



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“FÁCIL ACCESO A COMPUESTOS TIPO PINZA NO SIMÉTRICOS
VÍA RUPTURA DE DISULFUROS”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. BIANCA XIUTEC VALDERRAMA GARCÍA



TUTOR: Dr. David Morales Morales AÑO: 2011

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

VOCAL: DR. HERBERT HÖPFL BACHNER

VOCAL: Dr. MIKHAIL TLENKOPATCHEV

VOCAL: Dr. JOSÉ IVAN CASTILLO PÉREZ

SECRETARIO: Dr. JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CORTÉS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 3, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.

RESULTADOS PRELIMINARES DERIVADOS DE ESTE TRABAJO FUERON PRESENTADOS EN EL 45° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA ORGANIZADO POR SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, CELEBRADO EN RIVIERA MAYA - QUINTANA ROO, DEL 18 AL 22 DE SEPTIEMBRE DEL 2010

ASESOR DEL TEMA:

Dr. DAVID MORALES MORALES

SUSTENTANTE:

Q. BIANCA XIUTEC VALDERRAMA GARCÍA

A mis padres *Gloria y Antonio* y a mi hermana *Fátima*
Las personas de las que siempre he sentido su amor, comprensión y
apoyo. Les estoy eternamente agradecida.

Al amor de mi vida...Raúl...mi cori...
Porque siempre me ayuda...Finalmente Dios nos juntó...

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por todo lo que me ha enseñado, por darme una educación de excelencia y calidad internacional y por darme la oportunidad de ser parte de la máxima casa de estudios.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada para mis estudios de Maestría y proyecto de investigación. (2270921)

Al **Dr. David Morales Morales**, por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, y por la asesoría en la realización del presente proyecto de maestría.

A los **miembros del jurado**, por sus valiosas aportaciones a la presente tesis, las cuales enriquecieron de manera sustancial el contenido de esta.

Al proyecto DGAPA-UNAM XXXX por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Resumen	
Abstract	
Lista de compuestos	
Abreviaturas	
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	5
Capítulo 1 Los compuestos tipo pinza de metales de transición, su aplicación como especies catalíticas en síntesis orgánica.....	6
1.1 Los ligantes tipo pinza.....	6
1.2 Los compuestos tipo pinza y su actividad como especies catalíticas.....	9
Capítulo 2 Reacciones de acoplamiento cruzado.....	12
2.1 Reacción de tioeterificación. Acoplamiento C-S.....	12
2.2 Reacción de Suzuki-Miyaura. Acoplamiento C-C.....	13
2.3 Compuestos tipo pinza de Pd y Ni.....	16
Capítulo 3 Compuestos tipo pinza no simétricos.....	18
3.1 Síntesis de ligantes no simétricos.....	18
3.2 Compuestos tipo pinza no simétricos de Ni.....	20
3.3 compuestos tipo pinza no simétricos de Pd.....	22
Capítulo 4 Compuestos con enlace S-S.....	26
4.1 El interés en la ruptura del enlace azufre-azufre en los disulfuros.....	26
4.2 Ruptura de disulfuros inducida por bases cuyo átomo nucleofílico es fósforo.....	28
OBJETIVOS.....	31
HIPÓTESIS.....	33

RESULTADOS.....	35
Capítulo 5 Obtención de los ligantes POCSP.....	36
5.1 Síntesis de los ligantes [C₆H₄-2-(OPR₂)-6-(SPR₂)] R = Ph, ⁱPr, ^tBu.....	36
5.1.2 Caracterización del ligante [C ₆ H ₄ -2-(OPPh ₂)-6-(SPPH ₂).....	39
5.1.3 Caracterización del ligante [C ₆ H ₄ -2-(OP ⁱ Pr ₂)-6-(SP ⁱ Pr ₂).....	40
5.1.4 Caracterización del ligante [C ₆ H ₄ -2-(OP ^t Bu ₂)-6-(SP ^t Bu ₂).....	41
Capítulo 6 Compuestos tipo pinza no simétricos de níquel y paladio.....	43
Capítulo 7 Obtención de los compuestos tipo pinza no simétricos de paladio(II) y níquel(II).....	44
7.1 Caracterización de los compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y P(II).....	46
7.1.1 Propiedades Físicas.....	46
7.1.2 Resonancia Magnética Nuclear.....	47
7.1.3 Espectrometría de masas.....	59
7.1.4 Difracción de rayos X.....	61
Capítulo 8 Evaluación catalítica.....	66
8.1 Evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza de níquel (II) en la reacción de acoplamiento C-S de tioeterificación.....	66
8.2 Evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza no simétricos de níquel (II) en la reacción de acoplamiento C-Se.....	72
8.3 Evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza de paladio (II) en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.....	76
CONCLUSIONES.....	84
Sección Experimental.....	87
Referencias.....	96
ANEXOS.....	103

Resumen

Se sintetizó una serie de ligantes del tipo $[C_6H_4-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)]$ ($R = Ph, ^iPr, ^tBu$) y sus correspondientes compuestos tipo pinza no simétricos POCSP-Ni(II) y POCSP-Pd(II), a través de dos pasos sencillos de reacción, minimizándose de esta manera reactivos, tiempo y energía.

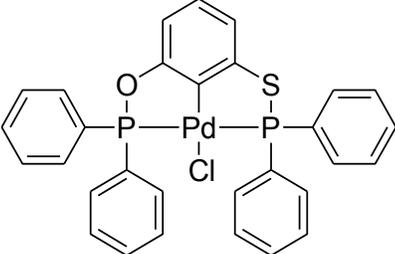
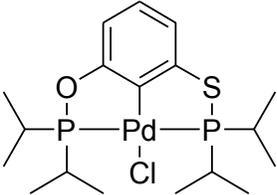
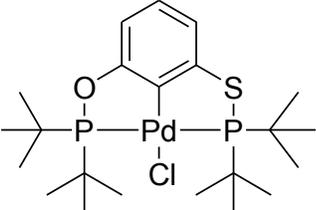
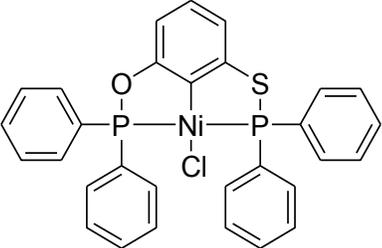
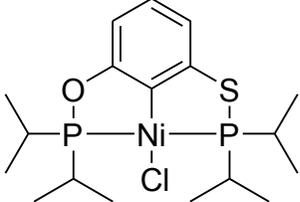
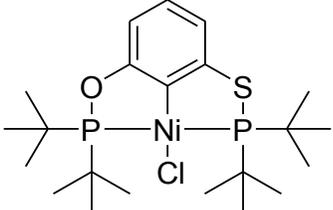
Los complejos tipo pinza no simétricos de Ni(II) fueron empleados como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-S de tioeterificación, mientras que aquellos de Pd(II) fueron evaluados en la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, obteniéndose que los catalizadores sustituidos con tBu son los más eficientes en ambos procesos.

Abstract

We synthesized a series of binders of the type $[C_6H_4-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)]$ (R = Ph, i Pr, t Bu) and related compounds are not symmetrical pincer POCSP-Ni (II)-Pd POCSP (II), through two simple steps of reaction, thus minimizing reagents, time and energy.

The non-symmetric pincer complexes of Ni (II) were used as catalysts in coupling reactions tioeterificación CS, while those of Pd (II) were evaluated in the CC cross-coupling reaction of Suzuki-Miyaura type, finding that the substituted catalysts with tert-butyl are more efficient in both processes.

Lista de compuestos

	<p style="text-align: center;">Compuesto 1 [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}]</p>
	<p style="text-align: center;">Compuesto 2 [PdCl {C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)}]</p>
	<p style="text-align: center;">Compuesto 3 [PdCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}]</p>
	<p style="text-align: center;">Compuesto 4 [NiCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}]</p>
	<p style="text-align: center;">Compuesto 5 [NiCl {C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)}]</p>
	<p style="text-align: center;">Compuesto 6 [NiCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}]</p>

Abreviaturas

A.O.	Adición oxidativa
CG-EM	Cromatografía de gases con acoplamiento a Espectrometría de masas
°C	Grados centígrados
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
d	Doblete
DMF	N, N-dimetilformamida
δ	Desplazamiento (en ppm)
E, Z	Heteroátomo
E.R.	Eliminación reductiva
Et ₃ N	Trietilamina
Et ₃ N·HCl, H ₂ O	Clorhidrato de trietilamina
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápido (fast atom bombardement)
ⁱ Pr	Isopropilo
ⁱ Pr-OH	Isopropanol
ⁿ J _{X-Y}	Constante de acoplamiento entre dos átomos X y Y a n enlaces de distancia.
M	Metal
mL	Mililitro
m/z	Relación masa/carga

ORTEP	Del inglés Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program
ppm	Partes por millón
Ph, Φ	Fenilo
POCSP	Sistema tipo pinza no simétrico donde los átomos espaciadores en los brazos del ligante son azufre y oxígeno.
RX	Análisis por difracción de rayos X
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
RMN- ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C
RMN- ³¹ P{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P
s	Singulete
SNA	Sustitución nucleófila aromática
^t Bu	Tert-butilo

Introducción

Introducción

En general, la síntesis orgánica actual incluye en al menos uno de sus pasos, el uso de un catalizador basado en algún metal de transición. Esto es debido a que estas especies representan comúnmente la mejor opción para poder obtener efectiva y selectivamente un producto deseado con un bajo costo. Los catalizadores pueden ser en ocasiones la única forma de poder activar enlaces, o de generar algún intermediario reactivo en particular.

Así, la búsqueda de catalizadores más eficientes, activos y estables en amplios intervalos de condiciones de reacción, con aplicaciones sintéticas relevantes, ha dado lugar al desarrollo de compuestos que tienden a cumplir con las características de un catalizador ideal.

En este contexto los compuestos tipo pinza han llamado la atención de la comunidad química durante la última década. Estos compuestos tienen la capacidad de activar enlaces difíciles de romper como, C-C y C-H, además llevan a cabo la formación de enlaces covalentes de primordial importancia en síntesis orgánica (C-C, C-N, C-S, etc.).

Aunado a esto, su excelente estabilidad a temperaturas relativamente altas y su poca sensibilidad al oxígeno, permiten vislumbrar el potencial sintético de estas especies para la obtención de compuestos orgánicos de potencial interés biológico, industrial y meramente sintético.

Los compuestos tipo pinza, se caracterizan por presentar dos metalociclos que estabilizan el enlace σ M-E, donde, dependiendo de la naturaleza química de E, es posible tener un ligante donador tridentado de $6 e^-$ monoaniónico ($E = C$) o neutro ($E = N, S, P, \text{etc.}$), el cual usualmente se coordina de manera meridional al metal.

Dentro de esta clase de compuestos, los sistemas más estudiados son aquellos que involucran anillos aromáticos disustituidos con grupos electrodonadores (D) como N, O, S, P, etc. (Figura 1)

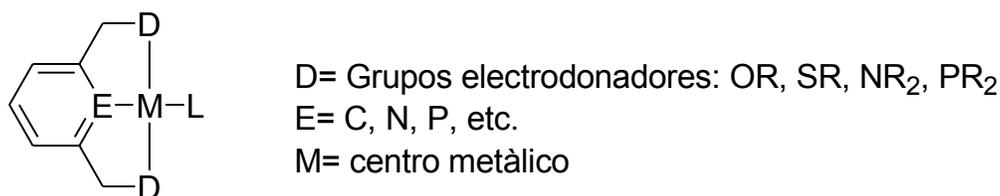


Figura 1. Características de los compuestos tipo pinza.

La estructura aparentemente sencilla de los compuestos pinza, permite la variación en diversos puntos del esqueleto básico, lo cual puede dar lugar a una amplia variedad de derivados con múltiples aplicaciones en transformaciones orgánicas de gran importancia. (Figura 2)

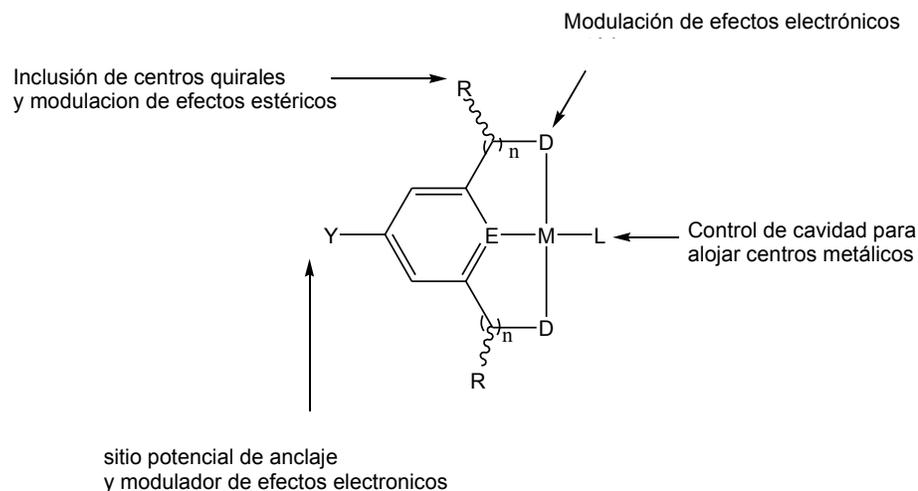


Figura 2. Modulación de la reactividad de los compuestos tipo pinza

Los ligantes tipo pinza fueron sintetizados por primera vez en 1976. Sin embargo, no fue sino hasta la década de los años 80 cuando se advirtió del potencial de éstos derivados de metales de transición debido en gran parte a su alta estabilidad

térmica, por lo que desde entonces estas especies son ampliamente estudiadas para su potencial aplicación en catálisis.

Por otro lado, en los últimos años se ha iniciado la exploración para generar compuestos pinza no simétricos^[4] incluyendo funcionalidades de N, O y S, ya que la principal cualidad de esta clase de compuestos es su versatilidad al poder ser modificados a fin de encontrar un balance adecuado entre su estabilidad y reactividad. En este sentido, el número de ejemplos de complejos tipo pinza con ligantes no simétricos es limitado en comparación con las de sus análogos simétricos. Esto es en parte debido a que su preparación es laboriosa, requiriendo una serie de pasos para introducir diferentes grupos en el esqueleto básico del ligante.

Así el presente trabajo describe la síntesis de compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II) en los cuales los átomos que sirven como espaciadores en los brazos del ligante son de naturaleza distinta, combinando un átomo duro como el oxígeno y un átomo blando como el azufre, teniéndose así funcionalidades fosfinito y tiofosfinito en los complejos no simétricos obtenidos.

La versatilidad, en conjunto con lo robusto de estos compuestos, permitió que fuese evaluada su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado, tioeterificación y tipo Suzuki-Miyaura con los derivados de Ni(II) y Pd(II), respectivamente.

En su conjunto, en este trabajo se presenta la obtención de compuestos tipo pinza no simétricos con metales del grupo 10 (Ni y Pd), a partir de materias primas comercialmente disponibles de una manera fácil y sencilla, ya que la metodología de síntesis procede a través de un proceso sencillo en dos pasos.

Antecedentes

Capítulo 1

**Los compuestos tipo pinza de metales de transición,
su aplicación como especies catalíticas en síntesis orgánica.****1.1 Los ligantes tipo pinza**

Los compuestos tipo pinza fueron sintetizados por primera vez por Moulton y B. L. Shaw en 1976 ^[1], siendo motivo de atención por parte de la comunidad química desde entonces, debido a su peculiar reactividad y estabilidad, aunque el estudio de su química ha sido explorado extensamente durante la última década. ^[2,3,4] Este interés ha motivado diferentes revisiones publicadas a lo largo de este periodo de tiempo. ^[5]

Así, existen compuestos tipo pinza de naturaleza aromática (Figura 3a), o alifática (Figura 3b) y hoy en día podemos encontrar compuestos tipo pinza con geometrías muy variadas, produciendo ambientes atípicos para el átomo central ^[6] e incluso estabilizando estados de oxidación poco comunes para algunos metales. ^[7]

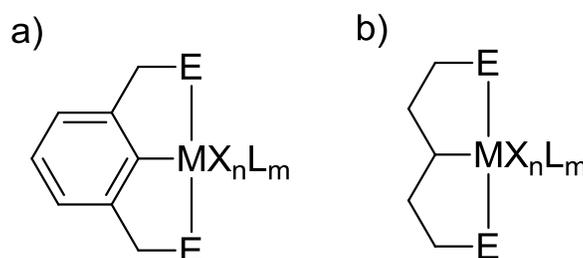


Figura 3. Estructura general de los compuestos tipo pinza. a) esqueleto aromático, b) esqueleto alifático

Los ligantes tipo pinza ofrecen la posibilidad de poder controlar la reactividad del metal a través de los enlaces que forma con éste, actuando de manera tridentada ya que contienen un átomo donador central (E), monoaniónico en caso de ser carbono (el caso más frecuente), el cual tiene cadenas espaciadoras en posiciones adyacentes hacia ambos lados, las cuales a su vez contienen átomos donadores neutros (D) en posición *trans* uno del otro [2] que se enlazan de manera dativa hacia el metal. El ambiente de coordinación alrededor del metal usualmente es de un plano cuadrado, donde el ligante se ubica de forma meridional.

Comúnmente se utilizan los símbolos de los átomos donadores involucrados DED', para poder nombrar a éstos compuestos de forma sencilla. (Figura 4)



- D** Modulación estérica y electrónica
- X_mL_n** Contraiones u otros ligantes
- R** Modulación estérica o inducción quiral
- Y** Sitio para anclar a soporte o con efecto estérico remoto

Figura 4. Sitios potenciales de modificación en el esqueleto de los compuestos tipo pinza.

Así, la versatilidad de éstos compuestos, ha permitido que tengan un gran impacto como agentes importantes en transformaciones orgánicas enantioselectivas^[8], en la activación de enlaces difíciles de activar, como materiales dendriméricos y de soporte^[9], sensores^[10], agentes terapéuticos y farmacéuticos^[11], y como catalizadores eficientes en reacciones de síntesis orgánica.

Lo robusto de los compuestos tipo pinza hace que estas especies químicas sean activas a altas temperaturas aun en presencia de oxígeno y humedad, esto es debido a que los átomos donadores (D) se anclan al centro metálico en el sistema, produciendo así especies con una mayor estabilidad térmica, capaces de soportar temperaturas mayores a los 200°C sin que exista una aparente descomposición.

La habilidad de modular de manera sencilla e independiente el impacto estérico y electrónico de un ligante, provee una amplia gama de oportunidades para influenciar las propiedades tanto físicas como químicas en un compuesto organometálico de este tipo.

Una estrategia para mejorar la actividad catalítica de los compuestos tipo pinza, es la introducción de grupos donadores distintos $D \neq D'$, favoreciéndose con esto procesos importantes como la hemilabilidad^[12].

El término “ligante hemilábil” fue introducido hace unos 20 años ^[13], sin embargo, el fenómeno por sí mismo fue recientemente observado^[14], y puede relacionarse con el efecto *trans*, favoreciendo la apertura de sitios de coordinación o vacantes sobre el metal^[15]. Si se consideran los grupos donadores X y Y distintos entre sí, aquel efecto *trans* que sea dominante habrá de promover la salida de la esfera de coordinación del metal del donador opuesto a él (Figura 5). ^[16].

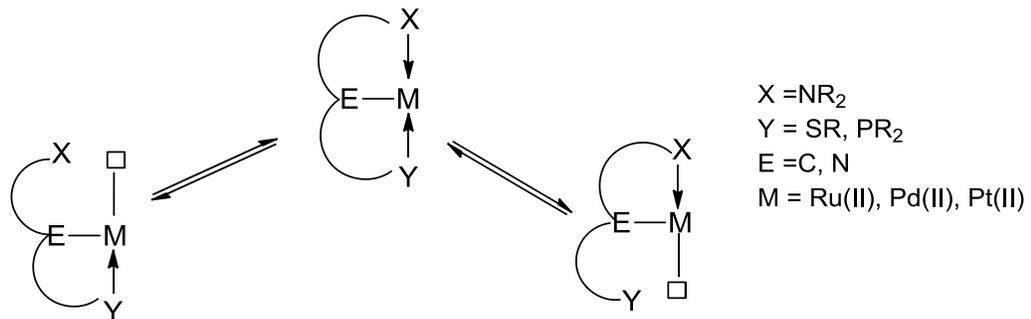
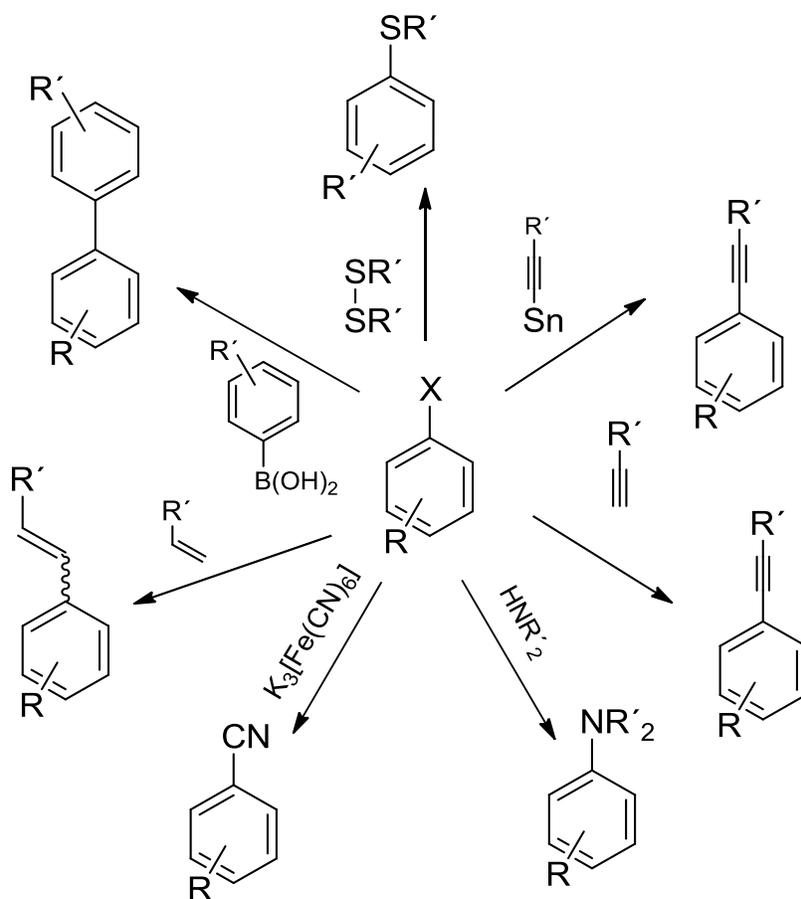


Figura 5. Hemilabilidad en complejos tipo pinza

1.2 Los compuestos tipo pinza y su actividad como especies catalíticas.

Hoy en día la química de los compuestos de metales de transición del grupo del Pt (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ni y Pt) en reacciones catalíticas es abundante y variada ^[17].

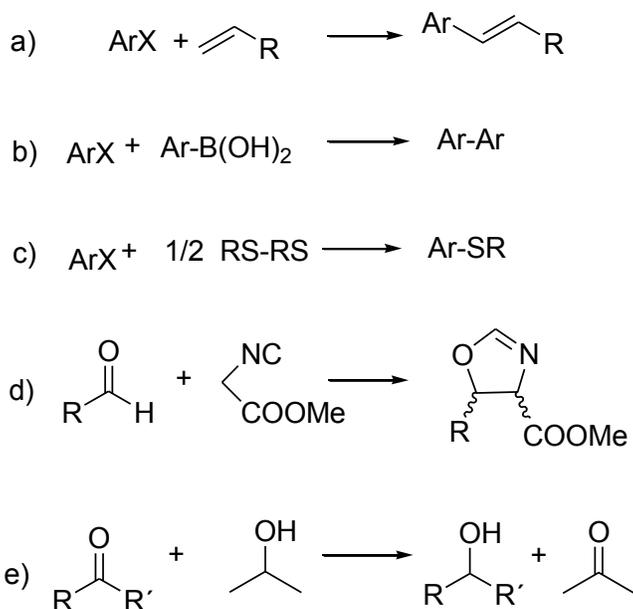
Los acoplamientos cruzados (Esquema 1) son reacciones que durante la última década han cobrado una importancia relevante en síntesis orgánica, siendo este tipo de reacciones catalizadas por compuestos derivados de metales de transición y por compuestos tipo pinza.



Esquema 1. Reacciones de acoplamiento cruzado.

Como ya se mencionó, lo robusto de los complejos tipo pinza, debido al anclaje del metal con los átomos donadores (los cuales pueden ser distintos), y la modulación de las propiedades estéricas y electrónicas, deriva en el éxito de estas especies en procesos catalíticos.

A continuación se presentan algunas reacciones en las cuales los compuestos tipo pinza tienen una actividad catalítica importante (Esquema 2).



Esquema 2. Algunas reacciones en las cuales los compuestos tipo pinza han sido empleados como catalizadores eficientes. a) Reacción de Heck ^[18], b) Reacción de Suzuki-Miyaura ^[19], c) Reacción de tioeterificación ^[20], d) Reacción de condensación ^[21,22], Reacción de hidrogenación por transferencia ^[23].

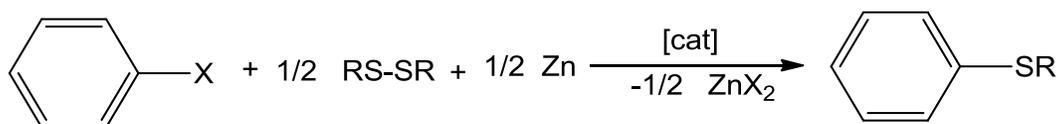
En el presente trabajo se examina la actividad catalítica de compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) en reacciones de Tioeterificación y compuestos tipo pinza no simétricos de Pd(II) en reacciones tipo Suzuki-Miyaura. Por lo anterior, a continuación se da una breve explicación sobre en qué consisten cada una de estas transformaciones.

Capítulo 2

Reacciones de acoplamiento cruzado

2.1 Reacción de Tioeterificación. Acoplamiento C-S

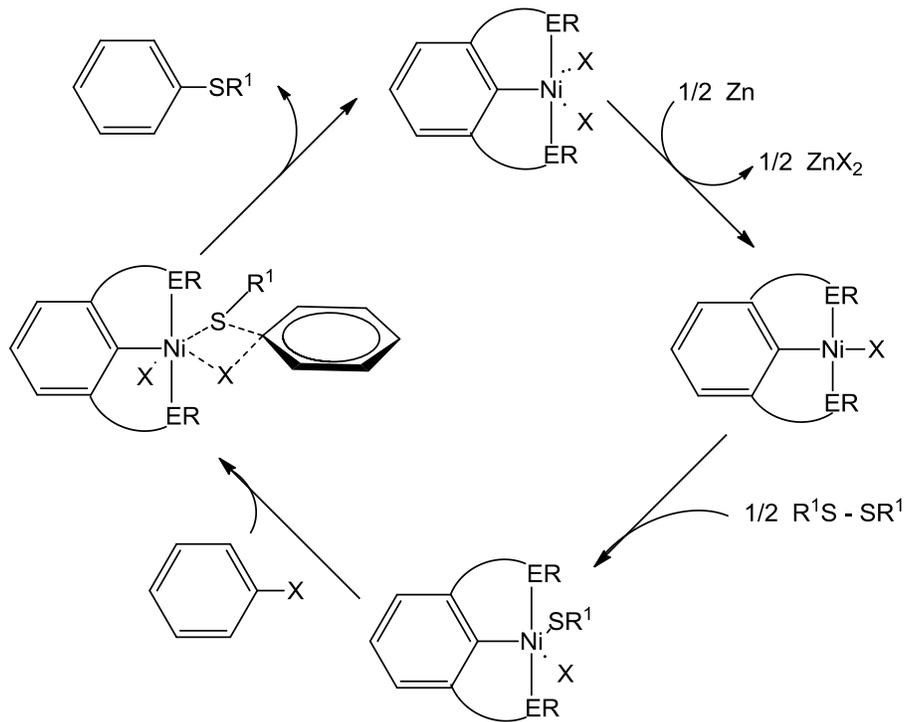
La reacción de tioeterificación consiste en un acoplamiento carbono-azufre. En general se empleaban aril o alquiltiolatos como materias primas de elección, hasta que en el año 2004 fue informado por primera vez el proceso de tioeterificación utilizando disulfuros y halogenuros de arilo por Taniguchi y colaboradores^[24]. El esquema 3 muestra la reacción general de tioeterificación vía ruptura de disulfuros.



Esquema 3. Reacción de tioeterificación.

El empleo de catalizadores tipo pinza en reacciones de tioeterificación, utilizando zinc como agente reductor, ha sido estudiado por el grupo de D. Morales-Morales^[20].

En el Esquema 4 podemos ver el mecanismo de acoplamiento C-S (tioeterificación) propuesto, el cual es una variante del informado recientemente por nuestro grupo de trabajo^[21] con el empleo de un catalizador de Ni, en donde se observa la reducción del catalizador hacia el intermediario de Ni(I), y la subsecuente adición del grupo SR y de ArX para producir el ordenamiento en el intermediario, eliminándose finalmente el tioéter correspondiente como producto final deseado.



Esquema 4. Mecanismo de tioeterificación involucrando un catalizador tipo pinza de Ni(II).

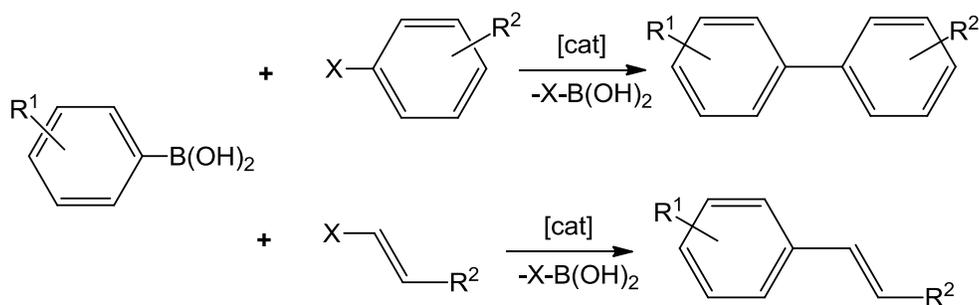
2.2 Reacción de Suzuki-Miyaura. Acoplamiento C-C

La reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura entre ácidos arilborónicos con haloarenos o ariltriflatos es una de las más poderosas reacciones para lograr enlaces C-C ^[25]. Muchos complejos con diferentes metales de transición se usan como catalizadores para promover esta reacción ^[26].

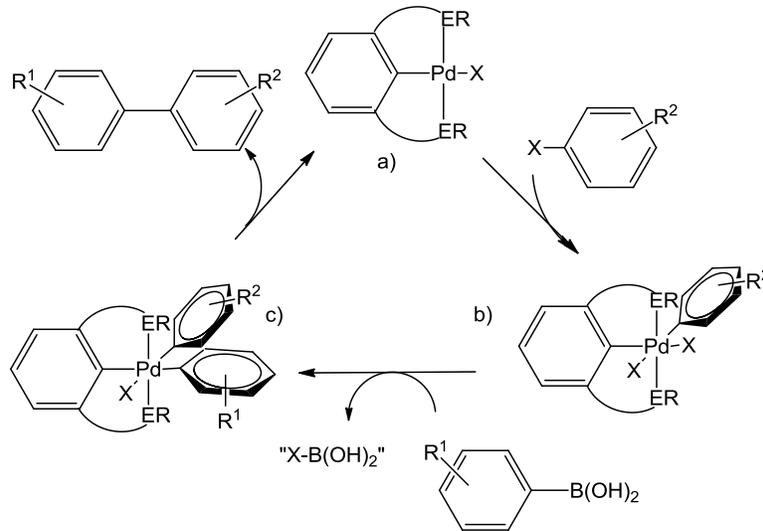
Debido a la estabilidad frente al oxígeno y la humedad, y en gran parte a la cantidad de ácidos borónicos comercialmente disponibles, la reacción de Suzuki-Miyaura ha tenido un desarrollo importante en las últimas décadas por su aplicación en síntesis orgánica.

Con la reacción de Suzuki-Miyaura se logra la arilación de halogenuros arílicos u olefínicos. Se lleva a cabo entre electrófilos orgánicos derivados de ácidos fenilborónicos para dar lugar a la formación de enlaces C-C (sp^2-sp^2). La reacción típica se lleva a cabo en presencia de una base y empleando complejos de paladio como precursores catalíticos ^[27].

Esta reacción ha demostrado ser eficientemente catalizada por compuestos tipo pinza, siendo altamente selectiva a los enlaces carbono-halógeno como ha sido demostrado por experimentos en los cuales se han empleado bromobencenos con diferentes sustituyentes sobre el anillo aromático ^[19]. En el Esquema 5 y 6, se muestran la reacción general tipo Suzuki-Miyaura y el mecanismo de reacción de ésta, respectivamente.

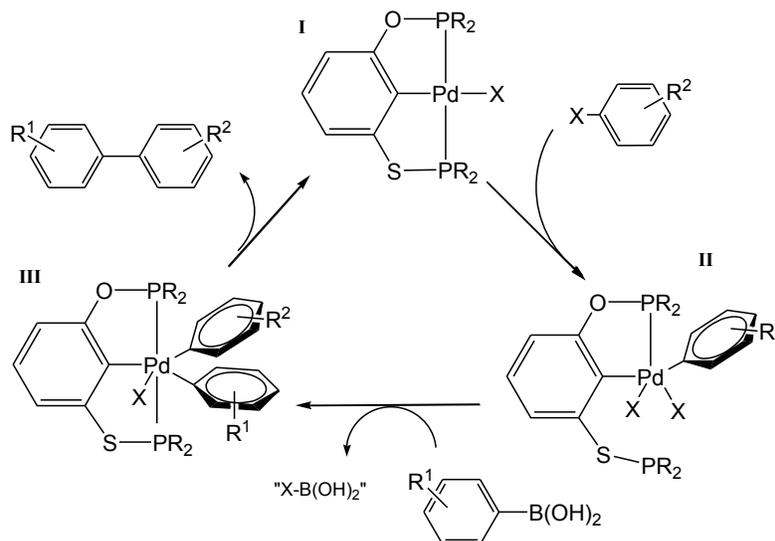


Esquema 5. Reacción general tipo Suzuki-Miyaura



Esquema 6. Ciclo catalítico para la reacción de Suzuki-Miyaura

Basado en el mecanismo anterior, y tomando en cuenta la posible hemilabilidad de los compuestos tipo pinza no simétricos, a continuación vemos una propuesta del mecanismo para el ciclo catalítico de la reacción de Suzuki-Miyaura involucrando especies tipo POCSP.



Esquema 7. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de Suzuki-Miyaura con especies tipo POCSP

2.3 Compuestos tipo pinza de Pd y Ni

Son varios los ejemplos que podemos encontrar sobre el uso de catalizadores de paladio en reacciones de acoplamiento como los mencionados en el Capítulo 1. Entre los complejos organometálicos más estudiados por sus aplicaciones en catálisis se encuentran los derivados de paladio ^[28, 29]. Dentro de este contexto, los compuestos denominados paladaciclos, poseen una muy buena estabilidad gracias a la presencia de un grupo donador adicional al enlace organometálico M-C ^[30]. Esta estabilidad generalmente se encuentra favorecida por la presencia de dos grupos donadores en el mismo ligante.

También se ha estudiado la presencia de grupos R electroattractores sobre compuestos tipo pinza de paladio que contengan átomos de azufre situados en los brazos del ligante con el fin de determinar si dichos átomos de azufre todavía cuentan con la densidad electrónica suficiente para formar el enlace de coordinación con el centro metálico. De esta forma, R. Cervantes *et al.* ^[31] encontraron que al utilizar bencentiolatos mono y polifluorados, el número y posición de los átomos de flúor tienen un efecto importante en la formación y rendimiento de los compuestos (Figura 6). Así, los bencentiolatos con más de un átomo de flúor no producen el compuesto tipo pinza y los grupos R electroattractores restan estabilidad al compuesto.

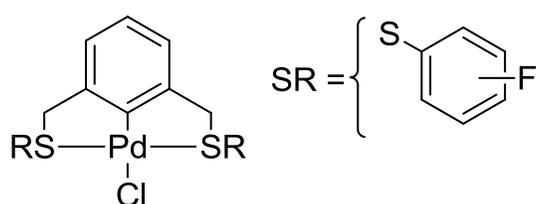


Figura 6. Compuestos tipo pinza SCS de Pd(II).

Los sistemas tipo pinza SCS de Pd(II) poseen una alta estabilidad térmica; sin embargo, a pesar de esto, son muy pocos los estudios que se han realizado acerca de su capacidad catalítica ^[32, 33].

En el grupo de trabajo de Morales-Morales recientemente se han reportado estructuras tipo pinza PCP^[34] y SPS de Pd(II), así como la posterior evaluación catalítica de una serie de estos compuestos en reacciones de acoplamiento C-C^[35], además de la obtención de los correspondientes compuestos tipo pinza SPS de Ni(II) y Pt(II) para llevar a cabo estudios catalíticos en reacciones de acoplamiento C-N y C-S ^[36].

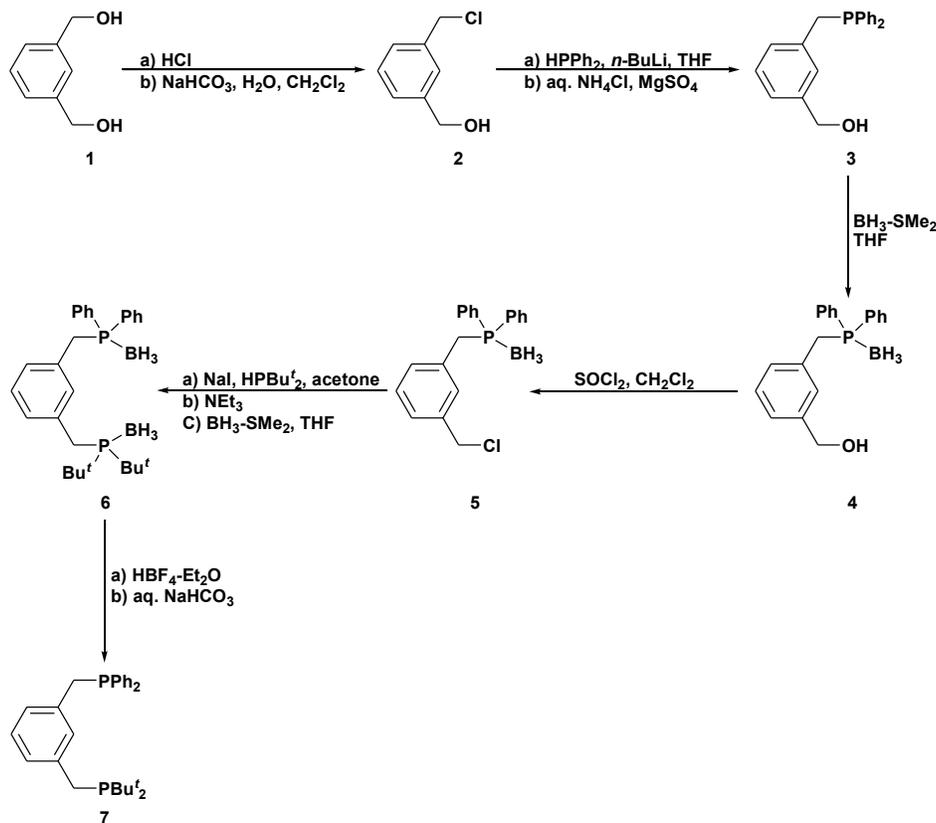
Los compuestos tipo pinza que contienen al níquel como centro metálico, han sido poco estudiados en comparación con los compuestos derivados de otros metales del grupo del platino, aunado a esto, los estudios sobre la actividad catalítica de compuestos tipo pinza de Ni(II) en reacciones de acoplamiento cruzado son muy pocos, aunque en los últimos años ha venido en aumento ^[37]. Sin embargo el estudio de compuestos tipo pinza de Ni(II) y su uso como catalizadores es de gran interés ya que las materias primas de este metal son considerablemente menos costosas que aquellas de Pd(II) y Pt(II).

Así, los compuestos tipo pinza de Pd(II) y Ni(II) como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado son de gran interés para nuestra investigación dados los pocos pero muy importantes estudios existentes sobre ellos.

Compuestos tipo pinza no simétricos

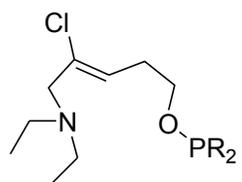
3.1 Síntesis de ligantes no simétricos.

Hoy en día, los compuestos tipo pinza de muchos elementos son conocidos y su química ha sido motivo de numerosos estudios, pero cabe destacar el hecho de que el número de ejemplos de compuestos tipo pinza no simétricos es limitado en comparación con sus análogos simétricos^[38], esto es debido a que su preparación es laboriosa ya que implica una serie de pasos para poder introducir diferentes grupos o átomos donadores. En el Esquema 8 podemos apreciar la obtención de un ligante no simétrico por el grupo de trabajo de Morales-Morales, cuya síntesis implica seis pasos de reacción^[39].

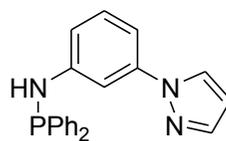


Esquema 8. Síntesis del ligante no simétrico $\{C_6H_4-1-(CH_2Bu^t)_2-3-(CH_2PPh_2)\}$.

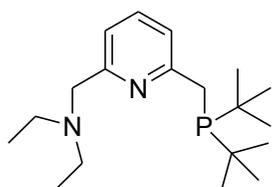
A continuación se ejemplifican algunos ligantes no simétricos que diversos grupos de trabajo han obtenido ^[40]



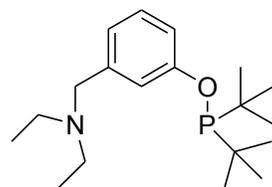
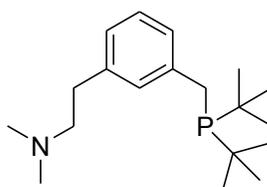
Dupont



San Martín & Domínguez



Milstein



Gong

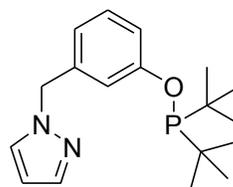


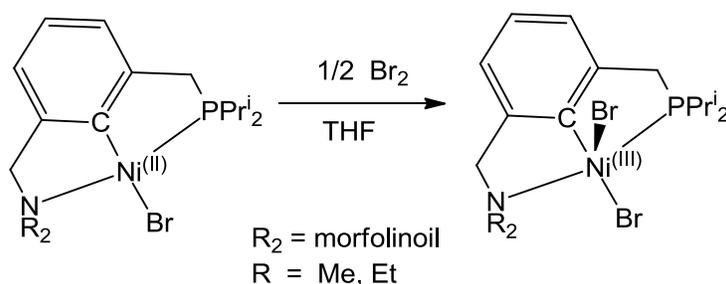
Figura 7. Algunos compuestos tipo pinza no simétricos.

Como podemos ver, los ejemplos de complejos tipo pinza no simétricos son pocos, además que los átomos donadores en la mayoría de los casos son átomos de N y P.

3.2 Compuestos tipo pinza no simétricos de Ni

En el grupo de trabajo de Zargarian *et al.*, se han estudiado complejos tipo pinza mixtos y simétricos de Ni (II). El proceso de metalación que involucra la activación del enlace C-H central del precursor del ligante, es más fácil para aquellos con donadores fosfinito PO(CH)OP que para aquellos con donadores fosfino P(CH)P [41, 42].

Zargarian y su grupo informaron recientemente sobre la preparación de complejos mixtos PC_{sp2}N de Ni(II), cuyos ligantes aromáticos combinan un donador duro con un donador blando [43], ellos encontraron que la presencia de distintos grupos amino NR₂ y la unidad diisopropilfosfinito en estos complejos, permitió estabilizar las especies pentacoordinadas de Ni(III), provenientes de la reacción con bromo elemental (Esquema 9).



Esquema 9. Formación de especies NCP de Ni(III).

Los resultados de este trabajo muestran que es posible estabilizar altos estados de oxidación a través de una modulación de la densidad electrónica sobre el metal, mediante el uso de grupos donadores de distinta naturaleza. Esta situación puede traducirse en una mejor capacidad de adaptación de especies similares, a través de las distintas etapas de ciclos catalíticos que involucren procesos de óxido reducción del metal.

Por otro lado, Wang *et al.* han mostrado gran interés en complejos con ligantes tipo pinza mixtos, en particular de Ni y Pd para promover acoplamientos C-C en la reacción de Kumada^[44] y Heck^[45] (Figura 8 (a) y Figura 8 (b) respectivamente).

