



00523
11

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO


FACULTAD DE QUIMICA

REACCIONES DE TRANSMETALACION DE COMPUESTOS
ORGANOMETALICOS DE ESTAÑO Y EL LIGANTE HIBRIDO
 $C_6H_4SH-2-PPh_2$, CON METALES DE TRANSICION DEL
GRUPO 10

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JAIME DANIEL CANSECO GONZALEZ



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION DISCONTINUA

Envío a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Canseco González
Jaime Daniel
FECHA: 21/22/2007
FMA: [Signature]

Jurado asignado:

- | | |
|--------------------------|---------------------------------------|
| Presidente: | Dr. Hugo Torrens Miquel |
| Vocal: | Dr. Juventino García Alejandre |
| Secretario: | Dr. David Morales Morales |
| Primer suplente: | Dr. Jesús Gracia Mora |
| Segundo suplente: | Dr. Jorge Morgado Moreno |

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Instituto de Química, UNAM
Departamento de Química Inorgánica.**

Sustentante:

[Signature]
Jaime Daniel Canseco González

Asesor del Tema:

[Signature]
Dr. David Morales Morales

**Los resultados preliminares de este trabajo fueron presentados
en el XXV Congreso Internacional de Química en Cancún
Quintana Roo, México del 22-26 de Septiembre de 2002.**

A G R A D E C I M I E N T O S

A mi familia por todo su apoyo, en especial a mi mamá ya que sin su apoyo me hubiera sido muy difícil salir adelante, Alejandro por todo el apoyo moral y económico que me ha proporcionado, Miguel por todas las recomendaciones que me ha dicho.

También deseo agradecer al Dr. David Morales por todo el apoyo que me ha proporcionado durante mi estancia en el Instituto de Química, a Valente por obtener los espectros de resonancia, a los cristalógrafos Dr. Ruben A. Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega por las estructuras cristalinas obtenidas también al Ing. Químico Luis Velasco y el M. en C. Javier Pérez Flores del departamento de espectrometría de masas por todos los espectros obtenidos, y a Q.F.B. María del Rocío Patiño del departamento de espectroscopía de IR. Finalmente quiero agradecer a la DGAPA por la beca otorgada a través del proyecto PAPIIT-IN116001.

A

DON'T TAKE LIFE TOO SERIOUS
PAUL OAKENFOLD

5

ÍNDICE

I

Índice	i
Índice de esquemas y figuras	vii
Abreviaturas empleadas	xiii
Resumen	xv
Capítulo 1	
Introducción	1
Capítulo 2	
Antecedentes	
2.1. Introducción.	6
2.2. Preparación de ligantes orgánicos fosfinitoles.	7
2.3. Química de coordinación de los fosfinitoles.	12
2.4. Reacciones conocidas de transmetalación Sn-Li y Sn-Mg.	14
Capítulo 3	
Compuesto fosfinitol aromático (C₆H₄SH-2-PPh₂)	
3.1. Introducción.	17
3.2. Resultados y discusión.	17
3.2.1. Solubilidad y rendimiento.	18
3.2.2. Resonancia magnética multinuclear (¹ H, ³¹ P).	18
3.2.3. Espectro de masas I.E	21

Capítulo 4

Compuestos organometálicos de estaño ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$); R= Ph, Buⁿ, Bu^t

4.1. Introducción.	23
4.2. Resultados y discusión.	23
4.2.1. Solubilidad y rendimiento.	24
4.2.2. Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P , ^{119}Sn).	25
4.2.3. Espectros de masas FAB ⁺ .	31
4.2.4. Difracción de rayos-X de ($\text{Sn Bu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$)	33

Capítulo 5

Compuestos bis-quelato [$\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$]; M= Ni, Pd, Pt.

5.1. Introducción.	37
5.2. Resultados y discusión.	38
5.2.1. Solubilidad y rendimiento.	39
5.2.2. Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P).	40
5.2.3. Espectros de masas FAB ⁺ .	44
5.2.4. Estructuras cristalinas. Difracción de rayos-X.	45

Capítulo 6

Conclusiones	53
--------------	----

Capítulo 7

Procedimiento experimental

7.1. Instrumentación.	58
7.2. Reactivos y disolventes.	58
7.3. Síntesis del ligante (C ₆ H ₄ SH-2-PPh ₂) (I)	59
7.3.1. Datos de caracterización del compuesto I	60
7.4. Síntesis de los compuestos 2, 3, y 4.	60
7.4.1. Datos de caracterización de los compuestos 2, 3, y 4.	61
7.5. Síntesis de los compuestos 5, 6, y 7	62
7.5.1. Datos de caracterización de los compuestos 5, 6, y 7.	63

Apéndice I

Espectros de resonancia magnética de ^{31}P, ^{119}Sn y espectros de masas FAB$^+$, de los compuestos organometálicos de estaño ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$); R= Ph, Bun, But	66
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Apéndice II

Espectros de resonancia magnética de ^1H y espectro de masas FAB$^+$, de los compuestos bis-quelato $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2]$; M= Ni, Pd, Pt	74
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Apéndice III

Datos de difracción de rayos-X de los compuestos;

A) ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$); R= Bun	80
B) $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2]$; M= Ni, Pd, Pt	86

ÍNDICE DE ESQUEMAS Y FIGURAS

Esquema 1. Reacción de sustitución para la síntesis de un compuesto bimetálico heteronuclear puenteado por ligantes híbridos fósforo-azufre.....	3
Esquema 2. Reacción de transmetalación para la síntesis de compuestos tipo quelato.....	3
Esquema 3. Apertura de anillo de los tiranos por un nucleófilo.....	7
Esquema 4. Preparación de etilen-fosfinitolato a través de la apertura del ciano-tirano.....	7
Esquema 5. Apertura de anillo del ciclohexanotiol por diferentes nucleófilos.....	8
Esquema 6. Algunos ejemplos de adición tiofílica de carbonos nucleofílicos a tioacetonas.....	9
Esquema 7. Adición de enlaces P-H y P-Si en el enlace doble C-S de una tioacetona, produciendo 1,1'-fosfinitoles.....	10
Esquema 8. Orto-litaci3n del bencenotiol, formaci3n de 2-difenilfosfino bencenotiol.....	11
Esquema 9. Preparaci3n de fosfinitoles vfa reacci3n de Arbuzov.....	11
Esquema 10. Sntesis de un complejo fosfinitol con enlaces tiolato puente.....	12
Esquema 11. Reacci3n de transmetalaci3n.....	14
Esquema 12. Sntesis de compuestos funcionalizados de litio obtenidos por transmetalaci3n.....	14
Esquema 13. Sntesis de un alcohol secundario.....	15

Esquema 14. Reacciones de transmetalación usando reactivos de Grignard y reactivos diorganomagnesio.....	15
Esquema 15. Síntesis del compuesto (C ₆ H ₄ SH-2-PPh ₂) (1).....	17
Esquema 16. Síntesis de los compuestos organometálicos de estaño (SnR ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂); R = Ph (2), Bu ⁿ (3), Bu ^t (4).....	24
Esquema 17. Patrón de fragmentación de los compuestos (SnR ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂); R = Ph, Bu ⁿ , Bu ^t	31
Esquema 18. Síntesis de los compuestos bis-quelato [M(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂]; M = Ni (5), Pd (6), Pt (7).....	39
Esquema 19. Mecanismo de reacción de la formación de los compuestos bis-quelato [M(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂]; M = Ni, Pd, Pt en conformación <i>cis</i>	55
Esquema 20. Diferentes formas de coordinación de los compuestos 2, 3, y 4.....	56
Figura 1. Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ , a 25°C, 300 MHz del compuesto (C ₆ H ₄ SH-2-PPh ₂) (1).....	18
Figura 2. Espectro de RMN- ¹ H (zona aromática) en CDCl ₃ , a 25°C, 300 MHz del compuesto (C ₆ H ₄ SH-2-PPh ₂) (1).....	19
Figura 3. Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ , a 25°C, 121 MHz del compuesto (C ₆ H ₄ SH-2-PPh ₂) (1).....	20
Figura 4. Espectro de masas del compuesto (C ₆ H ₄ SH-2-PPh ₂) (1) por I.E.....	21
Figura 5. Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ , a 25°C, 300 MHz Del compuesto [SnPh ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (2).....	25
Figura 6. Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ , a 25°C, 300 MHz del compuesto (Sn Bu ⁿ) ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂ (3).....	26

Figura 7. Espectro de RMN- ¹ H en CDCl ₃ , a 25°C, 300 MHz del compuesto (Sn Bu' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (4).....	27
Figura 8. Espectro de RMN- ³¹ P en CDCl ₃ , a 25°C, 121 MHz del compuesto (Sn Ph ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (2).....	29
Figura 9. Espectro de RMN- ¹¹⁹ Sn a 112 MHz en CDCl ₃ , a 25°C, del compuesto (Sn Bu' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (4).....	30
Figura 10. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto (Sn Bu' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (3).....	34
Figura 11. Espectro de RMN- ¹ H a 300 MHz en CDCl ₃ a 25°C del compuesto [Pt(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (7).....	40
Figura 12. Espectro de RMN- ³¹ P a 121 MHz en CDCl ₃ a 25°C del compuesto [Ni(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (5).....	42
Figura 13. Espectro de RMN- ³¹ P a 121 MHz en CDCl ₃ a 25°C del compuesto [Pd(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (6).....	43
Figura 14. Espectro de RMN- ³¹ P a 121 MHz en CDCl ₃ a 25°C del compuesto [Pt(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (7).....	44
Figura 15. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto <i>trans</i> -[Ni(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (5).....	47
Figura 16. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto <i>cis</i> -[Pd(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (6).....	48
Figura 17. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto <i>cis</i> -[Pt(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (7).....	49
Figura 18. Espectro de RMN- ³¹ P del compuesto [SnBu' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (3).....	66

Figura 19. Espectro de RMN- ³¹ P del compuesto (SnBu' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (4).....	67
Figura 20. Espectro de RMN- ¹¹⁹ Sn del compuesto (SnPh ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (2).....	68
Figura 21. Espectro de RMN- ¹¹⁹ Sn del compuesto (SnBu'' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (3).....	69
Figura 22. Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto (SnPh ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (2).....	70
Figura 23. Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto (SnBu'' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (3).....	71
Figura 24. Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto (SnBu' ₂ (C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂) (4).....	72
Figura 25. Espectro de RMN- ¹ H del compuesto [Pd(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (6).....	74
Figura 26. Espectro de RMN- ¹ H del compuesto [Ni(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (5).....	75
Figura 27. Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto [Ni(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (5).....	76
Figura 28. Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto [Pd(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (6).....	77
Figura 29. Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto [Pt(C ₆ H ₄ S-2-PPh ₂) ₂] (7).....	78
Tabla 1. Desplazamientos químicos (δ ppm) en RMN- ¹ H de los compuestos 2, 3, y 4.....	28
Tabla 2. Desplazamientos químicos en RMN- ³¹ P de los compuestos 2, 3, y 4.....	29
Tabla 3. Desplazamientos químicos en RMN- ¹¹⁹ Sn de los compuestos 2, 3, y 4.....	31
Tabla 4. Espectrometría de masas de los compuestos (SnR ₂ (C ₆ H ₄ -S-2-PPh ₂) ₂): R = Ph, Bu', Bu''.....	32

Tabla 5. Información cristalográfica del compuesto $(\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-2-PPH}_2)_2)$ (3).....	33
Tabla 6. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto $(\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2)$ (3).....	35
Tabla 7. Ángulos de enlace seleccionados (Å) para el compuesto $(\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2)$ (3).....	35
Tabla 8. Desplazamientos químicos (δ ppm) en RMN- ¹ H de los compuestos bis-quelato P-S.....	41
Tabla 9. Espectrometría de masas de los compuestos bis-quelato $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$; M = Ni, Pd, Pt.....	45
Tabla 10. Información cristalográfica de los compuestos bis-quelato $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$; M = Ni, Pd, Pt.....	46
Tabla 11. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$ (5).....	48
Tabla 12. Ángulos de enlace seleccionados (Å) para el compuesto <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$ (5).....	48
Tabla 13. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto <i>cis</i> - $[\text{Pd}(\text{PPH}_2(\text{S-2-C}_6\text{H}_4))_2]$ (6).....	50
Tabla 14. Ángulos de enlace seleccionados (Å) para el compuesto <i>cis</i> - $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$ (6).....	50
Tabla 15. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$ (7).....	51
Tabla 16. Ángulos de enlace seleccionados (Å) para el compuesto <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2]$ (7).....	51

ABREVIATURAS EMPLEADAS

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
FAB ⁺	Bombardeo rápido de átomos
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
UV-VIS	Espectroscopia en la región Ultravioleta-Visible.
Espect. Ms. FAB ⁺	Espectrometría de masas Bombardeo por átomos acelerados
Espect. Ms. IE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
Anál. Elem.	Análisis elemental
Hz	Hertz
MHz	Megahertz
LDV	Línea doble de vacío
ppm	partes por millón
δ	desplazamiento químico
m/z	relación masa / carga
[M ⁺]	ión molecular
s	singlete
d	doblete
t	tripleto
m	multipléto
OAc	Acetato
Me	metilo (CH ₃)
Et	etilo (CH ₂ CH ₃)
Ph	fenilo (C ₆ H ₅)
PhCN	Benzonitrilo
Bu ⁿ	<i>n</i> -Butil (C ₄ H ₉)
Bu ⁱ	<i>i</i> -Butil (C ₄ H ₉)
COD	Ciclo octadieno (C ₈ H ₁₂)
MeOH	Metanol (CH ₃ OH)
NEt ₃	Trietilamina (C ₆ H ₁₅ N)
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N, N, N, N tetrametiletilediamina
TA	Temperatura Ambiente
Ref.	Reflujo
Δ	calor
mL	mililitros
mg	miligramos
g	gramos
p.	página

RESUMEN

XIV

Se sintetizaron 7 compuestos; el ligante 2-Difenilfosfino feniltiol de fórmula ($C_6H_4SH-2-PPh_2$) (**1**), el cuál se obtiene en dos pasos, el primero es la formación de la sal dilitiada ($C_6H_4Li-SLi$), por medio de la reacción de *orto*-litiación del benconotiol con *n*-BuLi, y el segundo es hacer reaccionar esta sal con cloro difenilfosfina seguida de una hidrólisis en medio ácido. Se prepararon tres compuestos organometálicos de estaño(IV) de fórmula general ($SnR_2(C_6H_4S-2-PPh_2)_2$); R= Ph (**2**), Buⁿ (**3**), Bu^t (**4**), que fueron obtenidos por medio de reacciones de sustitución entre el ligante **1** en presencia de NEt_3 y los halogenuros de estaño(IV) correspondientes (SnR_2Cl_2); R = Ph, Buⁿ, Bu^t. Y se prepararon tres compuestos de coordinación de fórmula general $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$; M= Ni (**5**), Pd (**6**), Pt (**7**), por medio de reacciones de transmetalación. Para los compuestos **6** y **7**, se hicieron reaccionar los compuestos **2**, **3**, y **4** con las materias primas $[MCl_2(PhCN)_2]$; M = Pd, Pt, y para el compuesto **5** se hicieron reaccionar los compuestos **2**, **3**, y **4** con *trans*- $[NiCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$. Todos los compuestos fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas; RMN-multinuclear de 1H , ^{31}P , y espectrometría de masas, para los compuestos del **2** al **6** se utilizó la espectrometría de masas en modo de bombardeo rápido de átomos **Espect. Ms. FAB⁺**, y para el ligante **1** se utilizó la espectrometría de masas en modo de impacto electrónico **Espect. Ms. I.E.** Para los compuestos de estaño(IV) **2**, **3**, y **4** también se realizaron experimentos de RMN- ^{119}Sn . En los experimentos de RMN- ^{31}P de los compuestos **5**, **6**, y **7** se observan dos señales atribuibles a la presencia de los isómeros *cis* y *trans*. Por medio de la difracción de rayos-X de cristal único para el compuesto **3** se determinó que el compuesto tiene una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, y para los compuestos **5**, **6**, y **7** se determinó que tienen una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con una configuración *cis* para los compuestos **6** y **7** y *trans* para el compuesto **5**.

CAPÍTULO 1
Introducción

El presente trabajo surge de la idea de obtener compuestos bimetálicos heteronucleares¹ Sn-M, M = Ni, Pd, Pt. Por mucho tiempo este tipo de complejos han sido utilizados en una gran variedad de procesos catalíticos², por ejemplo la hidroformilación de olefinas que se realiza con complejos de platino³. Usualmente complejos de paladio⁴ son utilizados como catalizadores en la reacción de Heck que consiste en reacciones de acoplamiento carbono-carbono entre halobencenos con olefinas terminales en presencia de una base por ejemplo Na₂CO₃ pero es común que se le añada trifenil fosfina, o sales de cobre como cocatalizador, esto con el fin de evitar la descomposición del catalizador. En vez de poner en la reacción el catalizador y el cocatalizador nuestro grupo de investigación pensó en crear un complejo heterodinuclear con metales de transición del grupo 10 y estaño puenteado por átomos de fósforo (un complejo que llevará al catalizador y el cocatalizador). Estos compuestos se obtendrían de la reacción entre las materias primas de estaño conteniendo un ligante híbrido del tipo fósforo-azufre, con materias primas que contengan metales de transición, por ejemplo paladio y platino ($[MCl_2(L-L)]$; M = Pd, Pt, L-L = COD, PhCN), (Esquema 1). La hipótesis planteada no se cumplió, ya que a diferencia de lo propuesto se forman compuestos tipo quelato⁵ obtenidos por reacciones de transmetalación⁶ (Esquema 2).

¹G. S. White, D. W. Stephan, *Organometallics* 6 (1987) 2169.

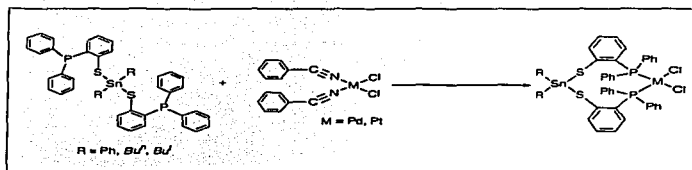
²(a) Ph. Kalcik, *Organometallic in Organic Síntesis* in: A. de Meijere, H. T. Dieck (Ed), Springer Verlag, Heidelberg, 1987, p 297. (b) S. Cladiali, J. C. Bayón, C. Claver, *Tetrahedron Asymm.* 6 (1995) 1453. (c) J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* 154 (1996).

³(a) J. K. Stille, Heng Su, Philippe Brechot, Giovanni Parrinello, *Organometallics* 10 (1991) 1183-1189. (b) G. Consiglio, Sylvia C. A. Nefkens, and A. Borre, *Organometallics* 10 (1991) 2046-2051. (c) S. Csépi-Szucs, G. Hutner, L. Zsolnai, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* 586, (1999) 70-78.

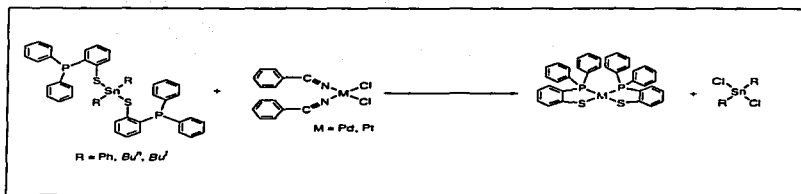
⁴(a) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* 300-302 (2000) 958-963. (b) D. Morales-Morales, R. Redón, Y. Zheng, J. R. Dilworth, *Inorg. Chim. Acta* 328 (2002) 39-44.

⁵A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, p 45 Wiley-Interscience, 1988

⁶Ch. Etschenbroich, A. Salzer, *Organometallics, A Concise Introduction*, Second Edition, p 15 Ed. VCH, 1992



Esquema 1. Reacción de sustitución para la síntesis de un compuesto bimetalico heteronuclear puentado por ligantes híbridos fósforo-azufre.



Esquema 2. Reacción de transmetalación para la síntesis de compuestos tipo quela.

De esta manera los objetivos establecidos para este trabajo son los siguientes:

- Síntesis y caracterización del ligante 2-difenilfosfino bencenotiol.
 - Síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos de estaño de fórmula $(\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2)$; R= Ph, Buⁿ, Bu^t.
 - Síntesis y caracterización de los compuestos bis-quelato $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2]$; M= Ni, Pd, Pt obtenidos por transmetalación.
-

CAPÍTULO 2**Antecedentes**

2.1. Introducción

La química desarrollada en este trabajo, concierne al campo de los ligantes bidentados asimétricos, los cuales presentan el fenómeno de hemilabilidad⁷, que se refiere a ligantes que contienen por lo menos un centro fuertemente electrodonador, y un centro mediano o debilmente electrodonador, y precisamente debido a estas características, la química de este tipo de ligantes asimétricos ofrece las siguientes posibilidades:

- Síntesis de complejos puenteados ya sea por el átomo de fósforo (complejos fosfinotioles), o por el átomo de azufre (complejos tiolatos), y dejando también la posibilidad de formar complejos tiolatos puente.
- Formación de complejos quelato estables donde la reactividad sobre el centro metálico, en reacciones como la adición oxidativa, pueden ser estudiadas sin reacciones de competencia de sustitución de ligantes.

De entre la amplia variedad de ligantes que combinan átomos de fósforo y de azufre, en la actualidad se conocen por lo menos cinco tipos de ligantes fósforo-azufre, los cuales son:

- A) Fosfinotioles
- B) Fosfino ditiioformamidas
- C) Fosfinoditiioformatos
- D) Difosfino monosulfuros
- E) Fosfino tioéteres

⁷ A. Bader, E. Linder, Coord. Chem. Rev. 108 (1991) 27.

2.2. Preparación de ligantes orgánicos fosfinitoles

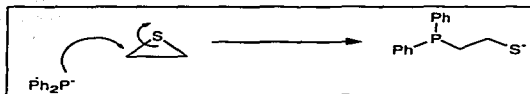
A) Reacciones de apertura de anillo de tioranos y tioetanos

Los tioranos⁸, y en menor grado los tioetanos⁹ son materias primas utilizadas comúnmente en reacciones de apertura de anillo por ataque nucleofílico, por ejemplo con el anión de la difenil fosfina. La utilidad de este tipo de reacciones se limita a que los nucleófilos empleados sean más reactivos que el tiol formado en la apertura del anillo, y de esta forma evitar la formación de politioéteres, otra complicación surge cuando el ataque hacia el azufre es más fácil comparado con el ataque del carbono, aunque esto no sucede con frecuencia en el caso de los tioranos, sin embargo pueden llevarse a cabo procesos de desulfurización¹⁰ cuando se utilizan compuestos como el alquil y el aril litio.



Esquema 3. Apertura de anillo de los tioranos por un nucleófilo

Los iones fósforo derivados de la fosfina, o de órgano fosfinas primarias y secundarias, pueden atacar al etano tiorano formando fosfinitolatos, por medio de la apertura de anillo, este ha sido un método estándar para la preparación de fosfinitoles puenteados por etileno.



