



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA
DE COMPUESTOS DEL GRUPO 10 Y LIGANTES TIPO
PINZA S-P-S EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-E
(E = C, N, S, Si)

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. EDUARDO VALENTE GÓMEZ BENÍTEZ

TUTOR: Dr. DAVID MORALES MORALES 2007





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.

Jurado

Presidente

Dr. Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química UNAM

Primer Vocal

Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Facultad de Química UNAM

Segundo Vocal

Dr. Jesús Valdés Martínez
Instituto de Química UNAM

Tercer Vocal

Dr. José Francisco Delgado
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas IPN

Secretario

Dr. Norberto Farfán García
Facultad de Química UNAM

Primer Suplente

Dr. René Miranda Ruvalcaba
FES Cuautitlán UNAM

Segundo Suplente

Dr. Jean Michel Grevy Mcquart
Centro de Investigaciones Químicas UAEMorelos

Sustentante

Q. Eduardo Valente Gómez Benítez

Tutor

Dr. David Morales Morales

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca otorgada.

A la DGEP por la beca otorgada.

A los proyectos CONACyT J41206-Q y F58692, PAPIIT-UNAM IN116001 e IN114605 por el financiamiento del proyecto.

Al Instituto de Química-UNAM.

Al Dr. David Morales Morales por su guía en el desarrollo de esta tesis.

Al comité tutelar por sus comentarios y observaciones.

A los cristalógrafos del Instituto de Química Dr. Rubén Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega por la contribución con su trabajo al buen desarrollo de esta tesis.

A los miembros del Jurado por la revisión del manuscrito.

A la familia Gómez Benítez a quien amo y respeto, a la familia Lemus Santana y al laboratorio de química inorgánica 3, mi familia disfuncional.

Este trabajo se realizó en el laboratorio 3 de química inorgánica del Instituto de Química de la UNAM bajo la dirección del Dr. David Morales Morales, financiado con una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Tabla de contenido

Capítulo 1. Antecedentes generales

Ligantes fosfinotiol	13
Propiedades	14
2-fosfinobencenotioles	16
Compuestos tipo pinza	18
Referencias	21
Objetivos	23
Hipótesis	25

Capítulo 2. Compuestos de Pd(II). Síntesis y actividad catalítica

Antecedentes	26
Resultados	28
Reacciones tipo Mizoroki-Heck	38
Evaluación catalítica de los compuestos en reacción de Mizoroki-Heck	42
Reacciones tipo Suzuki-Miyaura	47
Evaluación catalítica de los compuestos en reacción de Suzuki-Miyaura	50
Reacciones de cianación	56
Evaluación catalítica de los compuestos en reacciones de cianación	59
Reacciones de acoplamiento C-N ó Hartwig-Buchwald	63
Evaluación catalítica de los compuestos en reacción de Hartwig-Buchwald	66
Comparación con otros sistemas catalíticos	69
Especies catalíticas	72
Mecanismos de reacción	74
Referencias	80

Capítulo 3. Compuestos de Ni(II). Síntesis y actividad catalítica

Antecedentes	84
Resultados	87
Reacciones de tiolación	95
Evaluación catalítica de los compuestos en reacciones de ariltiolación	97

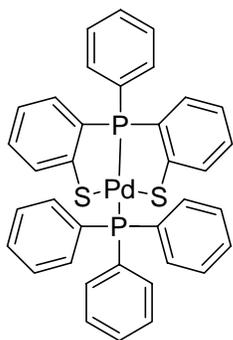
y alquiltiolación	
Especies catalíticas	102
Mecanismo de las tiolaciones de los compuestos en presencia de Zn(0)	103
Referencias	104
Capítulo 4. Compuestos de Pt(II). Síntesis y actividad catalítica	
Antecedentes	106
Resultados	108
Hidrosililación	118
Evaluación catalítica de los compuestos en reacciones de hidrosililación	121
Mecanismo de la reacción de hidrosililación	123
Referencias	124
Capítulo 5. Efecto del ángulo de mordida y activación de enlaces C-Cl	
Hemilabilidad	126
Activación de diclorometano	127
Resultados y discusión	128
Activación de dicloroetano	134
Efecto del ángulo de mordida	138
Compuestos puenteados	140
Referencias	147
Capítulo 6. Sección experimental	
Materiales y métodos	148
Referencias	162
Conclusiones	163

Abstract

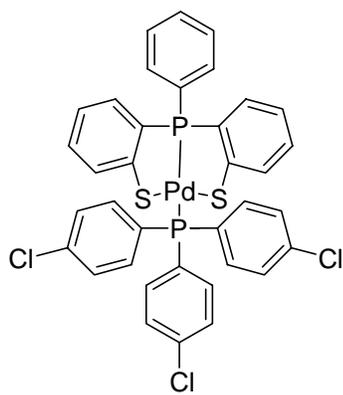
The present study describes the synthesis, characterization and catalytic evaluation of S-P-S pincer type compounds of transition metals of the group 10. Thus, depending on the metal center on the catalytic system $[M(S-P-S)(PAr_3)]$ $M= Ni(II), Pd(II)$ and $Pt(II)$ they have been successfully employed in C-C, C-N, C-S and C-Si cross coupling reactions. The enhanced reactivity of the catalytic system being attributable to the presence of the ligand S-P-S adding hemilabile properties to the catalyst precursors. These properties have been proved by control experiments showing that in the presence of diphenylphosphinoethane (dppe) partial de-ligation of the S-P-S ligand occurs and exhibiting the de-ligated thiolate moiety to be a non-innocent nucleophile leading to the activation of the C-Cl bond when the reactions were carried out in dichloromethane or dichloroethane. The subtle balance of both sterics and electronics for this C-Cl process was proved to be defined by the bite angle of the diphosphine. Hence, variations of the $P\cap P$ bite angle leads either to intractable mixtures of products when the bite angle $<$ dppe or dimeric diphosphine bridged species $(S-P-S)M-P\cap P-M(S-P-S)$ when the bite angle $>$ dppe.

Resumen

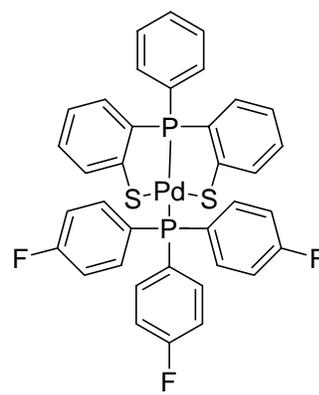
El presente estudio describe la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de compuestos tipo pinza S-P-S de metales de transición del grupo 10. Así, dependiendo del centro metálico en el sistema catalítico $[M(S-P-S)(PAr_3)]$ $M= Ni(II), Pd(II)$ y $Pt(II)$ éstos han sido utilizados exitosamente en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, C-N, C-S y C-Si. El mejoramiento de la reactividad del sistema catalítico puede ser atribuido a la presencia del ligante S-P-S sumado a las propiedades hemilábiles de los precursores catalíticos. Estas propiedades han sido probadas por experimentos control mostrando que en la presencia de difenilfosfinoetano (dppe) ocurre la descoordinación parcial del ligante S-P-S y exhibiendo que el tiolato descoordinado es un nucleófilo que dirige la reacción hacia la activación de enlaces C-Cl cuando éstas se llevan a cabo en diclorometano o dicloroetano. Se probó que el balance sutil entre los efectos estéricos y electrónicos para este proceso está definido por el ángulo de la difenilfosfina. Por lo tanto, variaciones del ángulo de mordida $P\cap P$ producen mezclas de productos poco tratables cuando el ángulo de mordida $< dppe$ ó especies diméricas puenteadas por difosfinas $(S-P-S)M-P\cap P-M(S-P-S)$ cuando el ángulo de mordida $> dppe$.



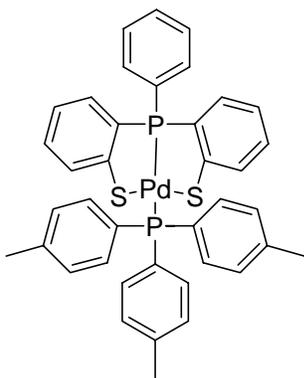
1



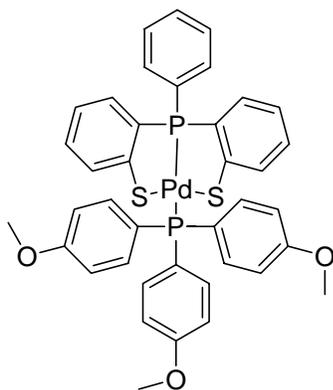
2



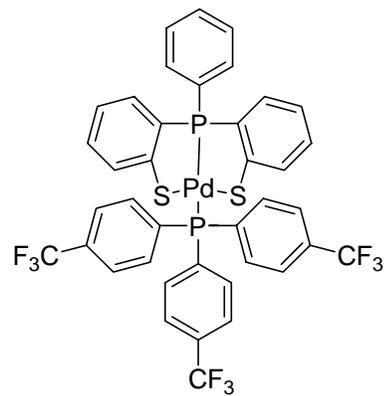
3



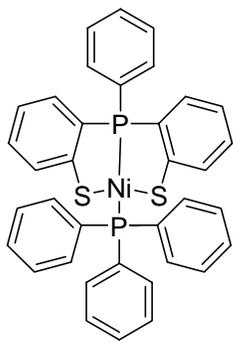
4



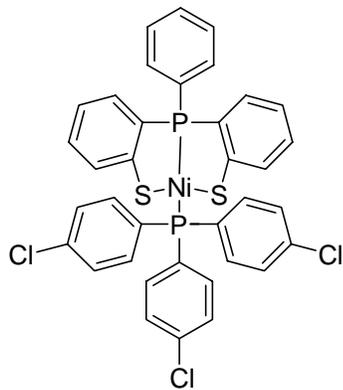
5



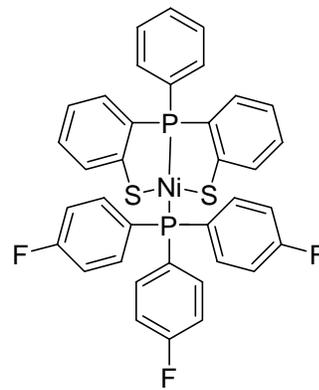
6



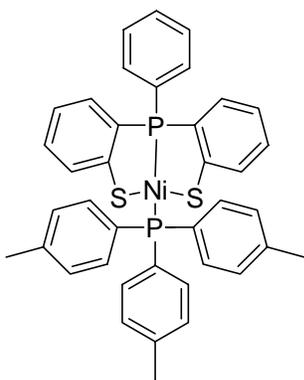
7



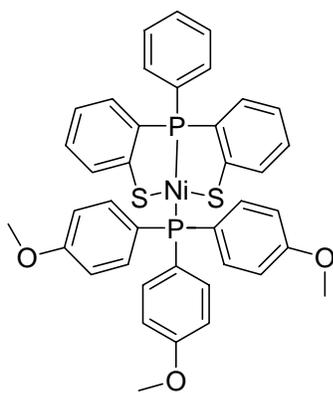
8



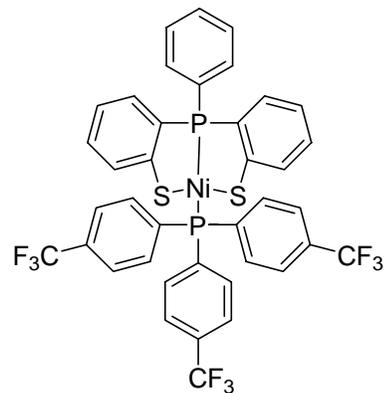
9



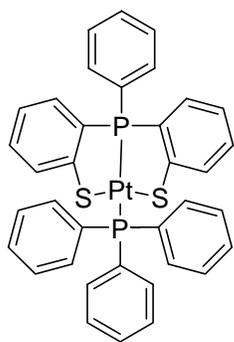
10



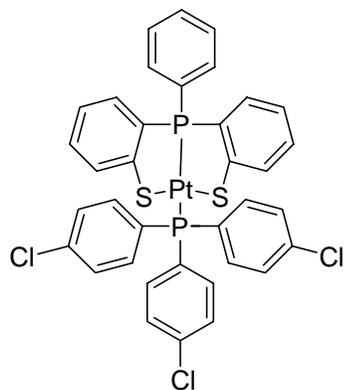
11



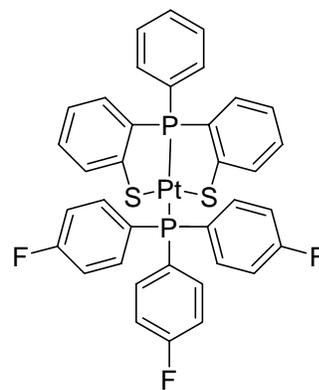
12



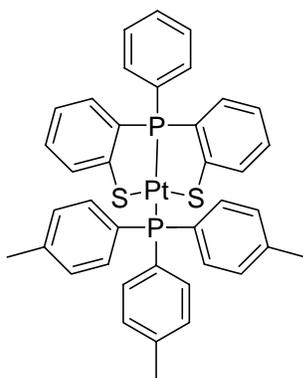
13



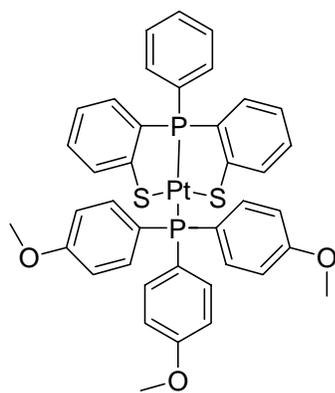
14



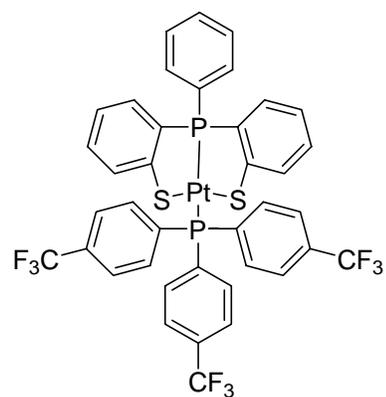
15



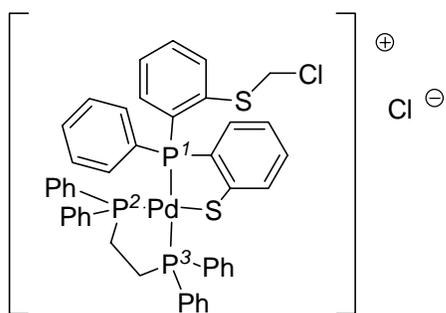
16



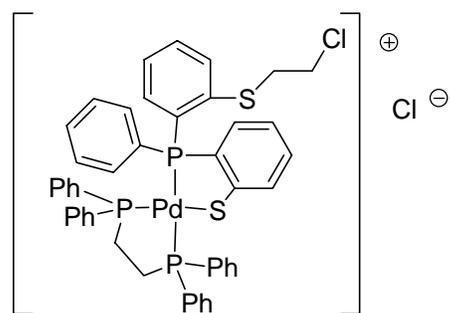
17



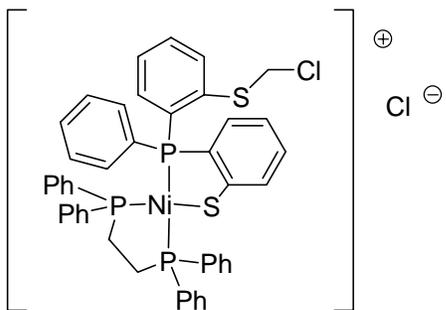
18



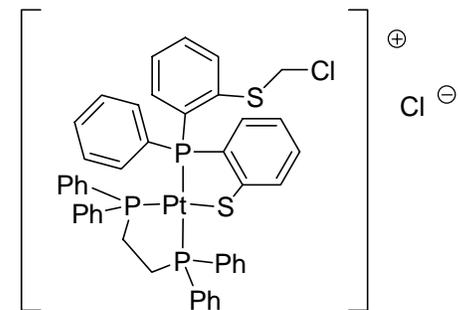
19



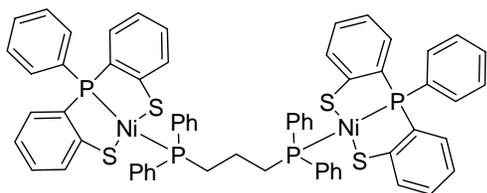
20



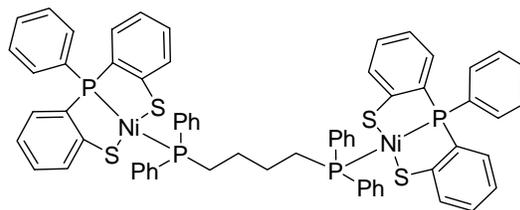
21



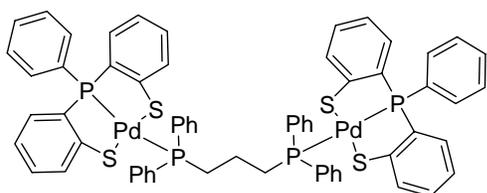
22



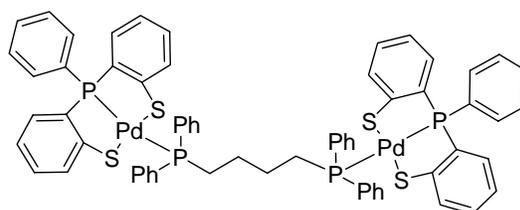
23



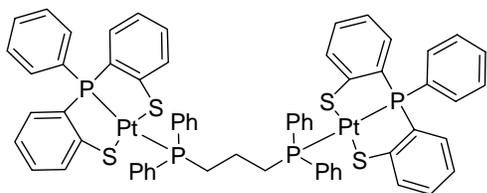
24



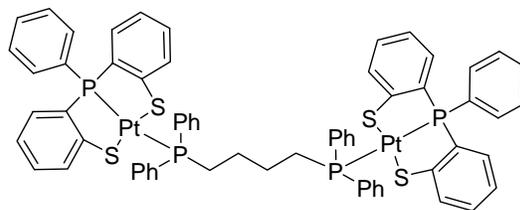
25



26



27



28

ACRÓNIMOS

TMEDA- tetrametiletilendiamina
BH₂Cl·SMe₂-sulfuro de dimetilo-monocloroborano
THF- tetrahidrofurano
RMN- resonancia magnética nuclear
ppm- partes por millón
[*ph*PS₂H₂]- bis-(fenil-2-tiol)fenilfosfina
[*ph*PS₂]²⁻- bis-(fenil-2-tiolato)fenilfosfina
dppm- difenilfosfinometano
dppe- difenilfosfinoetano
dppp- difenilfosfinopropano
dppb- difenilfosfinobutano
dpppe- 1,5-difenilfosfinopentano
Hdppet-2-difenilfosfinoetanotiol
Hdpppt-2-difenilfosfinopropanotiol
m/z- masa/carga
DPPF- difenilfosfinoferroceno
MeNCy₂- N,N'-d ciclohexilmetilamina
NMP-N-metilpirrolidona
DMF- N,N'-dimetilformamida
TON- número de ciclos catalíticos
TOF- frecuencia de ciclos catalíticos
PhBr- bromobenceno
PhCl- clorobenceno
Ph-B(OH)₂- ácido fenilborónico
PPh₃- trifenilfosfina

PAr_3 - triarilfosfina

BINAP-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo

Cp^* - pentametilciclopentadienil

DVDS- $[(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}_2]_2$

COD- ciclooctadieno

dba- dibenzilidenacetona

DMSO- dimetilsulfóxido

IR- infrarojo

L- ligante

X- halógeno

CG/EM- cromatografía de gases / espectrometría de masas

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentaron en diversos congresos nacionales e internacionales y en foros científicos de la especialidad, además se redactaron manuscritos que fueron evaluados y aceptados en revistas de arbitraje y circulación internacional. Se anexa también la referencia del artículo (4), producto de una estancia de investigación durante el Doctorado en el Institut für Anorganische und Analytische Chemie de la Westfälische Wilhelms-Universität Münster, en Alemania.

1. Synthesis of a neutral S-P-S pincer Pd(II) complex with the proligand $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ [$phPS_2H_2$]. The X-ray crystal structure of $[Pd(phPS_2)(PPh_3)]$.
Valente Gómez-Benítez, Simón Hernández-Ortega y David Morales-Morales.
Inorg. Chim. Acta 346 (2003) 256-260

2. Synthesis and characterization of
 $[Pd\{phP(C_6H_4-2-SCH_2Cl)(C_6H_4-2-S)\}(ph_2PCH_2CH_2Pph_2)]Cl$:
An example of hemilability and dichloromethane activation.
Valente Gómez-Benítez, Rubén A. Toscano y David Morales-Morales.
Inorg. Chem. Commun. 10 (2007) 1–6

3. Synthesis, characterization and catalytic evaluation in the Heck coupling reactions of S–P–S pincer complexes of the type $[Pd\{phP(C_6H_4-2-S)_2\}(PAr_3)]$.
Valente Gómez-Benítez, Simón Hernández-Ortega, Rubén A. Toscano y David Morales-Morales.
Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 2128–2138

4. Synthesis and catalytic activity of pincer-type bis(benzimidazolín-2-ylidene) palladium complexes.
F. Ekkehardt Hahn, Mareike C. Jahnke, Valente Gomez-Benitez, David Morales-Morales y Tania Pape.
Organometallics 24 (2005) 6458-6463

Capítulo 1. Antecedentes generales.

Ligantes fosfinitiol

Los ligantes fosfinitiol están constituidos por una fosfina, un tiol y una cadena alifática o aromática que los une. El interés que existe en este tipo de ligantes se debe a que tanto el átomo de P como el de S pueden coordinarse a una amplia variedad de metales y a la alta densidad electrónica que puede proveer el S en este tipo de ligantes.

El átomo de azufre S soporta una carga formal negativa y una vez unido al metal puede actuar como donador π debido a los dos pares de electrones no compartidos sobre el azufre. Por otro lado el fósforo P es neutro y, una vez unido al metal, no soporta ningún par de electrones no compartido, actuando como un aceptor π clásico.

Aunque existen otros tipos de ligantes P-S¹ como las fosfino-tioformamidas, los fosfinoditioformatos, los monosulfuros de difosfina y los fosfino-tioéteres (Figura 1), los fosfinitioles tienen la más alta densidad electrónica sobre el azufre una vez que se desprotona el tiol y éste se une al metal en forma de tiolato.

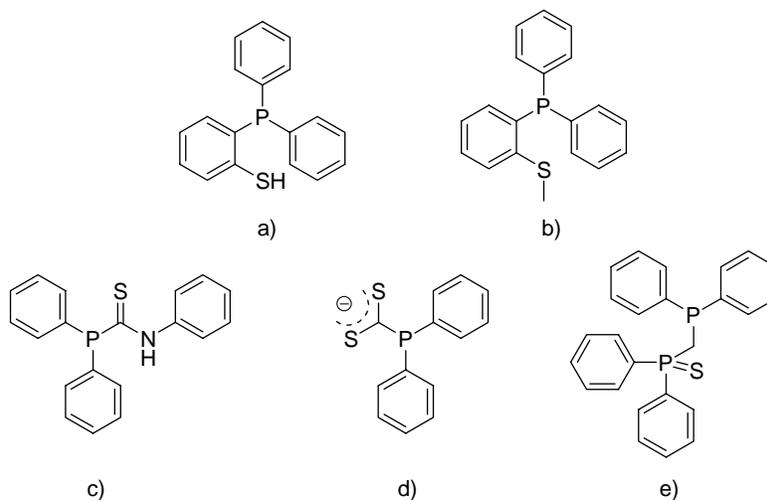


Figura 1. Esquema de ligantes P-S en donde: a) es un fosfinitiol; b) un fosfinitioéter; c) una fosfinitioformamida; d) un fosfinoditioformato; y e) monosulfuro de difosfina.

Además, aunque un número de fosfinotioles puenteados por fenileno han sido previamente preparados por dealquilación de tioéteres promovida por metales, llamada también reacción de Menntschunkin, el estudio sistemático de su química de coordinación fue impedido por el hecho de que no existiera una ruta preparativa general hasta el descubrimiento de la orto-litiación del bencenotiol² (Figura 2).



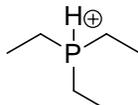
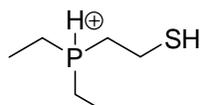
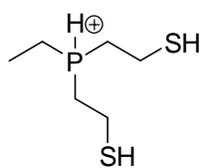
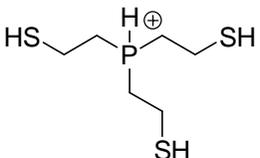
Figura 2. Reacción de *orto*-litiación del bencenotiol.

Sin embargo, a partir de que un número considerable de fosfinotioles substituidos han sido preparados por este método, la síntesis de otros ha sido limitado por la interferencia de sustituyentes en el paso inicial de la litiación: por ejemplo, no es posible preparar el 4-dimetilamino-2-difenilfosfinobencenotiol por la competencia de efectos directivos orto del tiolato y del grupo dimetilamino.

Propiedades

Los fosfinotioles presentan diferentes propiedades ácido-básicas. Por ejemplo, la adición de un grupo ω -sulfanilaquilo tiende a reducir la basicidad de la fosfina, como se ha visto en los valores de *pka* informados¹ de los iones fosfonio mostrados en la Tabla 1. Sin embargo la acidez del tiol está aparentemente muy poco afectada por el grupo ω -fosfinoalquilo, aunque éste esté libre o coordinado.

Tabla 1. Valores de pK_a de ligantes fosfinotioles.

Compuesto	pK_a
	8.7
	7.4
	6.1
	4.2

Por otro lado, los fosfinotioles son capaces de reaccionar en diferentes ambientes. Un ejemplo lo constituyen los compuestos puentados por etileno, los cuales se ha informado que son susceptibles de presentar reacomodos fotoquímicos para dar el correspondiente sulfuro de etilfosfina³. Esto procede via la formación de etilfosfinas y tiofosfinil-tioles, lo que indica que el proceso es intermolecular más que intramolecular.

Los aniones fosfinotiolatos puentados por fenilo de compuestos como $ph_2P(C_6H_4-SH-2)$, $phP(C_6H_4-SH-2)_2$, $CyP(C_6H_4-SH-2)_2$ y $ph(C_6H_4-MeO-o)P(C_6H_4-SH-2)_2$ reaccionan con $BH_2Cl \cdot SMe_2$ para dar $H_2BP(C_6H_4-S-2)$, dando lugar a una coordinación tetrahédrica sobre el boro (Figura 3). La estructura cristalina del compuesto resultante de la reacción con $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ y la subsecuente metilación del tiolato se informó previamente.⁴

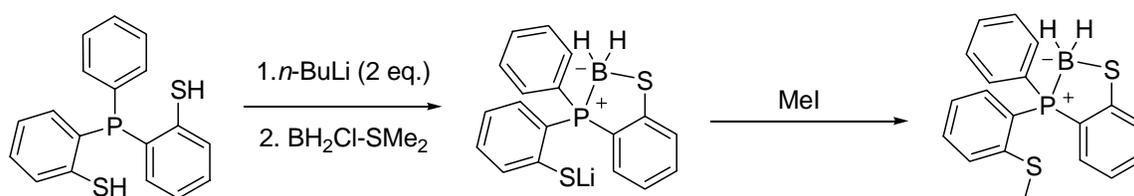


Figura 3. Esquema de reacción del ligante $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ con $BH_2Cl \cdot SMe_2$.

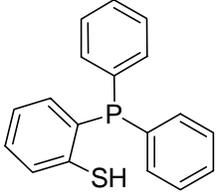
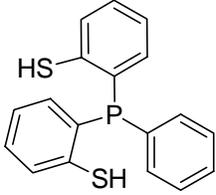
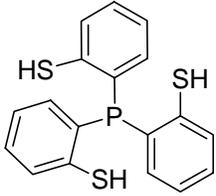
Adicionalmente, la condensación de fosfinotioles primarios y secundarios con compuestos carbonílicos da como resultado la producción de anillos de 5 miembros 1,3-tiafosfinanos.¹ El $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ es uno de los ligantes orgánicos que ha sido empleado para catalizar la cloración por radicales libres de derivados de fenoxitolueno sobre el grupo metilo⁵.

2-fosfinobencenotioles.

Los compuestos que contienen tanto grupos tiol como fosfinas pueden ser empleados como ligantes bidentados o polidentados. Hasta el informe de Block y Zubieta⁶ en 1989 sólo algunos ejemplos de estos ligantes y sus compuestos de coordinación eran conocidos. Este grupo de investigación notó que no sólo los tiofenoles 2,6-sustituidos y los piridinotioles 3,6-sustituidos podían prepararse de sus compuestos padres por *orto*-litiación y reacciones de sustitución electrofílica, sino que podían emplearse en la síntesis de 2-fosfinobencenotioles y 2-fosfinilbencenotioles.

Se informó que disoluciones de THF de 2-litiobencentiolato a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ con clorodifenilfosfina, diclorofenilfosfina, tricloruro de fósforo y los óxidos de estas fosfinas en rendimientos que van del 47 al 76% fueron sintetizados.

Tabla 2. Valores de desplazamiento en $^3P\{^1H\}$ (ppm) de ligantes fosfinotioles.

Compuesto	δ_P (ppm)
	-13.1
	-19.9
	-26.4

En esta serie de compuestos se observa que conforme se agregan más grupos 2-bencenotiolatos, la señal de P del ligante en el espectro de resonancia magnética nuclear tiende a desplazarse hacia más bajas frecuencias (Tabla 2). El efecto de un grupo tiol es el de donar más densidad electrónica al átomo de fósforo.

Existe un método alternativo al descrito por Block y Zubieta para la obtención de fosfinobencenotioles, que fue publicado por Baccolini⁷, en el cual se obtiene el benzotiadifosfol mediante una reacción dominó inesperada, tratando *p*-metiltioanisol con PCl_3 y AlCl_3 . El posterior tratamiento con reactivos de Grignard en THF da lugar al compuesto deseado.

Compuestos tipo pinza

Los primeros complejos organometálicos que contenían ligantes monoaniónicos tridentados fueron informados a fines de la década de los años setenta y debido a la forma en que se coordinan estos ligantes fueron llamados pinzas. Según varios reportes y revisiones como la de Martin Albrecht y Gerard van Koten⁸, los ligantes tipo pinza tienen la fórmula general $[2,6-(ECH_2)_2C_6H_3]^-$ (E-C-E) y consisten en un arreglo E-C-E tricoordinado monoaniónico, en donde E es un donador neutro de un par de electrones como NR_2 , PR_2 , AsR_2 , OR, o SR, y en donde C representa el carbono aniónico del anillo aromático 2,6-disustituido (Figura 4).

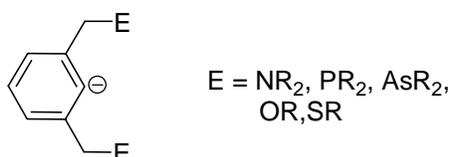


Figura 4. Esquema general de compuestos tipo pinza.

Estos compuestos han sido evaluados como precursores catalíticos en diversas transformaciones orgánicas y como sensores químicos de gases,⁹ dando buenos resultados. Algunos ejemplos de este tipo de ligantes se muestran en la Figura 5.

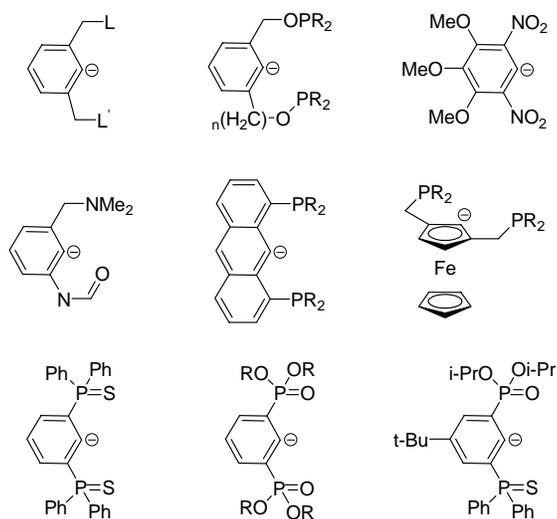


Figura 5. Ejemplos de ligantes tipo pinza.

Existen compuestos con ligantes tridentados que aunque no se apegan estrictamente a la definición antes expuesta, son considerados en algunos informes como compuestos tipo pinza por su disposición espacial. Por ejemplo, Peris y Crabtree¹⁰ consideran compuestos tipo pinza a los complejos C-N-C en donde C representa un carbono carbénico proveniente de imidazol y el N de una piridina. Klaus Jurkschat⁶, relata que al pasar de los años, los ligantes tipo pinza clásicos que contienen el esqueleto de fenilo y los metilenos puente han sido modificados y han sido desarrollados otro tipo de ligantes como los que contienen O puente (fosfinitos), N puente o que cuentan con esqueletos de antraceno o ferroceno. Recientemente Ozerov¹¹ desarrollo nuevos ligantes tipo pinza P-N-P e informó su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C, con activación del enlace N-H para dar un complejo neutro; y con un ligante similar P-N-P para dar compuestos catiónicos.¹²

Dupont¹³ en 2002 propone la síntesis simple y eficiente de complejos no simétricos de paladio tipo pinza a partir de la cloropaladación de alquinos heterosustituídos (Figura 6).

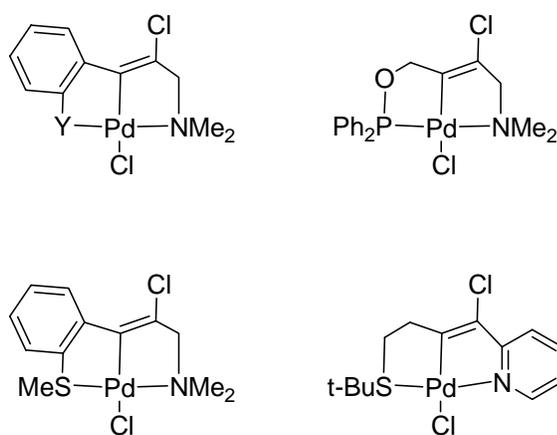


Figura 6. Esquema general de compuestos tipo pinza tipo Y-C-N.

Por otro lado, Le Floch¹⁴ informó la síntesis de un nuevo tipo de ligante pinza S-P-S (σ^4 , λ^5 -fosfinina) mediante la sulfurización de una fosfinina y la metalación con $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ tratamiento previo con *n*-butillitio, como se muestra en la Figura 7.

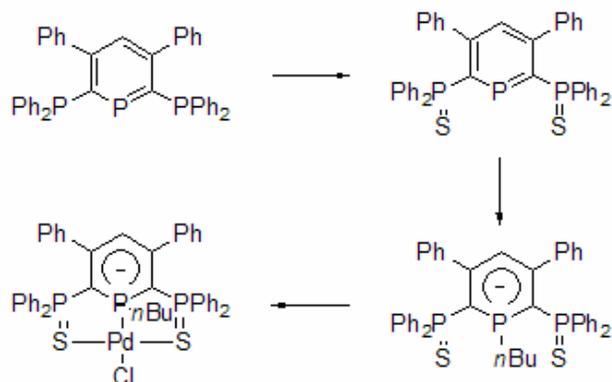


Figura 7. Compuestos tipo pinza S-P-S reportados por Le Floch.