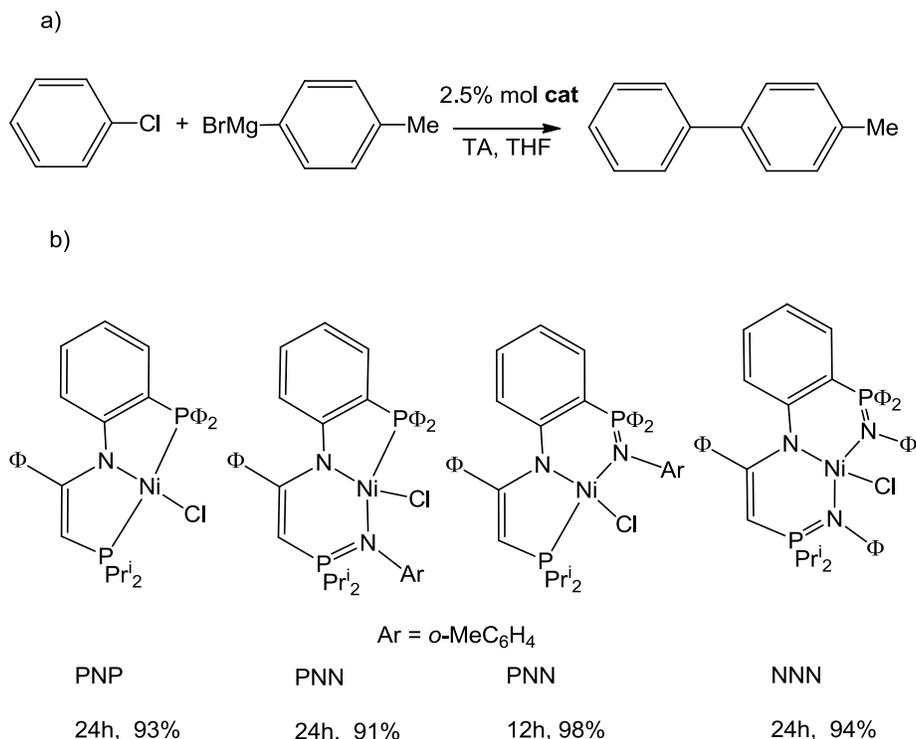


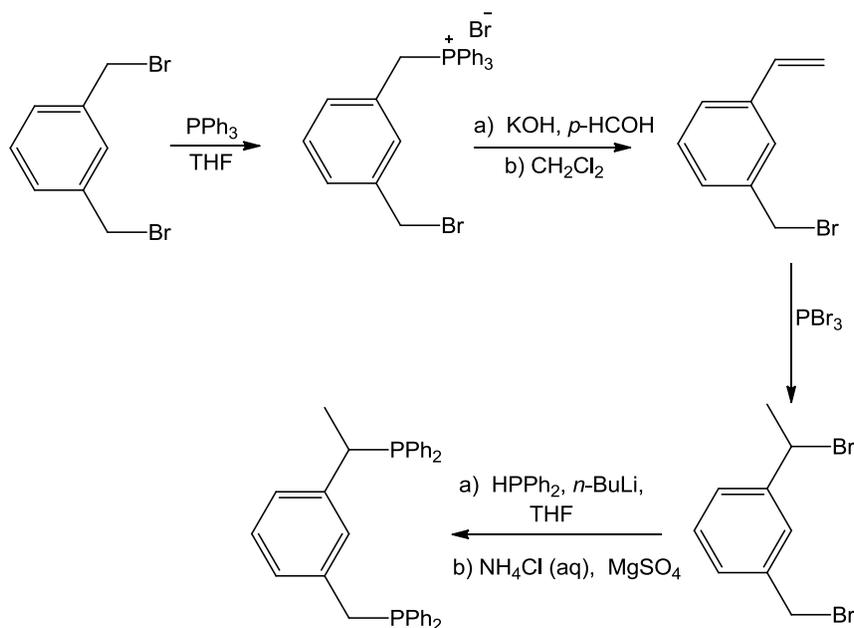
Figura 8. Reacción de Kumada (a) y complejos tipo pinza de Ni(II) utilizados como catalizadores en la reacción de Kumada (b).

En la reacción de Kumada, la cual involucra la adición catalizada de reactivos de Grignard a haluros de arilo para generar bifenilos, los complejos con ligantes mixtos tipo pinza de Ni(II), mostraron ser efectivos para promover la reacción a temperatura ambiente^[44a]. Aun cuando la síntesis de los ligantes no es sencilla, ya que requiere de al menos cuatro pasos de reacción, su empleo fue conveniente al mejorar la actividad catalítica del metal para activar clorobenceno, bajo condiciones muy suaves de reacción^[44b].

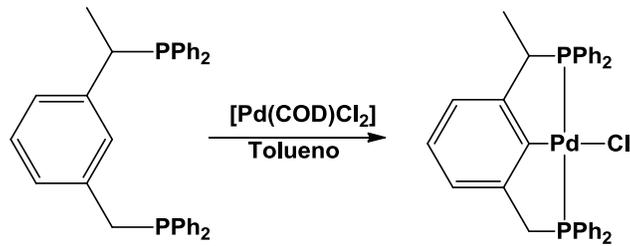
3.3 Compuestos tipo pinza no simétricos de Pd

Dentro del estudio de complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) se hace una revisión de los ejemplos más relevantes para este trabajo los cuales se presentan a continuación.

En el grupo de Morales-Morales y colaboradores, se han realizado estudios acerca de éstos sistemas catalíticos, un ejemplo de compuestos tipo pinza no simétricos PCP de Pd(II) fácilmente obtenido en tres pasos de reacción con altos rendimientos mediante la metalación del ligante tipo pinza no simétrico PCP con $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, para obtener el compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{-6}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2)\}]$ ^[19] (Esquemas 10 y 11).

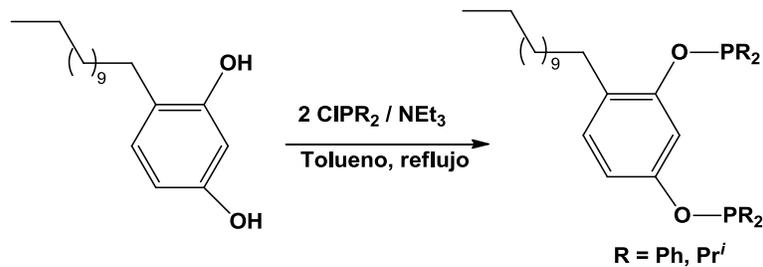


Esquema 10. Síntesis del ligante PCP tipo pinza no simétrico.

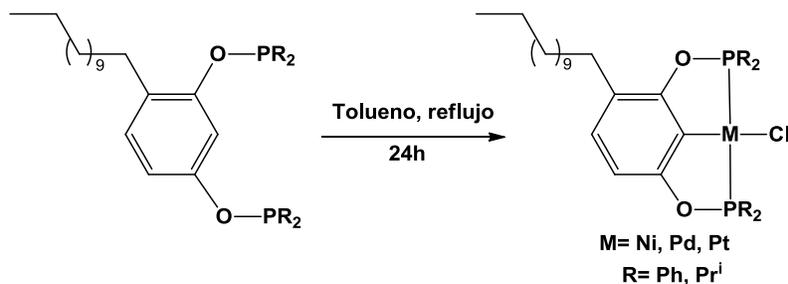


Esquema 11. Síntesis del compuesto tipo pinza no simétrico PCP-Pd(II)

Otra alternativa de obtención de compuestos tipo pinza no simétricos de Pd(II) consiste en la reacción entre $[4-(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3-(OH)}_2]$ con clorofosfinas ClPR_2 ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Pr}^i$), para obtener el ligante no simétrico POCOP (Esquema 12), con la consecuente metalación del ligante al adicionar MCl_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$) (Esquema 13). Una vez obtenidos los complejos no simétricos POCOP, fueron evaluados en reacciones tipo Suzuki-Miyaura^[19].



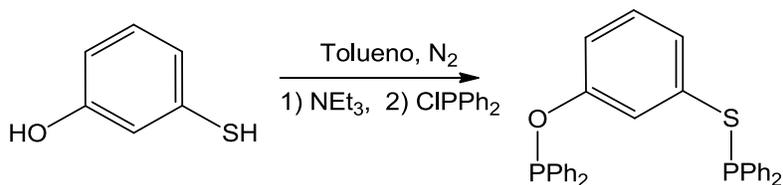
Esquema 12. Síntesis general de ligantes fosfinito.



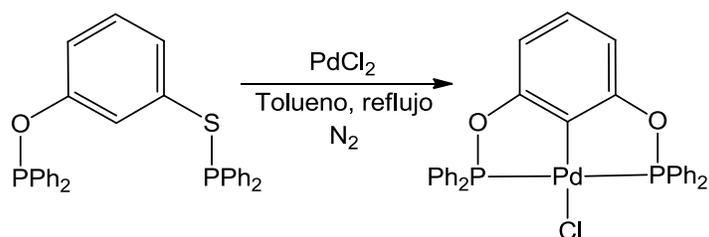
Esquema 13. Método general para la síntesis de los compuestos tipo pinza POCOP

Dentro del mismo contexto de compuestos tipo pinza no simétricos se encuentran ejemplos en los cuales se utilizan grupos donadores de distinta naturaleza. El grupo de Morales-Morales ha investigado muy recientemente acerca de compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II) con funcionalidades fosfinito y tiofosfinito^[47] y su actividad catalítica en reacciones de tioeterificación y tipo Suzuki-Miyaura^[48].

Los autores hacen reaccionar un equivalente de 3-mercaptofenol con dos equivalentes de clorodifenilfosfina en presencia de trietilamina como base, obteniendo el ligante no simétrico $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(SPPH}_2\text{)-3-(OPPH}_2\text{)}]$, (Esquema 14) posteriormente, proceden a realizar la metalación de éste al hacerlo reaccionar con PdCl_2 , para obtener el compuesto tipo pinza no simétrico $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(SPPH}_2\text{)-6-(OPPH}_2\text{)}\}]$ (Esquema 15)^[48].



Esquema 14. Síntesis del ligante no simétrico $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(SPPH}_2\text{)-3-(OPPH}_2\text{)}]$

Esquema 15. Síntesis del compuesto [PdCl{C₆H₃-2-(SPPH₂)-6-(OPPh₂)}]

Como ya se mencionó anteriormente, la obtención de los compuestos tipo pinza no simétricos, implica una síntesis laboriosa y muchos pasos de reacción, por lo cual no hay muchos ejemplos de este tipo de compuestos. En el presente trabajo, se presenta una alternativa fácil y sencilla para la obtención de compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II) con funcionalidades fosfinito- tiofosfinito en un proceso de dos sencillos pasos.

Capítulo 4

Compuestos con enlace S-S

Aunque los disulfuros son generalmente considerados como los principales clases de compuestos con enlace azufre-azufre, entre los cuales están los disulfuros alifáticos (RSSR o RSSR'), aromáticos (ArSSAr, ArSSAr') existen varios compuestos de interés de este tipo, como lo son los polisulfuros: $R(S)_nR$, S_8 [49], derivados sulfenilo, disulfuros dialquilsulfonados: RSO_2SSSO_2R [50], y los politionatos: $-O_3SS_nSSO_3-$. [50]

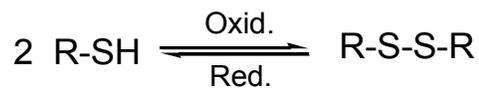
4.1 El interés en la ruptura del enlace azufre-azufre en los disulfuros.

Además del interés de muchos teóricos en la escisión del enlace azufre-azufre, existen varias áreas de estudio en las que el conocimiento de la estructura del enlace S-S y los mecanismos de su ruptura son de gran importancia.

La activación de los enlaces E-E y E-H, donde E= B, Si, S, Sn, y su transferencia a moléculas de carbono insaturadas son procesos importantes en síntesis orgánica [51,52]. Específicamente la formación del enlace carbono-azufre está presente en reacciones que son muy importantes para el desarrollo de fármacos y algunos compuestos organosulfurados biológicamente activos [53].

Dentro del área de la Bioquímica, se incluyen estudios acerca de los enlaces cruzados S-S de las cadenas polipeptídicas de la insulina [54, 55]; el papel de los enlaces disulfuro en la desnaturalización y subsecuente coagulación de proteínas tales como la albúmina sérica. Otras investigaciones son acerca de equilibrios de óxido-reducción (Esquema 16) de tioles para generar disulfuros y viceversa, este tipo de equilibrio tiene gran importancia en Bioquímica ya que la unión S-S forma puentes inter e intramoleculares en las proteínas y de ello depende su estructura y función biológica.

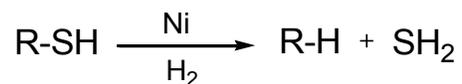
Estas reacciones se usan curiosamente para producir planchados permanentes en tejidos de lana y para el rizado del cabello, para ello se tratan con un agente reductor que separa los enlaces S-S “aflojando” las fibras, en este estado reducido, se moldean las fibras y se vuelven a oxidar para fijarlas.



Esquema 16. Equilibrio redox disulfuro-tiol.

Industrialmente, existen reacciones de disulfuros en donde se involucran escisiones del enlace azufre-azufre, como agentes de transferencia de cadena en estudios de polimerización, iniciadores de radicales^[56] y es de suma importancia la investigación acerca de la química de los polímeros en las cuales reacciones de di y polisulfuros con olefinas están presentes^[57].

Además la ruptura del enlace azufre-azufre en los disulfuros es muy importante ya que se obtienen tioles y sus derivados por reducción del enlace S-S, mismos que se pueden reducir con Ni e H₂ dando SH₂ y el hidrocarburo correspondiente (Esquema 17). Esta reacción se llama desulfuración y en la industria petroquímica se utiliza para eliminar los compuestos azufrados de las fracciones del petróleo, usando H₂ a una alta presión y temperaturas de 300 a 400°C con un catalizador de Co-Mo.

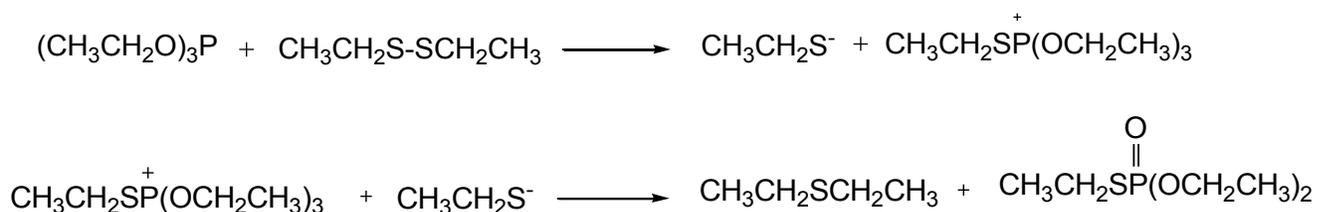


Esquema 17. Reacción de desulfuración.

La ruptura de los enlaces S-H y S-S es bien conocida y puede ser lograda usando metales de transición ^[58], y principalmente grupos de nucleófilos y electrófilos ^[59]. Recientemente varios artículos han descrito el uso de ácidos de Lewis par catalizar la desulfuración de alquenos y alquinos empleando BF₃ ^[60], AlCl₃ ^[61], FeCl₃ ^[61], y ZnCl₃ ^[62], como catalizadores. En cada caso, se propone que el ácido de Lewis inicialmente interacciona con el disulfuro generándose así un catión sulfenio, el cual reacciona con el enlace insaturado carbono-carbono. El ataque nucleofílico del intermediario por el anión tiolato da como resultado el producto ditiolato deseado.

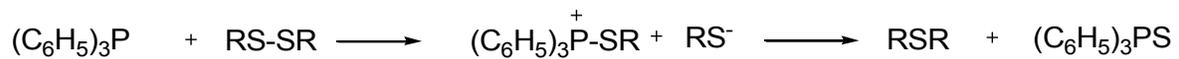
4.2 Ruptura de disulfuros inducida por bases cuyo átomo nucleofílico es fósforo.

Parece haber una gran afinidad del fosforo hacia el azufre, esto es presumiblemente debido a su alta polarizabilidad y por su tamaño, lo que le permite utilizar los orbitales 3d vacíos del azufre más eficazmente. Los trialquilfosfinitos pueden reaccionar fácilmente con el disulfuro de dietilo, un disulfuro que es más estable que otras bases (Esquema 18), produciéndose la ruptura del enlace disulfuro, seguida de la dietilación del catión fosfonio producido.



Esquema 18. Reacción entre un aquilfosfinito y sulfuro de dietilo.

La trifenilfosfina es una base menos fuerte que las trialquilfosfinas, sin embargo, Schönberg y Barakat^[63] demostraron que varios alquil y arildisulfuros incluyendo difenildisulfuro fueron escisionados efectivamente por trifenilfosfina a reflujo con benceno como disolvente. Inicialmente los autores formularon un mecanismo basado en la formación de radicales libres, pero finalmente estuvieron de acuerdo con la propuesta de Foss y Challenger^[64] en la cual la propuesta de un desplazamiento iónico es más probable. (Esquema 19)



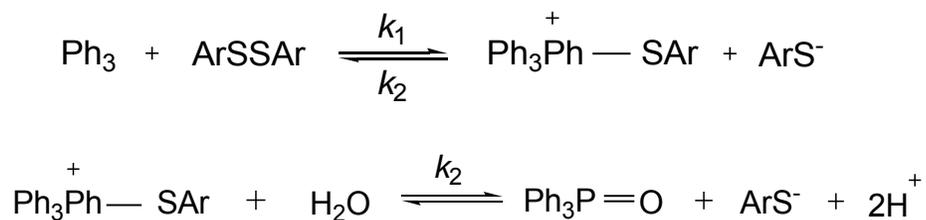
Esquema 19. Ruptura de disulfuros debida a trifenilfosfina mediante una reacción de desplazamiento.

Por otra parte, las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular SN_2 , son algunas de las reacciones utilizadas ampliamente en química orgánica, un subconjunto importante de dichas transformaciones implica la división de los enlaces disulfuro en bioquímica. La relativa facilidad con que se puede romper y unir nuevamente este enlace, hace a esta área de la química a la vez interesante y esencial para una serie de transformaciones bioquímicas. De hecho, la importancia de las reacciones de intercambio tiol-disulfuro en bioquímica ha estimulado diversas investigaciones físico-orgánicas. Además, se ha demostrado que las fosfinas promueven la desulfuración de di y trisulfuros^[65], mientras que la conversión de disulfuros a tioles por medio de fosfinas en presencia de agua es ampliamente conocida^[66, 67].

Adicionalmente, un estudio computacional reciente, sugiere que las fosfinas reaccionan con los disulfuros vía un mecanismo tipo SN_2 , generándose sales catión fosfonio-anión tiolato, de la forma $[\text{R}_3\text{PSR}][\text{SR}]$ ^[68], que se cree participan en la metátesis de disulfuros catalizada por fosfinas^[69].

Aunque estos intermediarios todavía no se han podido aislar, se conoce que los cationes tiofosfonio $[R_3PSR]^+$, son especies estables ^[70] y se han preparado por medio de la reducción electrofílica de disulfuros ^[71] en presencia de fosfinas o por la reducción de sulfuros de fosfinas^[72]. Reportes relacionados de cationes sulfenio $[RS]^+$ son raros, ya que esta especie sólo se ha observado en fase gaseosa ^[73] o por la estabilización con uno o dos átomos de nitrógeno donadores ^[74].

Overman y colaboradores ^[75] sugieren dos pasos en el proceso de ataque de la trifenilfosfina sobre una serie de alquil y aril disulfuros. En el primer paso, ellos proponen que el átomo de fósforo ataca al átomo de azufre a lo largo del enlace S-S desplazando un anión tiolato como contraión de la formación del catión tioalcoxilfosfonio. En un subsecuente paso, se sugiere que el intermediario catiónico es sometido a hidrólisis para formar óxido de fosfina y un segundo equivalente del anión tiolato. (Esquema 20)



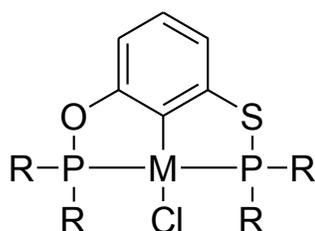
Esquema 20. Mecanismo de reacción propuesto para la ruptura de arildisulfuros.

Objetivos

Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar compuestos tipo pinza no simétricos POCSP de Ni (II) y Pd(II) con estructura general:



R= Ph, ⁱPr, ^tBu

M= Pd, Ni

y evaluar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado C-S y C-C.

Objetivos particulares:

- 1.- Sintetizar y caracterizar la serie de ligantes POCSP del tipo [C₆H₄-2-(OPR₂)-6-(SPR₂)] donde R son los sustituyentes Ph, ⁱPr, ^tBu.
- 2.- Sintetizar y caracterizar los compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II) derivados de los ligantes antes mencionados.
- 3.- Evaluar la actividad catalítica de los compuestos tipo pinza no simétricos obtenidos, en reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono y carbono-azufre. Analizar el posible efecto de los diferentes grupos R, así como del centro metálico en el comportamiento de los compuestos tipo pinza no simétricos como catalizadores.

Hipótesis

Hipótesis

Dado que los compuestos tipo pinza tienen la ventaja de poder modular la reactividad del metal a través de los enlaces que el ligante forma con éste, variándose así el impacto estérico y electrónico, si utilizamos en la estructura dos átomos donadores de naturaleza distinta, como el oxígeno y otro calcógeno más suave como el azufre, esto repercutirá en las propiedades catalíticas de los compuestos obtenidos, pudiendo ser evaluados sus efectos en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Suzuki-Miyaura y de tioeterificación.

Resultados

Capítulo 5

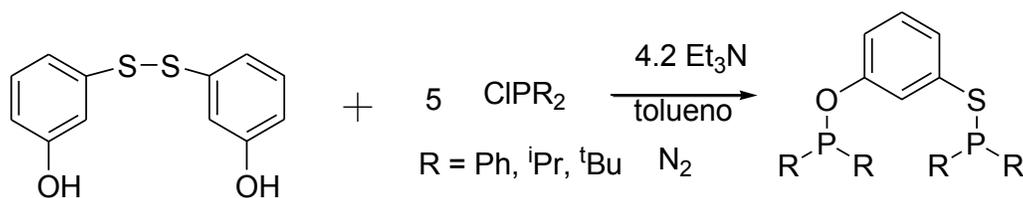
Obtención de los ligantes POCSF

5.1 Síntesis de los ligantes $[C_6H_4-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)]$ $R = Ph, ^iPr, ^tBu$

La metodología seguida para la síntesis de los ligantes POCSF es la siguiente:

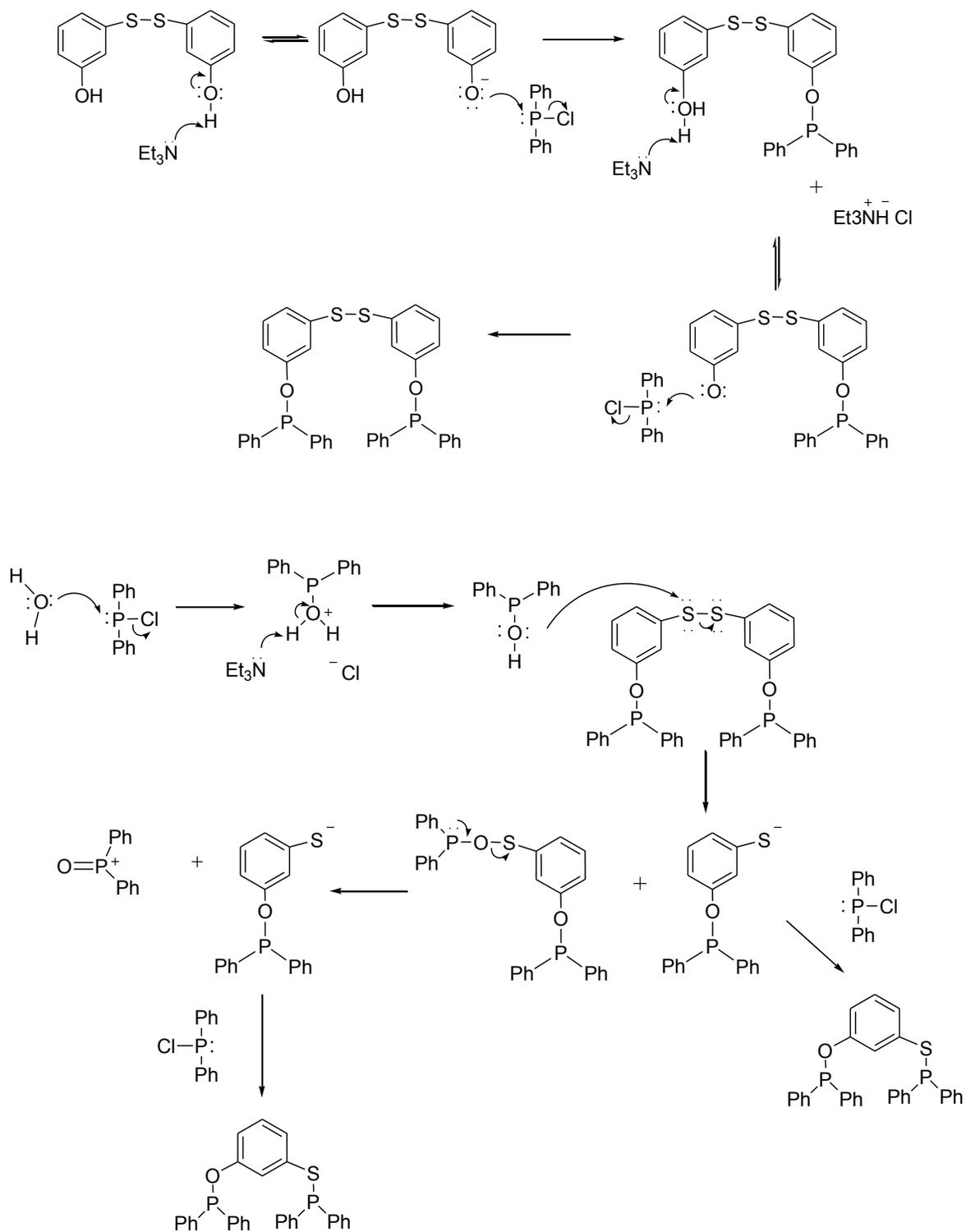
En un matraz Schlenk se agrega un equivalente de 3,3-dihidroxidifenildisulfuro y se purga con nitrógeno (4x). Después se agrega tolueno anhidro (40 mL), seguido de la adición de 4.2 equivalentes de trietilamina y se deja en agitación bajo atmósfera inerte por 10 minutos. A continuación se adicionan un exceso de $ClPR_2$ ($R = Ph, ^iPr, ^tBu$), (5 eq.) observándose una disolución blanquecina, la cual es mantenida a reflujo bajo atmósfera inerte por 12 hrs.

Durante este tiempo se observa la formación del sólido cristalino $Et_3N \cdot HCl$, el cual es separado por filtración bajo atmósfera inerte por medio de una cánula. Una pequeña porción de la disolución (~ 1 mL) es utilizada para obtener el espectro de $^{31}P \{^1H\}$ y así comprobar la formación del ligante y verificar su pureza (Esquema 21)



Esquema 21. Síntesis de la serie de ligantes POCSF; $[C_6H_4-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)]$ donde $R = Ph, ^iPr, ^tBu$

El mecanismo por el cual procede la ruptura del 3,3-dihidroxidifenildisulfuro, debido a la adición de la clorofosfina, es planteado como una propuesta basada en estudios previos de distintos grupos de trabajo^[64,66, 68], en donde se propone que la trietilamina utilizada no es anhidra, y el agua existente en ella sirve para formar a la especie Ph_2POH , (haciendo una analogía a la reacción de oxidación de Swern^[76]) la cual se propone sea la especie responsable de la ruptura del enlace disulfuro, formándose así el anión tiolato y la especie Ph_2POSR , la cual debido a la afinidad del átomo de fósforo por el oxígeno, genera la fosfina oxidada y otro anión tiolato el cual reacciona con clorodifenilfosfina para finalmente obtener el ligante tipo pinza no simétrico con funcionalidades fosfinito-tiofosfinito. A continuación se muestra el mecanismo de reacción propuesto.



Esquema 22. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de los ligantes tipo POSCP

5.1.2 Caracterización del ligante [C₆H₄-2-(OPPh₂)-6-(SPPPh₂)]

El compuesto obtenido se encuentra en disolución de tolueno anhidro, del cual se obtuvo el espectro de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (Figura 9).

Podemos ver dos señales finas ya que hay dos átomos de fósforo de distinta naturaleza en el compuesto obtenido, la señal que se encuentra a campo más bajo corresponde al fósforo del fosfito (P_O), y la señal que tiene un desplazamiento a campo más alto es el fósforo del tiosfosfito (P_S).

Ligante [C₆H₄-2-(OPPh₂)-6-(SPPPh₂)]: RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$, tolueno, δ (ppm): 111.83(s, P_O), 31.71 (s, P_S).

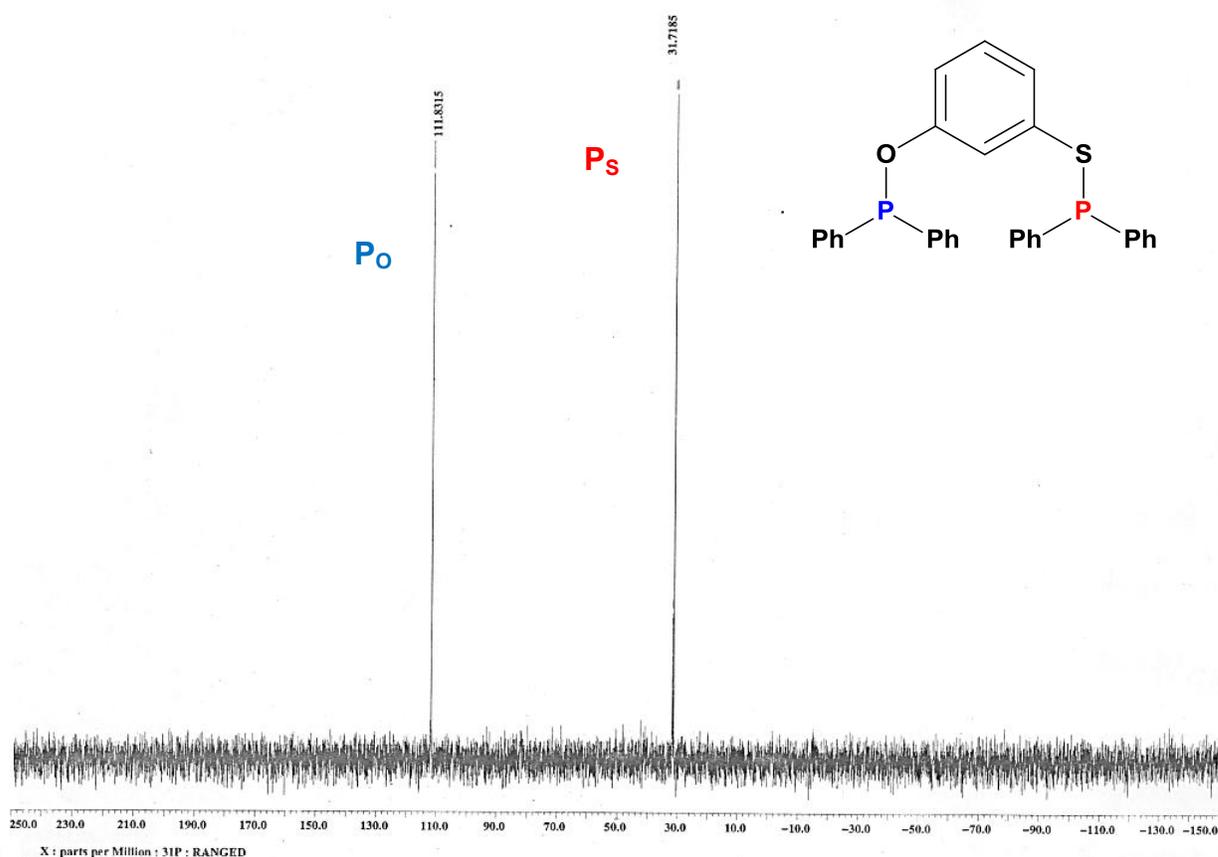


Figura 9. Espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ del ligante [C₆H₄-2-(OPPh₂)-6-(SPPPh₂)]

5.1.3 Caracterización del ligante $[C_6H_4-2-(OP^iPr_2)-6-(SP^iPr_2)]$

Al igual que el ligante anterior, este compuesto se encuentra en disolución de tolueno anhidro, del cual se obtuvo el espectro de $^{31}P \{^1H\}$. (Figura 10). Nuevamente observamos la presencia de dos señales mismas que corresponden a los dos átomos de fósforo.

Ligante $[C_6H_4-2-(OP^iPr_2)-6-(SP^iPr_2)]$: RMN $^{31}P \{^1H\}$, tolueno, δ (ppm): 132.88 (s, P_O), 67.09 (s, P_S).

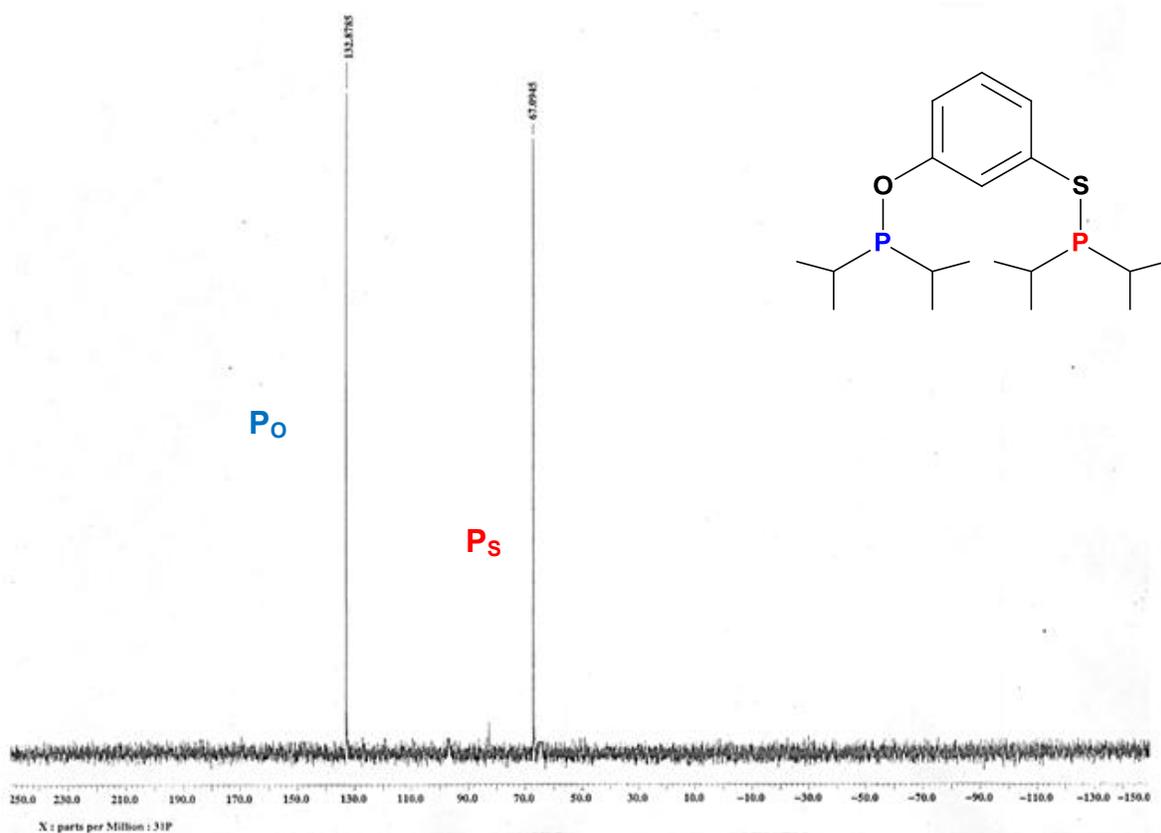


Figura 10. Espectro de RMN $^{31}P \{^1H\}$ del ligante $[C_6H_4-2-(OP^iPr_2)-6-(SP^iPr_2)]$

5.1.4 Caracterización del ligante [C₆H₄-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)]

Para la caracterización de este ligante, se obtuvo un espectro de RMN ³¹P {¹H}, de una disolución del compuesto en tolueno anhidro (tomada directo de la disolución del matraz Schlenk) (Figura 11) como podemos ver las señales corresponden a los dos átomos de fósforo presentes en la estructura, los cuales son de distinta naturaleza, debido al ambiente electrónico en el que se encuentran.

Ligante [C₆H₄-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)]: RMN ³¹P {¹H}, tolueno, δ (ppm): 146.72 (s, P_O), 81.46 (s, P_S).

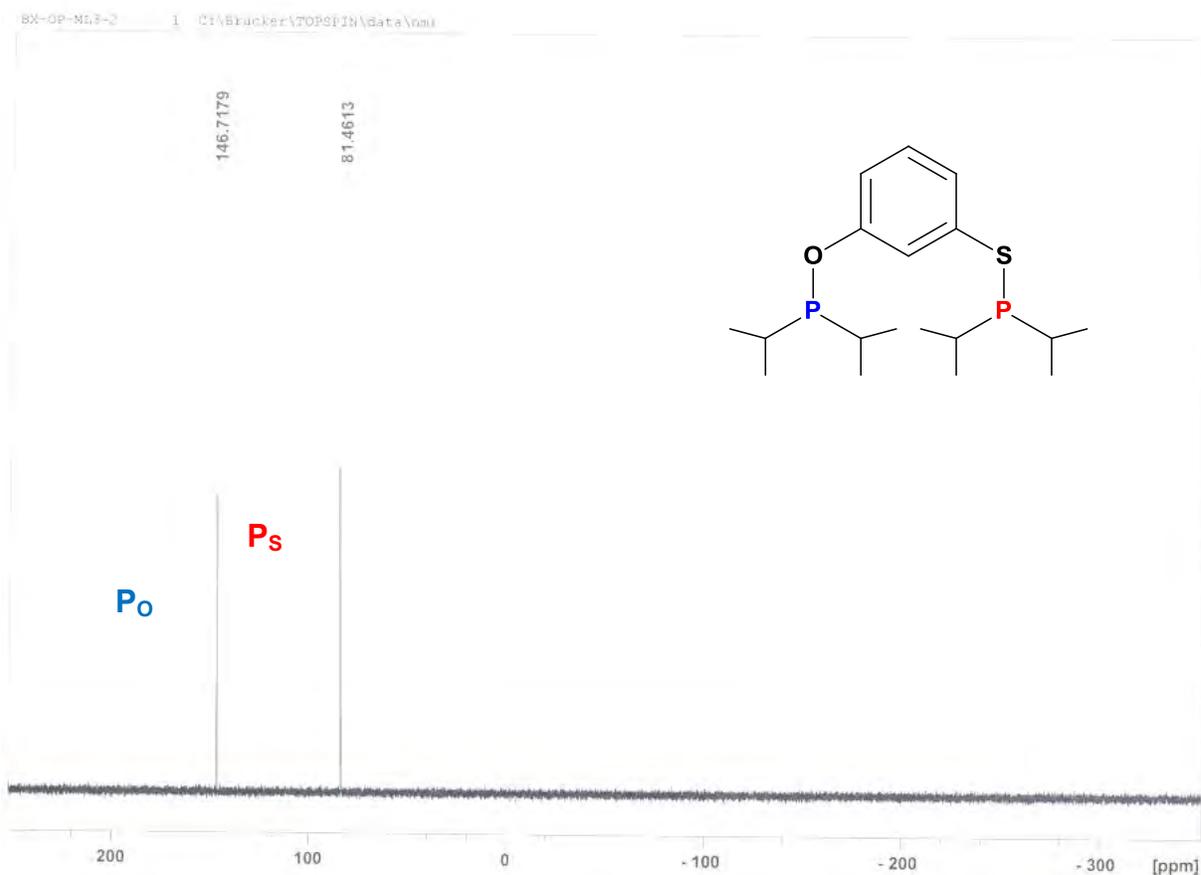


Figura 11. Espectro de RMN ³¹P {¹H} del ligante [C₆H₄-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)]

Como podemos ver, las señales en los espectros mostrados corresponden claramente a los dos tipos de fósforo presentes en la estructura, esto debido a que se encuentran en ambientes químicos distintos, siendo la señal que se encuentra desplazada a campo más bajo, la correspondiente al fosfinito.

Si comparamos los espectros de $[C_6H_4-2-(OP^iPh_2)-6-(SP^iPh_2)]$, $[C_6H_4-2-(OP^iPr_2)-6-(SP^iPr_2)]$ y $[C_6H_4-2-(OP^tBu_2)-6-(SP^tBu_2)]$ entre sí, vemos claramente como las señales son desplazadas hacia campo bajo una respecto a la otra conforme cambiamos de grupo sustituyente, los valores se muestran en la Tabla 1.

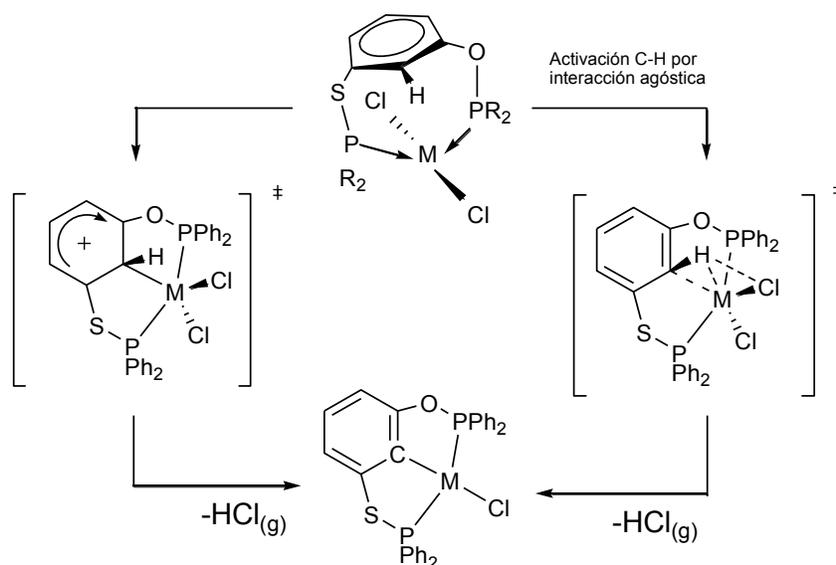
Tabla 1. Valores de desplazamiento de los átomos de fósforo de los ligantes.

Ligante	δ P1 (fosfinito) ppm	δ P2 (tiofosfinito) ppm
$[C_6H_4-2-(OP^iPh_2)-6-(SP^iPh_2)]$	111.83	31.71
$[C_6H_4-2-(OP^iPr_2)-6-(SP^iPr_2)]$	132.88	67.09
$[C_6H_4-2-(OP^tBu_2)-6-(SP^tBu_2)]$	146.62	81.46

De acuerdo a los valores, podemos decir que la capacidad donadora de los sustituyentes de los ligantes, hace que los valores sean desplazados hacia campo bajo. Es de esperarse que cuando realicemos la síntesis de los compuestos metalados con Pd y Ni, estos valores se vean aún más afectados y desplazados todavía más hacia campo bajo debido a la influencia del metal sobre los átomos de fósforo. Además es importante decir que se espera que las señales se desdoblen en dos grupos de señales dobles, como sería de esperar para el acoplamiento entre sí de dos átomos de fósforo de naturaleza distinta, a través de un centro metálico OP-M-PS.

Compuestos tipo pinza no simétricos de níquel y paladio.

Fue planteada una estrategia simple y sencilla de síntesis de los complejos tipo pinza no simétricos, mediante una reacción de ciclometalación a partir de los precursores POCSP correspondientes (obtención de ligantes, Capítulo 5). Hay dos propuestas factibles para la formación de metalociclos, mismas que pueden ser adaptadas a la formación de los compuestos tipo pinza no simétricos presentados en este trabajo; éstas son, mediante una reacción SNA o mediante un proceso de activación del enlace C-H por interacción M-H agóstica. [77] El proceso de ciclometalación en compuestos tipo pinza se ve favorecido mediante una coordinación κ^2 de ambos grupos fosfino, la cual coloca al metal en la proximidad del enlace C-H del anillo aromático (Esquema 23). Esto es de mayor relevancia para el caso del metal Ni, ya que el proceso de ciclometalación sobre un enlace C-H en sistemas análogos P,C-bidentados no se conoce. [77]



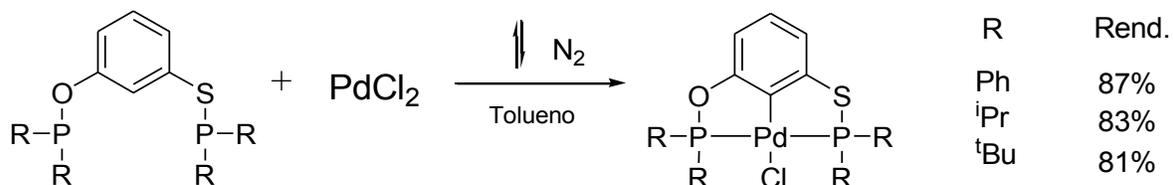
Esquema 23. Posibles intermediarios en la formación de complejos tipo pinza.

Capítulo 7

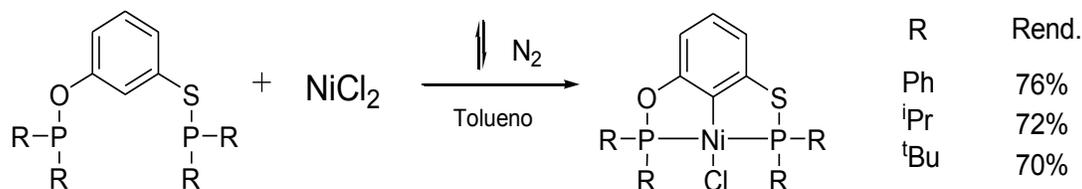
**Obtención de los compuestos tipo pinza no simétricos
de paladio (II) y níquel (II)**

Una vez obtenidos los ligantes y habiéndolos caracterizado, se procede a realizar la metalación inmediatamente, por lo cual al ser eliminado el $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ y recibida la disolución en un matraz Schlenk equipado previamente con un agitador magnético y purgado con N_2 , se le adiciona el cloruro del metal correspondiente (PdCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en cantidades equimolares, dejándose en agitación a reflujo durante 16 hrs. bajo atmósfera de N_2 . (Esquemas 24 y 25).

Cabe mencionar que el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue utilizado sin un tratamiento previo de secado, y sin la necesidad de preparar algún derivado activado como $\text{NiX}_2(\text{disolv})$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{disolv} = \text{THF}, \text{MeCN}$), siendo así lo suficientemente reactivo, esto es de suma importancia ya que la mayor parte de los compuestos de este tipo requieren de materias primas de Ni las cuales son sensibles al aire, por lo tanto, el poder utilizar el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ directo del envase implica un gran ahorro en tiempo y gasto energético, además de beneficiarnos en un manejo más fácil de los reactivos.



Esquema 24. Síntesis general para la serie de compuestos de Pd (II) del tipo $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPR}_2\text{)-6-(SPR}_2\text{)} \}]$ donde $\text{R} = \text{Ph}, \textit{i}\text{Pr}, \textit{t}\text{Bu}$.



Esquema 25. Síntesis general para la serie de compuestos de Ni (II) del tipo $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPR}_2\text{)-6-(SPR}_2\text{)}\}]$ donde R = Ph, ⁱPr, ^tBu.