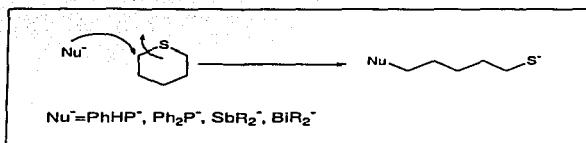
Esquema 4. Preparación del etilen-fosfinitolato a través de la apertura del etano-tiorano

⁸ C. C. J. Culvenor, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc (1949) 282.

⁹ E. Grishkevich-Trokhimovskii, Zh. Russ. Fiz-Khim. Ova (1916) 880; Chem Abs. 11 (1917) 784

¹⁰ B. M. Trost, S. D. Ziman, J. Organomet. Chem. 38 (1973) 932.

Fosfinitiolatos con cadenas hidrocarbonadas más grandes entre los átomos de azufre y de fósforo también pueden ser sintetizados a partir de reacciones de apertura de anillo, pero en este caso se utiliza como materia prima el ciclohexanotiol (comercialmente disponible) y la fenil fosfina¹¹, o la difenil fosfina¹², este método también permite la preparación de estibinas¹³ y bismutinas¹⁴ β-mercapto sustituidas.



Esquema 5. Apertura de anillo del ciclohexano tiol por diferentes nucleófilos.

B) Adición de radicales libres en el enlace doble carbono-carbono

La adición del radical libre del ácido tioacético al enlace doble de alil fosfinas y de 3-butenil fosfinas ha sido utilizado para preparar el éster-S tioacético de trimetileno y tetrametileno puenteado por fosfinitoles¹⁵. Estos ésteres pueden ser hidrolizados fácilmente para producir el tiol correspondiente, de hecho el tioéster queda unido y se rompe bajo condiciones normales de reacción, permitiendo que el grupo tiol sea conservado, de manera análoga al método descrito anteriormente fosfinas pueden adicionarse para producir fosfinitoles.^{16 17}

¹¹ K. Issleib, K-D Franze, J. Prakt. Chem. 315 (1973)471.

¹² N. Weathley, Ph. D. Thesis, University of Essex (UK) 1996.

¹³ M. Wieber, Anorg. Allg. Chem. 621 (1995)1288.

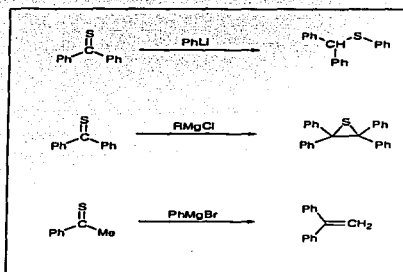
¹⁴ M. Schöpf, Anorg. Allg. Chem. 621 (1995)1403.

¹⁵ US Patent No 3842, IOS. 15 Octubre de 1974; Chem Abstr. 82 (1975) 86410m.

¹⁶ J. R. Dilworth, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 71 (1992)249.

C) Reacciones de adición de tioacetonas.

La adición de nucleófilos de fósforo a tioacetonas es una buena ruta sintética para producir fosfinitoles, especialmente donde existe un impedimento estérico sobre el carbono α al azufre. De cualquier modo la reactividad de las tioacetonas con carbonos nucleofílicos es algo anómalo comparado con las oxoacetonas,^{18 19} y la adición tiofílica es la regla,²⁰ la fenil fosfina y la difenil fosfina reaccionan con la tiobenzofenona para producir fosfinitoles puenteados por metileno (Esquema 7).



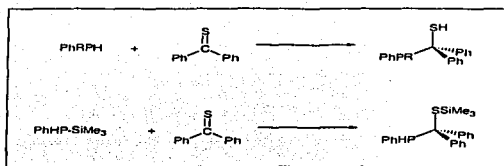
Esquema 6. Algunos ejemplos de adición tiofílica de carbonos nucleofílicos a tioacetonas

¹⁷ W. Wolfsberger, Chem-Ztg. 112 (1988)215.

¹⁸ (a) A. Ohno, Organic Chemistry of Sulfur, Plenum, New York, 1977, p 189-229. (b) P. Metzner, Synthesis (1992) 1185.

¹⁹ J. L. M. Abboud, O. Mu., J. L. G. Depaz, M. Essefar, W. Bouah, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 1185.

²⁰ (a) E. Schanmann, W. Walter, Chem Ber. 107 (1974) 3562. (b) P. Metzner, J. Vialle, A. Vibet, Tetrahedron 34 (1978) 12468.



Esquema 7. Adición de enlaces P-H y P-Si en el enlace doble C-S de una tioacetona, produciendo 1, 1-fosfinitoles.

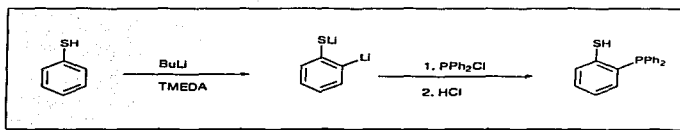
D) Reacción de Ortolitación, síntesis de fosfinitoles (puentados por fenilo)

Aunque un gran número de compuestos fosfinitoles aromáticos han sido previamente preparados por dealquilación de fosfino tioéteres promovida por el metal, el estudio sistemático de esta química ha llevado al descubrimiento de la *orto*-litiación del bencenotiol²¹. Esta reacción da lugar al 2-litio feniltiolato cuya posterior reacción con cloro difenilfosfina produce 2-difenilfosfino feniltiol²². De esta forma pueden ser preparados un gran número de fosfinitoles aromáticos sustituidos, sin embargo el método se ve limitado por la interferencia del sustituyente en el primer paso, la litiación del anillo aromático, un ejemplo de esto es que no puede ser preparado el 4-dimetilamino 2-difenilfosfino feniltiol en rendimientos aceptables por medio de la litiación del 4-dimetilamino bencenotiol, ya que el grupo amino interfiere en la reacción de *orto*-litiación del tiol²³.

²¹ (a) G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 654. (b) E. Block, J. Zubieta, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 658.

²² E. Block, J. Zubieta, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 2327.

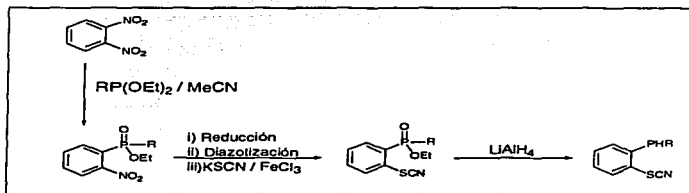
²³ V. Snieckus, Bull. Soc. Chim. Fr. (1988) 67.



Esquema 8. Orto-litación del bencenotiol, formación de 2-difenilfosfino fenitiol.

E) Reacción de Arbuzov

La reacción de 1,2-dinitrobeneno con trialquil fosfitos bajo reflujo en acetonitrilo²⁴, o con dialquil órganofosfonato en acetonitrilo a temperatura ambiente, produce el derivado alquil-2-nitrofenil órganofosfonato, el cuál puede producir en alto rendimiento el fosfinitol.²⁵



Esquema 9. Preparación de fosfinitoles vía reacción de Arbuzov

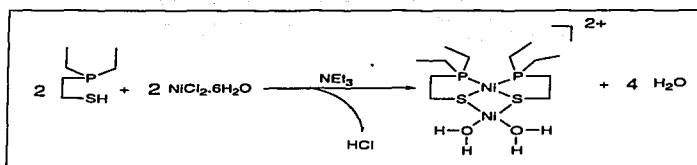
²⁴ J. I. Cadogan, D. J. Sears, D. M. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* (1969) 1314.

²⁵ E. P. Kyba, C. N. Clubb. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4766.

2.3. Química de Coordinación de los fosfinitoles

A) Grupo 10: níquel, paladio, platino

La química de coordinación del níquel(II) con varios ligantes fosfinitoles ha sido relativamente bien estudiada, y buena parte de esta química es análoga a la que exhibe el paladio(II). Particularmente las reacciones que incluyen la formación de complejos tiolato puente, como ejemplo esta la formación del compuesto $[(\text{Ni}(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)_2\text{Ni}]^{2+}$ (Esquema 10), a partir del Ni(II) hexahidratado con bis-fosfinitolato²⁶. Paladio(II) y Platino(II) forman complejos con fosfinitolatos primarios, $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CHRS}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)²⁷, y secundarios del tipo $[\text{SCHRCH}_2\text{PH}(\text{CH}_2)_2\text{PHCH}_2\text{CHRS}]^{2-}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)²⁸, y con $\text{Bu}^n\text{HPCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$.



Esquema 10. Síntesis de un complejo fosfinitol con enlaces tiolato puente.

Estos complejos son fácilmente S-alkilados en uno o ambos azufres generando complejos de fosfino tioéteres. Los complejos $[\text{M}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CHMeS})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) pueden ser P-desprotonados con potasio en amoníaco líquido; el resultado es la formación de fosfurotiolatos que son fácilmente P-alkilados por ejemplo con 1-bromobutano, para producir

²⁶ E. Pfeiffer, M. L. Pasquier, W. Marty, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 654.

²⁷ V. K. Issleib, W. Gans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 116.

²⁸ V. K. Issleib, W. Gans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 163.

$[M(\text{Bu}^n\text{HPCH}_2\text{CHMeS})_2]$. Los complejos más conocidos de níquel(II) y paladio(II) con fosfinitoles aromáticos (fosfinitoles puenteados por fenilo) han sido sintetizados a través de la dealquilación de ligantes fosfinitioésteres coordinados. Por ejemplo de la dealquilación del $[\text{PdCl}_2(\text{PhPSMe})]$ con benzilamina o fenetilamina se produce el complejo $[\{\text{PdCl}(\text{PhPS})\}_2]$ y $[\{\text{PdCl}(\text{PhPSMe})\}_2]^{2+}$. Los complejos del tipo $[M(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{S})_2]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) son preparados por la demetilación de los derivados tioeter $[\text{MX}_2(\text{PH}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{SMe})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$): en este caso el proceso de demetilación del complejo de níquel ocurre en disolución de diclorometano en presencia de iones yoduro, mientras que el complejo de paladio requiere un reflujo en dimetilformamida en presencia de un exceso de ligante, si el exceso de ligante no está presente se forma un complejo dimerico de fórmula $[\{\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{S})\}_2]^{29}$.

B) Grupo 14: Estaño

La reacción de $[\text{PPh}_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{SH-2SiMe}_3\}_2]$ con $[\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, produce el complejo de estaño(II) $[\text{Sn}(\text{PPh}_2\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{S-2})(\text{SiMe}_3\text{-6})\})_2]$, el cuál ha sido caracterizado cristalográficamente³⁰, la estabilidad de este complejo de estaño(II) contrasta con la inestabilidad de los complejos (piridina-2-tiolato)Sn(II), los cuales desproporcionan a estaño metálico y complejos de estaño (IV)³¹.

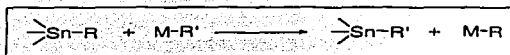
²⁹ P. G. Eller, J. M. Ricker, D. W. Meek, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3540.

³⁰ N. Froelich, P. B. Hitchcock, J. R. Dilworth, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996) 1941.

³¹ E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Zubieta, Inorg. Chim. Acta 190 (1991) 5.

2.4. Reacciones conocidas de transmetalación Sn-Li y Sn-Mg.

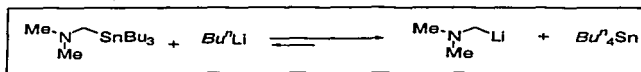
En 1941 Gilman³² descubrió que el SnR_4 (R = aril) reacciona con $n\text{-BuLi}$ produciendo LiR y SnBu_3 , por lo que los compuestos organoestaño tienen cierto potencial y versatilidad en reacciones de transmetalación en la estequiometría adecuada para formar otros compuestos organometálicos, estos compuestos también son utilizados en reacciones para la formación de enlaces C-C.



Esquema 11. Reacción de transmetalación

Desde la década de los setentas, las reacciones de transmetalación Sn-Li han sido ampliamente utilizadas para la preparación de compuestos metil-litiados funcionalizados LiCH_2YR_n ($\text{YR}_n = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}$)³³

Peterson³⁴ mostró que pueden ser preparados compuestos α -aminoorganolitiados como el (N,N,dimetilamino)-metil-litio, por reacciones de transmetalación del correspondiente compuesto organoestaño.



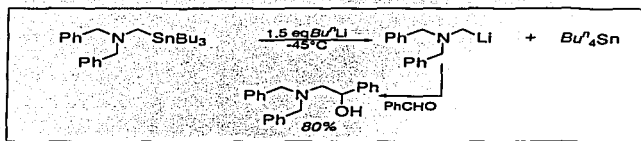
Esquema 12. Síntesis de un compuesto funcionalizado de litio, obtenido por transmetalación.

³² H. Gilman, F. W. Moore, R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941).

³³ (a) U. Schöllkopf, in: E. Müller (Ed), Methoden der Organischen Chemie, vol XIII/I, Thieme Verlag, Stuttgart, Int. Ed. Eng. (1970) 87, (b) D. J. Peterson, Organomet. Chem. Rev. A 7 (1972) 295.

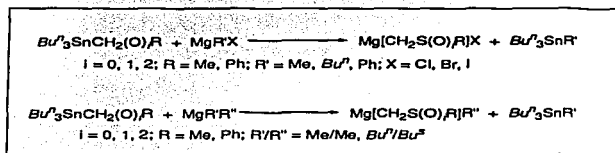
³⁴ D. J. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 4027.

A partir de los compuestos alquil-litiados se pueden preparar fácilmente alcoholes secundarios, mediante la reacción del compuesto litiado y un aldehído (Esquema 13).



Esquema 13. Síntesis de un alcohol secundario.

Sorpresivamente las reacciones de transmetalación Sn-Mg sólo han sido descritas recientemente. Estas reacciones ocurren entre tetraalquil estaño con reactivos de Grignard³⁵. Recientemente se han descubierto reacciones de transmetalación entre compuestos funcionalizados de metil-estaño como: $\text{Bu}^n_3\text{SnCH}_2\text{Y(O)}_x\text{R}_x$ ($\text{Y(O)}_x = \text{SR}, \text{S(O)R}, \text{P(O)Ph}_2$) y $\text{Bu}^n_3\text{SnCH}_2\text{YMe}_2$ ($\text{Y} = \text{P}, \text{N}$) usando Bu^nLi como precatalizador³⁶.



Esquema 14. Reacciones de transmetalación usando reactivos de Grignard y reactivos diorganomagnesio.

³⁵ P. Jaumier, B. Jousseau, M. Lahcini, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng* 111 (1999) 416.

³⁶ I. Rushli., Y. Rüffer, H. Schmidt, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* 655 (2002) 111-114.

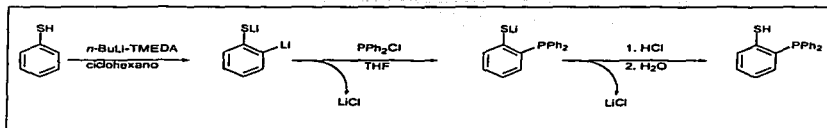
CAPÍTULO 3**Compuesto fosfotiol aromático (C₆H₄SH-2-PPh₂)**

3.1. Introducción

Compuestos que contienen átomos de azufre y fósforo en su estructura son ligantes muy versátiles, estos fosfinitoles aromáticos son ligantes polidentados conocidos como hemilabiles, pueden coordinarse fácilmente a un gran número de metales de transición. El compuesto de este tipo sintetizado en este trabajo fue el 2-Difenilfosfino feniltiol, el cuál se preparó a través de una reacción de sustitución electrofílica, la reacción de *ortho*-litiación (Esquema 8).

3.2. Resultados y discusión

El compuesto 2-Difenilfosfino feniltiol ($C_6H_4-SH-2-PPh_2$) (1), se obtuvo como un polvo microcristalino de color blanco con rendimiento del 85%, a partir de benzenotiol y *n*-BuLi en el primer paso se obtiene la sal ($C_6H_4Li-Sli$), la cuál a su vez se hace reaccionar con cloro difenilfosfina, cuya posterior hidrólisis en medio ácido produce el ligante deseado.



Esquema 15. Síntesis del compuesto ($C_6H_4-SH-2-PPh_2$) (1)

3.2.1. Solubilidad y rendimiento

El rendimiento de la reacción es del 85 % tomando como base a la cloro difenilfosfina, el compuesto (1) es insoluble en agua y etanol, y es soluble en disolventes orgánicos clorados como el diclorometano, cloroformo, y también es soluble en etanol caliente. El compuesto (1) es estable al aire y a la humedad, no siendo de la misma forma para el compuesto intermedio ($C_6H_4Li-SLi$), que es sensible al aire y a la humedad por lo que debe de trabajarse bajo atmósfera de nitrógeno.

3.2.2. Resonancia magnética multinuclear (1H , ^{31}P)

Resonancia magnética nuclear de 1H :

La RMN de protón del compuesto 1 muestra multipletes con desplazamientos químicos entre 7.5-6.7 ppm, y un singulete del protón del grupo tiol en 4.0 ppm.

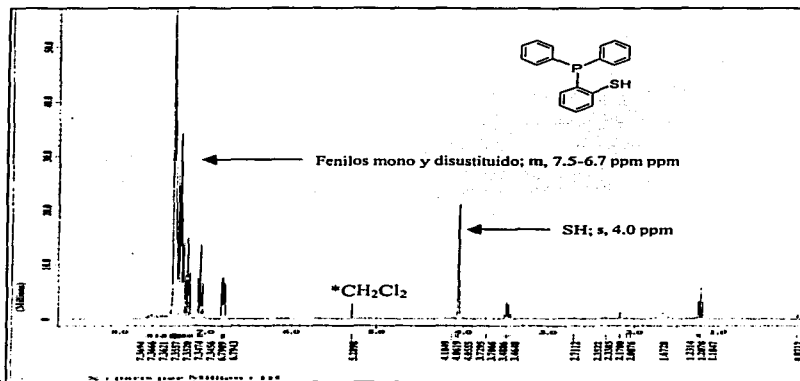


Figura 1. Espectro de RMN- 1H en $CDCl_3$, a 25°C, 300 MHz del compuesto ($C_6H_4SH-2-PPh_2$) (1)

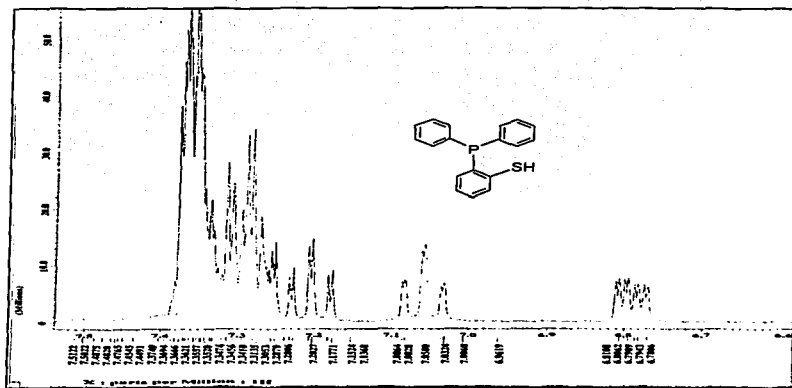


Figura 2. Espectro de RMN- 1H (zona aromática), en $CDCl_3$, a $25^\circ C$, 300 MHz del compuesto ($C_6H_4SH-2-PPh_2$) (1).

En la Figura 2 se observan los multipletes debidos a los fenilos mono y disustituados en la zona aromática.

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P :

El espectro del compuesto **1** muestra un singlete correspondiente al átomo de fósforo, en -12.3 ppm.

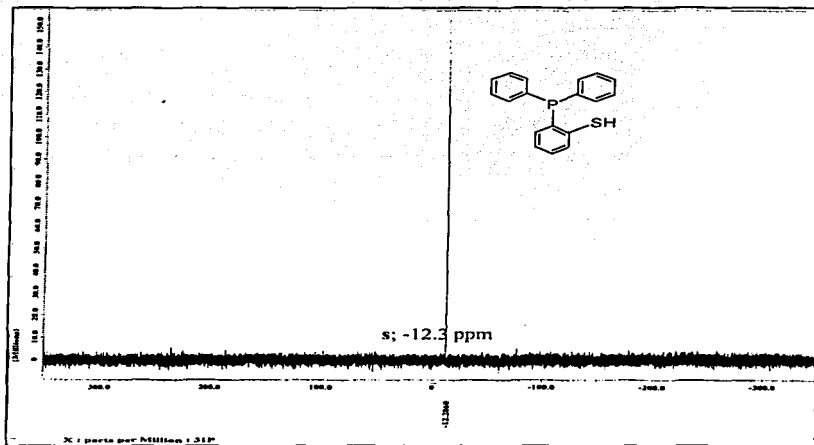


Figura 3. Espectro de RMN- ^{31}P en $CDCl_3$, a $25^\circ C$, 121 MHz del compuesto ($C_6H_4SH-2-PPh_2$) (**1**).

3.2.3. Espectro de masas I.E

El espectro de masas del compuesto **1** realizado por impacto electrónico muestra el $[M^+]$ = 294 m/z, $[M^+] - 1H$ = 293 m/z, $[M^+] - 1H - 1S$ = 261 m/z, $[M^+] - 1H - 1S - 1Ph$ = 184 m/z, etc.

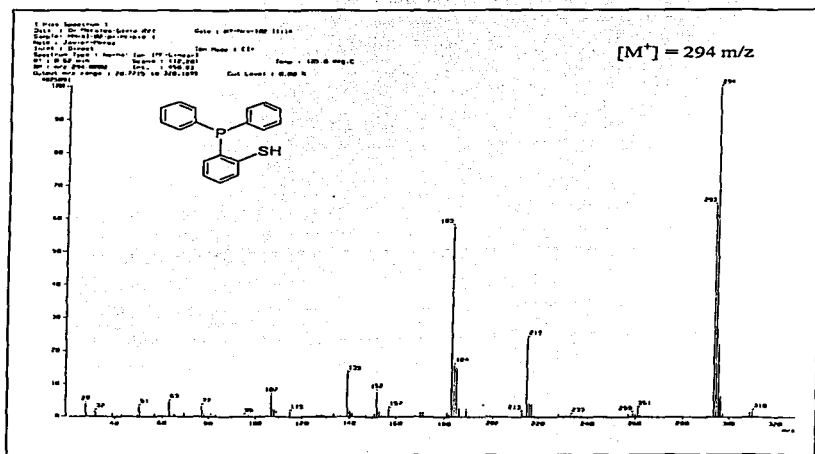


Figura 4. Espectro de masas del compuesto ($C_6H_4-SH-2-PPh_2$) (**1**) por IE.