Adicionalmente, Morales¹⁵ informó reacciones de ligantes fosfinobencenotioles potencialmente tridentados S-P-S $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ sobre compuestos de Rh(I) obteniendo especies con geometría tipo pirámide de base cuadrada y demostrando que efectivamente este tipo de ligantes ocupaban tres sitios de coordinación en los metales mencionados. Aunque se tienen informes de este ligante coordinado a otros metales de transición, sólo en este caso el ligante está dispuesto sobre un plano (Figura 8).

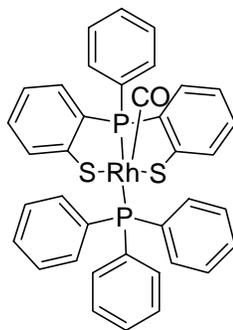


Figura 8. Compuesto de rodio con ligante tipo pinza S-P-S.

Por otro lado, Dilworth¹⁶ informa la síntesis de dímeros de Fe del tipo $\{Fe_2[phP(C_6H_4-S-2)]_3\}$, en los cuales cada átomo de Fe se encuentra en una geometría octaédrica distorsionada y compartiendo una cara común incluyendo tres puentes tiolato. Siendo el ambiente alrededor de cada centro metálico diferente debido al modo de enlace de los ligantes fosfinitiolato.

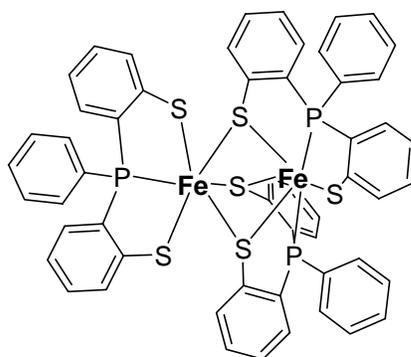


Figura 9. Compuesto bimetalico de Fe con ligante tipo pinza S-P-S.

En un caso, uno de los átomos de Fe tiene ambos azufres como donadores terminales, mientras que en el otro uno de los azufres es terminal y el otro actúa como puente entre los metales, y para el último caso ambos azufres actúan como puentes (Figura 9).

Referencias

1. J.R. Dilworth y N. Wheatley. *Coord. Chem. Rev.* 199 (2000) 89–158
2. G.Figuly, C. Loop y J.C. Martin. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 654-658
3. P.H.Leung, A.C. Willis y S.B. Wild. *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1406-1410
4. T. Imamoto, E. Hirakawa, Y. Yamanoi, T. Inoue, K. Yamaguchi y H. Seki. *J. Org. Chem.* 60 (1995) 7697-7700
5. Z. Yoshida, S. Kato, T. Fujiki, Y. Anemiya, *US Patent No. 4399075*, Agosto (1983)
6. E. Block, G. Ofori-Okai y J. Zubieta. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2327-2329
7. G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati y M. Monari. *Het. Chem.* 16 (2005) 339-345
8. M. Albrecht y G. van Koten. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3750-3781
9. M. Albrecht, R.A Gossage, M. Lutz, M. Speck y G. van Koten. *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 1431-1445
10. E. Peris y R. H. Crabtree. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2239–2246

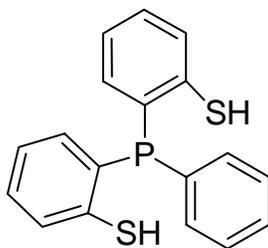
11. J. Fischer, M. Schurmann, M. Mehring, U. Zachwieja y K. Jurkschat. *Organometallics* 25 (2006) 2886-2893
12. L. Fan, B. M. Foxman y O. V. Ozerov. *Organometallics* 23 (2004) 326-328
13. G. Ebeling, M.R. Meneghetti, F. Rominger y J. Dupont. *Organometallics* 21 (2002), 3221-3227
14. M. Doux, N. Mezailles, M. Melaimi, L. Richard y P. Le Floch. *Chem. Commun.* (2002), 1566-1567
15. D. Morales-Morales, S. Rodriguez-Morales, J. R Dilworth , A. Sousa-Pedrares, Y. Zheng . *Inorg. Chim. Acta* 332 (2002) 101-107
16. P. Pérez-Lourido, J. Romero, J.A. García-Vázquez, J. Castro, A. Sousa, L. Cooper, J.R. Dilworth, R. Richards, Y. Zheng, J. Zubieta. *Inorg. Chim. Acta* 356 (2003) 193-202

En los últimos años se ha incrementado la atención a los ligantes polidentados que incorporan en su estructura tiolatos y fosfinas debido a la estructura y a la reactividad inusual que sus compuestos de coordinación con metales de transición pueden llegar a presentar.

Algunos de estos compuestos han sido usados como modelos de centros biológicos activos ó como modelos para el diseño de radiofarmacéuticos. Todos estos compuestos pueden mostrar variedad estructural y estados de oxidación inusuales, haciéndolos excelentes candidatos para probar su reactividad. En el caso específico compuestos con metales del grupo 10 las especies podrían ser evaluadas en reacciones catalíticas. Incluso, la presencia de este tipo de ligantes fosfinitiolato en la esfera de coordinación de complejos de metales de transición podría generar especies hemilábiles debido a su posible decoordinación parcial, lo que proveería sitios de coordinación vacantes para la entrada de sustratos en un ciclo catalítico. La atención de este trabajo se centra en el ligante potencialmente tridentado [*phPS*₂H₂] y su coordinación a metales del grupo 10, teniendo como antecedente que con el uso de compuestos tipo pinza como precatalizadores en reacciones de acoplamiento C-C se han obtenido especies estables a temperaturas de reacción altas y que han presentado una gran actividad. De acuerdo a esto se plantean los siguientes objetivos.

Objetivos

- Sintetizar y caracterizar complejos con metales de transición del grupo 10 y el ligante híbrido bis-(fenil-2-tiol)fenilfosfina , [*phPS*₂H₂].



Ligante híbrido S-P-S [*phPS*₂H₂].

- Estudiar el efecto de diferentes triarilfosfinas *p*-sustituidas en las propiedades de los compuestos sintetizados.

- Llevar a cabo la evaluación catalítica de estas especies en diversas reacciones de acoplamiento cruzado:

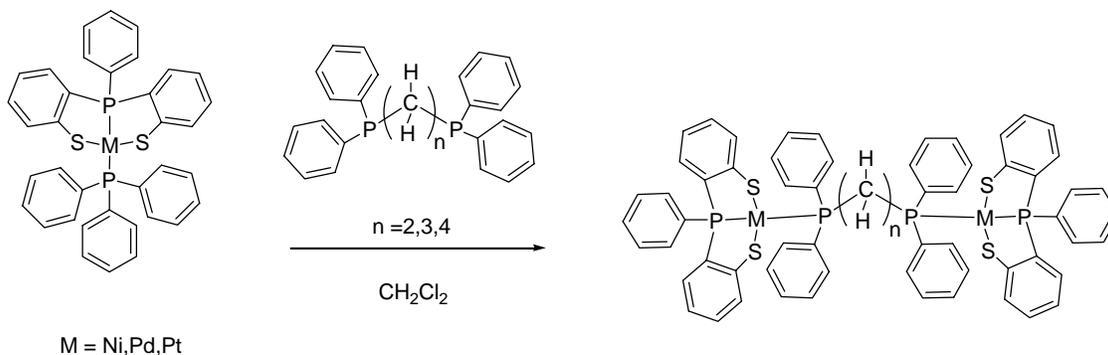
C-C (Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, cianación)

C-N (Hartwig-Buchwald)

C-S (Tiolación)

C-Si (Hidrosililación).

- Examinar la reactividad de los compuestos a sintetizar frente a fosfinas bidentadas con diferente número de carbonos puente con el fin de observar si la variación del ángulo de mordida hace manifiesto el efecto de hemilabilidad.



Hipótesis

- El ligante híbrido bis-(fenil-2-tiol)fenilfosfina [$phPS_2H_2$] se coordinará de manera tridentada con los metales del grupo 10.
- La triarilfosfina *p*-sustituida que ocupará la cuarta posición en los compuestos de coordinación modulara la densidad electrónica sobre el centro metálico correspondiente.
- Las especies sintetizadas podrán catalizar reacciones de acoplamiento C-E (E = C, N, S, Si).
- La triarilfosfina *p*-sustituida influirá en los rendimientos de las reacciones catalizadas.
- El ángulo de mordida de diferentes difenilfosfinas (dppe, dppp y dppb) en reacciones de sustitución influirá en la estructura que adopten los compuestos de coordinación resultantes.

Capítulo 2. Compuestos de Pd(II). Síntesis y actividad catalítica.

Antecedentes

Existe un número considerable de compuestos informados con ligantes que contienen fósforo y azufre unidos al paladio como metal central, debido a la versatilidad de este metal como precursor de catalizador en diferentes reacciones de importancia industrial, además de lo interesante que resulta el comportamiento del azufre como átomo donador en los tiolatos cuando se encuentran unidos a alguna fosfina (Figura 2.1).

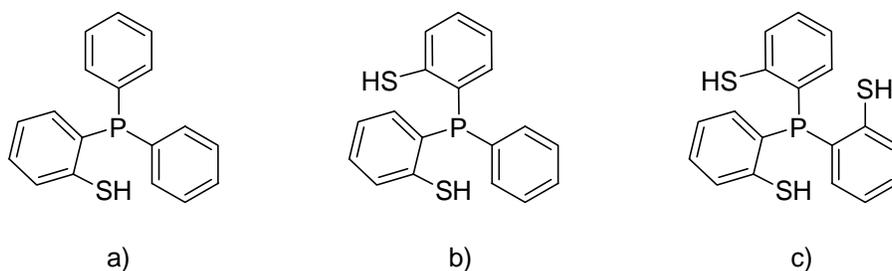


Figura 2.1 Esquema de los ligantes fosfinotiol potencialmente: a) bidentado $ph_2P(C_6H_4-SH-2)$; b) tridentado $phP(C_6H_4-SH-2)_2$; c) tetradentado $P(C_6H_4-SH-2)_3$.

Los primeros compuestos de paladio con ligantes fosfinotioéteres fueron informados en 1967 por Dyer, Workman y Meek.¹ Se informó la síntesis de una serie de compuestos con ligantes potencialmente bidentados $ph_2P(C_6H_4-SH-2)$, tridentados $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ y tetradentados $P(C_6H_4-SH-2)_3$. Se comportaron como ligantes bidentados los compuestos $ph_2P(C_6H_4-SH-2)_2$, y $phP(C_6H_4-SH-2)_2$, tridentado en el caso de $phP(C_6H_4-SH-2)_2$ cuando el contraion es perclorato; bidentados con $P(C_6H_4-SH-2)_3$ cuando se emplean iones cloruro y tetradentados cuando los iones son percloratos. Este informe sirvió para establecer de manera clara la diferencia en comportamiento entre Pd(II) y Ni(II) en presencia de ligantes iguales, en los que el Ni(II) tiende a formar estructuras pentacoordinadas.

La posibilidad de que los fosfinotiolatos pudieran formar puentes entre dos o más centros llevó a Real² y colaboradores a explorar la reactividad de 2-difenilfosfinoetanotiol (Hdppet) y difenilfosfinopropanotiol (Hdpppt) para formar especies puenteadas y por primera vez probar su actividad catalítica en reacciones de carbonilación (Figura 2.2).

Los resultados obtenidos ilustran que sólo el ligante con la cadena de tres carbonos logra formar especies puenteadas. Además, los resultados de la hidroesterificación con monóxido de carbono y metanol indican que los compuestos monoméricos con dos ligantes en isomería *trans* muestran buenos rendimientos, en tanto que la especie puente muestra bajos rendimientos.

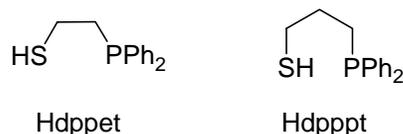


Figura 2.2. Esquema de los ligantes empleados para formar especies puenteadas.

El mismo autor en 2002³ preparó el ligante quiral (1-difenilfosfino-3-benziloxi)propano-2-tiol a partir de reacciones de apertura de tioranos y en 2003⁴, sintetiza ligantes fosfinitiolato quirales a partir de (-)-mentona a los cuales coordina Pd(II) y Pt(II) obteniendo compuestos enantioméricamente puros a partir de cetonas de bajo precio.

Evans⁵, sintetizó ligantes quirales fosfinitioéter y logró con sus derivados de Pd(II) catalizar de manera eficiente reacciones de alquilación alílica sobre sustratos cíclicos (Figura 2.3).

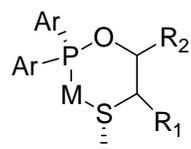


Figura 2.3 Esquema general de compuestos fosfinitioéter empleados por Evans.

Casey⁶ informó en el año 2000 el uso de ligantes fosfinitioéteres para la catálisis *in situ* tipo Heck con Pd(0) encontrando que este tipo de ligantes dieron lugar a mejores rendimientos que trifenilfosfina y otras fosfinas monodentadas y propone que esto es debido a la naturaleza hemilábil del grupo tioéter.

En 2002 Morales,⁷ publicó el uso de un complejo fosfinotioéter de paladio como catalizador eficiente de la reacción de Heck en condiciones aeróbicas. El ligante empleado [MeS-C₆H₄-2-(CH₂PPh₂)] se obtiene a partir del compuesto producto de la litación de [BrC₆H₄-2-(CH₂PPh₂)] y su posterior reacción con disulfuro de metilo. Su derivado de Pd(II) fue sintetizado a partir de la materia prima de Pd(II) [Pd(COD)Cl₂] (Figura 2.4).

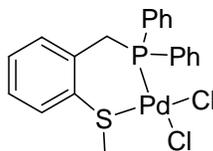


Figura 2.4 Representación del compuesto fosfino-tioéter empleado por Morales en catálisis.

Resultados

La reacción entre la materia prima *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] con un equivalente del ligante [*ph*PS₂H₂] en presencia de trietilamina como base y diclorometano como disolvente dió lugar al compuesto [Pd(*ph*PS₂)(PPh₃)] (**1**) como un polvo anaranjado en buenos rendimientos. En general el procedimiento es el mismo para los compuestos con las diferentes fosfinas *para*-sustituidas (Figura 2.5).

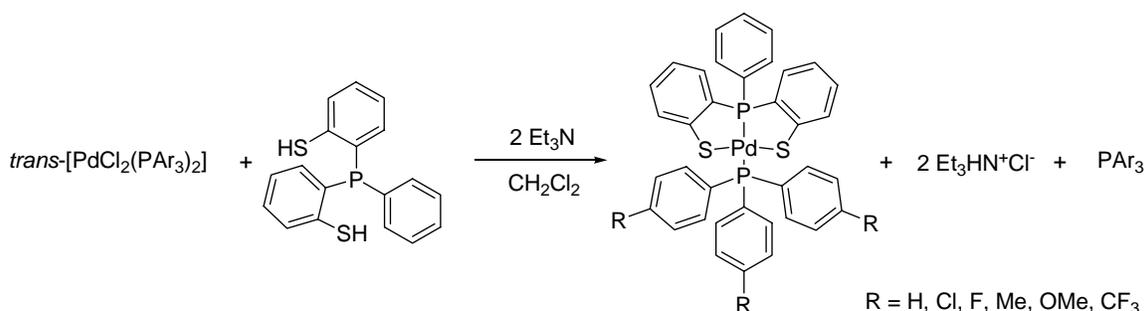


Figura 2.5 Esquema de reacción para la formación de los compuestos [Pd(*ph*PS₂)(PAr₃)].

Estos compuestos presentan características estructurales y espectroscópicas muy parecidas, por lo cual los resultados se discutirán de manera conjunta. Así, el espectro de IR y el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (¹H) no aportan mucha

información, ya que sólo muestran señales correspondientes a los anillos aromáticos de fenilo presentes en los compuestos. Además, en el caso de los compuestos $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3\}]$ (**4**) y $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3\}]$ (**5**) las señales debidas al grupo CH_3 en las arilfosfinas *p*-sustituidas se observan en δ 2.34 y 3.8 ppm respectivamente.

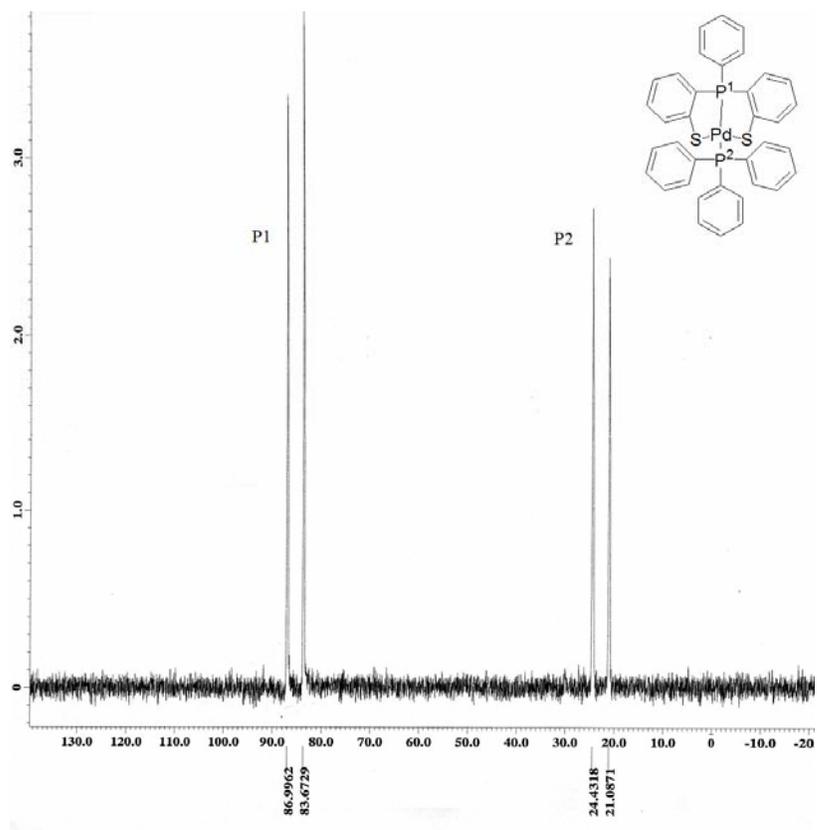


Figura 2.6 Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) a 25 °C del compuesto $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**1**).

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para estos complejos ofrece más información, mostrando dos señales dobles en el espectro. Por ejemplo, para el derivado de trifenilfosfina (**1**) se observa una señal a δ 85.33 ppm correspondiente al P1 del ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$ desprotonado unido al centro metálico de Pd(II) y otra en δ 22.76 ppm asignada a la PPh₃ P2 presente en la molécula, como se muestra en la Figura 2.6. El espectro muestra el patrón de un sistema AB. La constante de acoplamiento de $^2J_{\text{P-P}} = 405.6$ Hz es

congruente con los valores de constante de acoplamiento para dos P en configuración *trans*.⁸

Tabla 2.1. Desplazamientos en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

	Compuesto	δ - <i>phPS</i> ₂ (ppm)	δ -PPh ₃ <i>p</i> -sustituida (ppm)
1		85.33	22.76
2		86.04	21.29
3		85.74	20.58
4		84.89	20.86
5		84.59	19.13
6		86.78	23.12

Los resultados en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ son pruebas directas de la identidad de los complejos, ya que las variaciones observadas en el desplazamiento químico de las señales son un indicativo claro del efecto electrónico que causan los *para*-sustituyentes en las triarilfosfinas. Por ejemplo, para los complejos **5** y **6** las señales de P para $[\text{phPS}_2]^{2-}$ aparecen en $\delta = 86.78$ y 84.59 ppm respectivamente y representan los límites superior e inferior de la serie de complejos. Los resultados pueden ser racionalizados en términos de la mayor capacidad electroattractora del $-\text{CF}_3$ con respecto al sustituyente $-\text{OMe}$, por lo que el compuesto con sustituyente $-\text{CF}_3$ desprotege el núcleo P del ligante S-P-S llevando el desplazamiento hacia campo bajo. La tendencia que se observa para el desplazamiento químico de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{phPS}_2]^{2-}$ en la serie de complejos $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{Ar})_3]$ es la siguiente: $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3]$ (**5**) (84.59 ppm) < $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3]$ (**4**) (84.89 ppm) < $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (**1**) (85.33 ppm) < $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3]$ (**3**) (85.74 ppm) < $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3]$ (**2**) (86.04 ppm) < $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3]$ (**6**) (86.78 ppm). Esta tendencia lineal se puede observar en la Figura 2.7.

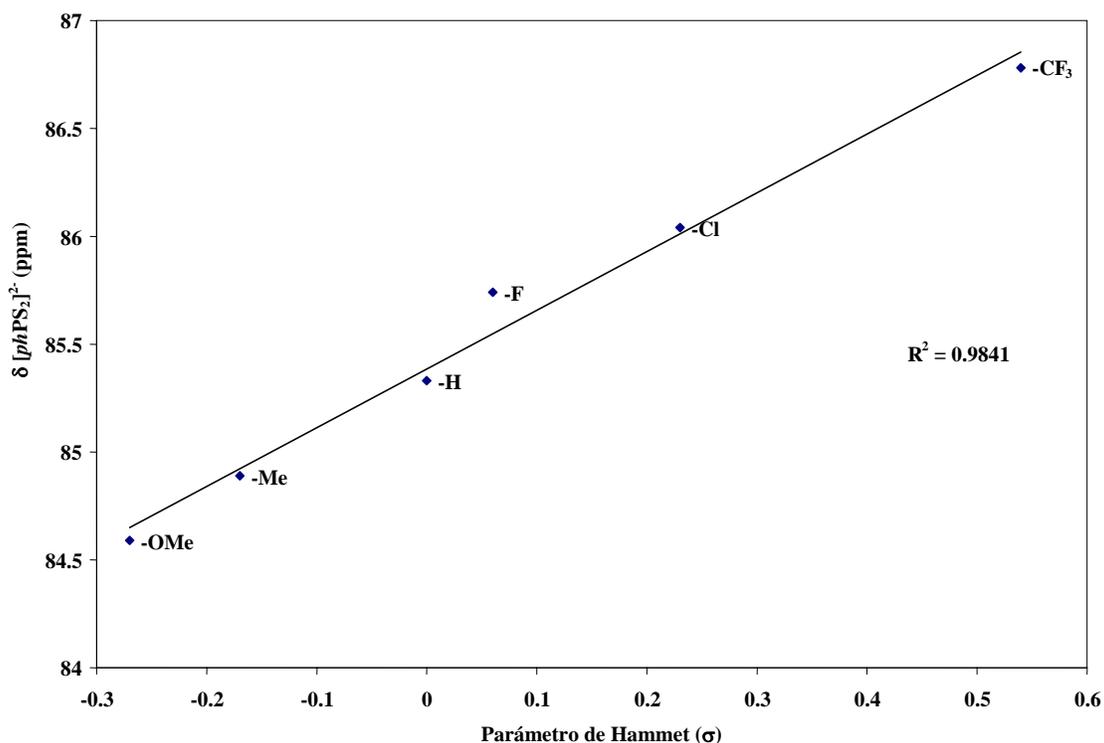
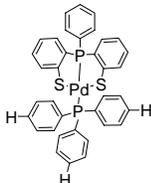
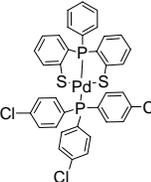
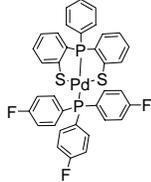
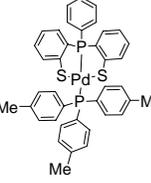
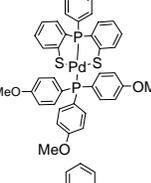
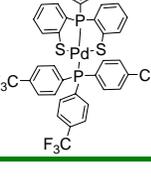


Figura 2.7 Desplazamiento químico (δ) del fragmento $[\text{phPS}_2]^{2-}$ (ppm) vs. parámetro de Hammet (σ).

Para el compuesto **1**, el análisis de espectrometría de masas mediante bombardeo de átomos rápidos positivos, FAB⁺ por sus siglas en inglés, exhibe el ion molecular 692 m/z y un pico adicional 430 m/z debido a la pérdida de la PPh₃, este patrón de fragmentación fue general (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Datos de EM-FAB⁺.

Compuesto / (m/z)	[M] ⁺	[M-PAr ₃] ⁺	[PAr ₃] ⁺
1 	692(53)	430(25)	262(100)
2 	796(18)	430(16)	366(8)
3 	746(57)	430(34)	316(44)
4 	734(18)	430(7)	304(100)
5 	782(15)	430(4)	352(27)
6 	896(37)	430(100)	466(44)

Adicionalmente se obtuvieron cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X de monocristal de los complejos $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3](\mathbf{5})$, $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3](\mathbf{4})$, $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\mathbf{1})$, $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3](\mathbf{3})$ y $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3](\mathbf{2})$. Múltiples intentos para obtener cristales de buena calidad del producto $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3](\mathbf{6})$ resultaron en cristales delgados de mala calidad para su estudio.

La integración de los datos colectados en los experimentos de rayos X se realizó empleando una celda monoclinica para los compuestos **1**, **3** y **6**, triclínico para **2** y ortorómbico para **5**. Los átomos remanentes fueron localizados por mínimos cuadrados y mapas de Fourier, empleando el grupo espacial $P 2_1/n$ con $Z=4$ para **3** y **6**, $P-1$ con $Z=4$ para **2**, $P na2_1$ con $Z=4$ para **5** y $P c$ con $Z=2$ para el compuesto **1** (Tabla 2.3).

Como ya se mencionó, las estructuras presentan semejanzas y en todos los casos el centro metálico de paladio se encuentra en un ambiente cuadrado ligeramente distorsionado (Figura 2.8). La esfera de coordinación de todos los complejos está constituida por el ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$ coordinado como un ligantes tipo pinza S-P-S y completando, una trifenilfosfina (PAr_3) localizada en posición *trans* al P del ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$. La principal distorsión de la geometría cuadrada es causada en todos los casos por la rigidez del ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$ y se refleja en los ángulos S(1)-Pd-S(2) y de una forma menos notoria en los ángulos P(1)-Pd-P(2) (Tabla 2.4). Las distancias Pd-P(2) son ligeramente más largas en los complejos que tienen fosfinas con grupos electrodonadores [-OMe 2.366(1) Å; -Me 2.369(2) Å] que en los complejos que tienen ligantes PAr_3 con grupos electroattractores [-Cl 2.344(2) Å; -F 2.360 Å], esto en parte debido al más pronunciado efecto de retrodonación hacia estos últimos grupos. Las distancias Pd-S son ligeramente diferentes, como ejemplo tenemos las del compuesto **1** {[Pd(1)-S(1) 2.300(2) y Pd(1)-S(2) 2.337(2) Å]} y son del orden con las que existen en otros compuestos de paladio con ligantes híbridos como $[\text{Pd}(\text{ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{S-2})_2]$ [Pd-S 2.308(2) Å]⁹ y $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{S-2})(\text{PPh}_3)]$ [Pd-S 2.270(2) Å]¹⁰. La diferencia en las distancias de enlace puede ser atribuible a la restricción de geometría impuesta por el ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$.

Por otro lado, también para el compuesto **1** se observa una marcada diferencia para la distancia de enlace Pd-P [Pd(1)- P(1) 2.227(2) Å y Pd(1)-P(2) 2.348(2) Å]. La

distancia Pd-P(1) es del mismo orden con la observada en [Pd (*ph*₂P(C₆H₄-S-2))] [Pd-P 2.291(1) Å] y [PdCl(*ph*₂PC₆H₄-S-2)(PPh₃)] [Pd-P 2.288(2) Å] ¹⁰, mientras que la distancia Pd-P(2) es comparable a la que se encuentra en [PdCl(*ph*₂PC₆H₄-S-2)(PPh₃)] [Pd- PPh₃ 2.343(2) Å].

La determinación de los puntos de fusión de los diferentes compuestos del tipo [Pd(*ph*PS₂)(PAr₃)] sugiere que estos compuestos tienen una estabilidad térmica considerable a altas temperaturas en estado sólido, exhibiendo puntos de fusión en el intervalo de 200 a 240°C sin descomposición visible. Basado en esta observación y en el hecho de que el ligante [*ph*PS₂]²⁻ podría tener un comportamiento hemilábil, promoviendo así la reactividad de estos compuestos, se decidió evaluar la actividad catalítica de estas especies en reacciones de acoplamiento C-C.

Tabla 2.3. Datos cristalográficos.

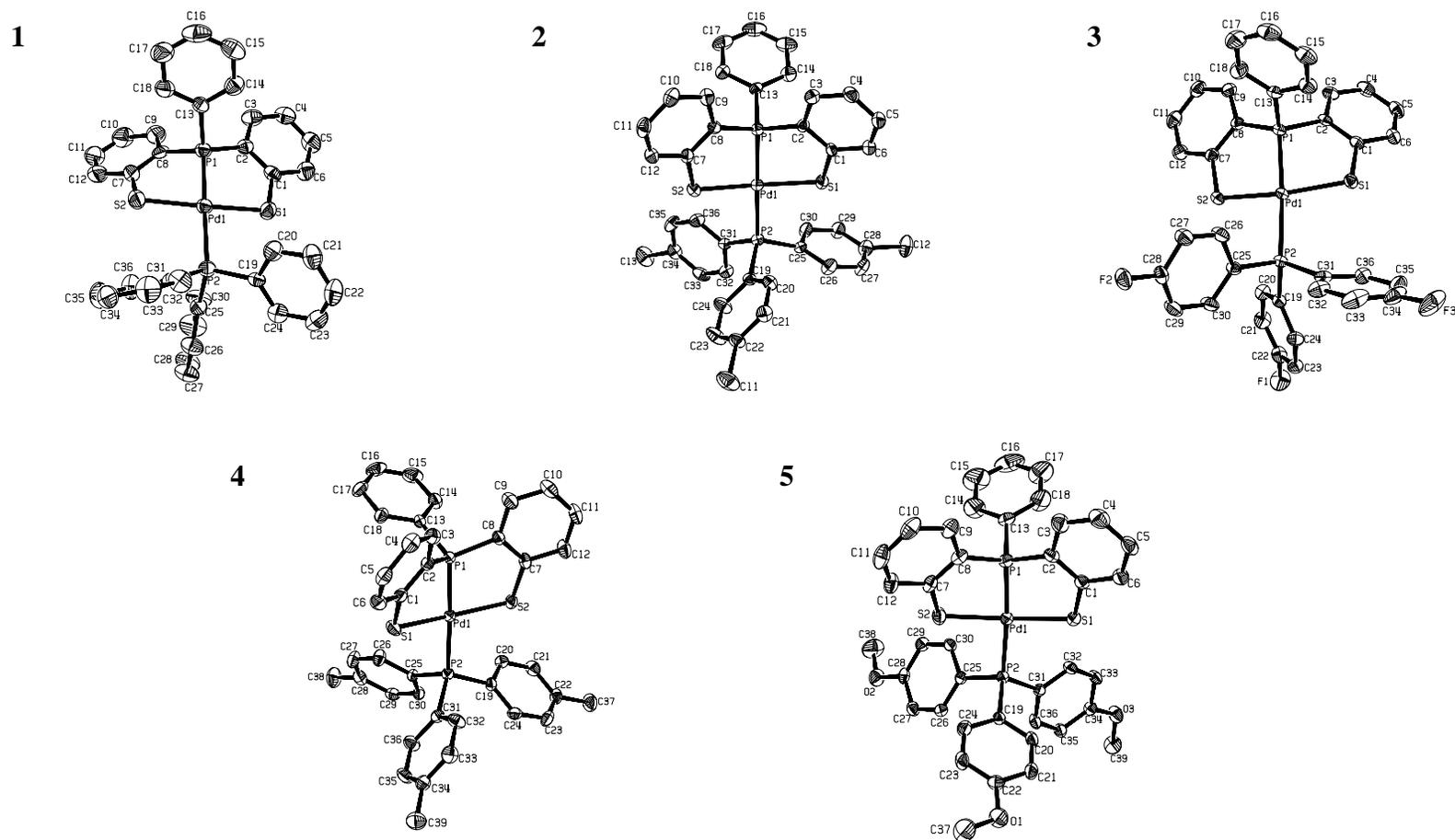
Fórmula empírica	1	2	3	4	5
	$C_{36}H_{28}P_2PdS_2$	$C_{36}H_{25}Cl_3P_2PdS_2$	$C_{36}H_{25}F_3P_2PdS_2$	$C_{39}H_{34}P_2PdS_2$	$C_{39}H_{34}O_3P_2PdS_2$
Peso molecular	693.04	796.37	747.02	735.12	783.12
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Ortorómbico	Monoclínico
Grupo espacial	Pc	P-1	P2(1)/n	Pna2(1)	P21/n
A(Å)	9.8375(5)	13.288(1)	10.255(1)	21.0875(1)	14.847(1)
B(Å)	16.2918(9)	13.294(1)	15.453(2)	10.2671(6)	12.829(1)
C(Å)	9.9065(5)	19.817(1)	20.936(2)	15.9009(9)	19.403(1)
α	90	105.283(1)	90	90	90
β	98.029(1)	93.742(1)	103.801(7)	90	109.392(1)
γ	90	91.615(1)	90	90	90
V(Å ³)	1572.16(1)	3365.9(4)	3222.0(6)	3442.7(3)	3486.1(4)
Z	2	4	4	4	4
Dx(g/cm ³)	1.464	1.572	1.540	1.418	1.492
F(000)	0.849 mm ⁻¹	1.035 mm ⁻¹	0.848 mm ⁻¹	0.780 mm ⁻¹	0.782 mm ⁻¹
Coefficiente de absorción	704	1600	1504	1504	1600
Reflecciones colectadas	12778	40314	6015	27143	28099
Reflecciones independientes	5499 [R(int) = 0.0519]	11920 [R(int) = 0.0771]	5674 [R(int) = 0.0277]	6038 [R(int) = 0.0661]	6157 [R(int) = 0.0920]
Datos/restricciones/ parámetros	5499 /2/ 370	11920/0/793	5674/0/398	6038/1/400	6157/0/427
Índices finales	R1 = 0.0404,	R1= 0.0594,	R1 = 0.0303,	R1 = 0.0464,	R1 = 0.0540
R[I >2sigma(I)]	wR2 = 0.0611	wR2= 0.0682	wR2 = 0.0522	wR2 = 0.0909	wR2 = 0.0608
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0528,	R1=0.1145,	R1 = 0.0503	R1 = 0.0530,	R1 = 0.1025
	wR2 = 0.0644	wR2=0.0771	wR2 = 0.0550	wR2 = 0.0940	wR2 = 0.0688

Tabla 2.4. Longitudes de enlace seleccionadas y ángulos para [Pd(*phPS*₂)(P(C₆H₅)₃)](**1**), [Pd(*phPS*₂)(P(C₆H₄-4-Cl)₃)](**2**), [Pd(*phPS*₂)(P(C₆H₄-4-F)₃)](**3**), [Pd(*phPS*₂)(P(C₆H₄-4-Me)₃)](**4**) y [Pd(*phPS*₂)(P(C₆H₄-4-OMe)₃)](**5**).