Durante este tiempo de reacción se observaron cambios en la coloración de la disolución, iniciando en un color rojo para los compuestos de Pd(II) y disminuyendo la tonalidad hasta llegar a una coloración amarilla-naranja, para el caso de los compuestos de Ni(II), el color inicia en una disolución incolora en la cual el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se encuentra insoluble y con un color verde limón, y conforme avanza la reacción, la disolución se vuelve de un tono verde oliva, hasta llegar a una coloración naranja-ámbar. Una vez concluida la reacción, se filtra la disolución resultante y es evaporado el tolueno utilizando un rotavapor.

Los complejos $[\text{MCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPR}_2\text{)-6-(SPR}_2\text{)}\}]$ donde R= Ph, ⁱPr, ^tBu y M= Pd, Ni, son estables al aire y la humedad y fueron purificados por cromatografía en columna para evitar alguna impureza, utilizando como eluyente una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-pentano}$ (2:1), teniendo así el producto final puro, el producto se recrystaliza de una mezcla bifásica de diclorometano/isopropanol, obteniéndose finalmente cristales para un análisis por difracción de rayos X de monocristal.

Los compuestos $[\text{MCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPPh}_2\text{)}\}]$ donde M= Pd, Ni fueron reportados anteriormente^[5] pero con una ruta sintética diferente que implica varios pasos, además de materias primas costosas en comparación a las utilizadas en el presente trabajo.

7.1 Caracterización de los compuestos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Ni(II)

A continuación se presenta la caracterización de los compuestos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Ni(II), de ellos sólo se explican a detalle [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}] y [NiCl{C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}] teniendo en cuenta que para los otros compuestos, se realizó un análisis similar, cuyos datos obtenidos se encuentran en la sección experimental, así como los espectros interpretados se localizan en el anexo.

7.1.1 Propiedades Físicas.

Tabla 2. propiedades físicas de los compuestos [PdCl {C₆H₃-2-(OPR₂)-6-(SPR₂)}] donde R = Ph, ⁱPr, ^tBu.

Compuesto	Apariencia Física	Punto de Fusión	Rendimiento
[PdCl{C ₆ H ₃ -2-(OPPh ₂)-6-(SPPH ₂)}]	Sólido microcristalino blanco-transparente	280° C (punto de descomposición)	87%
[PdCl{C ₆ H ₃ -2-(OP ⁱ Pr ₂)-6-(SP ⁱ Pr ₂)}]	Sólido cristalino amarillo	138°C	83%
[PdCl{C ₆ H ₃ -2-(OP ^t Bu ₂)-6-(SP ^t Bu ₂)}]	Polvo color anaranjado	140°C	81%

Tabla 3. propiedades físicas de los compuestos [NiCl {C₆H₃-2-(OPR₂)-6-(SPR₂)}] donde R = Ph, ⁱPr, ^tBu.

Compuesto	Apariencia Física	Punto de Fusión	Rendimiento
[NiCl{C ₆ H ₃ -2-(OPPh ₂)-6-(SPPH ₂)}]	Sólido cristalino amarillo-dorado	160°C	87%
[NiCl{C ₆ H ₃ -2-(OP ⁱ Pr ₂)-6-(SP ⁱ Pr ₂)}]	Sólido cristalino café-ámbar	142°C	83%
[NiCl{C ₆ H ₃ -2-(OP ^t Bu ₂)-6-(SP ^t Bu ₂)}]	Sólido cristalino anaranjado	221°C	81%

7.1.2 Resonancia Magnética Nuclear.

Para el análisis de la resonancia magnética se toma como modelo de explicación, el compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$ y el compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(O}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)}\}]$ los resultados de los otros compuestos tipo pinza no simétricos de Pd(II) y Ni(II) obtenidos se presentan posteriormente a manera de tablas y los espectros correspondientes se muestran en el anexo.

En el espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$ (Figura 14) se observan cuatro señales, las cuales corresponden a la asignación dada a los protones de la estructura tal y como se muestra en la Figura 10.

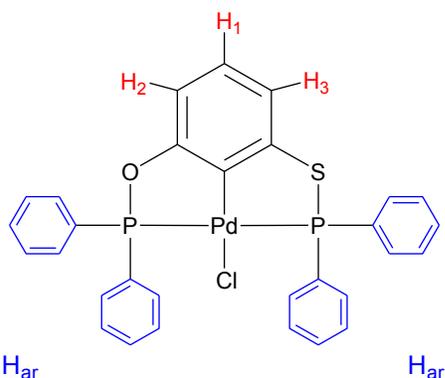


Figura 10. Asignación de los átomos de hidrógeno en el compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$.

Haciendo un análisis del espectro de RMN ^1H (Figura 14) podemos ver dos señales que se presentan como dobletes y se encuentran en la zona aromática, de ellas, una señal en $\delta = 6.99$ ppm es correspondiente a H1 y H3, con $^3J_{\text{H}_1, \text{H}_3} = 4.2$ Hz la cual integra para dos protones. En $\delta = 6.78$ ppm, se aprecia una señal que integra para un protón, que es correspondiente a H2 que se presenta como un doblete con una $^3J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 4.5$ Hz.

Las señales en campo bajo que van desde $\delta = 7.99$ ppm a $\delta = 7.46$ ppm, corresponden a los protones de los anillos bencénicos, y se presentan como múltipletes debido a que los protones no son equivalentes entre sí ya que se

encuentran en distintos ambientes químicos, éstas señales tienen una integración para 20 H, lo cual concuerda con la estructura del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)} \}]$.

En el espectro de **RMN ^{13}C** del compuesto **$[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)} \}]$** (Figura 15) podemos ver la asignación de las señales de acuerdo a la notación utilizada según la Figura 11.

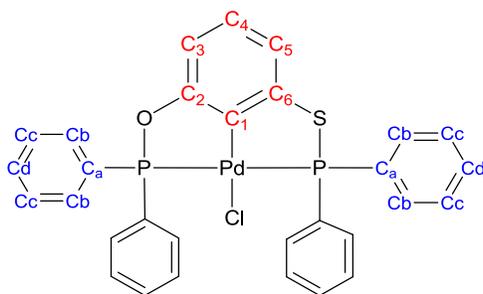


Figura 11. Asignación numérica de los átomos de C en el compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)} \}]$

Analizando el espectro de **RMN- ^{13}C** (Figura 15) vemos las señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático principal, donde el carbono C1 es un doble con un desplazamiento en $\delta = 117.58$ ppm, $^3J_{\text{CP}} = 17.25$ Hz; los carbonos cuaternarios C2 y C6 se presentan como dobles de dobles y se encuentran a $\delta = 163.95$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 12.21, 3.24$ Hz; y a $\delta = 152.65$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 18.8, 2.41$ Hz respectivamente, siendo el carbono unido al heteroátomo O el que se encuentra desplazado a campo más bajo. Los carbonos C3, C4 y C5 tienen desplazamientos en $\delta = 109.92$ ppm, $^3J_{\text{CP}} = 17.26$ Hz; $\delta = 131.28$ ppm, $^4J_{\text{CP}} = 2.26$ Hz; y 127.88 ppm.

Las señales correspondientes a los carbonos Ca, Cb, Cc y Cd, se localizan en la zona de los aromáticos con desplazamientos para Ca en $\delta = 133.26$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 1.73$ Hz; Cb $\delta = 132.06$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 5.42$ Hz; y para Cc y Cd en $\delta = 128.86$ ppm, $^3J_{\text{CP}} = 11.15$ Hz.

Para poder realizar un análisis de las señales observadas en el espectro de **RMN** ^1H del compuesto **[NiCl{C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}]** (Figura 17) es necesaria la notación asignada a los protones de la estructura, con lo cual se vuelve más sencilla su interpretación (Figura 12)

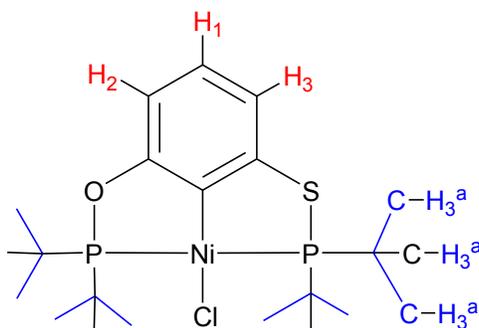


Figura 12. Asignación numérica de los átomos de hidrógeno en el compuesto **[NiCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(6P^tBu₂)}]**

Las señales localizadas en la zona aromática, corresponden a los protones del anillo aromático del complejo, de ellas, la señal para H1 se presenta como un doble de doble de doble con $\delta = 6.82$ ppm y $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz y la señal que corresponde a H3 se observa como un doble en $\delta = 6.74$ ppm, con $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz.

En esta misma zona aromática, encontramos una señal que integra para un protón, siendo éste H2, un doble con $\delta = 6.41$ ppm y $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz. En la zona de campo alto del espectro vemos una señal en $\delta = 1.55$ ppm, integra para treinta y seis protones, los cuales corresponden a los protones de los metilos, marcados como Ha (Figura 12) en esta señal podemos ver las señales correspondientes a los tres metilos diferentes ya que los protones de los terbutilos no son equivalentes entre debido a que el ambiente químico en el cual se encuentran, no es el mismo para cada uno de ellos.

En los espectros de **RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$** (Figuras 16 y 18) correspondientes a los compuestos $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$ y $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)}\}]$ se observan dos señales dobles como sería de esperar, debido al acoplamiento entre los dos átomos de fósforo de naturaleza distinta a través del centro metálico, que corresponden a los dos átomos de P que se encuentran en ambientes distintos, siendo la señal que se encuentra a campo más bajo, la correspondiente al fosfinito, ya que el átomo de oxígeno al ser más electronegativo ejerce un efecto de desprotección hacia el fósforo, desplazando la señal a más partes por millón en el espectro, dejando así para su asignación a la señal correspondiente al tiosfosfinito, la cual se encuentra a menos ppm respecto a la del fosfinito. Los datos espectroscópicos son para el compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$: P_1 , $\delta = 140.71$ ppm (d, P_O , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 472.1$ Hz), P_2 en $\delta = 59.77$ ppm (d, P_S , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 471.12$ Hz) y para el compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)}\}]$, P_1 , $\delta = 180.82$ ppm (d, P_O , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 291.61$ Hz) y P_2 en $\delta = 112.60$ ppm (d, P_S , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 292.69$ Hz). La sig. Figura 13 muestra la notación asignada.

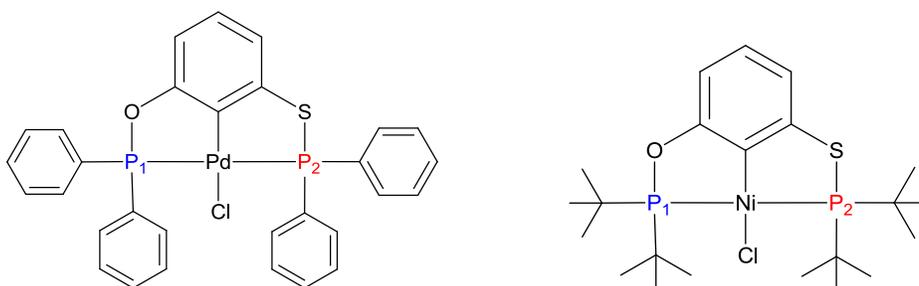


Figura 13. Asignación de los átomos de P en los compuestos $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$ y $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)}\}]$

Como resultado de la obtención de los compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II), y de su caracterización por RMN ^{31}P { ^1H } podemos hacer un análisis comparativo de las estructuras a fin de poder ver el efecto de los sustituyentes y de la influencia del metal en cada caso. Dichos datos pueden observarse mejor en las siguientes tablas.

Tabla 4. Valores de desplazamiento de RMN ^{31}P { ^1H } de los ligantes libres.

Ligante libre	RMN ^{31}P { ^1H } P-O (fosfinito)	RMN ^{31}P { ^1H } P-S (tiofosfinito)
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(OP}^i\text{Ph}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Ph}_2\text{)}]$	$\delta = 111.83$ ppm	$\delta = 31.71$ ppm
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)}]$	$\delta = 132.88$ ppm	$\delta = 67.09$ ppm
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)}]$	$\delta = 146.62$ ppm	$\delta = 81.46$ ppm

Tabla 5. Valores de desplazamiento de RMN ^{31}P { ^1H } de los compuestos de Ni(II)

Compuestos de Ni(II)	RMN ^{31}P { ^1H } P-O (fosfinito)	RMN ^{31}P { ^1H } P-S (tiofosfinito)
$[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP Ph}_2\text{)-6-(SP Ph}_2\text{)} \}]$	$\delta = 137.21$ ppm $^2J_{\text{PP}} = 366.7$ Hz	$\delta = 65.64$ ppm $^2J_{\text{PP}} = 366.5$ Hz
$[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)} \}]$	$\delta = 180.71$ ppm $^2J_{\text{PP}} = 315.1$ Hz	$\delta = 105.35$ ppm $^2J_{\text{PP}} = 315.0$ Hz
$[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)} \}]$	$\delta = 180.82$ ppm $^2J_{\text{PP}} = 291.6$ Hz	$\delta = 112.60$ ppm $^2J_{\text{PP}} = 292.7$ Hz

Tabla 6. Valores de desplazamiento de RMN ^{31}P {1H} de los compuestos de Pd(II)

Compuestos de Pd(II)	RMN ^{31}P {1H} P-O (fosfinito)	RMN ^{31}P {1H} P-S (tiofosfinito)
[PdCl {C ₆ H ₃ -2-(OP Ph ₂)-6-(SP Ph ₂)}]	δ = 140.71 ppm $^2J_{\text{PP}}$ = 472.1 Hz	δ = 59.77 ppm $^2J_{\text{PP}}$ =471.1 Hz
[PdCl {C ₆ H ₃ -2-(OP ⁱ Pr ₂)-6-(SP ⁱ Pr ₂)}]	δ = 184.5 ppm $^2J_{\text{PP}}$ = 408.5 Hz	δ = 100.6 ppm $^2J_{\text{PP}}$ = 408.6 Hz
[PdCl {C ₆ H ₃ -2-(OP ^t Bu ₂)-6-(SP ^t Bu ₂)}]	δ = 188.43 ppm $^2J_{\text{PP}}$ = 382.7 Hz	δ = 111.25 ppm $^2J_{\text{PP}}$ = 382.7 Hz

Haciendo un análisis de los datos mostrados en las tablas podemos ver la influencia tanto del metal como de los sustituyentes en cada uno de los compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y de Pd(II).

Vemos en la tabla correspondiente a los valores de los ligantes libres, dos señales para cada ligante, estas son debidas a que los átomos de fósforo no son iguales ya que se encuentran unidos a distintos heteroátomos, lo cual los envuelve en ambientes químicos diferentes, efectuándose un efecto de desprotección mayor para el átomo de fósforo unido a oxígeno (fosfinito P-O), desplazándolo hacia campo más bajo en comparación con la señal correspondiente al tiofosfinito (P-S). Además es importante notar que al variar el grupo sustituyente (R₂), los valores de desplazamiento de ambas señales de fósforo, tanto la del fosfinito como la del tiofosfinito se ven afectadas, desplazándose hacia campo bajo, debido a efectos electrónicos de los sustituyentes, observándose así un mayor desplazamiento para el caso del ligante libre sustituido con terbutilos.

Por otra parte una vez que a los ligantes los hacemos reaccionar con el correspondiente cloruro de metal para obtener compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II), vemos en los espectros obtenidos de RMN ^{31}P {1H}

que al compararlos con los de los ligantes libres, las señales se desdoblan en dos, lo cual nos habla de un acoplamiento entre sí de los átomos de fósforo a través del centro metálico. Como era de esperarse, las señales se ven corridas hacia campo bajo conforme cambiamos el grupo sustituyente aunado esto a la presencia del metal lo que deriva en un desplazamiento de las señales hacia campo todavía más bajo, debido a que ahora parte de la densidad electrónica del átomo de fósforo está siendo compartida con el centro metálico, esto es visible tanto en el caso de los compuestos con Ni(II) y con Pd(II) la compararlos con el ligante libre.

Del mismo modo, si ahora hacemos una comparación de los datos obtenidos de los complejos metálicos de Ni(II) y Pd(II) sintetizados, entre sí, podemos ver como era de esperarse, la influencia del centro metálico, en los valores de las señales de fósforo en los espectros. Por una parte paladio es un átomo más electronegativo que níquel, por lo cual, “el brazo” del compuesto correspondiente al fosfinito (O-P-Pd) está más desplazado hacia campo bajo en comparación con su contraparte en los compuestos de níquel (O-P-Ni), y por lo tanto, el “brazo” que contiene al fósforo del tiofosfinito (S-P-Pd), se encuentran sus señales a campo más alto. Además si analizamos los valores de las constantes de acoplamiento (J) de los complejos obtenidos, vemos claramente como era de esperarse que el metal influye en ellas, ya que al cambiar de Ni a Pd, hay un aumento de los valores de J, esto es coherente y concordante con lo esperado, ya que el átomo de Pd es más grande en tamaño que el átomo de Ni, aunado a esto también es de notar que dichos valores de J, se ven afectados conforme cambiamos el grupo sustituyente, disminuyendo así los valores de acoplamiento entre ambos átomos de fósforo.

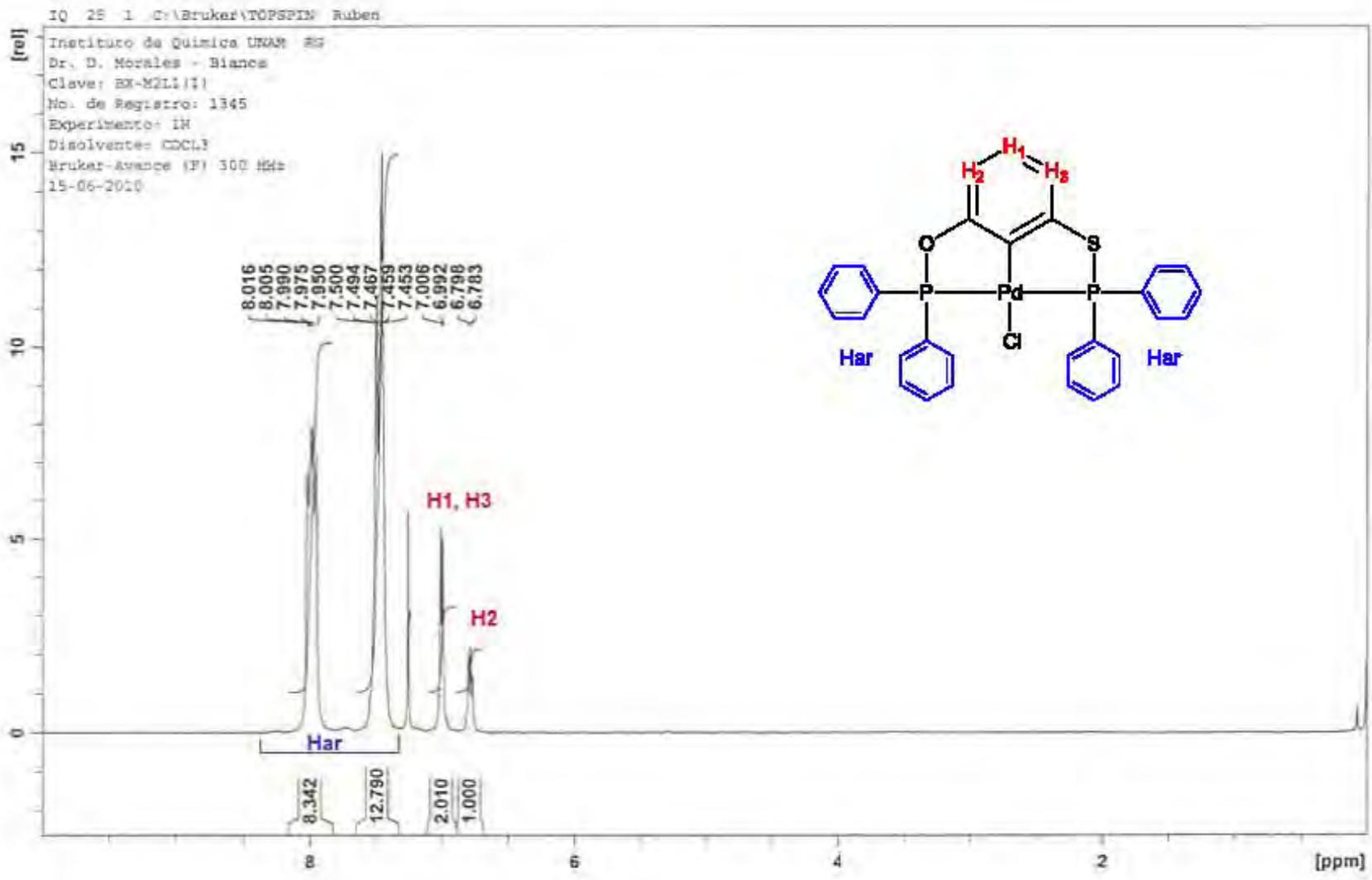


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (300MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPh}_2\text{)}\}]$

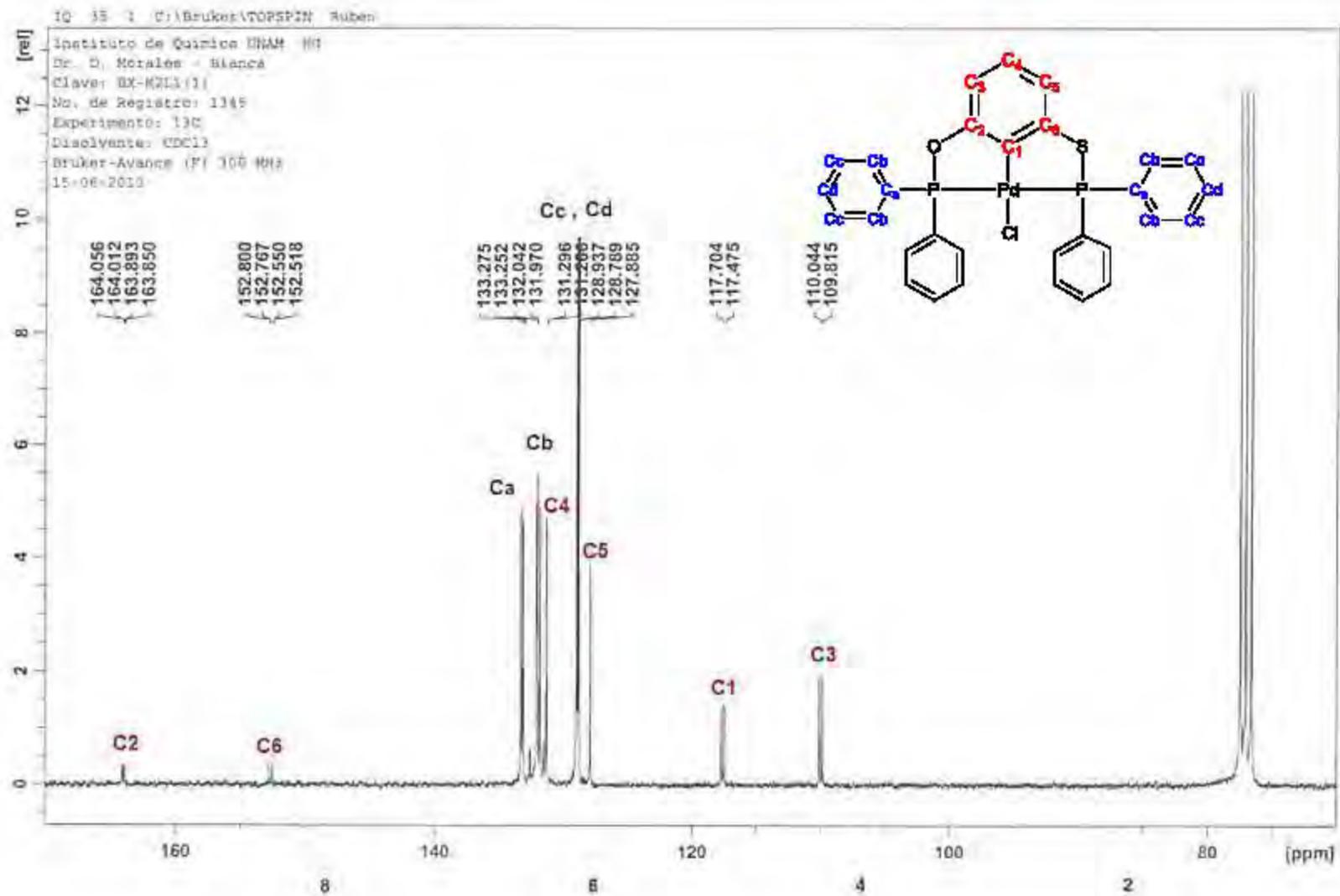


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(OPPh}_2\text{)-}6\text{-(SPPH}_2\text{)} \}]$

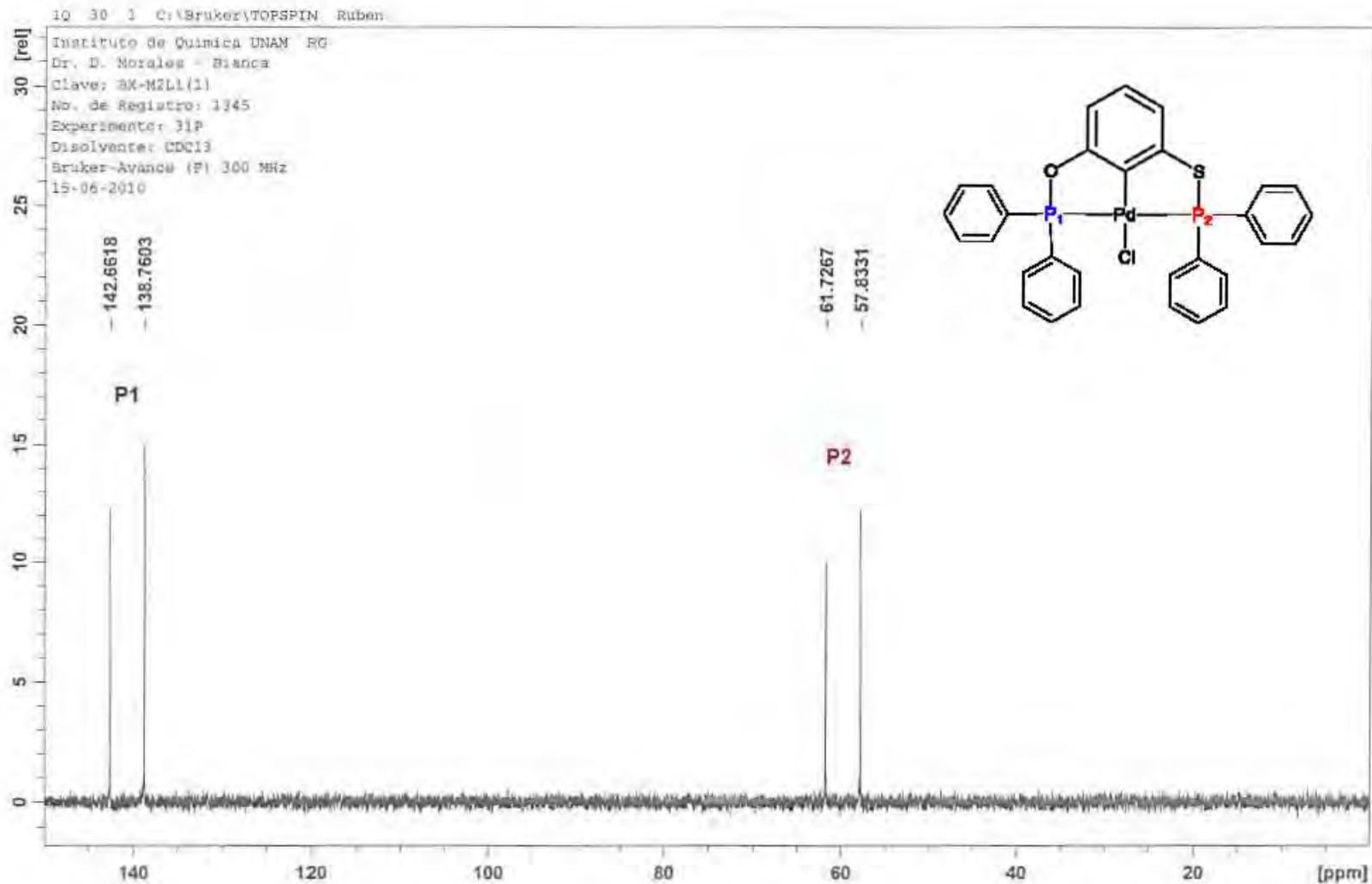


Figura 16. Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)} \}]$

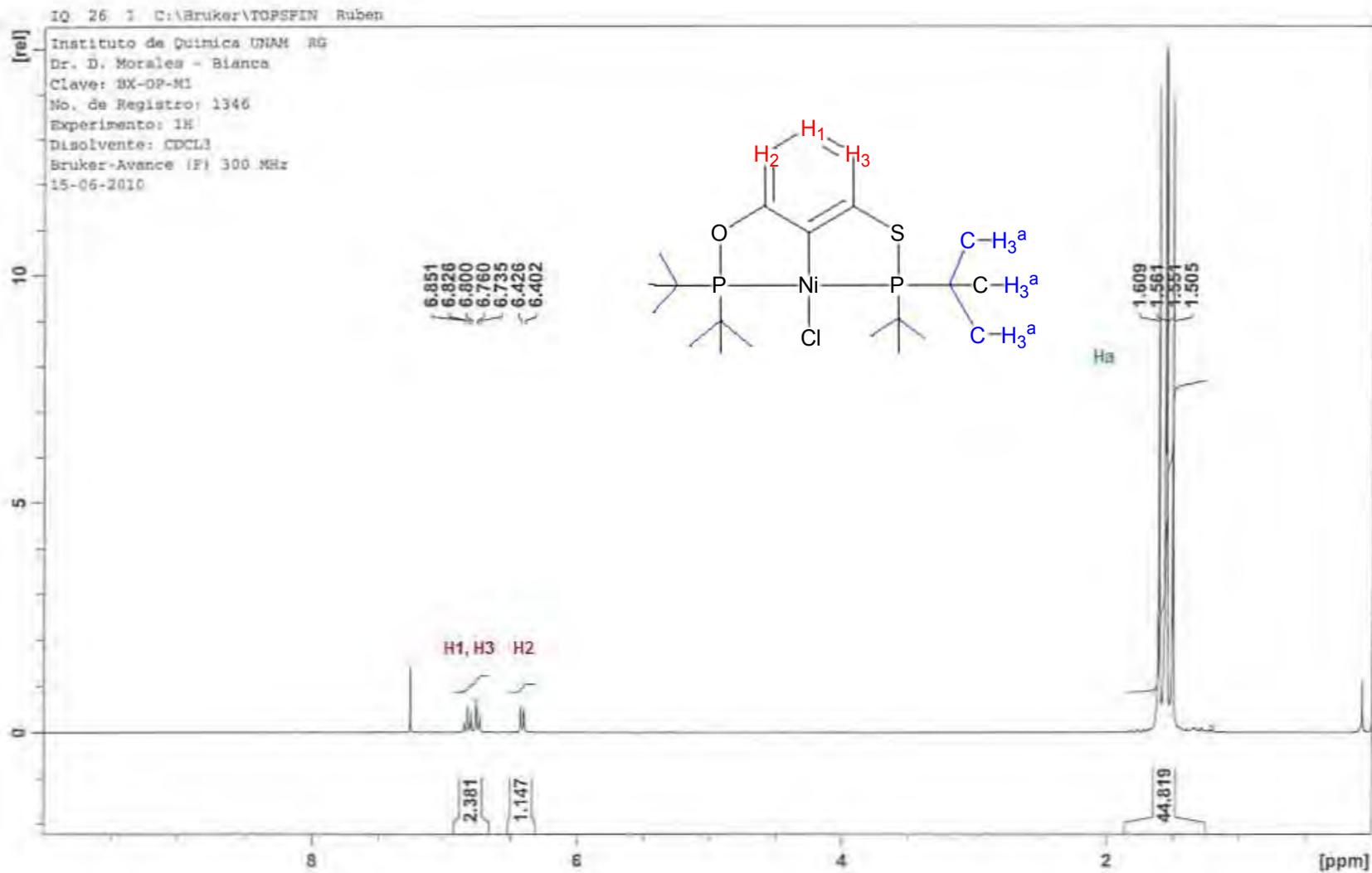


Figura 17. Espectro de RMN ¹H (300MHz, 25°C, CDCl₃) del compuesto [NiCl {C₆H₃-2-(OP ^tBu₂)-6-(SP ^tBu₂)}]

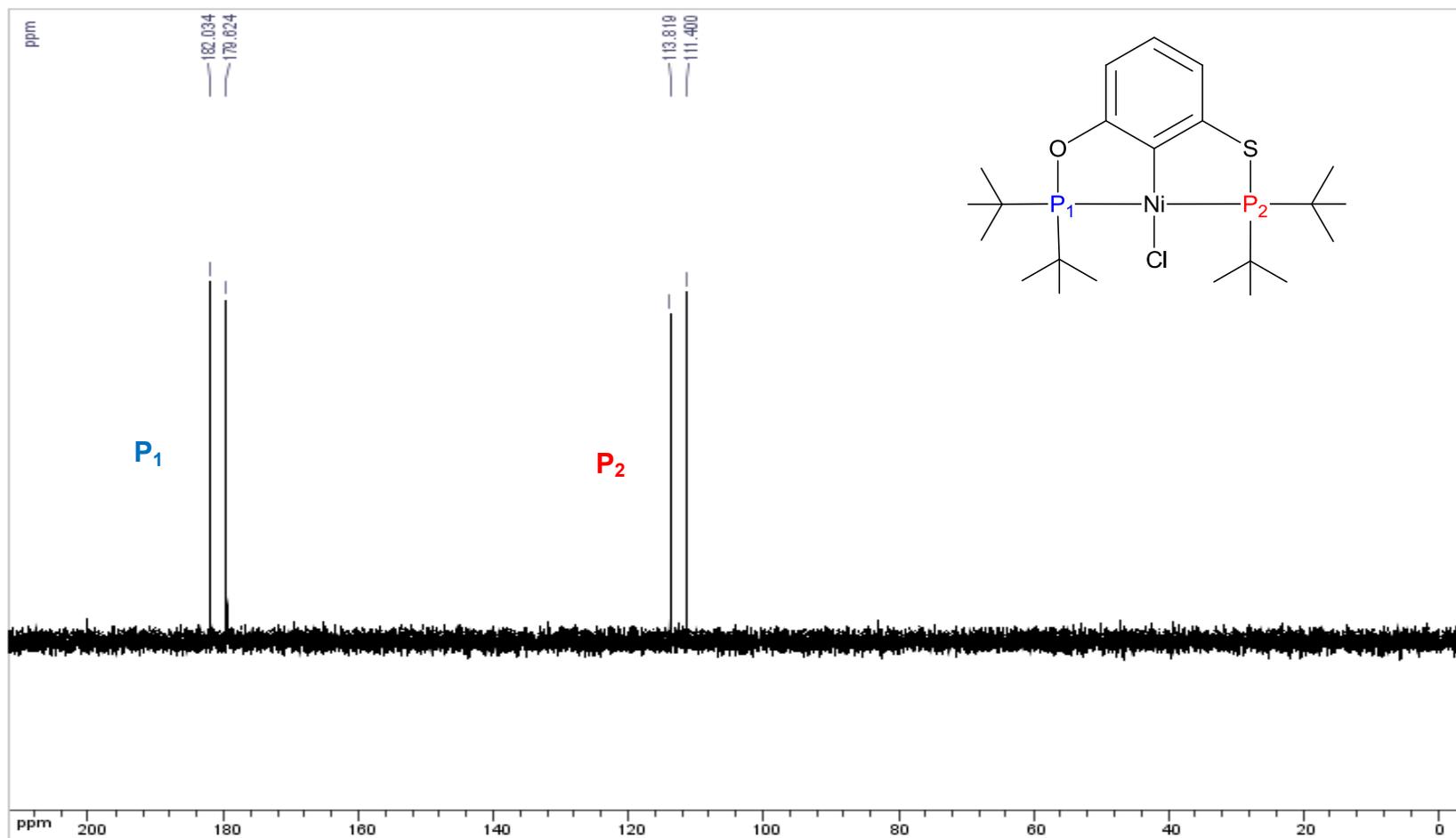


Figura 18. Espectro de RMN ^{31}P (121 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)} \}]$

7.1.3 Espectrometría de Masas

Espectrometría de Masas del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPhPh₂)}]

En el espectro de masas (Figura 19) se muestra el ion molecular en 634 m/z con una abundancia relativa de 0.1%, que coincide con la masa molar del compuesto esperado. El pico base se encuentra en 154 m/z (a.r.= 100%). Otro pico importante se puede ver localizado en 599 m/z, (a.r.=1%) el cual corresponde a la pérdida del ion cloro.

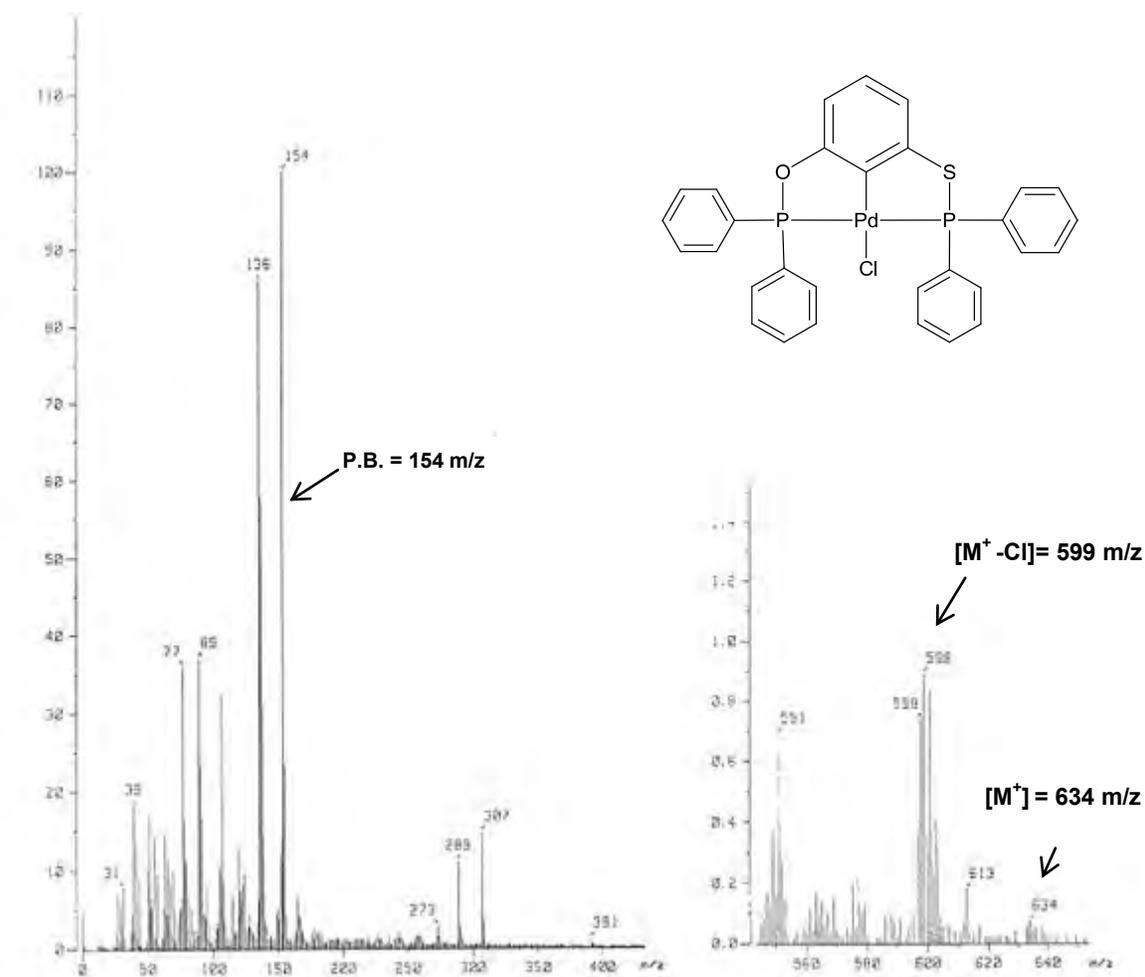


Figura 19. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPhPh₂)}]

Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2)\text{-6-(SP}^t\text{Bu}_2)\}]$

En la Figura 20 tenemos el espectro de masas del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2)\text{-6-(SP}^t\text{Bu}_2)\}]$ mostrando los picos más relevantes, del cual podemos decir que el ion molecular en 506 m/z con una abundancia relativa de 100%, es también el pico base en este caso, hablándonos así de una relativa estabilidad del compuesto. Otro pico importante se localiza en 471 m/z (a.r.= 55%) el cual corresponde a la pérdida del ion cloro, las demás señales son debidas a la subsecuente ionización y fragmentación de la molécula.

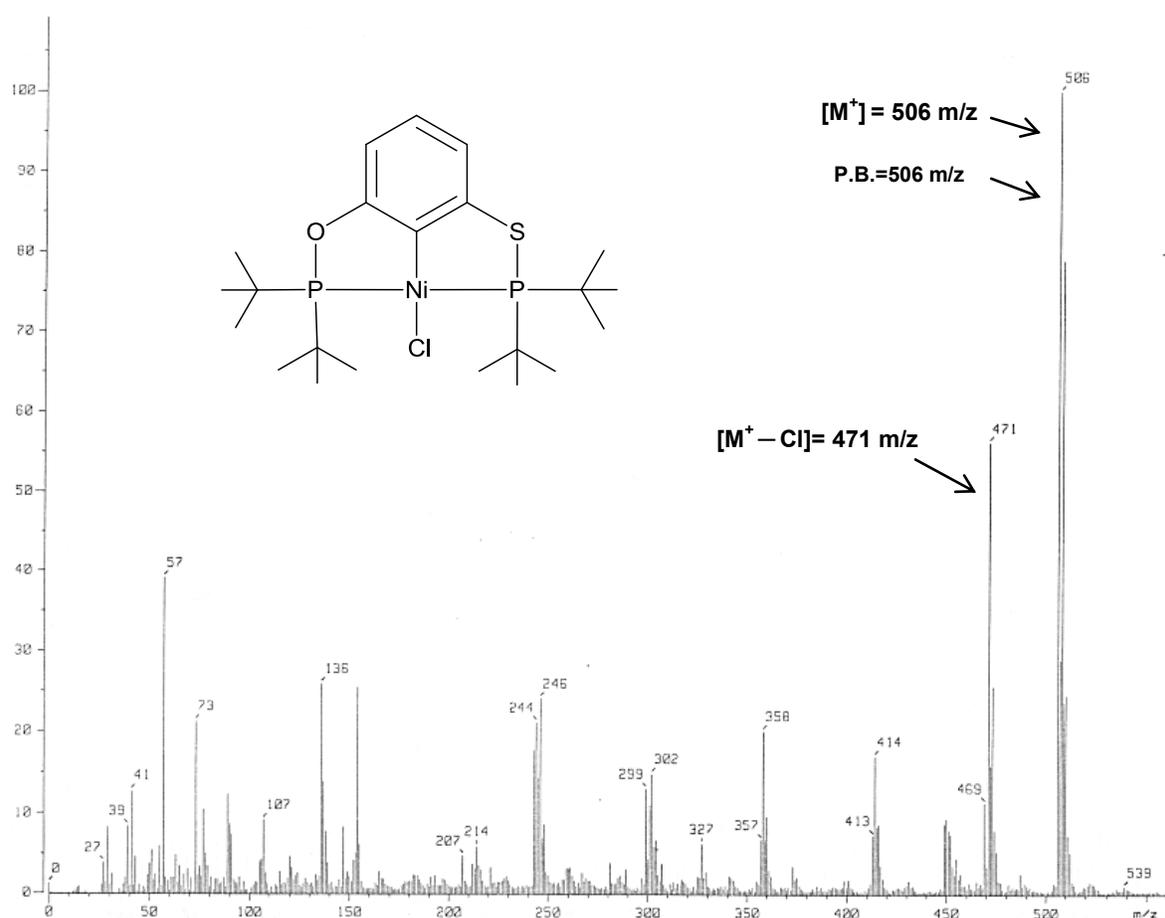


Figura 20. Espectro de masas (FAB^+) del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2)\text{-6-(SP}^t\text{Bu}_2)\}]$

7.1.4 Difracción de Rayos X

Difracción de Rayos X del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}

Al realizar la cristalización de [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}] de CH₂Cl₂/ iPr-OH, se producen microcristales transparentes adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 21 se muestra una representación de elipsoides térmicos (ORTEP), donde se observa una geometría cuadrada plana ligeramente dsitorsionada a juzgar por los ángulos mostrados en la Tabla 7.

