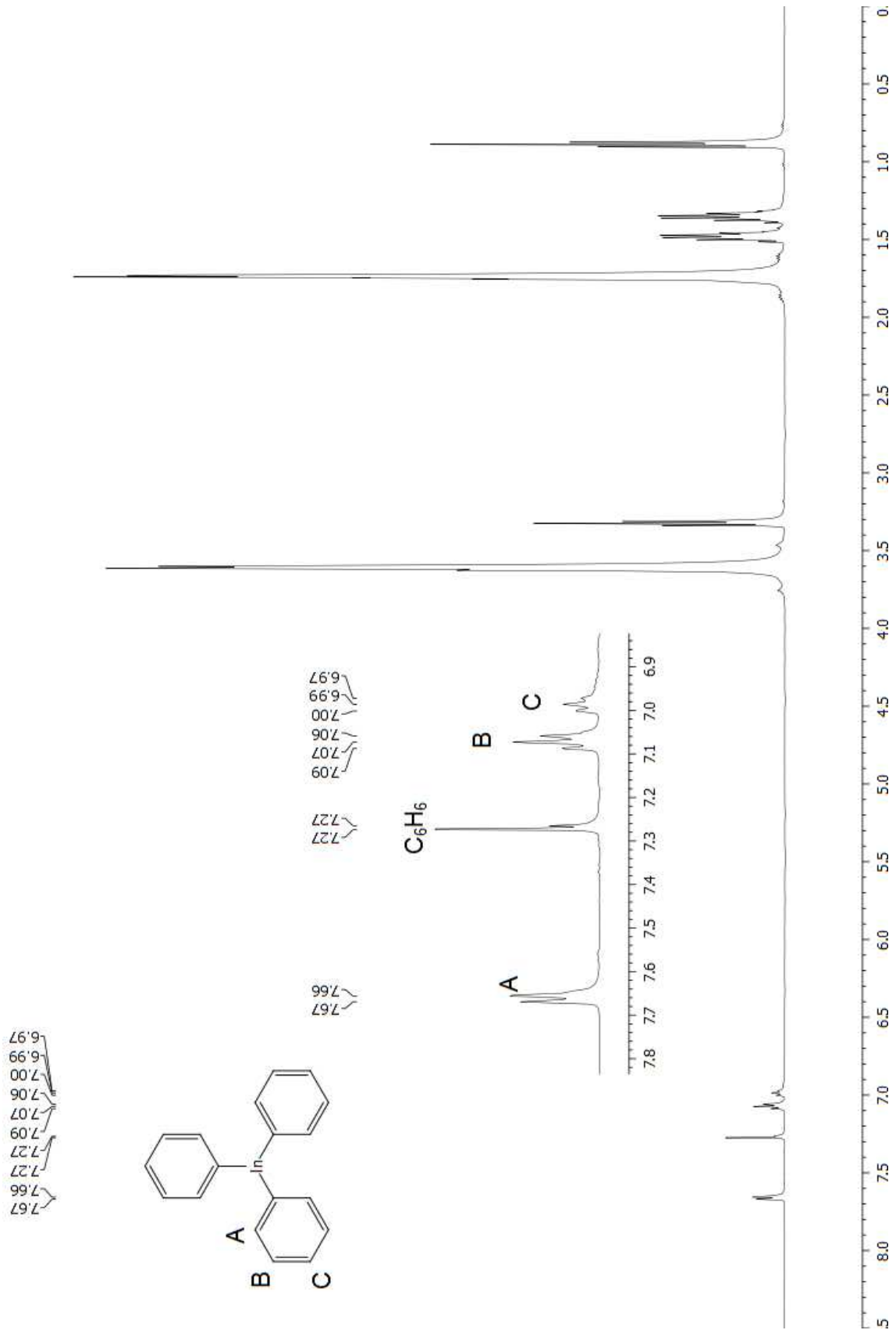
6.7. Colorimetría

A una disolución coloreada de yodo (1 equiv), previamente purificado por sublimación, en THF (8 mL) en agitación se adicionó la disolución problema de organoindio hasta la pérdida de color (0,33 equiv de Ph₃In ó 1 equiv de PhInCl₂). La disolución de organoindio se adicionó continuamente hasta el cambio de color a rojo; tras dejar agitar 10 minutos, se continuó la adición a 1 gota cada 15 segundos hasta que la disolución es de color naranja. Se redujo la velocidad de goteo a 1 gota cada 30 segundos hasta observar la disolución de color amarillo y, a partir de este punto, se procedió a realizar la adición a 1 gota por minuto hasta la finalización de la valoración con la pérdida total de color.