Longitudes de enlace (Å)									
1		2		3		4		5	
Pd(1)-P(1)	2.227(2)	Pd(1)-P(1)	2.229(2)	Pd(1)-P(1)	2.227(1)	Pd(1)-P(1)	2.225(1)	Pd(1)-P(1)	2.222(1)
Pd(1)-S(1)	2.300(2)	Pd(1)-S(2)	2.309(2)	Pd(1)-S(2)	2.311(1)	Pd(1)-S(2)	2.304(1)	Pd(1)-S(1)	2.317(1)
Pd(1)-S(2)	2.337(2)	Pd(1)-S(1)	2.311(2)	Pd(1)-S(1)	2.337(1)	Pd(1)-S(1)	2.334(1)	Pd(1)-S(2)	2.319(1)
Pd(1)-P(2)	2.348(2)	Pd(1)-P(2)	2.344(2)	Pd(1)-P(2)	2.360(1)	Pd(1)-P(2)	2.369(1)	Pd(1)-P(2)	2.366(1)
Ángulos de enlace (°)									
P(1)-Pd(1)-S(1)	87.00(6)	P(1)-Pd(1)-S(1)	85.62(6)	P(1)-Pd(1)-S(1)	84.18(3)	P(1)-Pd(1)-S(1)	84.54(6)	P(1)-Pd(1)-S(1)	85.51(5)
P(1)-Pd(1)-S(2)	84.13(6)	P(1)-Pd(1)-S(2)	86.68(6)	P(1)-Pd(1)-S(2)	86.30(4)	P(1)-Pd(1)-S(2)	86.19(5)	P(1)-Pd(1)-S(2)	85.03(5)
S(1)-Pd(1)-S(2)	164.90(6)	S(1)-Pd(1)-S(2)	161.80(6)	S(1)-Pd(1)-S(2)	165.21(4)	S(1)-Pd(1)-S(2)	162.03(7)	S(1)-Pd(1)-S(2)	164.37(5)
P(1)-Pd(1)-P(2)	177.73(8)	P(1)-Pd(1)-P(2)	178.04(7)	P(1)-Pd(1)-P(2)	173.07(3)	P(1)-Pd(1)-P(2)	176.28(6)	P(1)-Pd(1)-P(2)	175.76(5)
S(2)-Pd(1)-P(2)	97.04(6)	S(2)-Pd(1)-P(2)	94.49(6)	S(2)-Pd(1)-P(2)	92.19(4)	S(2)-Pd(1)-P(2)	94.64(5)	S(2)-Pd(1)-P(2)	90.91(5)
S(1)-Pd(1)-P(2)	91.44(6)	S(1)-Pd(1)-P(2)	93.71(6)	S(1)-Pd(1)-P(2)	98.56(3)	S(1)-Pd(1)-P(2)	95.60(5)	S(1)-Pd(1)-P(2)	98.71(5)

Figura 2.8 Representación tipo ORTEP de las estructuras de $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (**1**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**2**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3)]$ (**3**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3)]$ (**4**) y $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3)]$ (**5**) .

Los elipsoides están dibujados al 50% de probabilidad mostrando los átomos marcados en el esquema. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.



Reacciones tipo Mizoroki-Heck

Antecedentes

Desde principios de los años setenta la llamada reacción de Heck ha significado una gran herramienta para la realización de acoplamientos C-C entre alquenos y compuestos orgánicos halogenados. La reacción consiste en el acoplamiento catalizado por paladio de halogenuros o triflato, ya sea de arilo o de vinilo con olefinas (Figura 2.9).

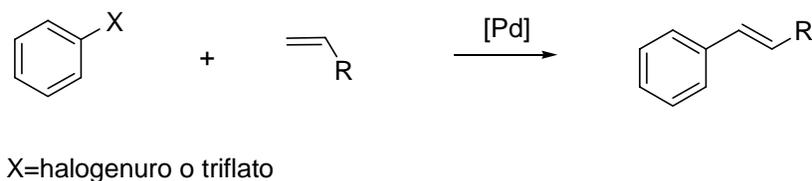


Figura 2.9 Esquema general de la reacción de Mizoroki-Heck.

En el campo de la química orgánica, ha sido empleada para sintetizar intermediarios de fármacos de alto valor comercial como el naproxeno[®] (Figura 2.10).

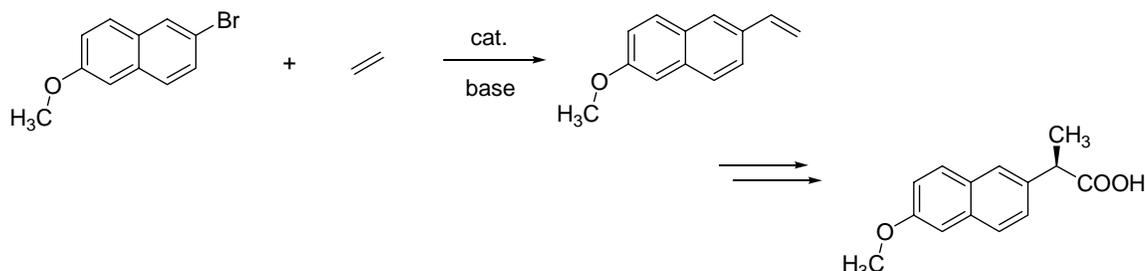


Figura 2.10 Esquema de la reacción de Heck empleada en la síntesis de intermediarios del naproxeno.

Como precatalizadores de esta reacción se han empleado un gran número de complejos y aunque el mecanismo más aceptado para esta reacción incluye especies del tipo Pd(II)/Pd(0), la naturaleza de las especies activas involucradas en este ciclo no está por completo entendida. De tal suerte que, también ha sido propuesto un mecanismo via intermediarios de Pd(IV)/Pd(II), aunque no hay evidencias contundentes que lo sustenten.

A continuación se presenta una breve revisión de los compuestos tipo pinza que han sido informados como precursores catalíticos en la reacción de Heck.

En 2000 Morales y Jensen¹¹ informaron la olefinación de clorobencenos con el compuesto fosfinito tipo pinza $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OP}^i\text{Pr}_2)_{2-2,6}\}]$ (Figura 2.11). Este compuesto tiene como ventaja que puede ser preparado a partir de resorcinol, el cual tiene un bajo costo a nivel comercial. Este compuesto activa clorocompuestos, incluyendo el *p*-cloroanisol, empleando una cantidad de precursor catalítico de 0.67 % a una temperatura de 180°C por 24 h de reacción ó a 120°C en 5 días con Cs_2CO_3 como base.

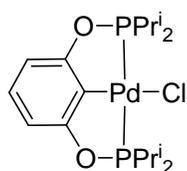


Figura 2.11 Compuesto fosfinito tipo pinza P-C-P.

Más tarde, en 2002 Crabtree¹² informó la síntesis de compuestos tipo pinza C-N-C con imidazoles como brazos carbénicos NHC y el centro de átomo de nitrógeno de un anillo piridínico (Figura 2.12). Dicho compuesto se encuentra N sustituido por un butilo sobre el anillo de imidazolio y es catiónico, presentando bromuro como contraión.

Con esta especie en cantidades de $2 \times 10^{-3}\%$ mol y 20% de tetrabutilamonio se logró activar *p*-clorobenzaldehído con rendimientos de hasta 87% del correspondiente isómero *trans*-estilbeno y un 8% *cis*-estilbeno. Mientras que con $2 \times 10^{-4}\%$ molar de compuesto de paladio se puede obtener un número de ciclos TON (turnover number) por sus siglas en inglés, de hasta 75000, resultando uno de los compuestos más activos informados hasta hoy. Las reacciones fueron llevadas a cabo en atmósfera abierta al aire y con disolventes grado reactivo sin ningún efecto sobre la actividad del catalizador.

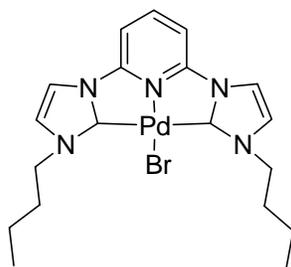


Figura 2.12 Diagrama del compuesto bidentado tipo pinza C-N-C.

En 2003 Tejada¹³ y colaboradores informan la síntesis de compuestos de Pd(II) basados en el 1,2,4-triazol (Figura 2.13) y su aplicación como precursor catalítico en reacciones tipo Heck entre clorobenzenos activados y butilacrilato con cantidades altas de bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase. La reacción se llevó a cabo en la presencia de catalizador al 1% a 140°C y 15 horas ó más de tiempo de reacción.

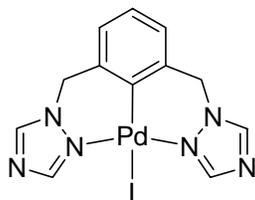


Figura 2.13 Compuesto tipo pinza N-C-N con 1,2,4-triazol.

También en 2003, Chung¹⁴ emplea compuestos tipo pinza N-C-N (Figura 2.14) y hace una comparación con el compuesto N-C-N análogo en el cual el nitrógeno donador se encuentra unido a dos grupos metilos. Era sabido que este último compuesto presentaba una baja estabilidad térmica a las condiciones de reacción en comparación con los compuestos tipo pinza P-C-P, esto atribuido a que el nitrógeno se descoordinaría mucho más fácilmente llevando pronto a la formación de negro de paladio.

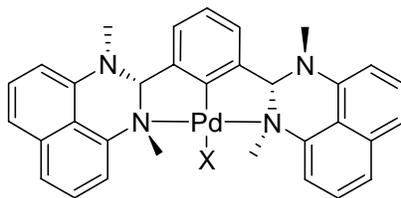


Figura 2.14 Compuesto tipo pinza N-C-N reportado por Chung.

El nuevo compuesto N-C-N resultó activo con bromobencenos sustituidos en la posición *para* con altos TON mostrando la siguiente tendencia: $\text{NO}_2 \gg \text{CHO} \gg \text{H}$, OMe. Esta tendencia sugiere que la adición oxidativa del halogenuro de arilo afecta la velocidad total de la reacción.

En 2004 Weck¹⁵ informó el uso de catalizadores tipo pinza S-C-S soportados en sílica en reacciones de Heck de iodobenceno y *n*-butilacrilato. Mediante el uso de la prueba de la gota de mercurio determinó la presencia de Pd(0). De esta forma el autor concluye que lo que realiza la catálisis es una especie de Pd(0) producto de la descomposición del compuesto soportado en la sílica.

En ese mismo año Liang¹⁶ empleando un compuesto P-N-P de Pd(II) (Figura 2.15) en el que los grupos donadores de la pinza son fenilfosfinas logró buenos rendimientos en reacciones de acoplamiento de acrilato de etilo y algunos bromobencenos. A pesar de que a diferencia de los otros compuestos tipo pinza mencionados anteriormente estos compuestos no se encuentran unidos al metal via un enlace σ M-C.

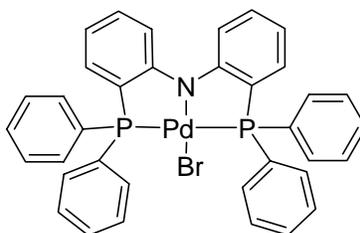


Figura 2.15 Diagrama del compuesto de paladio tipo pinza P-N-P.

En 2005 Chen¹⁷ sintetizó compuestos de Pd(II) tipo pinza C-N-N (Figura 2.16) en donde el Pd se encuentra ortometalado, el nitrógeno central corresponde a una imida y el último N corresponde a una amina alquímica o heterocíclica.

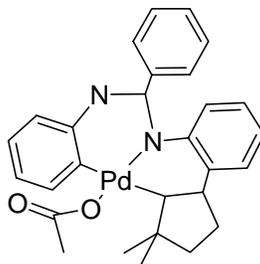


Figura 2.16 Diagrama del compuesto de paladio tipo pinza C-N-N.

Con el compuesto presentado en la figura se lograron los mejores rendimientos para el acoplamiento de bromobencenos con estireno en presencia de Cs_2CO_3 como base.

Evaluación catalítica de los compuestos [Pd(*ph*PS₂)(PAr₃)] en reacción de Mizoroki-Heck

Se evaluó la actividad catalítica de los compuestos fosfinotiolato del tipo [Pd(*ph*PS₂)PAr₃] en reacciones de Heck entre de yodo ó bromobencenos y estireno. La estabilidad de estos compuestos al aire y a la humedad permitió llevar a cabo las reacciones catalíticas en un ambiente aeróbico empleando sustratos grado reactivo. Resultados preliminares de la reacción de estireno (3.2 mmol) con yodo ó bromobenceno (2.5 mmol) empleando el complejo **1** como precursor catalítico (4.33×10^{-3} mmol) en N,N-dimetilformamida (DMF) (3 mL) como disolvente y Na₂CO₃ (3.77 mmol) como base dieron rendimientos cuantitativos después de 24 h a una temperatura de 160 °C. La elección inicial de Na₂CO₃ es debido a que esta base es un sólido en la mezcla de reacción, teniendo sólo el efecto de capturar el ácido formado durante la reacción sin ninguna interferencia en el proceso. Además, desde el punto de vista económico esta sal resulta la más barata de una serie de bases potencialmente útiles para este proceso, como el carbonato de Li ó de K. Sin embargo, experimentos posteriores a sólo 4 h de tiempo de reacción revelaron que es en realidad el Cs₂CO₃ la mejor base con 76% de conversión con respecto a los estilbenos. Resulta mejor que el Na₂CO₃ que sólo da una conversión de 38% y que la Et₃N con un 43% de conversión bajo las mismas condiciones de reacción, estos últimos probablemente debido a la coordinación de la Et₃N a la especie catalítica. Con estas condiciones preliminares se decidió proceder a determinar cuál de los compuestos [Pd(*ph*PS₂)PAr₃] sería el mejor precursor catalítico para el acoplamiento de estireno y bromobenceno. Los

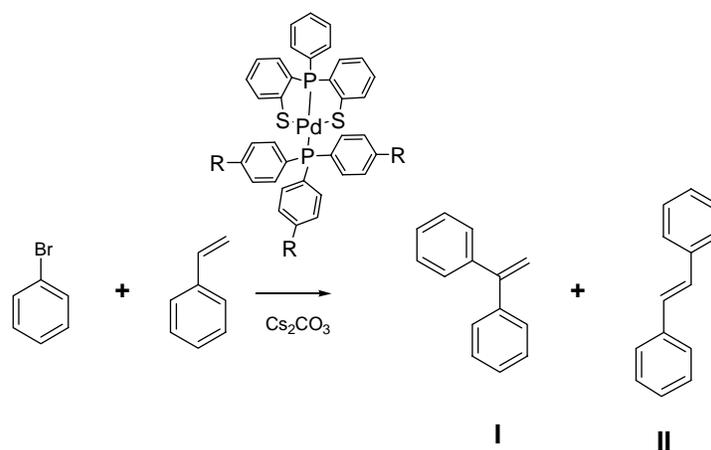
resultados obtenidos revelan que el compuesto **1** es el más activo. Sin embargo, los resultados mostrados en la tabla 2.5 parecen indicar que los sustituyentes en posición *para* de la triarilfosfina empleada tienen un efecto mínimo en el proceso. Estos resultados permiten concluir que muy probablemente el paso inicial de la reacción empleando este tipo de compuestos involucre la descoordinación del ligante PAr₃. Así se generan sitios de coordinación vacantes para los sustratos entrantes, lo que permite el proceso de adición oxidativa del sustrato sobre el centro de paladio.

Adicionalmente, se decidió explorar la reactividad del compuesto **1**, el cual da lugar a las mejores conversiones, en comparación con una serie de bromobencenos *para*-sustituídos. Los resultados obtenidos de estos experimentos muestran que los grupos electroattractores en el anillo de bromobenceno favorecen su acoplamiento con estireno, teniendo conversiones superiores al 99% para el *p*-bromobenzaldehído. Este resultado puede racionalizarse en términos de efectos inductivos. En los casos donde los bromobencenos tienen grupos electrodonadores, el exceso de densidad electrónica podría fortalecer el enlace C-Br, haciendo más difícil su activación.

Experimentos realizados con clorobenceno y el compuesto **1** dieron como resultado sólo trazas de estilbena, probablemente como consecuencia de su descomposición a negro de paladio en el seno de la reacción.

Por último, se realizaron experimentos con cantidades menores de precursor catalítico, obteniendo un TON máximo de 17598 para yodobenceno y un TON máximo de 6797 para bromobenceno.

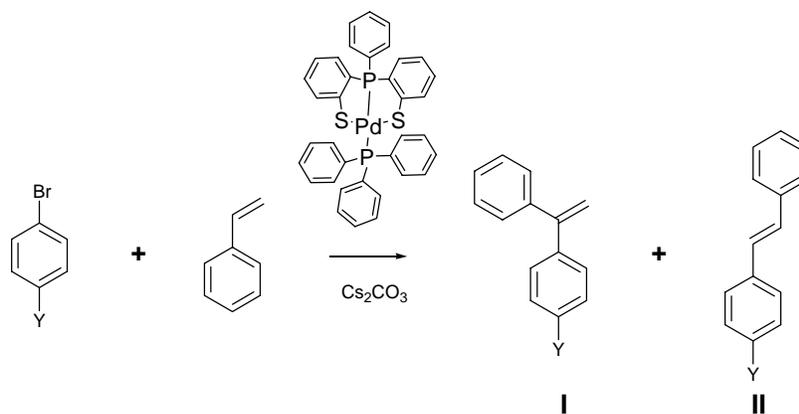
Tabla 2.5 Acoplamientos tipo Heck de bromobenceno con estireno empleando [Pd(*ph*PS₂)(PAr₃)].



$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})_3$	Parámetro Hammet	I	II	Conversión* (%)
	-0.27	9.83	64.22	74.05
	-0.17	9.41	60.59	70.00
	0	10.62	65.53	76.15
	0.06	8.25	57.24	65.50
	0.23	10.82	64.14	74.96
	0.54	9.40	61.30	70.70

Condiciones de reacción: 160 °C, 4 h, 2.5 mmol Br-Ph, 3.2 mmol estireno, $4.33 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd], 3mL DMF, 3.77 mmol Cs_2CO_3 . *Las conversiones están calculadas en base al bromobenceno residual.

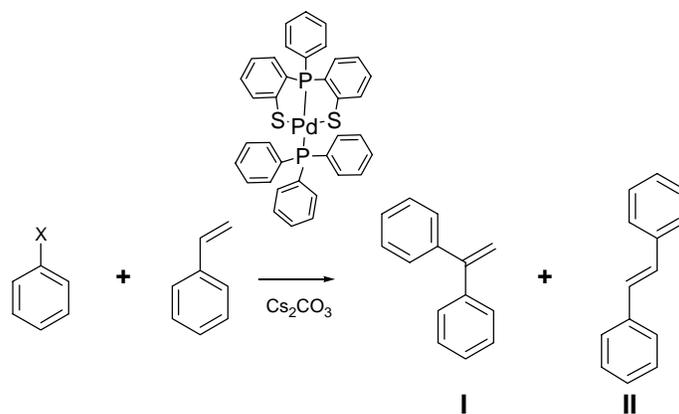
Tabla 2.6 Acoplamiento tipo Heck con bromobencenos *p*-sustituídos con estireno empleando **1** como precursor .



Sustrato	Parámetro Hammet	I	II	Conversión* (%)
	-0.27	2.55	29.94	32.49
	-0.17	2.62	33.88	36.50
	0	7.66	65.53	76.15
	0.23	1.74	46.31	49.86
	0.42	6.05	84.54	100.00

Condiciones de reacción: 160 °C, 4 h, 2.5 mmol Br-Ph, 3.2 mmol estireno, $4.33 \cdot 10^{-3}$ mmol [Pd], 3mL DMF, 3.77 mmol Cs_2CO_3 . * Las conversiones están calculadas en base al bromobenceno residual.

Tabla 2.7 Acoplamiento tipo Heck de yodobenceno y bromobenceno con estireno empleando diferentes cantidades de **1** como precursor.



Entrada	Cantidad precursor mmol	X	I	II	Conversion* (%)	TON
1	$4.33 \cdot 10^{-4}$	I	14.3	64.6	78.9	4555
2	$4.33 \cdot 10^{-5}$	I	0.7	29.8	30.5	17598
3	$4.33 \cdot 10^{-6}$	I	-	trazas	trazas	-
4	$4.33 \cdot 10^{-4}$	Br	-	20.92	20.92	1207
5	$4.33 \cdot 10^{-5}$	Br	-	11.78	11.78	6797
6	$4.33 \cdot 10^{-6}$	Br	-	trazas	trazas	-

Condiciones de reacción: 160 °C, 4 h, 2.5 mmol Br-Ph, 3.2 mmol estireno, 3mL DMF, 3.77 mmol Cs₂CO₃ y la cantidad de Pd se varía como se indica en la tabla. * Las conversiones están calculadas en base al bromobenceno residual.

Reacciones tipo Suzuki-Miyaura

Antecedentes

La reacción de Suzuki-Miyaura consiste en el acoplamiento catalizado por paladio de halogenuros o triflatos de arilo o de vinilo con ácidos borónicos (Figura 2.17).

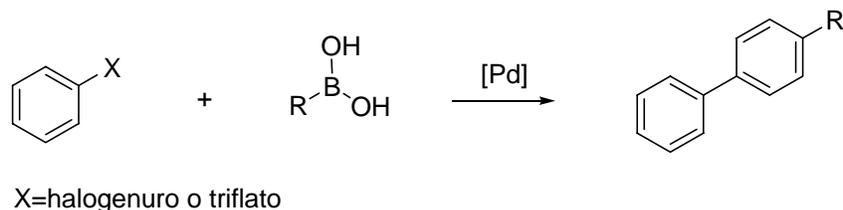


Figura 2.17 Esquema general de la reacción de Suzuki-Miyaura.

En 2001 Gade¹⁸ empleó un pirrol-2,5-biscarbonitrilo y le añadió 2-amino-2-metil-1-propanol para sintetizar el ligante potencialmente tridentado bis{2-(4,4'-dimetil-4,5-dihidrooxazolil)}pirrol, el cual al ser tratado con *n*-butil litio y [PdCl₂(COD)] genera un compuesto bimetalico (Figura 2.18) en el que sólo se unen dos de los tres sitios de coordinación a un paladio y el tercer sitio de coordinación se une a otro centro de Pd. Este compuesto presentó una actividad alta en reacciones de acoplamientos C-C tipo Suzuki entre bromobencenos *p*-sustituídos y ácido fenilborónico a temperaturas bajas (70°C).

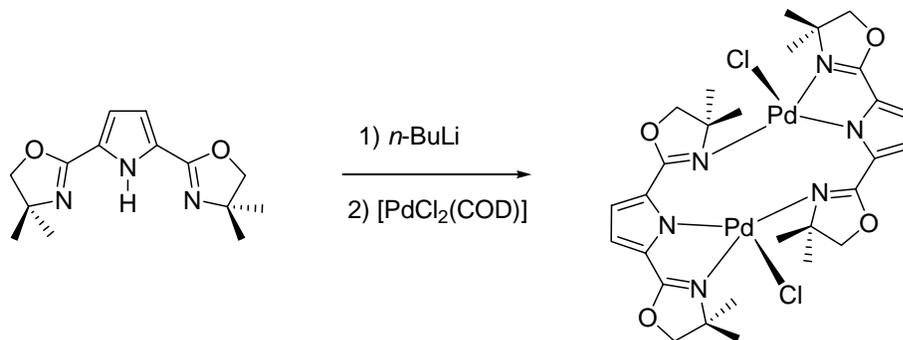


Figura 2.18 Esquema general de la reacción de Gade.

En un intento por emplear en el acoplamiento C-C compuestos estables al oxígeno y que permitieran llevar a cabo así estas reacciones abiertas al aire, Yang¹⁹ y colaboradores informaron en 2004 la síntesis de una familia de compuestos basados en furanocarbotioamidas (Figura 2.19), que aunque habían sido sintetizados 25 años antes,

nunca habían sido probados como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C. Las reacciones modelo se realizaron entre bromobencenos *p*-sustituídos y ácido fenilborónico.

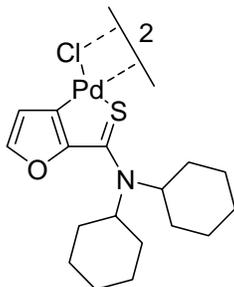


Figura 2.19 Esquema general del complejo con furanocarbotiamida como ligante.

Para el año 2005 Le Floch²⁰ y colaboradores emplearon por primera vez un complejo catiónico tipo pinza S-P-S unido a Pd como precursor catalítico en la reacción de Suzuki. Las reacciones modelo se realizaron entre bromobencenos *p*-sustituídos y ácido fenilborónico. El ligante empleado fue del tipo sulfuro de fosfina de fosfobarreleno y fue sintetizado haciendo reaccionar una fosfinina con difenilacetileno (Figura 2.20). Aunque se trata de un ligante S-P-S, éste se coordina por los pares no compartidos de los átomos de azufre y no como tiolato como en el caso de los ligantes fosfinotioles.

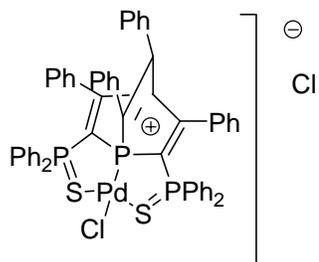


Figura 2.20 Esquema general del complejo con fosfobarreleno como ligante.

En el 2006, Uozomi²¹ empleó fosfinitos tipo pinza P-C-P (Figura 2.21) obtenidos mediante la introducción de un ligante electrofílico encontrando que se puede realizar una modulación de las propiedades electrónicas sobre el átomo de fósforo y que de éstas depende la eficiencia del complejo en el proceso catalítico. Las reacciones de tipo Suzuki se llevaron a cabo entre la 4-bromoacetofenona y el ácido fenilborónico. Los sustituyentes que empleó sobre el átomo de fósforo variaron desde el fenilo y el 2-toluil hasta el ciclohexilo y otros sustituyentes alquílicos como isopropilos y etilos.

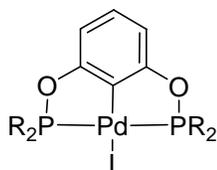


Figura 2.21 Esquema general del complejo con ligante tipo pinza P-C-P con fosfintos como ligante.

También en 2006 Kichner²² y colaboradores informaron la síntesis de ligantes fosforamiditas tipo pinza P-N-P unidas por un esqueleto de piridina (Figura 2.22). De estos ligantes P-N-P se obtuvieron compuestos de Pd(II), los cuales fueron evaluados en reacciones de Suzuki. Los resultados de la catálisis arrojaron que el compuesto más activo era el que tenía mayor impedimento estérico que además era más rico en electrones, en este caso la fosforamidita que contenía fenilos unidos al átomo de fósforo. Kichner y colaboradores no descartan la posibilidad de que el complejo precursor forme agregados metálicos de Pd(0) que catalicen la reacción.

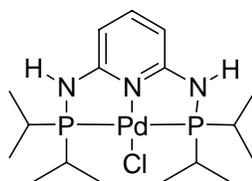


Figura 2.22 Diagrama del compuesto tipo pinza P-N-P con fosforamiditas.

Evaluación catalítica de los compuestos $[Pd(phPS_2)(PAr_3)]$ en reacción de Suzuki-Miyaura

En la primera evaluación de reacciones con ácido fenilborónico (2 mmol) con yodo ó bromobenceno (1 mmol) empleando el complejo **1** como precursor catalítico (1×10^{-3} mmol) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (3 mL) y Na₂CO₃ (2 mmol) como base se lograron rendimientos > 99% después de 24 h de reacción a una temperatura de 160 °C. El efecto de la base se evaluó bajo las mismas condiciones de reacción con un tiempo de 2.5 h. Para dicho tiempo se encontró que la mejor base había sido el carbonato de sodio frente a bases como carbonato de potasio con 68.9% ó carbonato de cesio con 55.9%. Las reacciones en presencia de bases orgánicas como trietilamina ó la dimetilaminopiridina (DMAP) no procedieron, debido probablemente a la coordinación de la base que se encuentra en exceso a la especie activa, haciendo poco eficientes los acoplamientos como en el caso de las reacciones de Heck. Con estos resultados se decidió proceder a determinar cuál de los compuestos [Pd(*ph*PS₂)(PAR₃)] era el mejor precursor catalítico para el acoplamiento de ácido fenilborónico y bromobenceno.

Los resultados obtenidos revelan que el compuesto **1** es el más activo (tabla 2.9). De nueva cuenta los resultados muestran que los sustituyentes en posición *para* tienen un efecto mínimo en el proceso. El mecanismo de reacción normalmente propuesto para reacciones de Suzuki tiene como primer paso la adición oxidativa del halobenceno a un centro de Pd(0). Por lo tanto, es de esperarse que para llegar a éste nuevamente se promueva primero la descoordinación de la PPh₃ como en el caso de la reacción de los acoplamientos tipo Heck.

Adicionalmente, se decidió explorar la reactividad del compuesto **1** contra una serie de bromobencenos *para*-sustituidos (ver tabla 2.10). Los resultados obtenidos de estos experimentos muestran que inclusive las reacciones con grupos electrodonadores proceden con altos rendimientos.

Experimentos realizados con clorobenceno y el compuesto **1** dieron como rendimiento máximo 3.4% de bifenilo, probablemente como consecuencia de la decomposición de **1** a negro de paladio en el seno de la reacción. Con *p*-bromoclorobenceno la conversión es del 100% con 28.5% de trifenilo y el resto del esperado bifenilo.

Se realizaron también experimentos con diferentes ácidos borónicos, obteniéndose un rendimiento de 93.9% para el ácido bifenilborónico; 82.4% para el ácido *o*-toluilborónico, lo cual indica que éste presenta un ligero impedimento estérico, también se llevan a cabo los acoplamientos en buenos rendimientos; y finalmente se evaluó el ácido 2,4 difluorfenilborónico, con un rendimiento de 53.5% muy probablemente debido a que el compuesto tiene mayor acidez por los grupos electroattractores presentes.

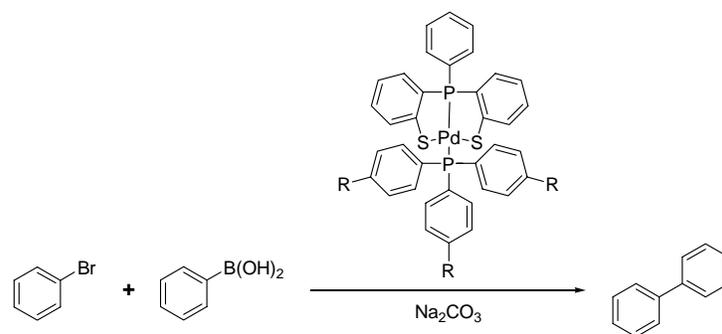
Por último se realizaron experimentos con menores cantidades de precursor catalítico (tabla 2.8), obteniendo un TON máximo de 36620 para bromobenceno.

Tabla 2.8 Poceraje de precursor catalítico empleado.

Precursor catalítico	Producto(%)	TON
0.10%	97.8	978
0.01%	99	9900
0.001%	36.6	36620

Condiciones de reacción: 2 mmol de ácido fenil borónico, 1 mmol de bromobenceno, 2 mmol de carbonato de sodio, 1×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 3 mL de DMF, 5.5 h. a 160 °C. Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

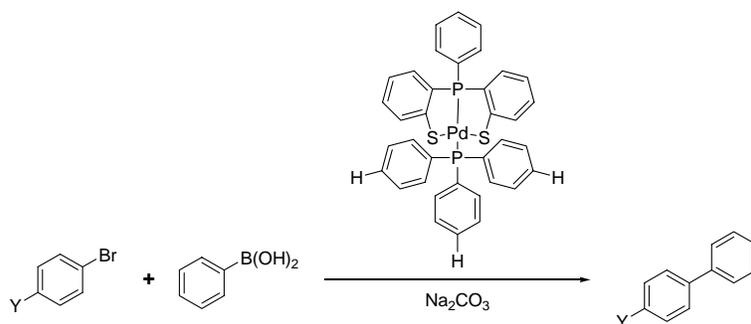
Tabla 2.9 Acoplamientos C-C tipo Suzuki de bromobenceno con ácido fenilborónico usando $\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)$ (**1**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**2**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3)]$ (**3**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3)]$ (**4**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3)]$ (**5**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3)]$ (**6**) como precursores catalíticos.



$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})_3$	Parámetro Hammett	Rendimiento (%)
	-0.27	69.7
	-0.17	70.6
	0	94.6
	0.06	78.3
	0.23	93.3
	0.54	86

Condiciones de reacción: 2 mmol de ácido fenil borónico, 1 mmol de bromobenceno, 2 mmol de carbonato de sodio, 1×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 3 mL de DMF, 2.5 h. a 160 °C. * Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

Tabla 2.10 Acoplamiento C-C tipo Suzuki de bromobencenos *p*-sustituídos con ácido fenilborónico usando **1** como precursor.



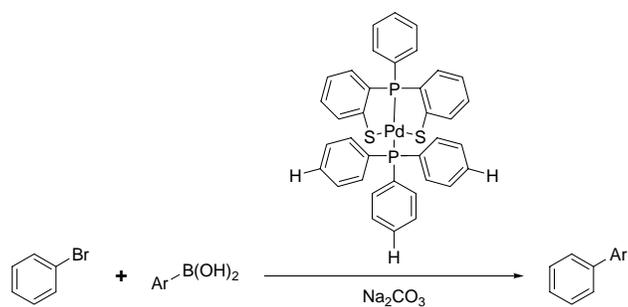
Sustrato	Parámetro Hammett	Rendimiento* (%)
	-0.27	100
	-0.17	100
	0	97.8
	0.23	81**
	0.42	100

Condiciones de reacción: 2 mmol de ácido fenil borónico, 1 mmol de bromobenceno, 2 mmol de carbonato de sodio, 1×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 3 mL de DMF, 5.5 h. a 160 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

** 17.9% de trifenilo

Tabla 2.11 Acoplamiento C-C tipo Suzuki de bromobenceno con diferentes ácidos borónicos usando **1** como precursor.



Acido borónico (Ar)-B(OH) ₂	Rendimiento* (%)
	97.8
	53.5
	82.4
	93.9

Condiciones de reacción: 2 mmol de ácido fenil borónico, 1 mmol de bromobenceno, 2 mmol de carbonato de sodio, 1×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 3 mL de DMF, 5.5 h. a 160 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

Reacciones de cianación

Antecedentes

El método más directo y versátil para la preparación de nitrilos aromáticos es la cianación de halogenuros de arilo mediada por metales de transición (Figura 2.23).

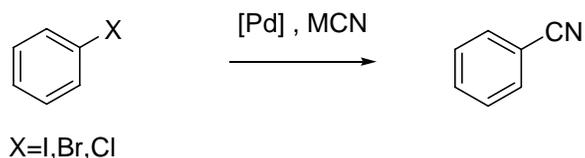


Figura 2.23 Esquema general de la reacción de cianación de halobenceno.

La importancia de los nitrilos aromáticos radica en que son intermediarios importantes en química orgánica sintética para la obtención de ácidos, ésteres, amidas, etc. Los métodos tradicionales para preparar benzonitrilos incluyen el método de Rosenmund-von Braun²³ y la diazotización de anilinas seguida de la reacción de Sandmeyer.²⁴ Aunque el cobre ha dado buenos resultados es indispensable emplear cantidades estequiométricas de este, resultando a menudo complicada la separación del producto deseado. Así es como la catálisis mediada por compuestos de paladio ha ganado terreno en este tipo de reacciones.