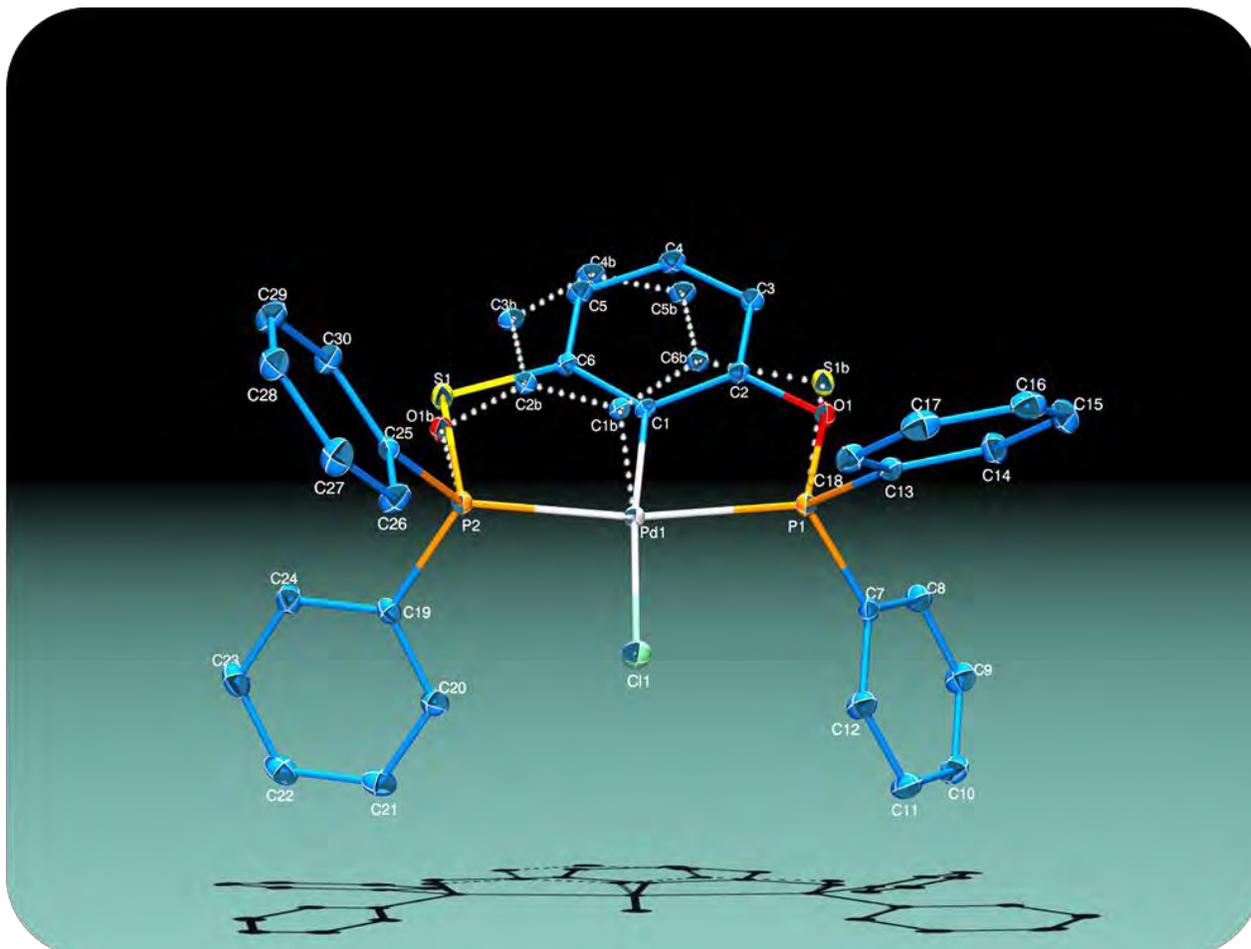


Figura 21. Diagrama ORTEP al 50% Difracción de Rayos X del compuesto [PdCl{C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}]

Con este experimento se puede corroborar de una mejor manera que efectivamente se llevó a cabo la activación del enlace C-H del carbono 1 del ligante POCSP, debida al Pd(II), formándose así el compuesto esperado con una geometría plana cuadrada, ligeramente distorsionada alrededor del metal, con los tres átomos donadores del ligante pinza asimétrico ocupando tres posiciones adyacentes y la última posición ocupada por el átomo de cloro. Además podemos notar que la estructura presenta un desorden debido a que en la misma celda cristalina, se encuentran dos moléculas diferentes, es decir, al momento de cristalizar, la molécula se encuentra orientada en dos posiciones diferentes, con una probabilidad del 50% para ambas. En la Tabla 7 que se muestra a continuación, se pueden observar las distancias y ángulos de enlace más relevantes de la molécula.

Tabla 7. Algunas distancias y ángulos de enlace representativos del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}]

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P1-O1	1.557 (6)	O-P1-Pd1	107.9 (2)
P2-S1	2.155 (2)	P1-Pd1-Cl	96.11 (3)
Pd1-C1	2.017 (6)	C1-Pd1-Cl	175.0 (2)
Pd1- P1	2.2704 (7)	S1-P2-Pd	104.61 (7)
Pd1- P2	2.2718 (7)	P2-Pd-Cl	96.13 (3)
Pd1-Cl1	2.3808 (7)	Pd-C1-C2	119.5 (5)
		Pd-C1-C6	124.6 (5)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P2-O1b	1.546 (6)	O1b-P2-Pd1	108.0 (2)
P1-S1b	2.160 (2)	P1-Pd1-Cl	96.11 (3)
Pd-C1b	2.014 (6)	C1b-Pd1-Cl	174.9 (2)
Pd1- P1	2.2704 (7)	S1b-P1-Pd	104.60 (7)
Pd1- P2	2.2718 (7)	P2-Pd1-Cl	96.13 (3)
Pd1-Cl	2.3808 (7)	Pd-C1b-C2b	119.6 (5)

Difracción de Rayos X del compuesto [NiCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SPP^tBu₂)}]

Finalmente, como se mencionó, también se hicieron estudios de difracción de Rayos x para este compuesto, para ello se realizó la cristalización de [NiCl{C₆H₃-2-(O^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}] de CH₂Cl₂/ ⁱPr-OH, de la cual se producen cristales de color café-naranja, adecuados en su forma para dicho análisis, de éste se obtiene un diagrama de representación de elipsoides térmicos (ORTEP), (Figura 22) el cual nos muestra una geometría cuadrada plana alrededor del centro metálico, la cual está ligeramente distorsionada, además de un desorden de la molécula el anillo aromático central y átomos puente.

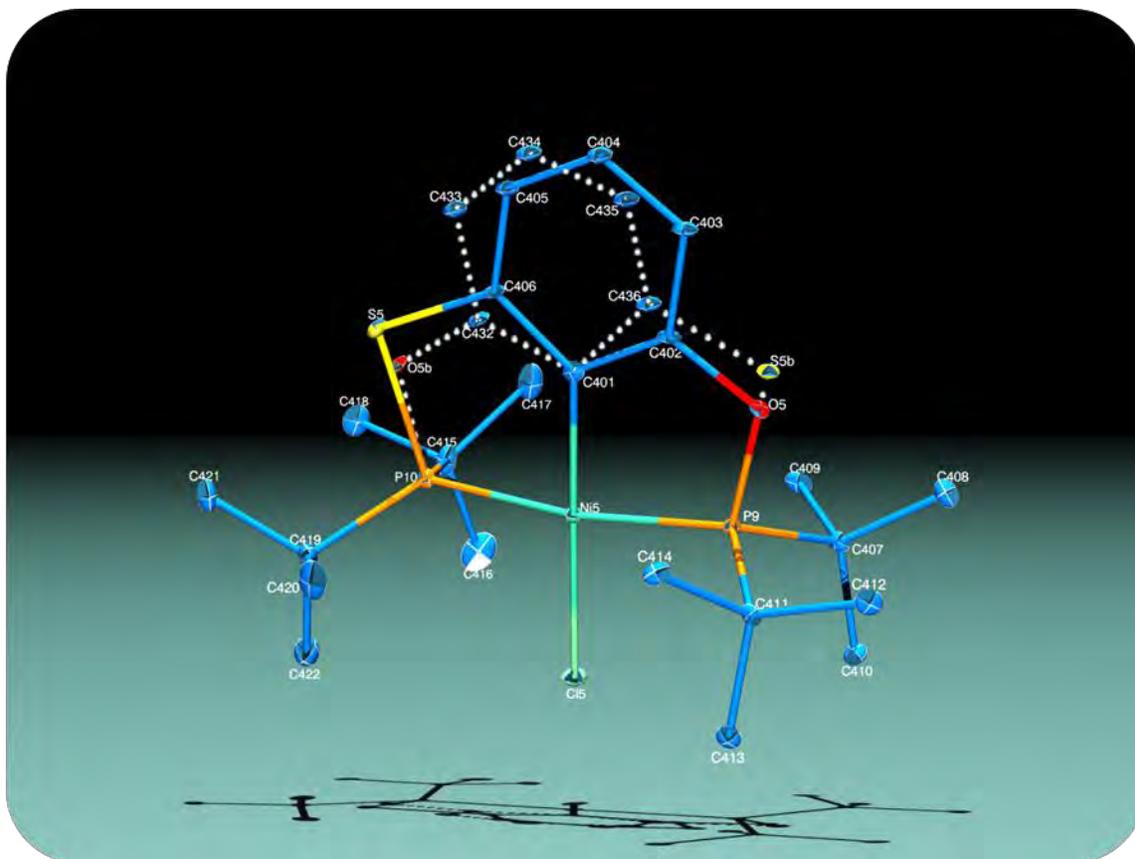


Figura 22. Diagrama ORTEP al 50% Difracción de Rayos X del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}]

De la figura anterior podemos concluir que el compuesto tipo pinza no simétrico deseado fue obtenido debido a la activación del enlace C-H del carbono 1 del ligante POCSP por el Ni(II), como en el caso de los compuestos de Ni(II) anteriores, denotando que este tipo de activación no es muy común en compuestos de este tipo lo cual aumenta la relevancia de la obtención del mismo. Sin embargo vemos también que la estructura se encuentra desordenada en el anillo aromático central y átomos puente. En la tabla 6 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace más relevantes de la molécula, datos con los cuales podemos decir que el compuesto presenta una geometría plana cuadrada para el centro metálico, con los átomos de fósforo en posiciones adyacentes a éste y con el átomo de cloro completando la esfera de coordinación, confirmando así con este estudio, la efectiva obtención del compuesto. Debido a que no fue posible la obtención de un cristal adecuado para su análisis del compuesto análogo ([PdCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}], no podemos hacer una comparación entre ellos, sin embargo si podemos ver como las distancias de enlace entre P-O y P-S son coherentes con lo esperado ya que se observa una mayor distancia en el enlace del tiofosfinito debido al tamaño del azufre.

Tabla 8. Algunas distancias y ángulos de enlace del compuesto
[NiCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}]

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P9-O5	1.593 (11)	O5-P9-Ni5	106.1 (4)
P10-S5	2.148 (4)	P9-Ni5-Cl5	93.65 (7)
Ni5-C401	1.913 (8)	C401-Ni5-Cl5	178.3 (2)
Ni5- P9	2.179 (19)	S5-P10-Ni5	105.94 (2)
Ni5- P10	2.192 (19)	P10-Ni5-Cl5	94.25 (8)
Ni5-Cl5	2.208 (2)	Ni5-C401-C402	115.5 (6)
		Ni5-C401-C406	130.6 (6)

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P10-O5b	1.550 (17)	O5b-P10-Ni5	106.8 (6)
P9-S5b	2.093 (8)	P9-Ni5-Cl5	93.65 (7)
Ni5-C401	1.913 (8)	C401-Ni5-Cl5	178.3 (2)
Ni5- P9	2.179 (19)	S5b-P9-Ni5	105.9 (2)
Ni5- P10	2.192 (19)	P10-Ni5-Cl5	94.25 (8)
Ni5-Cl5	2.208 (2)	Ni5-C401-C432	110.5 (8)
		Ni5-C401-C436	134.8 (7)

De la difracción de rayos X, podemos concluir que el compuesto tipo pinza no simétrico deseado fue obtenido debido a la activación del enlace C-H del carbono 1 del ligante POCSP por el Ni(II), denotando que este tipo de activación no es muy común en compuestos de este tipo lo cual aumenta la relevancia de la obtención del mismo. Sin embargo vemos también que la estructura se encuentra desordenada en el anillo aromático central y átomos puente. En Tabla 8 presentada anteriormente se muestran algunas distancias y ángulos de enlace más relevantes de la molécula, datos con los cuales podemos decir que el compuesto presenta una geometría plana cuadrada para el centro metálico, con los átomos de fósforo en posiciones adyacentes a éste y con el átomo de cloro completando la esfera de coordinación, confirmando así con este estudio, la efectiva obtención del compuesto.

Vemos claramente en la tabla que la distancia de enlace entre el P-S es mayor que la de P-O, esto concuerda con lo esperado ya que el átomo de azufre es más grande en tamaño en comparación con el átomo de oxígeno, aunado a que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el de azufre, en consecuencia a esto, la distancia de enlace entre el O y P es más corta. Si hacemos una comparación de los valores de distancia de enlace y ángulos entre ambas moléculas distorsionadas, vemos que la variación es mínima, no encontrándose una diferencia muy significativa.

Capítulo 8

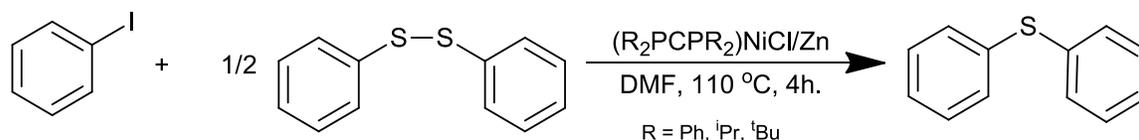
Evaluación catalítica

Hoy en día las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por compuestos de coordinación y organometálicos, son una herramienta fundamental en síntesis orgánica, entre estas reacciones, los acoplamientos cruzados carbono-carbono constituyen un campo de estudio muy amplio e intenso, dentro de la química orgánica e inorgánica. Aunado a la formación de dichos enlaces C-C, la formación de enlaces con heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo, es también de primordial interés, por ello en este trabajo los compuestos tipo pinza no simétricos de níquel (II) fueron evaluados en reacciones de tioeterificación C-S.

La actividad de los compuestos fue evaluada bajo calentamiento térmico. La metodología y los resultados son discutidos a continuación.

8.1 Evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza de níquel (II) en la reacción de acoplamiento C-S de tioeterificación.

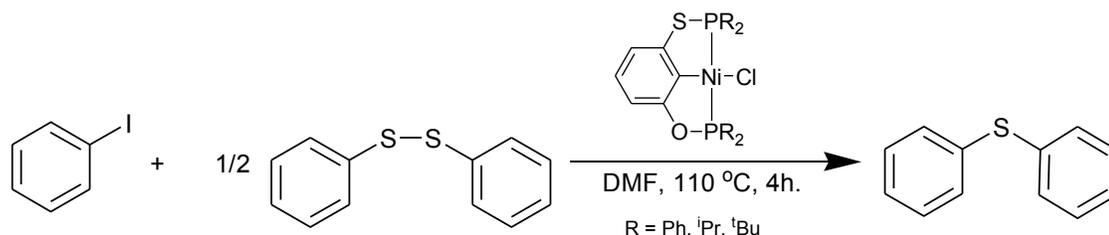
Se llevó a cabo la evaluación catalítica en la reacción de tioeterificación con los tres compuestos tipo pinza no simétricos de níquel para determinar cuál de ellos presenta una mayor actividad de acuerdo a los sustituyentes que tenga. La reacción llevada a cabo para el acoplamiento carbono-azufre es la siguiente.



Esquema 26. Protocolo de catálisis de la reacción de tioeterificación utilizado.

El material utilizado así como la descripción de la metodología es presentado a detalle en la sección desarrollo experimental. Las condiciones de reacción así como los resultados se muestran en la tabla 9, además en la Figura 22 podemos ver representados gráficamente los porcentajes de conversión obtenidos.

Tabla 9. % Conversión en la reacción de tioeterificación, catalizada por compuestos tipo pinza no simétricos de $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPR}_2\text{)-6-(SPR}_2\text{)} \}]$ donde $\text{R}=\text{Ph}$, ^iPr , ^tBu , por calentamiento térmico clásico.



	Catalizador	R	Rendimiento ^a
1	$(\text{R}_2\text{POCSPR}_2)\text{NiCl}$	Ph	57 %
2	$(\text{R}_2\text{POCSPR}_2)\text{NiCl}$	^iPr	63 %
3	$(\text{R}_2\text{POCSPR}_2)\text{NiCl}$	^tBu	81 %

^a Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$.

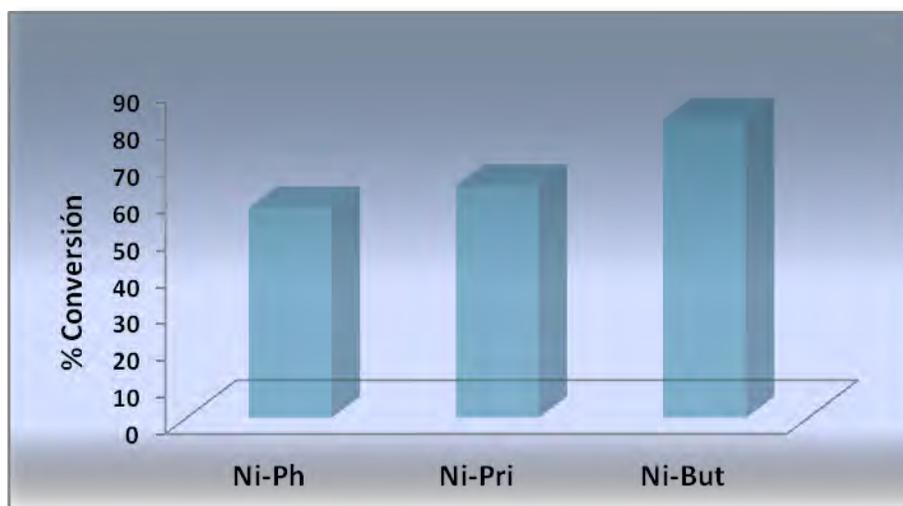
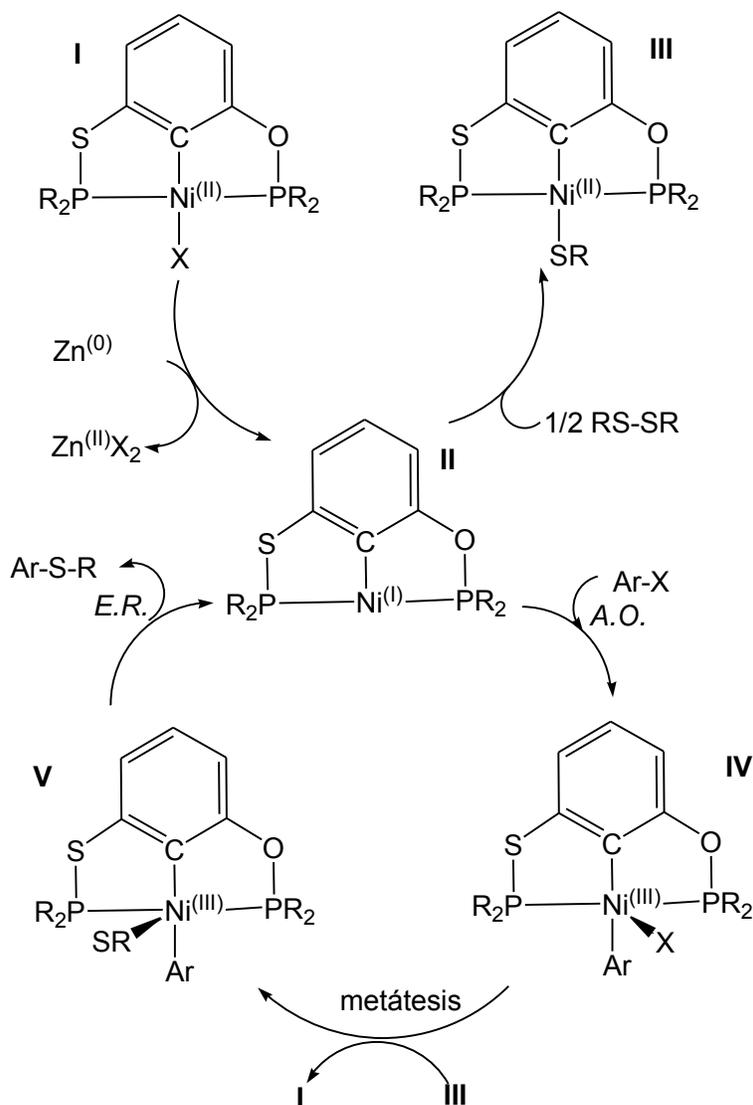


Figura 22. Gráfica % Conversión C-S vs. Catalizador.

Como puede observarse claramente, los resultados nos indican que el compuesto tipo pinza de Ni(II) con sustituyentes terbutilos es el mejor catalizador, ya que el porcentaje de conversión es mayor en comparación al de fenilos e isopropilos, esto es debido a que el compuesto que está sustituido con terbutilos tiene una mayor capacidad donadora, concordando con lo esperado al cambiar los sustituyentes, ya que las alquifosfinas son mejores donadoras que si utilizáramos a arilfosfinas, además si tomamos en cuenta otro factor importante como lo es el impedimento estérico, vemos que el resultado de que el compuesto sustituido con terbutilos sea el más eficiente, es debido a que la tendencia de una fosfina a disociarse de un metal está relacionada con su tamaño, por lo cual al tener un sustituyente voluminoso como lo es el terbutilo, ayuda a crear sitios vacantes de coordinación sobre el metal, favoreciéndose así la entrada del sustrato para llevarse a cabo finalmente la reacción de tioeterificación.

Una vez determinado cual es el mejor catalizador, fueron llevados a cabo experimentos de la reacción de tioeterificación con distintos disulfuros como sustratos, empleando como catalizador al compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3-2-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)-6-(\text{SP}^t\text{Bu}_2) \}]$. Los resultados se muestran en la tabla 10, donde podemos ver la influencia del tamaño de los disulfuros utilizados, observándose que entre más voluminoso es el grupo R, la conversión hacia el producto deseado disminuye, esto puede ser explicado a través del ciclo catalítico propuesto para esta reacción, el cual está basado en una propuesta por nuestro grupo de trabajo^[78] (Esquema 27).



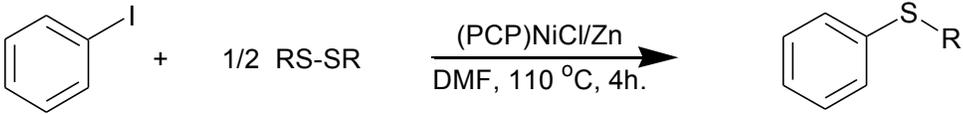
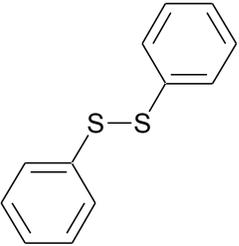
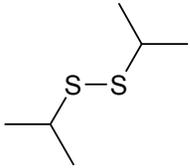
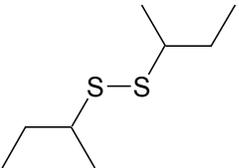
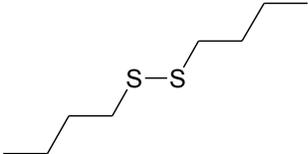
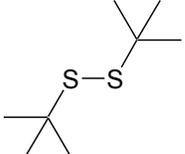
Esquema 27. Ciclo catalítico propuesto para la formación de ariltioéteres.

Este ciclo catalítico involucra especies de Ni(I)/Ni(II)/Ni(III), en el cual, como primer paso, existe una reacción redox entre el compuesto tipo pinza no simétrico de Ni(II) con el zinc metálico, lo cual resulta en la oxidación del zinc [Zn(O) → Zn (II)] y el complejo de Ni (I) catalíticamente activa.

Después ocurre la adición oxidativa del yoduro de arilo generando la especie de Ni(III), por otra parte, paralelamente ocurre otra reacción redox en donde la especie de Ni(I) reacciona con media mol del compuesto de disulfuro, rompiéndose el enlace S-S, generándose así el tiolato de Ni(II), entonces esta especie entra al ciclo catalítico al transferir por metátesis, el tiolato a la especie formada IV, regenerándose a su vez el complejo de Ni (II) y la especie de Ni(III).

Por último, esta especie V, por eliminación reductiva a través del acoplamiento C-S, genera el ariltioéter. Como podemos notar, el compuesto tipo pinza no simétrico al cual se le prueba su actividad catalítica, debe ser considerado como un precursor catalítico, ya que la especie que es catalíticamente activa es la especie de Ni(I).

Tabla 10. Alquil y Aril tioeterificacion de yodobenceno por [NiCl {C6H3-2-(OP tBu₂)-6-(SP tBu₂)}]

	
RS-SR	Rendimiento ^a
	88.09 %
	60.57 %
	21.92 %
	13.9 %
	1.17 %
	2.03 %

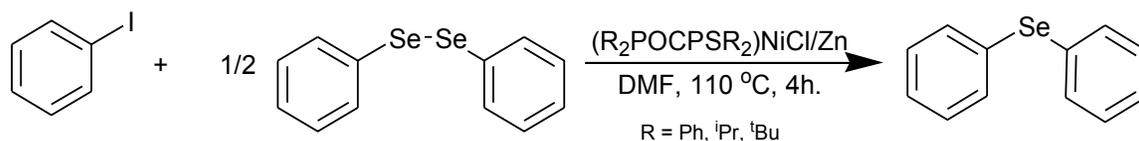
^a Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a C₆H₅I

De los resultados de la tabla anterior donde se muestra la reacción de tioeterificación, utilizando una serie de distintos disulfuros como sustratos, podemos ver como al aumentar el tamaño de la cadena alquímica del disulfuro, el porcentaje de conversión se ve afectado de manera que éste disminuye, el hecho de que el difenildisulfuro muestre una mayor conversión es debido a que el difenildisulfuro tiene un mayor efecto electrónico favoreciéndose así la formación del producto deseado.

8.2 Evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza no simétricos de níquel (II) en la reacción de acoplamiento C-Se.

Continuando en la búsqueda de posibles aplicaciones de los compuestos tipo pinza no simétricos, fue probada la actividad catalítica de los tres complejos no simétricos de Ni(II) obtenidos, en reacciones de acoplamiento C-Se, utilizando como materia prima al difenildiselenuro en una reacción análoga a la de tioeterificación efectuada anteriormente (Sección 8.1)

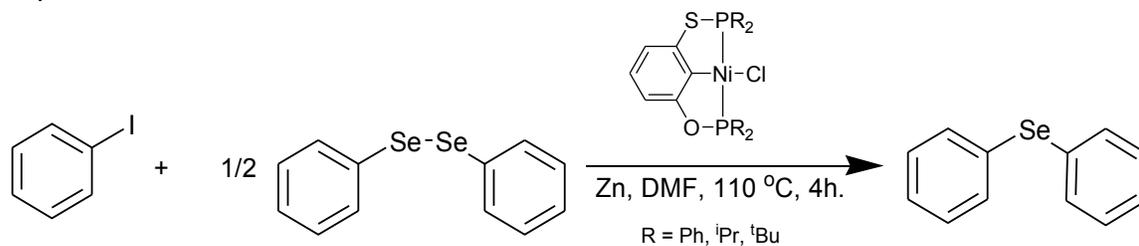
La reacción llevada a cabo para el acoplamiento carbono-selenio es la siguiente:



Esquema 28. Protocolo de catálisis de la reacción de tioeterificación utilizado.

La metodología utilizada fue basada en las condiciones necesarias para llevar a cabo un acoplamiento C-S (tioeterificación), cambiando únicamente el sustrato difenilsulfuro por difenilselenuro. Las condiciones de reacción así como los resultados se muestran en la tabla 11 y en la Figura 23 están representados gráficamente los porcentajes de conversión obtenidos.

Tabla 11. % Conversión en la reacción de acoplamiento C-Se, catalizada por compuestos tipo pinza no simétricos de $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(OPR}_2\text{)-}6\text{-(SPR}_2\text{)} \}]$ donde $\text{R}=\text{Ph}$, ^iPr , ^tBu , por calentamiento térmico clásico.



Catalizador	R	Rendimiento ^a
1 $(\text{R}_2\text{POCSPR}_2)\text{NiCl}$	Ph	48 %
2 $(\text{R}_2\text{POCSPR}_2)\text{NiCl}$	^iPr	55 %
3 $(\text{R}_2\text{POCSPR}_2)\text{NiCl}$	^tBu	57 %

^a Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$.

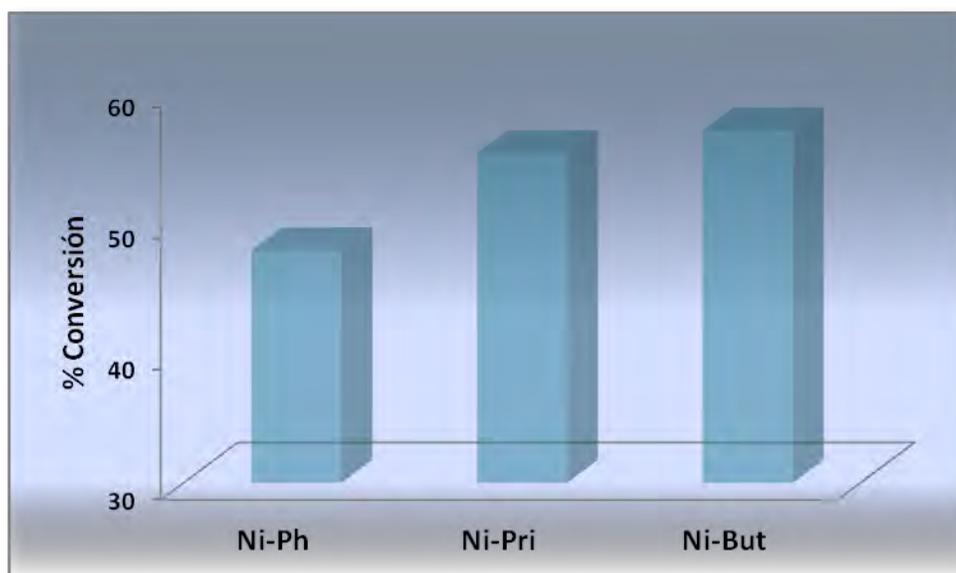


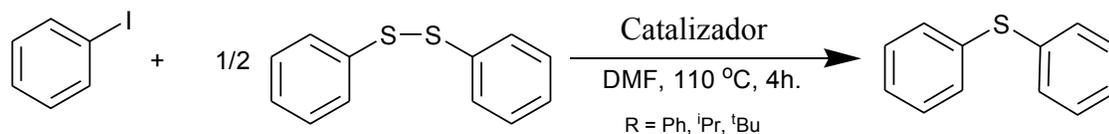
Figura 23. Gráfica % Conversión acoplamiento C-Se vs. catalizador

De acuerdo a los resultados obtenidos de porcentaje de conversión, vemos claramente cómo es que nuevamente el compuesto tipo pinza de Ni(II) sustituido con terbutilos resulta ser el catalizador más eficiente de la serie, esto se puede explicar de la misma manera en que se realizó el análisis para la reacción de tioeterificación, ya que el compuesto de níquel con sustituyentes terbutilos tiene una mayor capacidad donadora, debido a que las alquifosfinas son mejores donadoras. Además en comparación con los resultados obtenidos del acoplamiento C-S, vemos que los porcentajes de conversión son menores para el caso de los resultados con el diselenuro, esto debido a que el enlace S-S es mucho más débil que el enlace Se-Se, lo cual implica que sea más difícil la ruptura de este enlace y por lo tanto los porcentajes de conversión a las mismas condiciones, se ven disminuidos.

Una vez obtenidos los resultados de la evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) presentados en este trabajo, es importante realizar una comparación de éstos con sus análogos simétricos^[77] a fin de poder concluir acerca de la influencia de los átomos donadores de distinta naturaleza en la molécula.

Así, al comparar la actividad catalítica bajo las mismas condiciones de reacción de los complejos no simétricos $(\text{Ph}_2\text{POCSPPPh}_2)\text{NiCl}$ con su análogo $(\text{Ph}_2\text{POCOPPh}_2)\text{NiCl}$, vemos como el catalizador simétrico tiene un mejor desempeño en la reacción^[77], ya que como podemos apreciar en la tabla 12 la conversión hacia el producto difenildisulfuro es menor para compuesto no simétrico, obteniéndose 57% y 87% respectivamente.

Tabla 12. Estudio comparativo de la actividad catalítica de los compuestos de Ni(II)



	Catalizador	Rendimiento ^a
1	(Ph ₂ POCSPPPh ₂)NiCl	57 %
2	(Ph ₂ POCOPPh ₂)NiCl	87 %

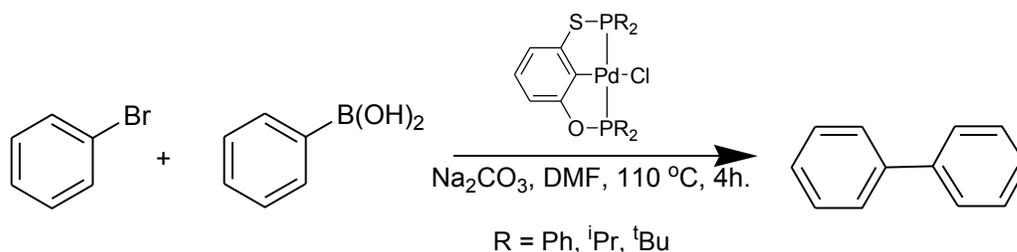
^a Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a C₆H₅I.

El hecho de que el compuesto tipo pinza simétrico tenga una mayor actividad catalítica podría ser explicado en términos de la acidez de Lewis del centro metálico, esto en función de los efectos electrónicos distintos de los grupos fosfinito y tiofosfinito del ligante no simétrico, ya que la habilidad para retirar densidad electrónica del centro metálico por medio del fenómeno de retrodonación a través del enlace donador-centro metálico, se relaciona con la electronegatividad del átomo en cuestión, (electronegatividad de Pauling, O= 3.44, S= 2.58), por lo tanto la acidez de Lewis es mayor en el compuesto simétrico, ya que este tiene la presencia de dos grupos donadores fosfinito.

De manera similar se puede realizar un análisis de comparación entre los valores de conversión obtenidos en la reacción de tioeterificación con una serie de distintos disulfuros presentada en la Tabla 10, con los resultados reportados de la evaluación del compuesto tipo pinza (Ph₂POCOPPh₂)NiCl^[77], encontrándose nuevamente que el complejo simétrico presenta una mayor actividad catalítica.

8.3 Evaluación catalítica de los compuestos tipo pinza de paladio (II) en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

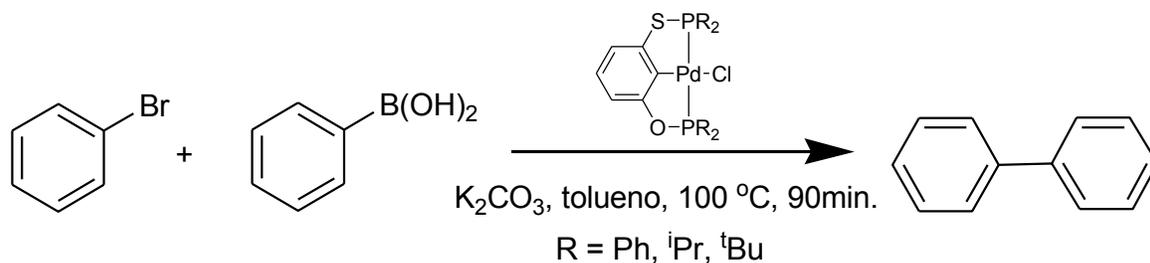
La actividad catalítica de los compuestos tipo pinza no simétricos de paladio (II) obtenidos fue evaluada en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, para determinar cuál de los tres compuestos presenta una mayor actividad catalítica, ya sea el sustituido con fenilos, isopropilos o terbutilos. La reacción llevada a cabo para el acoplamiento carbono-carbono es la siguiente:



Esquema 29. Protocolo de catálisis de la reacción tipo Suzuki-Miyaura.

La descripción de la metodología seguida y el material utilizado en la reacción, se encuentran a detalle en la sección desarrollo experimental. Las condiciones de reacción así como los resultados se muestran a continuación en la Tabla 13, además en la Figura 24 podemos ver representados gráficamente los porcentajes de conversión obtenidos.

Tabla 13 % Conversion en la reacción tipo Suzuki-Miyaura, catalizada por compuestos tipo pinza asimétricos de $[PdCl\{C_6H_3-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)\}]$ donde $R=Ph, ^iPr, ^tBu$, por calentamiento térmico clásico.



	Catalizador	R	Rendimiento ^a
1	$(R_2POCSPR_2)PdCl$	Ph	64 %
2	$(R_2POCSPR_2)PdCl$	ⁱ Pr	72 %
3	$(R_2POCSPR_2)PdCl$	^t Bu	96 %

^a Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a C_6H_5I .

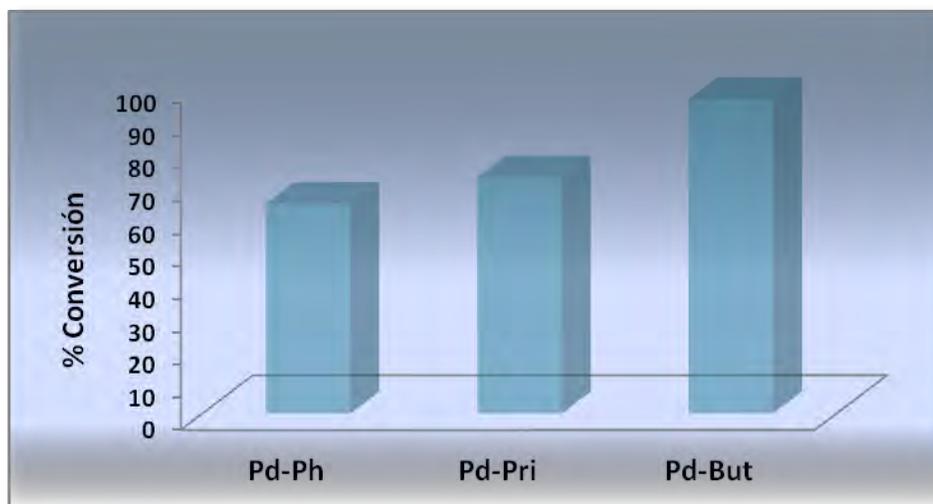


Figura 24. Gráfica % conversión vs. catalizador

Vemos en los resultados de conversión, que el compuesto tipo pinza de Pd(II) que tiene como sustituyentes en su estructura a terbutilos es; en este caso, el mejor catalizador, en comparación con los compuestos sustituidos con fenilo e isopropilo.

Analizando los resultados tanto para los compuestos de Ni(II) y de Pd(II) vemos que en ambos casos la pinza no simétrica que presenta una mayor actividad catalítica es la que está sustituida con terbutilos.

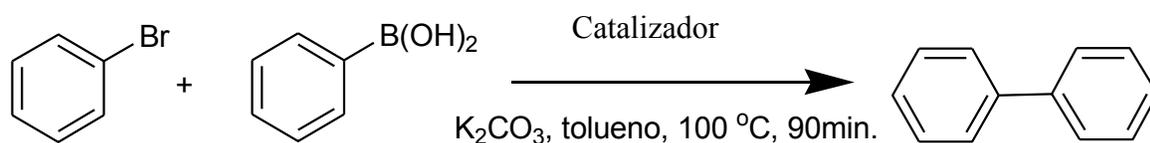
Esto concuerda con lo esperado confirmando que las alquifosfinas son mejores donadoras que las arilfosfinas, aunado a la otra propiedad importante, que es el impedimento estérico, ya que la tendencia de una fosfina a disociarse de un metal está directamente relacionada con su tamaño de acuerdo a la siguiente secuencia:



Lo cual es de gran importancia en catálisis para crear posiciones vacantes sobre el metal. Con lo anteriormente dicho podemos ver que tanto el factor electrónico como el estérico son muy importantes en el diseño de los catalizadores.

Por otra parte, se hizo un estudio de comparación de la actividad catalítica del compuesto tipo pinza no simétrico $(\text{Ph}_2\text{POCSPPH}_2)\text{PdCl}$ con su análogo simétrico, $(\text{Ph}_2\text{POCOPPh}_2)\text{PdCl}$ bajo las mismas condiciones de reacción a fin de evaluar cuál de ellos es un mejor catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura a ciertas condiciones (Tabla 14).

Tabla 14. Conversión en la reacción tipo Suzuki-Miyaura, catalizada por compuestos tipo pinza $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}\}]$ y $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(OPPh}_2\text{)}\}]$ por calentamiento térmico clásico.



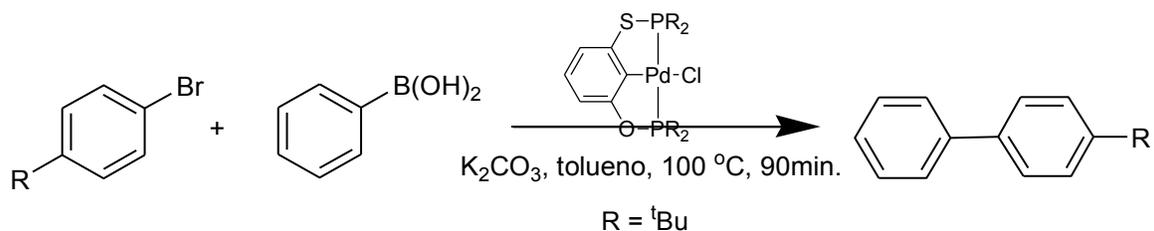
	Catalizador	Rendimiento ^a
1	$(\text{Ph}_2\text{POCSPPH}_2)\text{PdCl}$	64 %
2	$(\text{Ph}_2\text{POCOPPh}_2)\text{PdCl}$	56 %

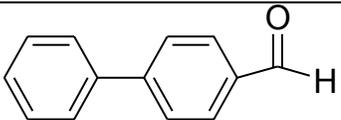
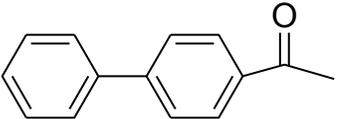
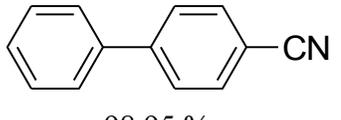
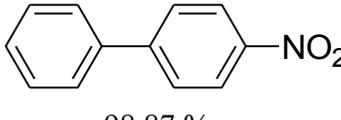
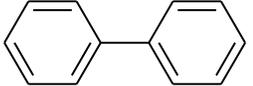
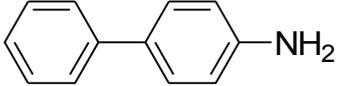
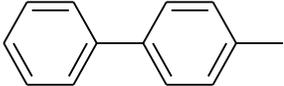
^a Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$.

De los resultados anteriores podemos ver que el compuesto tipo pinza no simétrico de Pd(II) presenta una mayor actividad catalítica en comparación con el compuesto simétrico, esto puede ser explicado involucrando el fenómeno de hemilabilidad, mismo que ha sido estudiado por Milstein y colaboradores para complejos de Pt(II)^[79], así, el complejo $(\text{Ph}_2\text{POCSPPH}_2)\text{PdCl}$ podría presentar hemilabilidad y tener así la capacidad de promover sitios vacantes de coordinación adicionales durante la catálisis, favoreciéndose la formación de los productos deseados.

También fueron llevados a cabo experimentos de la reacción tipo Suzuki-Miyaura con una serie de distintos R-Bromobencenos, sustituidos en la posición *para*, utilizando como catalizador al compuesto que presentó una mayor actividad catalítica, [PdCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}}].

Esto con el fin de evaluar extensamente al compuesto tipo pinza no simétrico de Pd(II), y explorar los efectos electrónicos de los sustituyentes entre los distintos bromobencenos utilizados, sustituidos en la posición *para*, los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura usando $[PdCl \{C_6H_3-2-(OP^tBu_2)-6-(SP^tBu_2)\}]$ 

p-Bromobenceno	Conversión^a
4-bromobenzaldehído	 97.86 %
4-bromoacetofenona	 98.46%
4-bromobenzonitrilo	 98.95 %
4-bromonitrobenceno	 98.87 %
4-bromobenceno	 95.97%
4-bromoanilina	 59.89 %
4-bromotolueno	 84.56 %

Rendimiento determinado por CG-EM y relacionado a C_6H_5BrR

De lo obtenido podemos decir que los bromobencenos que tienen sustituyentes R activadores en la adición oxidante (o electroattractores), como lo son 4-bromobenzaldehído, 4-bromoacetofenona, 4-bromobenzonitrilo, y 4-bromonitrobenzono, mostraron un efecto positivo, ya que en un tiempo de reacción relativamente bajo se obtuvieron porcentajes de conversión altos. En el caso de los sustratos desactivados para la adición oxidante (o electrodonadores); se observó que los grupos R (amina, metilo), tienen un efecto negativo, ya que la influencia electrónica de éstos, disminuye la conversión total al producto deseado. También con los resultados obtenidos podemos ver la relación entre el porcentaje, de conversión y el parámetro de Hammet (σ) del p-sustituyente ^[79], el cual está en función del grado con el que el sustituyente resta fuerza al enlace Br-Ph debido a efectos inductivos. La gráfica en la Figura 25 muestra el porcentaje de conversión en función del parámetro de Hammet.