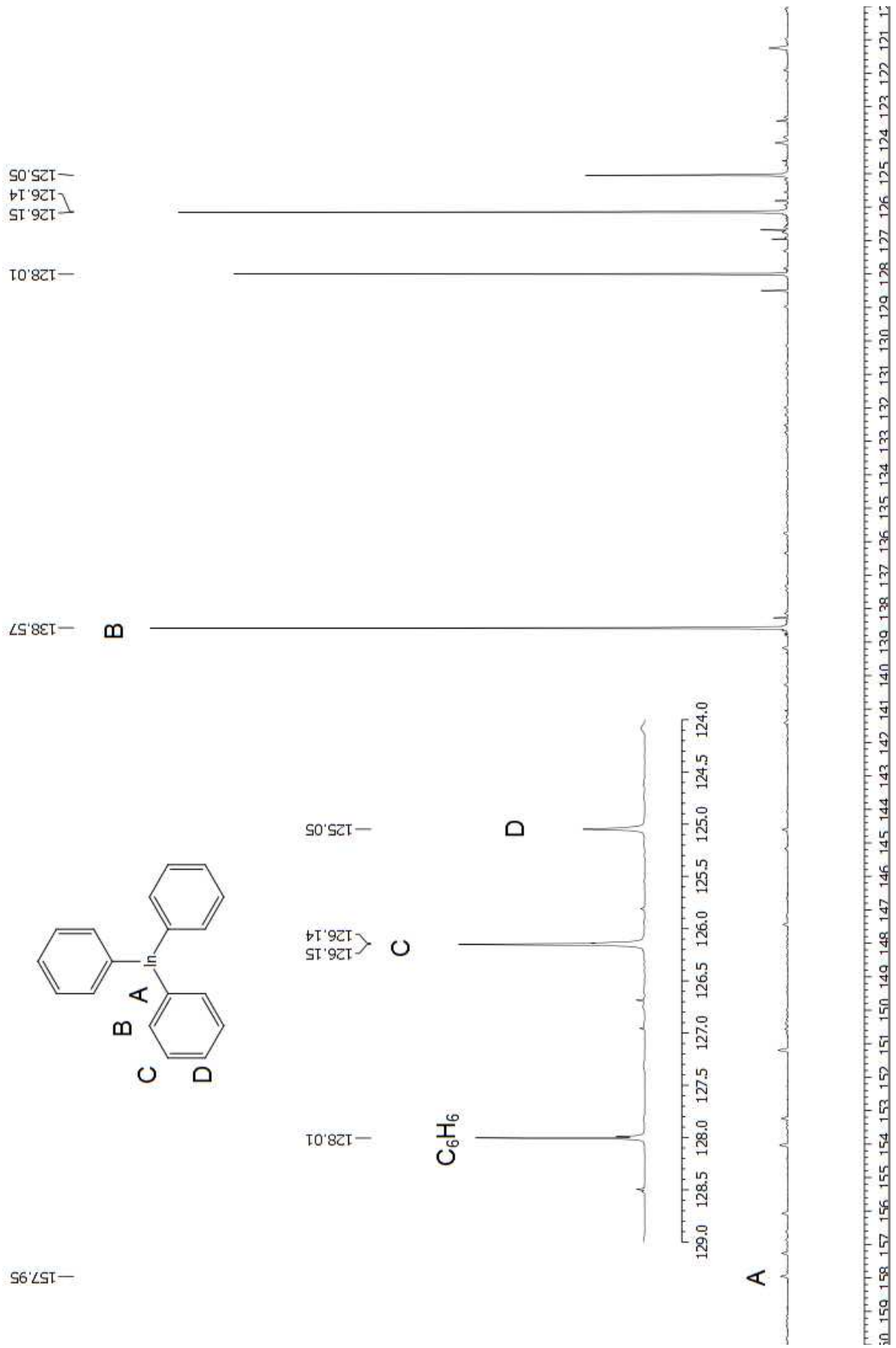
En el caso del PhInCl₂, la disolución no cambia de color y precisa de un mínimo de 6 horas para que el I₂ reaccione completamente.