Maligres²⁵ y colaboradores intentaron la cianación de una picolina bromada utilizando $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ ó $[\text{Co}(\text{CN})_2]$ en NMP como disolvente sin que ésta se llevara a cabo (Figura 2.24). Sin embargo, utilizando $[\text{CuCN}]$ obtuvieron rendimientos del 60 al 80%, sin embargo las reacciones requirieron de altas temperaturas del orden de los 150 a 250 °C, y cantidades estequiométricas del catalizador.

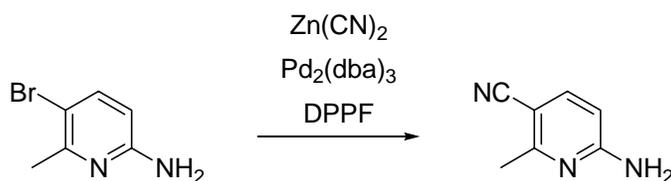


Figura 2.24 Esquema de reacción de la cianación de una picolina sustituida.

El empleo de $[Zn(CN)_2]$ como fuente de cianuros y fuentes de Pd(0) $[Pd_2(dba)_3]$ ó el $[Pd(PPh_3)_4]$ como catalizador en cantidades de 2 a 4% en presencia de aditivos como BINAP, DPPF, DPPB y trifenilfosfina dio lugar a buenos rendimientos, evitando también las complicacion para purificar el producto de cianación deseado.

Existe un informe de Anderson²⁶ en 1998 en el que para el sistema específico mostrado en la siguiente figura, se intentaba cianar con fuentes de Pd(0) $[Pd(PPh_3)_4]$ en presencia de KCN como fuente de cianuros, dando lugar a rendimientos nulos. Se encontró que la síntesis era cuantitativa sólo cuando se agregaban sales de Cu(I), identificándose el Cu(I) como cocatalizador de la reacción mediada por paladio.

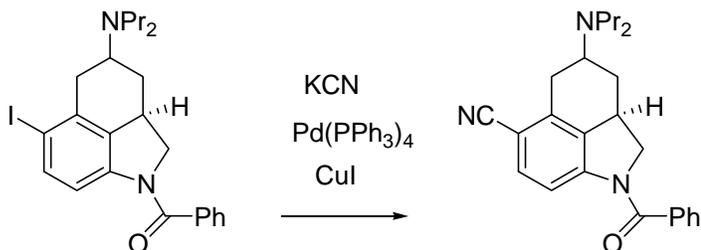


Figura 2.25 Esquema del compuesto en que Anderson lleva a cabo la cianación.

En 2003 Beller,²⁷ propone el empleo de la cianohidrina de la acetona para producir ácido cianhídrico (Figura 2.26) de manera controlada en experimentos de cianación, y describe las ventajas del empleo de esta fuente de cianuros toda vez que otras sales terminan por inhibir el catalizador. En este caso Beller empleó $[Pd(AcO)_2]$ y dpppe.

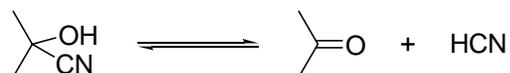


Figura 2.26 Cianohidrina propuesta por Beller para reacciones de cianación.

Posteriormente Srivastava²⁸ y colaboradores, emplearon las microondas y un polímero fosfinado comercial, para soportar un compuesto de paladio y llevar a cabo la síntesis de benzonitrilos (Figura 2.27). Este método resulta atractivo, ya que evita la necesidad de purificación posterior. Srivastava informa buenos rendimientos empleando tanto iodobencenos como bromobencenos.

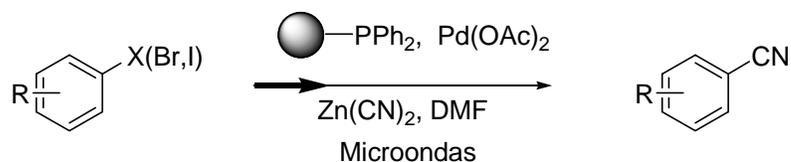


Figura 2.27 Cianación de halogenuros de arilo catalizada por paladio soportado.

También en 2004, Yang y Williams²⁹ reportaron el empleo de compuestos organoestaños ($n\text{-Bu}_3\text{SnCl}$) como cocatalizadores en la cianación de compuestos, retomando la idea sobre el efecto cooperativo con otros metales.

En 2005 Weissman³⁰ propone el empleo de $[\text{Pd}(\text{AcO})_2]$ en completa ausencia de ligantes auxiliares y una fuente no tóxica de cianuros $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Finalmente existen informes de otros intentos por mejorar las condiciones de la reacción, sintetizando ligantes que pudieran ser estables al agua como el de Yoshifuji³¹ que emplea una fuente comercial de $\text{Pd}(0)$ $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, una mezcla de Zn en polvo con $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ como fuente de cianuros y el ligante 1,2-difenil-3,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butilfenilfosfinideno)ciclobuteno (DPCB) (Figura 2.28). Este último resulta ser estable al agua y al aire por lo que no se necesita la exclusión rigurosa de éstos en la reacción.

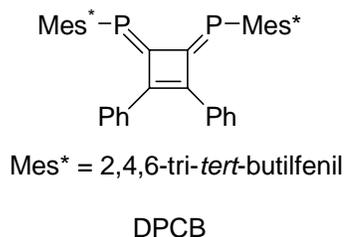


Figura 2.28 Ligante 1,2-difenil-3,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butilfenilfosfinideno)ciclobuteno.

Evaluación catalítica de los compuestos $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ en reacciones de cianación

Experimentos preliminares se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones de reacción: 1 mmol de $K_3[Fe(CN)_6]$, 6 mmol de bromobenceno, 6 mmol de carbonato de sodio, 6×10^{-3} mmol de precursor catalítico **1** y 3 mL de DMF, 4 h. a 160 °C.

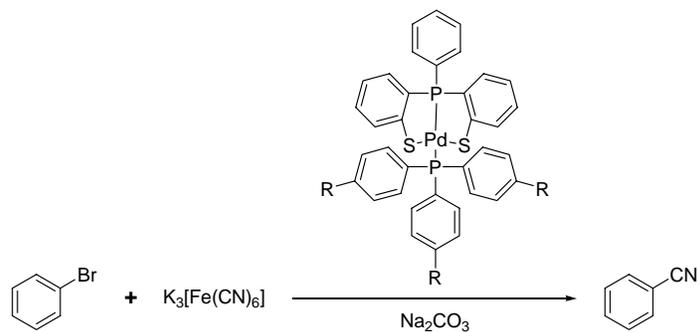
El efecto de la base se evaluó en condiciones de reacción similares con un tiempo de reacción de 6h. Para este tiempo de reacción se encontró que la mejor base era el carbonato de sodio con 51% de rendimiento frente a bases como carbonato de potasio con 39 % ó carbonato de cesio con 5.6 % de rendimiento. Las reacciones en presencia de una base orgánica como trietilamina procedieron con rendimientos bajos, entre 5.6%, similares a los que se obtuvieron con el carbonato de cesio. Con estos resultados se decidió proceder a determinar cuál de los compuestos era el mejor precursor catalítico para el acoplamiento C-C de bromobenceno con $K_3[Fe(CN)_6]$.

Los resultados obtenidos revelan que en este caso el compuesto $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-F)_3)]$ **3** es el más activo. Sin embargo, una vez más los resultados muestran (tabla 2.12) que los sustituyentes en posición *para* de las fosfinas no tienen un efecto en el proceso catalítico. El mecanismo de reacción propuesto para reacciones de cianación tiene como primer paso la adición oxidativa del halobenceno a un centro de Pd(0). En el presente caso, para llegar a este punto se debe promover la descoordinación de la PPh_3 como en el caso de la reacción de Heck y Suzuki.

Adicionalmente, se decidió explorar la reactividad del compuesto $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-F)_3)]$ **3** contra una serie de bromobencenos *para*-sustituídos. En esta serie de reacciones se observa de acuerdo a los rendimientos obtenidos que el efecto del sustituyente en posición *para* es determinante en la reacción pues ésta no procede con el grupo más electrodonador (metoxilo del anisol). En tanto que para el compuesto más

activado que es el *p*-bromobenzaldehído el efecto electroattractor del grupo aldehído hace que el enlace C-Br se active y se obtengan rendimientos de 95%.

Tabla 2.12 Cianación de bromobenceno con $K_3[Fe(CN)_6]$ usando $[Pd(phPS_2)(PPh_3)]$ (1), $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-4-Cl)_3)]$ (2), $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-4-F)_3)]$ (3), $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-4-CF_3)_3)]$ (4), $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-4-Me)_3)]$ (5), $[Pd(phPS_2)(P(C_6H_4-4-OMe)_3)]$ (6) como precursores catalíticos.

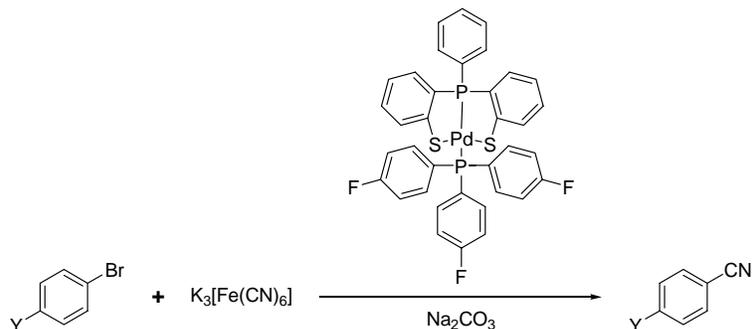


$P(C_6H_4-4-R)_3$	Parámetro Hammett	Rendimiento*(%)
	-0.27	31.82
	-0.17	30.83
	0	34.19
	0.06	35.47
	0.23	35.45
	0.54	32.59

Condiciones de reacción: 1 mmol de $K_3[Fe(CN)_6]$, 6 mmol de bromobenceno, 6 mmol de carbonato de sodio, 6×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 3 mL de DMF, 4 h. a $160^\circ C$.

*Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

Tabla 2.13 Cianación de bromobenceno con $K_3Fe(CN)_6$ usando **3** como precursor catalítico.



Sustrato	Parámetro Hammett	Rendimiento* (%)
	-0.27	0
	-0.17	23
	0	51
	0.23	53
	0.42	95

Condiciones de reacción: 1 mmol de $K_3[Fe(CN)_6]$, 6 mmol de bromobenceno, 6 mmol de carbonato de sodio, 6×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 3 mL de DMF, 14 h. a 160 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

Reacciones de acoplamiento C-N ó Hartwig- Buchwald

Antecedentes

El acoplamiento C-N mediante precursores catalíticos de paladio es una herramienta que se ha vuelto cada vez más importante en la síntesis orgánica para la obtención de anilinas N-sustituidas (Figura 2.29) en años recientes, sobre todo debido a la importancia de estos compuestos en la industria farmacéutica, de colorantes, de la agricultura y de los polímeros.³²

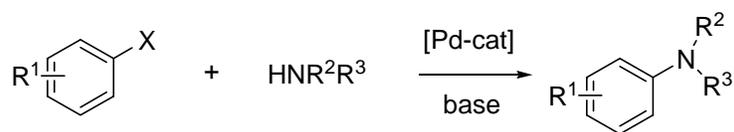


Figura 2.29 Aminación Hartwig-Buchwald de halogenuros de arilo.

Además, es una reacción que funciona en un solo paso con materias primas comercialmente disponibles y que presenta algunas ventajas sobre reacciones que conducen a la obtención de productos similares como la sustitución nucleofílica aromática, el acoplamiento de Ullman,³³ la aminación reductiva y la nitración seguida de reducción.

Las reacciones de acoplamiento C-N requieren de un precursor catalítico a base de Pd que esté estabilizado en disolución por ligantes que le donen densidad electrónica suficiente para llevar a cabo la adición oxidativa y que sean lo suficientemente voluminosos para que se lleve a cabo la eliminación reductiva, así como de una base que normalmente es *t*-BuOK ó Cs₂CO₃. Los sustratos que se emplean son normalmente halobencenos, pero se han empleado halogenuros heteroaromáticos, halogenuros de piridilo ó ésteres de ácido arensulfónicos. Estos acoplamientos son muy versátiles, ya que además de aminas se pueden emplear amidas, sulfonamidas, carbamatos y ureas.

El primero en emplear este tipo de reacciones fue Migita³⁴ en 1983 y fueron posteriormente las desarrolladas por Hartwig³⁵ y Buchwald³⁶ de manera independiente con mucho éxito.

Debido a que no existen informes de precursores catalíticos similares a los que se sintetizan en el presente trabajo se consideró que los informes que se comentan a continuación resultan interesantes como antecedentes del tema.

En 2003 Verkade³⁷ informó que el uso de ligantes bicíclicos triaminofosfina (Figura 2.30) daban buenos resultados en acoplamientos C-N y que el empleo de sales de Cs₂CO₃ es factible cuando sólo se requiere activar sustratos C-I.

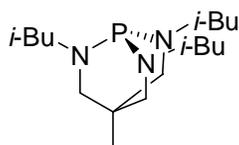


Figura 2.30 Ligantes bicíclicos triaminofosfina.

En 2003 Bedford³⁸ informó sobre el empleo de fosfinitos que se ortometalan (Figura 2.31) en el seno de la reacción con Pd y de otras especies previamente ortometaladas para dar lugar a la activación de enlaces C-Cl formando enlaces C-N en presencia de un exceso de diferentes triarilfosfinas.

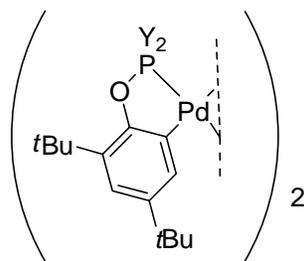


Figura 2.31 Complejos de paladio con ligantes tipo fosfinito ortometalados empleados por R. Bedford con Y= Ph ó C₆H₃-2,4-(*t*Bu)₂.

En 2005 Buchwald³⁹ informó un estudio cinético interesante sobre las especies que pueden catalizar la reacción de acoplamiento C-N cuando se parte de [Pd₂(dba)₃] y del ligante xanthphos, siguiendo el proceso con resonancia magnética nuclear y estudios de calorimetría. Este precursor y este ligante habían mostrado previamente ser eficientes en el acoplamiento C-N (con 1-bromo-4-*tert*butilbenceno y morfolina), pero en este artículo se explica como se da lugar a la formación de al menos dos especies catalíticamente activas,

[Pd(xanthphos)(dba)] y [Pd(xanthphos)₂] (Figura 2.32). La primera de ellas resulta ser muy activa y la segunda no tanto, y el autor descarta la posibilidad de que se deba a una baja solubilidad de la segunda especie, sintetizando una especie similar mucho más soluble.

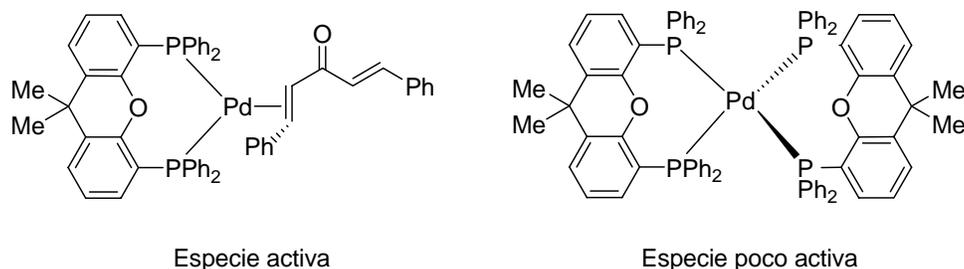


Figura 2.32 Especies generadas *in situ* por la mezcla de [Pd₂(dba)₃] y Xantphos en reacciones de Hartwig-Buchwald.

Maes⁴⁰ informó en 2005 sobre el empleo de las microondas como fuente alterna de energía en la formación de enlaces C-N a partir de clorobencenos, disminuyendo de manera considerable el tiempo de reacción cuando se emplea trifluorometilbenceno como disolvente en presencia de [Pd(OAc)₂] y de 2-(diciclohexilfosfanil)bifenilo (Figura 2.33).

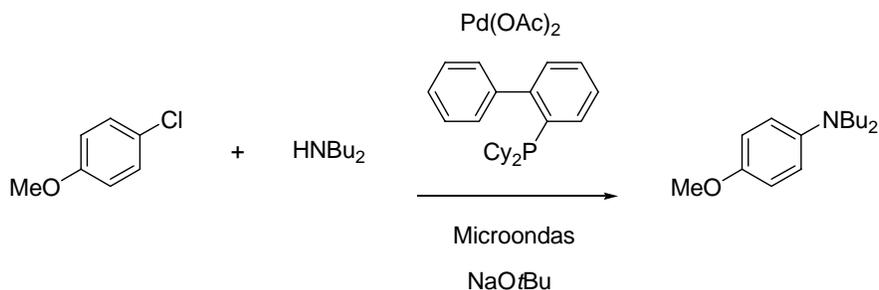


Figura 2.33 Sistema catalítico empleado para la aminación de clorobenceno asistida por microondas.

Evaluación catalítica de los compuestos $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ en la reacción de acoplamiento C-N tipo Hartwig-Buchwald

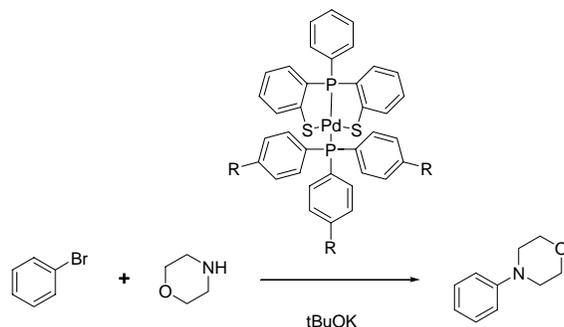
En la evaluación con reacciones tipo Hartwig-Buchwald se emplearon las siguientes condiciones de reacción: 1.2 mmol de morfolina, 1 mmol de bromobenceno, 1.5 mmol de terbutóxido de potasio, 5×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 8 mL de THF y 21 h a 120 °C.

Se decidió emplear una base fuerte como terbutóxido de potasio debido a que se realizaron pruebas de acoplamiento en presencia de carbonato de sodio y carbonato de cesio sin que se obtuviera el acoplamiento C-N, además de que esta base ya ha sido empleada con éxito por otros grupos de investigación utilizando diferentes precursores catalíticos.

Los resultados obtenidos revelan que para los compuestos del tipo $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ el compuesto **3** es el más activo. Los sustituyentes en posición *para* de las diferentes fosfinas no parecen tener un efecto en el proceso según se puede observar en la Tabla 2.14. Este efecto constante se debe a que este ciclo también involucra la adición oxidativa del halobenceno al centro metálico del precursor catalítico. Así, la especie catalíticamente activa que debe formarse al dejar fuera de su esfera de coordinación a las fosfinas para iniciar el ciclo.

Adicionalmente y como se hizo en casos anteriores, se decidió explorar la reactividad del compuesto $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})_3]$ **3** y compararla con la de una serie de bromobencenos *para*-sustituídos (Tabla 2.15). En esta serie, se observa que en las condiciones de reacción optimizadas los acoplamientos se dan en buenos rendimientos. El compuesto más activado es el *p*-bromobenzaldehído debido al efecto electroattractor del grupo aldehído, proporcionando rendimientos > 99.9%.

Tabla 2.14 Acoplamiento C-N tipo Hartwig-Buchwald de bromobenceno con morfolina usando $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**1**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**2**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3)]$ (**3**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3)]$ (**4**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3)]$ (**5**), $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3)]$ (**6**) como precursores catalíticos.

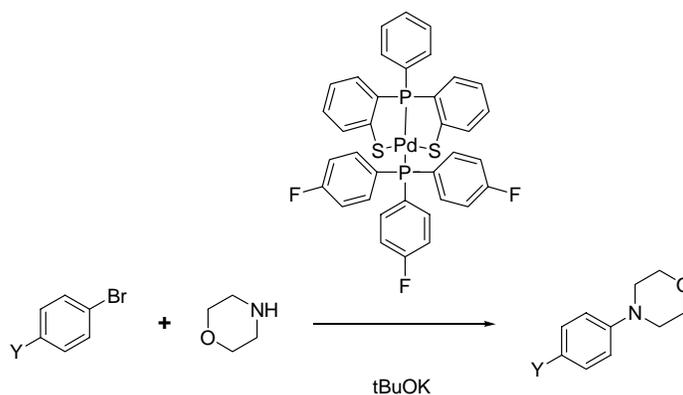


$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})_3$	Parámetro Hammett	Rendimiento*(%)
	-0.27	77.2
	-0.17	85.1
	0	80.5
	0.06	86.8
	0.23	84.8
	0.54	85.4

Condiciones de reacción: 1.2 mmol de morfolina, 1 mmol de bromobenceno, 1.5 mmol de terbutóxido de potasio, 5×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 8 mL de THF, 21 h. a 120 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

Tabla 2.15 Acoplamientos C-N tipo Hartwig-Buchwald de bromobenceno con morfolina usando **3**.



Sustrato	Parámetro Hammett	Rendimiento*(%)
	-0.27	87.9
	-0.17	58.5
	0	86.8
	0.23	88.7
	0.42	100

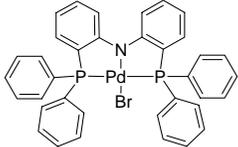
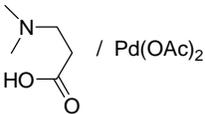
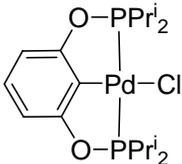
Condiciones de reacción: 1.2 mmol de morfolina, 1 mmol de bromobenceno, 1.5 mmol de terbutóxido de potasio, 5×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 8 mL de THF, 21 h. a 120 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el bromobenceno residual.

Comparación con otros sistemas catalíticos

Heck-Mizoroki

Tabla 2.16 Sistemas catalíticos empleados en reacción de Heck.

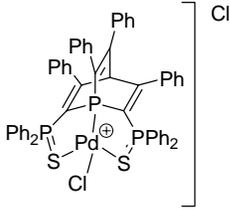
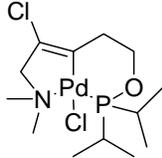
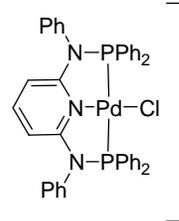
Compuestos			
Condiciones	1.0 equiv bromobenceno, 1.1 equiv estireno 1.1 equiv MeNCy ₂ 2 mL de NMP 0.2% mol catalizador 110 h, 160 °C 95 % rendimiento TON 475	0.5 mmol bromobenceno, 0.75 mmol estireno 1 mmol K ₂ CO ₃ 1 mL NMP 0.1% mol catalizador 130 °C, 10 h bajo Ar 98 % rendimiento TON 980	1 equiv PhCl 1 equiv estireno 1.1 equiv Cs(OAc) ₂ Dioxano 0.67 mol% catalizador en 180 °C, 24 h 99 % rendimiento TON 147
Referencias	16	41	11

Para el sistema S-P-S en reacción de Heck con bromobenceno se obtiene un TON de 6797 a 160 °C por 4 horas de reacción, lo que lo sitúa como el mejor de los catalizadores de su tipo. Comparando con el sistema P-N-P de la tabla anterior se observa que este tipo de catalizadores alcanza un TON de 475 después de muchas horas de reacción (110 h). Este sistema tipo pinza no cuenta, al igual que el sistema S-P-S con ningún enlace C-Pd. En otro tipo de sistemas modificados en que se emplea acetato de paladio como el segundo de la Tabla 2.16 ⁴¹ se obtiene un TON de 980 bajo atmósfera de argón a 130°C y 10 horas de reacción. El sistema S-P-S mejora el TON del sistema anterior. En cuanto a tiempos podemos hablar de ventajas del sistema S-P-S incluso frente al uso de sistemas modificados.

Frente a compuestos pinza *ortometalados* como el fosfinito P-C-P reportado por Morales¹¹ resultó aún ineficiente para activar C-Cl, la barrera que existe para la obtención de catalizadores directamente aplicables a la industria. Otro tipo de sistema tipo pinza a base de carbenos N-heterocíclicos (NHC) ha sido aplicado con éxito en activación de enlaces C-Cl.

Suzuki-Miyaura

Tabla 2.17 Sistemas catalíticos empleados en reacción de Suzuki-Miyaura.

Compuestos			
Condiciones	1 mmol bromobenceno 1.5 mmol PhB(OH) ₂ 10 ⁻⁵ mmol catalizador 2 mmol K ₂ CO ₃ 110°C, 24 h 95 % rendimiento TON 95000	1 mmol bromobenceno 1.5 mmol PhB(OH) ₂ 0.2 mol% catalizador 2 mmol K ₃ PO ₄ 4 mL 1,4-dioxano 110 °C, 15 h 99% rendimiento TON 495	1 mmol 4-bromoanisol 1.5 mmol de PhB(OH) ₂ 2% mol de catalizador 2.0 mmol de Cs ₂ (CO) ₃ 5 mL de dioxano 80 °C, 16 h. 96% rendimiento TON 48
Referencias	20	42	22

En contraste con el sistema $[phPS_2]^{2-}$, el único sistema S-P-S informado consiste en un P central de fosfarreleno y azufres unidos al metal por sus pares libres. Dicho sistema reportado por Le Floch²⁰ alcanzó un TON de 95000 lo que resulta mejor que el del sistema estudiado en el presente trabajo (TON 36000). Sin embargo en términos de tiempo resulta mejor emplear el sistema fosfinitiolato S-P-S, ya que en menos de 5 h se obtienen conversiones similares a las obtenidas por Le Floch.

Otro tipo de sistemas como el ortometalado tipo pinza N-C-P⁴² da lugar a TON de 495, considerablemente menor que el obtenido por sistema S-P-S en tiempos de hasta 15h.

Por otro lado el sistema tipo pinza P-N-P²² con fosforamiditas resulta bueno, pero emplea un exceso de catalizador, lo que resulta ser una desventaja notable frente al sistema S-P-S.

Cianación

Beller⁴³ y colaboradores informan en 2004 que hasta el año 2000, con diversos sustratos como NaCN, KCN, Zn(CN)₂ y Me₃SiCN que los rendimientos con diferentes catalizadores de paladio para las cianaciones de bromobenceno no sobrepasaban los TON de 10-50, lo cual resulta muy bajo.

En el mismo reporte, bajo las siguientes condiciones de reacción Beller obtiene rendimientos del 97% con TON de 9700: 2 mmol bromobenceno, 0.5 mmol K₄[Fe(CN)₆], 2 mmol Na₂CO₃, 2 ml NMP, [Pd(OAc)₂] (0.01% mmol), difenilfosfinoferroceno (0.02 mmol) 120 °C, 16 h.

El resultado con los sistemas S-P-S presentados es de un TON de 510 con K₃[Fe(CN)₆] para bromobenceno. A pesar de que no se puede hacer una comparación directa de los sistemas debido a que tienen distintas fuentes de cianuro y la presencia del Fe podría influir en el ciclo catalítico, podemos decir que es buen sistema en lo general para cianar debido a la relación sustrato catalizador y el TON que se obtiene.

Hartwig-Buchwald

Para este tipo de reacciones Verkade³¹ informa un rendimiento de 92 % , lo que equivale a un TON de 92, bajo las siguientes condiciones de reacción: 1.0 equiv de *p*-metoxibromobenceno, 1.2 equiv de amina, 1.5 equiv de NaO-*t*-Bu, [Pd(OAc)₂] (1 mol %), ligante **3** (2 L/Pd) y 3 mL de tolueno, a 80 °C, en un periodo de entre 15 y 20 h. El sistema S-P-S a 120 °C durante 21 h mejora dicha cifra a TON 439. Sin embargo, queda detrás de otros sistemas como los complejos ortometalados empleados por Bedford que incluso activan enlaces C-Cl.

Especies catalíticas

En los ciclos catalíticos reportados en la literatura para las reacciones de Mizoroki-Heck, Suzuki, cianación y Hartwig-Buchwald que se realizan con paladio, se puede observar que todos inician con una especie de Pd(0), a la cual se le añade el halobenceno a activar, que en estos casos en particular es bromobenceno, llevándose a cabo una reacción de adición oxidativa. Como comportamiento general de las especies empleadas como precursores catalíticos en este trabajo, se puede notar que el efecto de triarilfosfina *p*-sustituida como modulador de densidad electrónica en los ciclos catalíticos es nulo.

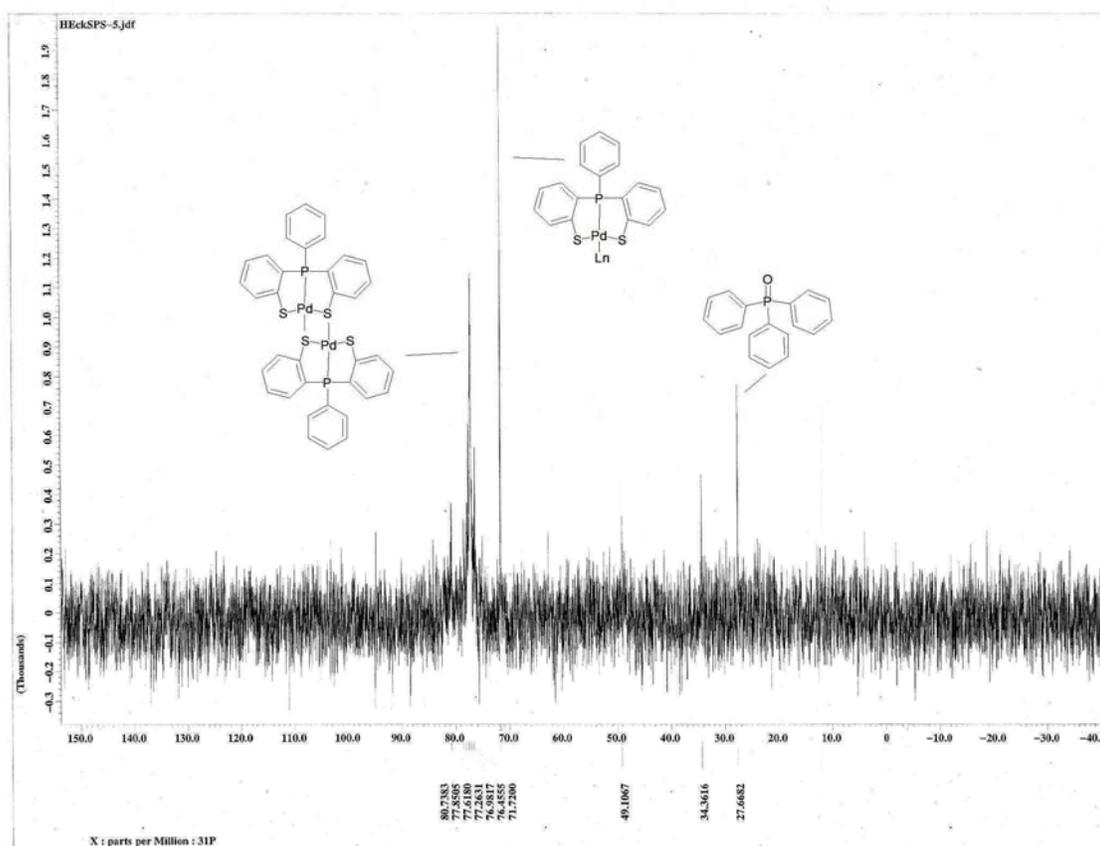


Figura 2.34 Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) a 25°C de la mezcla de reacción de la catálisis de Heck.

Considerando que este comportamiento es debido a que se genera una especie de Pd(0) a partir de la especie de Pd(II) $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ y que el paso lógico debido al

efecto nulo de la triarilfosfina es que ésta se descoordine, se realizó una RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a una mezcla de reacción con una carga de complejo 10 veces mayor que en un experimento de evaluación catalítica, producto de la reacción catalizada de bromobenceno y estireno de acoplamiento C-C.

La mezcla de reacción muestra varias señales (Figura 2.34), de las cuales la de mayor intensidad es atribuida al dímero $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)]_2$ que fue informado previamente por Laguna⁴⁴. Este dímero muestra una señal en δ 76.9 ppm en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Esta especie debe producirse a partir de la descoordinación de la triarilfosfina del compuesto $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$.

Mecanismos de reacción para las reacciones exploradas

Existen pocos ejemplos de compuestos con ligantes dianiónicos que hayan sido empleados como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento C-E. Uno de ellos, realizado por Lee⁴⁵ y colaboradores con compuestos tipo pinza N-C-N (Figura 2.35) empleados en reacciones de Suzuki entre bromobencenos y ácido fenilborónico, presentó menores rendimientos que especies que tienen ligantes con donadores neutros como ligantes fosfino-carbénicos o piridino-carbénicos. A pesar de ello, el ligante dianiónico (figura 2.35), provee un efecto de anclado al ion metálico, aunque la posibilidad de que haya sitios vacantes se vuelva imposible debido al efecto quelato que prevalece. En el caso de los compuestos con donadores neutros se cree que la hemilabilidad es importante para que se lleven a cabo los procesos catalíticos. En este artículo los autores no dan más detalles sobre las posibles especies involucradas en el mecanismo de reacción .

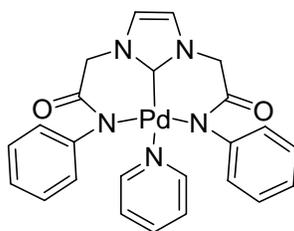


Figura 2.35 Diagrama del compuesto tipo pinza de Pd(II) N-C-N sintetizado por Lee.⁴⁵

Para sistemas $[M(phPS_2)(PAR_3)]$ en los que el centro metálico es Pd(II) la posibilidad de que el mecanismo para la reacción de Heck, vaya mediante un ciclo Pd(II)/Pd(IV) en vez de uno Pd(0)/Pd(II) sería muy alta si hacemos la consideración de Lee de que un ligante dianiónico no puede desprenderse fácilmente del metal al que se coordinó.

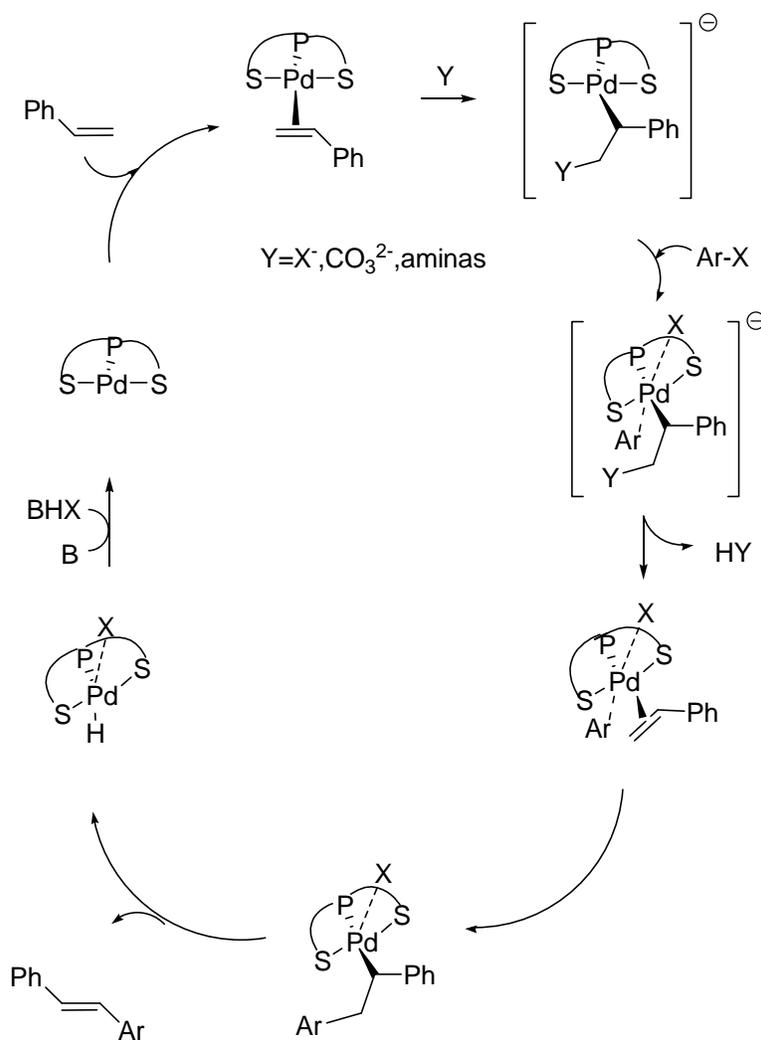


Figura 2.36 Mecanismo modificado de la reacción de Heck Pd(II)/Pd(IV) para el sistema $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$.