CAPÍTULO 4**Compuestos organometálicos de estaño
($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$); R= Ph, Buⁿ, Bu^t**

4.1. Introducción

Los metaloligantes de estaño(IV) son de gran interés en química de coordinación, ya que complejos con interacciones metal-azufre pueden simular sitios activos en metaloenzimas. Estos compuestos también pueden adoptar varias nuclearidades y estructuras de gran interés estructural^{37,38,39}. En 1999 se sintetizó el $(\text{SnBu}^t_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)^{40}$, y en el 2000 se sintetizaron los compuestos $(\text{SnPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$ y $(\text{SnMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)^{41}$, utilizando un procedimiento experimental similar se llevó a cabo la síntesis de los compuestos $(\text{SnPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$ (2), $(\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$ (3), y $(\text{SnBu}^t_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$ (4), de los cuales el compuesto (3) es nuevo. Esta síntesis se llevó a cabo con el fin de explorar el probable efecto de los diferentes grupos R con la reactividad de estas especies.

4.2. Resultados y discusión.

Se obtuvieron los compuestos organometálicos de estaño(IV) de fórmula $(\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$; $\text{R} = \text{Ph, Bu}^n, \text{Bu}^t$, los cuales son sólidos microcristalinos blancos estables al aire, se obtienen a partir de la reacción del compuesto 1, con las materias primas de estaño(IV) (SnCl_2R_2); $\text{R} = \text{Ph}$ (2), Bu^n (3), Bu^t (4) respectivamente, estas reacciones pueden efectuarse en sistemas abiertos al aire ya que tanto las materias primas de estaño(IV) como el ligante orgánico son estables al aire, pero se debe tener cuidado con los disolventes, ya que si estos no están secos se obtienen productos de hidrólisis de las materias primas de

³⁷ (a) E.S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* 153, (1996) 199. (b) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* 165 (1997) 475.

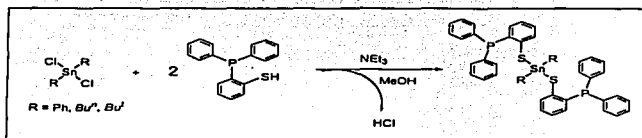
³⁸ B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 769.

³⁹ I. C. Dante, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.

⁴⁰ E. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* 574 (1999) 207-212.

⁴¹ P. Pérez-Lourido, J. Romero, J. A. García Vázquez, A. Sousa, J. Zubieta, U. Russo, *J. Organomet. Chem.* 595, (2000) 59-65.

estaño(IV), en lugar de los compuestos organometálicos 2, 3 y 4. Los análisis espectroscópicos demuestran que estos compuestos son tetracoordinados, en especial esto se puede ver por el desplazamiento químico en el espectro de resonancia de ^{119}Sn , y en el caso del ($\text{SnBu}^t_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$) pudo ser corroborado por medio de experimentos de difracción de rayos-X de cristal único, que muestra el centro de Sn en un ambiente tetraédrico.



Esquema 16. Síntesis de los compuestos organometálicos de estaño ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$); $\text{R} = \text{Ph}$ (2), Bu^t (3), Bu^i (4)

4.2.1. Solubilidad y rendimiento

Los compuestos organometálicos de estaño 2, 3, y 4 son solubles en disolventes orgánicos, en especial en disolventes clorados como son; diclorometano, cloroformo, y tetracloruro de carbono, también son solubles en acetona, THF, e insolubles en disolventes polares proticos como son; agua, etanol, metanol, etc. Los rendimientos de reacción obtenidos son los siguientes, para el compuesto 2 el rendimiento es 80.67 %, para el compuesto 3 el rendimiento es 61.32 %, y para el compuesto 4 el rendimiento es 95.51 %. Posiblemente el rendimiento esta ligado a la solubilidad del compuesto en el disolvente de reacción (metanol) debido probablemente al tipo de sustituyente, ya que el compuesto que es más

soluble es el compuesto 3 (Bu''), y por el contrario el compuesto 4 al tener el Bu' como sustituyente en la molécula es más insoluble.

4.2.2. Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{31}P , y ^{119}Sn)

Resonancia magnética nuclear de ^1H :

El espectro de resonancia de hidrógeno del compuesto 2 muestra varios multipletes en la zona de 7.7-6.5 ppm, y la notable ausencia de la señal del protón del grupo tiol en 4.0 ppm, debido a que al formarse este compuesto, el ligante orgánico debe de estar desprotonado.

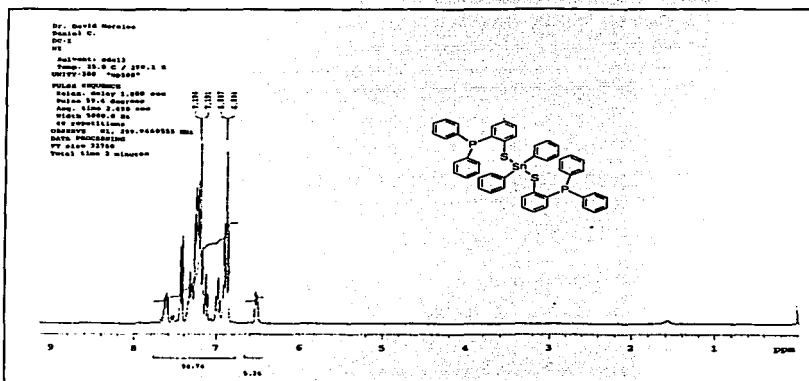


Figura 5. Espectro de RMN- ^1H en CDCl_3 , a 25°C , 300 MHz del compuesto ($\text{SnPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$) (2).

Al igual que para el compuesto 2 el espectro de resonancia de ^1H del compuesto 3 muestra varios multipletes en la zona aromática debido a los hidrógenos aromáticos presentes en la molécula, en el intervalo de 7.6-7.0 ppm, y en la zona alifática se encuentran varios multipletes debido a la presencia de los hidrógenos alifáticos (metilo y metilenos) de la molécula en el intervalo de 1.7-0.7 ppm. Un poco de impureza debido a la presencia del ligante orgánico P-S puede observarse debido al pico en 4.06 ppm correspondiente al protón del ligante libre.

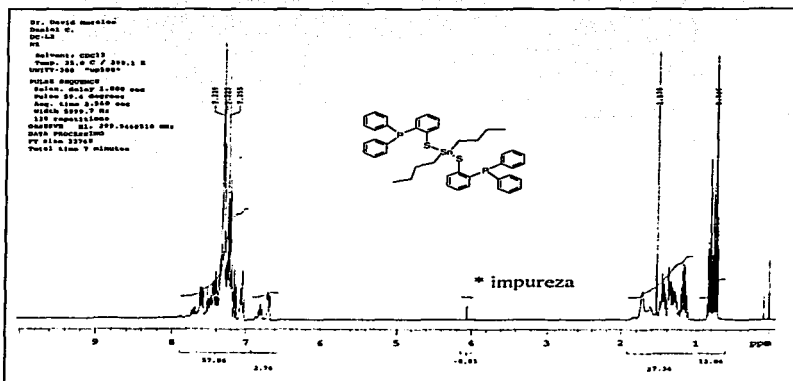


Figura 6. Espectro de RMN- ^1H en CDCl_3 , a 25°C, 300 MHz del compuesto $(\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2)$ (3).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Al efectuar la integración del espectro y realizar los cálculos correspondientes se tienen 28 hidrógenos en zona aromática y 18 hidrógenos en zona alifática, lo cual concuerda con la fórmula molecular propuesta para el compuesto.

Para el compuesto 4 nuevamente, el espectro de resonancia de ^1H muestra señales en zona aromática en el intervalo de 7.7-6.7 ppm debido a los hidrógenos aromáticos de los fenilos, y en zona alifática se observan señales en el intervalo de 1.3-1.2 ppm debido a los hidrógenos de los metilos de los *t*-butilos de la molécula.

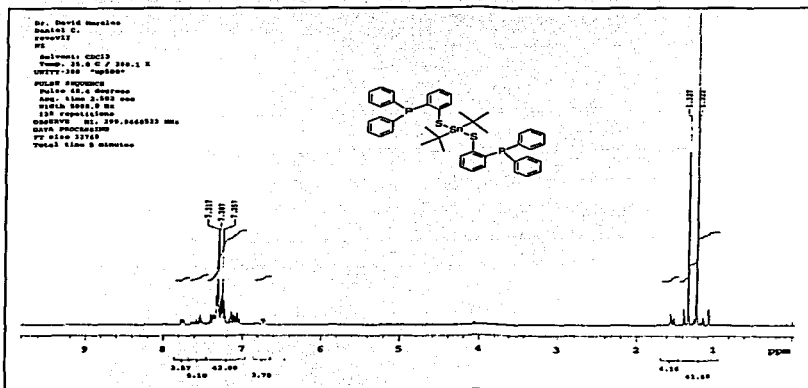


Figura 7. Espectro de RMN- ^1H en CDCl_3 , a 25°C , 300 MHz del compuesto $(\text{SnBu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-2-PPh}_2)_2)$ (4).

Como puede observarse en la Figura 7 en el intervalo de 1.0-1.5 ppm se observan dos singletes de gran intensidad, y cuatro señales de muy baja intensidad. Es conocido que el grupo *t*-butil en resonancia de ^1H debería de mostrar un singlete en el intervalo de 0.0-2.0

ppm aproximadamente, debido a que todos los hidrógenos de este grupo son equivalentes, y al no tener hidrógenos vecinos por estar cada grupo metilo unido al carbono cuaternario no presenta esa multiplicidad, es decir un singlete, una posible explicación es que en disolución ocurran procesos dinámicos de intercambio de posición de las cadenas hidrocarbonadas alifáticas en el ambiente tetraédrico del estaño, donde se tendrán diferentes ambientes químicos para cada una de estas, y por consiguiente no son equivalentes, dando para cada una un singlete con los correspondientes acoplamientos con ^{119}Sn .

En la siguiente tabla se resumen los desplazamientos químicos de los compuestos 2, 3, y 4 en RMN- ^1H :

Tabla 1. Desplazamientos químicos (δ ppm) en RMN- ^1H de los compuestos 2, 3, y 4.

Compuesto	Zona Aromática	Zona Alifática
2 (Ph)	7.65-6.50 Multiplete	no hay
3 (Bu ⁿ)	7.63-6.67 Multiplete	1.72-0.72 multiplete
4 (Bu ^t)	7.77-6.70 Multiplete	1.33-1.22 dos singuletes

Temperatura 25°C, disolvente CDCl_3 a 300 MHz

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P :

Los espectros de resonancia de los compuesto 2, 3 y 4 muestran un singlete con desplazamiento químico muy similar al desplazamiento químico del compuesto 1, como ejemplo en la Figura 8 se presenta el espectro del compuesto 2, (los espectros de los

compuestos 3 y 4 se encuentran en el apéndice I), estos desplazamientos químicos se resumen en la Tabla 2, la que también contiene los desplazamientos químicos de los acoplamientos con estaño a 4 enlaces de distancia que se tienen en estos compuestos.

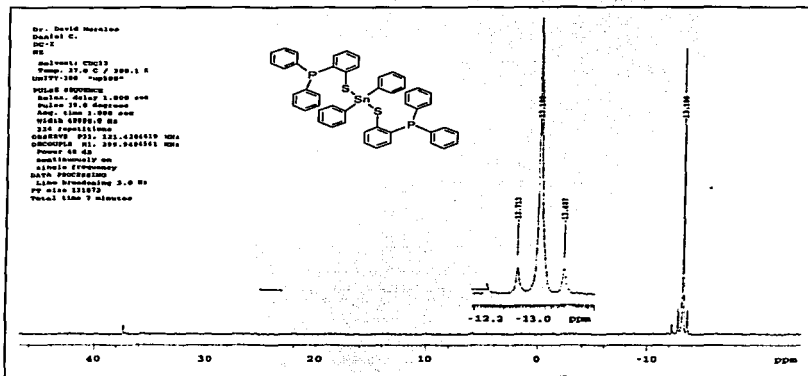


Figura 8. Espectro de RMN- ^{31}P a 121 MHz en CDCl_3 , 25°C del compuesto $(\text{SnPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH}_2)_2)$ (2).

Tabla 2. Desplazamientos químicos en RMN- ^{31}P de los compuestos 2, 3, y 4.

Compuesto	δ (ppm)	Constantes de Acoplamiento $J_{31\text{P}-119\text{Sn}}$
2 (Ph)	-13.10	93.65
3 (Bu^n)	-11.70	52.40
4 (Bu^t)	-11.80	26.74

Temperatura 25°C, disolvente CDCl_3 , a 121 MHz

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn :

Los espectros de resonancia de ^{119}Sn muestran un triplete, ya que el ^{119}Sn se acopla con los dos fósforos, estos desplazamientos químicos están en el intervalo de compuestos de estaño tetracoordinados, los resultados de los tres compuestos se muestran en la Tabla 3, y como ejemplo representativo se muestra el espectro del compuesto 5 (Figura 9).

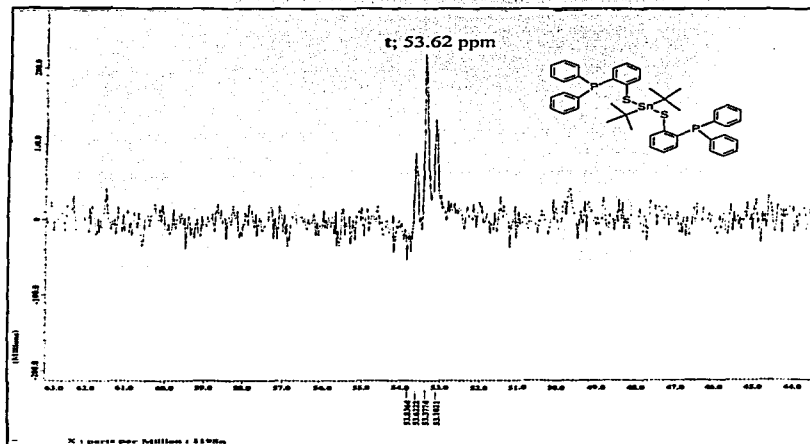


Figura 9. Espectro de RMN- ^{119}Sn a 112 MHz en CDCl_3 a 25°C del compuesto $(\text{SnBu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$ (4).

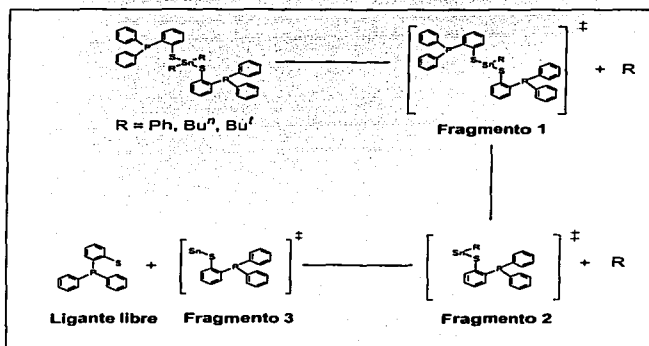
Tabla 3. Desplazamientos químicos en RMN- ^{119}Sn de los compuestos 2, 3, y 4.

Compuesto	δ (ppm)	Constantes de Acoplamiento $^2J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$
2 (Ph)	-60.07	93.65
3 (Bu^n)	82.86	52.40
4 (Bu^t)	53.62	26.74

Temperatura 25°C, disolvente CDCl_3 a 112 MHz

4.2.3. Espectros de masas FAB $^+$

Del análisis de espectrometría de masas por el método de FAB $^+$ se obtiene en todos los casos el ión molecular esperado [M^+], 3 fragmentos importantes (picos más intensos), y el ligante orgánico deprotonado libre de acuerdo al siguiente patrón de fragmentación. (los espectros de masas de los compuestos 2, 3, y 4 se encuentran en el apéndice I).



Esquema 17. Patrón de fragmentación de los compuestos ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-2-PPh}_2)_2$); $\text{R} = \text{Ph, Bu}^n, \text{Bu}^t$

En la siguiente tabla se muestran los valores [m/z] de los fragmentos de acuerdo al patrón de fragmentación del esquema 16.

Tabla 4. Espectrometría de masas de los compuestos ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-S-2-PPh}_2)_2$); R = Ph, Buⁿ, Bu^t

Compuesto	2	3	4
	[m/z]	[m/z]	[m/z]
[M ⁺]	859	819	819
Fragmento 1	783	763	763
Fragmento 2	567	527	527
Fragmento 3	413	413	413
L. libre deprotonado	293	293	293

Método FAB⁺, matriz de alcohol 2-nitrobenílico.

4.2.4. Difracción de rayos-X de $\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$

Para el compuesto **3** se obtuvieron cristales con las características apropiadas para llevar a cabo análisis cristalográficos por medio de la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En la Tabla 5 se muestra la información cristalográfica relevante de las características del cristal.

Tabla 5. Información cristalográfica del compuesto ($\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$) (3**)**

Fórmula química	$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$
Peso molecular	819.56
Temperatura (K)	293 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Ortrorómbico
Grupo espacial	Pcan
Constantes de celda	
a (Å)	10.801 (1)
b (Å)	14.854 (1)
c (Å)	25.833 (2)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90
V (Å ³)	4144.3 (7)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.314
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.823
F (000)	1688
Tamaño (mm)	0.36 X 0.36 X 0.10
Rango de θ (°)	2.09 a 25
Índice de rangos	$0 \leq h \leq 12, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 3$
Reflexiones colectadas	3658
Reflexiones independientes	3658 [R(int) = 0.0000]
Corrección	Ninguna
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados
R	0.0703
R _w	0.1658

La estructura cristalina del compuesto 3, se muestra en la Figura 10, las distancias de enlace y ángulos de enlace seleccionados se muestran en las Tablas 6 y 7 respectivamente.

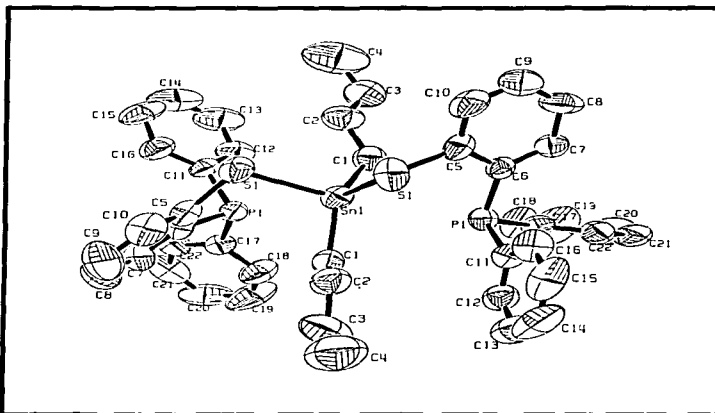


Figura 10. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto ($\text{SnBu}^n_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPH})_2$) (3)

Las características más sobresalientes de este compuesto son las siguientes:

El átomo de estaño tiene dos enlaces con los átomos de carbono de los sustituyentes Bu^n , y tiene dos enlaces con los átomos de azufre de los ligantes P-S de forma monoanionica. El compuesto presenta una geometría tetraédrica casi perfecta; ángulos: $\text{C}(1)\text{-Sn}(1)\text{-S}(1) \#1, 106.7^\circ$ (3), $\text{C}(1)\#1\text{-Sn}(1)\text{-S}(1) \#1, 105.3^\circ$ (3), la distancia de enlace

Sn (1)-S (1) y Sn (1)-S (1) \#1 es de 2.473 (3) Å para ambos enlaces, este valor es un poco más alto que la suma de los radios covalentes de los átomos de estaño y azufre (2.42 Å)⁴².

Tabla 6. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto ($\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$) (3)

Sn (1)-C (1)	2.141 (10)	P (1)-C (11)	1.813 (19)
Sn (1)-C (1) \# 1	2.141 (10)	P (1)-C (6)	1.822 (10)
Sn (1)-S (1) \# 1	2.473 (3)	P (1)-C (17)	1.835 (9)
Sn (1)-S (1)	2.473 (3)	C (1)-C (2)	1.499 (15)
S (1)-C (5)	1.795 (11)	C (5)-C (6)	1.396 (14)

Tabla 7. Ángulos de enlace seleccionados (°) para el compuesto ($\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2$) (3)

$\text{C (1)-Sn (1)-C (1) \#1}$	132.8 (6)	$\text{C (1)-Sn (1)-S (1) \#1}$	106.7 (3)
$\text{S (1) \#1-Sn (1)-S (1)}$	92.90 (13)	$\text{C (1) \#1-Sn (1)-S (1)}$	106.7 (3)
$\text{C (1)-Sn (1)-S (1)}$	105.3 (3)	$\text{C (1) \#1-Sn (1)-C (1) \#1}$	105.3 (3)

La estructura del compuesto **2** (referencia 41), donde se observa que el átomo de estaño tiene una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, con ángulos de enlace de: $\text{C (1)-Sn (1)-S (1)}$, 106.08°, $\text{C (7)-Sn (1)-S (1)}$, 119.04°, $\text{C (1)-Sn (1)-S (2)}$, 109.05°, $\text{C (7)-Sn (1)-S (2)}$, 102.87°, y distancias de enlace de 2.133 Å para Sn-C, y 2.494 Å para Sn-S.

Para el compuesto **4** (referencia 40), se puede observar que este está complejoado a dos átomos de oro a través de los átomos de fósforo formando la siguiente fórmula molecular $[\text{Au}_2\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2]^{40}$. En este compuesto se observa que el estaño tiene una geometría distorsionada con ángulos de 122.3° entre los átomos C-Sn-C, y 113.0° entre los átomos S-Sn-S, las distancias de enlace Sn-C y Sn-S son 2.194 Å y 2.434 Å respectivamente. Estos valores son similares a los observados para el compuesto **3**.

⁴² E. J. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, fourth ed. Harper College Publishers, New York, 1993, p. 292.

CAPÍTULO 5**Compuestos bis-quelato $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$; M = Ni, Pd, Pt**

5.1. Introducción

La síntesis de complejos metálicos bis-quelato con ligantes N-S, P-S, y As-S ha sido ampliamente estudiado por la facilidad que tienen estos complejos para transferir grupos alquilo del azufre a nucleófilos⁴³, también es conocido que pueden llevar a cabo procesos de S-alkilación/S-dealkilación de gran relevancia en tecnología de desulfurización⁴⁴. De manera general la síntesis de complejos bis-quelato P-S se ha llevado a cabo por medio de reacciones de demetilación térmica de complejos bis-quelato fosfinotioeteres aromáticos⁴⁵(para el níquel), y para el paladio se sintetizó el complejo bis-2-(difenílfosfino feniltiolato)-Paladio(II)⁴⁶, por medio de la reacción de tetracloropaladato(II) de sodio $Na_2[PdCl_4]$ con 2-difenílfosfino feniltiol ($C_6H_4SH-2-PPH_2$). En el presente capítulo presentamos una ruta sintética novedosa para obtener complejos de metales de transición del grupo 10 con ligantes bis-quelato P-S, la cuál consiste en reacciones de transmetalación de compuestos organometálicos de estaño(IV) portadores de ligantes bidentados P-S con materias primas de níquel(II), paladio(II) y platino(II) respectivamente.