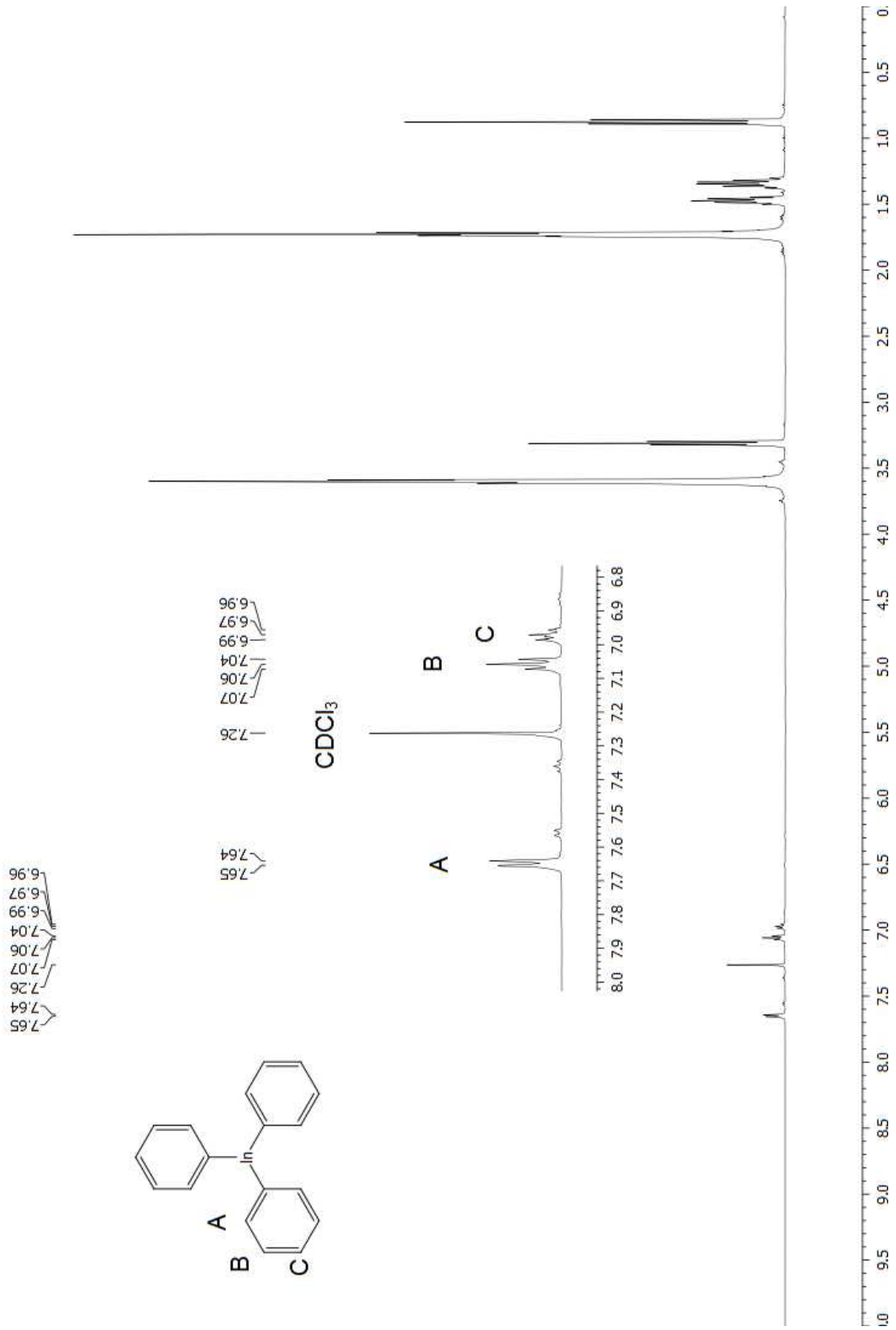
APÉNDICE. ESPECTROS



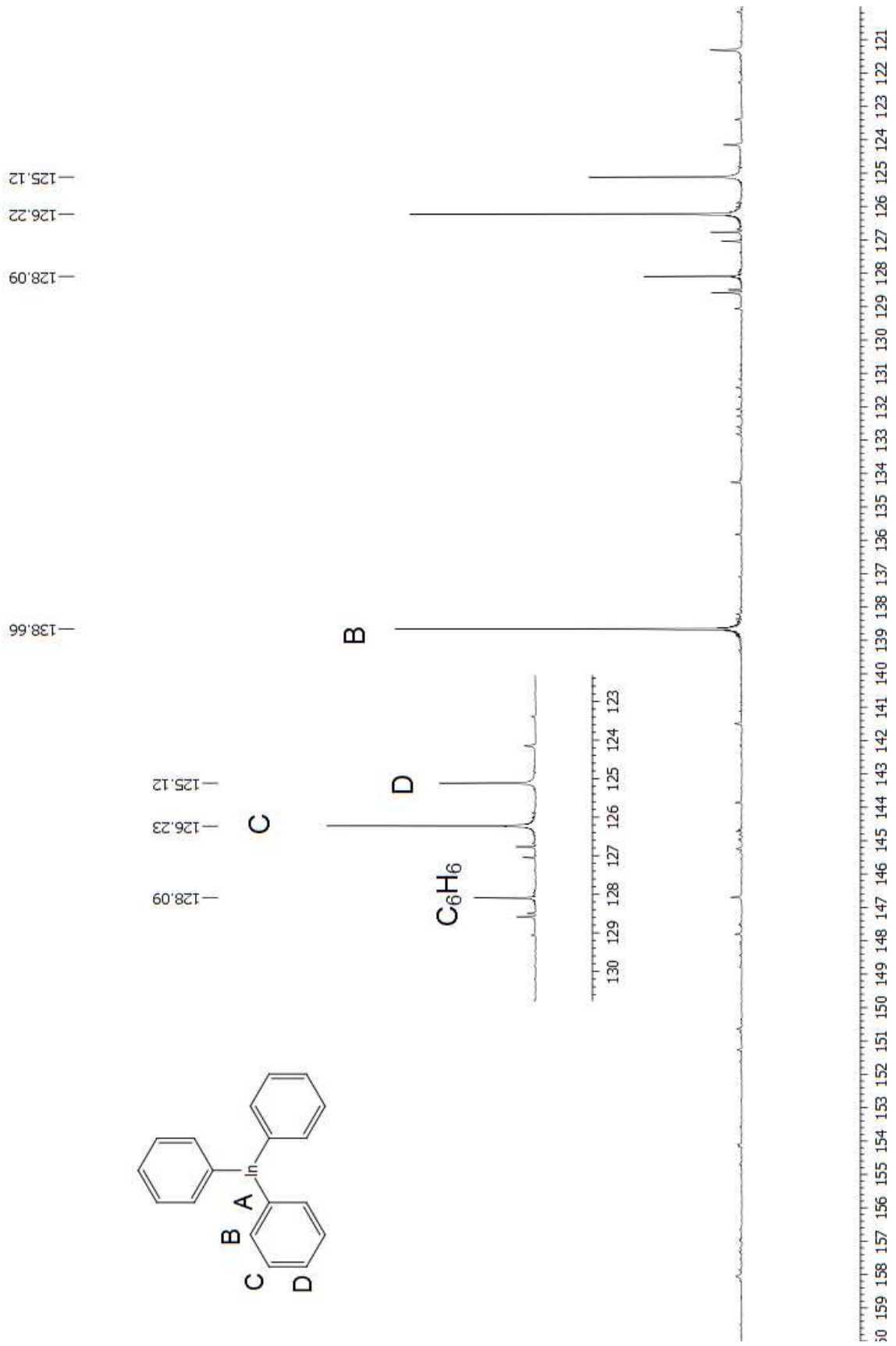