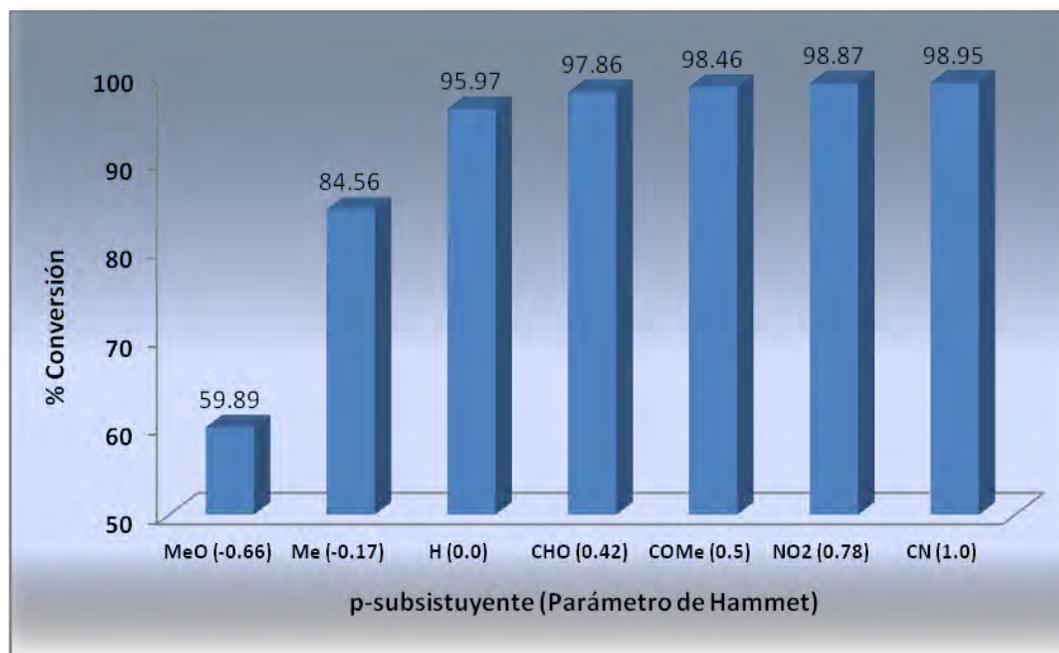
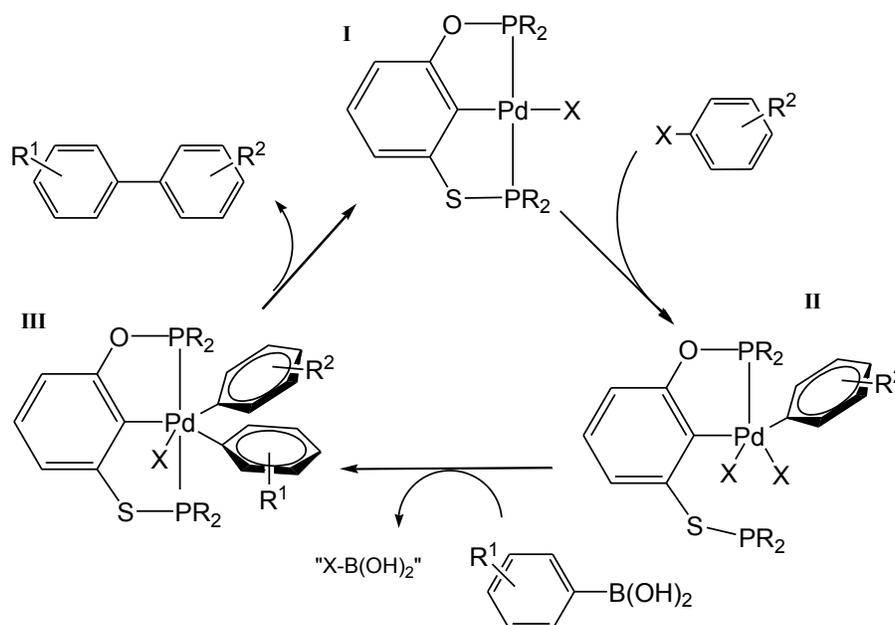


Figura 25. Gráfica de % de conversión de p-bromobencenos en la reacción catalizada por $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)} \}]$ vs. el parámetro de Hammet del sustituyente.

En el ciclo catalítico (Esquema 30) se indica que el sustrato lleva a cabo una adición oxidante sobre el catalizador, la cual se promueve mientras más débil sea el enlace Br-Ph, por lo tanto, el efecto observado de que el porcentaje de conversión sea mayor conforme crece el parámetro de Hammett del sustituyente en la posición *para* del bromobenceno es coherente con el mecanismo en el cual se muestra la adición oxidativa del halobenceno a la especie de paladio(II) para generar la especie pentacoordinada de paladio(IV) en una reacción de adición oxidante, como siguiente paso, se lleva a cabo una reacción de transmetalación por la adición del ácido fenilborónico, para finalmente por eliminación reductiva se da lugar al producto acoplado Ar-R, regenerando el ciclo, este ciclo se propone con base en lo informado por Milstein y colaboradores para la reactividad de complejos tipo pinza mixtos PCN de Pt(II)/Pt(IV) análogos a las especies de Pd(II) y Pd(IV), en reacciones de adición oxidante y eliminación reductora similares.^[80]



Esquema 30. Ciclo catalítico propuesto para la formación de bifenilos.

Conclusiones

Conclusiones

Se sintetizaron tres ligantes no simétricos del tipo POCSP, de una manera eficiente, a partir de materias primas comercialmente disponibles y de relativo bajo costo, por medio de una síntesis vía ruptura de disulfuros del 3,3-dihidroxidifenildisulfuro por la adición de R-Clorodifenilfosfina.

Fueron obtenidos seis nuevos compuestos tipo pinza no simétricos de Ni(II) y Pd(II) $[MCl\{C_6H_3-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)\}]$ (donde R= Ph, ⁱPr, ^tBu y M= Ni, Pd) con funcionalidades fosfinito-tiofosfinito, por medio de una síntesis rápida y sencilla en dos pasos.

Fue evaluada la actividad catalítica de estos nuevos compuestos de Ni(II) y Pd(II) al probarse como catalizadores en reacciones de tioeterificación y tipo Suzuki-Miyaura, respectivamente, encontrándose que los compuestos tipo pinza no simétricos sustituidos con ^tBu son los que presentan una mayor actividad, tanto para el caso de Ni como para Pd.

Una vez determinados cuales son los catalizadores más activos, se llevaron a cabo reacciones de tioeterificación con una serie de disulfuros a fin de evaluar tanto la actividad catalítica del catalizador de Ni(II) sustituido con ^tBu, como el efecto del impedimento estérico de los disulfuros, los resultados obtenidos muestran que mientras mayor sea el impedimento estérico en los sustituyentes, el porcentaje de conversión hacia el producto deseado disminuye.

Para el caso del catalizador de Pd(II) sustituido con ^tBu, éste, fue probado en reacciones tipo Suzuki-Miyaura utilizando una serie de distintos bromobencenos p-sustituidos, encontrándose que aquellos que tienen sustituyentes que ejercen un efecto electroattractor muestran una mayor conversión en comparación con los bromobencenos con sustituyentes electrodonadores.

Comparando a los compuestos $(\text{Ph}_2\text{POCSPPH}_2)\text{PdCl}$ y $(\text{Ph}_2\text{POCSPPH}_2)\text{NiCl}$ con sus análogos simétricos tipo POCOP, se encontró que el complejo de Ni(II) simétrico, presenta una mayor actividad catalítica que el tipo POCSP, lo cual puede ser explicado en términos de la acidez de Lewis del centro metálico y para el caso del complejo tipo POCSP de paladio, éste tiene una mayor actividad en comparación con el compuesto simétrico, pudiendo ser atribuida esta capacidad al fenómeno de hemilabilidad.

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis fueron satisfactorios debido a que en su conjunto, se logró la obtención de compuestos tipo pinza no simétricos con metales del grupo 10, a partir de materias primas comercialmente disponibles de una manera fácil y sencilla, implicando así una gran ventaja ya que el desarrollo procesos de química sustentable se ve beneficiada en la optimización de recursos y ahorro de energía para preservar el medio ambiente.

Sección Experimental

9.1 Consideraciones generales

Para llevar a cabo la síntesis de las pinzas no simétricas de Ni y Pd se utilizaron técnicas de Schlenk^[81] además de realizarse bajo atmósfera de nitrógeno.

El seguimiento de las reacciones de metalación fue monitoreado utilizando la técnica de cromatografía de capa fina, con cromatoplasmas de sílica gel, utilizando como revelador una lámpara de UV.

9.2 Material y Reactivos

Todas las reacciones de síntesis de los compuestos así como las reacciones de catálisis bajo calentamiento térmico clásico, se llevaron a cabo en material de vidrio previamente secado en estufa y se utilizaron barras de agitación magnética con recubrimiento de teflón.

Los disolventes utilizados como DMF, diclorometano y n-pentano de grado analítico fueron utilizados sin una previa purificación y obtenidos adquiridos comercialmente de J.T. Baker o de Aldrich Chem. Co. El tolueno utilizado para las reacciones de síntesis de las pinzas no simétricas fue secado previamente utilizando técnicas de secado de disolventes usando Na/benzofenona y destilándolo previo a su uso.

Los reactivos químicos utilizados: 3,3-Dihidroxidifenildisulfuro, trietilamina, cloruro de níquel (II) hexahidratado, cloroformo-d₁, yodobenceno, ditioéteres (RS-SR), zinc elemental, y las clorofosfinas CIPR (R= Ph, ⁱPr, ^tBu) fueron adquiridos de Aldrich Chemicals Co. y el reactivo PdCl₂ fue adquirido de Pressure Chemical Co., siendo usados directamente como fueron recibidos sin una previa purificación.

9.3 Instrumentos de Análisis

Para la caracterización de los compuestos se debe considerar lo siguiente:

Los experimentos de Espectrometría de masas para los compuestos sintetizados se realizaron por análisis de iones positivos por Bombardeo de Átomos Rápidos (Xenon a 3 keV) (FAB⁺) en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A en voltaje de 10 kV; utilizando una matriz de alcohol p-nitrobencílico (NBA) Los estudios de rayos X de monocristal se adquirieron a 298 K y a 123 K en un equipo Bruker SMART APEX CCD equipado con un tubo de rayos X de Molibdeno ($\lambda = 0.71073$). Los datos fueron colectados con un barrido tipo omega e integrados con el programa SAINT, incluido en el paquete Bruker SHELXTL^[82]. La resolución de las estructuras se llevó a cabo utilizando el programa SHELXS^[83] y el refinamiento de las estructuras se llevó a cabo utilizando el método de mínimos cuadrados sobre F² utilizando el programa SHELXL^[84].

Para el análisis cuantitativo de los productos obtenidos de los experimentos de catálisis se utilizó la técnica de cromatografía de gases en un equipo Agilent 6890N acoplado mediante una columna capilar de 30 metros DB-IMS a un espectrómetro de masas Agilent 5973, con un detector selectivo de masas.

Los espectros de RMN fueron obtenidos utilizando equipos Bruker Avance a 300 MHz para ¹H, 75 MHz para ¹³C y 121 MHz para ³¹P a 20 °C. Los desplazamientos químicos δ están reportados en ppm, siendo la referencia interna TMS.

9.4 Procedimiento representativo para la síntesis de los ligantes POCSP

Síntesis del ligante [C₆H₄-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)]

En un matraz Schlenk se agregó 3,3-Dihidroxi-difenildisulfuro (0.7989 mmol, 200 mg) y se purgó con nitrógeno (4x). Después se agregó tolueno anhidro (40 mL), seguido de la adición de trietilamina (3.355 mmol, 339.53 mg) y se dejó en agitación bajo atmósfera inerte por 10 minutos. A continuación se agregó la ClPΦ₂ en exceso (3.995 mmol, 0.7171 mL), observándose una disolución blanquecina, la cual fue mantenida a reflujo bajo condiciones inertes por 12 hrs.

Durante este tiempo fue observado la formación del sólido cristalino Et₃N· HCl, el cual fue separado por filtración bajo atmósfera inerte por medio de una cánula. Una pequeña porción de la disolución (~1mL) fue utilizada para obtener el espectro de ³¹P {¹H} para comprobar la formación del ligante y verificar su pureza.

Ligante {C₆H₄-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}: RMN ³¹P {¹H}, tolueno, δ (ppm): 111.83 (s, P_O), 31.71 (s, P_S)

Ligante {C₆H₄-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)}: RMN ³¹P {¹H}, tolueno, δ (ppm): 132.88 (s, P_O), 67.09 (s, P_S)

Ligante {C₆H₄-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}: RMN ³¹P {¹H}, tolueno, δ (ppm): 146.62 (s, P_O), 81.46 (s, P_S)

9.5 Síntesis de los compuestos tipo pinza no simétricos

Síntesis de $[MCl\{C_6H_4-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)\}]$ M=Ni, Pd; R=Ph, ⁱPr, ^tBu

Después de haber obtenido el ligante, se procede a realizar la metalación inmediatamente, por lo cual una vez eliminado el Et₃N·HCl y recibida la disolución en un matraz Schlenk equipado previamente con un agitador magnético y purgado con N₂, se le adiciona el cloruro del metal correspondiente en cantidades estequiométricas, dejándose en agitación a reflujo durante 16 hrs.

Para los ligantes $[C_6H_4-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)]$ R= Ph, ⁱPr, ^tBu, se adiciona: NiCl₂·6H₂O (1.5978 mmol, 379.813 mg) o PdCl₂ (1.5978 mmol, 283.3059 mg). Cabe mencionar que el NiCl₂·6H₂O fue utilizado sin un secado previo.

Durante este tiempo de reacción se observaron cambios en la coloración de la disolución. Una vez concluida la reacción, se filtra la disolución y es evaporado el tolueno utilizando un rotavapor.

Los complejos obtenidos $[MCl\{C_6H_3-2-(OPR_2)-6-(SPR_2)\}]$ donde M=Ni, Pd, R=Ph, ⁱPr, ^tBu son estables al aire y la humedad y fueron purificados por cromatografía en columna para evitar alguna impureza, utilizando como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂/n-pentano (2:1), teniendo así el producto final puro, el cual se recristaliza de una mezcla bifásica de diclorometano/isopropanol, obteniéndose finalmente cristales para un análisis de RX.

$[PdCl\{C_6H_3-2-(OPPh_2)-6-(SPPH_2)\}]$ Rend. 98%, P.f.: 280 °C (desc), RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm)): 6.99 (d, 2H, J_{HH}= 4.2 Hz, Ar-H_{meta}, Ar-H_{para}), 6.78 (d, 1H, J_{HH}= 4.53 Hz, Ar-H_{meta}), 7.99-7.46 (m, 20H, Ph-H_{orto}, Ph-H_{meta}, Ph-H_{para}) RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 163.95 (dd, COP, J=12.21, 3.24 Hz), 152.65 (dd, CSP, J=18.8, 2.41 Hz), 133.26 (d, J=1.73 Hz), 132.06 (d, J= 5.42 Hz), 131.28 (d, J=2.26 Hz), 128.86 (d, J=11.15 Hz), 117.58 (d, J=17.25 Hz), 109.92 (d, J=17.26). RMN ³¹P {¹H}

(CDCl₃, δ (ppm)): 140.71 (d, J=472.1 Hz, PO), 59.77 (d, J=471.1 Hz, PS). EM-FAB⁺ m/z (%): 634 (0.1) [M⁺], 599 (1) [M⁺-Cl].

[NiCl{C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPh₂)} Rend. 88%, P.f.: 160 °C, RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm)): 6.96 (d, 1H, J_{HH}= 1.73 Hz, Ar-H_{para}), 6.88 (d, 1H, J_{HH}= 1.74 Hz, Ar-H_{meta}), 6.64 (d, 1H, J_{HH}= 1.88 Hz, Ar-H_{meta}), 7.97-7.44 (m, 20H, Ph-H_{orto}, Ph-H_{meta}, Ph-H_{para}). RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 137.21 (d, J=366.67 Hz, PO), 65.64 (d, J=366.49 Hz, PS). EM-FAB⁺ m/z (%): 586 (50) [M⁺], 551 (72) [M⁺-Cl].

[PdCl{C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)} Rend. 96%, P.f.: 138°C, RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm)): 6.93 (dt, 2H, J_{HH}= 7.8, 6.0 Hz, Ar-H_{meta}, Ar-H_{para}), 6.60 (dd, 1H, J_{HH}= 6.9, 1.83 Hz, Ar-H_{meta}), 2.32-2.20 (m, 4H, CH), 1.78-1.60 (m, 24H, CH₃). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 166.0 (s, COP), 145.81 (s, CSP), 127.03 (s), 117.23 (d, J=15.08 Hz), 108.74 (d, J= 15.68 Hz), 28.93 (d, J=5.20Hz), 27.66 (d, J=2.56 Hz), 27.61 (d, J=2.41Hz), 18.69 (d, J=6.40 Hz), 17.82 (d, J=2.33 Hz), 17.41 (d, J=6.55 Hz), 17.40 (s). RMN ³¹P {¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 184.5 (d, J=408.5 Hz, PO), 100.6 (d, J=408.6 Hz, PS). EM-FAB⁺ m/z (%): 498 (25) [M⁺], 463 (1) [M⁺-Cl].

[NiCl{C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)} Rend. 84%, P.f.: 142°C, RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm)): 6.76 (dt, 2H, J_{HH}= 16.5, 7.8 Hz, Ar-H_{meta}, Ar-H_{para}), 6.37 (dd, 1H, J_{HH}= 7.8, Ar-H_{meta}), 2.45-2.32 (m, 4H, CH), 1.55-1.03 (m, 24H, CH₃). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 211.33 (s, C-Ni), 147.8 (s, COP), 135.13 (s, CSP), 130.39 (s), 117.79 (s), 112.90 (s), 28.93116.61 (s), 63.19 (s), 32.42 (s), 24.67 (s), 9.31 (s), 7.65 (s). ³¹P {¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 180.71 (d, J=315.14 Hz, PO), 105.35 (d, J=315.04 Hz, PS). EM-FAB⁺ m/z (%): 450 (100) [M⁺], 415 (75) [M⁺-Cl].

[PdCl{C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)} Rend. 94%, P.f.: 140°C, RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm)): 6.82 (t, 2H, J_{HH}= 6.6 Hz, Ar-H_{meta}, Ar-H_{para}), 6.51 (d, 1H, J_{HH}= 7.2 Hz, Ar-H_{meta}), 1.57-1.12 (m, 36H, CH₃).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 153.0 (s, COP), 144.5 (s, CSP), 125.6 (s), 115.6 (d, J=14.2 Hz), 107.4 (s), 39.1 (d, J=5.4 Hz), 38.95 (d, J= 5.25 Hz), 38.56 (d, J=3.3 Hz), 38.52 (d, J=3.2 Hz), 28.08 (d, J=1.05 Hz), 26.81 (d, J=5.4 Hz). RMN ³¹P {¹H}

(CDCl₃, δ (ppm)): 188.43 (d, J=382.72 Hz, PO), 111.25 (d, J=382.73 Hz, PS). EM-FAB⁺ m/z (%): 554 (15) [M⁺], 519 (65) [M⁺-Cl].

[NiCl{C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}] Rend. 81%, P.f.: 221°C, RMN ¹H (CDCl₃, δ (ppm)): 6.82 (t, 1H, J_{HH}= 7.5 Hz, Ar-H_{para}), 6.74 (d, 1H, J_{HH}= 7.5 Hz, Ar-H_{meta}), 6.41 (d, 1H, J_{HH}= 7.2 Hz, Ar-H_{meta}), 1.55 (m, 36H, CH₃). RMN ³¹P {¹H} (CDCl₃, δ (ppm)): 180.82 (d, J=291.61 Hz, PO), 112.60 (d, J=292.69 Hz, PS). EM-FAB⁺ m/z (%): 506 (100) [M⁺], 471 (55) [M⁺-Cl].

9.6 Procedimiento representativo para la evaluación catalítica de acoplamiento C-S de tioeterificación.

En un tubo de vidrio para experimentos de catálisis térmica convencional, se agregan 320.31mg (4.89mmol) de zinc en polvo, 534.93mg (4.08mmol) de disulfuro de difenilo (o del respectivo disulfuro que se quiera utilizar en cantidades equimolares), 546μL de yodobenceno, 2 mL de DMF, y 6.82μmol del catalizador y una barra magnética, entonces el tubo es cerrado cuidando que quede bien sellado y que no haya ningún resto sólido en las paredes el tubo por encima de la altura del disolvente. Una vez considerado lo anteriormente descrito, se procede a sumergir el tubo en un baño de aceite equipado con agitación magnética y un termopar para mantener la temperatura a 110°C por 4 hrs. Una vez concluido el tiempo establecido, el tubo es retirado del baño de aceite y se deja que alcance la temperatura ambiente, después el tubo es abierto en condiciones ambientales para poder tomar un alícuota de 0.5 mL de la mezcla de reacción, ésta es filtrada a través de Celita[®] para eliminar cualquier sólido. La disolución resultante es diluida con diclorometano a 1.5 mL para finalmente tomar 1 mL de esta disolución y proceder a realizar un análisis cuantitativo de la reacción realizada por medio de la técnica de CG-EM.

9.7 Procedimiento representativo para la evaluación catalítica de acoplamiento C-Se.

La reacción de acoplamiento C-Se fue realizada de manera análoga a la reacción de tioeterificación explicada anteriormente. En un tubo de vidrio de catálisis térmica convencional, se agregan 320.31mg (4.89mmol) de zinc en polvo, 534.93 mg (4.08mmol) de diselenuro de difenilo, 546 μ L de yodobenceno, 2 mL de DMF, y 6.82 μ mol del catalizador y una barra magnética, se cierra el tubo a modo que selle bien y que no haya ningún resto sólido en las paredes del tubo. Después se sumerge el tubo en un baño de aceite equipado con agitación magnética y un termopar para mantener la temperatura a 110°C por 4 hrs.

Cuando termina el tiempo de reacción, se retira el tubo del baño de aceite y se deja reposar a modo que alcance la temperatura ambiente, una vez logrado esto, se procede a abrir el tubo y se toma una alícuota de 0.5 mL de la mezcla de reacción, la cual se filtra a través de Celita[®] con el fin de eliminar cualquier residuo sólido. Finalmente se agrega diclorometano c.b.p 1.5 mL para poder tomar 1 mL de esta disolución y proceder a realizar un análisis cuantitativo de la reacción de acoplamiento C-Se utilizando la técnica de CG-EM.

9.8 Procedimiento representativo para la evaluación catalítica en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

A una serie de tubos equipados con agitadores magnéticos, se adiciona K₂CO₃ (663 mg, 1.15 eq.), ácido fenilborónico (596 mg, 1.2 eq.), el bromoareno correspondiente (4mmol), y el catalizador de paladio (0.1% mol), además se adicionan 12 mL de tolueno grado analítico. Una vez que se han puesto todos los reactivos en las cantidades mencionadas, se procede a sellar los tubos para ser sumergidos en un baño de aceite a 100°C por 90 minutos en agitación constante. Terminado el tiempo de reacción establecido, los tubos fueron sacados del

recipiente y dejados en reposo a temperatura ambiente, posteriormente los tubos son abiertos al aire y se les agregó diclorometano (2mL). De la mezcla resultante se toma una alícuota de 0.5 mL y es filtrada a través de Celita[®] para así poder eliminar cualquier sólido. Finalmente, las muestras tomadas de las disoluciones de los tubos, son diluidas con diclorometano a 1.5 mL para poder hacer un análisis de éstas por medio de la técnica de CG-EM.

Referencias

Referencias

- [1] C.J. Moulton, B.L. Shaw, *Chem. Soc., Dalton trans.* **1976**, 1020.
- [2] G. van Koten, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750.
- [3] M. E. van der boom. D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3750.
- [4] D. Morales-Morales, C.M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds, Elsevier Ed.* **2007**.
- [5] J. M. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales, *Curr. Org. Synth.* **2009**, 6,169.
D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, *J. Am. Chem Soc.* **1982**, 104, 6609.
M. Albrecht, G. Rodriguez, J. Schoenmaker, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3461.
R. SanMartin, B. Inés, F. Churruca, E. Dominguez, I. Moreno, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1903.
- [6] E. M. Pelczar, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen and A. S. Goldman, *Organometallics.* **2008**, 27, 5759.
- [7] S. Doherty, J. G. Knight, R. K. Rath, W. Clegg, W. Harrington, C. R. Newman, R. Campbell and H. Amin, *Organometallics*, **2005**, 24, 2633.
- [8] Y. Motoyama, H. Nishiyama, *Synlett*, **2003**, 1883.
- [9] W. S. Huck, B. Snellink-Rue, J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Organometallics*, **1997**, 16, 4287.
- [10] A. M. J. van der Ploeg, G. van Kote, C. Brevard, *Inorg. Chem*, **1982**, 21, 2878.
- [11] A. D. Tulloch, A. A. Danapoulos, S. Winston, S. Keinhenz, G. J. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans*, **2000**, 4499.
- [12] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 682.
- [13] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658.

- [14] P. Braunstein, D. Matt, F. Mathey, D. Thavard, *J. Chem. Res. Synop.* **1978**, 232; P. Braustein, D. Matt, F. Mathey. D. Thavard, *J. Chem. Res. Miniprint* **1978**, 3041.
- [15] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic: a concise introduction*, 2a ed., VCH, New York, **1992**, 256.
- [16] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4a ed. John Wiley & Sons, New Jersey, **2005**.
- [17] E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience Ed. **2002**.
- [18] D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000** 17,1619.
- [19] M. A. Solano-Prado, F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales, *Polyhedron.* **2010**, 29, 592.
- [20] V.Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5059.
- [21] O. Baldovino-Pantaleón, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 236.
- [21] C. Schlenk, A. Kleij, H. Frey, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3587.
- [22] G. van Koten, C. Schlenk, A. Kleij, H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3445.
- [23] R. Cerón-Camacho, V. Gómez-Benítez, R. Le Lagadec, D. Morales-Morales, R. A. Toscano. *J. Mol. Cat. A.* **2006**, 39, 3445.
- [24] N. Taniguchi, T. Onami, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6904.
- [25] A. de Meijere, F. Diedrich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed. Wiley-VCH, New York, **2004**.
- [26] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.

- [27] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576.
- [28] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, p.8293.
- [29] I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1081.
- [30] J. Dupont, C. S. Consorti, J. spencer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2527.
- [31] R. Cervantes, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1976.
- [32] D. E. Bergbriter, P.L. Osbourn, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9531.
- [33] A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.* **2000**, 2(9), 1287.
- [34] A. Naghipour, S. J. Sabounchei, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2494.
- [35] V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorg. Chem. Acta*, **2007**, 360, 2128.
- [36] E. V. Gómez-Benítez, "Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Compuestos del grupo 10 y ligantes tipo pinza SPS en reacciones de acoplamiento C-E (E=C, N, S, Si)", Tesis doctoral, UNAM, **2007**.
- [37] Por citar algunos ejemplos: a) D. M. Grove, G. van Koten, J. A. M. van Beek, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 372, C1; b) D. M. Gove, G. van Koten, A. H. M. VerSchuuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45,169; c) C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8576; d) K. Sun, L.Wang, Z. X. Wang, *Organometallics*, **2008**, 27, 5649; e) K. Inamoto, J. Kuroda, E. Kwonb, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 389.
- [38] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2527.
- [39] A. Naghipour, S. J. Sabounchei, D. Morales-Morales, S. Hernández-Ortega, C. M. Jensen. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2494.

- [40] R. San Martín, I. Domínguez. *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, 363, 1903;
Z. Milstein. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1468; R. Rominger, Dupont,
Inorg. Chim. Acta 359, **2006**, 1947.
- [41] a) V. Pandarus, D. Zargarian, *Chem. Commun.* **2007**, 978. b) D. Zargarian, V.
Pandarus, *Organometallics*, **2007**, 26, 4321.
- [42] a) A. Castonguay, C. Sui-Seng, D. Zargarian, A. L. Beauchamp, *Organo-
Metallic*, **2006**, 25, 602. b) A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian,
Acta Crystallogr. **2007**, E63, m196.
- [43] D. M. Spasyuk, D. Zargarian, A. van der Est, *Organometallics*, **2009**, 28, 6531.
- [44] a) Z. H. Wang, L. Wang, *Chem Commun*, **2007**, 2423. b) Kai Sun, Li Wang,
and Zhong-Xia wang, *Organometallics*, **2008**, 27, 5649.
- [45] Z. H. Wang, Z. Y. Chai *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4492.
- [46] A. Naghipour, Z. H. Ghasemi, D. Morales-Morales, *Polyhedron*, 27, **2008**,
1947.
- [47] J. M. Serrano-Becerra, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg.
Chim. Acta*, **2010**, 363, 1306.
- [48] J. M. Serrano-Becerra, "Catálisis Homogénea mediada por complejos de Pd(II)
Ni (II) y Au (I). Algunas aplicaciones en síntesis orgánica" Tesis doctoral,
UNAM, **2010**.
- [49] J.; Donohue, *Organic Sulfur Compounds*, Pergamon Press London, vol. I,
1959
- [50] O., Foss; *The Ionic Scission of the S-S Bond, in the Organic Sulfur
Compounds*. Vol. I Pergamon Press London, **1959**.
- [51] F.; Alonso, I, Beletskaya, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079.
- [52] I.; Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2320.
- [53] Y.; Cao, Y.; Lai, X.; Xing, X.; Wang, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 1529.

- [54] G.; Walsh, Proteins, *Biochemistry and Biotechnology*, John Wiley & Sons, 2002.
- [55] P., Ryle, P. Sangerf, *J. Biochem.* **1955**, 60, 535.
- [56] K.; Russell, V. Tobolskay, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 395.
- [57] L., Bateman, C., Moore, M. Porter, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2866.
- [58] T.; Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Rev*, **2000**, 100, 3205.
- [59] A.; Parker, N., Kharasch, *Chem. Rev.* **1959**, 59, 583.
- [60] M.; Caserio, C.; Fisher, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4390.
- [61] N.; Yamagiwa, Y.; Suto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, 17, 6197.
- [62] P.; Clark, S.; Mesher, *Catal. Lett.* **1997**, 47, 73.
- [63] A.; Schönberg, Z., Barakamt, *J. Chem. Soc.* **1949**, 892.
- [64] A., Challenger, Greenwood. *J. Chem. Soc.* **1950**, 26.
- [65] D.; Harpp, Smith, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6045.
- [66] J.; Burns, J.; Butler, J.; Moran, *J. Org. Chem*, **1991**, 56, 2648.
- [67] L.; Overman, E.; Oconnor, D.; Matzinge, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6089.
- [68] O.; Dmitrenko, C.; Thorpe, R., Bach, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8298.
- [69] R.; Caraballo, M.; Rahm, *Chem. Commun*, **2008**, 6603.
- [70] C.; Peppe, J.; Nobrega, M.; Hernandes, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 68.
- [71] H.; Ohmori, H.; Maeda, K. Konomoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 4473.
- [72] J.; Omelanczuk, M.; Mikolajczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7292.
- [73] H.; Takeuchi, J.; Tateiwa, *Molecules.* **2003**, 8, 392.
- [74] K.; Kobayashi, S.; Sato, E.; Horn, N.; Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2593.

- [75] L.E., Overman; E. M., Matzinge; J. D., O'connor. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6081. (b) L. E., Overman; S. T. Petty, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2779. (c) L. E., Overman; E. M., O'connor. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 771.
- [76] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 1651.
- [76] M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576.
- [77] a) O. Baldovino-Pantaleón, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Adv. Synth. Catal.* 348, **2006**, 236. b) N. Taniguchi, T. Onami, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6904.
- [78] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [79] E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rosenberg, Y. ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4673.
- [80] D. F. Shriver, M. A. Drezdon, *The Manipulation of air-sensitive compounds*, 2a Ed. , Mc Graw- Hill, Nueva York, **1969**.
- [81] BRUKER, AXS en *SHELXTL* Software Suite, Madison, WI, **2006**.
- [82] G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [83] G. M. Sheldrick en *SHELXL-97*. Program for Crystal structure Refinement, Universidad de Gotinga, Gotinga, Alemania, **1997**.

Anexos

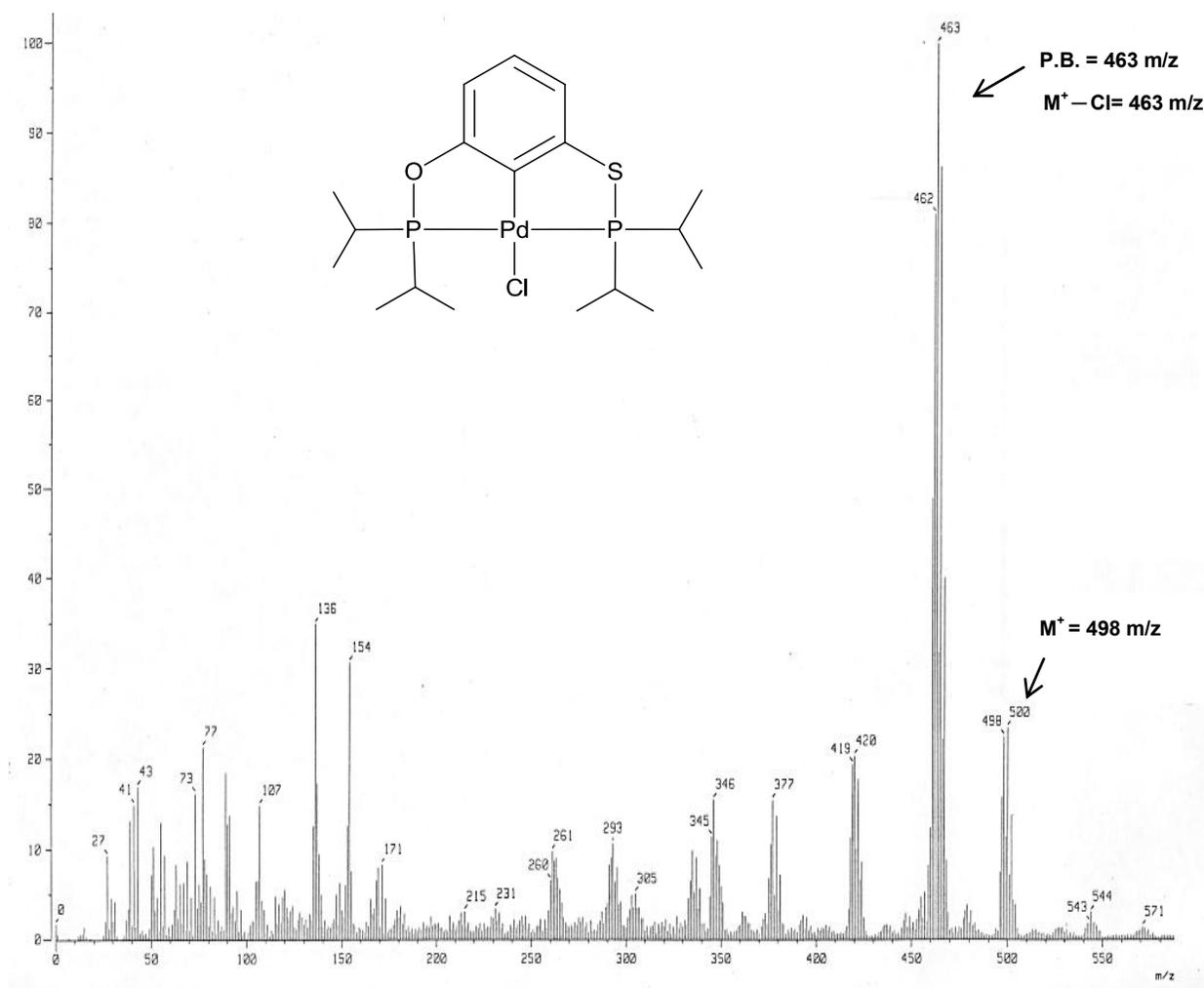
Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$ 

Figura 25. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$

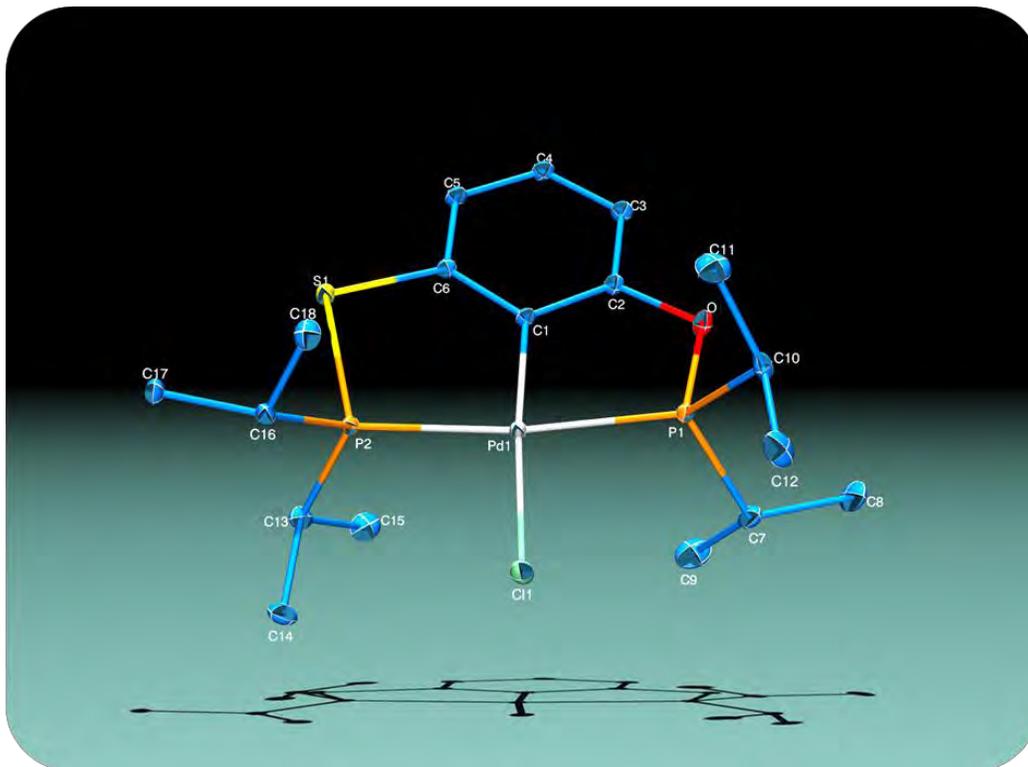
Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)}\}]$ 

Figura 26. Diagrama ORTEP al 50%. Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)}\}]$

Tabla 16. Algunas distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)}\}]$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P1-O	1.655	O-P1-Pd	107.5
P2-S	2.133	P1-Pd-Cl	95.69
Pd-C2	2.000	C1-Pd-Cl	175.8
Pd- P1	2.2603	S-P2-Pd	104.85
Pd- P2	2.2752	P2-Pd-Cl	95.86
Pd-Cl	2.3686	Pd-C1-C2	121.2
		Pd-C1-C6	125.1

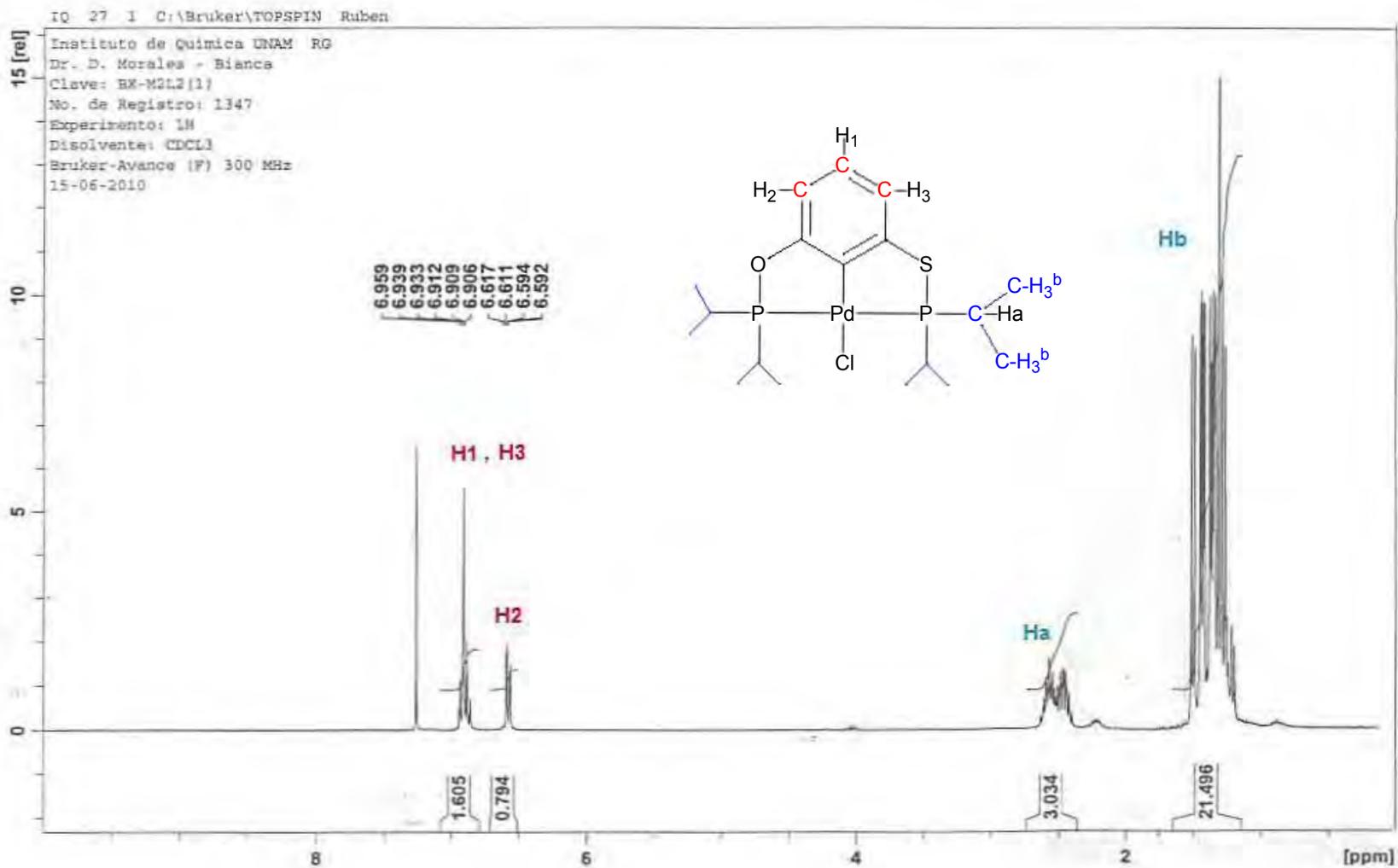


Figura 27. Espectro de RMN ^1H (300MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$

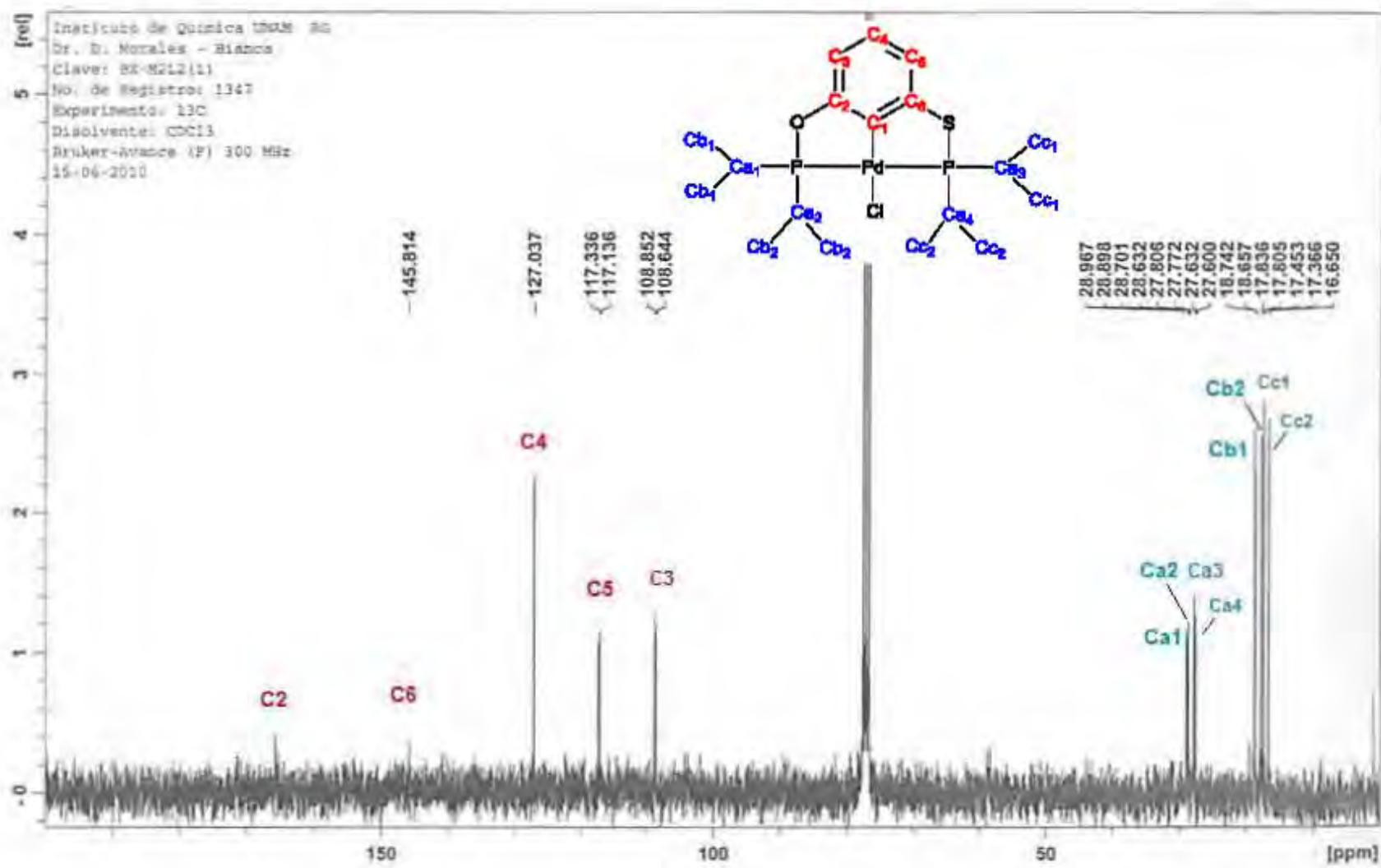


Figura 28. Espectro de RMN ¹³C {¹H} (75 MHz, 25°C, CDCl₃) del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OP *i*Pr)₂-6-(S *i*Pr)₂}]