Una propuesta realizada por Shaw⁴⁶ para un ciclo Pd(II)/Pd(IV) fue publicada en 1998 y desde entonces ha existido gran debate sobre la viabilidad de este mecanismo. Según lo discuten Weck y Jones,⁴⁷ actualmente los sistemas que incorporan ligantes tipo pinza con carbenos como donadores son los que sustentan esta vía para realizar la catálisis de acoplamiento cruzado, debido a que presentan estabilidad térmica a altas temperaturas en varios disolventes y a que muestran actividad en presencia de Hg(0).

Aunque el sistema $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ no tiene ligantes carbénicos, presenta un efecto quelato debido a la unión de tres átomos donadores al centro metálico de Pd(II), dos de los cuales se encuentran cargados y según Lee, estabilizarían la unión del ligante al

metal. Si no consideramos el posible efecto hemilábil del tiolato, un mecanismo similar al propuesto por Shaw para la reacción de Mizoroki-Heck es probable para especies del tipo $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (Figura 2.36).

La alternativa para que un mecanismo Pd(0)/Pd(II) suceda es que se de una ariltiolación sobre los tiolatos del ligante pinza. Esto generaría un compuesto con un nuevo ligante fosfinoditioéter, que de reducirse por la presencia de PAr_3 libre y oxígeno del medio, produciría un compuesto de Pd(0) (Figura 2.37).

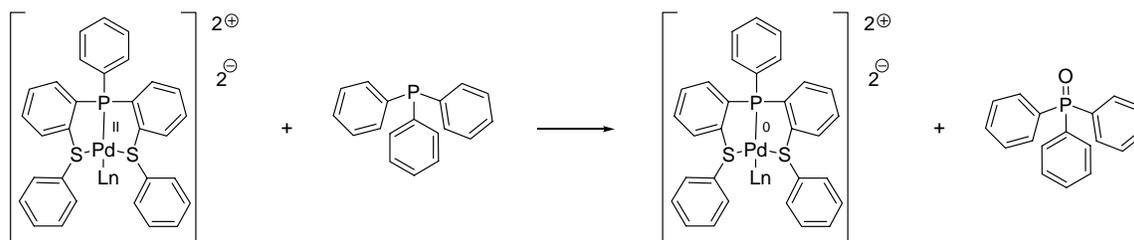


Figura 2.37 Reducción del compuesto con ligante fosfinoditioéter en presencia de PAr_3 libre.

Por otro lado, el mecanismo de reacción para estas últimas especies en la reacción de Suzuki, podría llevarse a cabo mediante un mecanismo Pd(II)/Pd(IV), ya que existen propuestas como la dada por Yu⁴⁸ y colaboradores en 2007 que la sustentan. La reacción de arilación de ácidos carboxílicos involucra una inserción directa del Pd(II) en el enlace C-H generando la especie $[\text{RPd(II)}]$, la cual al ser oxidada mediante yodobenceno (PhI) genera el complejo $[\text{RPhPd(IV)I}]$.

En caso de que el mecanismo Pd(0)/Pd(II) se diera, podría ir por una de las distintas opciones que se detallan a continuación. Una de ellas podría involucrar el efecto cooperativo de dos centros de Pd(II) en vez de uno de Pd(IV) para realizar la adición oxidativa como lo propone Echavarren⁴⁹ y colaboradores. Esto consiste en un intercambio tipo transmetalación de ligantes arilo entre dos centros de Pd(II) diferentes. Uno de los compuestos se encuentra unido a $\text{M-C}(sp^2)$ y a $\text{M-C}(sp^3)$ y el otro compuesto es generado a partir de la adición oxidativa de un halobenceno sobre una fuente de Pd(0) (Figura 2.38).

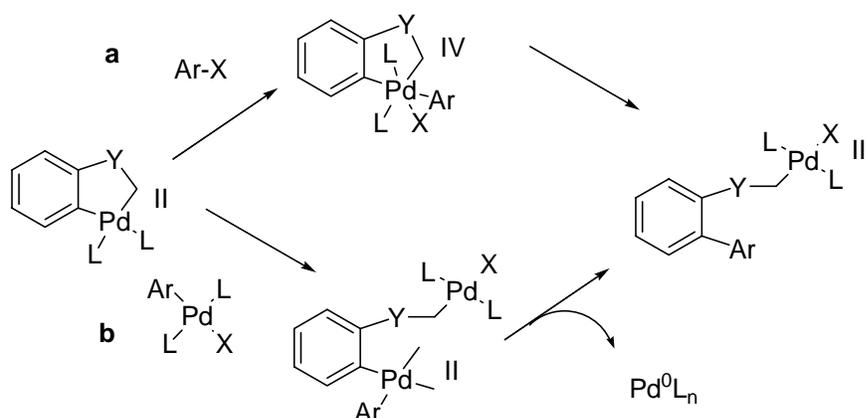


Figura 2.38 Esquema en el que se propone mediante el camino b) el efecto cooperativo de dos centros de Pd(II).

Otra opción sería que, dado que ha sido posible caracterizar dentro de este trabajo compuestos en donde uno de los tiolatos del ligante tridentado $[phPS_2]^{2-}$ deja un sitio de coordinación y reacciona con halocompuestos del medio de reacción, se planteara un mecanismo en el cual un tiolato ó ambos pudieran ser hemilábiles (Figura 2.39).

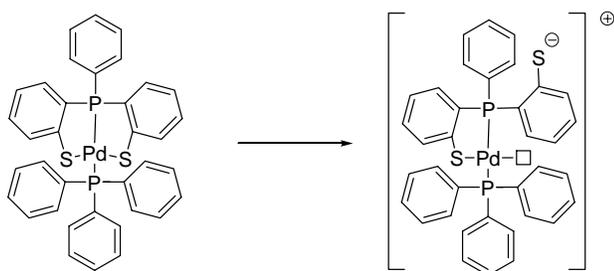


Figura 2.39 Generación de la especie hemilábil a partir del compuesto $[Pd(phPS_2)(PPh_3)]$.

Otra alternativa podría radicar en que la ariltiolación, producto de la reacción de un halobenceno sobre un brazo tiolato del ligante, diera cabida a la reacción de Menshutkin⁵⁰ con un centro de Pd(II) y que en vez de la salida tradicional de grupos alquílicos se diera la salida de grupos arilo, toda vez que la reacción se realiza en dimetilformamida (DMF) a altas temperaturas. Esto provería de un sistema en el que el ligante auxilia en la catálisis (Figura 2.40).

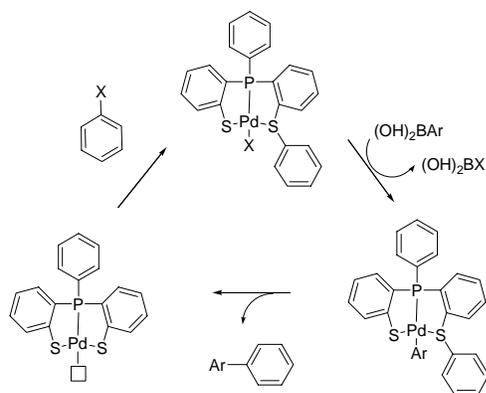


Figura 2.40 Esquema de reacción propuesto para el sistema catalítico auxiliado por el ligante.

Por todo ello, elucidar un mecanismo específico para este tipo de sistemas resulta complejo y requiere de pruebas y estudios cinéticos posteriores. Sin embargo, la adición oxidativa, cualquiera que sea la especie catalíticamente activa generará un intermediario común para todos los ciclos catalizados por los compuestos presentados de Pd(II), cuyos esquemas se presentan de la Figura 2.41 a la 2.44.

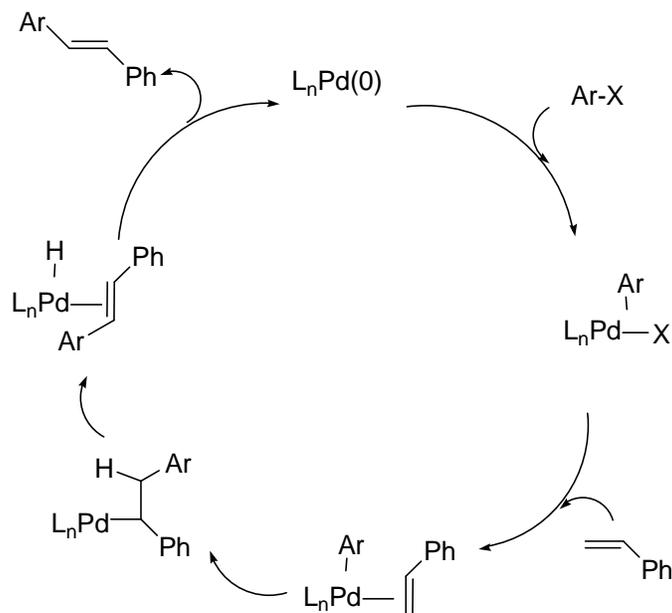


Figura 2.41 Ciclo catalítico acoplamiento tipo Heck Pd(0)/Pd(II).⁵¹

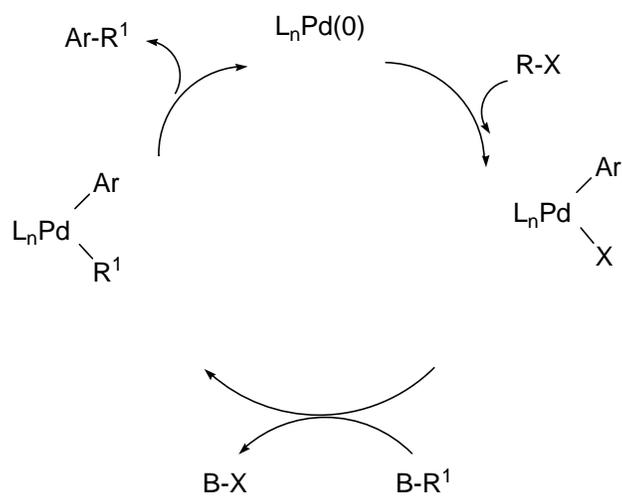


Figura 2.42 Ciclo catalítico acoplamiento tipo Suzuki.⁵²

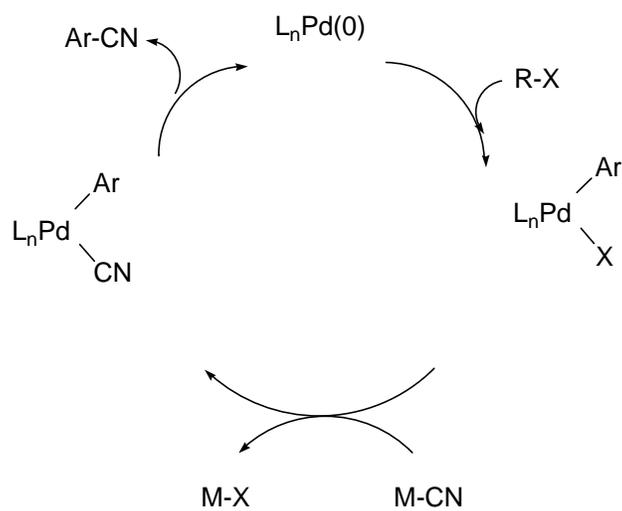


Figura 2.43 Ciclo catalítico de cianaciones.⁵³

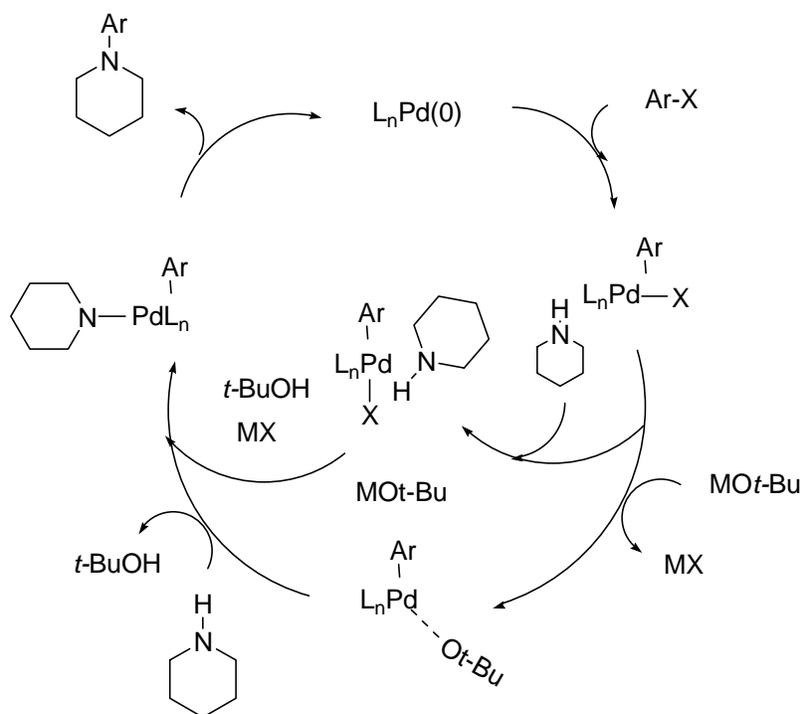


Figura 2.44. Ciclo catalítico acoplamiento tipo Hartwig-Buchwald (C-N).⁵⁴

Referencias

1. G. Dyer, M. Workman y D. Meek. *Inorg. Chem.* 7 (1967) 1404-1407
2. N. Brugat, A. Polo, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella y J. Real. *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4829-4837
3. N. Brugat, J. Duran, A. Polo, J. Real, A. Álvarez-Larenac y J. F. Piniellac. *Tetrahedron: Asymmetry* 13 (2002) 569-577
4. J. Duran, N. Brugat, A. Polo, C. Segura, J. Real, X. Fontrodona y J. Benet-Buchholz. *Organometallics* 22 (2003) 3432-3438
5. D. A. Evans, K. R. Campos, J. S. Tedrow, F. E. Michael y M. R. Gagne. *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2994-2995
6. M. Casey, J. Lawless y J. L. Perrin. *Polyhedron* 19 (2000) 517-520

7. D. Morales-Morales, R. Redón, Y. Zheng y J. R. Dilworth. *Inorg. Chim. Acta* 328 (2002) 39–44
8. J. Chatt y F.G. Mann. *J. Chem. Soc.* (1939) 1622-1634
9. A. Benefiel, D.M. Roundhill, W.C. Fultz y A.L. Rheingold. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3316-3324
10. N. Brugat, A. Polo, A. Álvarez-Larena, J.F. Piniella y J. Real. *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4829-4837
11. D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung y C. Jensen. *Chem. Commun.* (2000) 1619–1620
12. J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller y R. H. Crabtree. *Organometallics* 21 (2002) 700-706
13. E. Diez-Barra, J. Guerra, V. Hornillos, S. Merino y J. Tejada. *Organometallics* 22 (2003) 4610-4612
14. G. Jung, S.U. Son, K. H.Park, K. Chung, J. W. Lee y Y. K. Chung. *Organometallics* 2 (2003) 4715-4720
15. K. Yu, W. Summer, M. Weck and C. W. Jones. *Journal of Catalysis* 226 (2004) 101–110
16. M. Hui-Huang y L. Liang. *Organometallics* 23 (2004) 2813-2816
17. K. Wu, C. Huang, K. Peng y C. Chen. *Tetrahedron* 61 (2005) 9679–9687
18. L.H. Gade. *Organometallics* 20 (2001) 4144-4146
19. Z. Xiong, N. Wang, M. Dai, A.Li, J. Chen y Z. Yang. *Org. Lett.* 6 (2004) 3337-3340
20. O. Piechaczyk, M. Doux, L. Ricard y P. le Floch. *Organometallics* 24 (2005) 1204-1213
21. T. Kimura y Y. Uozomi. *Organometallics* 25 (2006) 4883-4887
22. D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisala y K. Kirchner. *Organometallics* 25 (2006) 1900-1913
23. Rosenmund, K.W. y E. Struck. *Ber.* 52 (1919)1749-1756
24. T. Sandmeyer. *Ber* 17 (1884) 1633-1635
25. P. E. Maligres, M. M. See, D. Askin y P.J. Reider. *Tetrahedron Letters* 40 (1999) 8193-8195

26. B. Anderson, E. Bell, F. Ginah, N. Harn, L. Pagh y J. Wepsiec. *J. Org. Chem.* **63** (1998) 8224-828
27. M. Sundermeier, A. Zapf y M. Beller. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1661 – 1664
28. R. Srivastava y S. E. Collibee. *Tetrahedron Lett.* **45**(2004) 8895–8897
29. C. Yang y M. Williams. *Org. Lett.* **6** (2004) 2837-2840
30. S. A. Weissman, D. Zewge y C.Chen. *J. Org. Chem.* **70** (2005) 1508-1510
31. R.S. Jensen, A.S. Gajare, K.Toyota M. Yoshifujiy F.Ozawa.*Tetrahedron Lett.* **46** (2005) 8645–8647
32. S. Urgaonkar, M. Nagarajan y J. G. Verkade. *J. Org. Chem.* **5** (2003) 815-818
33. Ullman. *Ber.* **34** (1901) 2174-2180
34. M. Kosugi, M. Kameyama y T. Migita. *Chem Lett.* **12** (1983) 927-928
35. J. Louie y J.F. Hartwig. *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 3609-3612
36. A. Guram, R. Rennels y S. Buchwald. *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 1348-1350
37. S. Urgaonkar, J. Xu, and J.G. Verkade. *J. Org. Chem.* **68** (2003) 8416-8423
38. R. Bedford y M. L. Blake. *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 1107 -1110
39. L. M. Klingensmith, E. R. Strieter, T. E. Barder, y S. L. Buchwald. *Organometallics* **25** (2005) 82-91
40. K. J. Loones, B. U. W. Maes, G. Rombouts, S. Hostyn y G. Diels. *Tetrahedron* **61** (2005) 10338–10348
41. X. Cui, Z. Li, C. Tao, Y. Xu, J. Li, L. Liu y Q.Guo. *Org. Lett.* **8** (2006) 2467-2470
42. G. R. Rosa, C. H. Rosa, F. Rominger, J. Dupont y A. L Monteiro. *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 1947–1954
43. M. Sundemeier, S. Mutyala, A. Zapf, A. Spannenberg y M. Beller. *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 4576–4583
44. E. Cerrada, L. R. Falvello, M. B. Hursthouse, M. Laguna, A. Luquín y C. Pozo-Gonzalo. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 826-833
45. C. Liao, K. Chan, J. Zeng, C. Hu, C. Tu y M. Lee. *Organometallics* **26** (2007) 1692-1702
46. B.L. Shaw. *New J. Chem.* (1998) 77-79
47. M. Weck y C.W. Jones. *Inorg. Chem.* **46** (2007) 1865-1875

48. R. Giri, N. Maugel, J. Li, D. Wang, S. P. Breazzano, L. B. Saunders y J. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3510-3511
49. D.J. Cárdenas, B. Martín-Matute y A. M. Echavarren. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 5033-5040
50. J. Kim, J. H. Reibenspies y M. Y. Darensbourg. *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 4115-412
51. I. P. Beletskaya y A.V. Cheprakov. *Chem. Rev.* **100** (2000) 3011
52. A. Littke y G.C. Fu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**(2002) 4176 – 4211
53. M. Sundermeier, A. Zapf y M. Belller. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1661 – 1664
54. B. Schlummer V. y Scholz. *Adv. Synth. Catal.* **346** (2004) 1599 –1626

Capítulo 3. Compuestos de Ni(II). Síntesis y actividad catalítica.

Antecedentes

Los compuestos de Ni(II) con ligantes híbridos P-S se han empleado como modelos de sitios activos de enzimas que cumplen funciones importantes en organismos vivos. Un ejemplo de esto lo constituye el informe de Liaw¹ en el cual se realizaron estudios de complejos de Ni(II) y Ni(III) con tiolatos que ayudan a entender la estructura del sitio activo de [NiFe] de la hidrogenasa. La estructura de estos compuestos se basa en ligantes fosfinotiolato potencialmente tetradentados donde el centro de Ni queda rodeado por los grupos tiolato y una de las posiciones sobre el plano de una pirámide de base cuadrada está ocupada por un selenato o por un tiolato (Figura 3.1).

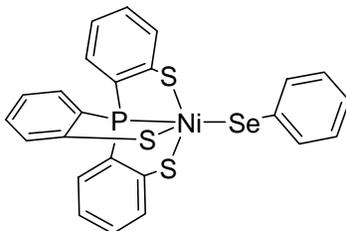


Figura 3.1 Diagrama de la molécula de Ni(III) con ligante fosfinotiolato de tres brazos.

Existen compuestos de Ni con ligantes fosfinotioéter bidentados que también han recibido mucha atención, como los informados por Darensbourg² quien presenta el primer compuesto de Ni(0) con ligantes fosfinotiolato y un ambiente tetraédrico (Figura 3.2).

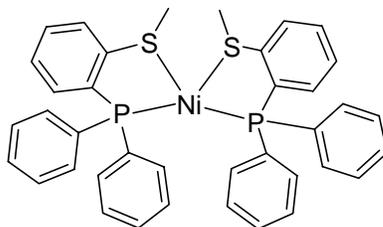


Figura 3.2 Compuesto de Ni(0) tetraédrico con ligantes fosfinotiolato.

Cuando el metal central se encuentra en estado de oxidación (II) el ambiente es cuadrado y cuando este último compuesto se expone a yodo molecular se produce un compuesto inestable que resulta en una S-desalquilación dando lugar a un complejo con dos ligantes fosfinitiolato en posición *trans* y la salida de yoduro de metilo como subproducto de la reacción (Figura 3.3).

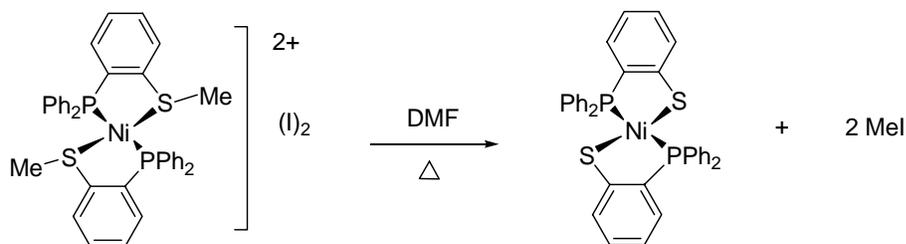


Figura 3.3 Esquema de reacción de la S-desalquilación.

Existe un informe de Zubieta³ donde presenta la síntesis electroquímica de complejos P-S de Ni(II) con ligantes fosfinitiolatos similares a los que obtuvo Darensbourg después de la desalquilación. Sin embargo en este caso estos ligantes están sustituidos con trimetilsilanos en la posición *orto* al grupo tiol, lo que les confiere un mayor impedimento estérico.

Otra forma de obtener fosfinitiolatos de Niquel(II) lo constituye el informe de Morales⁴ en la cual se emplea un metaloligante de Sn(II) al cual se encuentran unidos dos ligantes fosfinitiolato. Dicho metaloligante reacciona al ponerse en contacto con NiCl₂·6H₂O en disolución de diclorometano. El resultado final es la síntesis por transmetalación de compuestos *cis* y *trans* de Ni(II) con ligantes fosfinitiolato (Figura 3.4).

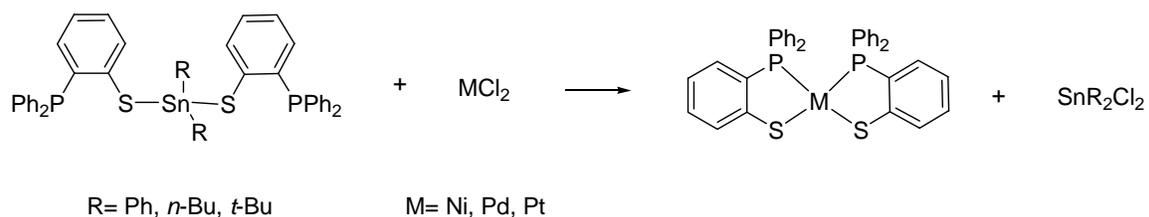


Figura 3.4 Esquema de reacción de compuestos del grupo 10 por transmetalación con metaloligantes de estaño.

La actividad catalítica potencial de complejos metálicos con ligantes macrocíclicos y la capacidad de estos ligantes fosforados y tiofosforados para interactuar selectivamente con especies iónicas ha llevado a la síntesis de nuevos sistemas.

Por ejemplo, los ligantes macrocíclicos informados por Escriche⁵ en 1997 del tipo P_2S_2 (Figura 3.5) en los cuales la coordinación cuadrada está favorecida. Sin embargo la presencia de aniones fuertemente coordinantes puede llevar a la obtención de sistemas pentacoordinados.

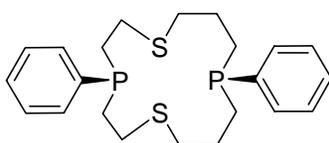


Figura 3.5 Esquema del macrociclo de 14 miembros del tipo P_2S_2 .

Por otro lado, los ligantes tipo NS_2P (Figura 3.6), que fueron sintetizados por el mismo autor⁶ se coordinan en forma tetradentada a centros metálicos de Ni(II), dejando libres dos sitios de coordinación adyacentes al ion metálico hexacoordinado.

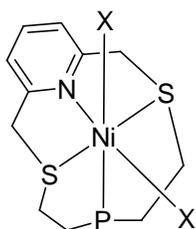


Figura 3.6 Esquema del compuesto de níquel(II) hexacoordinado con el ligante macrocíclico.

Resultados

De la reacción entre la materia prima $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ con un equivalente del ligante $[\text{phPS}_2\text{H}_2]$ en presencia de trietilamina como base y diclorometano como disolvente se obtiene el compuesto $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**7**) como un polvo café verdoso en buenos rendimientos. El procedimiento en general es el mismo para los compuestos con las diferentes fosfinas (Figura 3.7).

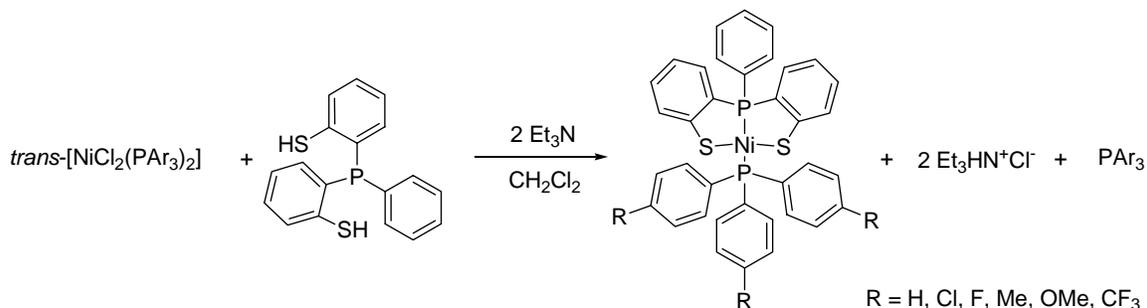
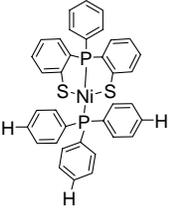
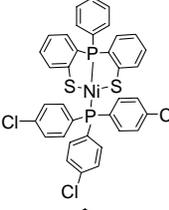
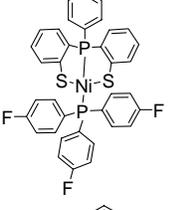
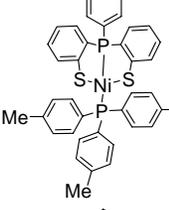
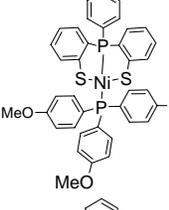


Figura 3.7 Esquema general para la obtención de los compuestos $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$.

Dada la similitud de la serie de compuestos, estos comparten ciertas características. El espectro de IR y el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) no aportan mucha información, ya que sólo muestran señales correspondientes a los anillos aromáticos de fenilo presentes en la serie de compuestos. Adicionalmente para los compuestos $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3]$ (**10**) y $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3]$ (**11**) las señales debidas al grupo $-\text{CH}_3$ y $-\text{OCH}_3$ en las arilfosfinas *p*-sustituidas se observan en δ 2.38 y 3.7 ppm respectivamente.

Tabla 3.1 Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de la serie de compuestos tipo $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$J_{\text{P-P}}$ Hz	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$J_{\text{P-P}}$ Hz	
	ppm		ppm		
7		86.4	267.2	26.3	272.4
8		87.1	277.6	25.5	282.9
9		86.8	267.2	24.7	282.9
10		86.2	277.6	23.9	277.6
11		86.0	282.9	22.1	277.6
12		87.8	283.2	26.4	283.2

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ resulta más informativo, mostrando dos señales dobles en todos los casos, una en 86.45 ppm correspondiente al P del ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$ desprotonado unido al metal central y otra en 26.26 ppm asignable al PPh_3 (Figura 3.8).

El espectro muestra un sistema AB. La constante de acoplamiento promediada de ${}^2J_{P-P} = 269.7$ Hz está de acuerdo con los valores en la configuración *trans*.⁷

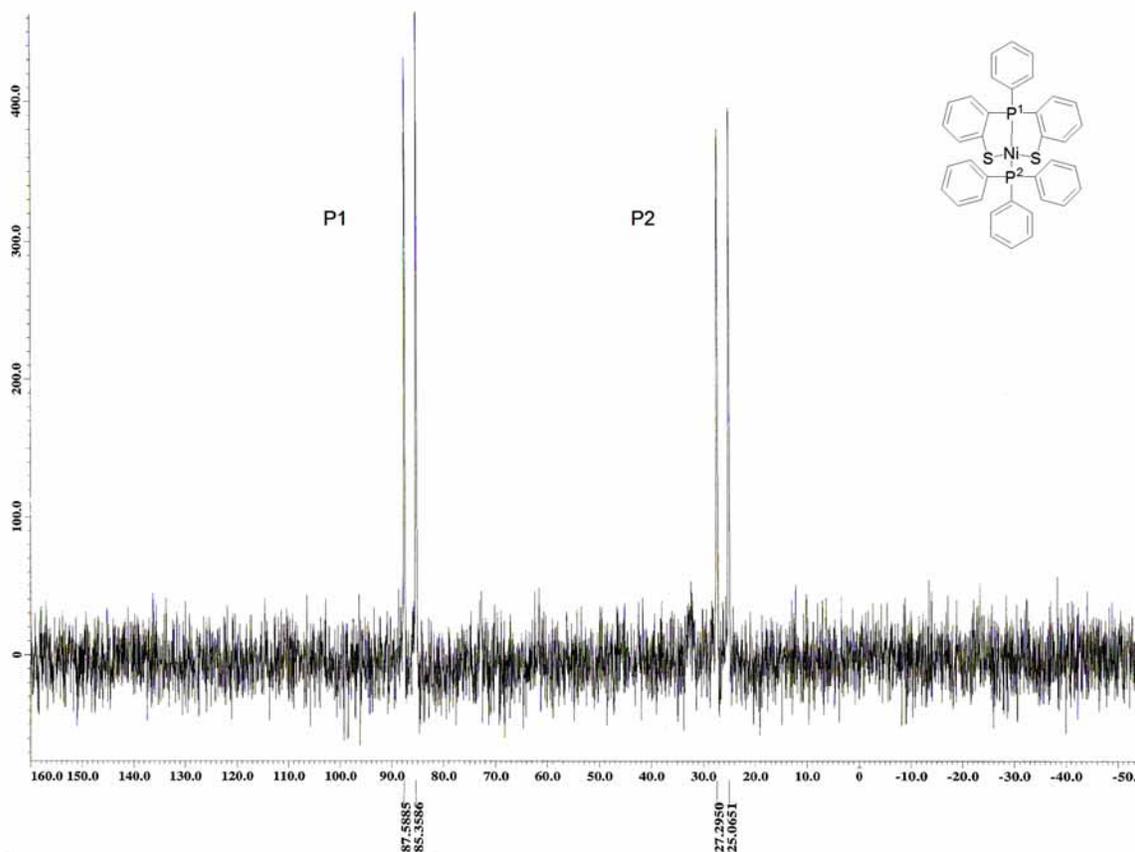


Figura 3.8 Espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) a 25°C del compuesto $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (7).

Los resultados en RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indican claramente el efecto electrónico que causan los sustituyentes en *para* en las triarilfosfinas. Por ejemplo, para los complejos $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3)]$ (12) y $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3]$ (11) las señales de P para $[\text{phPS}_2]^{2-}$ aparecen en $\delta = 87.78$ y 86.00 ppm respectivamente y representa los límites superior e inferior de la serie de complejos.

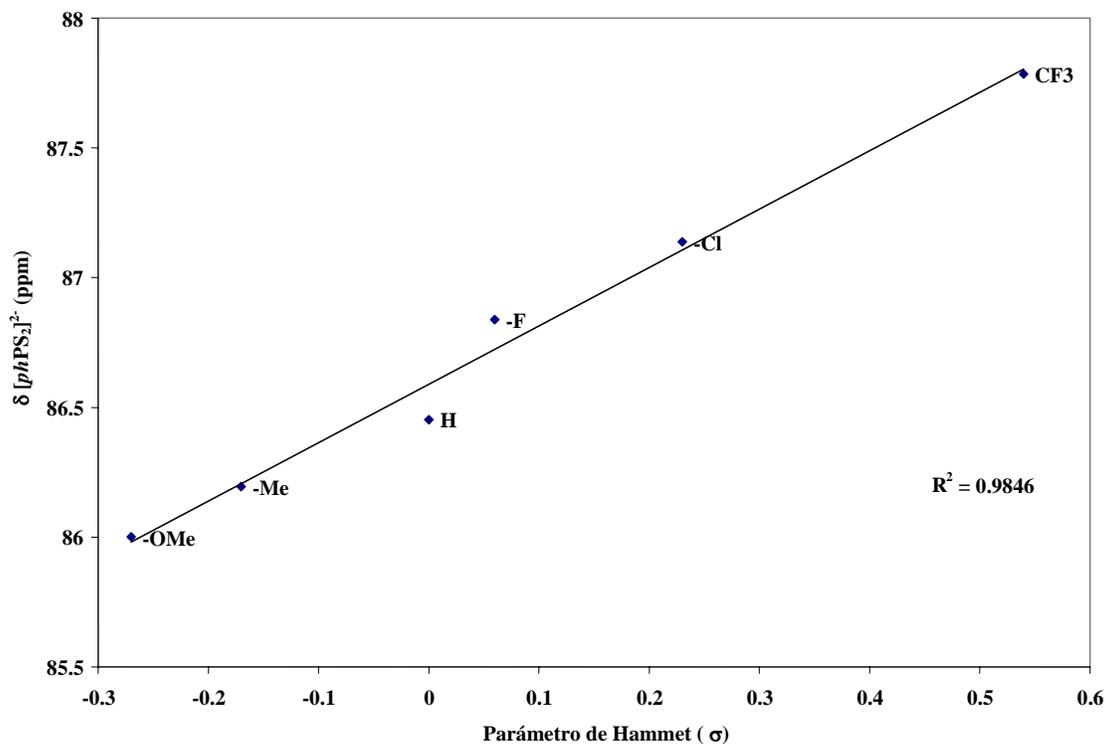


Figura 3.9 Desplazamiento químico (δ) del fragmento $[phPS_2]^{2-}$ vs. parámetro de Hammett (σ).