En especial se logro la síntesis de los 3 siguientes complejos:

1. *trans*- $[Ni(C_6H_4S-2-PPH_2)_2]$ (5)
2. *cis*- $[Pd(C_6H_4S-2-PPH_2)_2]$ (6)
3. *cis*- $[Pt(C_6H_4S-2-PPH_2)_2]$ (7)

⁴³ (a) L. Sacconi, G. P. Speroni. *Inorg. Chem.* 7 (1968) 295. (b) L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, T. N. Aust. *J. Chem.* 20 (1967) 471.

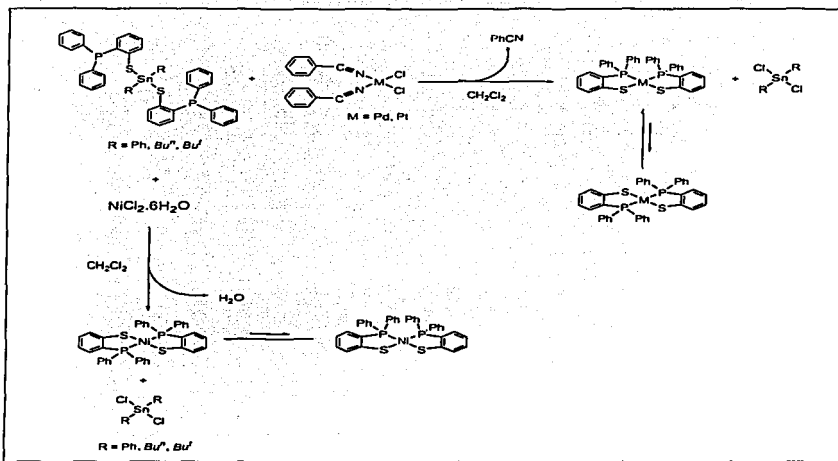
⁴⁴ (a) U. Riay, O. J. Curnow, D. J. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), 353. (b) M. Robertson, J. Day, R. A. Jacobson, R. J. Angelici. *Organometallics* 13 (1994) 179.

⁴⁵ J. S. Kim, J. H. Reiberspies, Durensbourg. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4118.

⁴⁶ J. Real, E. Prat, A. Polo, Á. Alvarez-Larena, J. Priniella. *Inorg. Chem. Comun.* 3 (2000) 221.

5.2. Resultados y discusión.

Se obtuvieron compuestos bis-quelato P-S de fórmula $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$, como sólidos microcristalinos estables al aire. El compuesto **5** se obtuvo de la reacción de los compuestos **2**, **3**, y **4** con el *trans*- $[NiCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, los compuestos **6** y **7** se obtuvieron al hacer reaccionar los compuestos **2**, **3** y **4** con $[MCl_2(PhCN)_2]$; $M = Pd, Pt$ respectivamente. En los tres casos se obtuvieron cristales con las características apropiadas para realizar estudios de difracción de rayos-X de cristal único en los que se determinó que estos complejos son tetracoordinados con geometría cuadrada ligeramente distorsionada para los compuestos **6** y **7**, mientras que para el compuesto **5** se tiene una geometría cuadrada prácticamente perfecta debido a la configuración espacial que exhiben los ligantes P-S, ya que para los compuestos **6** y **7** se tiene el isómero *cis*, y para el compuesto **5** se tiene el isómero *trans*. Para los compuestos **5** y **6** se observan dos señales en RMN de ^{31}P atribuibles a los isómeros *cis* y *trans* en disolución.



Esquema 17. Síntesis de los compuestos bis-quelato $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$; $M = Ni$ (5), Pd (6), Pt (7)

5.2.1. Solubilidad y rendimiento

Los compuestos 5, 6, y 7, son solubles en disolventes orgánicos clorados como el diclorometano y cloroformo, también son solubles en acetona e insolubles en disolventes orgánicos como el pentano o hexano, e insolubles en disolventes polares próticos como el agua, metanol, etc. Los rendimientos de reacción para estos compuestos son de la siguiente manera:

El compuesto 5 se obtuvo con un rendimiento de del 87.5 %, para el compuesto 6 se obtuvo un rendimiento del 83.3 %, y para el compuesto 7 se obtuvo un rendimiento del 80.6 %.

5.2.2. Resonancia magnética multinuclear (1H y ^{31}P)

Resonancia magnética nuclear de 1H :

Los espectros de resonancia de los compuestos 5, 6, y 7 muestran multipletes en zona aromática, los desplazamientos químicos de estos compuestos se encuentran en la Tabla 8, y como ejemplo representativo se muestra el espectro del compuesto 7 (Figura 11).

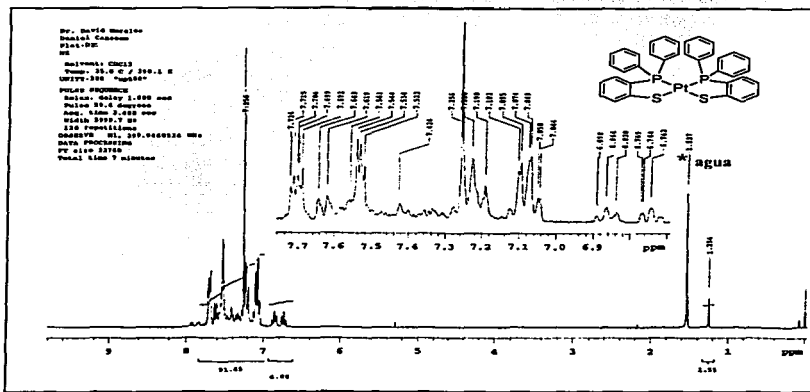


Figura 11. Espectro de RMN- 1H a 300 MHz en $CDCl_3$ a $25^\circ C$ del compuesto $[Pt(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (7).

* Los rendimientos de reacción con los 3 diferentes compuestos (2, 3 y 4) son muy parecidos, pero se obtienen mejores resultados con el compuesto 2.

* Se tiene el mismo comportamiento que sus congeneres (6).

Tabla 8. Desplazamientos químicos en RMN- 1H (δ ppm) de los compuestos bis-quelato P-S

Compuesto	Zona Aromática
5	7.76-6.88
6	7.71-6.79
7	7.73-6.74

Temperatura 25°C, disolvente $CDCl_3$ a 300 MHz

(Los espectros de RMN- 1H de los compuestos 6 y 7 se encuentran en el apéndice II).

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P :

El espectro de resonancia de ^{31}P del compuesto 5 muestra dos señales, las cuales pueden ser atribuidas a la existencia de los dos isómeros⁴⁶ *cis* y *trans* en disolución, en 56.5 ppm aparece la señal del isómero *trans*, y en 42.7 ppm el isómero *cis*. Al comparar las alturas de las señales podemos calcular la proporción aproximada de los isómeros, para el compuesto 5 se tiene una proporción 1:16 de los isómeros *cis-trans*, lo cuál quiere decir que en el equilibrio se tiene una mucho mayor concentración del isómero *trans* comparado con el *cis*. Este espectro (Figura 12), al igual que los espectros de los compuestos 6 (Figura 13) y 7 (Figura 14), se colectaron después de más de 20 horas y se encuentran al equilibrio.

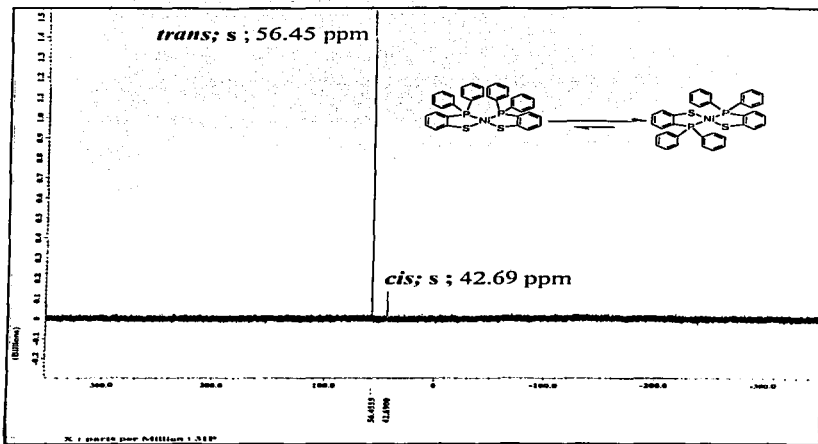


Figura 12. Espectro de RMN- ^{31}P a 121 MHz en $CDCl_3$ a 25°C del compuesto $[Ni(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (5).

De la misma forma que para el compuesto 5, el espectro del compuesto 6 (Figura 13), se observan dos señales, la señal en 49.4 ppm corresponde al isómero *cis*, y en 53.6 ppm al isómero *trans*. Al calcular la proporción aproximada de los isómeros de la misma forma que el compuesto 5 se puede ver que hay 1.5:1 de los isómeros *cis-trans*.

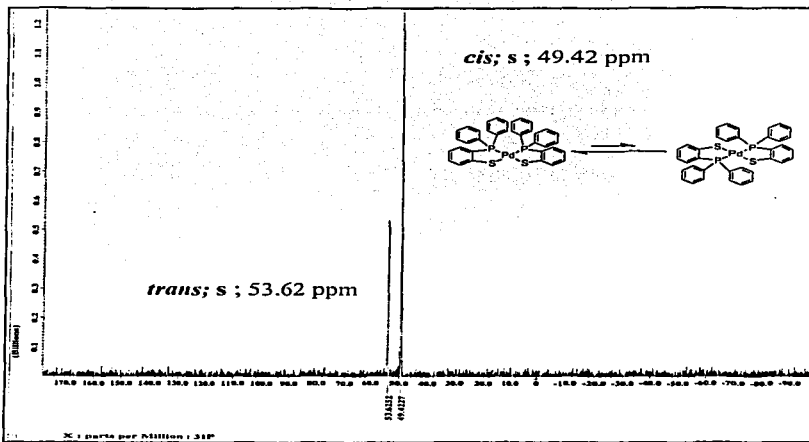


Figura 13. Espectro de RMN- ^{31}P a 121 MHz en $CDCl_3$ a 25°C del compuesto $[Pd(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (6).

Para el compuesto 7 (Figura 14), solo se observa el isómero *cis* en 43 ppm al equilibrio, posiblemente el isómero *trans* también está presente aunque sea en mínima concentración pero ya que la línea base del espectro está muy ancha este no es visible, también se observan los acoplamientos de platino con valor de 2680 Hz a un enlace de distancia $^1J^{31}P,^{195}Pt$, que se encuentra en los valores típicos (2905 Hz aproximadamente).

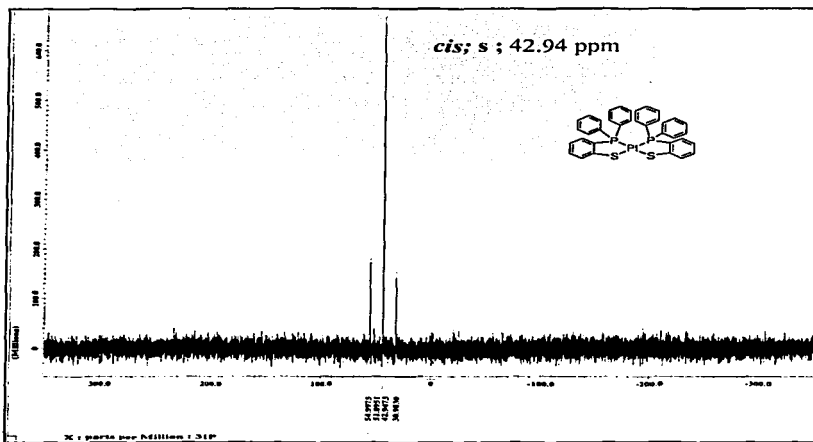
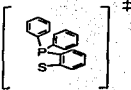
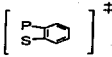


Figura 14. Espectro de RMN- ^{31}P a 121 MHz en $CDCl_3$ a 25°C del compuesto $[Pt(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (7).

5.2.3. Espectros de masas FAB $^+$

Del análisis de espectrometría de masas FAB $^+$ se obtiene el ión molecular esperado en todos los compuestos (5, 6, y 7), y adicionalmente se generan algunos otros fragmentos, de los cuales se pueden reconocer dos de estos pertenecientes al ligante fosfinitiol aromático (Tabla 9), los espectros de estos compuestos se muestran en el apéndice II.

Tabla 9. Espectrometría de masas de los compuestos bis-quelato $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$; M = Ni, Pd, Pt

Compuesto	5	6	7
$[M^+]$	644	692	781
Fragmento 1			
	289	289	289
Fragmento 2			
	136	136	136

Método FAB⁺, matriz de alcohol 2-nitrobenzílico.

5.2.4. Estructuras cristalinas. Difracción de rayos-X

Para los compuestos 5 (Figura 15), 6 (Figura 16) y 7 (Figura 17) se obtuvieron cristales con las características adecuadas para llevar a cabo los experimentos de difracción de rayos-X de cristal único. A continuación se muestra la información cristalográfica relevante de los compuestos bis-quelato $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$; M = Ni, Pd, Pt.

Tabla 10. Información cristalográfica de los compuestos bis-quelato $[M(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$: $M = Ni, Pd, Pt$

Compuesto	5	6	7
Fórmula química	<i>trans</i> - $[Ni(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$	<i>cis</i> - $[Pd(C_6H_4S-2-PPh_2)_2] \cdot CH_2Cl_2$	<i>cis</i> - $[Pt(C_6H_4S-2-PPh_2)_2] \cdot CH_2Cl_2$
Peso molecular	645.35	777.97	866.66
Temperatura (K)	293 (2)	291 (2)	291 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 1/c	P2 1/c	P2 1/c
Constantes de celda			
a (Å)	9.664 (1)	15.5474 (7)	15.5522 (16)
b (Å)	12.986 (2)	9.5188 (4)	9.5382 (7)
c (Å)	12.531 (2)	22.5548 (10)	22.537 (2)
$\alpha = \gamma$ (°)	90	90	90
β (°)	110.434 (3)	91.9180 (10)	91.947 (12)
V (Å ³)	1473.6 (4)	3336.1 (3)	3341.3 (5)
Z	2	4	4
Densidad (mg/m ³)	1.454	1.549	1.723
C. de absorción (mm ⁻¹)	0.934	0.965	4.607
F(000)	668	1576	1704
Tamaño del cristal (mm)	0.162 X 0.076 X 0.054	0.28 X 0.12 X 0.10	0.28 X 0.12 X 0.10
Rango de θ (°)	2.25 a 25.02	1.57 a 25.00	1.57 a 24.99
Reflexiones colectadas	11840	26645	6115
Reflexiones Ind.	2607	5879	5882
Absorción de Corr.	0.9564 y 0.8563	Ninguna	Integración
Método de Ref.	Mínimos cuadrados	Mínimos cuadrados	Mínimos cuadrados
R	0.0585	0.0383	0.0397
R _w	0.1364	0.0549	0.0692

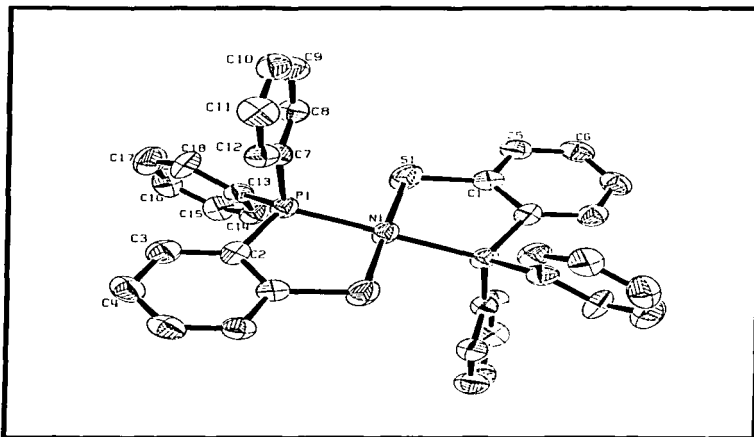


Figura 15. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto *trans*- $[Ni(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (5)

El compuesto **5** presenta una geometría cuadrada casi perfecta, esto probablemente debido a que los ligantes P-S se encuentran en configuración *trans*, las distancias de enlace Ni-S y Ni-P son prácticamente las mismas, 2.16 y 2.17 Å respectivamente, estas distancias de enlace corresponden a valores típicos*, y de hecho en los tres compuestos la distancia M-P; M = Ni, Pd, Pt siempre es menor al valor típico de enlace, debido a la retrodonación del metal al átomo de fósforo. A continuación se muestran distancias y ángulos de enlace seleccionados en las Tablas 11 y 12.

* Calculado por medio de la suma de los radios covalentes de los átomos involucrados, para el enlace Ni-S es de 2.17 Å, y para el enlace Ni-P es de 2.21 Å.

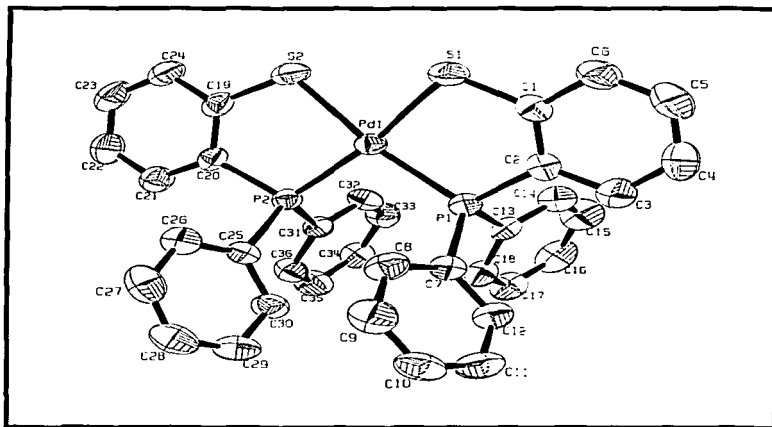
Tabla 11. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto *trans*- $[Ni(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (5)

Ni-S(1)	2.1639 (14)	P (1)-C (7)	1.813 (5)
Ni-P (1)	2.1729 (15)	C (1)-C (5)	1.409 (6)
S (1)-C (1)	1.762 (6)	C (1)-C (2) # 1	1.385 (7)
P (1)-C (13)	1.819 (6)	C (2)-C (1) # 1	1.385 (7)

Tabla 12. Ángulos de enlace seleccionados (°) para el compuesto *trans*- $[Ni(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (5)

S (1)-Ni-S (1) #1	180.0	S (1)-Ni-P (1) # 1	88.68 (6)
S (1)-Ni-P (1)	91.32 (6)	S (1) # 1-Ni-P (1)	91.32 (6)
S (1) # 1-Ni-P (1)	88.68 (6)	P (1)-Ni-P (1) #1	180.0

Como puede observarse en la Figura 15, y al analizar los datos de las Tablas 11 y 12 se observa que se tiene un plano de simetría diagonal que divide a la molécula, lo cuál no existe en los otros dos compuestos, que se analizarán a continuación.

**Figura 16.** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *cis*- $[Pd(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (6)

Como los compuestos 6 y 7 presentan grandes similitudes se analizarán en conjunto. Estos compuestos tienen una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada en configuración *cis*, no presentan planos de simetría como el compuesto 5, estos compuestos están ligeramente distorsionados debido al efecto estérico que producen los fenilos del grupo difenilfosfino en la estructura, por lo que el ángulo P-M-P; $M = Pd, Pt$ es mayor a 90° , y el ángulo S-M-S; $M = Pd, Pt$ es menor a 90° ⁴.

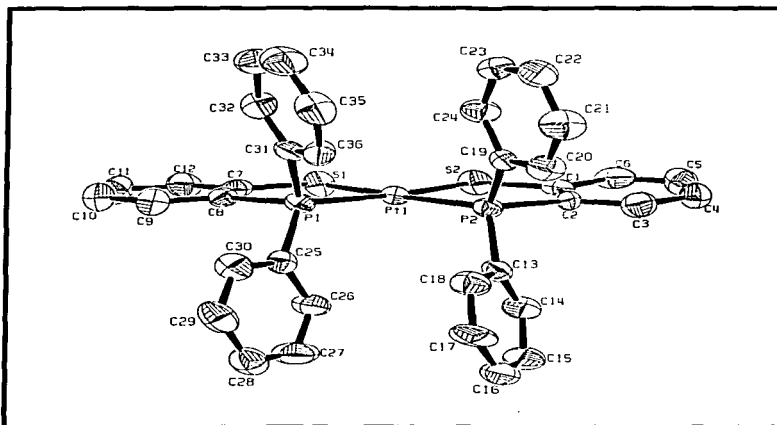


Figura 17. Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad para el compuesto *cis*- $[Pt(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (7)

⁴ En una geometría cuadrada plana perfecta los ángulos de enlace entre dos átomos en posición *cis* es de 90° (referencia 42).

Las distancias de enlace Pd-S y Pt-S son 2.31 y 2.32 Å respectivamente, y corresponden prácticamente a los valores típicos^a, y en el caso de la distancia de enlace M-P; $M = Pd, Pt$ se observa que la distancia experimental es menor a la distancia calculada de valores reportados^a, debido al efecto de retrodonación del metal al átomo de fósforo vía π .

A continuación se presentan distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **6** en las Tablas 13 y 14.

Tabla 13. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto *cis*- $[Pd(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (**6**)

Pd-S(1)	2.3188 (11)	C (1)-C (2)	1.383 (5)
Pd-S (2)	2.3177 (10)	S (2)-C (19)	1.755 (4)
Pd-P (1)	2.2828 (10)	P (2)-C (20)	1.818 (4)
Pd-P (2)	2.2772 (10)	C (19)-C (20)	1.390 (5)
S (1)-C (1)	1.756 (4)	C (5)-C (6)	1.372 (6)
P (1)-C (2)	1.822 (4)	C (23)-C (24)	1.371 (6)

Tabla 14. Ángulos de enlace seleccionados (°) para el compuesto *cis*- $[Pd(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (**6**)

P(2)-Pd(1)-P(1)	100.54 (4)	P(2)-Pd(1)-S(1)	172.23 (4)
P(2)-Pd(1)-S(2)	87.07 (4)	P(1)-Pd(1)-S(1)	87.22 (4)
P(1)-Pd(1)-S(2)	171.66 (4)	S(2)-Pd(1)-S(1)	85.20 (4)

^a Calculado por medio de la suma de los radios covalentes de los átomos involucrados, para el enlace Pd-S es de 2.30 Å, y para el enlace Pt-P es de 2.32 Å.

* Para el enlace Pd-S la distancia es de 2.30 Å, y para el enlace Pt-S la distancia es de 2.32 Å.