Espectro de RMN- ^1H del Ph_3In 1



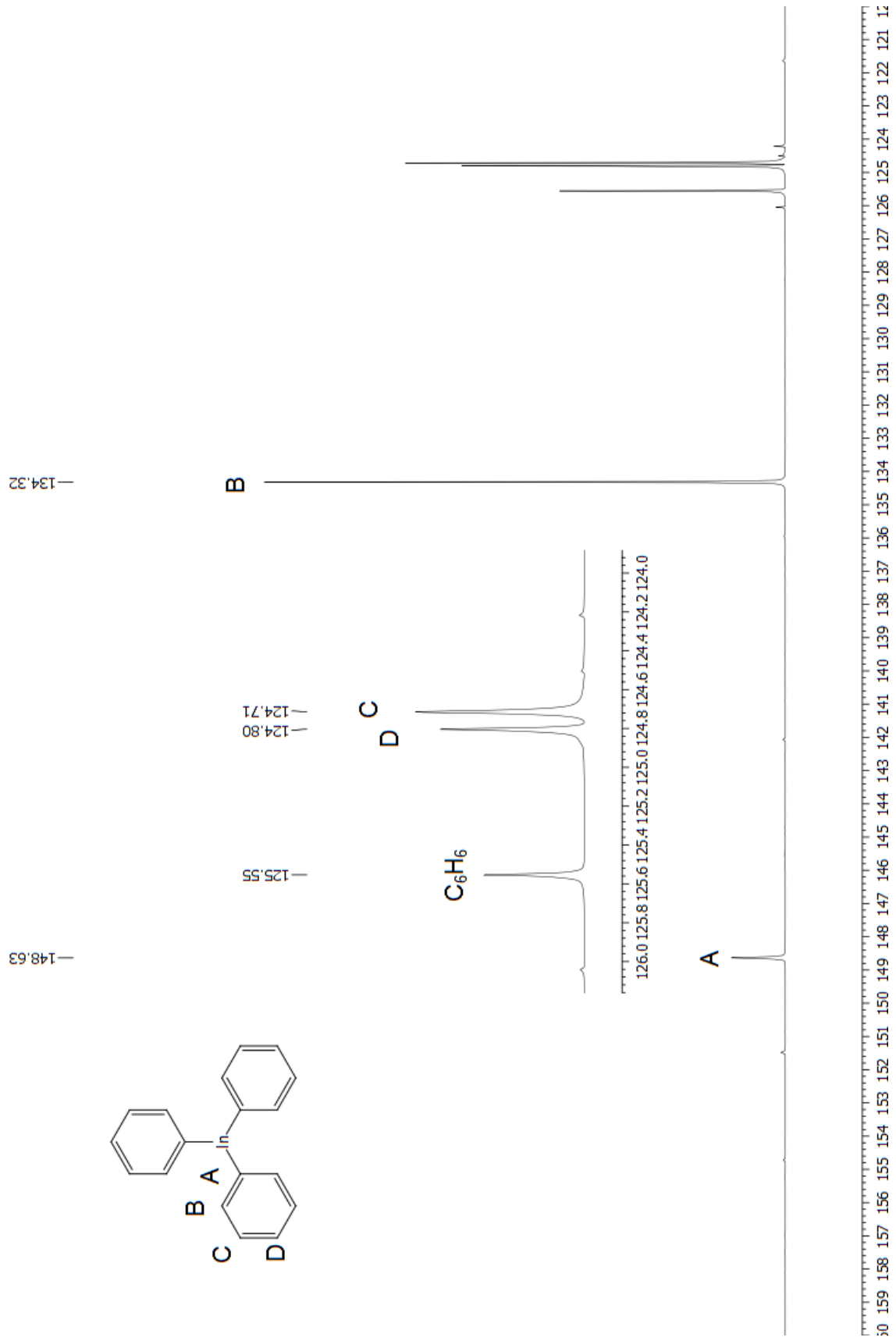
Espectro de RMN-¹³C del Ph₃In 1