Los resultados pueden ser racionalizados en términos de la mayor capacidad electroattractora del $-CF_3$ con respecto al sustituyente $-OMe$, que el menos electroattractor. Esta tendencia lineal se puede observar en la Figura 3.9, en la que se muestran los desplazamientos químicos vs. el parámetro de Hammett y es similar a la encontrada para la serie de compuestos con paladio.

El análisis por espectrometría de masas por bombardeo de átomos rápidos positivo FAB⁺, exhibe para el compuesto $[Ni(phPS_2)(PPh_3)]$ (**7**) el ion molecular m/z 645 y un fragmento adicional en m/z 382 debido a la pérdida de la PPh_3 , estos picos correspondientes al patrón de fragmentación también se observan en los demás casos.

Tabla 3.2 Datos de EM-FAB⁺.

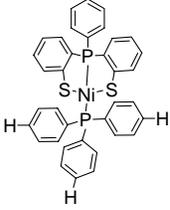
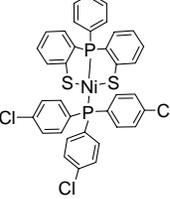
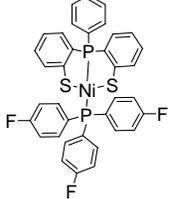
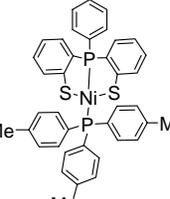
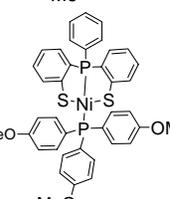
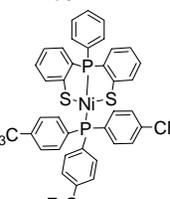
	Compuesto / (m/z)	[M] ⁺⁺	[M-PAr ₃] ⁺	[PAr ₃] ⁺
7		644(65)	382(37)	262(53)
8		748(52)	382(100)	366(23)
9		698(100)	382(94)	316(68)
10		686(28)	382(17)	304(37)
11		734(32)	382(19)	352(46)
12		848(37)	382(15)	466(100)

Figura 3.10 Representación tipo ORTEP de la estructura de $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**7**). Los elipsoides están dibujados al 50% de probabilidad mostrando los átomos marcados en el esquema. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

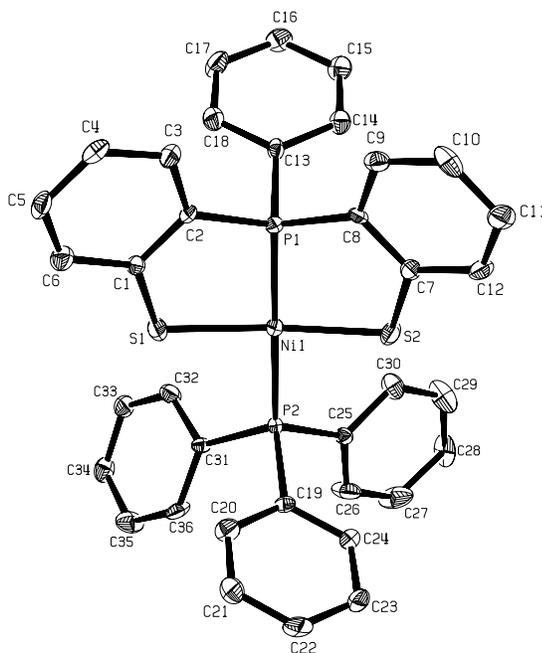


Tabla 3.3 Longitudes y ángulos de enlace seleccionadas para $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (**7**).

Longitudes de enlace (Å)	
Ni(1)-P(1)	2.126(3)
Ni(1)-S(2)	2.164(3)
Ni(1)-S(1)	2.169(3)
Ni(1)-P(2)	2.237(3)
Ángulos de enlace (°)	
P(1)-Ni(1)-S(2)	87.52(1)
P(1)-Ni(1)-P(2)	175.68(1)
S(2)-Ni(1)-P(2)	93.12(1)
P(1)-Ni(1)-S(1)	87.05(1)
S(2)-Ni(1)-S(1)	162.34(1)
P(2)-Ni(1)-S(1)	93.55(1)

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal de **7**. La integración de los datos colectados en los experimentos de rayos X se realizó empleando una celda ortorómbica. La estructura fue resuelta por el método de Patterson empleando el programa SHELXS-97. Los átomos restantes fueron localizados por mínimos cuadrados y mapas de Fourier, empleando el grupo espacial $P bca$ con $Z= 8$ para el compuesto **7** (Tabla 3.4).

La estructura obtenida es semejante a la de sus análogos de paladio, así el centro metálico de níquel se encuentra en un ambiente cuadrado ligeramente distorsionado (Figura 3.10).

Para este compuesto la principal distorsión de la geometría cuadrada es causada por la rigidez del ligante $[phPS_2]^{2-}$ y se refleja en los ángulos S(1)-Ni-S(2) 162.34(1) y de una forma menos notoria en los ángulos P(1)-Ni-P(2) 175.68(1) (Tabla 3.3).

Las distancias Ni-S son muy similares [Ni(1)-S(1) 2.169(3) y Ni(1)-S(2) 2.164(3) Å] y comparables con las observadas en otros compuestos de níquel como el anión $[Ni(phSe)(P(o-C_6H_4S)_2(o-C_6H_4SH))]^-$ {Ni-S(3) 2.1648(8)} y mayores que en $[Ni\{2-(ph_2P)-6-Me_2SiC_6H_3S\}_2]$ Ni-S 2.151(1).

Se observa una marcada diferencia para las distancias de enlace Ni(1)-P(1) 2.126(3) y Ni(1)-P(2) 2.237(3) Å . La distancia Ni-P(1) es similar a la observada en el anión de Ni(III) $[Ni(phSe)(P(o-C_6H_4S)_3)]^-$ {Ni-P(1) 2.137(1)} y menor que en $[Ni\{2-(Ph_2P)-6-Me_2SiC_6H_3S\}_2]$ {Ni-P 2.172(3)}.

Tabla 3.4 Datos cristalográficos para la estructura [Ni(*ph*PS₂)(P(C₆H₅)₃)] (7).

Compuesto	[Ni(<i>ph</i> PS ₂)(P(C ₆ H ₅) ₃)]
Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₂₈ P ₂ NiS ₂
Peso molecular	645.35
Temperatura (K)	293(2) K
Sistema Cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	P bca
A(Å)	13.489(7)
B(Å)	12.394(7)
C(Å)	36.044(2)
α(°)	90°
β(°)	90°
γ(°)	90°
Volumen (Å ³)	6026(6)
Z	8
D _{calc} (g/cm ³)	1.423
Coefficiente absorción (mm ⁻¹)	0.914 mm ⁻¹
F(000)	2672
Tamaño de cristal (mm)	0.132 x 0.130 x 0.032 mm
Intervalo de θ para los datos colectados	1.89 a 25.20°
Intervalos de los índices	-16<=h<=16, -14<=k<=14, -42<=l<=42
Reflecciones colectadas	46672
Reflecciones independientes	5361 [R(int) = 0.2994]
Corrección por absorción	Analítico (indexado en caras)
Datos/restricciones/parámetros	5361/0/370
Índices R Finales[I > 2σ(I)]	R1= 0.0934, wR2= 0.1131
Índices R (todos los datos)	R1=0.2519, wR2=0.1580
GOOF ²	0.921

Reacciones de tiolación.

Hasta el año 2004 no existían métodos informados para la obtención de enlaces C-S ó C-Se que no emplearan la fuente del heteroátomo en forma de anión, es decir, que todos los métodos que existían empleaban RS^- ó RSe^- como materias primas. Cuando se parte de un disulfuro en la fenilcalcogenación de un halogenuro de arilo a través de un metal de transición es necesario que éste lleve a cabo la ruptura de un enlace S-S y la adición oxidativa con el halogenuro de arilo.

Para llevar esto a cabo Taniguchi⁸ empleó óxido de cobre y magnesio como aditivo, el cual reduce al cobre presente como catalizador para que éste realice las adiciones (Figura 3.11).

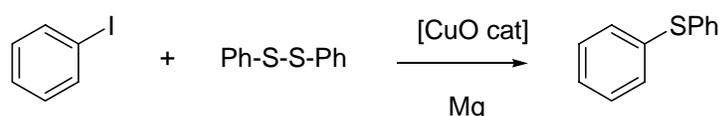


Figura 3.11 Esquema de la reacción de tiolación en presencia de Mg catalizada por óxido de cobre.

El mismo Taniguchi⁹ informa posteriormente el empleo de $[NiBr_2]$ para formar *in situ* un complejo con bipy, que junto con el Zn como elemento reductor produce sulfuros de arilo no simétricos, y probó que la catálisis solo es posible cuando ambos metales se encuentran presentes en el medio de reacción.

En 2006, Morales¹⁰ informó la aril y alquiltiolación catalizada por Ni empleando para ello ligantes robustos tipo pinza, en donde se modulaba la densidad electrónica sobre el níquel mediante la incorporación de diversos grupos fluorados en el ligante tridentado N-N-N (Figura 3.12).

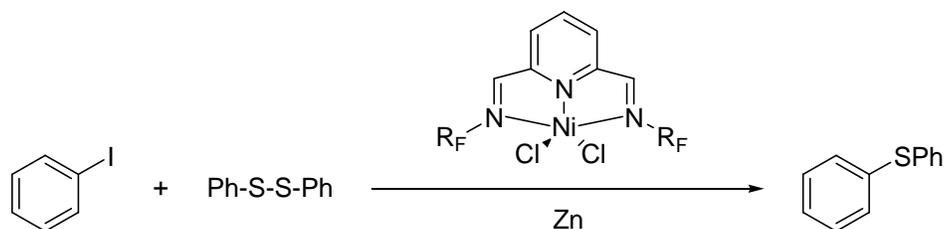


Figura 3.12 Esquema de la reacción de ariltiolación con el compuesto tipo pinza N-N-N con centro metálico de níquel.

Tiempo después Morales publicó resultados de ariltiolación catalizada por un ligante fosfinito tipo pinza P-C-P con centro metálico de Ni(II)¹¹(Figura 3.13). En dicho artículo se reducen los tiempos de reacción en forma considerable empleando condiciones similares a las de Taniguchi con [NiBr₂].

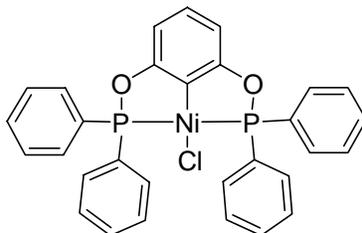


Figura 3.13 Diagrama del fosfinito tipo pinza P-C-P de Ni(II) empleado por Morales.

Evaluación catalítica de los compuestos $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ en reacción de aril y alquiltiolación

La primera reacción que se evaluó fue la de ariltiolación de yodobencenos. En reacciones de disulfuro de difenilo (4.9 mmol) con yodobenceno (4.9 mmol) empleando el complejo $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ **7** como precursor catalítico (4.5×10^{-3} mmol) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (3 mL) y Zn(0) como agente reductor (4.9 mmol) se obtuvieron rendimientos cuantitativos después de 5 h a una temperatura de 150 °C.

Con estos resultados se procedió a determinar cuál de los compuestos es el mejor precursor catalítico para el acoplamiento de sulfuro de difenilo y yodobenceno. Los resultados obtenidos revelan que el compuesto $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**8**) es el más activo. Sin embargo, de los resultados mostrados en la tabla 3.5 los sustituyentes en posición *para* de las fosfinas PAr_3 tienen un efecto mínimo en el proceso ó no lo tienen. Estos resultados permiten concluir que probablemente igual que para todos los casos examinados anteriormente con paladio, el paso inicial de la reacción empleando los compuestos $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ involucre la descoordinación de PAr_3 para generar sitios de coordinación vacantes para los sustratos entrantes, lo cual permitiría la adición oxidativa del sustrato sobre el centro de níquel.

Debido a que el compuesto que resulta más sencillo de sintetizar es el $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (**1**), se decidió emplear éste en la evaluación de diferentes yodobencenos *para*-sustituidos, aunque el compuesto **8** hubiera sido el más activo.

Adicionalmente, se decidió explorar la reactividad del compuesto **7** en comparación con una serie de yodobencenos *para*-sustituidos. Los resultados obtenidos en estos experimentos muestran que los grupos electroattractores en el anillo de yodobenceno favorecen que el yodobenceno se acople con el azufre, teniendo conversiones superiores a 95% para el *p*-bromoyodobenceno y la *p*-yodoacetofenona. Estos resultados pueden racionalizarse en términos de efectos inductivos. En aquel caso en que los bromobencenos tienen grupos electrodonadores, el exceso de densidad electrónica podría fortalecer el enlace C-I, haciendo más difícil su activación.

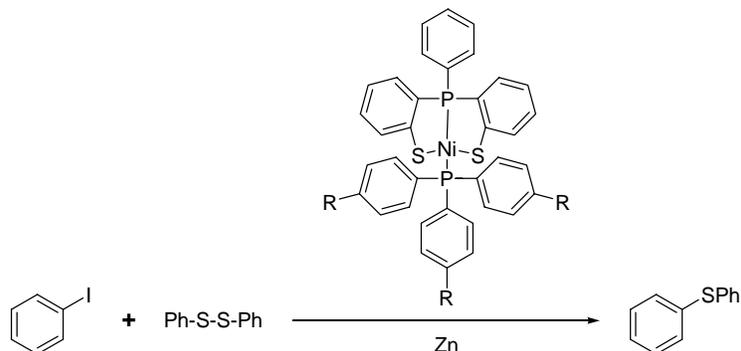
Experimentos realizados con bromobenceno y el compuesto **7** dieron como resultado trazas del difeniltioéter, probablemente como consecuencia de la descomposición del compuesto de níquel en el seno de la reacción.

Adicionalmente se realizaron experimentos de alquiltiolación con yodobenceno en presencia de diferentes disulfuros de alquilo.

De la Tabla 3.7 se puede observar que existe un efecto estérico de los sustituyentes de los disulfuros de alquilo para la generación del acoplamiento C-S. Por ejemplo, para el disulfuro de *tert*-butilo se observan los rendimientos más pobres debido al impedimento estérico del sustituyente. Para el disulfuro de *sec*-butilo se obtienen los mejores rendimientos con 46.5% en comparación con el disulfuro de *n*-butilo con tan solo 27.11%. Ésto puede deberse al mayor efecto inductivo del *sec*-butilo con respecto al de *n*-butilo, lo cual hace más fácil su ruptura. El mejor rendimiento obtenido fue para el disulfuro de metilo debido a que el impedimento estérico es muy pequeño .

En comparación con el catalizador de NiBr₂/bipy empleado por Taniguchi el compuesto resulta una buena opción en cuanto a rendimientos y tiempos de reacción. El tiempo para la ariltiolación de yodobenceno que Taniguchi empleó fue de 18 horas de reacción a 110 °C, con Ni al 10%. El sistema Ni /S-P-S emplea temperaturas de 150 °C pero los tiempos de reacción disminuyen a 5 h y las cantidades de catalizador disminuyen sustancialmente. También los rendimientos y tiempos de reacción resultan similares a los que se obtienen con otros compuestos tipo pinza.

Tabla 3.5 Ariltiolación de yodobenceno con disulfuro de fenilo usando $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**7**), $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**8**), $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3)]$ (**9**), $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3)]$ (**10**), $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3)]$ (**11**) y $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3)]$ (**12**) como precursores catalíticos.

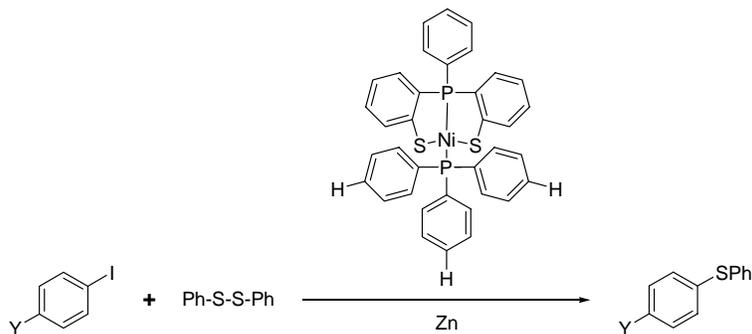


$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})_3$	Parámetro Hammett	Rendimiento* (%)
	-0.27	87.9
	-0.17	86
	0	85.7
	0.06	89.5
	0.23	88.2
	0.54	84.8

Condiciones de reacción: 4.9 mmol de disulfuro de fenilo, 4.9 mmol de yodobenceno, 4.5×10^{-3} mmol de precursor catalítico, 4.9 mmol Zn y 3 mL de DMF, 5 h. a 150 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el yodobenceno residual.

Tabla 3.6 Ariltiolación de yodobenceno *p*-sustituidos con disulfuro de fenilo usando $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)](\mathbf{7})$ como precursor catalítico.



Sustrato	Parámetro Hammett	Rendimiento *(%)
	-0.27	80.7
	-0.17	88.8
	0	85.7
	0.06	88.3
	0.23	95.6
	0.5	95.1

Condiciones de reacción: 4.9 mmol de disulfuro de fenilo, 4.9 mmol de yodobenceno, 4.5×10^{-3} mmol de precursor catalítico, 4.9 mmol Zn y 3 mL de DMF, 5 h. a 150 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el yodobenceno residual.

Tabla 3.7 Alquiltiolación de yodobenceno con disulfuro de fenilo y disulfuros de alquilo usando $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)](\mathbf{7})$ como precursor catalítico.

R-S-S-R	Parámetro Hammett	Rendimiento* (%)
	-0.2	13.43
	-0.17	27.11
	-0.16	56.25
	-0.15	48.14
	-0.12	46.56
	-0.01	84.62

Condiciones de reacción: 4.9 mmol de disulfuro , 4.9 mmol de yodobenceno, 4.5×10^{-3} mmol de precursor catalítico, 4.9 mmol Zn y 3 mL de DMF, 5 h. a 150 °C.

* Los rendimientos obtenidos por CG están basados en el yodobenceno residual.

Especies catalíticas

De acuerdo con los ciclos catalíticos encontrados en la literatura para las reacciones de ariltiolación en presencia de Ni(II) y en presencia de Zn(0), se puede observar que todas inician con una especie de Ni(0), generada a partir de la reducción con Zn(0), a la cual se puede adicionar oxidativamente el disulfuro o bien el yodobenceno. El efecto de las triarilfosfinas sobre la catálisis en la reacción de ariltiolación es nulo y partiendo de este resultado se decidió llevar a cabo un análisis por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción con yodobenceno y disulfuro de fenilo al término de la catálisis, con una carga de complejo metálico diez veces mayor a la usada en la evaluación catalítica.

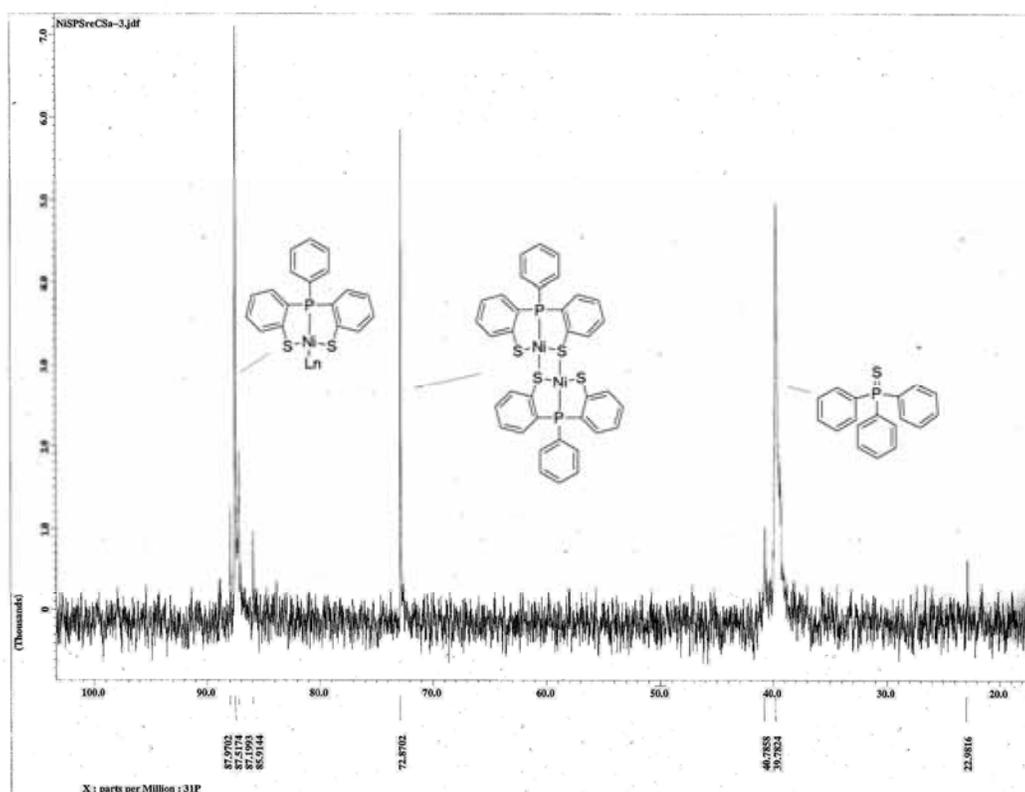


Figura 3.14 Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) a 25 °C de la mezcla de reacción de ariltiolación.

El espectro muestra varias señales (Figura 3.14), las de mayor intensidad son atribuibles al fragmento $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)]$ que se puede coordinar con diferentes sustratos una vez pérdida la trifenilfosfina, dando lugar al dímero $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)]_2$ previamente informado

por Laguna¹² cuyo espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta una señal simple en δ 72.7 ppm. Esta especie puede producirse a partir de la descoordinación de la triarilfosfina del compuesto **7**. Al final de la catálisis la unión de dos fragmentos pudiera generar el dímero. Existe otra señal en δ 39.8 ppm que es atribuible al sulfuro de la trifenilfosfina¹³ de acuerdo con datos encontrados en tablas, y que puede provenir de la salida de la trifenilfosfina de la esfera de coordinación oxidada por azufre del medio rico en disulfuros de fenilo empleados como sustrato.

Mecanismo de las tiolaciones de los compuestos $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ en presencia de $\text{Zn}(0)$

La primera propuesta para el mecanismo de la reacción de ariltiolación la provee Taniguchi y describe dos rutas probables para la obtención de los productos mediante intermediarios de Ni(0), Ni(I), Ni(II) y Ni(III). Ambas rutas parten de Ni(0) al cual se le adiciona oxidativamente, ya sea el disulfuro ó el yodobenceno. En el caso particular en que se emplean los sistemas $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$, se tendría que obtener una especie de Ni(0) a partir de pasos semejantes a los que se expusieron para la discusión de los compuestos de Pd(II).

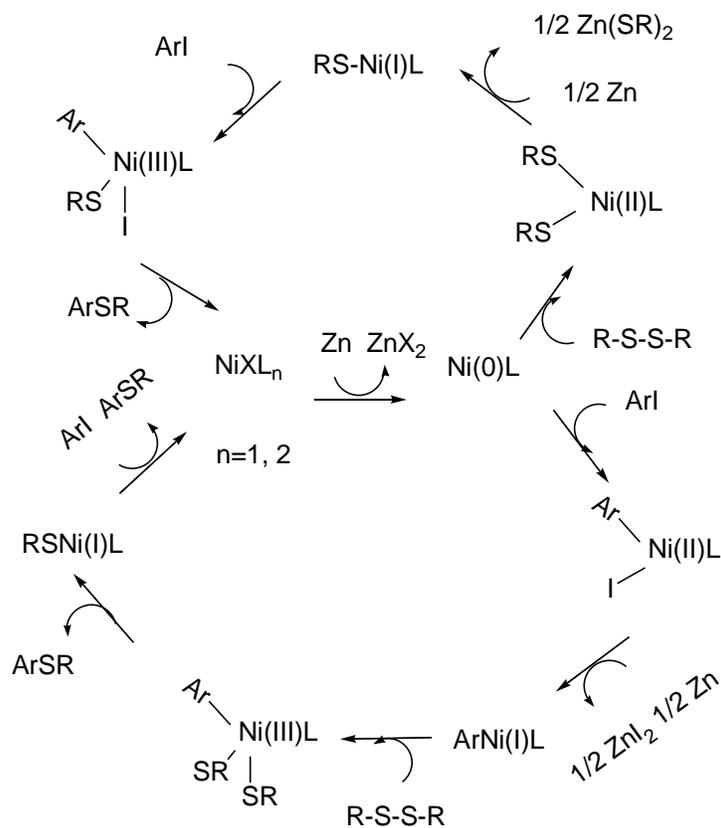


Figura 3.15 Ciclo catalítico de ariltiolaciones (acoplamiento C-S).⁹

Otra opción sería que el Zn(0) que se emplea como agente reductor jugara un papel importante en la obtención de la especie activa.

Referencias

1. C. Lee, C. Chen, S. Ke, G. Lee y W. Liaw. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8406-8412
2. J. Kim, J. H. Reibenspies y M. Y. Darensbourg. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4115-412

3. P.Perez-Lourido, J. Romero, J.A. Garcia-Vazquez, A.Sousa, J.Zubieta y K. Maresca. *Polyhedron* 17 (1998) 3346-3353
4. D. Canseco-Gonzalez, V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano y D. Morales-Morales. *J. Organomet. Chem.* 679 (2003) 101-109
5. J.A. Muñoz, L. Escriche, J. Casabó, C. Pérez-Jiménez, R. Kivekals, y R. Sillanpa. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 947-949
6. L. Escriche, J. A. Muñoz, J. Rosell, R. Kivekals, R. Sillanpa y J. Casabó *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4807-4813
7. J. Chatt y F.G. Mann, *J. Chem. Soc.* (1939) 1622-1634
8. N. Taniguchi y T. Onami *J. Org. Chem.* 69 (2004) 915-920
9. N. Taniguchi *J. Org. Chem.* 69 (2004) 6904-6906
10. O. Baldovino-Pantaleón, S. Hernández y D. Morales-Morales *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 236 – 242
11. V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano y D. Morales-Morales. *Tetrahedron Lett.* 47 (2006) 5059–5062
12. E. Cerrada, L. R. Falvello, M. B. Hursthouse, M. Laguna, A. Luquín y C. Pozo-Gonzalo. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 826-833
13. Gorenstein, Phosphorus 31 NMR. Principle and applications. Academic Press Inc. USA (1984). Apendix III

Capítulo 4. Compuestos de Pt(II). Síntesis y actividad catalítica.

Antecedentes

Aunque la química del platino es muy versátil, no existen demasiados compuestos con él como metal central que incluyan ligantes híbridos de fósforo-azufre. Así, en el año 2000 Schmutzler¹ informó que el tratamiento de 1,8-difenilfosfinonaftaleno con cantidades estequiométricas de S da lugar a un ligante P-S el cual forma especies cuadradas al coordinarse con $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ (Figura 4.1).

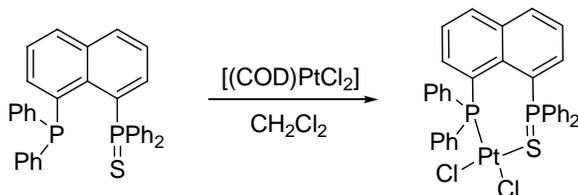


Figura 4.1 Esquema de la reacción para obtención del compuesto de platino con el ligante P-S derivado del naftaleno.

Por otro lado, Romeo² informa que ligantes bidentados P-S fosfinotioéteres puenteados por dos metilenos reaccionan con $[\text{Ptph}_2(\text{SEt}_2)]_2$ ó $[\text{Ptph}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2]$ en buenos rendimientos. Los ligantes P-S puenteados solo por un metileno no pueden coordinarse de manera bidentada debido al ángulo de mordida pequeño y solo se coordinan a través del fósforo para dar los compuestos mostrados en la Figura 4.2.

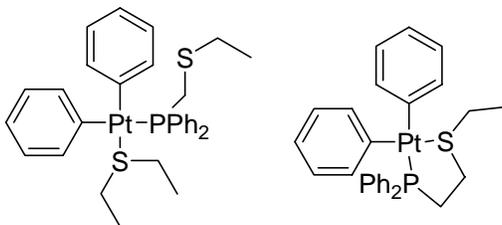


Figura 4.2 A la izquierda el compuesto con un metileno puente. A la derecha el compuesto con el ligante bidentado con 2 carbonos puentes actuando como quelato.

En 2003 Real³ informó la síntesis de ligantes P-S a partir de la (-)-Mentona y su química de coordinación a centros de Pd(II) y Pt(II), los cuales muestran exclusivamente

la geometría *trans* P-P. El mismo autor informa en 2003^{3b}, que los ligantes fosfinotioles pueden descomponer en sulfuro de fosfina, y que bajo ciertas condiciones de reacción se puede dar la ruptura de un enlace C-S para dar lugar a la formación de un enlace P-S mucho más fuerte. Da pruebas de este hecho mostrando como complejos bisquelato P-S en posición *cis* pueden dar complejos bimetalicos de Pt(II) quedando como puente fragmentos de difenilfosfina, provenientes probablemente del ligante P-S previa ruptura del enlace C-P y la pérdida del fragmento C₂H₄S (Figura 4.3).

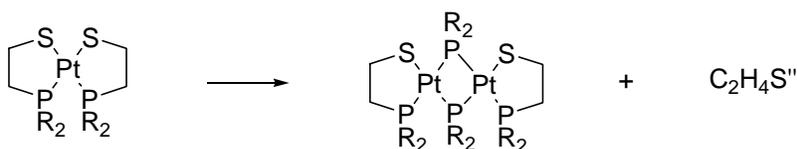


Figura 4.3 Esquema de reacción del complejo de platino(II) en donde se produce la ruptura del enlace C-P.

Morales⁴ y colaboradores presentan en 2003 la síntesis estereoselectiva de complejos fosfinotiol bidentados unidos a centros de metales el grupo 10 mediante la transmetalación con ligantes P-S unidos a un centro de estaño.

Le Floch⁵ y colaboradores muestran en 2003 el empleo de λ⁵-fosfininas para obtener complejos tipo pinza S-P-S (no fosfinotioles) con Pt y los otros metales del grupo 10 haciendo reaccionar con ese ligante la materia prima de [Pt(COD)Cl₂] en diclorometano. En 2006 le Floch⁶ informó que en presencia de H₂, los compuestos derivados de Rh e Ir coordinados a su ligante fosfinina S-P-S mostraban la unión de dicha molécula al metal, en tanto que para el derivado de Pt(II) a 20 atm de hidrógeno no se observaba reacción alguna (Figura 4.4). Los autores atribuyen este hecho a que es más difícil obtener complejos del grupo 10 en estado de oxidación (IV) que compuestos del grupo 9 en estado de oxidación (III) y sustentan su hipótesis empleando cálculos teóricos.

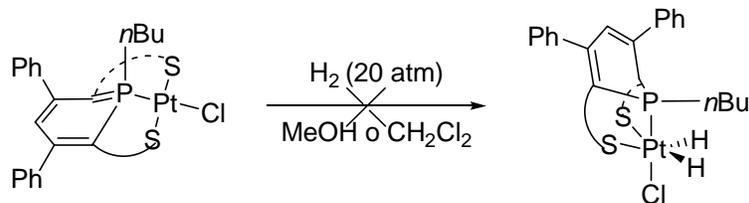


Figura 4.4 Esquema de reacción del compuesto de Pt(II) tipo pinza S-P-S con hidrógeno.

Resultados

La materia prima $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ reacciona con un equivalente del ligante $[\text{phPS}_2\text{H}_2]$ en presencia de trietilamina como base y diclorometano como disolvente, obteniéndose el compuesto $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**13**) en buenos rendimientos. Los compuestos fueron aislados como polvos rojos. El mismo procedimiento en general, fue empleado para la síntesis de los compuestos análogos con diferentes fosfinas (Figura 4.5).

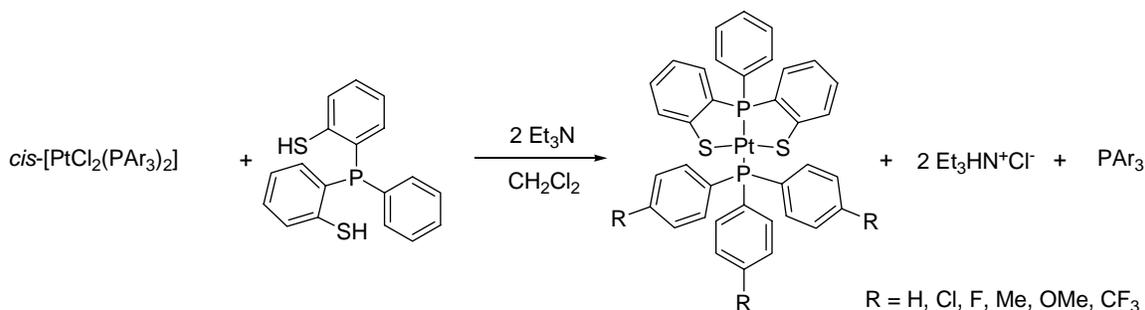


Figura 4.5 Esquema general de la reacción para la obtención de los compuestos $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PAR}_3)]$.

En esta serie análoga de platino, como sucedió en las series de paladio y níquel, el análisis de sus espectros de IR y de RMN ^1H no resultó muy relevante. Para los compuestos $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3]$ (**16**) y $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3]$ (**17**) las señales en RMN ^1H debidas al grupo CH_3 en las arilfosfinas *p*-sustituidas se observan en δ 2.36 y 3.73 ppm respectivamente.

Como en casos anteriores, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.6) muestra dos señales dobles en el espectro. Por ejemplo, para el compuesto $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ una señal se observa en δ 85.33 ppm correspondiente al P1 del ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$ unido al centro metálico y otra en δ 22.76 ppm asignable a la PPh_3 P2 que está presente en la

molécula, como se muestra en la figura 4.6. La multiplicidad de las señales está de acuerdo con una configuración mutuamente *trans* de los ligantes de fósforo. Las constantes de acoplamiento que van de 392.8 Hz a 400.7 Hz para los compuestos [Pt(*ph*PS₂)(PAr₃)] están de acuerdo con los valores de constante de acoplamiento para dos P en la configuración *trans*. Adicionalmente se observan también los satélites de platino con una constante de acoplamiento J_{P-Pt} de 2493.4 Hz a 2713.4 Hz .