Y por último se presentan distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto 7 en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15. Distancias de enlace seleccionados (Å) para el compuesto *cis*- $[Pt(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (7)

Pt(1)-P(2)	2.265(2)	P(1)-C(8)	1.794(8)
Pt(1)-P(1)	2.265(2)	P(1)-C(31)	1.816(8)
Pt(1)-S(1)	2.325(2)	P(1)-C(25)	1.833(8)
Pt(1)-S(2)	2.327(2)	P(2)-C(19)	1.809(8)
S(1)-C(7)	1.748(9)	P(2)-C(13)	1.823(8)
S(2)-C(1)	1.770(9)	P(2)-C(2)	1.824(7)

Tabla 16. Ángulos de enlace seleccionados (°) para el compuesto *cis*- $[Pt(C_6H_4S-2-PPh_2)_2]$ (7)

P(2)-Pt(1)-P(1)	100.05(7)	P(2)-Pt(1)-S(2)	87.60(8)
P(2)-Pt(1)-S(1)	172.28(7)	P(1)-Pt(1)-S(2)	171.73(8)
P(1)-Pt(1)-S(1)	87.65(7)	S(1)-Pt(1)-S(2)	84.75(8)

Los resultados completos de la difracción de rayos-X de cristal único de estos compuestos se encuentran en el apéndice III.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

El compuesto **1** se coordinó de dos diferentes maneras, ya que en los compuestos **2**, **3**, y **4** el ligante sólo se coordina por el átomo de azufre (forma monoanionica), y en los compuestos **5**, **6**, y **7** el ligante se coordina con el átomo de azufre y el átomo de fósforo ocupando dos sitios de coordinación, formando compuestos quelato, poniendo de manifiesto de manera clara las capacidades que como ligante hemilabil presenta.

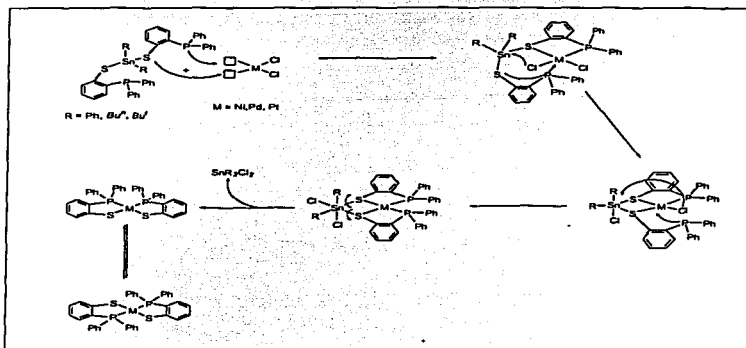
Se observó que los compuestos **2**, **3**, y **4** son tetracoordinados, ya que así lo demuestran los experimentos de RMN- ^{119}Sn (Tabla 3). Es importante mencionar que la intensidad de los acoplamientos con estaño en RMN de ^{31}P disminuyen de la siguiente manera: **2** (Ph) > **3** (Buⁿ) > **4** (Bu^t). (Tabla 2), esto quiere decir que la intensidad del compuesto **2** es mayor que sus congéneres, este comportamiento no es del todo claro, ya que se esperaría que el comportamiento fuera de la siguiente manera; **3** (Buⁿ) > **2** (Ph) > **4** (Bu^t), ya que es razonable que el sustituyente Buⁿ ejerza menor efecto estérico en la molécula, y así es, ya que por medio de la difracción de rayos-X de cristal único se puede ver que el estaño tiene un ambiente tetraédrico cuasiperfecto (Figura 10 y Tabla 7), comparado con el aumento del efecto estérico del radical Ph (compuesto **2**) donde se observa que el estaño tiene un ambiente tetraédrico distorsionado, debido al efecto estérico que ejercen los fenilos en la molécula⁴¹. Es probable también que en disolución el ligante P-S se pudiera comportar como quelato, de tal manera que el fósforo estaría entrando y saliendo de la esfera de coordinación en donde los grupos voluminosos harían este proceso más difícil comparado con el grupo flexible Buⁿ.

Los compuestos **5**, **6**, y **7** bis-quelato P-S se obtuvieron por medio de reacciones de transmetalación entre los compuestos **2**, **3**, y **4** con las materias primas $[\text{MCl}_2(\text{PhCN})_2]$; M = Pd, Pt y *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, donde independientemente del

substituyente arílico o alquílico de los compuestos organometálicos de estaño(IV) portadores de los ligantes bidentados P-S, el producto que se obtiene es el mismo, es decir el compuesto bis-quelato, y la regeneración del halogenuro de estaño(IV) correspondiente (Esquema 17). En dos de estos compuestos se observaron dos señales atribuibles a la presencia de los isómeros *cis* y *trans* en disolución mediante experimentos de RMN-³¹P, y por los resultados observados se puede decir que el compuesto de níquel (5), tiene preferencia por el isómero *trans* en disolución, y los compuestos de paladio (6), y platino (7), tienen preferencia por el isómero *cis* en disolución, este mismo comportamiento se observó en estado sólido por medio de experimento de difracción de rayos-X de cristal único, donde se determinó que el compuesto 5 tiene una geometría cuadrada prácticamente perfecta, debido a que los ligantes P-S se encuentran en configuración *trans*, y el efecto estérico de los fenilos del grupo difenilfosfino no distorsiona a la geometría de la molécula (Figura 15). Para los compuestos 6 y 7 se determinó que tienen una geometría plana ligeramente distorsionada debido a que los ligantes P-S se encuentran en configuración *cis*, y en caso contrario con el compuesto 5 el efecto estérico que ejercen los fenilos del grupo difenilfosfino en la molécula es el factor determinante en la distorsión de la geometría (Figura 16 y 17). Una posible explicación de la preferencia de la configuración que tienen estos compuestos está relacionada con el radio atómico de los metales en cuestión y el efecto estérico de los fenilos, para el níquel se tiene un radio atómico de 1.62 Å, para el paladio 1.79 Å, y para el platino 1.83 Å. Como puede observarse el tamaño del metal aumenta conforme se baja en la familia, pero esas pequeñas diferencias en tamaño son un factor determinante en la configuración de estos compuestos, es decir, al comparar el tamaño de los metales en porcentaje podemos ver que el níquel es 10.5 % mas pequeño que el paladio y 13 % mas pequeño que el platino, comparado con la mínima diferencia de

tamaño entre el paladio y el platino la cuál es de 2.23 %, entonces el níquel al ser el metal mas pequeño no tiene la posibilidad de acomodar a los átomos de fósforo y azufre en configuración *cis*, debido al efecto estérico de los fenilos del grupo difenilfosfino, y caso contrario para los compuestos 6 y 7, ya que al tener al paladio y platino como átomo central en estos compuestos pueden acomodar a los ligantes P-S en configuración *cis*, aunque la geometría adoptada (cuadrado), se distorsionan los ángulos de enlace.

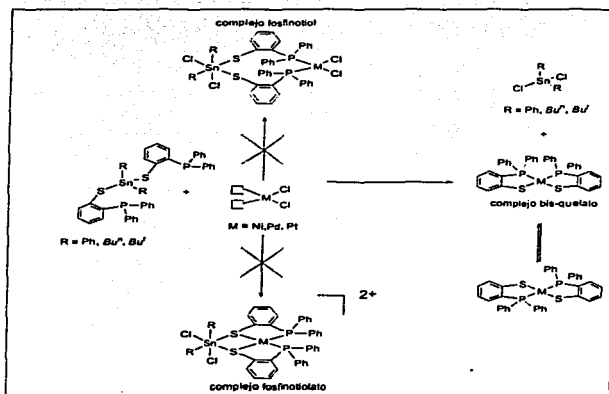
También es importante mencionar que probablemente el isómero en conformación *cis* es el producto cinéticamente estable, mientras que el isómero *trans* es el producto termodinámicamente estable, ya que es posible que ocurra de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción, (Esquema 19). La formación de los compuestos bis-quelato en configuración *cis* donde se tiene como intermediario a una especie heterobimetálica Sn-M, M = Ni, Pd, Pt con enlaces tiolato puente en configuración *cis*.



Esquema 19. Mecanismo de reacción de la formación de los compuestos bis-quelato [M(C₆H₄S-2-PPH₂)₂]; M = Ni, Pd, Pt en conformación *cis*

Y la conclusión general del presente trabajo es la siguiente:

De las diferentes maneras en las que los compuestos 2, 3, y 4 pudieran coordinarse con las materias primas $[MCl_2(P\text{hCN})_2]$; $M = Pd, Pt$ y $trans-[NiCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ respectivamente, estas no suceden (Esquema 20), y la formación de los compuestos bis-quelato siempre ocurren por medio de reacciones de transmetalación y la regeneración del halogenuro de estaño correspondiente.



Esquema 20. Diferentes formas de coordinación de los compuestos 2, 3, y 4

CAPÍTULO 7

Procedimiento Experimental

7.1. Instrumentación

Los espectros de RMN- ^1H , ^{31}P , y ^{119}Sn se obtuvieron en un espectrómetro JEOL GX300 a 300, 121, y 112 MHz respectivamente, y en todos los experimentos se utilizó como disolvente CDCl_3 . Los análisis de masas se llevaron a cabo en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A en la modalidad de FAB^+ para los compuestos 2-7, usando como matriz 3-Nitrobenzil alcohol, y para el compuesto 1 se utilizó la modalidad de impacto electrónico.

7.2. Reactivos y disolventes

Los reactivos comerciales que se emplearon en este trabajo son los siguientes:

Para la síntesis del compuesto 1 se utilizaron $\text{C}_6\text{H}_6\text{SH}$, $n\text{-BuLi}$, y TMEDA, para los compuestos 2, 3, y 4 se utilizaron los halogenuros de estaño (IV) (SnR_2Cl_2); $\text{R} = \text{Ph}$, Bu^n , Bu^t y para el compuesto 5 se utilizó el *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, todos estos se utilizaron directamente como se recibieron del proveedor (Aldrich Chem Co.), sin posterior purificación.

Las materias primas $[\text{MCl}_2(\text{PhCN})_2]$; $\text{M} = \text{Pd}$, Pt , se sintetizaron de acuerdo a procedimientos experimentales reportados en la literatura⁴⁷, y se utilizaron en la síntesis de los compuestos 6 y 7. Los disolventes empleados; ciclohexano, THF, MeOH y CH_2Cl_2 se purificaron de acuerdo a procedimientos experimentales reportados en la literatura⁴⁸.

⁴⁷ Robert J. Angelici, Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses, ed. Wiley Interscience, vol. 28 p 61-62, 1990.

⁴⁸ D. D. Perrin & W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, Ed. Pergamon, 3rd Edition, P 60-62 y 367-368, 1988.

7.3. Síntesis del ligante ($C_6H_4SH-2-PPh_2$) (1).

Nota: Toda la manipulación se realiza bajo atmósfera de N_2 en LDV.

Parte A: Síntesis de la sal dilitiada ($C_6H_4SLi-Li$).

Se prepara una disolución de bencenotiol (7g, 0.064 mol), en 100 ml de ciclohexano (disolución A), y por otra parte se prepara una disolución de $n-BuLi$ 2.5 M en 150 ml de ciclohexano que contenga TMEDA (22 ml, 0.142 mol) en ciclohexano (disolución B). Se adiciona lentamente la disolución B en A a $0^\circ C$, y al término de la adición se deja que la mezcla llegue a temperatura ambiente en agitación durante 24 horas, formándose un precipitado blanco ($C_6H_4SLi-Li$), el cual se aísla por filtración y se lava con dos porciones de 50 ml de hexano seco, y se seca al vacío.

Parte B: Síntesis del compuesto 1.

Se disuelve (6.9 g, 0.045 mol) de la sal dilitiada en 100 ml de THF seco y enfriado a $-78^\circ C$, a esta disolución se le adiciona lentamente (aproximadamente 1.5 horas) difenil clorofosfina (9.9 g, 0.045 mol) en 40 ml de THF frío, la mezcla resultante se deja en agitación y a temperatura ambiente durante 22 horas. Después se acidula con 100 ml de HCl 1 M frío y se deja reposar durante algunos minutos, al cabo de este tiempo la disolución se evapora al vacío, formándose un precipitado blanco el cual se extrae con 3 porciones de 100 ml de éter etílico, el extracto se lava con agua (2 porciones de 50 ml), y

ESTA TESIS NO SE
DE LA BIBLIOTECA

posteriormente se seca con MgSO_4 , para terminar se evapora al vacío la fracción etérea dando como resultado el aislamiento del producto deseado (compuesto 1).

7.3.1. Datos de caracterización del compuesto 1

($\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}-2\text{-PPh}_2$) (1) Peso Molecular 294 g/mol, rendimiento 85 %. RMN- ^1H (300 MHz, cloroformo- d), δ 7.37-7.18 (m), δ 7.08-7.00 (m), δ 6.81-6.78 (m); δ 4.06 ppm (s); RMN- ^{31}P (121 MHz, cloroformo- d), δ -12.3 (s). Anál. Elem. para [$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PS}$] Calc. %: C: 73.5, H: 5.1. Encontrado %: C: 73.8, H: 4.9. Espect. Ms. I.E. m/z calc. 294. Encontrado [M^+] = 294.

7.4. Síntesis de los compuestos 2, 3, y 4

Se pone a reflujo una disolución del compuesto 1 (200 mg, 0.680 mmol) en 35 ml de metanol seco, y se adiciona NEt_3 (71 mg, 0.700 mmol), esta mezcla se pone en agitación durante 5 minutos, mientras tanto se prepara por otra parte una disolución de (SnR_2Cl_2); R = Ph (2) (117 mg, 0.340 mmol); R = Bu" (3) (103 mg, 0.340 mmol); R = Bu' (4) (103 mg, 0.340 mmol) en 15 ml de metanol seco, prosiguiendo con la adición de la disolución del halogenuro de estaño(IV) correspondiente a la mezcla de reacción que se encuentra en reflujo. Este sistema se deja en agitación a reflujo durante 4 horas, observándose en el transcurso de la reacción la formación de un precipitado blanco, el cuál se aísla por filtración y se lava con 2 porciones de 25 ml de metanol seco y se seca al vacío.

7.4.1. Datos de caracterización de los compuestos 2, 3, y 4

(SnPh₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (2) Peso Molecular 859 g/mol. Rendimiento 80.67 %. RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.65-6.50 (m); RMN-³¹P (121 MHz, cloroformo-*d*), δ -13.10 (s), acoplamiento con estaño ⁴J_{31P-119Sn} 93.65 Hz; RMN-¹¹⁹Sn (112 MHz, cloroformo-*d*), δ -60.07 (t), acoplamiento con fósforo ⁴J_{119Sn-31P} 93.65 Hz. Anál. Elem. para [C₄₈H₃₈P₂S₂Sn]. Calc. %: C: 67.8, H: 4.4. Encontrado %: C: 68.5, H: 4.2. Espect. Ms. FAB⁺ m/z calc. 858.7. Encontrado [M⁺] = 859.

(SnBu₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (3) Peso Molecular 819 g/mol. Rendimiento 61.32 %. RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.63-7.00 (m); RMN-³¹P (121 MHz, cloroformo-*d*), δ -11.70 (s), acoplamiento con estaño ⁴J_{31P-119Sn} 52.40 Hz; RMN-¹¹⁹Sn (112 MHz, cloroformo-*d*), δ 82.86 (t), acoplamiento con fósforo ⁴J_{119Sn-31P} 52.40 Hz. Anál. Elem. para [C₄₄H₄₆P₂S₂Sn]. Calc. %: C: 64.5, H: 5.6. Encontrado %: C: 63.7, H: 5.4. Espect. Ms. FAB⁺ m/z calc. 818.7. Encontrado [M⁺] = 819.

(SnBu₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (4) Peso Molecular 819 g/mol. Rendimiento 95.51 %. RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.77-6.70 (m); RMN-³¹P (121 MHz, cloroformo-*d*), δ -11.80 (s), acoplamientos con estaño ⁴J_{31P-119Sn} 26.74 Hz; RMN-¹¹⁹Sn (112 MHz, cloroformo-*d*), δ 53.62 (t), acoplamientos con fósforo ⁴J_{119Sn-31P} 26.74 Hz. Anál. Elem. para [C₄₄H₄₆P₂S₂Sn]. Calc. %: C: 64.5, H: 5.6. Encontrado %: C: 62.9, H: 6.0. Espect. Ms. FAB⁺ m/z calc. 818.7. Encontrado [M⁺] = 819.

7.5. Síntesis de los compuestos 5, 6, y 7

A) Síntesis del compuesto 5

Se prepara una disolución del compuesto de estaño(IV) correspondiente ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$); R = Ph (2) (50 mg, 0.058 mmol); R = Bu' (3) (47.50 mg, 0.058 mmol); R = Bu' (4) (47.50 mg, 0.058 mmol) en 20 ml de CH_2Cl_2 , y por otra parte se disuelven (13.78 mg, 0.058 mmol) de *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de CH_2Cl_2 , y se adiciona lentamente la disolución de *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a la disolución del compuesto de estaño(IV) correspondiente, la mezcla resultante se deja en agitación y a temperatura ambiente durante 24 horas, observándose en el transcurso de la reacción la formación de un precipitado verde, el cuál se aísla por filtración y se lava con pentano (3 porciones de 20 ml), después se recristaliza este precipitado en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ formándose un sólido cristalino de color verde.

B) Síntesis del compuesto 6

Se prepara una disolución del compuesto de estaño(IV) correspondiente ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$); R = Ph (2) (50 mg, 0.058 mmol); R = Bu' (3) (47.50 mg, 0.058 mmol); R = Bu' (4) (47.50 mg, 0.058 mmol) en 20 ml de CH_2Cl_2 , y por otra parte se disuelven (22.31 mg, 0.058 mmol) de $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ en 30 ml de CH_2Cl_2 , y se adiciona lentamente la disolución de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ a la disolución del compuesto de estaño(IV) correspondiente, la mezcla resultante se deja en agitación y a temperatura ambiente durante 24 horas, observándose en el transcurso de la reacción la formación de un precipitado amarillo canario, el cuál se aísla por filtración y se lava con pentano (3 porciones de 20 ml), después

se recrystaliza este precipitado en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ formándose un sólido cristalino de color amarillo canario.

C) Síntesis del compuesto 7

Se prepara una disolución del compuesto de estaño(IV) correspondiente ($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{PPh}_2)_2$); R = Ph (2) (50 mg, 0.058 mmol); R = Buⁿ (3) (47.50 mg, 0.058 mmol); R = Bu^t (4) (47.50 mg, 0.058 mmol) en 20 ml de CH_2Cl_2 , y por otra parte se disuelven (22.31 mg, 0.058 mmol) de $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ en 30 ml de CH_2Cl_2 , y se adiciona lentamente la disolución de $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ a la disolución del compuesto de estaño(IV) correspondiente, la mezcla resultante se deja en agitación y a temperatura ambiente durante 24 horas, observándose en el transcurso de la reacción la formación de un precipitado amarillo, el cuál se aísla por filtración y se lava con pentano (3 porciones de 20 ml), después se recrystaliza este precipitado en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ formándose un sólido cristalino de color amarillo.

7.5.1. Datos de caracterización de los compuestos 5, 6, y 7

$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{PPh}_2)_2]$ (5) Peso Molecular 644.71 g/mol. Rendimiento 87.46 %. RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.76-6.88 (m); RMN-³¹P (121 MHz, cloroformo-*d*), δ *cis*-42.69 (s), δ *trans*-56.45 (s). Anál. Elem. para $[\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_2\text{Ni}]$ Calc. %: C: 67.0, H: 4.3. Encontrado %: C: 65.7, H: 4.4. Espct. Ms. FAB⁺ m/z calc. 644.71. Encontrado $[\text{M}^+]$ = 644.

[Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂] (6) Peso Molecular 692.4 g/mol. Rendimiento 87.46 %. RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.71-6.79 (m); RMN-³¹P (121 MHz, cloroformo-*d*), δ *cis*-42.42 (s), δ *trans*-53.62 (s). Anál. Elem. para [C₃₆H₂₈P₂S₂Pd] Calc. %: C: 64.2, H: 4.0. Encontrado %: C: 64.0, H: 4.2. Espct. Ms. FAB⁺ m/z calc. 692.4. Encontrado [M⁺] = 692.

[Pt(C₆H₄S-2-PPh₂)₂] (7) Peso Molecular 781.09 g/mol. Rendimiento 80.61 %. RMN-¹H (300 MHz, cloroformo-*d*), δ 7.73-6.74 (m); RMN-³¹P (121 MHz, cloroformo-*d*), δ *cis*-42.94 (s), acoplamiento con platino en ¹J_{31P-195Pt} 2680 Hz. Anál. Elem. para [C₃₆H₂₈P₂S₂Pt] Calc. %: C: 55.3, H: 3.6. Encontrado %: C: 55.9, H: 3.3. Espct. Ms. FAB⁺ m/z calc. 781.09. Encontrado [M⁺] = 781.