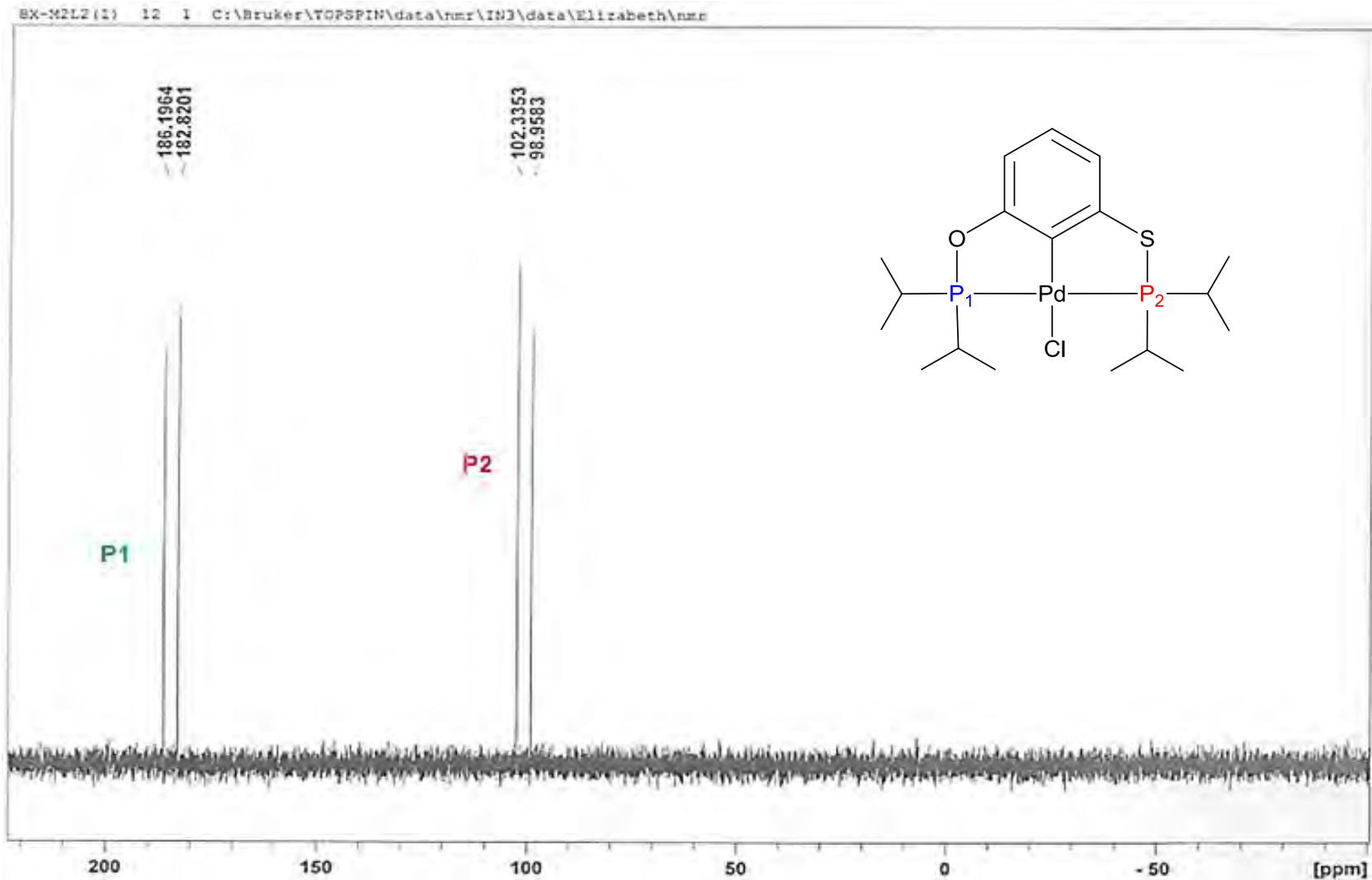
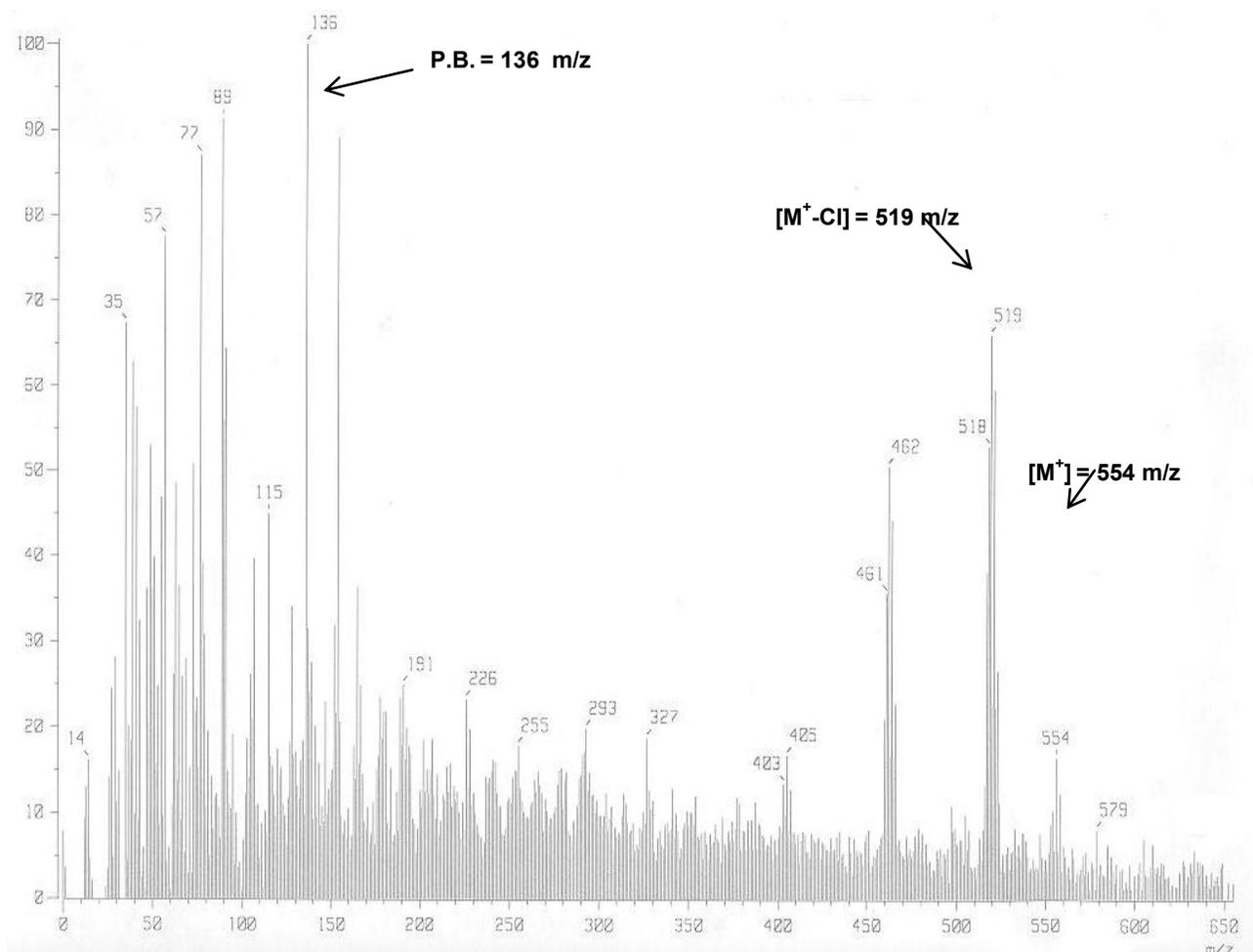


Figura 29. Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(S}^i\text{Pr}_2\text{)}\}]$

Caracterización del compuesto [PdCl {C₆H₄-2-(OP^tBu)₂}-6-(SP^tBu₂)}]**Espectrometría de Masas del compuesto [PdCl {C₆H₃-2-(OP^tBu)₂}-6-(SP^tBu₂)}]**

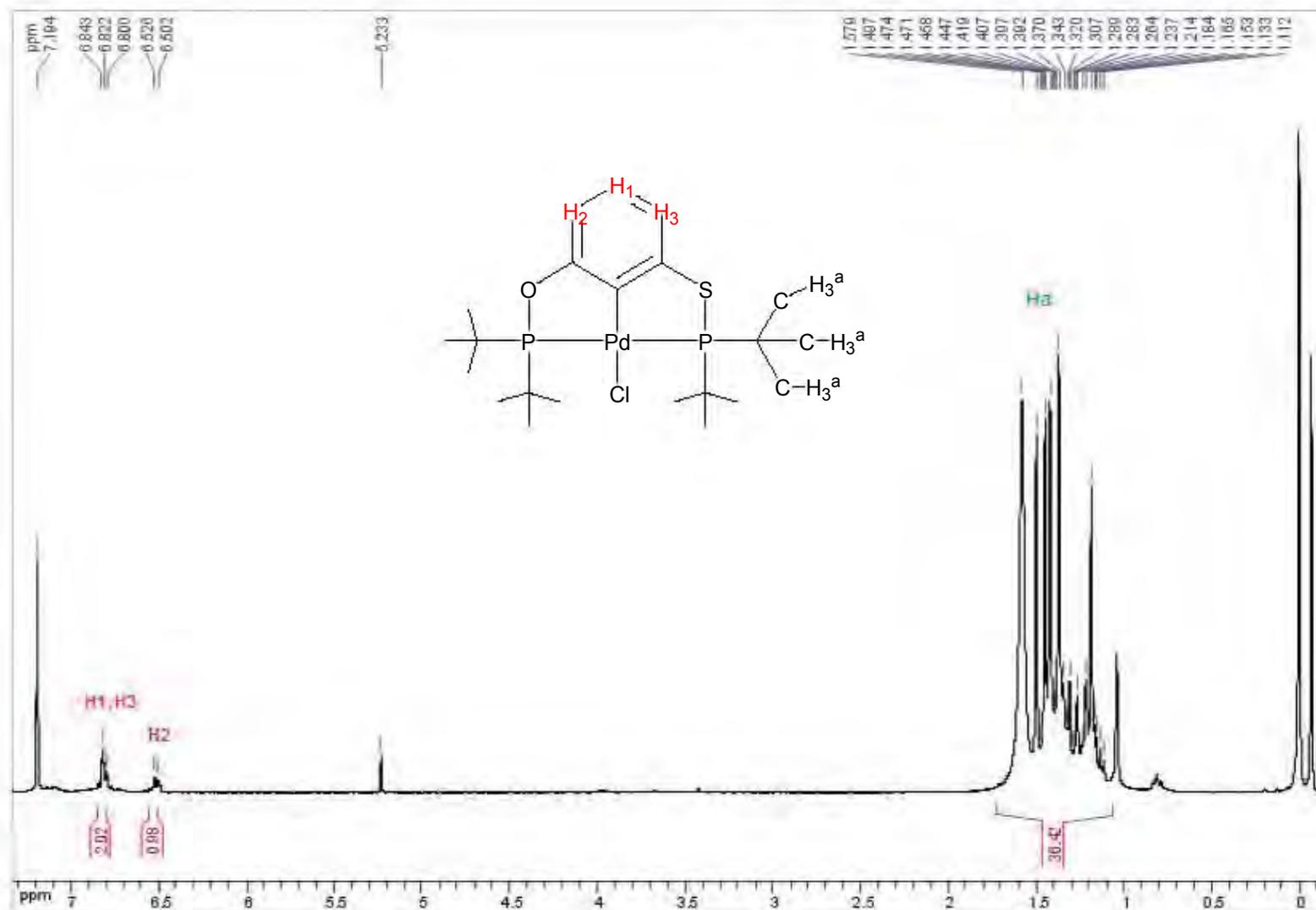


Figura 31. Espectro de RMN ^1H (300MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3-2-(\text{OP}^t\text{Bu})_2-6-(\text{SP}^t\text{Bu})_2 \}]$

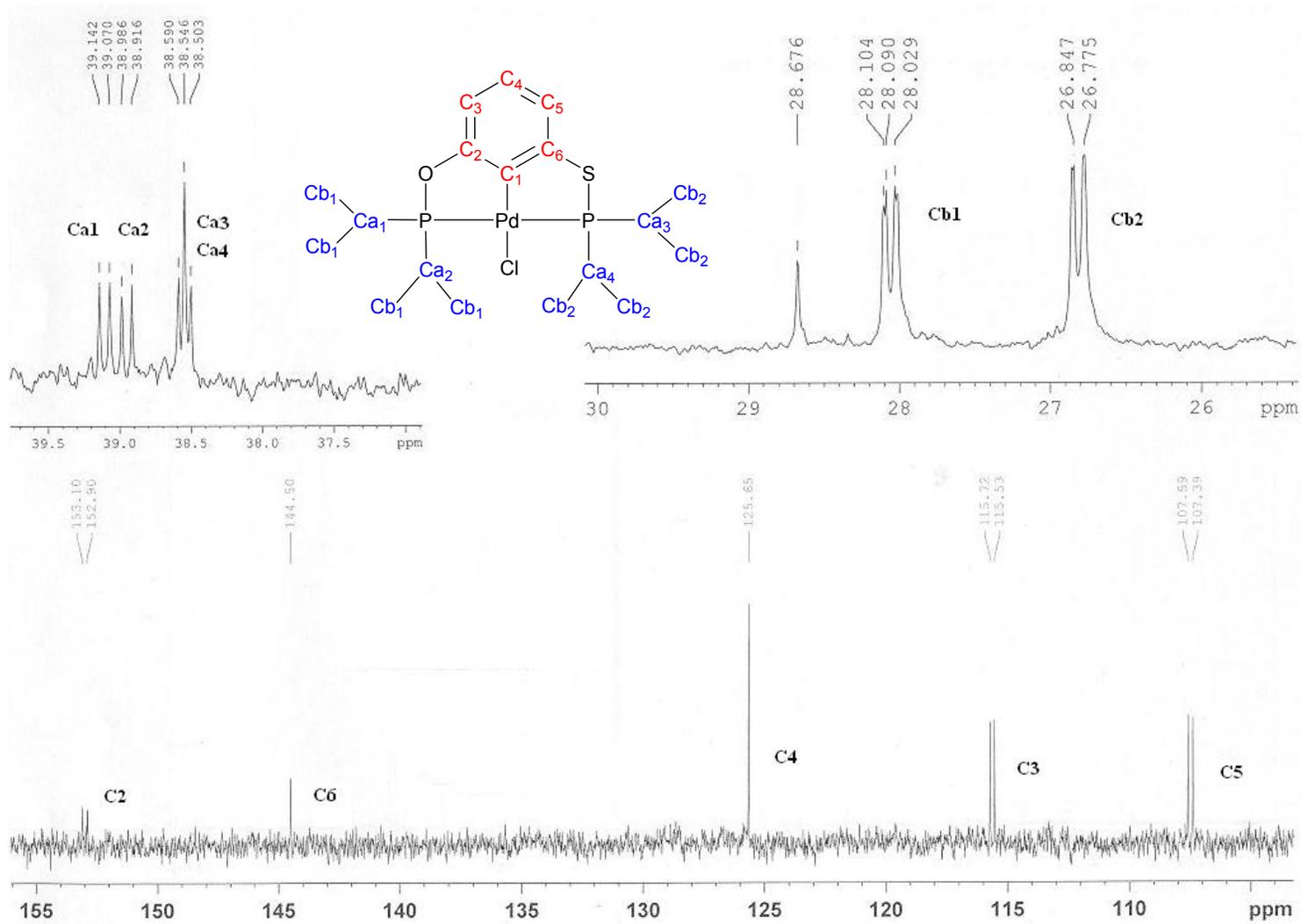


Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(OP 'Bu}_2\text{)-}6\text{-(SP 'Bu}_2\text{)} \}]$

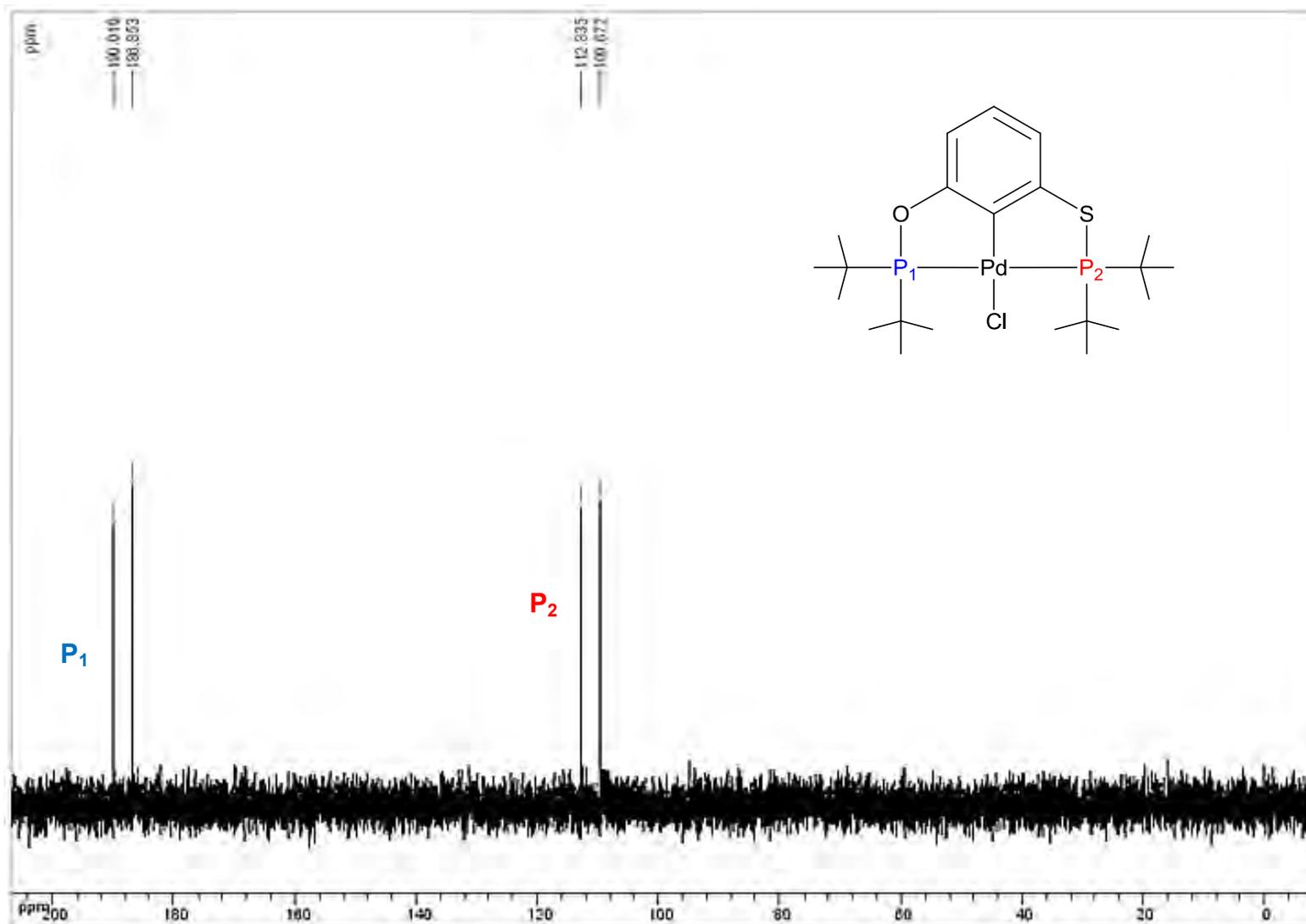


Figura 33. Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{PdCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)-6-(SP}^t\text{Bu}_2\text{)} \}]$

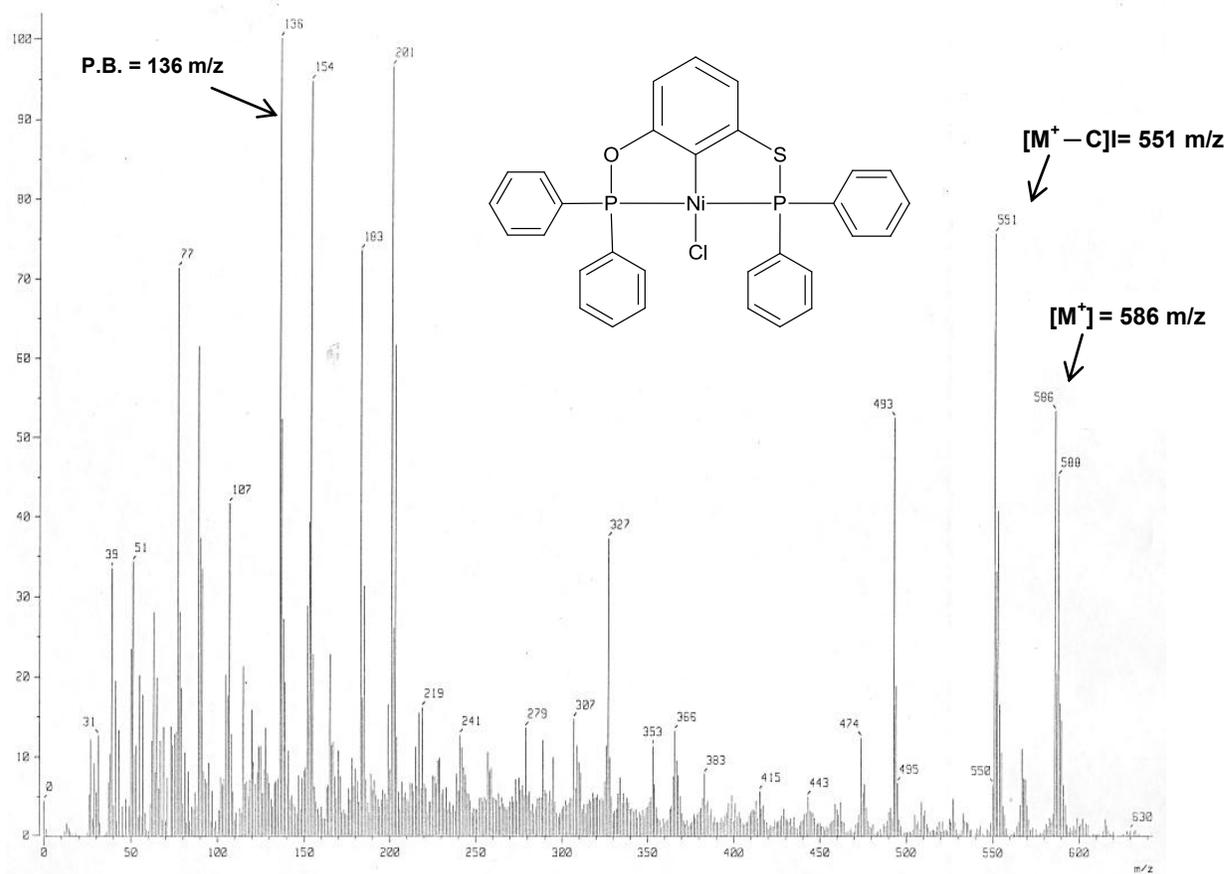
Caracterización del compuesto [NiCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPhPh₂)}]**Espectrometría de Masas del compuesto [NiCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPhPh₂)}]**

Figura 34. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto [NiCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPhPh₂)}]

Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}]$

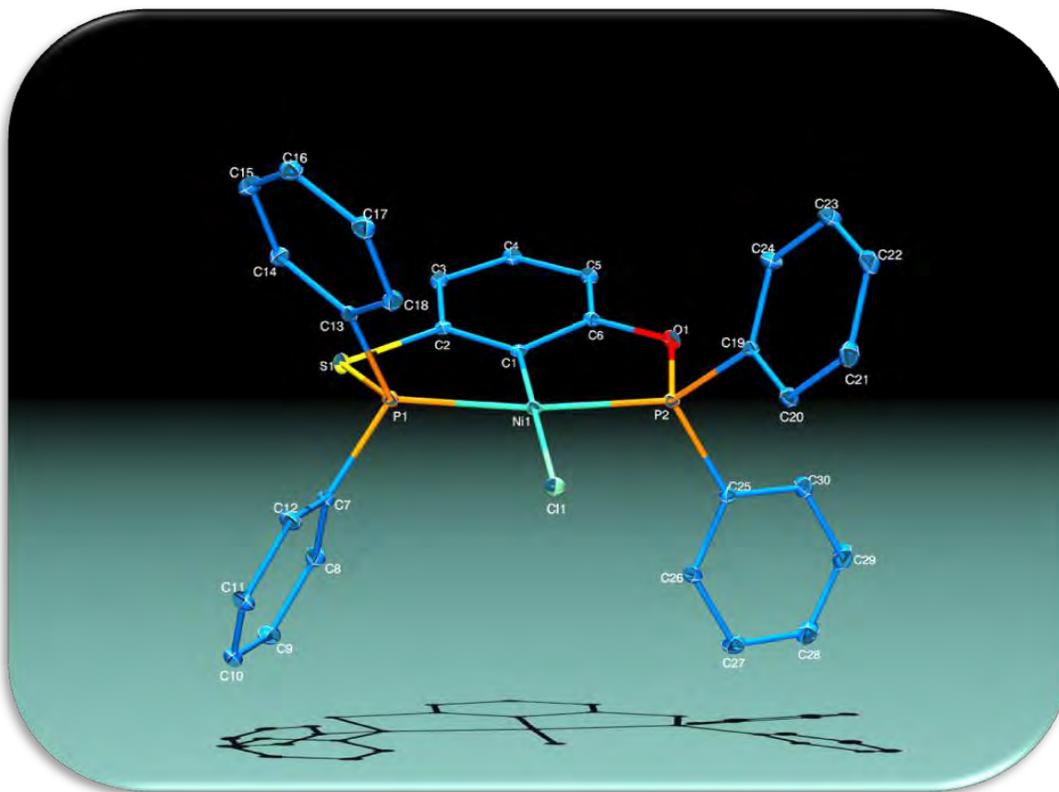


Figura 35. Diagrama ORTEP Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}]$

Tabla 17. Algunas distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPPH}_2\text{)}]$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P1-O	1.552	O-P1-Ni	105.3
P2-S	2.071	P1-Ni-Cl	94.01
Ni-C1	1.951	C1-Ni-Cl	175.78
Ni- P1	2.1661	S-P2-Ni	108.91
Ni- P2	2.1635	P2-Ni-Cl	94.87
Ni-Cl	2.2008	Ni-C1-C2	126.2
		Ni-C1-C6	117.9

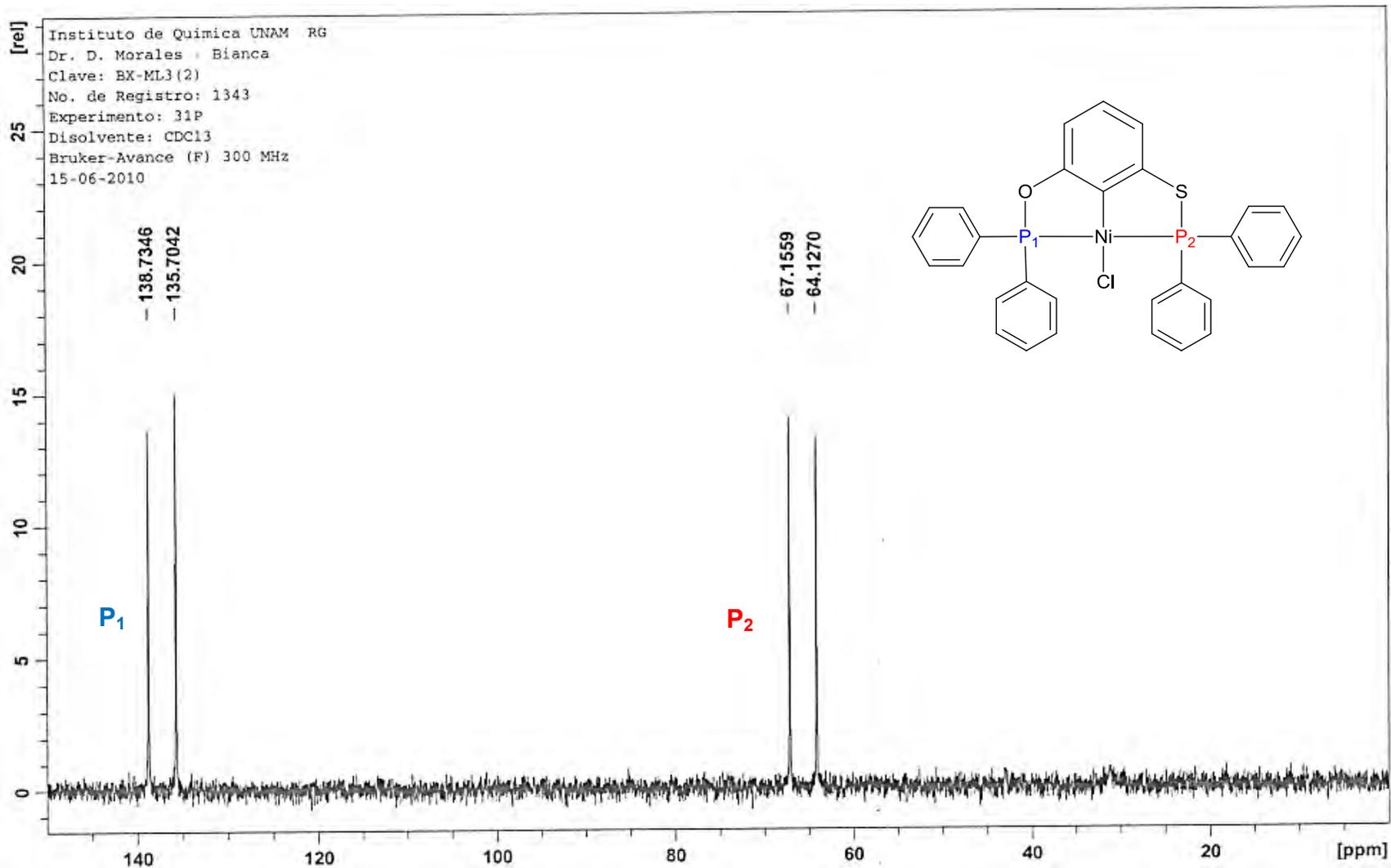
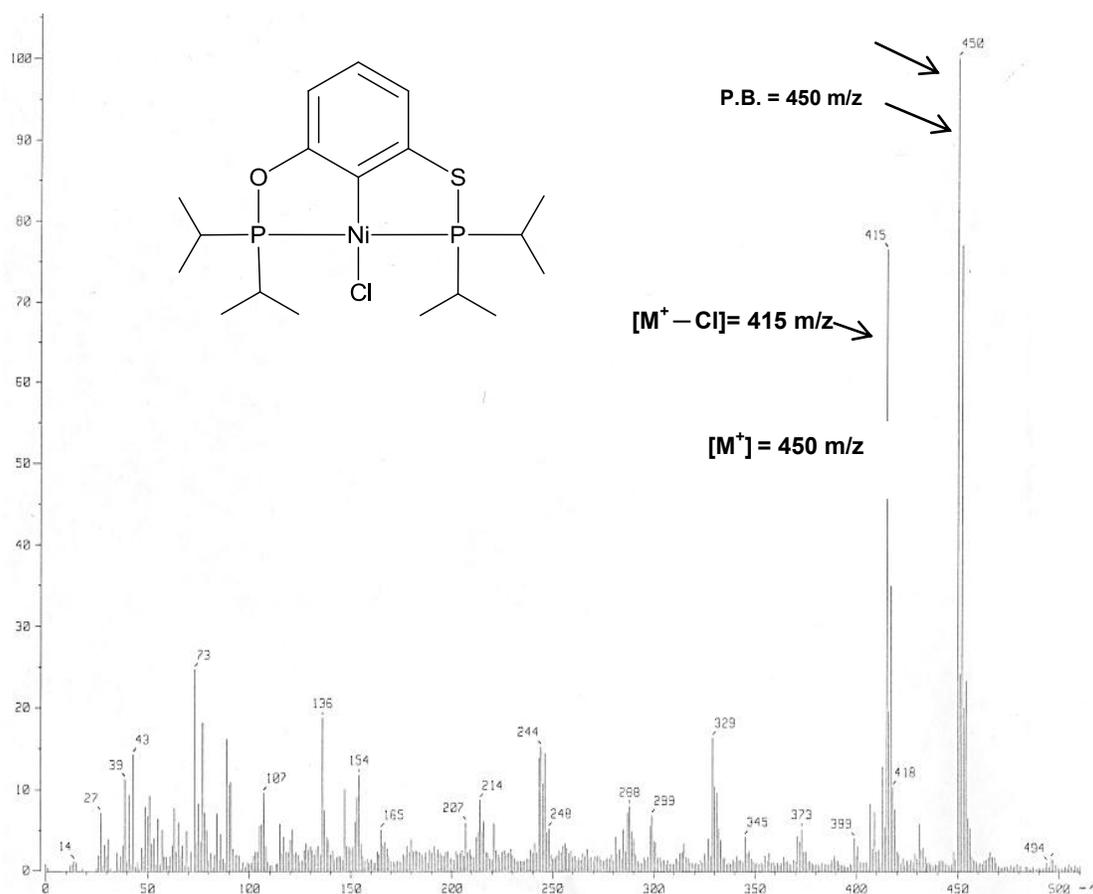


Figura 37. Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2\text{)-6-(SPh}_2\text{)} \}]$

Caracterización del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$ Espectrometría de Masas del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(O}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$ Figura 38. Espectro de masas (FAB^+) del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OPPh}_2)\text{-6-(SPPH}_2)\}]$

Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(O}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$

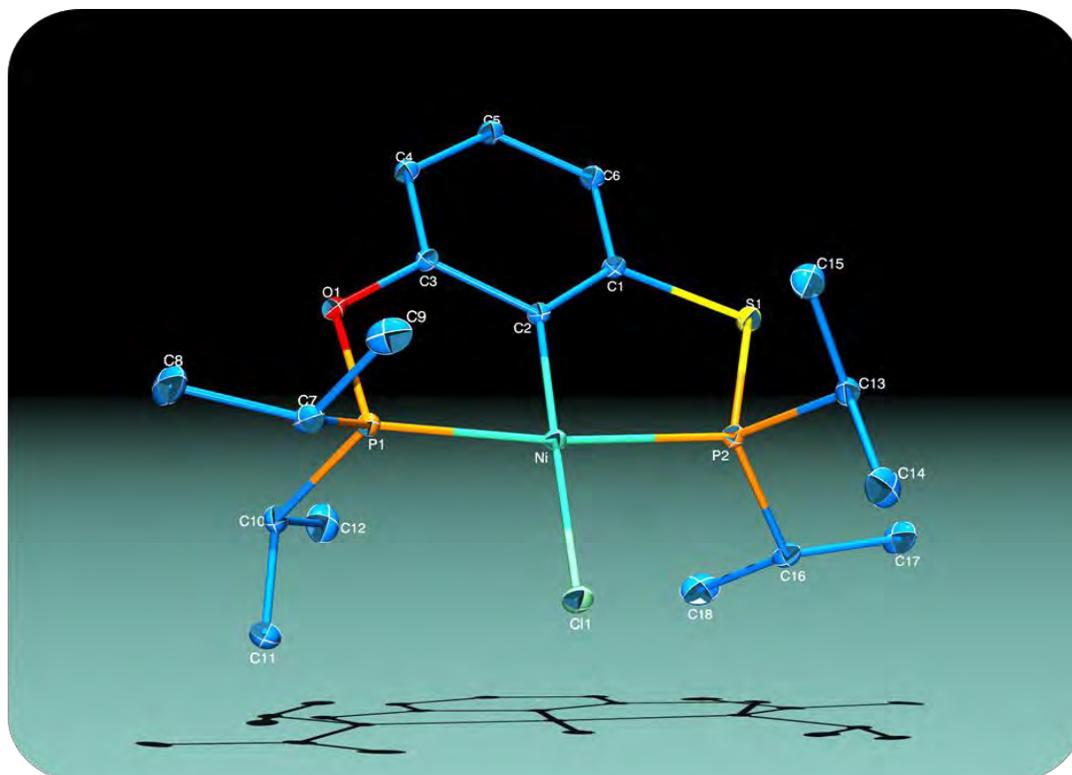


Figura 39. Diagrama ORTEP Difracción de Rayos X del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$

Tabla 18. Algunas distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2)\text{-6-(SP}^i\text{Pr}_2)\}]$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
P1-O	1.627	O-P1-Ni	104.9
P2-S	2.079	P1-Ni-Cl	94.68
Ni-C1	1.891	C1-Ni-Cl	178.61
Ni- P2	2.1567	S-P2-Ni	109.09
Ni- P2	2.1477	P2-Ni-Cl	92.99
Ni-Cl	2.1962	Ni-C1-C2	129.5
		Ni-C1-C6	129.5

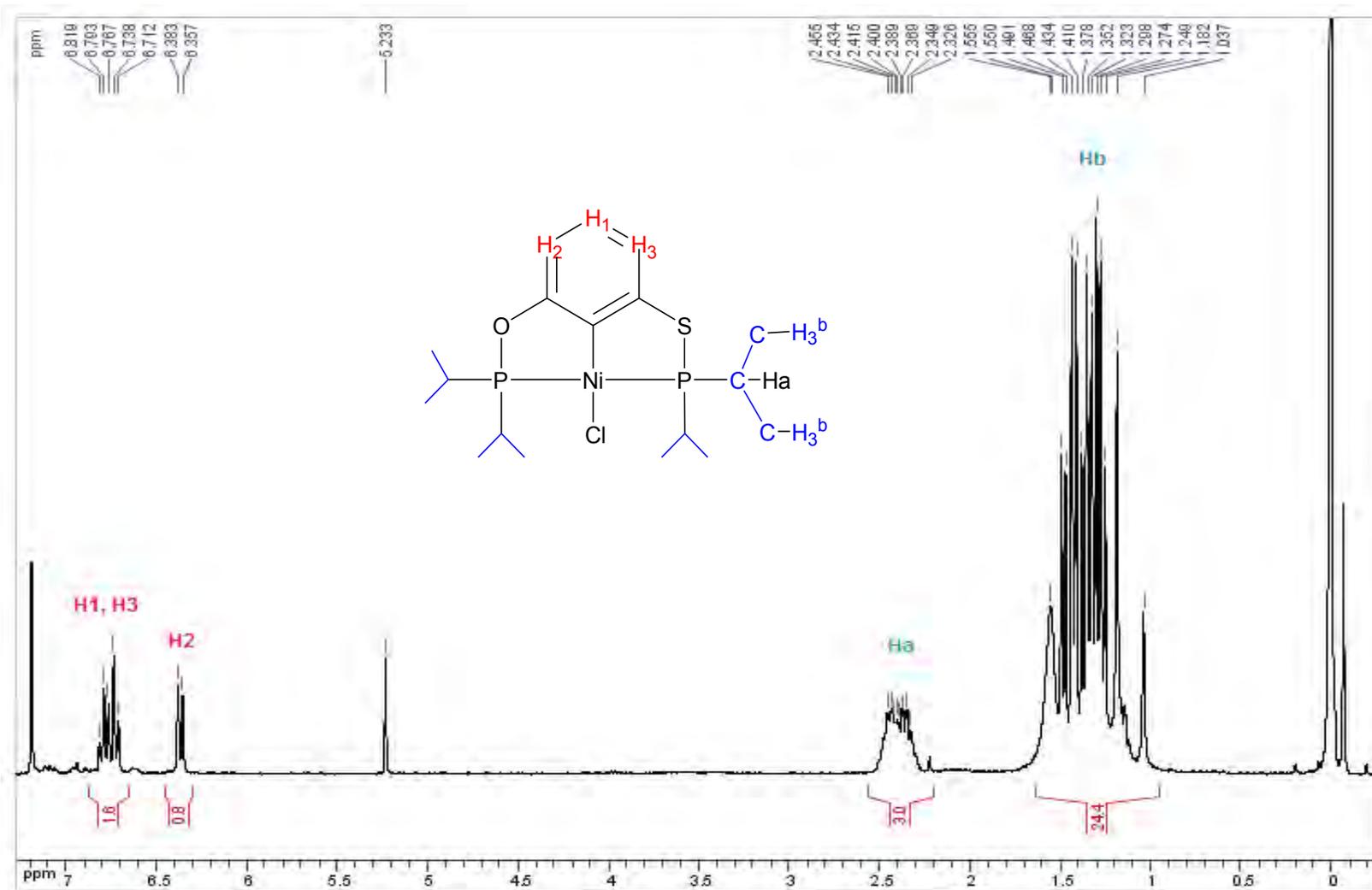


Figura 40. Espectro de RMN ¹H (300MHz, 25°C, CDCl₃) del compuesto [NiCl {C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)}].