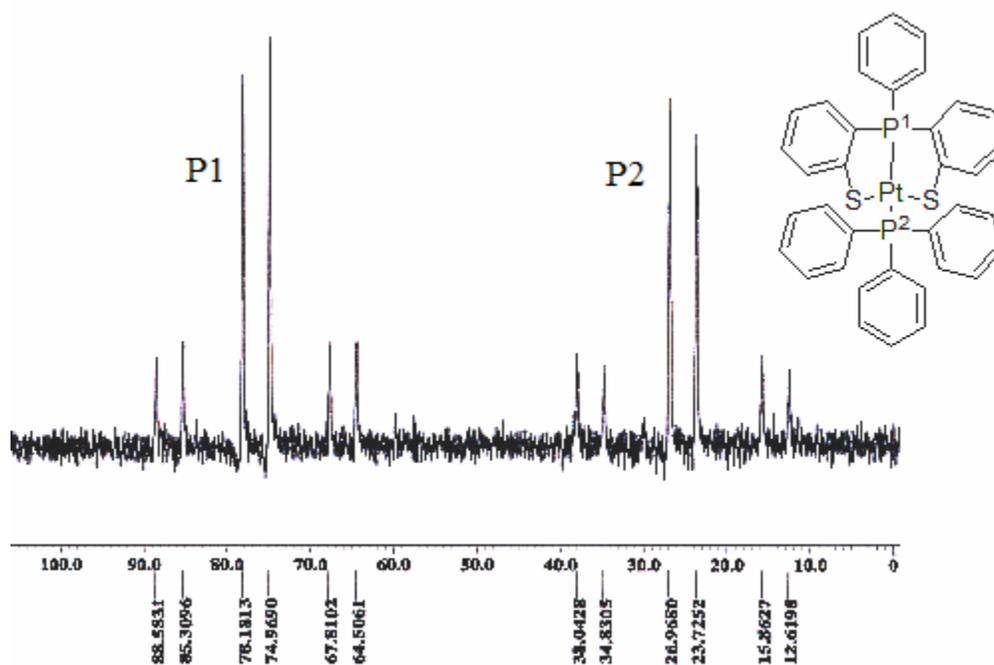
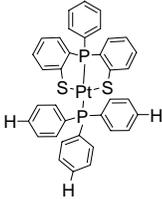
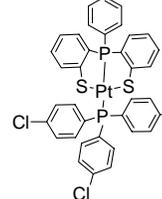
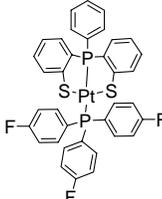
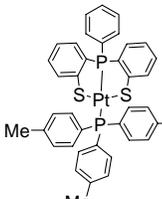
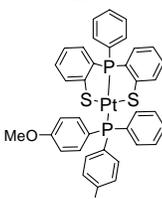
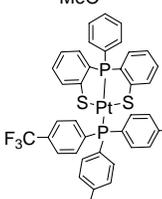


Figura 4.6 Espectro de RMN de ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) a 25 °C del compuesto [Pt(*ph*PS₂)(PPh₃)].

Las variaciones observadas en el desplazamiento químico de las señales son un claro indicativo del efecto electrónico que causan los *para*-sustituyentes en las triarilfosfinas.

Tabla 4.1 Desplazamientos en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las especies de tipo $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$.

Compuesto	$\delta\text{-phPS}_2$	$\delta\text{-PPh}_3$ <i>p</i> -sustituida	$^2J_{\text{P-P}}$	$^1J_{\text{Pt-P}}$
13 	76.57 ppm	25.34 ppm	399.8 Hz	2541.2 Hz
14 	76.99 ppm	24.49 ppm	400.7 Hz	2577.2 Hz
15 	76.77 ppm	23.58 ppm	398.1 Hz	2545.2 Hz
16 	76.33 ppm	23.22 ppm	392.8 Hz	2713.4 Hz
17 	76.04 ppm	21.28 ppm	398.1 Hz	2493.4 Hz
18 	77.55 ppm	26.69 ppm	392.8 Hz	2650.6 Hz

Por ejemplo, para los complejos $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3)]$ (**18**) y $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3]$ (**17**) las señales de P para $[\text{phPS}_2]^{2-}$ aparecen en $\delta = 77.55$ y

76.04 ppm respectivamente y representan los límites superior e inferior de la serie de complejos (Tabla 4.1).

En la Figura 4.7 se observa que en la serie de compuestos de platino la tendencia es la misma que muestra la serie de paladio y níquel en el comportamiento del desplazamiento químico (δ) del fragmento $[phPS_2]^{2-}$ vs. el parámetro de Hammet (σ).

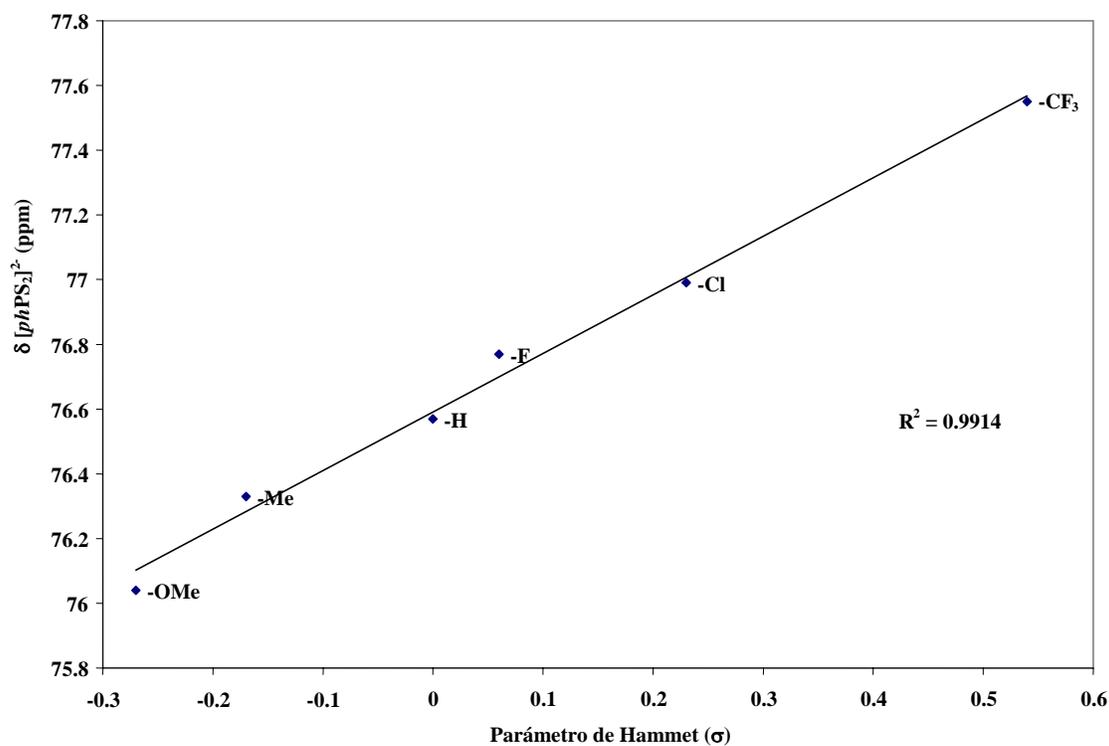
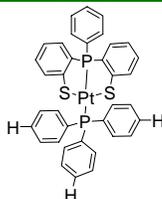
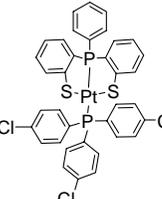
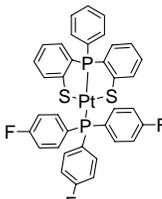
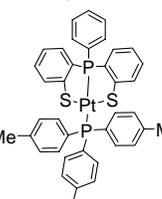
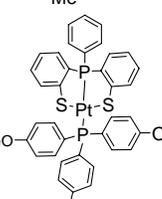
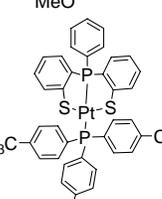


Figura 4.7 Desplazamiento químico (δ) del fragmento $[phPS_2]^{2-}$ vs. parámetro de Hammet (σ).

Tabla 4.2 Datos de EM-FAB⁺.

	Compuesto / (m/z)	[M] ⁺	[PAr ₃] ⁺
13		781(16)	262(14)
14		884(12)	366(3)
15		835(69)	316(44)
16		823(73)	304(100)
17		871(52)	352(27)
18		986(100)	466(25)

El análisis de espectrometría de masas por bombardeo de átomos rápido positivo, FAB⁺ por sus siglas en inglés, exhibe el ion molecular de [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₅)₃)] m/z 813

y un fragmento adicional m/z 519 debido a la pérdida de la PPh_3 . Estos fragmentos son comunes para toda la serie de compuestos (Tabla 4.2).

Por otro lado, se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal de los complejos **17**, **13**, **15** y **14**.

La integración de los datos colectados en los experimentos de rayos-X se realizó empleando una celda monoclinica para los compuestos **13** y **15**, triclínico para **14** y hexagonal para **17**. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson empleando el programa SHELXS-97. Los átomos restantes fueron localizados por mínimos cuadrados y mapas de Fourier, empleando el grupo espacial $P2_1/n$ con $Z=4$ para **15**, $P-1$ con $Z=4$ para **14**, $R-3$ con $Z=18$ para **17** y Pc con $Z=2$ para el compuesto **13** (Tabla 4.3).

Las estructuras presentan semejanzas, de entre las cuales podemos decir que todas muestran el centro metálico de platino en un ambiente cuadrado ligeramente distorsionado. La esfera de coordinación de todos los complejos está constituida por el ligante $[phPS_2]^{2-}$ coordinado como un ligante tipo pinza S-P-S y completando la esfera de coordinación una trifenilfosfina (PAr_3) localizada en posición *trans* al P del ligante $[phPS_2]^{2-}$ (Figura 4.8). La principal distorsión de la geometría cuadrada es causada en todos los casos por la rigidez del ligante $[phPS_2]^{2-}$ y se refleja en los ángulos S(1)-Pt-S(2) y de una forma menos notoria en los ángulos P(1)-Pt-P(2) (Tabla 4.4). La distancia Pt-P(2) es ligeramente más larga en el complejo que tiene una fosfina sustituida con un grupo electrodonador en la posición *para* [-OMe 2.330(1)] en comparación con los que se observan para complejo que tienen PAr_3 con grupos electroattractores [-Cl 2.318(1) Å; -F 2.329(1) Å], esto en parte podría ser debido al efecto de retrodonación causada por la presencia de estos últimos grupos.

Las distancias Pt-S son ligeramente diferentes, como ejemplo tenemos las del compuesto $[Pt(phPS_2)P(C_6H_5)_3]$ {[Pt(1)-S(1) 2.317(2) y Pt(1)-S(2) 2.307(2) Å]} y menores que las que existen en otros compuestos de platino como $[Pt(ph_2PC_6H_4S-2)_2]$ [Pt-S 2.325(2) Å]⁴. La diferencia en las distancias de enlace pueden ser atribuibles la restricción de geometría impuesta por el ligante $[phPS_2]^{2-}$.

Por otro lado, se observa que las distancias de enlace Pt-P [Pt(1)-P(1) 2.233(2) y Pt(1)-P(2) 2.334(2) Å] son muy similares. Ambas distancias son mayores a la distancia Pt(1)-P(1) 2.265(2) Å en el compuesto [Pt(*ph*₂PC₆H₄S-2)₂].

Tabla 4.3 Datos cristalográficos para las estructuras [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₅)₃)] (**13**), [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₄-4-Cl)₃)] (**14**), [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₄-4-F)₃)] (**15**), [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₄-4-OMe)₃)] (**17**).

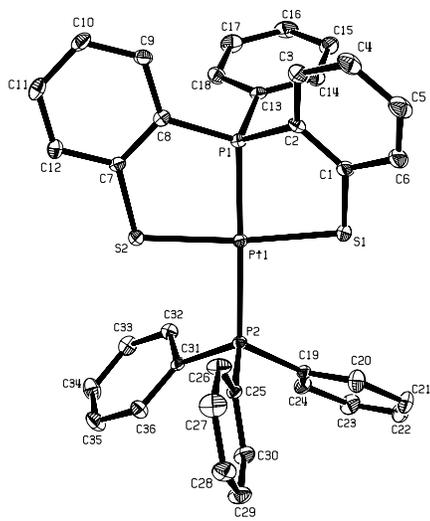
Compuesto	13	14	15	17
Formula Empírica	C ₃₆ H ₂₈ P ₂ PtS ₂	C ₃₆ H ₂₅ Cl ₃ P ₂ PtS ₂	C ₃₆ H ₂₅ F ₃ P ₂ PtS ₂	C _{39.5} H _{35.67} O _{3.17} P ₂ PtS ₂
Peso molecular	781.73	885.06	835.71	882.16
Temperatura (K)	291(2) K	291(2) K	294(2)	294(2)K
Sistema Cristalino	Monoclinico	Triclinico	Monoclinico	Hexagonal
Grupo espacial	P c	P -1	P 2 ₁ /n	R -3
A(Å)	9.8398(5)	13.2388(9)	10.274(1)	35.589(1)
B(Å)	16.2935(8)	13.3310(9)	15.423(1)	35.589(1)
C(Å)	9.9469(5)	19.8445(1)	20.877(1)	14.791(1)
α(°)	90°	93.997 (2)	90	90
β(°)	97.6710(1)	105.087(2)	103.951(1)	90
γ(°)	90°	91.698(2)	90	120
Volumen (Å ³)	1580.46(14)	3369.2(4)	3202.1(4)	16224.1(3)
Z	2	4	4	18
D _{calc} (g/cm ³)	1.643	1.745	1.734	1.625
Coefficiente Absorción	4.697 mm ⁻¹	4.648 mm ⁻¹	4.656 mm ⁻¹	4.134 mm ⁻¹
F(000)	768	1728	1632	7884
Tamaño de cristal (mm)	0.38 x 0.12 x 0.04 mm	0.36 x 0.16 x 0.06 mm	0.246 x 0.234 x 0.112 mm	0.164 x 0.158 x 0.132 mm ³
Intervalo de θ para los datos colectados	1.25 to 25.00°	1.6 to 25.00°	1.66 to 25.39°	1.14 to 25.36°
Intervalos de los índices	-11<=h<=11, -19<=k<=19, -11<=h<=11	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -23<=h<=23	-12<=h<=12, -18<=k<=18, -25<=h<=25	-42<=h<=42, -42<=k<=42, -17<=h<=17
Reflecciones colectadas	12780	27778	26394	46189
Reflecciones independientes	5493 [R(int) = 0.0281]	11867 [R(int) = 0.0468]	5886 [R(int) = 0.0390]	6619 [R(int) = 0.568]
Corrección por absorción	Analítico	Analítico	Semi-empírica de equivalentes	Semi-empírica de equivalentes
Datos/restricciones/parámetros	5493/2/370	11867/0/793	5886/0/397	6619/4/442
Indice R Finales[I >2σ(I)]	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0344	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0570	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0599	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0748
Indice R (todos los datos)	R1=0.0275, wR2=0.0352	R1 = 0.0598 wR2 = 0.0596	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0624	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0835
GOOF ²	0.996	0.861	1.040	1.031

Tabla 4.4 Longitudes de enlace y ángulos seleccionadas para [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₅)₃)](**13**), [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₄-4-Cl)₃)](**14**), [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₄-4-F)₃)](**15**) y [Pt(*ph*PS₂)(P(C₆H₄-4-OMe)₃)](**17**).

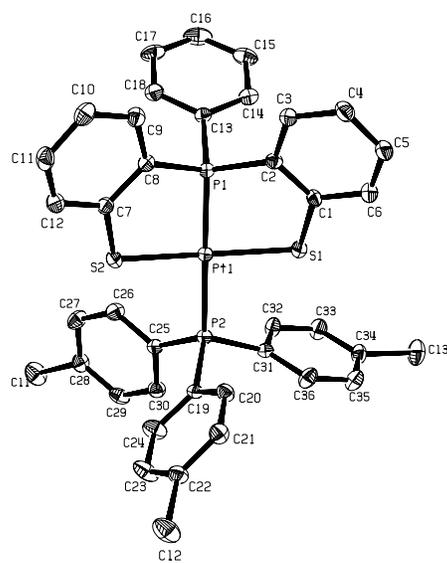
Longitudes de enlace (Å)							
13		14		15		17	
Pt(1)-P(1)	2.233(2)	Pt(1)-P(1)	2.236(1)	Pt(1)-P(1)	2.227(9)	Pt(1)-P(1)	2.230(1)
Pt(1)-S(2)	2.307(2)	Pt(1)-S(2)	2.307(2)	Pt(1)-S(2)	2.307(1)	Pt(1)-S(2)	2.310(1)
Pt(1)-S(1)	2.317(2)	Pt(1)-S(1)	2.316(1)	Pt(1)-S(1)	2.326(1)	Pt(1)-S(1)	2.313(1)
Pt(1)-P(2)	2.334(2)	Pt(1)-P(2)	2.318(1)	Pt(1)-P(2)	2.329(1)	Pt(1)-P(2)	2.330(1)
Ángulos de enlace (°)							
P(1)-Pt(1)-S(2)	87.46(7)	P(1)-Pt(1)-S(2)	86.86(5)	P(1)-Pt(1)-S(2)	86.70(4)	P(1)-Pt(1)-S(2)	86.56(5)
P(1)-Pt(1)-P(2)	178.43(9)	P(1)-Pt(1)-P(2)	178.07(6)	P(1)-Pt(1)-P(2)	173.38(4)	P(1)-Pt(1)-P(2)	179.38(5)
S(2)-Pt(1)-P(2)	91.41(6)	S(2)-Pt(1)-P(2)	94.09(6)	S(2)-Pt(1)-P(2)	91.84(4)	S(2)-Pt(1)-P(2)	93.68(4)
P(1)-Pt(1)-S(1)	84.45(6)	P(1)-Pt(1)-S(1)	86.00(5)	P(1)-Pt(1)-S(1)	84.69(4)	P(1)-Pt(1)-S(1)	85.78(5)
S(2)-Pt(1)-S(1)	166.03(6)	S(2)-Pt(1)-S(1)	162.74(6)	S(2)-Pt(1)-S(1)	166.08(4)	S(2)-Pt(1)-S(1)	165.64(5)
P(2)-Pt(1)-S(1)	96.45(7)	P(2)-Pt(1)-S(1)	93.54(5)	P(2)-Pt(1)-S(1)	97.92(4)	P(2)-Pt(1)-S(1)	94.10(5)

Figura 4.8 Representación tipo ORTEP de la estructura de $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (**13**), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**14**), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3)]$ (**15**) y $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3)]$ (**17**).

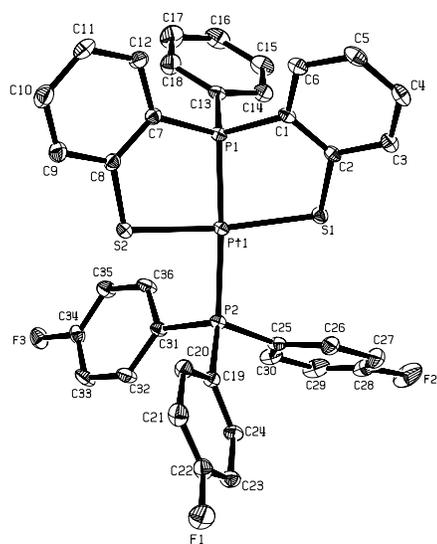
Los elipsoides están dibujados al 50% de probabilidad mostrando los átomos marcados en el esquema. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.



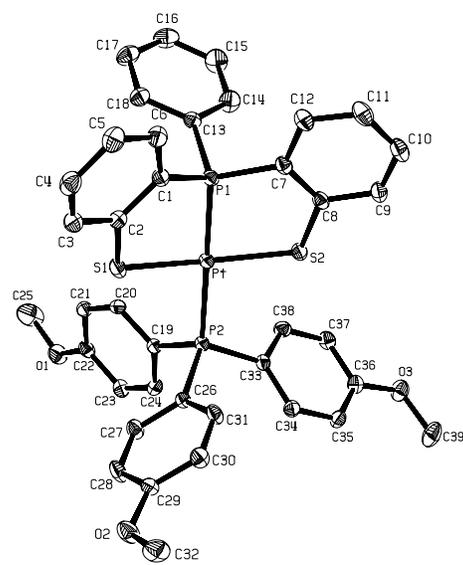
13



14



15



17

Hidrosililación

La hidrosililación de enlaces múltiples representa una gran herramienta para la síntesis orgánica, tanto a pequeña escala para uso sintético en el laboratorio, como a escala industrial. Los vinilsilanos se obtienen a partir del acoplamiento de triples ligaduras con silanos mediada por compuestos de metales de transición (Figura 4.9).

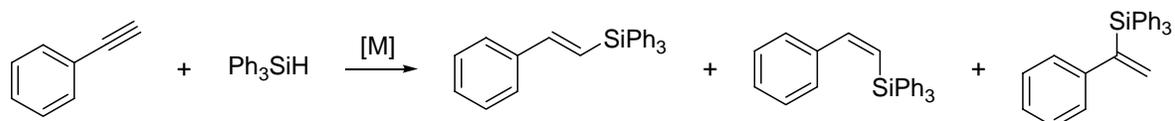


Figura 4.9 Esquema general de hidrosililación de fenilacetileno con trifenilsilano.

Por ejemplo, Chang⁷ ha empleado catalizadores a base de Ru al 5% en reacciones de hidrosililación para favorecer la obtención del isómero (Z) con fenilacetileno y trifenilsilano como sustratos (Figura 4.10).

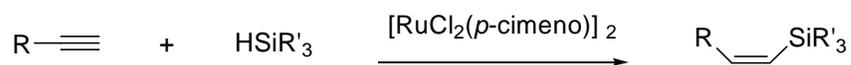


Figura 4.10 Reacción de hidrosililación de fenilacetileno en presencia de Ru.

Por otro lado, Lee⁸ informó el uso de ligandos carbénicos coordinados a Ru en sistemas similares y de otros sustratos como alcoholes alquinílicos (Figura 4.11) para su empleo en este tipo de reacciones.

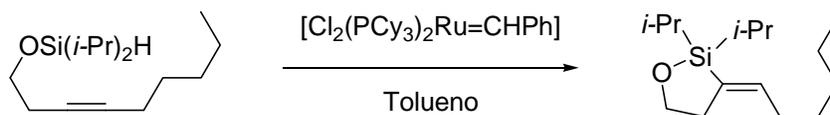


Figura 4.11 Hidrosililación intramolecular de un derivado de alcohol homopropargílico.

El Rh es un metal que también se ha empleado en hidrosililación con algunos resultados notables como el que informa Faller⁹, en el cual mediante el uso de especies

como $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ y $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{BINAP})]^{2+}(\text{SbF}_6)_2^{2-}$ se obtiene buena selectividad para el isómero β (E) con catalizadores dicatiónicos y para β (Z) con los neutros (Figura 4.12).

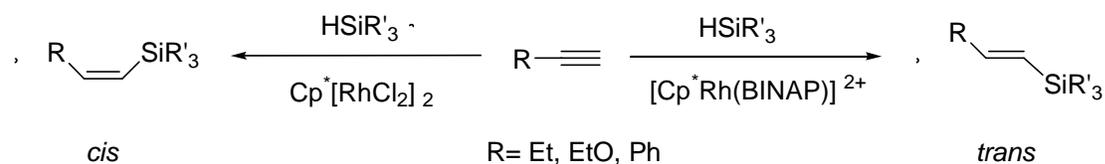


Figura 4.12 Selectividad para compuestos de rodio neutros y dicatiónicos.

Aunque compuestos de platino como H_2PtCl_2 , conocido como el catalizador de Speier,¹⁰ y el $\text{Pt}(\text{DVDS})_3$, conocido como el catalizador de Karstedt,¹¹ son de los precursores catalíticos más activos y más empleados en hidrosililación, existen muchos reportes de diversos catalizadores con Pt.

En 2001 Widenhoefer¹² informó que el complejo de platino con fenantrolina $[(\text{phen})\text{PtMe}_2]$ y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ cataliza la ciclización/hidrosililación de 1,6 y 1,7 diinos para formar 1,2-dialquilcicloalcanos sililados (Figura 4.13) en buenos rendimientos y con alta selectividad para el isómero Z.

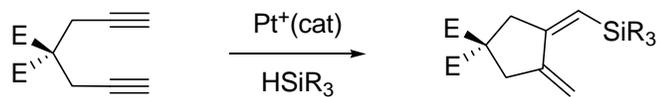


Figura 4.13 Ciclización/ hidrosililación de 1,6-diinos por catalizador de Pt(II).

En 2002 Osakada¹³ informó el empleo de $[\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en hidrosililación de 1-metilenciclopropano (Figura 4.11), demostrando que igual que en otros casos el sistema más efectivo cambia dependiendo del sustrato y otras condiciones de reacción como temperatura y disolvente.

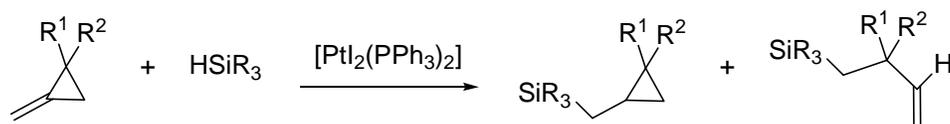


Figura 4.14 Hidrosililación de metilenciclopropanos catalizada por Pt(II).

En 2003 Neckers¹⁴ empleó el bis acetilacetonato de platino(II) en la conversión de fenilacetileno y diferentes hexinos a sus productos sililados con irradiación (hv) a una longitud de onda de 350 nm.

En 2004 Elsevier¹⁵ sintetizó una serie de compuestos de Pt(0) del tipo $[\text{Pt}(\eta^2\text{-alqueno})(\eta^2\text{-norborneno})_2]$ (Figura 4.15) encontrando que el malato y el fumarato como ligantes dan como resultado precatalizadores de buena actividad en la hidrosililación de estireno.

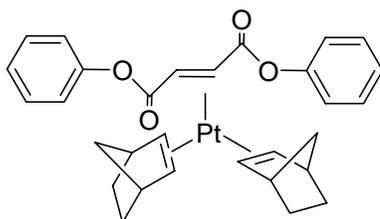


Figura 4.15 Esquema del compuesto empleado por Elsevier para la hidrosililación de estireno.

En 2005 Alami¹⁶ informó el empleo de PtO_2 y PtCl_2 en la hidrosililación de alquinos ortoarílicos con trietilsilano para la obtención selectiva del isómero alfa.

En 2006 Marko¹⁷ sintetizó complejos de Pt(0) con ligantes carbénicos de derivados de imidazol (Figura 4.16) y obtuvo una correlación entre el efecto estérico del sustituyente sobre el imidazol y la distribución de los isómeros (β/α) en la hidrosililación de 1-octino, encontrando que esta relación era mayor cuando se tienen los sustituyentes más voluminosos.

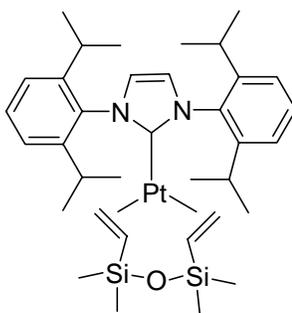


Figura 4.16 Compuesto de platino(0) con carbeno N-heterocíclico empleado en hidrosililación de 1-octinos.

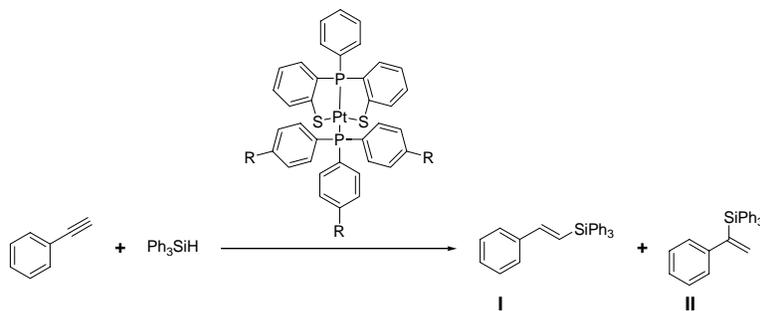
Evaluación catalítica de los compuestos $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PAr}_3)]$ en reacciones de hidrosililación de fenilacetileno

En experimentos preliminares se obtuvieron rendimientos cuantitativos después de 24 h a una temperatura de 120 °C con trifenilsilano (1 mmol) y fenilacetileno (1 mmol) empleando el complejo $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**13**) como precursor catalítico (3×10^{-3} mmol) en tolueno (3 mL). Las reacciones se llevaron a cabo a 120 °C con reducción del tiempo a 14 h para observar los efectos que pudieran producir los sustituyentes en la fosfina.

Los resultados obtenidos revelan que el compuesto $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}))]$ (**17**) es el más activo con un TON de 319. Los resultados mostrados en la Tabla 4.5 indican que los sustituyentes en posición *para* no tienen un efecto en el proceso. La estereoquímica *trans* está favorecida, sin embargo los grupos más electrodonadores y más electroattractores producen una proporción minoritaria del compuesto *gem*.

En comparación con sistemas a base de Ru el sistema de platino S-P-S resulta mejor en rendimientos y cantidad de catalizador empleado. No existen ejemplos de compuestos tipo pinza que catalicen reacciones de hidrosililación, sin embargo en comparación con catalizadores novedosos de platino, el sistema S-P-S resulta menos activo debido a que existen sistemas que llevan a cabo las reacciones a temperatura ambiente (Tabla 4.6).

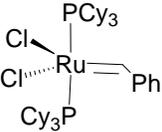
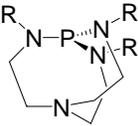
Tabla 4.5 Hidrosilación de fenilacetileno con trifenilsilano usando $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**13**), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})_3)]$ (**14**), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})_3)]$ (**15**), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_3)]$ (**16**), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_3)]$ (**17**) y $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3)]$ (**18**) como precursores catalíticos.



$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-R})_3$	Parámetro Hammett	I	II	Conversión*(%)
	-0.27	88.3	7.5	95.8
	-0.17	61.5	2.3	63.8
	0	50.3	0	50.3
	0.06	92.4	1.7	94.1
	0.23	84.6	5.1	89.7
	0.54	86.4	5.8	92.2

Condiciones de reacción: 1 mmol de fenilacetileno, 1 mmol de trifenilsilano, 3×10^{-3} mmol de precursor catalítico y 2 mL de tolueno, 14 h. a 120 °C.* Las conversiones obtenidas por CG están basadas en el trifenilsilano residual.

Tabla 4.5 Comparación entre rendimientos de sistemas empleados en hidrosililación.

Compuestos		Pt(DVDS) DVDS = [(H ₂ C=CH)Me ₂ Si] ₂ 
Condiciones	1.5 equiv alquino 1 equiv silano 1 mol% catalizador 2h, 95°C 80 % rendimiento	1 mmol alquino 1.1 equiv de silano 1 mol % Pt 30 min, 25°C 100% rendimiento
Referencias	8	18

Mecanismo

El hecho de que este sistema no pueda catalizar a temperatura ambiente puede indicar que el mecanismo mediante el cual tendría que proceder esta reacción sería un Pt(II)/Pt(IV), entendiéndose que la adición oxidante del silano sobre el metal central requiere mayor energía para un especie de Pt(II) que para una de Pt(0). Para que el ciclo catalítico procediera mediante Pt(0)/Pt(II) la generación de especies hemilábiles o la salida de triarilfosfinas que permitieran la reducción del Pt(II) requiere de energía, que es suministrada por la alta temperatura que requiere la reacción para obtener los derivados hidrosililados. La Figura 4.17 muestra el mecanismo Pt(0)/Pt(II) propuesto por Chaharrod comúnmente aceptado para este proceso.

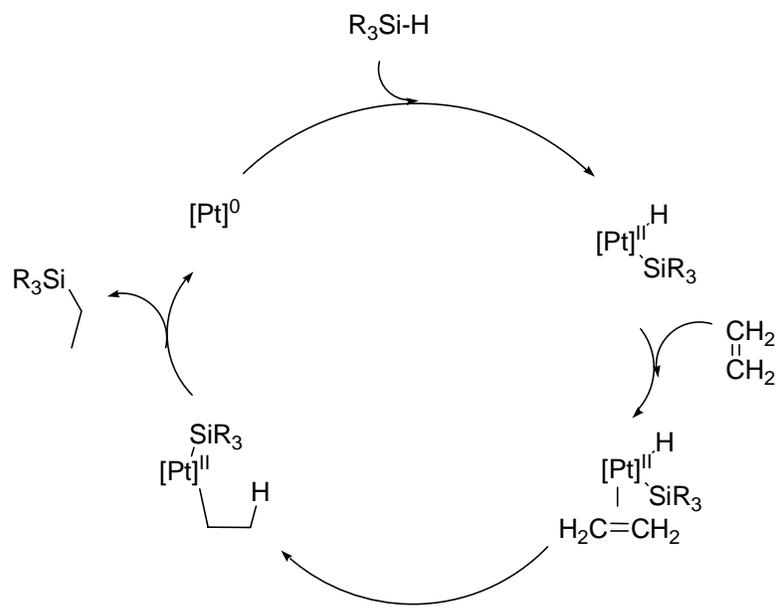


Figura 4.17 Ciclo catalítico de hidrosililaciones (Mecanismo Chal-Harrod).¹⁹

Referencias

1. A. Karaçár, M. Freytaga, H. Thonnessena, J. Omelanczukb, P. G. Jonesa, R. Bartscha y R. Schmutzler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 2361-2372
2. R. Romeo, L. Monsu' Scolaro, M. R. Plutino, A. Romeo, F. Nicolo y A. del Zotto *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 629-638
3. J. Duran, N. Brugat, A. Polo, C. Segura, J. Real, X. Fontrodona y J. Benet-Buchholz. *Organometallics* 22 (2003) 3432-3438; b) J. Duran, A. Polo, J. Real, A. Álvarez y J. F. Piniella. *Inorg. Chim. Acta* 353 (2003) 280- 283
4. D. Canseco-González, V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano y D. Morales-Morales. *J. Organomet. Chem.* 679 (2003) 101-109
5. M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard y P. Le Floch. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3878-3894
6. M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch y Y. Jean. *Organometallics* 25 (2006) 1101-1111
7. Y. Na y S. Chang. *Org. Lett.* 2 (2000) 1887-1889
8. S. V. Maifeld, M. N. Tran y D Lee. *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 105-108

9. J. W. Faller y A. D' Aliessi. *Organometallics* 21 (2002) 1743-1746
10. J.L. Speier, J.A. Webster y G.H. Barnes. *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 974-979
11. B.D. Karstedt US PATENT No. 3775452 (1973)
12. J. W. Madine, X. Wang, y R. A. Widenhoefer. *Org. Lett.* 3 (2001) 385-388
13. M. Itazaki, Y. Nishihara, y K. Osakada. *J. Org. Chem.* 67 (2002) 6889-6895
14. F. Wang y D. C. Neckers. *J. Organomet. Chem.* 665 (2003) 1 -6,
15. J. W. Sprengers, M. J. Agerbeek, y C. J. Elsevier. *Organometallics* 23 (2004) 3117-3125
16. A. Hamze, O. Provot, M. Alami y J. Brion. *Org. Lett.* 7 (2005) 5625-5628
17. G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, y I. E. Marko. *Organometallics* 25 (2006) 1881-1890
18. H. Aneetha, W. Wu y J. G. Verkade. *Organometallics* 24 (2005) 2590-2596
19. J. Köhler y A. Fehn. *Organometallics* 21 (2002) 2076- 2087

Capítulo 5. Efecto del ángulo de mordida y activación de enlaces C-Cl.