Apéndice I
Espectros de resonancia magnética de ^{31}P , ^{119}Sn y espectros de
masas FAB $^+$, de los compuestos organometálicos de estaño
($\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$); R= Ph, Bu $''$, Bu $'$

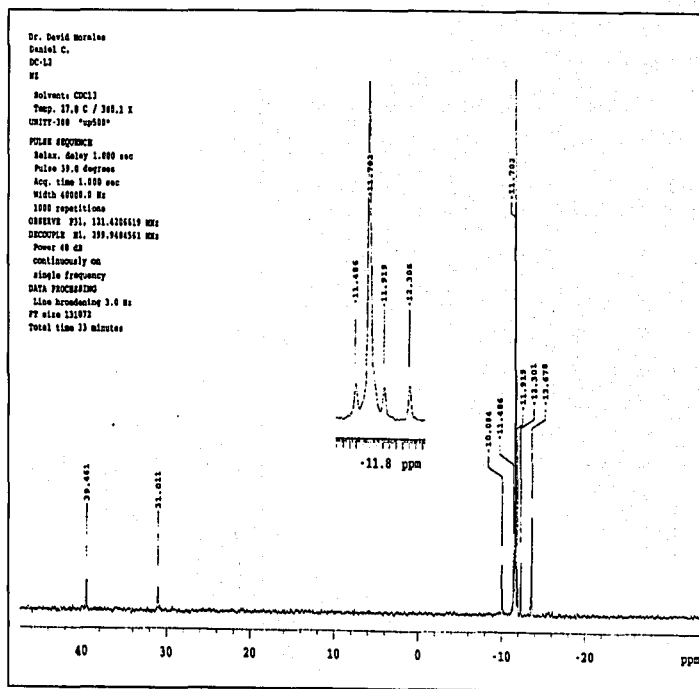


Figura 18. Espectro de RMN-³¹P del compuesto (SnBu₄)(C₆H₅S-2-PPh₂)₂ (3).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

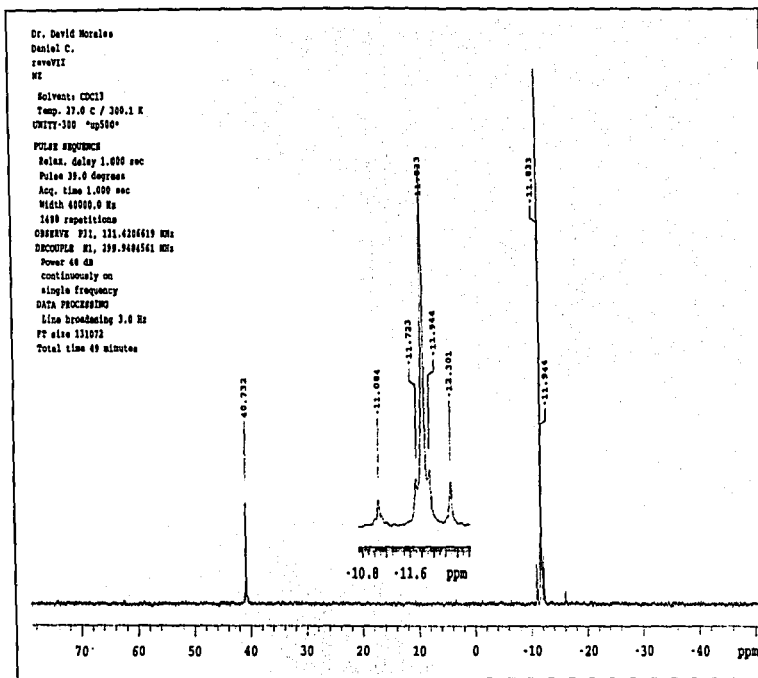


Figura 19. Espectro de RMN-³¹P del compuesto (SnBu₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (4).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

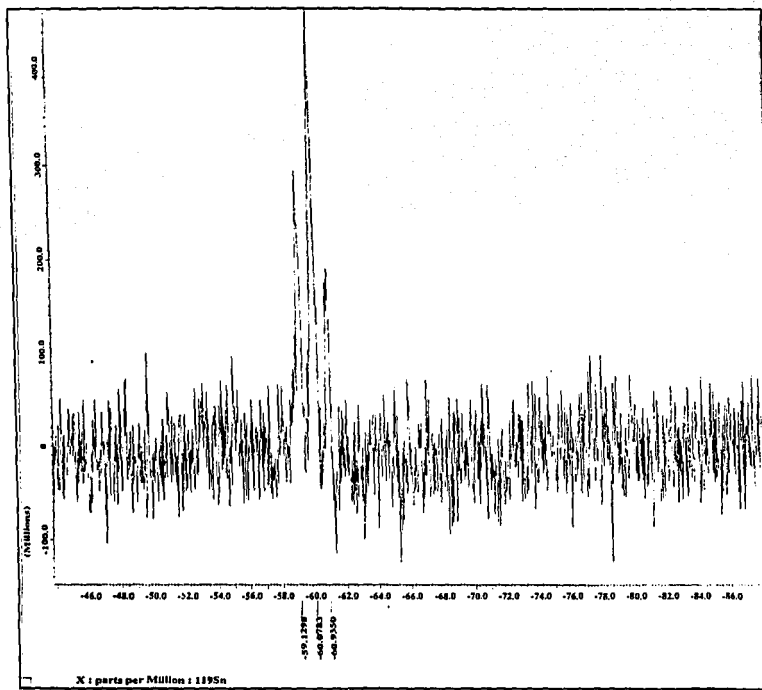


Figura 20. Espectro de RMN-¹¹⁹Sn del compuesto (SnPh₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (2).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

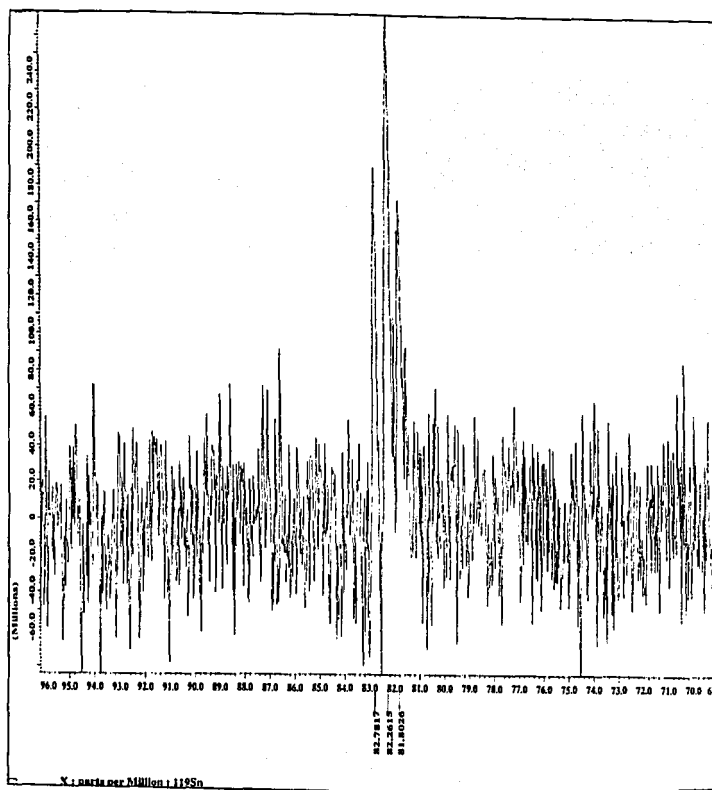


Figura 21. Espectro de RMN-¹¹⁹Sn del compuesto (SnBu₂(C₆H₄S-2-PPH₂)₂) (3).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

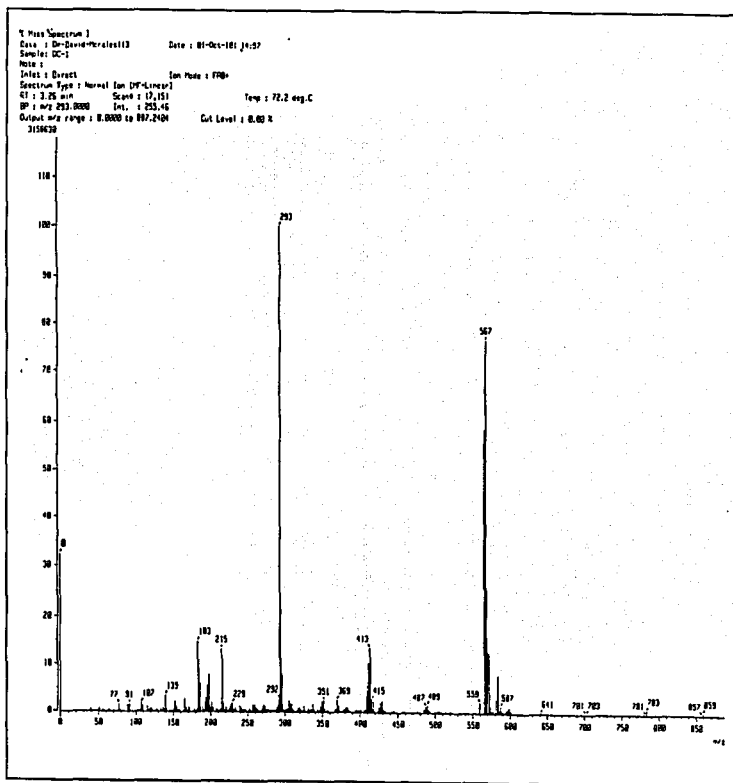
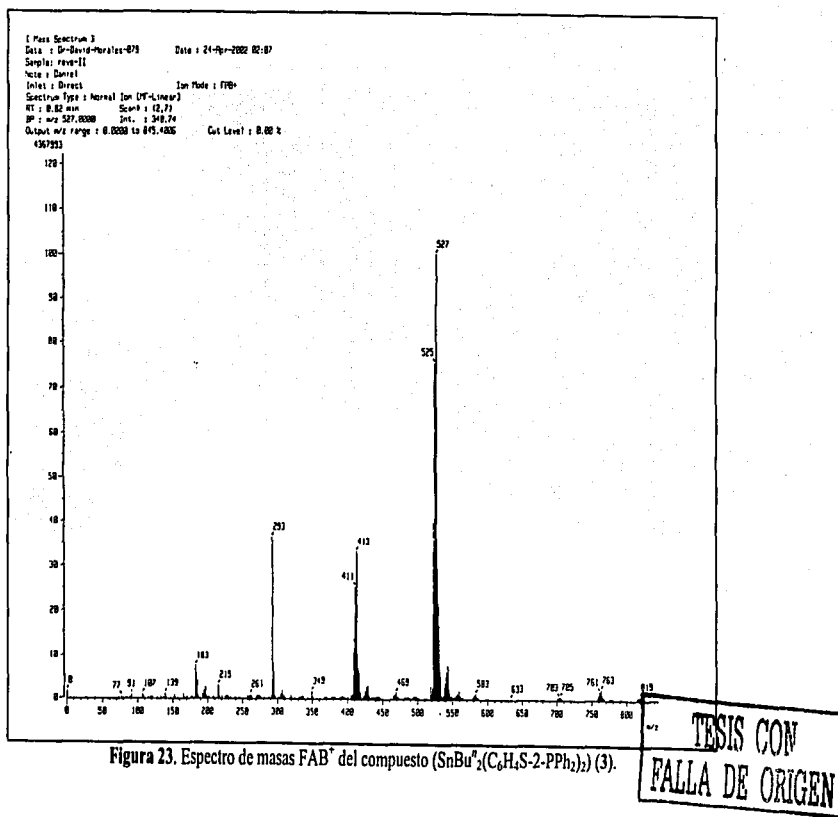


Figura 22. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto (SnPh₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (2).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



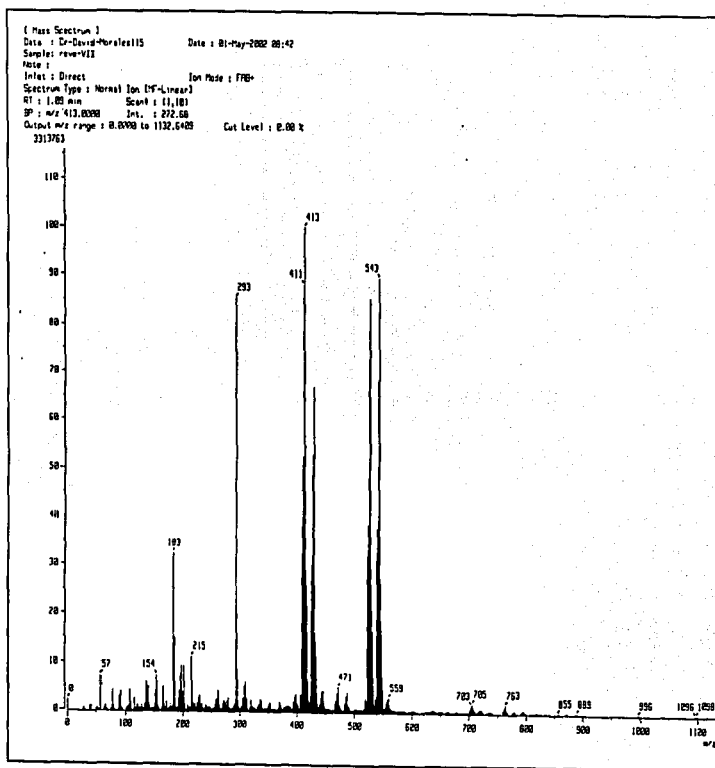


Figura 24. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto (SnBu₂(C₆H₄S-2-PPh₂)₂) (4)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Apéndice II
Espectros de resonancia magnética de ^1H y
espectros de masas FAB $^+$, de los compuestos
bis-quelato $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2]$; M= Ni, Pd, Pt

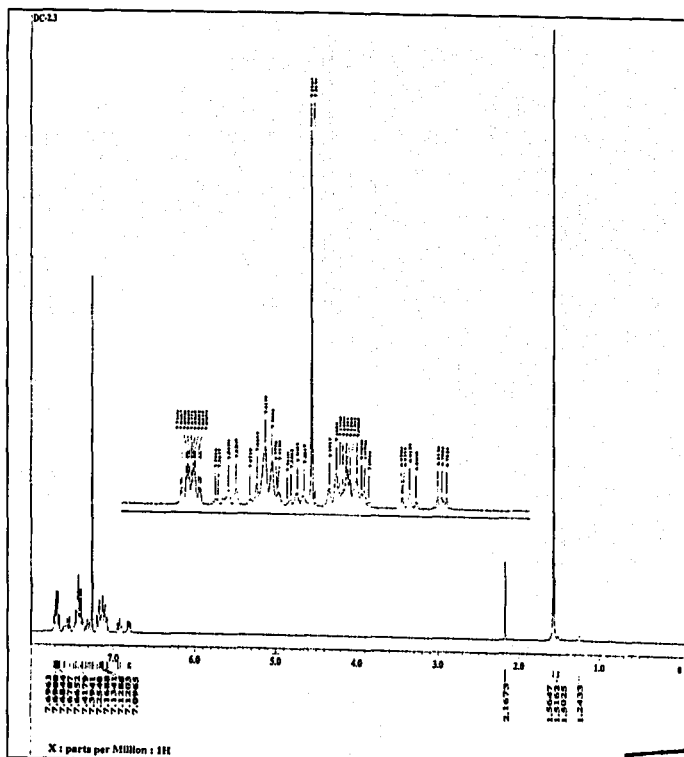


Figura 25. Espectro de RMN-¹H del compuesto [Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂] (6)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

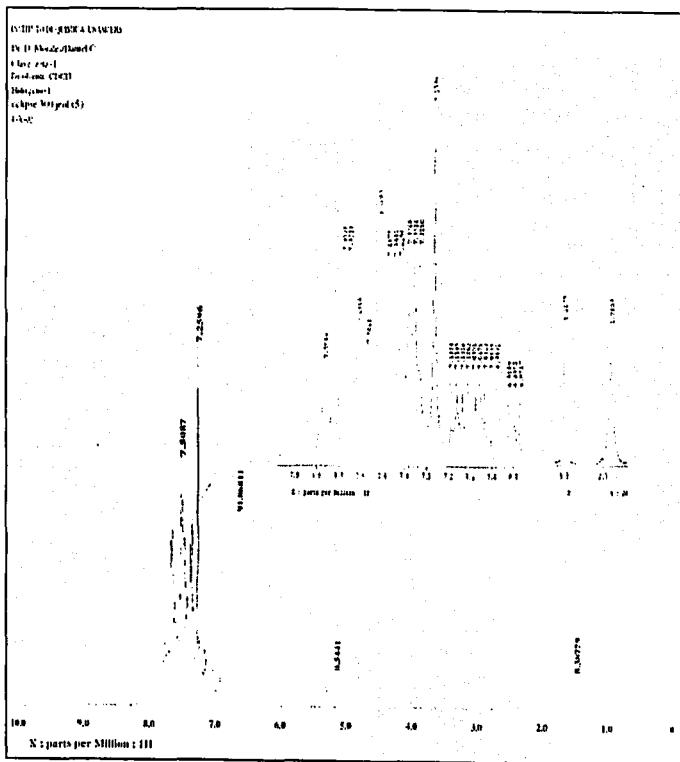


Figura 26. Espectro de RMN-¹H del compuesto [Ni(C₆H₄S-2-PPh₂)₂] (5)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

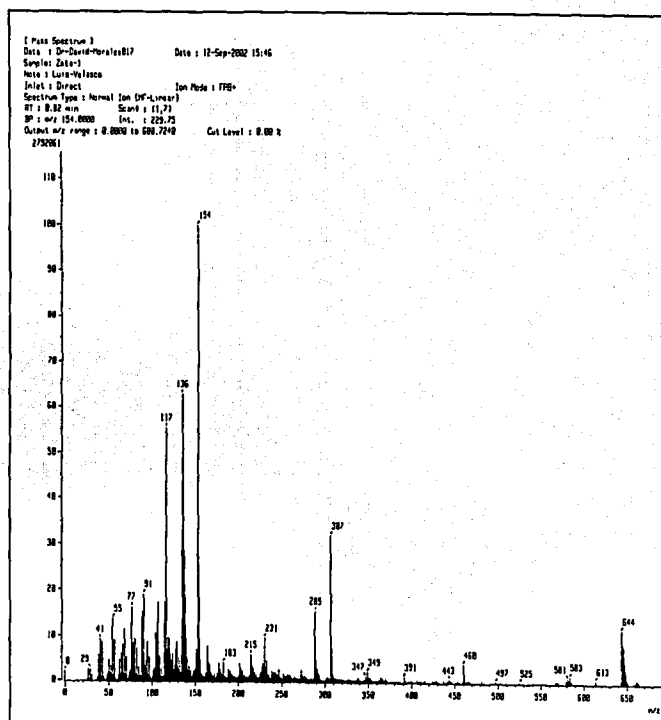


Figura 27. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Ni(C₆H₄S-2-PPh₂)₂] (5)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

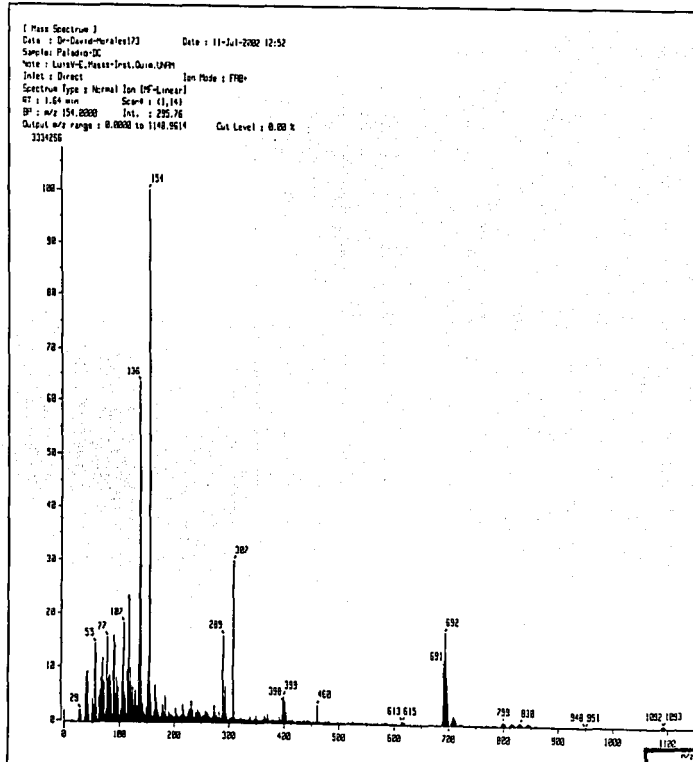


Figura 28. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pd(C₆H₄S-2-PPH₂)₂] (6)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

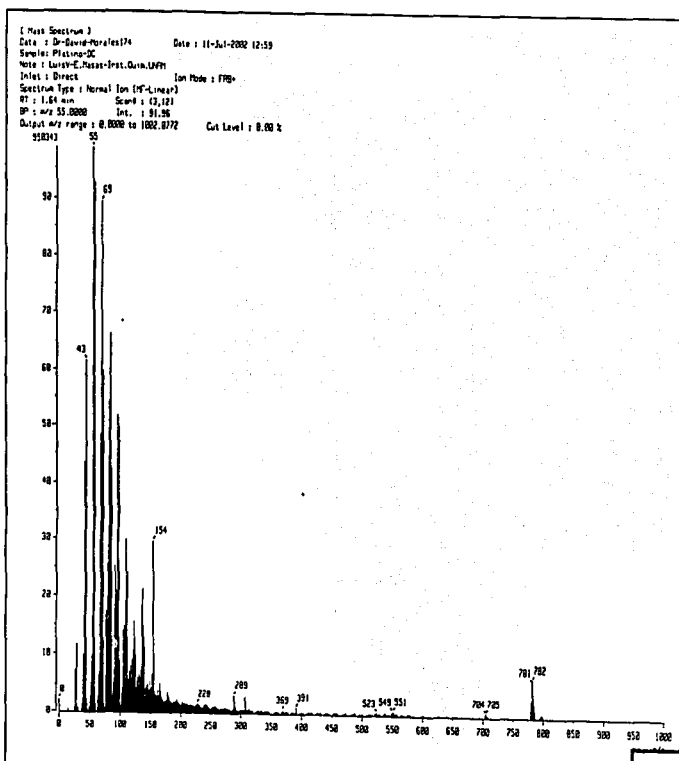


Figura 29. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pt(C₆H₄S-2-PPh₂)₂] (7)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice III**Datos de difracción de rayos-X de los compuestos;****A) $(\text{SnR}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2)$; R= Bu"****B) $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S-2-PPh}_2)_2]$; M= Ni, Pd, Pt**

Table 1. Crystal data and structure refinement for $(\text{SnBu}^n)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPH}_2)_2$.

Empirical formula	C ₄₄ H ₄₆ P ₂ S ₂ Sn
Formula weight	819.56
Temperature	293 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pcan
Unit cell dimensions	a = 10.801(1) Å alpha = 90 deg. b = 14.854(1) Å beta = 90 deg. c = 25.833(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4144.3 (7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.314 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.823 mm ⁻¹
F(000)	1688
Crystal size	0.36 x 0.36 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.09 to 25.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	3658
Independent reflections	3658 [R(int) = 0.0000]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3658 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1410
R indices (all data)	R1 = 0.1658, wR2 = 0.1887
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.487 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $(\text{SnBu}''_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2)$. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	-771(1)	0	2500	56(1)
S(1)	-2348(2)	-153(3)	3188(1)	74(1)
P(1)	418(2)	-245(2)	3673(1)	50(1)
C(1)	22(11)	1307(7)	2609(4)	67(3)
C(2)	-791(13)	2058(7)	2422(6)	85(4)
C(3)	-174(16)	2989(8)	2488(7)	120(5)
C(4)	-875(19)	3722(11)	2260(8)	170(9)
C(5)	-1849(10)	647(7)	3665(4)	59(3)
C(6)	-710(10)	564(6)	3915(3)	52(2)
C(7)	-443(11)	1175(7)	4303(4)	61(3)
C(8)	-1271(14)	1860(9)	4440(6)	87(4)
C(9)	-2383(15)	1927(11)	4200(6)	108(5)
C(10)	-2666(11)	1328(9)	3817(5)	81(4)
C(11)	35(9)	-1310(6)	3975(4)	52(2)
C(12)	792(13)	-2030(7)	3860(4)	72(3)
C(13)	513(17)	-2863(9)	4045(7)	107(5)
C(14)	-501(17)	-3022(11)	4333(7)	114(7)
C(15)	-1272(15)	-2330(12)	4459(5)	101(6)
C(16)	-978(12)	-1463(9)	4284(4)	75(4)
C(17)	1852(8)	76(7)	4006(3)	51(2)
C(18)	2731(12)	522(9)	3730(5)	86(4)
C(19)	3824(15)	792(12)	3951(8)	133(7)
C(20)	4027(14)	659(10)	4459(8)	113(6)
C(21)	3186(13)	216(8)	4744(6)	91(5)
C(22)	2076(10)	-79(9)	4524(4)	68(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for $(\text{SnBu}^n_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2)$.