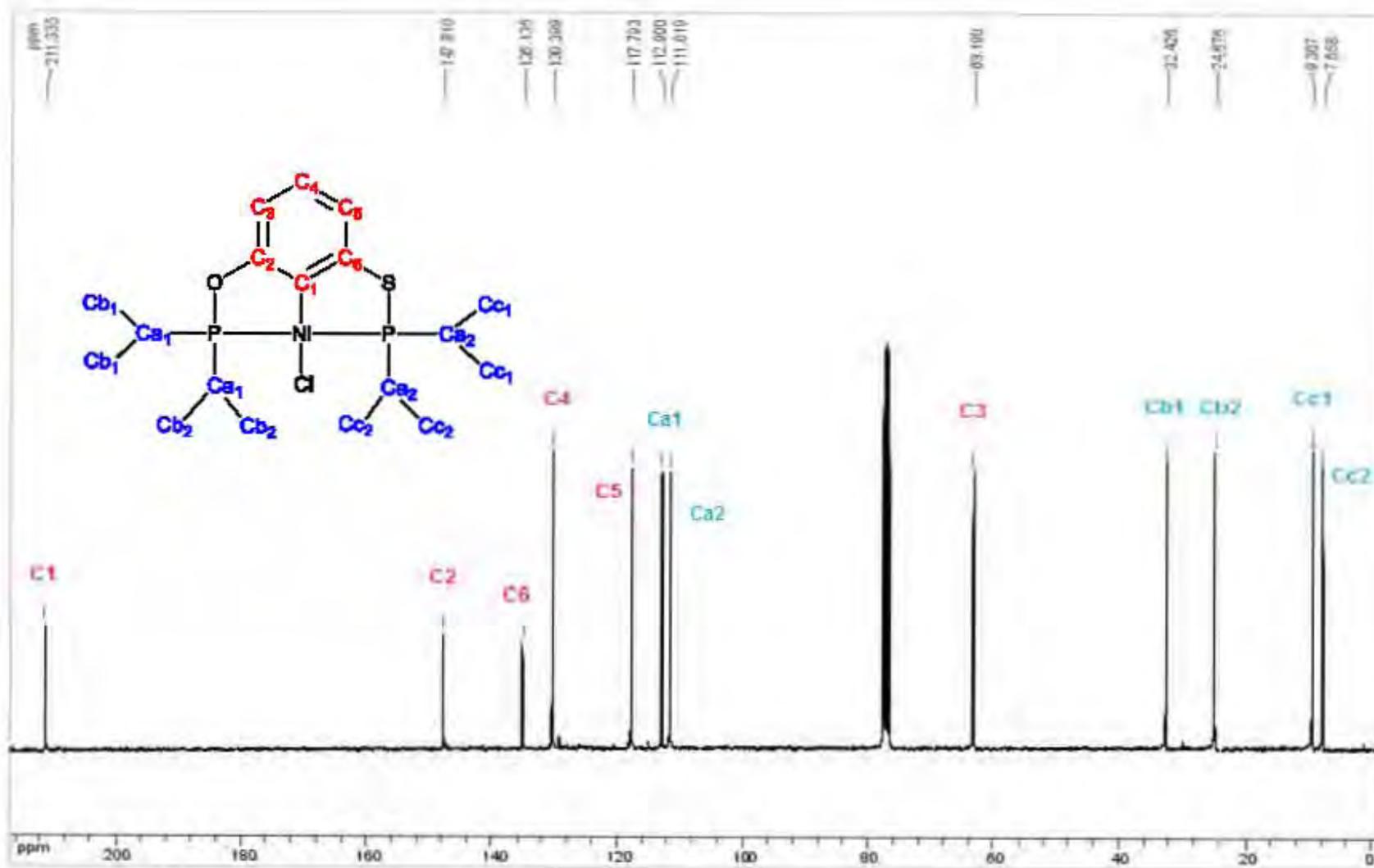


Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{NiCl} \{ \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2\text{-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-}6\text{-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)} \}]$

BX-ML2-(2) 12 1 C:\Bruker\TOPSPIN\data\nmr\IN3\data\Elizabeth\nmr

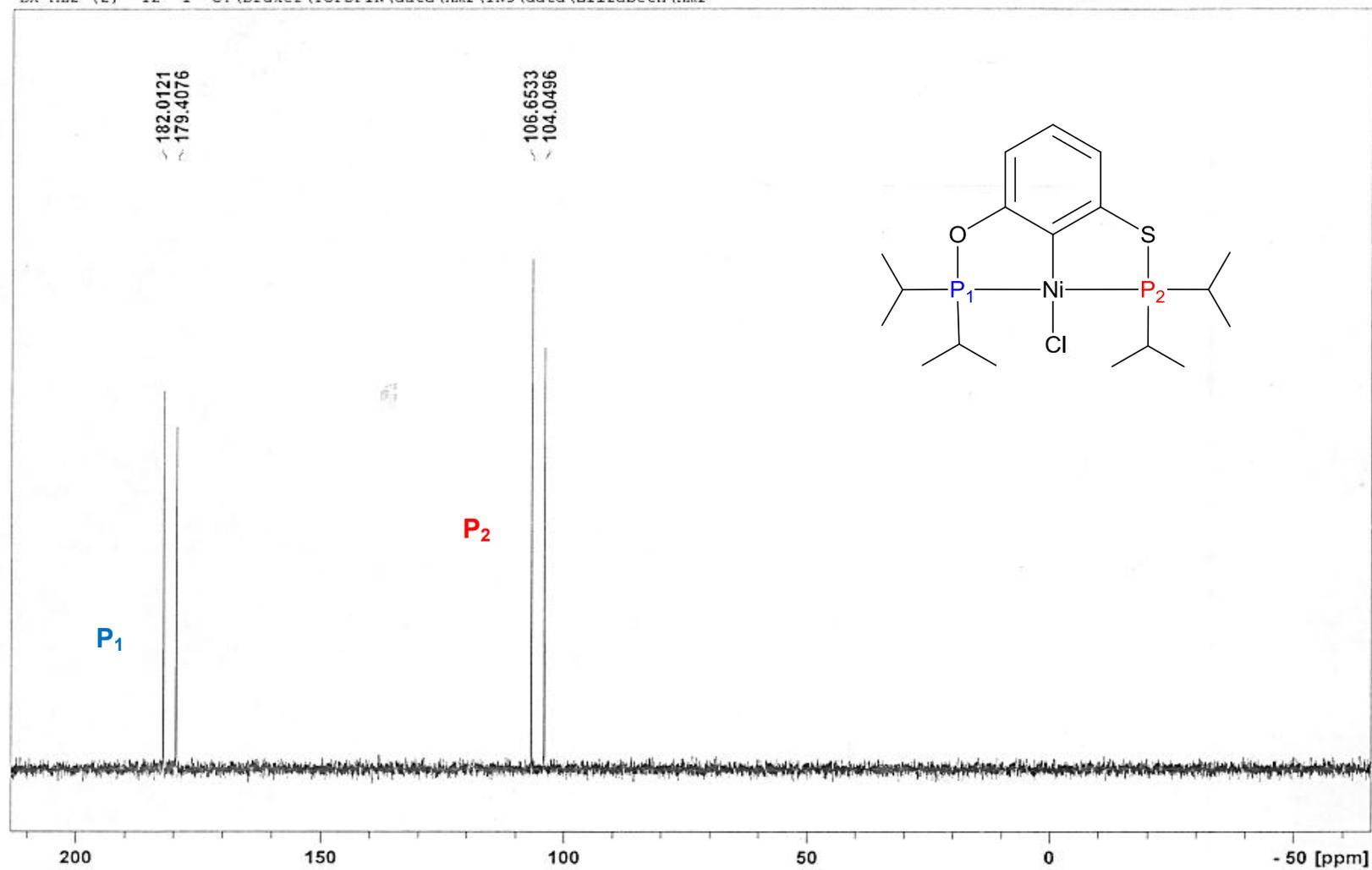


Figura 42. Espectro de RMN ^{31}P (121 MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)-6-(SP}^i\text{Pr}_2\text{)}\}]$

Datos cristalográficos de [NiCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPh₂)}]

Identification code	127MMD10
Empirical formula	C30 H23 Cl Ni O P2 S
Formula weight	587.64
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.9177(12) Å alpha = 90 deg. 92.119(2) deg. b = 14.6881(18) Å beta = c = 18.493(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2692.1(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.450 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.039 mm ⁻¹
F(000)	1208
Crystal size	0.376 x 0.318 x 0.066 mm
Theta range for data collection	1.77 to 25.37 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -17<=k<=17, - 22<=l<=22
Reflections collected	21464
Independent reflections	4924 [R(int) = 0.0408]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9340 and 0.7023
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4924 / 272 / 398
Goodness-of-fit on F ²	1.065

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0437$, $wR_2 = 0.0951$
R indices (all data) $R_1 = 0.0615$, $wR_2 = 0.1025$
Largest diff. peak and hole 0.456 and $-0.202 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 127MMD10. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni (1)	4347 (1)	7661 (1)	2107 (1)	41 (1)
Cl (1)	5729 (1)	7889 (1)	3048 (1)	62 (1)
P (1)	5918 (1)	7786 (1)	1329 (1)	47 (1)
P (2)	2589 (1)	7435 (1)	2742 (1)	45 (1)
S (1)	4957 (2)	8010 (2)	284 (1)	58 (1)
O (1)	1419 (5)	7145 (6)	2153 (4)	54 (1)
C (1)	3065 (9)	7547 (4)	1286 (5)	37 (1)
C (2)	3364 (6)	7604 (7)	563 (4)	44 (1)
C (3)	2409 (6)	7400 (5)	-12 (3)	51 (1)
C (4)	1147 (6)	7125 (4)	182 (3)	57 (1)
C (5)	789 (7)	7049 (5)	902 (3)	55 (1)
C (6)	1738 (9)	7232 (11)	1423 (4)	46 (1)
S (1B)	1000 (4)	7026 (4)	2059 (3)	60 (1)
O (1B)	5166 (8)	7844 (6)	580 (4)	60 (2)
C (1B)	3276 (14)	7418 (9)	1298 (7)	39 (2)
C (2B)	1901 (14)	7278 (18)	1279 (5)	47 (2)
C (3B)	1076 (10)	7223 (9)	629 (5)	58 (2)
C (4B)	1704 (10)	7366 (9)	-8 (5)	63 (2)
C (5B)	3074 (10)	7558 (8)	-29 (5)	59 (2)
C (6B)	3798 (9)	7612 (12)	601 (7)	50 (2)
C (7)	7051 (3)	8754 (2)	1395 (2)	52 (1)
C (8)	6596 (4)	9607 (2)	1179 (2)	74 (1)
C (9)	7473 (6)	10356 (3)	1266 (2)	92 (1)
C (10)	8742 (6)	10242 (3)	1558 (3)	91 (1)
C (11)	9165 (4)	9413 (3)	1770 (2)	88 (1)
C (12)	8337 (4)	8671 (2)	1692 (2)	69 (1)
C (13)	6960 (3)	6779 (2)	1235 (2)	49 (1)
C (14)	7292 (3)	6445 (2)	566 (2)	64 (1)
C (15)	8036 (4)	5647 (3)	515 (2)	78 (1)
C (16)	8449 (4)	5192 (3)	1119 (2)	74 (1)
C (17)	8135 (4)	5502 (3)	1783 (2)	77 (1)
C (18)	7392 (4)	6299 (2)	1848 (2)	65 (1)
C (19)	2633 (3)	6515 (2)	3391 (2)	50 (1)
C (20)	3245 (3)	6644 (2)	4065 (2)	61 (1)
C (21)	3381 (4)	5919 (3)	4546 (2)	81 (1)
C (22)	2898 (5)	5077 (3)	4352 (3)	97 (2)
C (23)	2288 (5)	4951 (3)	3697 (3)	101 (2)
C (24)	2151 (4)	5659 (2)	3209 (2)	79 (1)
C (25)	1865 (3)	8376 (2)	3224 (2)	53 (1)

C (26)	2561 (4)	9168 (2)	3325 (2)	66 (1)
C (27)	1958 (6)	9904 (3)	3669 (2)	92 (1)
C (28)	670 (6)	9822 (3)	3898 (2)	99 (2)
C (29)	-20 (5)	9037 (3)	3817 (3)	99 (2)
C (30)	577 (4)	8308 (3)	3476 (2)	80 (1)

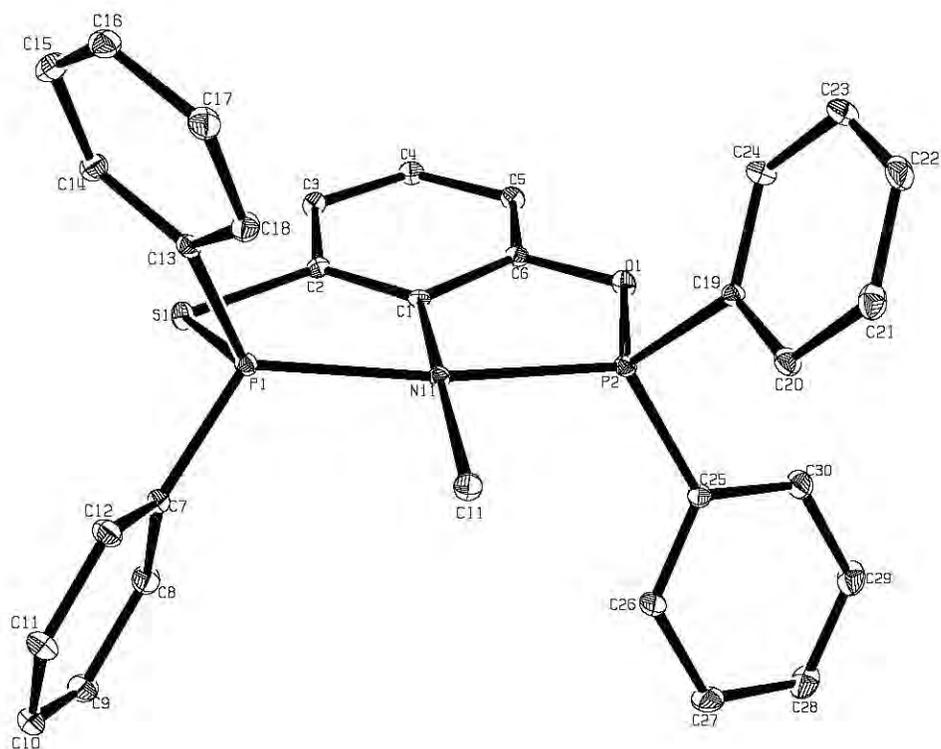
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 127MMD10.

Ni (1)-C (1B)	1.838 (9)
Ni (1)-C (1)	1.951 (4)
Ni (1)-P (2)	2.1635 (9)
Ni (1)-P (1)	2.1661 (9)
Ni (1)-Cl (1)	2.2008 (9)
P (1)-O (1B)	1.552 (7)
P (1)-C (7)	1.814 (3)
P (1)-C (13)	1.817 (3)
P (1)-S (1)	2.1485 (19)
P (2)-O (1)	1.619 (5)
P (2)-C (19)	1.806 (3)
P (2)-C (25)	1.809 (3)
P (2)-S (1B)	2.071 (4)
S (1)-C (2)	1.782 (7)
O (1)-C (6)	1.404 (8)
C (1)-C (2)	1.383 (11)
C (1)-C (6)	1.427 (12)
C (2)-C (3)	1.428 (8)
C (3)-C (4)	1.374 (7)
C (4)-C (5)	1.396 (7)
C (5)-C (6)	1.348 (9)
S (1B)-C (2B)	1.765 (9)
O (1B)-C (6B)	1.401 (10)
C (1B)-C (2B)	1.378 (14)
C (1B)-C (6B)	1.434 (15)
C (2B)-C (3B)	1.430 (11)
C (3B)-C (4B)	1.369 (10)
C (4B)-C (5B)	1.389 (9)
C (5B)-C (6B)	1.348 (11)
C (7)-C (12)	1.374 (5)
C (7)-C (8)	1.386 (5)
C (8)-C (9)	1.408 (6)
C (9)-C (10)	1.361 (6)
C (10)-C (11)	1.341 (6)
C (11)-C (12)	1.370 (5)
C (13)-C (14)	1.381 (4)
C (13)-C (18)	1.389 (4)
C (14)-C (15)	1.390 (5)
C (15)-C (16)	1.353 (5)
C (16)-C (17)	1.356 (5)
C (17)-C (18)	1.391 (5)
C (19)-C (20)	1.380 (4)
C (19)-C (24)	1.382 (4)
C (20)-C (21)	1.392 (5)
C (21)-C (22)	1.370 (6)

C (22) -C (23)	1.347 (7)
C (23) -C (24)	1.380 (6)
C (25) -C (26)	1.362 (4)
C (25) -C (30)	1.380 (5)
C (26) -C (27)	1.400 (5)
C (27) -C (28)	1.365 (6)
C (28) -C (29)	1.347 (7)
C (29) -C (30)	1.386 (5)
C (1B) -Ni (1) -P (2)	87.6 (5)
C (1) -Ni (1) -P (2)	83.9 (4)
C (1B) -Ni (1) -P (1)	83.4 (5)
C (1) -Ni (1) -P (1)	87.4 (4)
P (2) -Ni (1) -P (1)	170.73 (3)
C (1B) -Ni (1) -Cl (1)	176.2 (4)
C (1) -Ni (1) -Cl (1)	175.78 (15)
P (2) -Ni (1) -Cl (1)	94.87 (3)
P (1) -Ni (1) -Cl (1)	94.01 (4)
O (1B) -P (1) -C (7)	107.1 (3)
O (1B) -P (1) -C (13)	102.4 (4)
C (7) -P (1) -C (13)	106.93 (14)
C (7) -P (1) -S (1)	101.16 (12)
C (13) -P (1) -S (1)	105.83 (12)
O (1B) -P (1) -Ni (1)	105.3 (3)
C (7) -P (1) -Ni (1)	118.76 (11)
C (13) -P (1) -Ni (1)	114.87 (10)
S (1) -P (1) -Ni (1)	107.71 (6)
O (1) -P (2) -C (19)	104.4 (3)
O (1) -P (2) -C (25)	104.2 (3)
C (19) -P (2) -C (25)	104.15 (14)
C (19) -P (2) -S (1B)	100.77 (19)
C (25) -P (2) -S (1B)	102.4 (2)
O (1) -P (2) -Ni (1)	104.3 (2)
C (19) -P (2) -Ni (1)	118.40 (10)
C (25) -P (2) -Ni (1)	119.51 (11)
S (1B) -P (2) -Ni (1)	108.91 (14)
C (2) -S (1) -P (1)	93.3 (3)
C (6) -O (1) -P (2)	116.2 (5)
C (2) -C (1) -C (6)	115.1 (4)
C (2) -C (1) -Ni (1)	126.2 (7)
C (6) -C (1) -Ni (1)	117.9 (7)
C (1) -C (2) -C (3)	123.1 (6)
C (1) -C (2) -S (1)	121.6 (5)
C (3) -C (2) -S (1)	115.2 (5)
C (4) -C (3) -C (2)	116.9 (6)
C (3) -C (4) -C (5)	122.6 (5)
C (6) -C (5) -C (4)	118.0 (6)
C (5) -C (6) -O (1)	119.5 (6)
C (5) -C (6) -C (1)	124.1 (6)
O (1) -C (6) -C (1)	116.3 (7)
C (2B) -S (1B) -P (2)	92.3 (5)
C (6B) -O (1B) -P (1)	113.3 (7)
C (2B) -C (1B) -C (6B)	113.3 (7)
C (2B) -C (1B) -Ni (1)	126.3 (11)
C (6B) -C (1B) -Ni (1)	118.4 (10)
C (1B) -C (2B) -C (3B)	124.4 (9)
C (1B) -C (2B) -S (1B)	122.7 (10)

C (3B) -C (2B) -S (1B)	112.5 (8)
C (4B) -C (3B) -C (2B)	116.7 (8)
C (3B) -C (4B) -C (5B)	122.1 (8)
C (6B) -C (5B) -C (4B)	118.5 (9)
C (5B) -C (6B) -O (1B)	118.3 (9)
C (5B) -C (6B) -C (1B)	124.5 (8)
O (1B) -C (6B) -C (1B)	117.1 (9)
C (12) -C (7) -C (8)	118.9 (3)
C (12) -C (7) -P (1)	121.4 (3)
C (8) -C (7) -P (1)	119.7 (3)
C (7) -C (8) -C (9)	118.7 (4)
C (10) -C (9) -C (8)	120.5 (4)
C (11) -C (10) -C (9)	120.1 (4)
C (10) -C (11) -C (12)	120.8 (4)
C (11) -C (12) -C (7)	121.0 (4)
C (14) -C (13) -C (18)	118.3 (3)
C (14) -C (13) -P (1)	122.0 (3)
C (18) -C (13) -P (1)	119.6 (2)
C (13) -C (14) -C (15)	120.4 (4)
C (16) -C (15) -C (14)	120.3 (4)
C (15) -C (16) -C (17)	120.6 (4)
C (16) -C (17) -C (18)	120.0 (4)
C (13) -C (18) -C (17)	120.4 (3)
C (20) -C (19) -C (24)	118.8 (3)
C (20) -C (19) -P (2)	119.8 (2)
C (24) -C (19) -P (2)	121.3 (3)
C (19) -C (20) -C (21)	120.2 (3)
C (22) -C (21) -C (20)	119.9 (4)
C (23) -C (22) -C (21)	120.0 (4)
C (22) -C (23) -C (24)	121.0 (4)
C (23) -C (24) -C (19)	120.1 (4)
C (26) -C (25) -C (30)	119.1 (3)
C (26) -C (25) -P (2)	120.8 (3)
C (30) -C (25) -P (2)	120.0 (3)
C (25) -C (26) -C (27)	119.9 (4)
C (28) -C (27) -C (26)	119.6 (4)
C (29) -C (28) -C (27)	121.2 (4)
C (28) -C (29) -C (30)	119.2 (4)
C (25) -C (30) -C (29)	120.9 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Datos cristalográficos de [NiCl {C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)}]

Identification code	103mmd10
Empirical formula	C18 H31 Cl Ni O P2 S
Formula weight	451.59
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 8.1005(8) Å alpha = 90 deg. 90.476(2) deg. b = 12.9155(13) Å beta = c = 21.784(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2279.0(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.316 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.204 mm ⁻¹
F(000)	952
Crystal size	0.28 x 0.16 x 0.12 mm
Theta range for data collection	1.83 to 25.35 deg.
Index ranges	-9<=h<=9, -15<=k<=15, -26<=l<=26
Reflections collected	18546
Independent reflections	4174 [R(int) = 0.0598]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8446 and 0.7442
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4174 / 228 / 289
Goodness-of-fit on F ²	0.856
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0775
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.0833

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 103MMD10. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

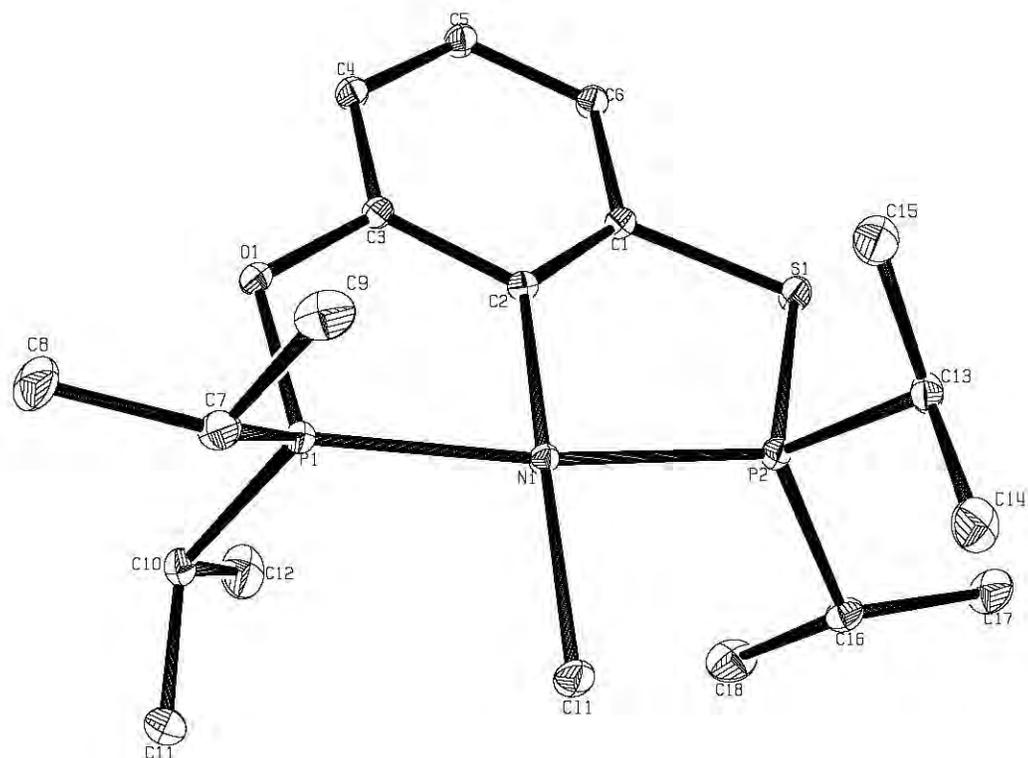
	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni	8470 (1)	2024 (1)	3803 (1)	54 (1)
Cl (1)	9870 (1)	1924 (1)	4669 (1)	88 (1)
P (1)	9288 (1)	541 (1)	3467 (1)	64 (1)
P (2)	7474 (1)	3518 (1)	4025 (1)	57 (1)
C (2)	7281 (3)	2143 (2)	3056 (1)	51 (1)
S (1)	6248 (7)	4108 (3)	3259 (2)	75 (1)
O (1)	8284 (12)	374 (6)	2824 (4)	74 (2)
C (1)	6400 (20)	2949 (8)	2832 (5)	57 (2)
C (3)	7290 (20)	1229 (8)	2653 (6)	59 (2)
C (4)	6458 (12)	1197 (6)	2108 (4)	67 (2)
C (5)	5570 (11)	2052 (5)	1921 (3)	71 (2)
C (6)	5522 (12)	2938 (5)	2269 (4)	68 (2)
S (1A)	7845 (5)	171 (3)	2701 (2)	68 (1)
O (1A)	6591 (17)	3920 (7)	3392 (5)	76 (2)
C (1A)	7090 (20)	1438 (8)	2604 (6)	55 (2)
C (3A)	6490 (30)	3142 (9)	2934 (6)	62 (2)
C (4A)	5695 (12)	3362 (6)	2397 (4)	68 (2)
C (5A)	5595 (11)	2604 (5)	1952 (3)	69 (2)
C (6A)	6256 (13)	1637 (5)	2042 (4)	64 (2)
C (7)	8944 (5)	-590 (2)	3936 (2)	87 (1)
C (8)	9301 (6)	-1613 (3)	3607 (2)	140 (2)
C (9)	7226 (6)	-570 (3)	4199 (2)	120 (2)
C (10)	11414 (4)	471 (3)	3182 (2)	97 (1)
C (11)	12642 (5)	336 (3)	3708 (2)	147 (2)
C (12)	11765 (5)	1419 (4)	2791 (2)	146 (2)
C (13)	5840 (4)	3565 (3)	4596 (2)	77 (1)
C (14)	6510 (5)	3447 (4)	5246 (2)	125 (2)
C (15)	4555 (5)	2744 (3)	4445 (2)	126 (2)
C (16)	8930 (4)	4543 (2)	4212 (2)	75 (1)
C (17)	8146 (5)	5609 (2)	4271 (2)	118 (2)
C (18)	10333 (5)	4532 (3)	3752 (2)	126 (2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 103MMD10.

Ni-C(2)	1.891(3)
Ni-P(2)	2.1477(8)
Ni-P(1)	2.1567(9)
Ni-Cl(1)	2.1962(8)
P(1)-O(1)	1.627(7)
P(1)-C(7)	1.805(3)
P(1)-C(10)	1.837(4)
P(1)-S(1A)	2.085(3)
P(2)-O(1A)	1.633(8)
P(2)-C(16)	1.817(3)
P(2)-C(13)	1.825(3)
P(2)-S(1)	2.079(4)
C(2)-C(1A)	1.348(12)
C(2)-C(1)	1.349(12)
C(2)-C(3A)	1.466(12)
C(2)-C(3)	1.470(11)
S(1)-C(1)	1.767(8)
O(1)-C(3)	1.416(10)
C(1)-C(6)	1.415(11)
C(3)-C(4)	1.360(11)
C(4)-C(5)	1.377(7)
C(5)-C(6)	1.373(7)
S(1A)-C(1A)	1.759(9)
O(1A)-C(3A)	1.417(11)
C(1A)-C(6A)	1.417(11)
C(3A)-C(4A)	1.360(12)
C(4A)-C(5A)	1.379(7)
C(5A)-C(6A)	1.373(8)
C(7)-C(9)	1.510(5)
C(7)-C(8)	1.533(5)
C(10)-C(12)	1.520(5)
C(10)-C(11)	1.521(5)
C(13)-C(15)	1.520(4)
C(13)-C(14)	1.521(4)
C(16)-C(18)	1.521(5)
C(16)-C(17)	1.522(4)
C(2)-Ni-P(2)	86.04(7)
C(2)-Ni-P(1)	86.29(7)
P(2)-Ni-P(1)	172.33(3)
C(2)-Ni-Cl(1)	178.61(7)
P(2)-Ni-Cl(1)	92.99(3)
P(1)-Ni-Cl(1)	94.68(3)
O(1)-P(1)-C(7)	107.5(4)
O(1)-P(1)-C(10)	99.6(4)
C(7)-P(1)-C(10)	107.50(19)
O(1)-P(1)-S(1A)	7.4(5)
C(7)-P(1)-S(1A)	100.34(16)
C(10)-P(1)-S(1A)	103.86(18)
O(1)-P(1)-Ni	104.9(3)
C(7)-P(1)-Ni	118.45(13)
C(10)-P(1)-Ni	116.76(13)
S(1A)-P(1)-Ni	107.66(11)

O (1A) -P (2) -C (16)	103.7 (5)
O (1A) -P (2) -C (13)	104.4 (5)
C (16) -P (2) -C (13)	107.21 (16)
O (1A) -P (2) -S (1)	4.3 (5)
C (16) -P (2) -S (1)	102.57 (19)
C (13) -P (2) -S (1)	101.0 (2)
O (1A) -P (2) -Ni	105.0 (3)
C (16) -P (2) -Ni	117.43 (11)
C (13) -P (2) -Ni	117.32 (11)
S (1) -P (2) -Ni	109.09 (11)
C (1A) -C (2) -C (1)	101.5 (6)
C (1A) -C (2) -C (3A)	114.5 (4)
C (1) -C (2) -C (3A)	13.0 (6)
C (1A) -C (2) -C (3)	12.6 (6)
C (1) -C (2) -C (3)	114.1 (4)
C (3A) -C (2) -C (3)	127.1 (7)
C (1A) -C (2) -Ni	129.0 (4)
C (1) -C (2) -Ni	129.5 (4)
C (3A) -C (2) -Ni	116.6 (4)
C (3) -C (2) -Ni	116.4 (4)
C (1) -S (1) -P (2)	94.3 (4)
C (3) -O (1) -P (1)	113.8 (7)
C (2) -C (1) -C (6)	124.4 (6)
C (2) -C (1) -S (1)	120.3 (6)
C (6) -C (1) -S (1)	115.3 (8)
C (4) -C (3) -O (1)	118.9 (8)
C (4) -C (3) -C (2)	122.8 (6)
O (1) -C (3) -C (2)	118.2 (8)
C (3) -C (4) -C (5)	119.2 (6)
C (6) -C (5) -C (4)	121.4 (5)
C (5) -C (6) -C (1)	118.1 (7)
C (1A) -S (1A) -P (1)	94.3 (5)
C (3A) -O (1A) -P (2)	113.0 (8)
C (2) -C (1A) -C (6A)	124.1 (6)
C (2) -C (1A) -S (1A)	120.1 (7)
C (6A) -C (1A) -S (1A)	115.8 (8)
C (4A) -C (3A) -O (1A)	118.8 (9)
C (4A) -C (3A) -C (2)	122.9 (6)
O (1A) -C (3A) -C (2)	118.3 (8)
C (3A) -C (4A) -C (5A)	118.8 (7)
C (6A) -C (5A) -C (4A)	121.7 (5)
C (5A) -C (6A) -C (1A)	118.0 (7)
C (9) -C (7) -C (8)	111.7 (3)
C (9) -C (7) -P (1)	110.4 (2)
C (8) -C (7) -P (1)	113.7 (3)
C (12) -C (10) -C (11)	113.0 (4)
C (12) -C (10) -P (1)	109.2 (3)
C (11) -C (10) -P (1)	111.1 (3)
C (15) -C (13) -C (14)	111.7 (3)
C (15) -C (13) -P (2)	109.2 (2)
C (14) -C (13) -P (2)	112.1 (2)
C (18) -C (16) -C (17)	112.2 (3)
C (18) -C (16) -P (2)	109.5 (2)
C (17) -C (16) -P (2)	114.0 (2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Datos cristalográficos de [NiCl {C₆H₃-2-(OP^tBu₂)-6-(SP^tBu₂)}]

Identification code	123MMD10
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₉ Cl Ni O P ₂ S
Formula weight	507.69
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C c
Unit cell dimensions	a = 73.218(6) Å alpha = 90 deg. b = 7.9782(6) Å beta = 99.8290(10) deg. c = 21.9591(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	12639.1(17) Å ³
Z	20
Density (calculated)	1.334 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.093 mm ⁻¹
F(000)	5400
Crystal size	0.392 x 0.322 x 0.162 mm
Theta range for data collection	1.87 to 25.36 deg.
Index ranges	-87<=h<=88, -9<=k<=9, -26<=l<=26
Reflections collected	36327
Independent reflections	20770 [R(int) = 0.0488]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8480 and 0.7015
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	20770 / 337 / 1419
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1367
R indices (all data)	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1446
Absolute structure parameter	0.539(12)

Largest diff. peak and hole 1.387 and -0.573 e.A⁻³
 Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic
 displacement parameters (A² x 10³) for 123MMD10. U(eq) is
 defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni (1)	3565 (1)	3785 (1)	2774 (1)	19 (1)
Cl (1)	3794 (1)	2422 (3)	3344 (1)	36 (1)
S (1)	3463 (1)	4329 (3)	1194 (1)	40 (1)
P (1)	3457 (1)	4699 (2)	3573 (1)	20 (1)
P (2)	3634 (1)	2949 (2)	1882 (1)	19 (1)
O (1)	3258 (1)	5720 (6)	3289 (2)	31 (1)
C (1)	3362 (1)	4995 (8)	2326 (3)	20 (2)
C (2)	3231 (1)	5781 (9)	2629 (3)	27 (2)
C (3)	3077 (1)	6661 (10)	2363 (4)	33 (2)
C (4)	3046 (1)	6784 (10)	1728 (4)	35 (2)
C (5)	3161 (1)	6087 (9)	1388 (3)	29 (2)
C (6)	3319 (1)	5167 (8)	1683 (3)	22 (2)
C (7)	3593 (1)	6392 (8)	4014 (3)	26 (2)
C (8)	3780 (1)	5785 (11)	4346 (4)	39 (2)
C (9)	3623 (2)	7686 (10)	3516 (4)	55 (3)
C (10)	3485 (1)	7266 (11)	4478 (4)	42 (2)
C (11)	3364 (1)	3098 (9)	4074 (3)	25 (2)
C (12)	3288 (1)	1700 (10)	3621 (4)	40 (2)
C (13)	3207 (1)	3820 (11)	4373 (4)	43 (2)
C (14)	3514 (1)	2361 (10)	4569 (3)	34 (2)
C (15)	3865 (1)	3497 (9)	1695 (3)	23 (2)
C (16)	3905 (2)	5298 (12)	1924 (4)	63 (3)
C (17)	4016 (1)	2363 (15)	2030 (4)	62 (3)
C (18)	3875 (1)	3417 (12)	1007 (3)	39 (2)
C (19)	3564 (1)	704 (9)	1703 (3)	28 (2)
C (20)	3373 (1)	552 (13)	1871 (5)	68 (3)
C (21)	3556 (1)	201 (10)	1029 (3)	38 (2)
C (22)	3696 (2)	-483 (11)	2101 (4)	58 (3)
Ni (2)	4557 (1)	8674 (1)	5035 (1)	19 (1)
Cl (2)	4765 (1)	7220 (2)	4640 (1)	28 (1)
S (2)	4508 (1)	9409 (3)	6545 (1)	35 (1)
P (3)	4424 (1)	9551 (2)	4132 (1)	23 (1)
P (4)	4657 (1)	7911 (2)	6004 (1)	21 (1)
O (2)	4229 (1)	10517 (6)	4247 (2)	27 (1)
C (101)	4366 (1)	9911 (8)	5321 (3)	23 (2)
C (102)	4226 (1)	10666 (9)	4877 (4)	28 (2)
C (103)	4075 (1)	11583 (10)	5029 (4)	38 (2)
C (104)	4063 (1)	11773 (10)	5629 (4)	40 (2)
C (105)	4196 (1)	11109 (9)	6084 (4)	32 (2)
C (106)	4345 (1)	10201 (9)	5929 (4)	31 (2)
C (107)	4320 (1)	7969 (9)	3547 (3)	28 (2)
C (108)	4459 (1)	7286 (11)	3164 (4)	39 (2)
C (109)	4256 (1)	6531 (10)	3939 (4)	39 (2)
C (110)	4152 (1)	8674 (11)	3108 (4)	54 (3)
C (111)	4545 (1)	11299 (9)	3799 (3)	33 (2)
C (112)	4423 (2)	12187 (11)	3270 (4)	51 (3)

C (113)	4729 (1)	10688 (11)	3612 (4)	45 (2)
C (114)	4597 (1)	12519 (10)	4346 (4)	43 (2)
C (115)	4585 (1)	5704 (9)	6157 (3)	28 (2)
C (116)	4383 (1)	5601 (12)	5823 (5)	61 (3)
C (117)	4595 (1)	5287 (11)	6839 (4)	49 (2)
C (118)	4699 (2)	4443 (9)	5870 (4)	50 (3)
C (119)	4901 (1)	8423 (9)	6365 (3)	29 (2)
C (120)	4939 (1)	10180 (12)	6141 (4)	49 (2)
C (121)	4935 (1)	8413 (12)	7076 (4)	42 (2)
C (122)	5040 (1)	7222 (12)	6140 (4)	46 (2)
Ni (3)	6523 (1)	1509 (1)	1566 (1)	19 (1)
Cl (3)	6299 (1)	3004 (2)	1855 (1)	32 (1)
P (5)	6622 (1)	559 (2)	2491 (1)	17 (1)
P (6)	6458 (1)	2325 (2)	596 (1)	24 (1)
O (3)	6817 (1)	-485 (8)	2408 (3)	41 (1)
S (3)	6628 (1)	877 (4)	118 (1)	41 (1)
O (3B)	6613 (1)	970 (11)	425 (9)	41 (1)
S (3B)	6863 (1)	-790 (11)	2518 (4)	41 (1)
C (201)	6723 (1)	199 (6)	1343 (3)	20 (2)
C (202)	6846 (1)	-570 (8)	1776 (3)	38 (2)
C (203)	7001 (1)	-1527 (11)	1740 (4)	43 (2)
C (204)	7037 (1)	-1643 (11)	1172 (4)	41 (2)
C (205)	6927 (1)	-910 (12)	657 (4)	48 (3)
C (206)	6765 (1)	46 (8)	753 (3)	31 (2)
C (207)	6479 (1)	-1097 (9)	2769 (3)	27 (2)
C (208)	6576 (1)	-1954 (10)	3353 (3)	33 (2)
C (209)	6445 (1)	-2396 (9)	2236 (4)	35 (2)
C (210)	6289 (1)	-402 (10)	2863 (4)	35 (2)
C (211)	6713 (1)	2156 (9)	3087 (3)	25 (2)
C (212)	6866 (1)	1468 (10)	3585 (3)	37 (2)
C (213)	6560 (1)	2909 (10)	3395 (4)	39 (2)
C (214)	6798 (1)	3523 (9)	2742 (4)	33 (2)
C (215)	6227 (1)	1790 (11)	151 (4)	44 (2)
C (216)	6216 (1)	1710 (15)	-548 (4)	63 (2)
C (217)	6095 (2)	3270 (20)	231 (7)	63 (2)
C (218)	6164 (3)	170 (20)	424 (8)	63 (2)
C (227)	6054 (2)	2310 (40)	419 (11)	63 (2)
C (228)	6226 (4)	-114 (19)	289 (14)	63 (2)
C (219)	6559 (2)	4456 (15)	458 (6)	40 (3)
C (220)	6551 (3)	5000 (40)	-202 (6)	44 (4)
C (221)	6765 (2)	4380 (20)	777 (7)	50 (4)
C (222)	6460 (3)	5752 (19)	812 (8)	53 (4)
C (229)	6489 (3)	4656 (14)	479 (8)	40 (4)
C (230)	6522 (5)	4950 (60)	-167 (8)	46 (5)
C (231)	6667 (3)	5040 (30)	944 (10)	51 (4)
C (232)	6330 (4)	5780 (30)	630 (11)	46 (5)
Ni (4)	7572 (1)	3907 (1)	3871 (1)	23 (1)
Cl (4)	7799 (1)	2467 (2)	3585 (1)	35 (1)
P (7)	7482 (1)	4894 (2)	2948 (1)	23 (1)
P (8)	7628 (1)	3024 (2)	4838 (1)	23 (1)
O (4)	7290 (1)	5973 (8)	3011 (3)	44 (1)
S (4)	7453 (1)	4405 (4)	5312 (1)	44 (1)
O (4B)	7471 (1)	4377 (12)	4970 (11)	44 (1)
S (4B)	7239 (1)	6306 (13)	2862 (5)	44 (1)
C (301)	7371 (1)	5204 (7)	4081 (3)	26 (2)
C (302)	7251 (1)	6004 (8)	3618 (3)	29 (2)
C (303)	7095 (1)	6947 (11)	3680 (4)	43 (2)

C (304)	7053 (1)	7009 (10)	4272 (4)	41 (2)
C (305)	7160 (1)	6201 (11)	4756 (4)	42 (2)
C (306)	7319 (1)	5300 (8)	4661 (3)	31 (2)
C (307)	7388 (1)	3346 (9)	2339 (3)	25 (2)
C (308)	7540 (1)	2559 (9)	2022 (3)	31 (2)
C (309)	7233 (1)	4045 (10)	1857 (4)	35 (2)
C (310)	7309 (1)	1924 (10)	2696 (4)	35 (2)
C (311)	7635 (1)	6548 (9)	2689 (3)	27 (2)
C (312)	7536 (1)	7432 (9)	2094 (3)	31 (2)
C (313)	7821 (1)	5847 (10)	2583 (4)	34 (2)
C (314)	7667 (1)	7785 (10)	3220 (4)	43 (2)
C (315)	7551 (1)	820 (11)	4939 (3)	46 (2)
C (316)	7545 (1)	299 (11)	5596 (3)	43 (2)
C (317)	7632 (3)	-475 (19)	4541 (8)	43 (2)
C (318)	7343 (2)	920 (20)	4634 (8)	43 (2)
C (327)	7713 (2)	-310 (20)	4782 (8)	43 (2)
C (328)	7384 (2)	350 (20)	4442 (7)	43 (2)
C (319)	7862 (1)	3550 (9)	5292 (3)	34 (2)
C (320)	7862 (1)	3454 (13)	5985 (4)	47 (2)
C (321)	7926 (3)	5210 (18)	5068 (8)	47 (2)
C (322)	7992 (2)	2130 (20)	5176 (8)	47 (2)
C (331)	7862 (3)	5454 (15)	5195 (10)	47 (2)
C (332)	8030 (2)	2920 (30)	5038 (9)	47 (2)
Ni (5)	5563 (1)	3051 (1)	3595 (1)	22 (1)
Cl (5)	5819 (1)	1631 (3)	3930 (1)	40 (1)
P (9)	5654 (1)	3821 (2)	2743 (1)	21 (1)
P (10)	5428 (1)	2324 (2)	4374 (1)	25 (1)
C (401)	5345 (1)	4335 (9)	3299 (3)	30 (2)
S (5)	5187 (1)	3893 (5)	4317 (2)	32 (1)
O (5)	5489 (2)	4895 (18)	2369 (6)	25 (2)
C (402)	5341 (2)	5117 (18)	2713 (5)	24 (2)
C (403)	5193 (2)	6143 (13)	2422 (5)	26 (2)
C (404)	5045 (2)	6387 (15)	2733 (6)	32 (2)
C (405)	5044 (2)	5643 (17)	3295 (6)	30 (2)
C (406)	5188 (2)	4691 (17)	3577 (6)	25 (2)
S (5B)	5436 (1)	5227 (13)	2253 (4)	26 (2)
O (5B)	5240 (3)	3270 (20)	4291 (7)	35 (3)
C (432)	5217 (3)	4240 (30)	3725 (9)	30 (3)
C (433)	5041 (2)	5080 (20)	3627 (9)	30 (3)
C (434)	5006 (3)	6100 (30)	3108 (9)	31 (3)
C (435)	5121 (3)	6120 (30)	2675 (10)	30 (2)
C (436)	5281 (3)	5260 (30)	2758 (8)	28 (3)
C (407)	5671 (1)	2078 (9)	2176 (3)	28 (2)
C (408)	5633 (1)	2679 (10)	1501 (4)	41 (2)
C (409)	5518 (1)	840 (9)	2273 (4)	35 (2)
C (410)	5857 (1)	1185 (9)	2311 (4)	34 (2)
C (411)	5848 (1)	5378 (9)	2803 (3)	26 (2)
C (412)	5876 (1)	6052 (9)	2181 (4)	35 (2)
C (413)	6029 (1)	4652 (10)	3153 (3)	33 (2)
C (414)	5786 (1)	6807 (9)	3206 (4)	34 (2)
C (415)	5335 (1)	105 (11)	4293 (4)	47 (2)
C (416)	5487 (2)	-1138 (13)	4319 (6)	81 (4)
C (417)	5214 (2)	132 (14)	3631 (4)	68 (3)
C (418)	5213 (1)	-292 (11)	4770 (4)	53 (2)
C (419)	5545 (1)	2848 (11)	5172 (3)	39 (2)
C (420)	5635 (2)	4526 (15)	5103 (5)	77 (4)
C (421)	5409 (1)	3060 (12)	5628 (4)	51 (2)

C (422) 5685 (2) 1494 (15) 5423 (4) 73 (4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 123MMD10.