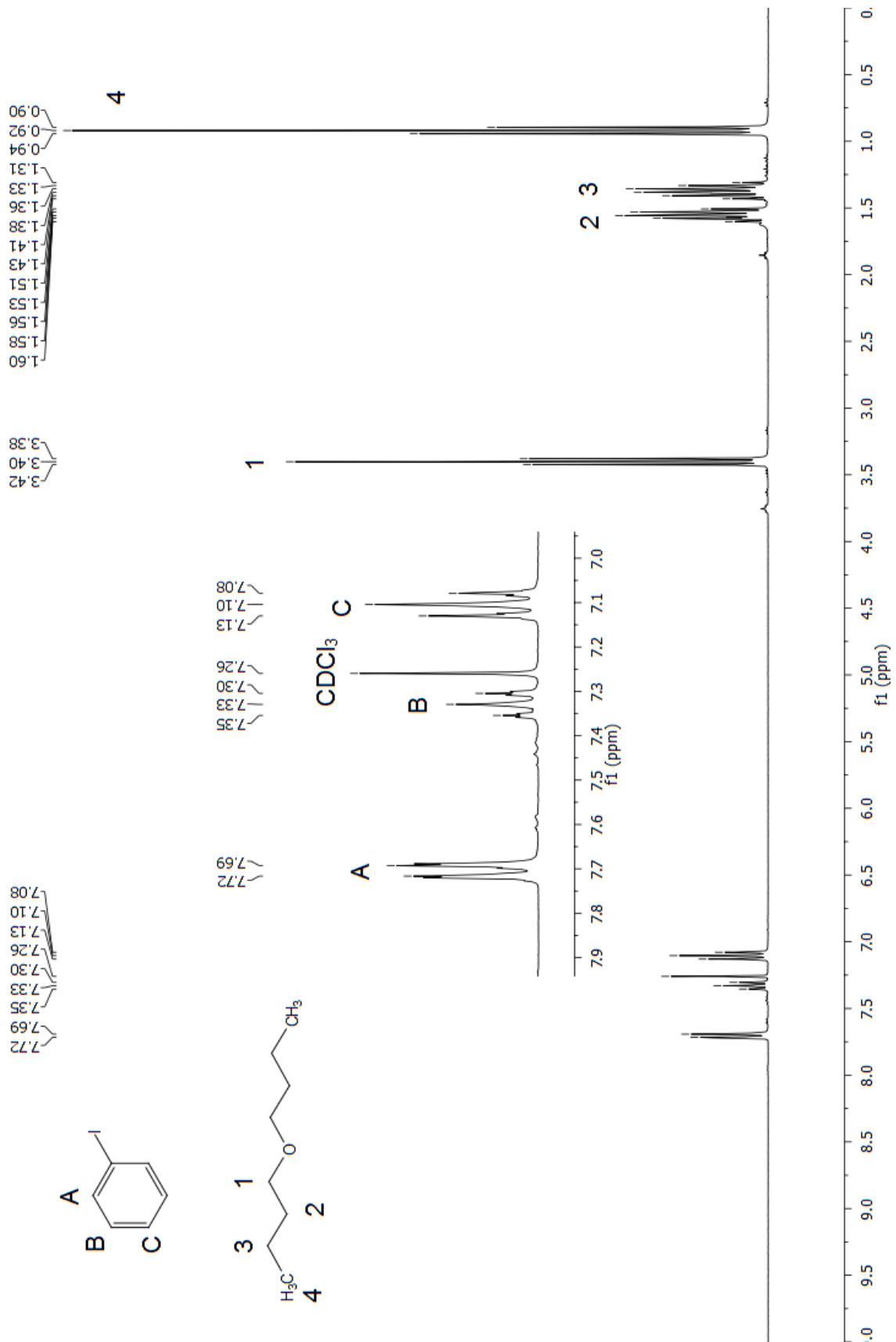
Espectro de RMN- ^1H del $\text{Ph}_3\text{In } 2$