Sn(1)-C(1)	2.141(10)
Sn(1)-C(1)#1	2.141(10)
Sn(1)-S(1)#1	2.473(3)
Sn(1)-S(1)	2.473(3)
S(1)-C(5)	1.795(11)
P(1)-C(11)	1.813(9)
P(1)-C(6)	1.822(10)
P(1)-C(17)	1.835(9)
C(1)-C(2)	1.499(15)
C(2)-C(3)	1.545(16)
C(3)-C(4)	1.45(2)
C(5)-C(6)	1.396(14)
C(5)-C(10)	1.399(16)
C(6)-C(7)	1.383(14)
C(7)-C(8)	1.400(16)
C(8)-C(9)	1.356(19)
C(9)-C(10)	1.366(18)
C(11)-C(12)	1.378(15)
C(11)-C(16)	1.373(15)
C(12)-C(13)	1.361(17)
C(13)-C(14)	1.35(2)
C(14)-C(15)	1.36(2)
C(15)-C(16)	1.402(18)
C(17)-C(18)	1.360(15)
C(17)-C(22)	1.379(13)
C(18)-C(19)	1.371(19)
C(19)-C(20)	1.35(2)
C(20)-C(21)	1.34(2)
C(21)-C(22)	1.396(16)
C(1)-Sn(1)-C(1)#1	132.8(6)
C(1)-Sn(1)-S(1)#1	106.7(3)
C(1)#1-Sn(1)-S(1)#1	105.3(3)
C(1)-Sn(1)-S(1)	105.3(3)
C(1)#1-Sn(1)-S(1)	106.7(3)
S(1)#1-Sn(1)-S(1)	92.90(13)
C(5)-S(1)-Sn(1)	103.0(3)
C(11)-P(1)-C(6)	105.9(4)
C(11)-P(1)-C(17)	102.5(5)
C(6)-P(1)-C(17)	103.4(5)
C(2)-C(1)-Sn(1)	113.5(8)
C(1)-C(2)-C(3)	112.2(12)
C(4)-C(3)-C(2)	113.7(14)
C(6)-C(5)-C(10)	119.3(10)
C(6)-C(5)-S(1)	121.6(8)
C(10)-C(5)-S(1)	118.8(9)
C(7)-C(6)-C(5)	117.5(10)
C(7)-C(6)-P(1)	122.9(9)
C(5)-C(6)-P(1)	119.2(8)
C(6)-C(7)-C(8)	121.8(12)
C(9)-C(8)-C(7)	120.3(14)
C(8)-C(9)-C(10)	118.8(13)
C(9)-C(10)-C(5)	122.3(12)

C(12)-C(11)-C(16)	118.1(10)
C(12)-C(11)-P(1)	116.6(8)
C(16)-C(11)-P(1)	125.2(9)
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(14)
C(14)-C(13)-C(12)	122.3(17)
C(13)-C(14)-C(15)	119.9(15)
C(14)-C(15)-C(16)	118.5(15)
C(11)-C(16)-C(15)	121.3(14)
C(18)-C(17)-C(22)	117.8(10)
C(18)-C(17)-P(1)	118.0(8)
C(22)-C(17)-P(1)	124.1(8)
C(17)-C(18)-C(19)	121.7(13)
C(20)-C(19)-C(18)	120.3(15)
C(21)-C(20)-C(19)	119.7(15)
C(20)-C(21)-C(22)	120.8(14)
C(17)-C(22)-C(21)	119.5(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 x, -y, -z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $(\text{SnBu}^n)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sn(1)	46 (1)	65 (1)	58 (1)	7 (1)	0	0
S(1)	48 (1)	113 (3)	61 (2)	-3 (2)	2 (1)	-23 (2)
P(1)	48 (1)	57 (2)	45 (1)	2 (1)	3 (1)	-4 (1)
C(1)	72 (7)	74 (6)	55 (8)	3 (5)	8 (5)	-1 (6)
C(2)	94 (8)	69 (6)	90 (10)	5 (6)	19 (9)	4 (7)
C(3)	158 (14)	84 (9)	118 (11)	-21 (10)	-32 (16)	13 (9)
C(4)	170 (20)	115 (14)	220 (30)	-2 (14)	70 (20)	-3 (15)
C(5)	44 (6)	84 (7)	49 (6)	15 (5)	1 (5)	-1 (5)
C(6)	52 (6)	63 (5)	39 (5)	12 (4)	7 (5)	8 (5)
C(7)	50 (7)	77 (7)	58 (7)	-2 (5)	-2 (6)	14 (6)
C(8)	82 (10)	74 (8)	103 (11)	-17 (7)	5 (9)	30 (7)
C(9)	94 (12)	132 (13)	97 (11)	-18 (10)	3 (9)	50 (10)
C(10)	42 (6)	117 (10)	84 (9)	14 (8)	-7 (6)	17 (7)
C(11)	45 (6)	56 (6)	55 (6)	8 (4)	3 (5)	-11 (5)
C(12)	71 (7)	67 (7)	79 (7)	3 (5)	-21 (7)	-3 (7)
C(13)	118 (14)	68 (8)	137 (14)	11 (8)	-45 (12)	-4 (9)
C(14)	118 (15)	83 (10)	142 (16)	45 (10)	-70 (13)	-30 (10)
C(15)	74 (10)	143 (14)	85 (9)	42 (10)	-31 (8)	-62 (10)
C(16)	62 (9)	91 (9)	72 (8)	8 (6)	3 (7)	-22 (7)
C(17)	41 (4)	52 (5)	60 (5)	3 (5)	-1 (4)	3 (5)
C(18)	68 (8)	108 (10)	83 (9)	27 (8)	-8 (7)	-25 (7)
C(19)	71 (10)	172 (17)	156 (17)	67 (14)	-10 (11)	-57 (11)
C(20)	68 (11)	81 (9)	191 (19)	1 (11)	-34 (12)	-18 (8)
C(21)	86 (9)	85 (11)	101 (9)	-18 (7)	-43 (8)	35 (8)
C(22)	59 (6)	74 (7)	73 (6)	-11 (7)	-9 (5)	11 (7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $(\text{SnBu}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	189	1394	2975	80
H(1B)	806	1335	2427	80
H(2A)	-1563	2048	2614	80
H(2B)	-982	1964	2059	80
H(3A)	-66	3108	2855	80
H(3B)	641	2973	2331	80
H(4A)	-960	3622	1895	80
H(4B)	-447	4280	2318	80
H(4C)	-1680	3749	2416	80
H(7)	307	1130	4478	80
H(8)	-1057	2271	4697	80
H(9)	-2944	2373	4295	80
H(10)	-3428	1375	3652	80
H(12)	1492	-1946	3656	80
H(13)	1043	-3339	3971	80
H(14)	-676	-3603	4446	80
H(15)	-1978	-2431	4657	80
H(16)	-1480	-981	4379	80
H(18)	2587	649	3383	80
H(19)	4427	1067	3749	80
H(20)	4748	874	4613	80
H(21)	3343	104	5092	80
H(22)	1493	-378	4726	80

Table 1. Crystal data and structure refinement for *trans*-[Ni(C₆H₄S-2-PPh₂)₂].

Empirical formula	C ₃₆ H ₂₈ Ni P ₂ S ₂
Formula weight	645.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 9.664(1) Å alpha = 90 deg. b = 12.986(2) Å beta = 110.434(3) deg. c = 12.531(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1473.6(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.454 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.934 mm ⁻¹
F(000)	668
Crystal size	0.162 × 0.076 × 0.054 mm
Theta range for data collection	2.25 to 25.02 deg.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	11840
Independent reflections	2607 [R(int) = 0.1259]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.9564 and 0.8563
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2607 / 0 / 187
Goodness-of-fit on F ²	0.983
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0585, wR ₂ = 0.0720
R indices (all data)	R ₁ = 0.1364, wR ₂ = 0.0884
Largest diff. peak and hole	0.644 and -0.561 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂]. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni	5000	0	5000	37(1)
S(1)	2718(2)	-66(2)	4893(1)	56(1)
P(1)	4401(2)	862(1)	3417(1)	36(1)
C(1)	2637(6)	-883(4)	5993(4)	36(2)
C(2)	6084(6)	1315(4)	3253(5)	35(2)
C(3)	6149(7)	1997(4)	2405(5)	46(2)
C(4)	7493(7)	2242(5)	2311(5)	50(2)
C(5)	1282(6)	-1119(4)	6124(5)	43(2)
C(6)	1233(7)	-1777(5)	6953(5)	50(2)
C(7)	3508(6)	89(5)	2159(4)	35(1)
C(8)	2017(6)	-147(4)	1837(4)	42(2)
C(9)	1358(6)	-745(5)	904(5)	54(2)
C(10)	2118(7)	-1144(5)	274(5)	54(2)
C(11)	3605(7)	-936(5)	587(5)	55(2)
C(12)	4285(6)	-328(4)	1523(5)	41(2)
C(13)	3229(6)	1992(4)	3237(5)	38(2)
C(14)	3218(6)	2515(4)	4192(5)	43(2)
C(15)	2491(6)	3447(5)	4085(5)	49(2)
C(16)	1752(7)	3853(5)	3033(6)	56(2)
C(17)	1710(7)	3329(5)	2069(6)	62(2)
C(18)	2438(6)	2403(5)	2170(5)	51(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for *trans*-[Ni(C₆H₄S-2-PPH₂)₂].

Ni-S(1)	2.1639(14)
Ni-S(1)#1	2.1639(14)
Ni-P(1)	2.1729(15)
Ni-P(1)#1	2.1729(15)
S(1)-C(1)	1.762(6)
P(1)-C(2)	1.807(6)
P(1)-C(7)	1.813(5)
P(1)-C(13)	1.819(6)
C(1)-C(2)#1	1.385(7)
C(1)-C(5)	1.409(6)
C(2)-C(1)#1	1.385(7)
C(2)-C(3)	1.402(7)
C(3)-C(4)	1.381(7)
C(4)-C(6)#1	1.392(7)
C(5)-C(6)	1.359(7)
C(6)-C(4)#1	1.392(7)
C(7)-C(12)	1.382(6)
C(7)-C(8)	1.388(6)
C(8)-C(9)	1.363(7)
C(9)-C(10)	1.355(7)
C(10)-C(11)	1.378(7)
C(11)-C(12)	1.375(7)
C(13)-C(14)	1.379(7)
C(13)-C(18)	1.394(7)
C(14)-C(15)	1.382(7)
C(15)-C(16)	1.367(7)
C(16)-C(17)	1.376(7)
C(17)-C(18)	1.377(7)
S(1)-Ni-S(1)#1	180.0
S(1)-Ni-P(1)	91.32(6)
S(1)#1-Ni-P(1)	88.68(6)
S(1)-Ni-P(1)#1	88.68(6)
S(1)#1-Ni-P(1)#1	91.32(6)
P(1)-Ni-P(1)#1	180.0
C(1)-S(1)-Ni	107.32(19)
C(2)-P(1)-C(7)	104.8(2)
C(2)-P(1)-C(13)	105.6(3)
C(7)-P(1)-C(13)	104.6(3)
C(2)-P(1)-Ni	107.92(19)
C(7)-P(1)-Ni	113.76(19)
C(13)-P(1)-Ni	119.0(2)
C(2)#1-C(1)-C(5)	118.4(5)
C(2)#1-C(1)-S(1)	120.3(4)
C(5)-C(1)-S(1)	121.2(4)
C(1)#1-C(2)-C(3)	120.5(5)
C(1)#1-C(2)-P(1)	114.5(4)
C(3)-C(2)-P(1)	124.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(6)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(6)
C(3)-C(4)-C(6)#1	120.5(6)
C(6)-C(5)-C(1)	121.4(6)
C(5)-C(6)-C(4)#1	117.7(5)
C(12)-C(7)-C(8)	121.9(4)
C(12)-C(7)-P(1)	

C(8)-C(7)-P(1)	120.3(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(5)
C(10)-C(9)-C(8)	122.2(6)
C(9)-C(10)-C(11)	118.8(6)
C(12)-C(11)-C(10)	119.7(6)
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(6)
C(14)-C(13)-C(18)	118.4(5)
C(14)-C(13)-P(1)	118.9(4)
C(18)-C(13)-P(1)	122.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(6)
C(16)-C(15)-C(14)	120.6(6)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(6)
C(16)-C(17)-C(18)	119.6(6)
C(17)-C(18)-C(13)	121.0(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+1,-y,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*- $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-2\text{-PPh}_2)_2]$.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni	34 (1)	44 (1)	35 (1)	7 (1)	14 (1)	8 (1)
S(1)	38 (1)	77 (1)	55 (1)	23 (1)	18 (1)	14 (1)
P(1)	31 (1)	43 (1)	33 (1)	6 (1)	13 (1)	7 (1)
C(1)	34 (4)	38 (4)	38 (4)	-7 (3)	13 (3)	4 (3)
C(2)	41 (4)	34 (4)	32 (4)	-2 (3)	15 (3)	9 (3)
C(3)	47 (5)	45 (4)	42 (4)	-3 (3)	12 (3)	3 (3)
C(4)	60 (5)	50 (5)	46 (4)	-7 (4)	27 (4)	-16 (4)
C(5)	39 (4)	41 (4)	45 (4)	-5 (3)	11 (3)	-3 (3)
C(6)	45 (5)	56 (5)	55 (5)	-9 (4)	25 (4)	-14 (4)
C(7)	35 (3)	39 (4)	33 (3)	1 (3)	17 (3)	2 (3)
C(8)	45 (4)	46 (4)	38 (4)	-4 (3)	19 (3)	0 (4)
C(9)	41 (4)	63 (5)	56 (5)	-2 (4)	15 (4)	-6 (4)
C(10)	74 (5)	50 (5)	35 (4)	-5 (3)	14 (4)	-8 (4)
C(11)	61 (5)	48 (5)	63 (5)	-11 (4)	31 (4)	6 (4)
C(12)	36 (4)	39 (4)	47 (4)	-2 (3)	12 (3)	8 (3)
C(13)	27 (4)	45 (4)	42 (4)	-1 (3)	14 (3)	1 (3)
C(14)	38 (4)	51 (5)	41 (4)	4 (3)	13 (3)	8 (3)
C(15)	49 (5)	45 (5)	59 (5)	-1 (4)	29 (4)	8 (4)
C(16)	59 (5)	43 (5)	80 (6)	13 (4)	42 (5)	14 (4)
C(17)	60 (5)	64 (6)	63 (6)	21 (4)	22 (4)	21 (4)
C(18)	59 (5)	59 (5)	34 (4)	14 (4)	16 (4)	22 (4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *trans*-[Ni(C₆H₄S-2-PPh₂)₂].

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5285	2285	1904	55
H(4)	7546	2710	1765	59
H(5)	415	-822	5639	51
H(6)	330	-1919	7030	60
H(8)	1467	104	2260	50
H(9)	354	-883	692	64
H(10)	1644	-1551	-359	65
H(11)	4147	-1205	167	66
H(12)	5291	-195	1732	49
H(14)	3701	2239	4911	52
H(15)	2505	3801	4734	58
H(16)	1276	4485	2970	67
H(17)	1193	3599	1352	75
H(18)	2402	2046	1517	61

Table 1. Crystal data and structure refinement for *cis*-(Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂).

Empirical formula	C ₃₇ H ₃₀ Cl ₂ P ₂ Pd S ₂
Formula weight	777.97
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 15.5474(7) Å alpha = 90 deg. b = 9.5188(4) Å beta = 91.9180(10) deg. c = 22.5548(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	3336.1(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.549 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.965 mm ⁻¹
F(000)	1576
Crystal size	0.28 x 0.12 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.57 to 25.00 deg.
Index ranges	-18<=h<=18, -11<=k<=11, -26<=l<=26
Reflections collected	26645
Independent reflections	5879 [R(int) = 0.0539]
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9097 and 0.7740
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5879 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F ²	0.942
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0786
R indices (all data)	R1 = 0.0549, wR2 = 0.0830
Largest diff. peak and hole	0.836 and -0.706 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂]. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2501(1)	3940(1)	10149(1)	30(1)
S(1)	2382(1)	1787(1)	9672(1)	47(1)
S(2)	2813(1)	2627(1)	10995(1)	47(1)
P(1)	2265(1)	4958(1)	9242(1)	32(1)
P(2)	2639(1)	5884(1)	10733(1)	32(1)
C(1)	2154(2)	2177(4)	8922(2)	38(1)
C(2)	2095(2)	3538(4)	8709(2)	36(1)
C(3)	1902(3)	3795(4)	8111(2)	49(1)
C(4)	1768(3)	2688(5)	7725(2)	60(1)
C(5)	1832(3)	1335(5)	7933(2)	60(1)
C(6)	2023(2)	1071(4)	8521(2)	49(1)
C(7)	1348(2)	6127(4)	9110(2)	34(1)
C(8)	633(2)	5944(4)	9453(2)	50(1)
C(9)	-107(3)	6732(5)	9342(2)	60(1)
C(10)	-135(3)	7711(5)	8904(2)	56(1)
C(11)	575(3)	7915(5)	8569(2)	57(1)
C(12)	1316(3)	7120(4)	8663(2)	45(1)
C(13)	3195(2)	5906(4)	8981(2)	34(1)
C(14)	3841(2)	5174(4)	8706(2)	47(1)
C(15)	4584(3)	5864(5)	8545(2)	60(1)
C(16)	4681(3)	7253(6)	8646(2)	61(1)
C(17)	4042(3)	8005(5)	8909(2)	55(1)
C(18)	3307(2)	7328(4)	9087(2)	42(1)
C(19)	2988(2)	3844(4)	11571(2)	39(1)
C(20)	2873(2)	5279(4)	11486(2)	35(1)
C(21)	2996(3)	6212(4)	11954(2)	49(1)
C(22)	3238(3)	5736(5)	12513(2)	56(1)
C(23)	3371(3)	4317(5)	12595(2)	58(1)
C(24)	3250(3)	3383(5)	12137(2)	48(1)
C(25)	1695(2)	6994(4)	10781(2)	33(1)
C(26)	1040(2)	6565(4)	11144(2)	44(1)
C(27)	287(3)	7343(5)	11162(2)	59(1)
C(28)	160(3)	8530(5)	10825(2)	59(1)
C(29)	852(3)	8947(5)	10467(2)	56(1)
C(30)	1570(2)	8181(4)	10436(2)	45(1)
C(31)	3548(2)	7024(4)	10598(2)	32(1)
C(32)	4282(2)	6398(4)	10388(2)	42(1)
C(33)	5031(2)	7166(4)	10320(2)	48(1)
C(34)	5049(3)	8555(4)	10458(2)	49(1)
C(35)	4327(3)	9195(4)	10661(2)	54(1)
C(36)	3580(3)	8443(4)	10740(2)	44(1)
Cl(1)	4093(1)	1471(2)	7969(1)	108(1)
Cl(2)	5728(2)	381(2)	7609(1)	163(1)
C(37)	5110(4)	1771(7)	7870(3)	130(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for *cis*-[Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂].

Pd(1)-P(2)	2.2772(10)
Pd(1)-P(1)	2.2828(10)
Pd(1)-S(2)	2.3177(10)
Pd(1)-S(1)	2.3188(11)
S(1)-C(1)	1.756(4)
S(2)-C(19)	1.755(4)
P(1)-C(13)	1.817(4)
P(1)-C(2)	1.822(4)
P(1)-C(7)	1.825(4)
P(2)-C(31)	1.815(4)
P(2)-C(25)	1.815(4)
P(2)-C(20)	1.818(4)
C(1)-C(2)	1.383(5)
C(1)-C(6)	1.399(5)
C(2)-C(3)	1.394(5)
C(3)-C(4)	1.379(5)
C(4)-C(5)	1.373(6)
C(5)-C(6)	1.372(6)
C(7)-C(12)	1.381(5)
C(7)-C(8)	1.388(5)
C(8)-C(9)	1.389(5)
C(9)-C(10)	1.357(6)
C(10)-C(11)	1.373(6)
C(11)-C(12)	1.389(5)
C(13)-C(18)	1.384(5)
C(13)-C(14)	1.386(5)
C(14)-C(15)	1.388(5)
C(15)-C(16)	1.349(6)
C(16)-C(17)	1.376(6)
C(17)-C(18)	1.382(5)
C(19)-C(20)	1.390(5)
C(19)-C(24)	1.397(5)
C(20)-C(21)	1.388(5)
C(21)-C(22)	1.381(5)
C(22)-C(23)	1.378(6)
C(23)-C(24)	1.371(6)
C(25)-C(30)	1.382(5)
C(25)-C(26)	1.390(5)
C(26)-C(27)	1.387(5)
C(27)-C(28)	1.369(6)
C(28)-C(29)	1.363(6)
C(29)-C(30)	1.377(5)
C(31)-C(32)	1.385(5)
C(31)-C(36)	1.389(5)
C(32)-C(33)	1.387(5)
C(33)-C(34)	1.359(5)
C(34)-C(35)	1.370(5)
C(35)-C(36)	1.381(5)
C1(1)-C(37)	1.631(6)
C1(2)-C(37)	1.749(7)
P(2)-Pd(1)-P(1)	100.54(4)
P(2)-Pd(1)-S(2)	87.07(4)
P(1)-Pd(1)-S(2)	171.66(4)

P(2) -Pd(1) -S(1)	172.23(4)
P(1) -Pd(1) -S(1)	87.22(4)
S(2) -Pd(1) -S(1)	85.20(4)
C(1) -S(1) -Pd(1)	105.69(13)
C(19) -S(2) -Pd(1)	106.06(13)
C(13) -P(1) -C(2)	104.76(17)
C(13) -P(1) -C(7)	105.64(17)
C(2) -P(1) -C(7)	104.43(17)
C(13) -P(1) -Pd(1)	113.28(11)
C(2) -P(1) -Pd(1)	106.94(13)
C(7) -P(1) -Pd(1)	120.42(13)
C(31) -P(2) -C(25)	107.31(17)
C(31) -P(2) -C(20)	102.31(16)
C(25) -P(2) -C(20)	105.44(17)
C(31) -P(2) -Pd(1)	116.58(12)
C(25) -P(2) -Pd(1)	116.51(12)
C(20) -P(2) -Pd(1)	107.18(13)
C(2) -C(1) -C(6)	118.3(4)
C(2) -C(1) -S(1)	122.8(3)
C(6) -C(1) -S(1)	119.0(3)
C(1) -C(2) -C(3)	120.7(4)
C(1) -C(2) -P(1)	117.3(3)
C(3) -C(2) -P(1)	122.0(3)
C(4) -C(3) -C(2)	120.0(4)
C(5) -C(4) -C(3)	119.6(4)
C(6) -C(5) -C(4)	120.9(4)
C(5) -C(6) -C(1)	129.6(4)
C(12) -C(7) -C(8)	118.9(3)
C(12) -C(7) -P(1)	123.0(3)
C(8) -C(7) -P(1)	118.0(3)
C(7) -C(8) -C(9)	120.4(4)
C(10) -C(9) -C(8)	120.5(4)
C(9) -C(10) -C(11)	119.4(4)
C(10) -C(11) -C(12)	121.2(4)
C(7) -C(12) -C(11)	119.6(4)
C(18) -C(13) -C(14)	118.6(4)
C(18) -C(13) -P(1)	121.8(3)
C(14) -C(13) -P(1)	119.4(3)
C(13) -C(14) -C(15)	120.1(4)
C(16) -C(15) -C(14)	120.6(4)
C(15) -C(16) -C(17)	120.3(4)
C(16) -C(17) -C(18)	119.9(4)
C(17) -C(18) -C(13)	120.5(4)
C(20) -C(19) -C(24)	117.8(4)
C(20) -C(19) -S(2)	122.0(3)
C(24) -C(19) -S(2)	120.2(3)
C(21) -C(20) -C(19)	120.7(4)
C(21) -C(20) -P(2)	121.7(3)
C(19) -C(20) -P(2)	117.4(3)
C(22) -C(21) -C(20)	120.7(4)
C(23) -C(22) -C(21)	118.6(4)
C(24) -C(23) -C(22)	121.3(4)
C(23) -C(24) -C(19)	120.9(4)
C(30) -C(25) -C(26)	118.7(3)
C(30) -C(25) -P(2)	122.8(3)
C(26) -C(25) -P(2)	118.3(3)
C(27) -C(26) -C(25)	119.7(4)