Ni (1)-C (1)	1.899 (7)
Ni (1)-P (1)	2.1686 (18)
Ni (1)-Cl (1)	2.205 (2)
Ni (1)-P (2)	2.2082 (18)
S (1)-C (6)	1.757 (7)
S (1)-P (2)	2.100 (3)
P (1)-O (1)	1.692 (5)
P (1)-C (7)	1.851 (7)
P (1)-C (11)	1.885 (7)
P (2)-C (15)	1.865 (7)
P (2)-C (19)	1.886 (7)
O (1)-C (2)	1.431 (8)
C (1)-C (2)	1.400 (10)
C (1)-C (6)	1.402 (9)
C (2)-C (3)	1.371 (10)
C (3)-C (4)	1.376 (11)
C (4)-C (5)	1.342 (11)
C (5)-C (6)	1.429 (10)
C (7)-C (8)	1.513 (11)
C (7)-C (9)	1.546 (10)
C (7)-C (10)	1.558 (10)
C (11)-C (14)	1.525 (11)
C (11)-C (12)	1.536 (11)
C (11)-C (13)	1.536 (10)
C (15)-C (17)	1.518 (12)
C (15)-C (18)	1.526 (9)
C (15)-C (16)	1.534 (11)
C (19)-C (20)	1.509 (11)
C (19)-C (22)	1.518 (12)
C (19)-C (21)	1.527 (10)
Ni (2)-C (101)	1.903 (7)
Ni (2)-P (3)	2.1695 (19)
Ni (2)-Cl (2)	2.2083 (18)
Ni (2)-P (4)	2.2159 (19)
S (2)-C (106)	1.763 (8)
S (2)-P (4)	2.116 (3)
P (3)-O (2)	1.685 (5)
P (3)-C (111)	1.867 (8)
P (3)-C (107)	1.868 (7)
P (4)-C (119)	1.869 (8)
P (4)-C (115)	1.886 (7)
O (2)-C (102)	1.392 (9)
C (101)-C (106)	1.390 (10)
C (101)-C (102)	1.424 (10)
C (102)-C (103)	1.413 (11)
C (103)-C (104)	1.346 (12)
C (104)-C (105)	1.378 (12)
C (105)-C (106)	1.400 (10)
C (107)-C (108)	1.528 (10)
C (107)-C (110)	1.535 (11)
C (107)-C (109)	1.552 (11)

C (111) -C (112)	1.517 (11)
C (111) -C (114)	1.542 (10)
C (111) -C (113)	1.550 (12)
C (115) -C (118)	1.512 (11)
C (115) -C (117)	1.524 (11)
C (115) -C (116)	1.535 (12)
C (119) -C (120)	1.527 (11)
C (119) -C (121)	1.538 (10)
C (119) -C (122)	1.541 (11)
Ni (3) -C (201)	1.926 (7)
Ni (3) -P (5)	2.1736 (19)
Ni (3) -P (6)	2.1996 (19)
Ni (3) -Cl (3)	2.2062 (19)
P (5) -O (3)	1.690 (6)
P (5) -C (207)	1.853 (7)
P (5) -C (211)	1.867 (7)
P (5) -S (3B)	2.057 (9)
P (6) -O (3B)	1.660 (10)
P (6) -C (215)	1.852 (9)
P (6) -C (229)	1.896 (11)
P (6) -C (219)	1.900 (10)
P (6) -S (3)	2.104 (3)
O (3) -C (202)	1.441 (7)
S (3) -C (206)	1.707 (6)
O (3B) -C (206)	1.422 (10)
S (3B) -C (202)	1.622 (9)
S (3B) -C (203)	2.206 (12)
C (201) -C (202)	1.342 (10)
C (201) -C (206)	1.389 (9)
C (202) -C (203)	1.380 (11)
C (203) -C (204)	1.322 (12)
C (204) -C (205)	1.398 (13)
C (205) -C (206)	1.456 (12)
C (207) -C (208)	1.519 (10)
C (207) -C (210)	1.543 (10)
C (207) -C (209)	1.551 (10)
C (211) -C (214)	1.518 (10)
C (211) -C (212)	1.527 (11)
C (211) -C (213)	1.530 (10)
C (215) -C (216)	1.525 (12)
C (215) -C (218)	1.532 (11)
C (215) -C (227)	1.543 (12)
C (215) -C (228)	1.550 (12)
C (215) -C (217)	1.552 (12)
C (219) -C (220)	1.502 (12)
C (219) -C (222)	1.548 (18)
C (219) -C (221)	1.551 (18)
C (229) -C (230)	1.499 (13)
C (229) -C (231)	1.545 (19)
C (229) -C (232)	1.548 (19)
Ni (4) -C (301)	1.916 (7)
Ni (4) -P (7)	2.1690 (19)
Ni (4) -Cl (4)	2.2027 (19)
Ni (4) -P (8)	2.207 (2)
P (7) -O (4)	1.673 (6)
P (7) -C (307)	1.864 (7)
P (7) -C (311)	1.882 (8)

P (7) -S (4B)	2.085 (9)
P (8) -O (4B)	1.636 (10)
P (8) -C (315)	1.870 (9)
P (8) -C (319)	1.877 (9)
P (8) -S (4)	2.095 (3)
O (4) -C (302)	1.412 (7)
S (4) -C (306)	1.742 (6)
O (4B) -C (306)	1.409 (10)
S (4B) -C (302)	1.664 (9)
S (4B) -C (303)	2.292 (13)
C (301) -C (302)	1.383 (10)
C (301) -C (306)	1.393 (10)
C (302) -C (303)	1.392 (11)
C (303) -C (304)	1.388 (12)
C (304) -C (305)	1.370 (12)
C (305) -C (306)	1.412 (11)
C (307) -C (309)	1.518 (10)
C (307) -C (310)	1.546 (10)
C (307) -C (308)	1.549 (10)
C (311) -C (314)	1.514 (10)
C (311) -C (313)	1.522 (10)
C (311) -C (312)	1.552 (10)
C (315) -C (316)	1.511 (10)
C (315) -C (317)	1.534 (11)
C (315) -C (328)	1.541 (11)
C (315) -C (318)	1.564 (11)
C (315) -C (327)	1.570 (11)
C (319) -C (321)	1.516 (11)
C (319) -C (332)	1.522 (11)
C (319) -C (320)	1.522 (10)
C (319) -C (322)	1.531 (11)
C (319) -C (331)	1.534 (11)
Ni (5) -C (401)	1.913 (8)
Ni (5) -P (9)	2.1795 (19)
Ni (5) -P (10)	2.1929 (19)
Ni (5) -Cl (5)	2.208 (2)
P (9) -O (5)	1.593 (11)
P (9) -C (411)	1.873 (7)
P (9) -C (407)	1.884 (7)
P (9) -S (5B)	2.093 (8)
P (10) -O (5B)	1.550 (17)
P (10) -C (419)	1.862 (8)
P (10) -C (415)	1.895 (8)
P (10) -S (5)	2.148 (4)
C (401) -C (436)	1.409 (10)
C (401) -C (406)	1.420 (9)
C (401) -C (402)	1.426 (9)
C (401) -C (432)	1.434 (9)
S (5) -C (406)	1.745 (11)
O (5) -C (402)	1.434 (14)
C (402) -C (403)	1.418 (13)
C (403) -C (404)	1.389 (14)
C (404) -C (405)	1.370 (15)
C (405) -C (406)	1.363 (16)
S (5B) -C (436)	1.716 (13)
O (5B) -C (432)	1.451 (15)
C (432) -C (433)	1.436 (15)

C(433)-C(434)	1.386(16)
C(434)-C(435)	1.372(16)
C(435)-C(436)	1.344(17)
C(407)-C(410)	1.519(11)
C(407)-C(409)	1.537(11)
C(407)-C(408)	1.538(10)
C(411)-C(412)	1.515(10)
C(411)-C(413)	1.530(11)
C(411)-C(414)	1.557(10)
C(415)-C(416)	1.485(14)
C(415)-C(418)	1.524(11)
C(415)-C(417)	1.570(14)
C(419)-C(420)	1.513(13)
C(419)-C(422)	1.526(13)
C(419)-C(421)	1.536(11)
C(1)-Ni(1)-P(1)	83.6(2)
C(1)-Ni(1)-Cl(1)	176.6(2)
P(1)-Ni(1)-Cl(1)	93.02(7)
C(1)-Ni(1)-P(2)	88.4(2)
P(1)-Ni(1)-P(2)	171.58(8)
Cl(1)-Ni(1)-P(2)	95.00(7)
C(6)-S(1)-P(2)	96.0(2)
O(1)-P(1)-C(7)	101.2(3)
O(1)-P(1)-C(11)	99.7(3)
C(7)-P(1)-C(11)	113.9(3)
O(1)-P(1)-Ni(1)	105.75(17)
C(7)-P(1)-Ni(1)	115.6(2)
C(11)-P(1)-Ni(1)	117.4(2)
C(15)-P(2)-C(19)	113.8(3)
C(15)-P(2)-S(1)	99.9(2)
C(19)-P(2)-S(1)	104.0(3)
C(15)-P(2)-Ni(1)	118.6(2)
C(19)-P(2)-Ni(1)	112.1(2)
S(1)-P(2)-Ni(1)	106.35(9)
C(2)-O(1)-P(1)	110.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)	112.6(6)
C(2)-C(1)-Ni(1)	121.3(5)
C(6)-C(1)-Ni(1)	126.1(5)
C(3)-C(2)-C(1)	127.2(7)
C(3)-C(2)-O(1)	114.2(6)
C(1)-C(2)-O(1)	118.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)	116.9(7)
C(5)-C(4)-C(3)	121.5(8)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(7)
C(1)-C(6)-C(5)	122.0(6)
C(1)-C(6)-S(1)	121.8(5)
C(5)-C(6)-S(1)	116.2(5)
C(8)-C(7)-C(9)	109.3(7)
C(8)-C(7)-C(10)	110.3(6)
C(9)-C(7)-C(10)	108.2(6)
C(8)-C(7)-P(1)	112.2(5)
C(9)-C(7)-P(1)	104.1(5)
C(10)-C(7)-P(1)	112.3(5)
C(14)-C(11)-C(12)	108.8(6)
C(14)-C(11)-C(13)	109.9(6)
C(12)-C(11)-C(13)	109.3(7)

C (14) -C (11) -P (1)	113.0 (5)
C (12) -C (11) -P (1)	104.1 (5)
C (13) -C (11) -P (1)	111.6 (5)
C (17) -C (15) -C (18)	107.7 (6)
C (17) -C (15) -C (16)	108.5 (8)
C (18) -C (15) -C (16)	109.0 (7)
C (17) -C (15) -P (2)	111.6 (5)
C (18) -C (15) -P (2)	113.8 (5)
C (16) -C (15) -P (2)	106.1 (5)
C (20) -C (19) -C (22)	109.5 (8)
C (20) -C (19) -C (21)	109.5 (7)
C (22) -C (19) -C (21)	108.0 (7)
C (20) -C (19) -P (2)	104.8 (5)
C (22) -C (19) -P (2)	110.4 (5)
C (21) -C (19) -P (2)	114.5 (5)
C (101) -Ni (2) -P (3)	84.0 (2)
C (101) -Ni (2) -Cl (2)	176.0 (2)
P (3) -Ni (2) -Cl (2)	92.39 (7)
C (101) -Ni (2) -P (4)	88.1 (2)
P (3) -Ni (2) -P (4)	171.93 (8)
Cl (2) -Ni (2) -P (4)	95.46 (7)
C (106) -S (2) -P (4)	96.8 (3)
O (2) -P (3) -C (111)	101.0 (3)
O (2) -P (3) -C (107)	98.8 (3)
C (111) -P (3) -C (107)	113.7 (3)
O (2) -P (3) -Ni (2)	105.69 (17)
C (111) -P (3) -Ni (2)	115.5 (3)
C (107) -P (3) -Ni (2)	118.5 (2)
C (119) -P (4) -C (115)	114.0 (3)
C (119) -P (4) -S (2)	100.7 (2)
C (115) -P (4) -S (2)	103.9 (2)
C (119) -P (4) -Ni (2)	118.9 (2)
C (115) -P (4) -Ni (2)	111.7 (2)
S (2) -P (4) -Ni (2)	105.42 (10)
C (102) -O (2) -P (3)	110.1 (4)
C (106) -C (101) -C (102)	113.7 (6)
C (106) -C (101) -Ni (2)	127.8 (6)
C (102) -C (101) -Ni (2)	118.5 (5)
O (2) -C (102) -C (103)	115.0 (7)
O (2) -C (102) -C (101)	121.0 (6)
C (103) -C (102) -C (101)	124.0 (7)
C (104) -C (103) -C (102)	118.4 (8)
C (103) -C (104) -C (105)	120.7 (7)
C (104) -C (105) -C (106)	120.5 (7)
C (101) -C (106) -C (105)	122.7 (7)
C (101) -C (106) -S (2)	120.3 (6)
C (105) -C (106) -S (2)	117.0 (6)
C (108) -C (107) -C (110)	108.8 (7)
C (108) -C (107) -C (109)	109.4 (6)
C (110) -C (107) -C (109)	109.6 (7)
C (108) -C (107) -P (3)	112.7 (5)
C (110) -C (107) -P (3)	112.0 (5)
C (109) -C (107) -P (3)	104.2 (5)
C (112) -C (111) -C (114)	109.6 (6)
C (112) -C (111) -C (113)	111.7 (7)
C (114) -C (111) -C (113)	107.4 (7)
C (112) -C (111) -P (3)	112.9 (6)

C(114)-C(111)-P(3)	103.6(5)
C(113)-C(111)-P(3)	111.1(5)
C(118)-C(115)-C(117)	109.1(7)
C(118)-C(115)-C(116)	108.7(8)
C(117)-C(115)-C(116)	109.8(7)
C(118)-C(115)-P(4)	110.8(5)
C(117)-C(115)-P(4)	114.2(5)
C(116)-C(115)-P(4)	104.1(5)
C(120)-C(119)-C(121)	109.0(7)
C(120)-C(119)-C(122)	107.5(7)
C(121)-C(119)-C(122)	108.8(7)
C(120)-C(119)-P(4)	106.1(5)
C(121)-C(119)-P(4)	113.9(5)
C(122)-C(119)-P(4)	111.3(5)
C(201)-Ni(3)-P(5)	84.4(2)
C(201)-Ni(3)-P(6)	87.9(2)
P(5)-Ni(3)-P(6)	172.16(8)
C(201)-Ni(3)-Cl(3)	178.0(2)
P(5)-Ni(3)-Cl(3)	93.72(7)
P(6)-Ni(3)-Cl(3)	93.99(7)
O(3)-P(5)-C(207)	102.7(3)
O(3)-P(5)-C(211)	101.7(3)
C(207)-P(5)-C(211)	114.2(3)
C(207)-P(5)-S(3B)	98.5(3)
C(211)-P(5)-S(3B)	97.7(3)
O(3)-P(5)-Ni(3)	103.0(2)
C(207)-P(5)-Ni(3)	116.1(3)
C(211)-P(5)-Ni(3)	116.1(2)
S(3B)-P(5)-Ni(3)	110.9(3)
O(3B)-P(6)-C(215)	109.3(5)
O(3B)-P(6)-C(229)	120.3(9)
C(215)-P(6)-C(229)	106.0(7)
O(3B)-P(6)-C(219)	104.1(7)
C(215)-P(6)-C(219)	117.9(6)
C(215)-P(6)-S(3)	100.0(3)
C(229)-P(6)-S(3)	112.1(7)
C(219)-P(6)-S(3)	97.5(5)
O(3B)-P(6)-Ni(3)	89.0(7)
C(215)-P(6)-Ni(3)	118.1(3)
C(229)-P(6)-Ni(3)	114.2(6)
C(219)-P(6)-Ni(3)	113.2(4)
S(3)-P(6)-Ni(3)	105.71(10)
C(202)-O(3)-P(5)	113.0(5)
C(206)-S(3)-P(6)	97.0(3)
C(206)-O(3B)-P(6)	136.9(14)
C(202)-S(3B)-P(5)	89.8(5)
P(5)-S(3B)-C(203)	128.3(5)
C(202)-C(201)-C(206)	113.0(6)
C(202)-C(201)-Ni(3)	121.0(5)
C(206)-C(201)-Ni(3)	125.8(5)
C(201)-C(202)-C(203)	132.2(7)
C(201)-C(202)-O(3)	118.1(7)
C(203)-C(202)-O(3)	109.7(7)
C(201)-C(202)-S(3B)	133.5(7)
C(203)-C(202)-S(3B)	94.2(7)
C(204)-C(203)-C(202)	113.1(8)
C(204)-C(203)-S(3B)	160.2(8)

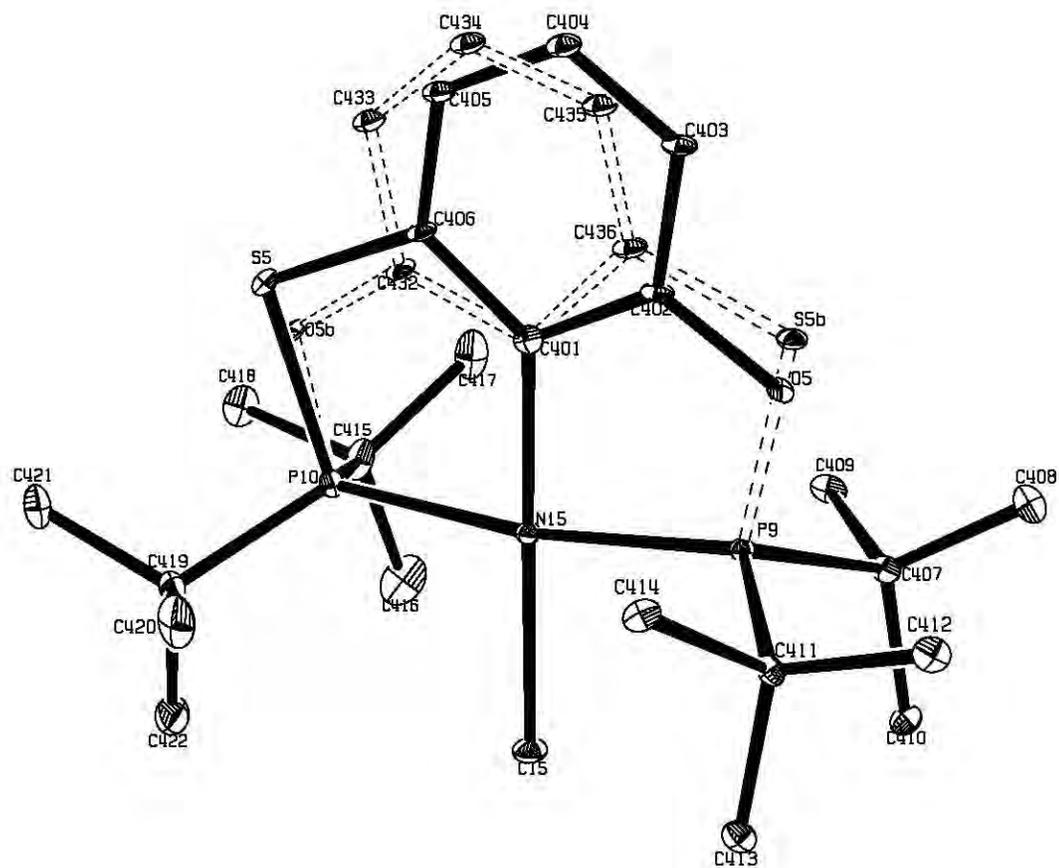
C (202) -C (203) -S (3B)	47.2 (4)
C (203) -C (204) -C (205)	123.6 (8)
C (204) -C (205) -C (206)	118.2 (7)
C (201) -C (206) -O (3B)	98.4 (10)
C (201) -C (206) -C (205)	119.9 (6)
O (3B) -C (206) -C (205)	141.6 (9)
C (201) -C (206) -S (3)	122.2 (6)
C (205) -C (206) -S (3)	117.9 (6)
C (208) -C (207) -C (210)	110.5 (6)
C (208) -C (207) -C (209)	109.2 (6)
C (210) -C (207) -C (209)	108.0 (7)
C (208) -C (207) -P (5)	113.0 (5)
C (210) -C (207) -P (5)	111.2 (5)
C (209) -C (207) -P (5)	104.8 (5)
C (214) -C (211) -C (212)	107.8 (6)
C (214) -C (211) -C (213)	109.3 (6)
C (212) -C (211) -C (213)	109.1 (6)
C (214) -C (211) -P (5)	105.6 (5)
C (212) -C (211) -P (5)	112.9 (5)
C (213) -C (211) -P (5)	112.1 (5)
C (216) -C (215) -C (218)	113.0 (10)
C (216) -C (215) -C (227)	119.4 (12)
C (216) -C (215) -C (228)	98.9 (13)
C (227) -C (215) -C (228)	98.9 (17)
C (216) -C (215) -C (217)	102.6 (9)
C (218) -C (215) -C (217)	111.3 (11)
C (228) -C (215) -C (217)	134.3 (14)
C (216) -C (215) -P (6)	115.2 (6)
C (218) -C (215) -P (6)	107.3 (8)
C (227) -C (215) -P (6)	118.3 (11)
C (228) -C (215) -P (6)	99.1 (12)
C (217) -C (215) -P (6)	107.2 (7)
C (220) -C (219) -C (222)	110.4 (11)
C (220) -C (219) -C (221)	108.7 (12)
C (222) -C (219) -C (221)	107.6 (12)
C (220) -C (219) -P (6)	117.3 (14)
C (222) -C (219) -P (6)	106.7 (10)
C (221) -C (219) -P (6)	105.6 (9)
C (230) -C (229) -C (231)	109.8 (15)
C (230) -C (229) -C (232)	111.1 (13)
C (231) -C (229) -C (232)	108.9 (14)
C (230) -C (229) -P (6)	109 (2)
C (231) -C (229) -P (6)	102.4 (12)
C (232) -C (229) -P (6)	115.3 (14)
C (301) -Ni (4) -P (7)	84.6 (2)
C (301) -Ni (4) -Cl (4)	177.3 (2)
P (7) -Ni (4) -Cl (4)	92.63 (7)
C (301) -Ni (4) -P (8)	88.0 (2)
P (7) -Ni (4) -P (8)	172.40 (8)
Cl (4) -Ni (4) -P (8)	94.76 (7)
O (4) -P (7) -C (307)	100.7 (3)
O (4) -P (7) -C (311)	102.5 (3)
C (307) -P (7) -C (311)	114.5 (3)
C (307) -P (7) -S (4B)	95.0 (4)
C (311) -P (7) -S (4B)	97.9 (4)
O (4) -P (7) -Ni (4)	103.6 (2)
C (307) -P (7) -Ni (4)	116.5 (2)

C (311) -P (7) -Ni (4)	115.8 (2)
S (4B) -P (7) -Ni (4)	113.5 (3)
O (4B) -P (8) -C (315)	111.5 (6)
O (4B) -P (8) -C (319)	111.2 (5)
C (315) -P (8) -C (319)	114.2 (3)
C (315) -P (8) -S (4)	102.4 (3)
C (319) -P (8) -S (4)	101.4 (2)
O (4B) -P (8) -Ni (4)	86.5 (8)
C (315) -P (8) -Ni (4)	113.9 (2)
C (319) -P (8) -Ni (4)	116.3 (2)
S (4) -P (8) -Ni (4)	106.34 (10)
C (302) -O (4) -P (7)	113.4 (5)
C (306) -S (4) -P (8)	96.5 (3)
C (306) -O (4B) -P (8)	141.2 (16)
C (302) -S (4B) -P (7)	86.3 (5)
P (7) -S (4B) -C (303)	123.4 (5)
C (302) -C (301) -C (306)	114.0 (6)
C (302) -C (301) -Ni (4)	119.4 (5)
C (306) -C (301) -Ni (4)	126.2 (5)
C (301) -C (302) -C (303)	127.4 (6)
C (301) -C (302) -O (4)	118.6 (6)
C (303) -C (302) -O (4)	113.9 (6)
C (301) -C (302) -S (4B)	135.8 (7)
C (303) -C (302) -S (4B)	96.7 (6)
C (304) -C (303) -C (302)	115.4 (8)
C (304) -C (303) -S (4B)	161.5 (7)
C (302) -C (303) -S (4B)	46.2 (4)
C (305) -C (304) -C (303)	121.3 (8)
C (304) -C (305) -C (306)	120.3 (7)
C (301) -C (306) -O (4B)	95.4 (11)
C (301) -C (306) -C (305)	121.6 (6)
O (4B) -C (306) -C (305)	143.0 (11)
C (301) -C (306) -S (4)	121.6 (6)
C (305) -C (306) -S (4)	116.7 (6)
C (309) -C (307) -C (310)	108.9 (6)
C (309) -C (307) -C (308)	110.2 (6)
C (310) -C (307) -C (308)	107.0 (6)
C (309) -C (307) -P (7)	113.5 (5)
C (310) -C (307) -P (7)	104.3 (5)
C (308) -C (307) -P (7)	112.5 (5)
C (314) -C (311) -C (313)	109.6 (7)
C (314) -C (311) -C (312)	109.8 (6)
C (313) -C (311) -C (312)	109.8 (6)
C (314) -C (311) -P (7)	104.2 (5)
C (313) -C (311) -P (7)	112.5 (5)
C (312) -C (311) -P (7)	110.9 (5)
C (316) -C (315) -C (317)	115.9 (9)
C (316) -C (315) -C (328)	117.3 (9)
C (316) -C (315) -C (318)	103.6 (9)
C (317) -C (315) -C (318)	103.4 (11)
C (316) -C (315) -C (327)	101.6 (9)
C (328) -C (315) -C (327)	103.9 (10)
C (318) -C (315) -C (327)	130.8 (10)
C (316) -C (315) -P (8)	115.6 (6)
C (317) -C (315) -P (8)	114.4 (8)
C (328) -C (315) -P (8)	111.3 (8)
C (318) -C (315) -P (8)	100.9 (8)

C (327) -C (315) -P (8)	105.1 (8)
C (321) -C (319) -C (332)	81.5 (12)
C (321) -C (319) -C (320)	114.9 (9)
C (332) -C (319) -C (320)	119.1 (11)
C (321) -C (319) -C (322)	110.9 (10)
C (320) -C (319) -C (322)	103.5 (9)
C (332) -C (319) -C (331)	104.6 (13)
C (320) -C (319) -C (331)	101.0 (10)
C (322) -C (319) -C (331)	133.9 (12)
C (321) -C (319) -P (8)	109.2 (8)
C (332) -C (319) -P (8)	117.0 (9)
C (320) -C (319) -P (8)	111.4 (6)
C (322) -C (319) -P (8)	106.4 (8)
C (331) -C (319) -P (8)	99.9 (10)
C (401) -Ni (5) -P (9)	85.25 (17)
C (401) -Ni (5) -P (10)	86.93 (18)
P (9) -Ni (5) -P (10)	171.24 (8)
C (401) -Ni (5) -Cl (5)	178.3 (2)
P (9) -Ni (5) -Cl (5)	93.65 (7)
P (10) -Ni (5) -Cl (5)	94.25 (8)
O (5) -P (9) -C (411)	100.3 (6)
O (5) -P (9) -C (407)	100.8 (6)
C (411) -P (9) -C (407)	113.7 (3)
C (411) -P (9) -S (5B)	100.5 (4)
C (407) -P (9) -S (5B)	100.8 (4)
O (5) -P (9) -Ni (5)	106.1 (4)
C (411) -P (9) -Ni (5)	117.7 (2)
C (407) -P (9) -Ni (5)	115.0 (2)
S (5B) -P (9) -Ni (5)	105.9 (2)
O (5B) -P (10) -C (419)	104.8 (7)
O (5B) -P (10) -C (415)	98.4 (8)
C (419) -P (10) -C (415)	113.4 (4)
C (419) -P (10) -S (5)	99.4 (3)
C (415) -P (10) -S (5)	105.2 (3)
O (5B) -P (10) -Ni (5)	106.8 (6)
C (419) -P (10) -Ni (5)	118.7 (3)
C (415) -P (10) -Ni (5)	112.1 (3)
S (5) -P (10) -Ni (5)	105.94 (12)
C (436) -C (401) -C (406)	94.6 (11)
C (406) -C (401) -C (402)	113.9 (9)
C (436) -C (401) -C (432)	114.6 (11)
C (402) -C (401) -C (432)	133.9 (11)
C (436) -C (401) -Ni (5)	134.8 (7)
C (406) -C (401) -Ni (5)	130.6 (6)
C (402) -C (401) -Ni (5)	115.5 (6)
C (432) -C (401) -Ni (5)	110.5 (8)
C (406) -S (5) -P (10)	97.7 (3)
C (402) -O (5) -P (9)	111.8 (8)
C (403) -C (402) -C (401)	123.9 (9)
C (403) -C (402) -O (5)	114.9 (8)
C (401) -C (402) -O (5)	121.2 (9)
C (404) -C (403) -C (402)	117.2 (11)
C (405) -C (404) -C (403)	120.6 (11)
C (406) -C (405) -C (404)	121.7 (12)
C (405) -C (406) -C (401)	122.6 (10)
C (405) -C (406) -S (5)	120.1 (8)
C (401) -C (406) -S (5)	117.3 (8)

C (436) -S (5B) -P (9)	101.9 (6)
C (432) -O (5B) -P (10)	109.4 (12)
C (401) -C (432) -C (433)	123.3 (12)
C (401) -C (432) -O (5B)	126.3 (13)
C (433) -C (432) -O (5B)	110.4 (10)
C (434) -C (433) -C (432)	115.5 (14)
C (435) -C (434) -C (433)	121.9 (15)
C (436) -C (435) -C (434)	121.6 (16)
C (435) -C (436) -C (401)	122.5 (13)
C (435) -C (436) -S (5B)	125.3 (11)
C (401) -C (436) -S (5B)	112.1 (9)
C (410) -C (407) -C (409)	108.8 (6)
C (410) -C (407) -C (408)	110.0 (6)
C (409) -C (407) -C (408)	108.6 (6)
C (410) -C (407) -P (9)	112.0 (5)
C (409) -C (407) -P (9)	104.5 (5)
C (408) -C (407) -P (9)	112.6 (5)
C (412) -C (411) -C (413)	110.2 (6)
C (412) -C (411) -C (414)	110.6 (6)
C (413) -C (411) -C (414)	107.5 (6)
C (412) -C (411) -P (9)	113.0 (5)
C (413) -C (411) -P (9)	111.5 (5)
C (414) -C (411) -P (9)	103.7 (5)
C (416) -C (415) -C (418)	111.1 (8)
C (416) -C (415) -C (417)	110.4 (8)
C (418) -C (415) -C (417)	109.4 (8)
C (416) -C (415) -P (10)	111.4 (7)
C (418) -C (415) -P (10)	111.9 (6)
C (417) -C (415) -P (10)	102.2 (6)
C (420) -C (419) -C (422)	112.5 (9)
C (420) -C (419) -C (421)	108.2 (8)
C (422) -C (419) -C (421)	108.2 (8)
C (420) -C (419) -P (10)	104.0 (6)
C (422) -C (419) -P (10)	110.6 (6)
C (421) -C (419) -P (10)	113.3 (6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Datos cristalográficos de [PdCl {C₆H₃-2-(OPPh₂)-6-(SPPH₂)}]

Identification code	130MMD10
Empirical formula	C30 H23 Cl O P2 Pd S
Formula weight	635.33
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 10.1619(9) Å alpha =
102.0870(10) deg.	b = 10.1613(9) Å beta = 99.6340(10)
deg.	c = 15.3443(13) Å gamma =
115.5080(10) deg.	
Volume	1337.4(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.578 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.014 mm ⁻¹
F(000)	640
Crystal size	0.272 x 0.234 x 0.164 mm
Theta range for data collection	2.32 to 25.39 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -
18<=l<=18	
Reflections collected	12322
Independent reflections	4887 [R(int) = 0.0230]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8904 and 0.8192
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters 4887 / 225 / 398

Goodness-of-fit on F² 1.035

Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0308, wR2 = 0.0740

R indices (all data) R1 = 0.0391, wR2 = 0.0781

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 130MMD10. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2249(1)	4749(1)	2500(1)	59(1)
P(1)	1112(1)	985(1)	2436(1)	40(1)
P(2)	-1453(1)	3676(1)	2564(1)	40(1)
Pd(1)	53(1)	2553(1)	2500(1)	37(1)
C(1)	-1700(10)	594(10)	2493(16)	33(1)
C(2)	-1557(7)	-730(7)	2378(5)	40(1)
C(3)	-2706(7)	-2141(6)	2317(4)	48(1)
C(4)	-4080(8)	-2247(9)	2397(7)	52(2)
C(5)	-4306(9)	-978(9)	2520(6)	49(2)
C(6)	-3111(7)	429(7)	2555(5)	39(1)
O(1)	-159(7)	-654(7)	2324(5)	48(1)
S(1)	-3539(3)	1957(3)	2679(2)	52(1)
C(1B)	-1896(11)	813(10)	2508(16)	35(2)
C(2B)	-3114(7)	1069(7)	2612(5)	38(1)
C(3B)	-4454(6)	-24(7)	2682(4)	48(1)
C(4B)	-4637(9)	-1488(9)	2605(7)	53(2)
C(5B)	-3495(8)	-1827(9)	2474(7)	51(2)
C(6B)	-2128(7)	-672(8)	2454(5)	40(1)
O(1B)	-2965(7)	2531(7)	2682(4)	50(1)
S(1B)	-725(3)	-1223(3)	2322(2)	51(1)
C(7)	2614(3)	1411(3)	3451(2)	42(1)
C(8)	2517(4)	394(4)	3936(2)	58(1)
C(9)	3691(4)	808(4)	4718(2)	71(1)
C(10)	4943(4)	2216(4)	5016(2)	67(1)
C(11)	5053(4)	3225(4)	4543(2)	71(1)
C(12)	3892(3)	2841(4)	3764(2)	63(1)
C(13)	1801(3)	561(3)	1456(2)	45(1)
C(14)	2265(4)	-536(4)	1348(2)	62(1)
C(15)	2757(4)	-891(5)	589(2)	76(1)
C(16)	2780(4)	-139(4)	-57(2)	73(1)
C(17)	2312(4)	937(4)	35(2)	70(1)
C(18)	1817(3)	1304(4)	799(2)	56(1)
C(19)	-894(3)	5348(3)	3547(2)	45(1)
C(20)	498(4)	6015(3)	4205(2)	57(1)
C(21)	904(4)	7276(4)	4965(2)	69(1)
C(22)	-86(5)	7840(4)	5062(2)	70(1)
C(23)	-1467(5)	7175(4)	4415(3)	76(1)

C (24)	-1887 (4)	5915 (4)	3652 (2)	61 (1)
C (25)	-2039 (3)	4163 (3)	1550 (2)	42 (1)
C (26)	-923 (4)	5127 (4)	1234 (2)	62 (1)
C (27)	-1317 (4)	5507 (4)	453 (2)	71 (1)
C (28)	-2805 (4)	4928 (4)	-17 (2)	66 (1)
C (29)	-3908 (4)	3975 (4)	280 (2)	70 (1)
C (30)	-3546 (3)	3577 (4)	1066 (2)	58 (1)

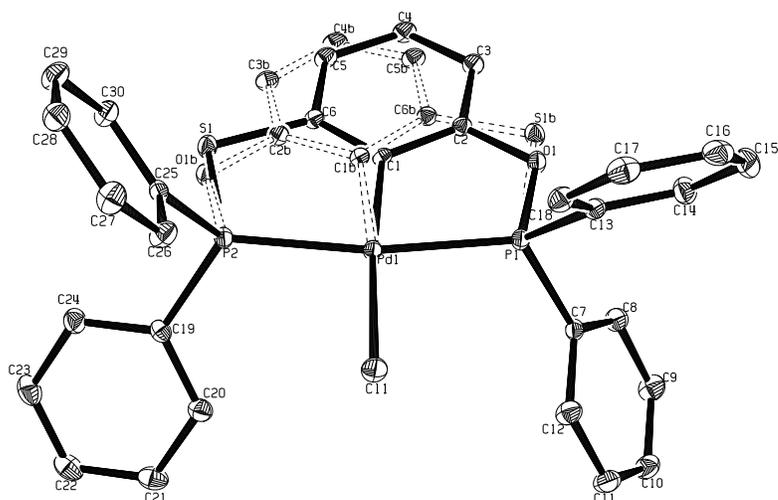
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 130MMD10.

Cl (1)-Pd (1)	2.3808 (7)
P (1)-O (1)	1.557 (6)
P (1)-C (13)	1.810 (3)
P (1)-C (7)	1.815 (3)
P (1)-S (1B)	2.160 (2)
P (1)-Pd (1)	2.2704 (7)
P (2)-O (1B)	1.546 (6)
P (2)-C (25)	1.814 (3)
P (2)-C (19)	1.814 (3)
P (2)-S (1)	2.155 (2)
P (2)-Pd (1)	2.2718 (7)
Pd (1)-C (1B)	2.014 (6)
Pd (1)-C (1)	2.017 (6)
C (1)-C (2)	1.393 (9)
C (1)-C (6)	1.393 (9)
C (2)-C (3)	1.376 (8)
C (2)-O (1)	1.407 (6)
C (3)-C (4)	1.382 (10)
C (4)-C (5)	1.385 (13)
C (5)-C (6)	1.404 (9)
C (6)-S (1)	1.766 (6)
C (1B)-C (2B)	1.396 (9)
C (1B)-C (6B)	1.406 (9)
C (2B)-C (3B)	1.377 (8)
C (2B)-O (1B)	1.406 (7)
C (3B)-C (4B)	1.393 (10)
C (4B)-C (5B)	1.379 (13)
C (5B)-C (6B)	1.390 (9)
C (6B)-S (1B)	1.767 (6)
C (7)-C (8)	1.375 (4)
C (7)-C (12)	1.379 (4)
C (8)-C (9)	1.385 (4)
C (9)-C (10)	1.356 (5)
C (10)-C (11)	1.352 (5)
C (11)-C (12)	1.382 (4)
C (13)-C (14)	1.376 (4)
C (13)-C (18)	1.379 (4)
C (14)-C (15)	1.383 (4)
C (15)-C (16)	1.369 (5)
C (16)-C (17)	1.360 (5)
C (17)-C (18)	1.393 (4)
C (19)-C (20)	1.374 (4)
C (19)-C (24)	1.377 (4)
C (20)-C (21)	1.389 (4)
C (21)-C (22)	1.369 (5)

C (22) -C (23)	1.359 (5)
C (23) -C (24)	1.387 (4)
C (25) -C (30)	1.378 (4)
C (25) -C (26)	1.380 (4)
C (26) -C (27)	1.382 (4)
C (27) -C (28)	1.358 (5)
C (28) -C (29)	1.350 (5)
C (29) -C (30)	1.392 (4)
O (1) -P (1) -C (13)	100.5 (2)
O (1) -P (1) -C (7)	104.0 (2)
C (13) -P (1) -C (7)	104.60 (12)
C (13) -P (1) -S (1B)	103.59 (12)
C (7) -P (1) -S (1B)	104.68 (12)
O (1) -P (1) -Pd (1)	107.9 (2)
C (13) -P (1) -Pd (1)	119.75 (9)
C (7) -P (1) -Pd (1)	117.74 (9)
S (1B) -P (1) -Pd (1)	104.60 (7)
O (1B) -P (2) -C (25)	104.3 (2)
O (1B) -P (2) -C (19)	100.2 (2)
C (25) -P (2) -C (19)	104.66 (12)
C (25) -P (2) -S (1)	104.73 (11)
C (19) -P (2) -S (1)	103.64 (11)
O (1B) -P (2) -Pd (1)	108.0 (2)
C (25) -P (2) -Pd (1)	117.70 (8)
C (19) -P (2) -Pd (1)	119.67 (9)
S (1) -P (2) -Pd (1)	104.61 (7)
C (1B) -Pd (1) -C (1)	10.2 (3)
C (1B) -Pd (1) -P (1)	89.0 (2)
C (1) -Pd (1) -P (1)	78.9 (2)
C (1B) -Pd (1) -P (2)	78.7 (2)
C (1) -Pd (1) -P (2)	88.9 (2)
P (1) -Pd (1) -P (2)	167.76 (3)
C (1B) -Pd (1) -Cl (1)	174.9 (2)
C (1) -Pd (1) -Cl (1)	175.0 (2)
P (1) -Pd (1) -Cl (1)	96.11 (3)
P (2) -Pd (1) -Cl (1)	96.13 (3)
C (2) -C (1) -C (6)	115.8 (5)
C (2) -C (1) -Pd (1)	119.5 (5)
C (6) -C (1) -Pd (1)	124.6 (5)
C (3) -C (2) -C (1)	124.2 (6)
C (3) -C (2) -O (1)	116.5 (6)
C (1) -C (2) -O (1)	119.3 (5)
C (2) -C (3) -C (4)	118.0 (6)
C (3) -C (4) -C (5)	121.1 (6)
C (4) -C (5) -C (6)	118.8 (7)
C (1) -C (6) -C (5)	122.0 (6)
C (1) -C (6) -S (1)	122.9 (5)
C (5) -C (6) -S (1)	115.0 (6)
C (2) -O (1) -P (1)	114.0 (5)
C (6) -S (1) -P (2)	98.7 (2)
C (2B) -C (1B) -C (6B)	115.6 (5)
C (2B) -C (1B) -Pd (1)	119.6 (5)
C (6B) -C (1B) -Pd (1)	124.8 (5)
C (3B) -C (2B) -C (1B)	123.6 (6)
C (3B) -C (2B) -O (1B)	117.3 (6)
C (1B) -C (2B) -O (1B)	119.1 (5)

C (2B) -C (3B) -C (4B)	118.5 (6)
C (5B) -C (4B) -C (3B)	120.7 (6)
C (4B) -C (5B) -C (6B)	119.2 (7)
C (5B) -C (6B) -C (1B)	122.3 (6)
C (5B) -C (6B) -S (1B)	115.2 (6)
C (1B) -C (6B) -S (1B)	122.4 (5)
C (2B) -O (1B) -P (2)	114.2 (5)
C (6B) -S (1B) -P (1)	98.8 (2)
C (8) -C (7) -C (12)	118.6 (3)
C (8) -C (7) -P (1)	123.1 (2)
C (12) -C (7) -P (1)	118.2 (2)
C (7) -C (8) -C (9)	120.1 (3)
C (10) -C (9) -C (8)	120.6 (3)
C (11) -C (10) -C (9)	119.8 (3)
C (10) -C (11) -C (12)	120.6 (3)
C (7) -C (12) -C (11)	120.2 (3)
C (14) -C (13) -C (18)	119.7 (3)
C (14) -C (13) -P (1)	120.3 (2)
C (18) -C (13) -P (1)	120.0 (2)
C (13) -C (14) -C (15)	120.5 (3)
C (16) -C (15) -C (14)	119.3 (3)
C (17) -C (16) -C (15)	120.9 (3)
C (16) -C (17) -C (18)	120.1 (3)
C (13) -C (18) -C (17)	119.4 (3)
C (20) -C (19) -C (24)	119.9 (3)
C (20) -C (19) -P (2)	120.1 (2)
C (24) -C (19) -P (2)	120.0 (2)
C (19) -C (20) -C (21)	119.7 (3)
C (22) -C (21) -C (20)	120.0 (3)
C (23) -C (22) -C (21)	120.3 (3)
C (22) -C (23) -C (24)	120.3 (3)
C (19) -C (24) -C (23)	119.7 (3)
C (30) -C (25) -C (26)	118.7 (3)
C (30) -C (25) -P (2)	122.9 (2)
C (26) -C (25) -P (2)	118.3 (2)
C (25) -C (26) -C (27)	120.4 (3)
C (28) -C (27) -C (26)	120.4 (3)
C (29) -C (28) -C (27)	119.8 (3)
C (28) -C (29) -C (30)	121.0 (3)
C (25) -C (30) -C (29)	119.6 (3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Datos cristalográficos de [PdCl {C₆H₃-2-(OPⁱPr₂)-6-(SPⁱPr₂)}]

Identification code	131MMD10
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₁ Cl O P ₂ Pd S
Formula weight	499.28
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 8.1369(10) Å alpha =
99.505(2) deg.	b = 10.8673(13) Å beta =
99.254(2) deg.	c = 13.3669(16) Å gamma =
89.829(2) deg.	
Volume	1150.2(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.442 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.156 mm ⁻¹
F(000)	512
Crystal size	0.324 x 0.268 x 0.062 mm

Theta range for data collection	1.90 to 25.39 deg.
Index ranges	-9<=h<=9, -13<=k<=12, 0<=l<=16
Reflections collected	4199
Independent reflections	4199 [R(int) = 0.0595]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.745213 and 0.602012
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4201 / 234 / 299
Goodness-of-fit on F ²	1.119
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1113
R indices (all data)	R1 = 0.0656, wR2 = 0.1168
Largest diff. peak and hole	0.667 and -0.367 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 131MMD10. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	3252(1)	7318(1)	7341(1)	48(1)
C(1)	2090(40)	8940(20)	7574(14)	52(2)
C(2)	1510(20)	9362(12)	8504(10)	59(2)
C(3)	684(15)	10469(10)	8711(10)	66(2)
C(4)	480(17)	11225(12)	7988(11)	68(2)
C(5)	1036(17)	10935(12)	7079(11)	64(2)
C(6)	1819(15)	9782(11)	6869(9)	55(2)
O(1)	1590(30)	8544(11)	9251(13)	71(3)
S(1)	2383(6)	9424(4)	5626(3)	74(1)
C(1B)	2200(50)	8980(30)	7410(20)	54(2)
C(2B)	2200(20)	9631(17)	6540(14)	60(2)
C(3B)	1500(20)	10769(14)	6545(14)	65(2)
C(4B)	840(30)	11340(17)	7386(17)	66(2)
C(5B)	870(20)	10795(17)	8222(16)	65(2)
C(6B)	1560(30)	9598(18)	8221(14)	58(2)
O(1B)	2986(19)	9090(14)	5735(12)	70(3)
S(1B)	1664(16)	8980(6)	9366(8)	75(2)
Cl(1)	4537(3)	5352(2)	7167(2)	86(1)
P(1)	2540(2)	7233(1)	8895(1)	54(1)
P(2)	3835(2)	7826(2)	5851(1)	57(1)
C(7)	4249(9)	7077(8)	9931(5)	82(2)
C(8)	3747(14)	7236(12)	10977(6)	147(4)
C(9)	5651(13)	7949(11)	9897(9)	147(4)

C (10)	879 (9)	6132 (7)	8986 (6)	78 (2)
C (11)	-620 (11)	6301 (10)	8187 (8)	131 (4)
C (12)	1514 (13)	4805 (8)	8875 (8)	124 (4)
C (13)	5992 (9)	8304 (7)	5850 (7)	85 (2)
C (14)	7075 (9)	7162 (9)	5653 (8)	111 (3)
C (15)	6629 (11)	9162 (9)	6832 (8)	118 (3)
C (16)	3121 (8)	6756 (6)	4653 (5)	69 (2)
C (17)	3284 (11)	7315 (8)	3691 (5)	94 (3)
C (18)	1364 (10)	6301 (8)	4636 (6)	98 (2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 131MMD10.

Pd(1)-C(1B)	2.00(4)
Pd(1)-C(1)	2.00(2)
Pd(1)-P(1)	2.2603(15)
Pd(1)-P(2)	2.2725(15)
Pd(1)-Cl(1)	2.3686(15)
C(1)-C(2)	1.41(2)
C(1)-C(6)	1.41(2)
C(2)-C(3)	1.388(17)
C(2)-O(1)	1.436(17)
C(3)-C(4)	1.359(17)
C(4)-C(5)	1.352(19)
C(5)-C(6)	1.411(16)
C(6)-S(1)	1.777(12)
O(1)-P(1)	1.655(15)
S(1)-P(2)	2.133(4)
C(1B)-C(6B)	1.36(3)
C(1B)-C(2B)	1.45(3)
C(2B)-C(3B)	1.36(2)
C(2B)-O(1B)	1.39(2)
C(3B)-C(4B)	1.38(2)
C(4B)-C(5B)	1.35(3)
C(5B)-C(6B)	1.42(3)
C(6B)-S(1B)	1.761(18)
O(1B)-P(2)	1.555(14)
S(1B)-P(1)	2.062(7)
P(1)-C(7)	1.827(7)
P(1)-C(10)	1.839(7)
P(2)-C(16)	1.828(7)
P(2)-C(13)	1.832(7)
C(7)-C(9)	1.496(13)
C(7)-C(8)	1.502(11)
C(10)-C(11)	1.519(11)
C(10)-C(12)	1.523(11)
C(13)-C(15)	1.497(12)
C(13)-C(14)	1.531(10)
C(16)-C(18)	1.510(10)
C(16)-C(17)	1.534(8)
C(1B)-Pd(1)-P(1)	87.7(6)
C(1)-Pd(1)-P(1)	80.2(4)
C(1B)-Pd(1)-P(2)	80.7(6)
C(1)-Pd(1)-P(2)	88.3(4)
P(1)-Pd(1)-P(2)	168.14(6)
C(1B)-Pd(1)-Cl(1)	176.6(6)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	175.8(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	95.69(6)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	95.86(6)
C(2)-C(1)-C(6)	113.8(18)
C(2)-C(1)-Pd(1)	121.2(12)
C(6)-C(1)-Pd(1)	125.1(11)
C(3)-C(2)-C(1)	124.1(13)
C(3)-C(2)-O(1)	116.5(12)
C(1)-C(2)-O(1)	119.0(14)

C (4) -C (3) -C (2)	118.1 (12)
C (5) -C (4) -C (3)	122.8 (12)
C (4) -C (5) -C (6)	118.1 (12)
C (1) -C (6) -C (5)	123.1 (13)
C (1) -C (6) -S (1)	121.6 (11)
C (5) -C (6) -S (1)	115.3 (9)
C (2) -O (1) -P (1)	111.9 (13)
C (6) -S (1) -P (2)	98.3 (4)
C (6B) -C (1B) -C (2B)	117 (3)
C (6B) -C (1B) -Pd (1)	125.3 (17)
C (2B) -C (1B) -Pd (1)	117.8 (18)
C (3B) -C (2B) -O (1B)	121.2 (16)
C (3B) -C (2B) -C (1B)	120 (2)
O (1B) -C (2B) -C (1B)	118.6 (18)
C (2B) -C (3B) -C (4B)	120.5 (17)
C (5B) -C (4B) -C (3B)	121.5 (17)
C (4B) -C (5B) -C (6B)	118.8 (17)
C (1B) -C (6B) -C (5B)	122.2 (18)
C (1B) -C (6B) -S (1B)	121.4 (17)
C (5B) -C (6B) -S (1B)	116.3 (15)
C (2B) -O (1B) -P (2)	116.3 (12)
C (6B) -S (1B) -P (1)	99.7 (8)
O (1) -P (1) -C (7)	107.2 (7)
O (1) -P (1) -C (10)	98.0 (7)
C (7) -P (1) -C (10)	106.6 (4)
C (7) -P (1) -S (1B)	102.7 (4)
C (10) -P (1) -S (1B)	105.3 (4)
O (1) -P (1) -Pd (1)	107.5 (6)
C (7) -P (1) -Pd (1)	116.3 (2)
C (10) -P (1) -Pd (1)	119.2 (2)
S (1B) -P (1) -Pd (1)	104.9 (3)
O (1B) -P (2) -C (16)	106.5 (6)
O (1B) -P (2) -C (13)	98.8 (6)
C (16) -P (2) -C (13)	108.1 (4)
C (16) -P (2) -S (1)	101.5 (3)
C (13) -P (2) -S (1)	105.6 (3)
O (1B) -P (2) -Pd (1)	106.4 (5)
C (16) -P (2) -Pd (1)	118.3 (2)
C (13) -P (2) -Pd (1)	116.5 (3)
S (1) -P (2) -Pd (1)	104.85 (12)
C (9) -C (7) -C (8)	112.1 (8)
C (9) -C (7) -P (1)	109.3 (6)
C (8) -C (7) -P (1)	114.1 (6)
C (11) -C (10) -C (12)	113.5 (8)
C (11) -C (10) -P (1)	108.4 (5)
C (12) -C (10) -P (1)	110.3 (5)
C (15) -C (13) -C (14)	113.1 (7)
C (15) -C (13) -P (2)	109.5 (6)
C (14) -C (13) -P (2)	110.8 (6)
C (18) -C (16) -C (17)	111.9 (6)
C (18) -C (16) -P (2)	109.9 (5)
C (17) -C (16) -P (2)	113.2 (5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