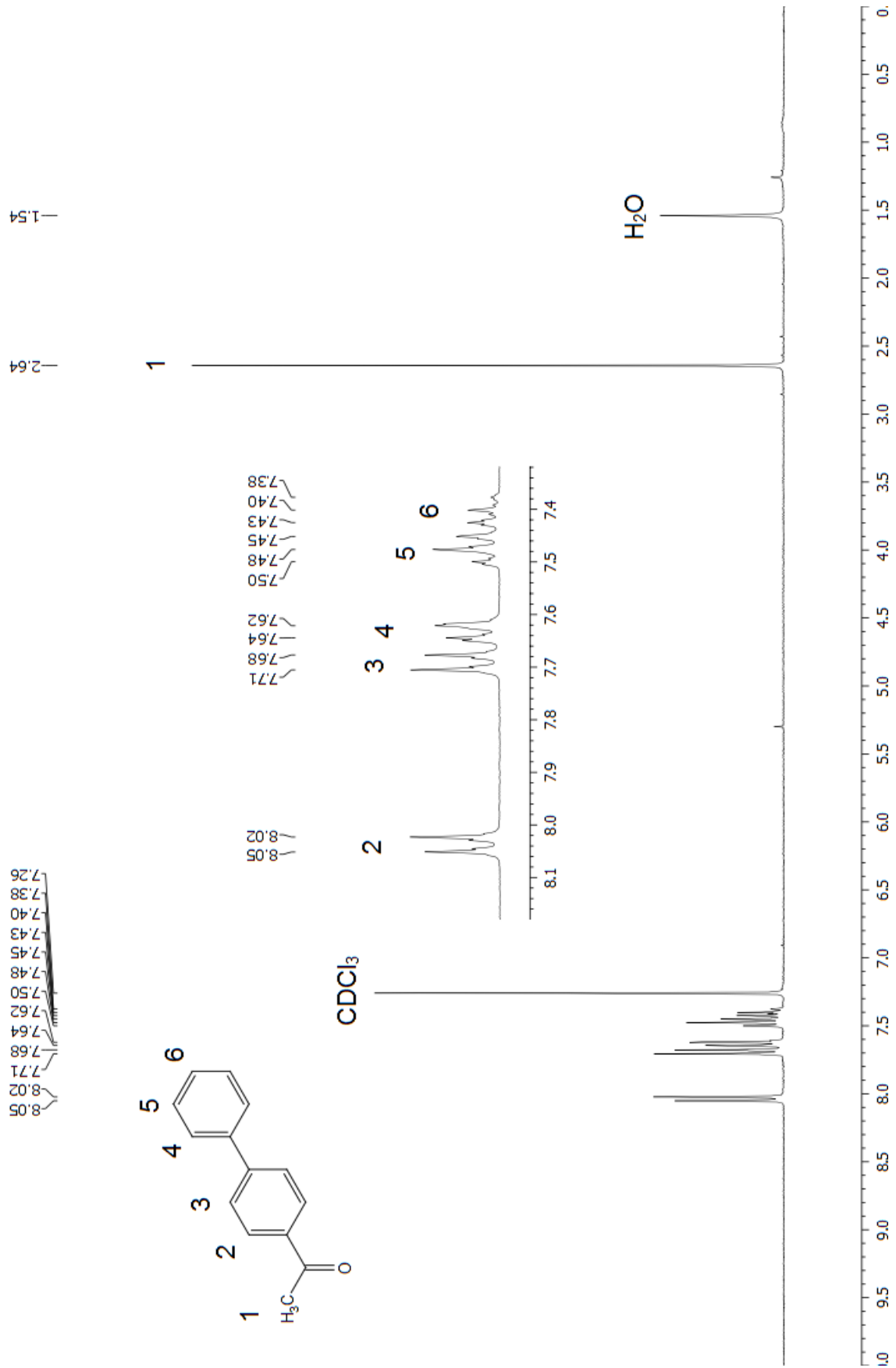
Espectro de RMN- ^{13}C del $\text{Ph}_3\text{In 2}$



Espectro de RMN- ^{13}C del PhInCl_2



Espectro de RMN- ^1H de una mezcla de PhI y Bu_2O



Espectro de RMN-¹H de la 4-fenilacetofenona