C(28)-C(27)-C(26)	120.7(4)
C(29)-C(28)-C(27)	119.5(4)
C(28)-C(29)-C(30)	120.8(4)
C(29)-C(30)-C(25)	120.5(4)
C(32)-C(31)-C(36)	118.3(3)
C(32)-C(31)-P(2)	117.1(3)
C(36)-C(31)-P(2)	124.4(3)
C(31)-C(32)-C(33)	121.1(4)
C(34)-C(33)-C(32)	119.9(4)
C(33)-C(34)-C(35)	119.9(4)
C(34)-C(35)-C(36)	121.0(4)
C(35)-C(36)-C(31)	119.9(4)
Cl(1)-C(37)-Cl(2)	117.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pd(C₆H₄S-2-PPh₂)₂].
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pd(1)	28(1)	28(1)	35(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
S(1)	61(1)	29(1)	50(1)	1(1)	-3(1)	-3(1)
S(2)	60(1)	34(1)	46(1)	10(1)	-2(1)	5(1)
P(1)	30(1)	31(1)	36(1)	2(1)	1(1)	-3(1)
P(2)	31(1)	31(1)	33(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(1)	31(2)	36(2)	46(2)	-7(2)	6(2)	-6(2)
C(2)	27(2)	41(2)	40(2)	-4(2)	3(2)	-6(2)
C(3)	50(3)	49(3)	47(3)	0(2)	1(2)	0(2)
C(4)	66(3)	77(4)	37(3)	-13(3)	-5(2)	-7(3)
C(5)	61(3)	57(3)	62(3)	-24(3)	3(2)	-8(2)
C(6)	54(3)	38(2)	55(3)	-7(2)	1(2)	-6(2)
C(7)	30(2)	33(2)	40(2)	-2(2)	-4(2)	-3(2)
C(8)	42(2)	50(3)	57(3)	12(2)	0(2)	2(2)
C(9)	39(3)	64(3)	76(3)	-1(3)	3(2)	3(2)
C(10)	46(3)	46(3)	75(3)	-7(3)	-15(3)	13(2)
C(11)	58(3)	47(3)	64(3)	11(2)	-16(2)	6(2)
C(12)	41(2)	44(3)	51(3)	7(2)	-1(2)	0(2)
C(13)	32(2)	39(2)	32(2)	9(2)	-4(2)	-6(2)
C(14)	40(2)	46(3)	56(3)	4(2)	1(2)	-1(2)
C(15)	36(2)	77(4)	70(3)	9(3)	10(2)	-4(2)
C(16)	39(3)	81(4)	63(3)	17(3)	1(2)	-23(3)
C(17)	61(3)	48(3)	54(3)	6(2)	-9(2)	-22(2)
C(18)	46(2)	43(3)	38(2)	2(2)	-1(2)	-12(2)
C(19)	33(2)	46(3)	38(2)	11(2)	6(2)	3(2)
C(20)	30(2)	43(2)	32(2)	7(2)	2(2)	1(2)
C(21)	53(3)	49(3)	42(3)	2(2)	-3(2)	1(2)
C(22)	62(3)	70(3)	35(3)	-3(2)	-3(2)	-2(3)
C(23)	53(3)	78(4)	37(3)	20(3)	-4(2)	-4(3)
C(24)	49(3)	49(3)	47(3)	17(2)	3(2)	4(2)
C(25)	31(2)	31(2)	37(2)	-4(2)	-2(2)	2(2)
C(26)	35(2)	43(2)	54(3)	0(2)	1(2)	-4(2)
C(27)	37(3)	72(3)	71(3)	-15(3)	14(2)	-8(2)
C(28)	36(3)	57(3)	84(4)	-9(3)	2(2)	11(2)
C(29)	52(3)	47(3)	70(3)	7(2)	-6(2)	14(2)
C(30)	38(2)	44(2)	53(3)	5(2)	5(2)	9(2)
C(31)	32(2)	34(2)	31(2)	3(2)	-2(2)	0(2)
C(32)	40(2)	31(2)	53(3)	-5(2)	-1(2)	1(2)
C(33)	34(2)	53(3)	57(3)	0(2)	6(2)	4(2)
C(34)	41(3)	49(3)	55(3)	2(2)	2(2)	-12(2)
C(35)	57(3)	39(3)	66(3)	-6(2)	3(2)	-12(2)
C(36)	42(2)	38(2)	51(3)	-6(2)	6(2)	-1(2)
C1(1)	97(1)	139(2)	88(1)	-16(1)	-4(1)	-22(1)
C1(2)	224(3)	130(2)	136(2)	-17(1)	43(2)	68(2)
C(37)	132(6)	150(7)	103(5)	34(5)	-35(5)	-47(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pd(C₆H₄S-2-PPH₂)₂].

	x	y	z	U (eq)
H(3)	1865	4714	7972	58
H(4)	1635	2856	7327	72
H(5)	1745	588	7672	72
H(6)	2067	148	8654	59
H(8)	648	5289	9759	60
H(9)	-587	6589	9570	71
H(10)	-631	8239	8832	67
H(11)	559	8597	8274	68
H(12)	1788	7256	8427	54
H(14)	3777	4219	8630	57
H(15)	5019	5365	8366	73
H(16)	5183	7704	8538	73
H(17)	4103	8968	8967	65
H(18)	2885	7831	9278	51
H(21)	2914	7169	11890	58
H(22)	3311	6360	12828	67
H(23)	3545	3986	12968	70
H(24)	3343	2430	12203	58
H(26)	1106	5759	11374	53
H(27)	-150	7055	11406	71
H(28)	-326	9047	10839	71
H(29)	753	9759	10241	67
H(30)	1995	8465	10181	54
H(32)	4273	5449	10290	50
H(33)	5519	6730	10180	57
H(34)	5550	9071	10413	58
H(35)	4341	10150	10748	65
H(36)	3099	8887	10888	52
H(37A)	5369	2082	8245	156
H(37B)	5152	2545	7592	156

Table 1. Crystal data and structure refinement for *cis*-(Pt(C₆H₄S-2-PPH₂)₂)₂.

Empirical formula	C37 H30 Cl2 P2 Pt S2
Formula weight	866.66
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 15.5522(16) Å alpha = 90 deg. b = 9.5382(7) Å beta = 91.947(12) deg. c = 22.537(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	3341.3(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.723 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.607 mm ⁻¹
F(000)	1704
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.16 mm
Theta range for data collection	1.57 to 24.99 deg.
Index ranges	0<=h<=18, 0<=k<=11, -26<=l<=26
Reflections collected	6115
Independent reflections	5882 [R(int) = 0.0500]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.5615 and 0.4886
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5882 / 0 / 398
Goodness-of-fit on F ²	0.896
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0769
R indices (all data)	R1 = 0.0692, wR2 = 0.0827
Extinction coefficient	0.00104(5)
Largest diff. peak and hole	1.032 and -1.087 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pt(C₆H₄S-2-PPH₂)₂]. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	7504(1)	3944(1)	10149(1)	28(1)
S(1)	7371(2)	1785(2)	9676(1)	43(1)
S(2)	7804(2)	2620(2)	10998(1)	44(1)
P(1)	7276(1)	4959(2)	9249(1)	29(1)
P(2)	7647(1)	5881(2)	10725(1)	29(1)
C(1)	7983(5)	3859(10)	11573(4)	37(2)
C(2)	7877(5)	5288(9)	11483(3)	33(2)
C(3)	8009(5)	6198(11)	11949(4)	47(2)
C(4)	8248(6)	5742(11)	12508(4)	52(3)
C(5)	8376(6)	4336(11)	12598(4)	55(3)
C(6)	8238(6)	3381(11)	12144(4)	51(3)
C(7)	7156(5)	2172(9)	8927(4)	36(2)
C(8)	7100(5)	3575(8)	8719(3)	31(2)
C(9)	6909(6)	3794(11)	8119(4)	46(2)
C(10)	6780(7)	2711(11)	7721(4)	58(3)
C(11)	6812(6)	1347(10)	7936(4)	55(3)
C(12)	7011(5)	1069(12)	8523(4)	54(2)
C(13)	6699(5)	6987(8)	10786(3)	34(2)
C(14)	6048(5)	6564(9)	11139(4)	42(2)
C(15)	5285(6)	7329(12)	11160(5)	56(3)
C(16)	5196(6)	8543(9)	10811(4)	47(2)
C(17)	5833(5)	8940(12)	10463(4)	54(2)
C(18)	6576(5)	8189(9)	10433(4)	44(2)
C(19)	8549(5)	7021(8)	10590(3)	30(2)
C(20)	8595(6)	8447(9)	10738(4)	42(2)
C(21)	9334(6)	9192(9)	10663(4)	53(2)
C(22)	10050(6)	8562(9)	10459(4)	48(2)
C(23)	10028(5)	7174(10)	10314(4)	44(2)
C(24)	9279(5)	6419(9)	10379(4)	43(2)
C(25)	6356(4)	6135(9)	9119(3)	32(2)
C(26)	5648(5)	5938(11)	9457(4)	45(2)
C(27)	4913(6)	6735(13)	9346(5)	60(3)
C(28)	4885(6)	7714(10)	8905(4)	51(2)
C(29)	5592(6)	7901(10)	8566(4)	54(2)
C(30)	6327(6)	7119(9)	8666(4)	43(2)
C(31)	8204(4)	5892(10)	8981(3)	36(2)
C(32)	8857(5)	5177(10)	8710(4)	45(2)
C(33)	9595(6)	5860(13)	8547(4)	60(3)
C(34)	9688(7)	7276(12)	8645(5)	61(3)
C(35)	9049(6)	8017(10)	8905(4)	53(2)
C(36)	8322(5)	7325(9)	9082(4)	39(2)
C1(1)	10733(4)	375(6)	7604(2)	163(2)
C1(2)	9088(2)	1466(5)	7965(2)	109(1)
C(37)	10093(11)	1771(19)	7860(7)	141(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for *cis*-[Pt(C₆H₄S-2-PPh₂)₂].

Pt (1) - P (2)	2.265 (2)
Pt (1) - P (1)	2.265 (2)
Pt (1) - S (1)	2.325 (2)
Pt (1) - S (2)	2.327 (2)
S (1) - C (7)	1.748 (9)
S (2) - C (1)	1.770 (9)
P (1) - C (8)	1.794 (8)
P (1) - C (31)	1.816 (8)
P (1) - C (25)	1.833 (8)
P (2) - C (19)	1.809 (8)
P (2) - C (13)	1.823 (8)
P (2) - C (2)	1.824 (7)
C (1) - C (2)	1.387 (13)
C (1) - C (6)	1.409 (11)
C (2) - C (3)	1.371 (12)
C (3) - C (4)	1.373 (12)
C (4) - C (5)	1.370 (14)
C (5) - C (6)	1.382 (14)
C (7) - C (12)	1.405 (12)
C (7) - C (8)	1.419 (11)
C (8) - C (9)	1.390 (11)
C (9) - C (10)	1.379 (13)
C (10) - C (11)	1.388 (14)
C (11) - C (12)	1.373 (12)
C (13) - C (14)	1.370 (11)
C (13) - C (18)	1.405 (11)
C (14) - C (15)	1.395 (12)
C (15) - C (16)	1.404 (13)
C (16) - C (17)	1.338 (12)
C (17) - C (18)	1.364 (11)
C (19) - C (24)	1.371 (11)
C (19) - C (20)	1.402 (11)
C (20) - C (21)	1.366 (12)
C (21) - C (22)	1.359 (12)
C (22) - C (23)	1.364 (13)
C (23) - C (24)	1.382 (12)
C (25) - C (26)	1.374 (10)
C (25) - C (30)	1.387 (11)
C (26) - C (27)	1.388 (13)
C (27) - C (28)	1.363 (14)
C (28) - C (29)	1.372 (13)
C (29) - C (30)	1.377 (12)
C (31) - C (32)	1.382 (12)
C (31) - C (36)	1.397 (12)
C (32) - C (33)	1.380 (12)
C (33) - C (34)	1.375 (15)
C (34) - C (35)	1.369 (14)
C (35) - C (36)	1.379 (12)
C1 (1) - C (37)	1.77 (2)
C1 (2) - C (37)	1.615 (17)
P (2) - Pt (1) - P (1)	100.05 (7)
P (2) - Pt (1) - S (1)	172.28 (7)
P (1) - Pt (1) - S (1)	87.65 (7)

P (2) -Pt (1) -S (2)	87.60 (8)
P (1) -Pt (1) -S (2)	171.73 (8)
S (1) -Pt (1) -S (2)	84.75 (8)
C (7) -S (1) -Pt (1)	105.5 (3)
C (1) -S (2) -Pt (1)	105.2 (3)
C (8) -P (1) -C (31)	104.1 (4)
C (8) -P (1) -C (25)	104.1 (3)
C (31) -P (1) -C (25)	105.8 (4)
C (8) -P (1) -Pt (1)	107.3 (3)
C (31) -P (1) -Pt (1)	113.9 (2)
C (25) -P (1) -Pt (1)	120.2 (2)
C (19) -P (2) -C (13)	107.4 (4)
C (19) -P (2) -C (2)	102.5 (4)
C (13) -P (2) -C (2)	104.1 (4)
C (19) -P (2) -Pt (1)	117.1 (3)
C (13) -P (2) -Pt (1)	116.8 (3)
C (2) -P (2) -Pt (1)	107.3 (3)
C (2) -C (1) -C (6)	118.7 (9)
C (2) -C (1) -S (2)	122.3 (6)
C (6) -C (1) -S (2)	119.0 (8)
C (3) -C (2) -C (1)	119.8 (8)
C (3) -C (2) -P (2)	122.7 (7)
C (1) -C (2) -P (2)	117.4 (6)
C (2) -C (3) -C (4)	122.1 (10)
C (5) -C (4) -C (3)	118.7 (9)
C (4) -C (5) -C (6)	121.1 (9)
C (5) -C (6) -C (1)	119.7 (10)
C (12) -C (7) -C (8)	119.0 (8)
C (12) -C (7) -S (1)	119.3 (7)
C (8) -C (7) -S (1)	121.7 (6)
C (9) -C (8) -C (7)	118.1 (8)
C (9) -C (8) -P (1)	124.0 (6)
C (7) -C (8) -P (1)	117.9 (6)
C (10) -C (9) -C (8)	122.8 (9)
C (9) -C (10) -C (11)	118.2 (9)
C (12) -C (11) -C (10)	121.4 (9)
C (11) -C (12) -C (7)	120.4 (10)
C (14) -C (13) -C (18)	118.7 (7)
C (14) -C (13) -P (2)	119.3 (6)
C (18) -C (13) -P (2)	121.6 (6)
C (13) -C (14) -C (15)	120.8 (8)
C (14) -C (15) -C (16)	118.6 (9)
C (17) -C (16) -C (15)	120.1 (9)
C (16) -C (17) -C (18)	121.7 (10)
C (17) -C (18) -C (13)	120.0 (8)
C (24) -C (19) -C (20)	117.0 (7)
C (24) -C (19) -P (2)	117.5 (6)
C (20) -C (19) -P (2)	125.2 (6)
C (21) -C (20) -C (19)	120.7 (8)
C (22) -C (21) -C (20)	121.0 (8)
C (21) -C (22) -C (23)	119.7 (8)
C (22) -C (23) -C (24)	119.7 (8)
C (19) -C (24) -C (23)	121.9 (8)
C (26) -C (25) -C (30)	119.7 (8)
C (26) -C (25) -P (1)	117.6 (6)
C (30) -C (25) -P (1)	122.5 (6)
C (25) -C (26) -C (27)	119.7 (9)

C(28)-C(27)-C(26)	120.9(9)
C(27)-C(28)-C(29)	119.2(9)
C(28)-C(29)-C(30)	121.0(9)
C(29)-C(30)-C(25)	119.5(8)
C(32)-C(31)-C(36)	117.4(7)
C(32)-C(31)-P(1)	120.6(7)
C(36)-C(31)-P(1)	121.8(6)
C(33)-C(32)-C(31)	121.0(9)
C(34)-C(33)-C(32)	120.3(10)
C(35)-C(34)-C(33)	120.1(9)
C(34)-C(35)-C(36)	119.4(9)
C(35)-C(36)-C(31)	121.7(9)
Cl(2)-C(37)-Cl(1)	118.0(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pt(C₆H₄S-2-PPh₂)₂].
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pt(1)	26(1)	24(1)	33(1)	3(1)	1(1)	0(1)
S(1)	56(1)	26(1)	46(1)	0(1)	-6(1)	-3(1)
S(2)	53(1)	34(1)	46(1)	10(1)	-3(1)	5(1)
P(1)	26(1)	28(1)	32(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
P(2)	28(1)	30(1)	30(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	22(4)	43(5)	45(5)	5(5)	2(3)	3(4)
C(2)	30(4)	46(5)	21(4)	-1(4)	-2(3)	7(4)
C(3)	48(5)	50(6)	43(5)	3(5)	2(4)	3(5)
C(4)	48(5)	74(8)	35(5)	-5(5)	-1(4)	-5(5)
C(5)	59(6)	74(8)	33(5)	15(5)	-3(4)	-7(5)
C(6)	43(5)	66(7)	45(6)	26(5)	10(4)	12(5)
C(7)	26(4)	38(5)	44(5)	-10(4)	6(4)	-3(4)
C(8)	26(4)	31(5)	36(5)	-5(3)	3(3)	-7(3)
C(9)	55(5)	45(6)	38(5)	-1(5)	2(4)	-3(5)
C(10)	62(6)	69(7)	41(6)	-9(5)	-3(5)	-1(6)
C(11)	68(6)	52(7)	45(5)	-22(5)	3(5)	-13(5)
C(12)	49(5)	49(5)	64(6)	-22(6)	-5(4)	-6(5)
C(13)	33(4)	34(5)	35(5)	-2(4)	-8(3)	5(4)
C(14)	35(5)	34(5)	56(5)	4(4)	-1(4)	-3(4)
C(15)	28(5)	73(7)	67(7)	-8(6)	6(4)	-10(5)
C(16)	32(5)	49(6)	61(6)	-10(5)	-7(4)	6(4)
C(17)	38(5)	51(5)	73(6)	6(6)	-11(4)	23(5)
C(18)	39(5)	44(5)	48(5)	7(4)	1(4)	3(4)
C(19)	28(4)	34(4)	28(4)	1(4)	-5(3)	-4(3)
C(20)	43(5)	32(5)	52(5)	-3(4)	1(4)	3(4)
C(21)	55(6)	32(5)	71(6)	-1(4)	4(5)	-9(4)
C(22)	43(5)	48(6)	53(6)	-4(4)	2(4)	-12(4)
C(23)	35(5)	50(6)	47(5)	-6(4)	5(4)	4(4)
C(24)	37(5)	37(5)	54(6)	0(4)	1(4)	4(4)
C(25)	35(4)	27(4)	34(4)	-6(4)	-2(3)	-8(4)
C(26)	30(4)	53(5)	51(5)	7(5)	0(4)	3(5)
C(27)	32(5)	74(7)	76(7)	-11(6)	5(5)	4(5)
C(28)	55(6)	42(5)	55(6)	-2(5)	-10(5)	13(5)
C(29)	62(6)	41(5)	57(6)	11(5)	-19(5)	5(5)
C(30)	47(5)	38(5)	44(5)	10(4)	-1(4)	-3(4)
C(31)	24(4)	54(6)	31(4)	6(4)	-4(3)	-6(4)
C(32)	49(5)	41(5)	45(5)	8(4)	2(4)	-9(4)
C(33)	42(5)	82(9)	57(6)	14(6)	6(4)	-3(6)
C(34)	48(6)	72(8)	63(7)	12(6)	2(5)	-25(6)
C(35)	61(6)	47(6)	50(6)	13(5)	-7(5)	-21(5)
C(36)	39(5)	45(5)	32(5)	-2(4)	5(4)	-15(4)
C1(1)	223(6)	130(4)	137(4)	-24(3)	36(4)	61(4)
C1(2)	100(3)	139(4)	87(2)	-15(2)	-5(2)	-20(2)
C(37)	159(16)	163(17)	98(11)	24(12)	-41(11)	-78(15)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for *cis*-[Pt(C₆H₄S-2-PPH₂)₂].

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7934	7153	11883	56
H(4)	8320	6375	12820	63
H(5)	8560	4019	12972	66
H(6)	8313	2427	12215	62
H(9)	6865	4710	7981	55
H(10)	6675	2888	7320	69
H(11)	6695	606	7678	65
H(12)	7051	146	8653	65
H(14)	6115	5757	11368	50
H(15)	4844	7042	11401	67
H(16)	4695	9072	10821	57
H(17)	5766	9749	10236	65
H(18)	7002	8472	10179	53
H(20)	8117	8892	10889	51
H(21)	9347	10143	10754	63
H(22)	10553	9076	10418	58
H(23)	10515	6739	10171	53
H(24)	9269	5474	10277	51
H(26)	5660	5274	9760	54
H(27)	4434	6599	9575	72
H(28)	4392	8248	8835	61
H(29)	5575	8567	8264	64
H(30)	6801	7250	8431	51
H(32)	8798	4221	8636	54
H(33)	10032	5360	8371	72
H(34)	10186	7730	8533	73
H(35)	9104	8978	8963	64
H(36)	7899	7825	9274	47
H(37A)	10351	2101	8232	169
H(37B)	10127	2533	7577	169