Hemilabilidad

Braunstein y Naud¹ hacen una revisión en la cual describen a los ligantes híbridos como ligantes polidentados que contienen al menos dos ó más grupos funcionales capaces de coordinarse a un centro metálico (Figura 5.1).

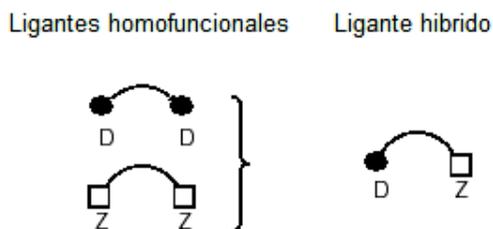


Figura 5.1 Ligante híbrido que contiene al menos dos grupos funcionales distintos.

Estos grupos funcionales son frecuentemente elegidos uno muy distinto del otro con el fin de que su interacción con el centro metálico sea también distinta y como consecuencia su selectividad.

Un ligante hemilábil debe poseer al menos un grupo funcional lábil. El segundo elemento que describe a un ligante hemilábil es el hecho de que la interacción M-Z sea reversible.

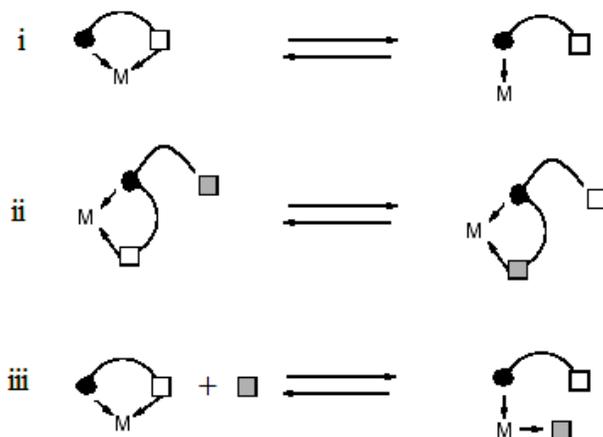


Figura 5.2 Situaciones que generan hemilabilidad.

La labilidad que permite que se rompa la interacción M-Z de modo selectivo puede deberse a varios motivos. En el caso i) se debe a la apertura espontánea del quelato D-Z, en el caso ii) se debe a que existe una competencia intramolecular con otro átomo donador o grupo funcional y en el caso iii) se debe a la coordinación de un agente externo (Figura 5.2).

Debido a los resultados generados en este trabajo será importante para la comprensión del capítulo hacer una revisión de la activación de enlaces C-Cl por ligantes tiolato, que se realiza a continuación.

Activación de diclorometano

Aunque existen algunos ejemplos de clorometilación, éstos se llevan a cabo a través de procesos que ocurren directamente en el centro metálico de compuestos de coordinación con Cr; Saguwara², Pd; Campora³, y Rh; van Leeuwen⁴, Hunt⁵ Jr. De hecho existen pocos ejemplos de clorometilación sobre el ligante, como es el caso del informado sobre compuestos de Co⁶ y con compuestos de Ru⁷ en el 2004.

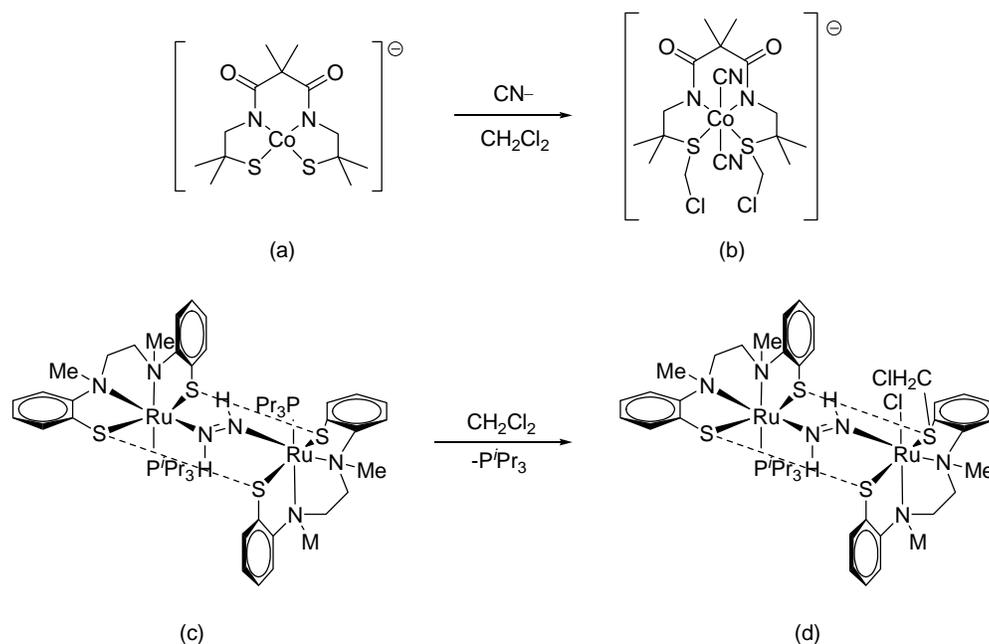


Figura 5.3 Esquemas de compuestos que presentan activación C-Cl mediante el ligante.

En el caso del cobalto, la reactividad del complejo a) (Figura 5.3) fue atribuida a la adición de CN en las posiciones axiales. De esta forma los ligantes cianuro llegan a tener una fuerte donación σ incrementando lo suficiente la densidad electrónica del tiolato para hacer posible que éste reaccione con el electrófilo no activado CH_2Cl_2 . La reacción del fragmento del tiolato con la molécula de diclorometano para el complejo c) (Figura 5.3) fue atribuida a la alta reactividad inherente del precursor de rutenio. Es de notarse que el complejo d) fue obtenido como resultado de largos periodos de reacción, y a partir de la recristalización de una solución saturada de c) en CH_2Cl_2 después de muchos días. En este caso el proceso de clorometilación va acompañado de la salida de una P^iPr_3 .

Resultados y discusión

A partir de la idea de que el compuesto $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ tiene un ligante híbrido fosfinitiolato, que podría tener un comportamiento hemilábil, se decidió probar su reactividad frente a un ligante bidentado como la dppe con el fin de observar la competencia entre estos dos ligantes y promover el comportamiento hemilábil del ligante phPS_2H_2 . Para ello se llevó a cabo la siguiente reacción: dos equivalentes del complejo **1** se hicieron reaccionar con un equivalente de dppe en diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente a temperatura ambiente, de lo cual se obtuvo el complejo $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-S}\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-S})] (\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ como un polvo naranja microcristalino en buenos rendimientos.

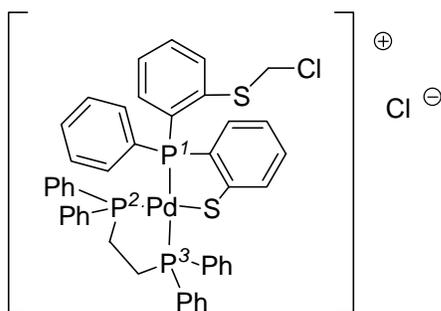


Figura 5.4 Esquema del compuesto **19**.

Del análisis en RMN de ^1H se observan señales entre δ 6.7 y 7.7 ppm debidas a la presencia de los protones de los anillos aromáticos. Además en 4.14 ppm y 3.62 ppm se

observan señales con una $^2J_{\text{H-H}}$ de 11.82 Hz que son debidas a los protones diastereotópicos del fragmento CH_2Cl que se une al tiolato. Otra señal correspondiente a la presencia de la cadena alquílica de la dppe se encuentra en δ 1.97 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ofrece mayor información (Figura 5.5), exhibiendo tres grupos de señales (sistema ABX), una centrada en 59.65 ppm debida a los fósforos del ligante S-P-S $\{[\text{Pd}[\text{phP}^1(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})] (\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+$ y dos más en 52.83 ppm y 44.7 ppm, las cuales son asignadas al ligante $(\text{ph}_2\text{P}^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^3\text{ph}_2)$, que está presente en la molécula.

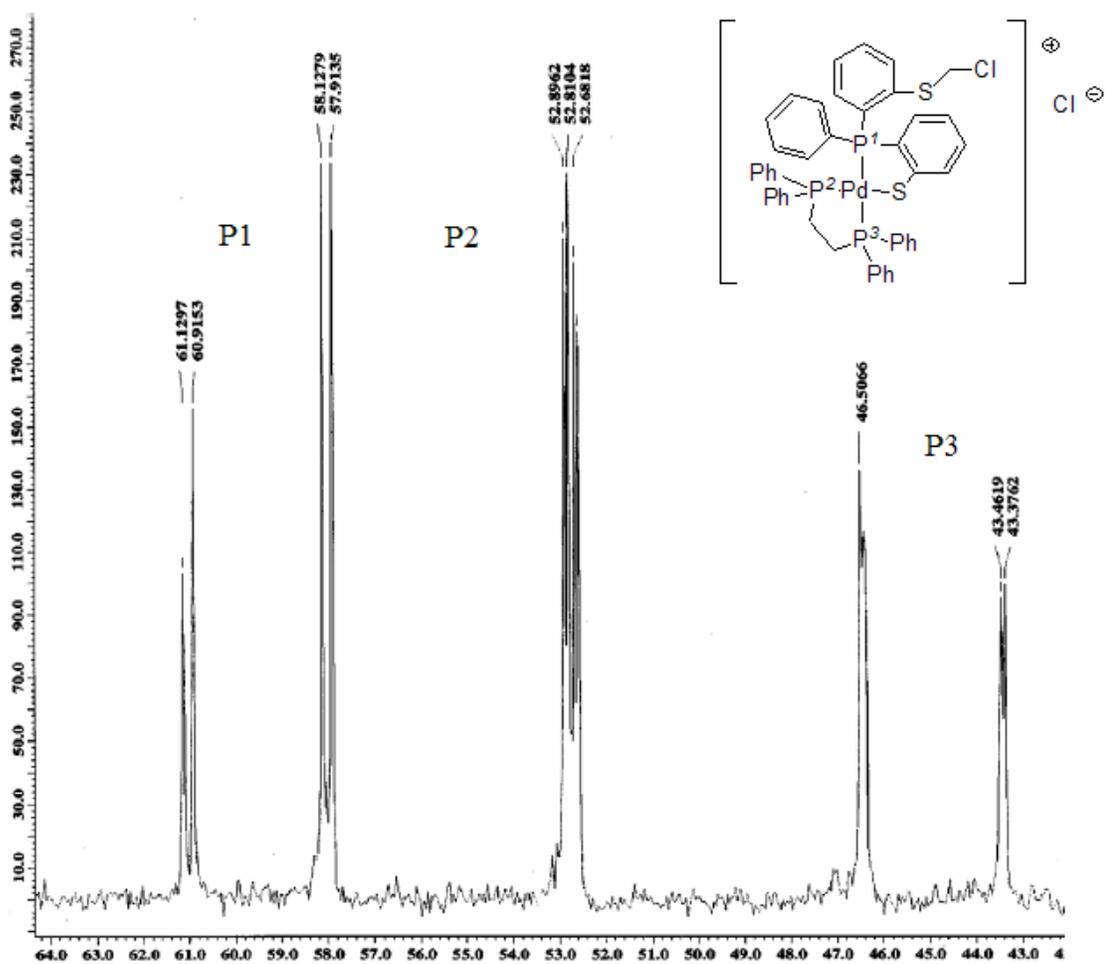


Figura 5.5 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) a 25 °C del complejo **19**.

La diferencia en los desplazamientos químicos es debido a que los núcleos de fósforo no son magnéticamente equivalentes. El valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{P1P3}} = 367$ Hz, valor que está de acuerdo con una configuración *trans* para estos dos

núcleos de fósforo. Un análisis similar para P2, revela que este núcleo se encuentra en configuración *cis* con respecto a P1 y P3, con una constante de acoplamiento de $^2J_{P_2P_1} = 26$ Hz y $^2J_{P_2P_3} = 10$ Hz. Estos últimos datos concuerdan también con la estructura propuesta.

El espectro de masas FAB⁺ exhibe el ion molecular 877 m/z con la distribución isotópica adecuada.⁸

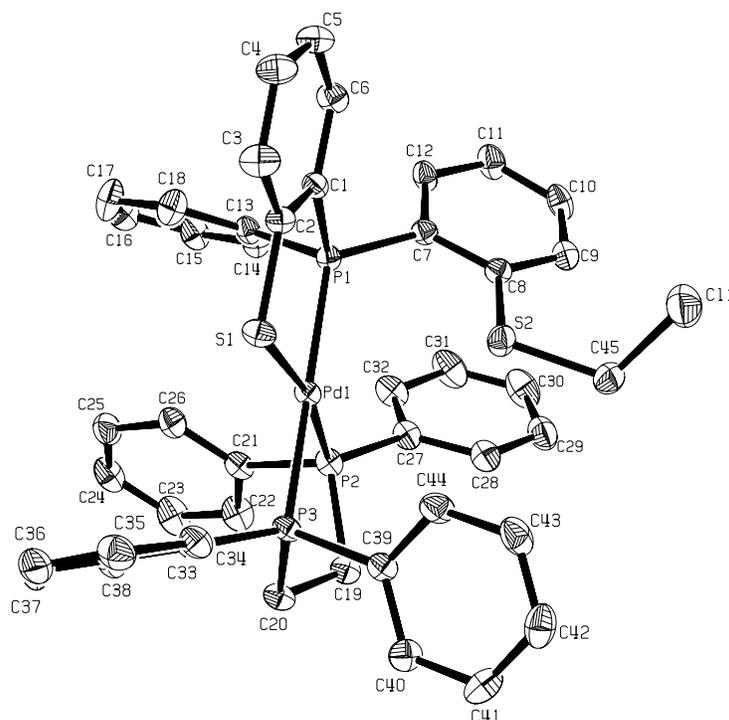


Figura 5.6 Una representación ORTEP de la estructura del catión $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)]\}^+$ (**19**) a 50% de probabilidad.

Cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal del compuesto $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2)]\}^+$ (**19**) se obtuvieron a partir de un sistema bifásico $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ como placas amarillas. La estructura cristalina muestra el centro de Pd(II) en un ambiente cuadrado ligeramente distorsionado (Figura 5.6). La coordinación alrededor del centro de paladio está constituida por el nuevo ligante fosfinitiol-tioéter $[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})]^-$ coordinado de una manera bidentada P-S(tiolato) con el fragmento tioéter descoordinado. La esfera de coordinación se

completa por la dppe coordinada de una manera bidentada. En contraste con el compuesto $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$, la tensión causada por la rigidez del ligante $[\text{phPS}_2]^{2-}$ ya no se encuentra presente, toda vez que el ligante no es más un ligante tridentado sino un ligante quelato P-S(tiolato).

Tabla 5.1 Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **19**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Pd(1)–P(2)	2.306(2)	P(2)–Pd(1)–S(1)	168.83(6)	P(6)–Pd(2)–S(3)	88.82(5)
Pd(1)–S(1)	2.316(2)	P(2)–Pd(1)–P(3)	84.15(5)	P(5)–Pd(2)–P(4)	101.18(5)
Pd(1)–P(3)	2.317(2)	S(1)–Pd(1)–P(3)	88.82(5)	P(6)–Pd(2)–P(4)	86.10(5)
Pd(1)–P(1)	2.318(2)	P(2)–Pd(1)–P(1)	101.18(5)	S(3)–Pd(2)–P(4)	174.50(5)
Pd(2)–P(5)	2.303(2)	S(1)–Pd(1)–P(1)	86.10(5)		
Pd(2)–P(6)	2.309(2)	P(3)–Pd(1)–P(1)	174.50(5)		
Pd(2)–S(3)	2.318(2)	P(5)–Pd(2)–P(6)	168.83(6)		
Pd(2)–P(4)	2.331(2)	P(5)–Pd(2)–S(3)	84.15(5)		

De esta forma, para el compuesto $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{ph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ el ángulo P(2)–Pd(1)–S(1) 168.83(6)°, tiene una distorsión menos pronunciada que la observada en P(3)–Pd(1)–P(1) con un ángulo de 174.50(5)°.

El ángulo de mordida de la dppe P(2)–Pd(1)–P(3) de 84.15(5)° es muy similar al encontrado para complejos como $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppe})]^\text{9}$ P(1)–Pd–P(2) 84.94(4)° y $[\text{Pd}(\text{Seph})_2(\text{dppe})]^\text{9}$ P(1)–Pd–P(2) 85.1(1)°, pero ligeramente más pequeño que el que se observa en $[\text{Pd}(\text{dppe})_2][\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2^\text{10}$ 82.68(3)° y $[\text{Pd}(\text{dppe})_2][\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}]_2 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2^\text{11}$ 81.88(3)°. Esto probablemente se deba a la influencia *trans* de los diferentes sustituyentes. Un efecto similar es observado en el valor del ángulo de mordida del nuevo ligante P-S $[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})]^-$ de 86.10(5)°, este ángulo llega a ser ligeramente menor que el observado en *cis*- $[\text{Pd}(\text{ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-2-S})_2]^\text{12}$ de 87.22(4)°.

Tabla 5.2 Datos cristalográficos para el compuesto **19**.

Compuesto	19 {[Pd][<i>ph</i> P(C ₆ H ₄ -2-SCH ₂ Cl)(C ₆ H ₄ -2-S)] (dppe)]} ⁺ Cl ⁻
Formula Empírica	C ₄₅ H ₃₉ Cl ₂ P ₃ PdS ₂
Peso molecular	878.72
Temperatura (K)	294(2)
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1
A(Å)	14.397(2)
B(Å)	16.618(2)
C(Å)	18.540(2)
α(°)	77.083(2)°
β(°)	85.301(2)°
γ(°)	83.727(2)°
Volumen (Å ³)	4290 (1)
Z	2
D _{calc} (g/cm ³)	1.466
Coefficiente Absorción (mm ⁻¹)	0.803 mm ⁻¹
F(000)	1937
Tamaño Cristal (mm)	0.292 x 0.128 x 0.064 mm
Intervalo de θ para los datos colectados	1.13 a 25.56°
Intervalos de los índices	-17<=h<=17, -20<=k<=20, -22<=l<=22
Reflecciones colectadas	36318
Reflecciones independientes	15869 [R(int) = 0.2994]
Corrección por absorción	Semiempírica
Datos/restricciones/parámetros	15869/0/992
Indíces R Finales[I >2σ(I)]	R1= 0.0595, wR2= 0.1333
Indíces R (todos los datos)	R1=0.1077, wR2=0.1569
GOOF ²	0.965

La distancia Pd–S Pd(1)–S(1) 2.316(2) Å es comparable a la que se ha encontrado en otros complejos de Pd(II) como [Pd(*ph*PS₂)(PPh₃)] (1) [Pd(1)–S(1) 2.300(2) Å, Pd(1)–S(2) 2.337(2) Å], *cis*-[Pd(*ph*₂PC₆H₄-2-S)₂] [Pd–S 2.318 (1) Å, 2.319(1) Å]¹² y [Pd(Cl)(*ph*₂PC₂H₄-2-S)(PPh₃)] [Pd–S 2.270(2) Å]¹³.

La ligera diferencia entre las dos distancias de enlace Pd–P [Pd(1)–P(1) 2.318(2) Å, Pd(1)–P(3) 2.317(2) Å] y [Pd(1)–P(2) 2.306(2) Å] es debida probablemente a los diferentes átomos que se encuentran *trans* a cada átomo de fósforo. Son comparables a

aquellas encontradas en el complejo *cis*-[Pd(*ph*₂PC₆H₄-2-S)₂] [Pd–P 2.291(1) Å] y [Pd(Cl)(*ph*₂PC₂H₄S)(PPh₃)] [Pd–P 2.288(2) Å].

Un mecanismo probable para la reacción entre el compuesto [Pd(*ph*PS₂)(PPh₃)] y la *dppe* se presenta en la Figura 5.7.

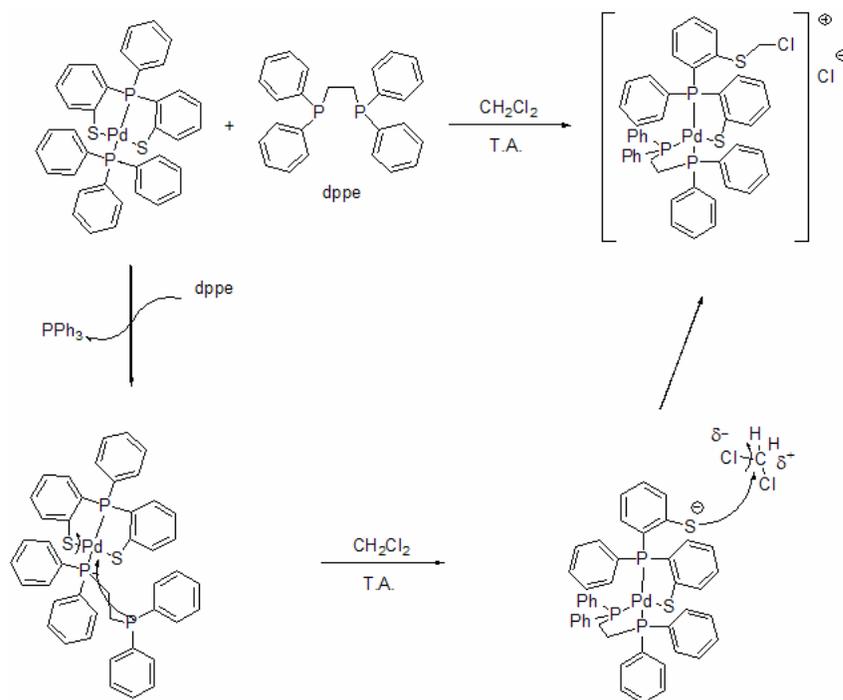


Figura 5.7 Mecanismo propuesto para la formación del compuesto complejo $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (**19**).

El primer paso podría involucrar la adición de la difosfina *dppe* al centro metálico de Pd en una forma monodentada con la salida de la trifenilfosfina. El segundo paso involucraría la adición del segundo átomo de P de la *dppe* al centro metálico. Como consecuencia de este proceso, la esfera de coordinación del centro de paladio se satura y es imposible alojar la *dppe* como ligante bidentado, por lo que el ligante [*ph*PS₂]²⁻ hemilábil suelta uno de sus brazos unidos por tiolato. Es probable que debido a la presencia de los ligantes [*ph*PS₂]²⁻ y *dppe*, el centro metálico se vuelva rico en electrones, provocando que el fragmento tiolato se vuelva altamente nucleofílico, teniendo como última consecuencia la reacción nucleofílica del tiolato con la molécula de diclorometano (CH₂Cl₂) con la salida de

un ion cloruro, que finalmente actúa como contraion para estabilizar el complejo catiónico generado.

El diclorometano no es considerado un buen electrófilo sin embargo ejemplos como los que se mencionan en la introducción ya han sido observados con Rh y Co.

En el presente caso, es posible que la formación del compuesto pueda ser atribuida a las propiedades hemilábiles de $[phPS_2]^{2-}$, la afinidad del centro de Pd(II) por la dppe y el incremento en la capacidad nucleofílica del brazo de tiolato liberado en este complejo, lo cual facilita el ataque hacia el CH_2Cl_2 y la activación del enlace C-Cl. Este es el primer compuesto en la literatura con ligantes tiolato que activa CH_2Cl_2 en un compuesto de paladio.

Activación de dicloroetano

Después de sintetizar el compuesto con dppe en presencia de diclorometano se evaluó la posibilidad de activar dicloroetano ($ClCH_2CH_2Cl$) a temperatura ambiente, de lo cual se obtuvo el complejo $\{[Pd[phP(C_6H_4-2-SCH_2CH_2Cl)(C_6H_4-2-S)](ph_2PCH_2CH_2Pph_2)]\}^+Cl^-$ como un polvo naranja en buenos rendimientos. Esto demuestra que el sistema es capaz de activar el enlace C-Cl de diferentes sustratos.

Además de las señales debidas a anillos aromáticos el espectro de RMN de 1H muestra señales en δ 2.9 ppm y 2.45 ppm debidas a los protones del fragmento CH_2CH_2Cl , a más alto campo la correspondiente al CH_2 unido al tiolato y la de más bajo campo al CH_2 unido al cloro. Otras señales debidas a la presencia de la cadena alquílica de la dppe se encuentran entre 2.68 y 1.84 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ exhibe un patrón ABX; una señal centrada en δ 59.17 ppm debida a los fósforos del ligante $\{[Pd[phP^1(C_6H_4-2-SCH_2Cl)(C_6H_4-2-S)](ph_2PCH_2CH_2Pph_2)]\}^+$ y dos más a 52.64 ppm y 45.89 ppm, las cuales fueron asignadas al ligante $(ph_2P^2CH_2CH_2P^3ph_2)$, que está presente en la molécula.

Una constante de acoplamiento $^2J_{P_1P_3} = 374$ Hz, está de acuerdo con una configuración *trans* para estos dos núcleos de fósforo. Constantes de acoplamiento de $^2J_{P_2P_1} = 29$ Hz y $^2J_{P_2P_3} = 10$ Hz van de acuerdo con la configuración *cis* que guardan a su vez estos núcleos de fósforo.

El espectro de masas mediante FAB⁺ exhibe el ion molecular en 891 m/z con la distribución isotópica adecuada.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X a partir de una disolución saturada de dicloroetano. La coordinación del paladio es idéntica a la encontrada para el compuesto producto de la activación de diclorometano (Figura 5.8) y sus distancias y ángulos de enlace son similares (Tabla 5.3). La integración de los datos colectados en experimentos de rayos X para este compuesto se realizó empleando una celda ortorómbica (Tabla 5.4).

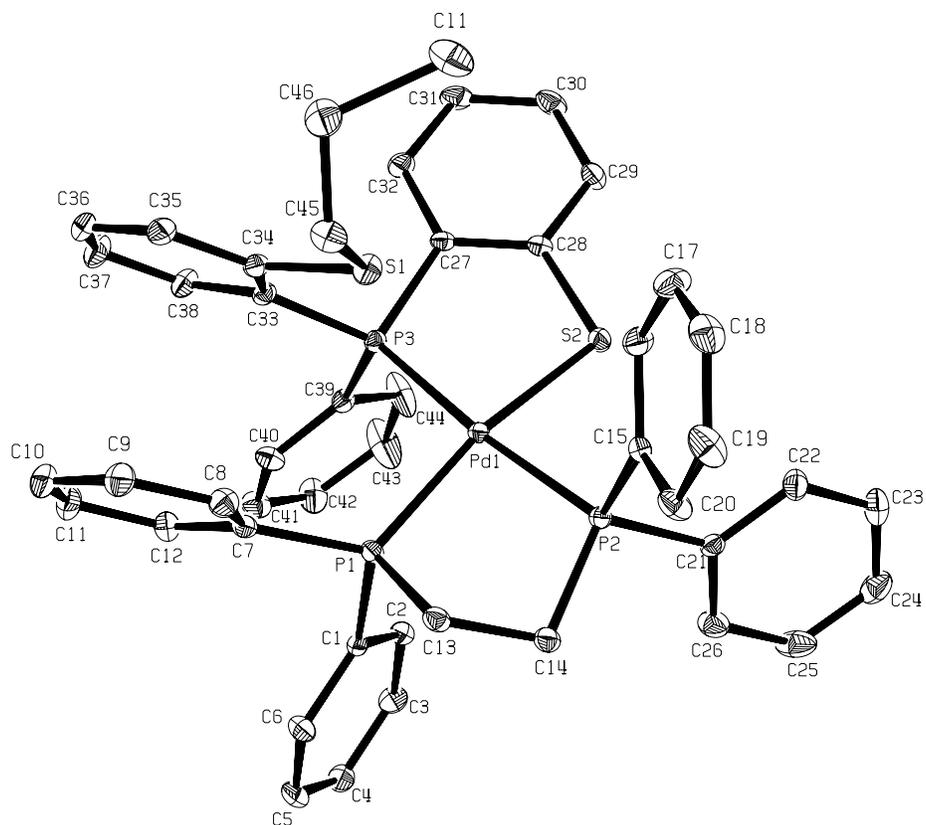


Figura 5.8 Una representación ORTEP de la estructura del catión $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+$ (**20**) a 50% de probabilidad.

Tabla 5.3 Ángulos y distancias de enlace seleccionadas del compuesto **20**.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace(°)	
Pd(1)-P(1)	2.301(1)	P(1)-Pd(1)-P(2)	84.17(4)
Pd(1)-P(2)	2.305(1)	P(1)-Pd(1)-P(3)	101.53(4)
Pd(1)-P(3)	2.316(1)	P(2)-Pd(1)-P(3)	174.28(4)
Pd(1)-S(2)	2.317(1)	P(1)-Pd(1)-S(2)	169.96(4)
		P(2)-Pd(1)-S(2)	88.80(4)
		P(3)-Pd(1)-S(2)	85.60(4)

Tabla 5.4 Datos cristalográficos para el compuesto **20**.

Compuesto	$\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})] (\text{dppe})]\}^+\text{Cl}^-$
Formula Empírica	$\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{P}_3\text{PdS}_2$
Peso molecular	892.74
Temperatura (K)	298(2)
Sistema Cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	P bca
A(Å)	12.310(1)
B(Å)	18.083(1)
C(Å)	28.047(2)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90
$\gamma(^{\circ})$	90
Volumen (Å ³)	6243.3(8)
Z	4
$D_{\text{calc}}(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.686 Mg/ m ³
Coefficiente Absorción (mm ⁻¹)	0.843 mm ⁻¹
F(000)	1068
Tamaño Cristal (mm)	0.24 x 0.20 x 0.16 mm
Intervalo de θ para los datos colectados	1.83 a 25.00 °.
Intervalos de los índices	-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18
Reflecciones colectadas	19448
Reflecciones independientes	8314 [R(int) = 0.0454]
Corrección por absorción	Analítico
Datos/restricciones/parámetros	8314 / 75 / 563
Índices R Finales[I >2 σ (I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1032
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1097
GOOF ²	0.893

Efecto del ángulo de mordida

Debido a la reactividad observada en la adición de la dppe al compuesto de paladio $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$, se decidió llevar a cabo el estudio con níquel (II) y platino (II), así como evaluar cuál era el efecto del ángulo de mordida de la difenilfosfina empleada, donde $\text{dppe} (85.03) < \text{dppp} (91.08) < \text{dppb} (97.7)$ según el reporte de Dierkes y van Leeuwen¹⁴.

El esquema resume los resultados obtenidos. Cuando se empleó difenilfosfinometano (dppm) se obtuvieron mezclas poco solubles en diclorometano complicadas de separar.

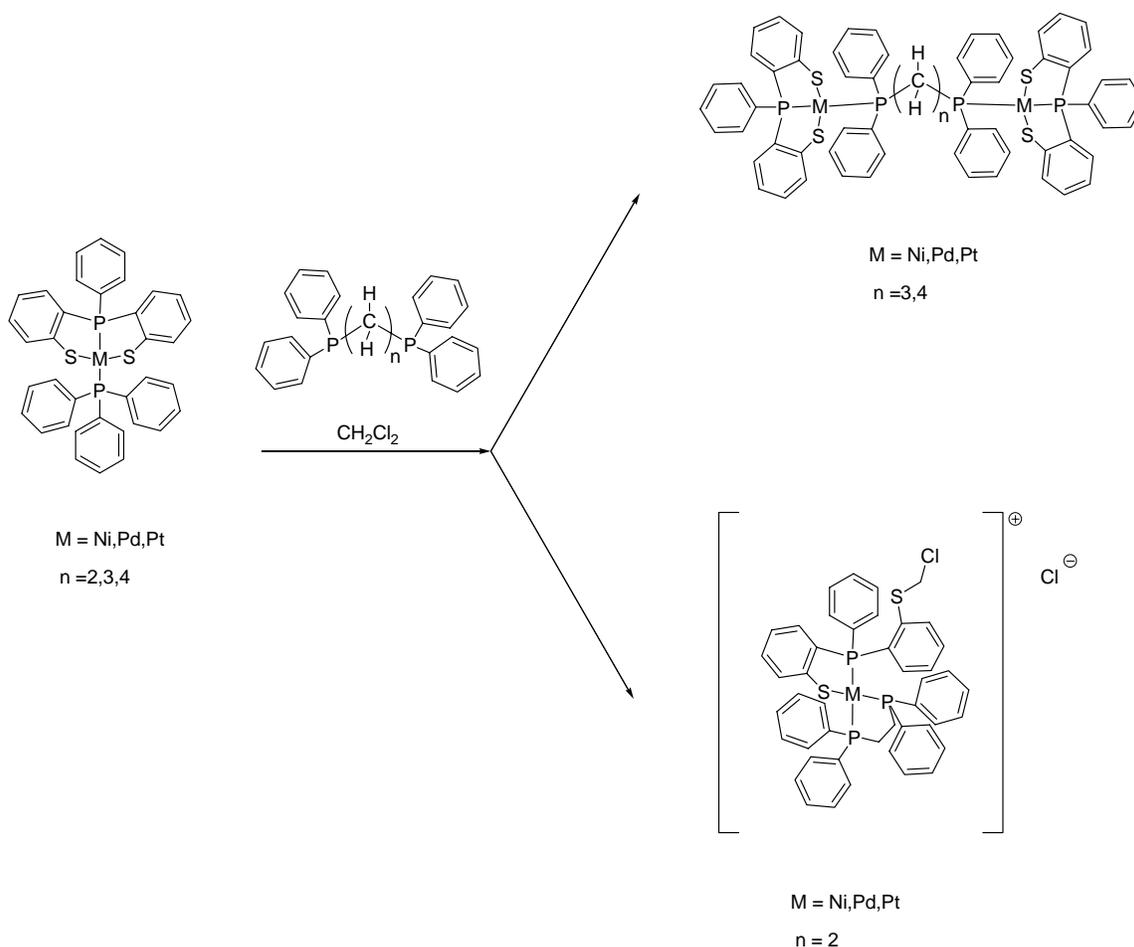


Figura 5.9 Esquema de reacción de compuestos tipo $[\text{M}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$, donde M es un metal del grupo 10 con difenilfosfinas con carbonos puente $n = 2(\text{dppe})$; $3(\text{dppp})$; $4(\text{dppb})$.

Cuando se empleó la difenilfosfinoetano (dppe) en presencia de los compuestos de Ni(II) y Pt(II) se obtuvieron compuestos similares al que se obtuvo cuando se empleó el centro de Pd(II).

Para el compuesto de níquel $\{[\text{Ni}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (**21**), el análisis de RMN de ^1H muestra señales entre 6.7 y 8.1 ppm por la presencia de anillos aromáticos. En 3.46 ppm y 3.20 ppm se observan señales con una $^2J_{\text{H-H}}$ de 11.25 Hz que son debidas a los protones diastereotópicos del fragmento CH_2Cl que se une al tiolato. Se observa una señal debida a la presencia de la cadena alquílica de la dppe se encuentra en 1.4 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe un sistema ABX, con una señal centrada en 61.62 ppm debida a que los fósforos del ligante $\{[\text{Ni}[\text{phP}^1(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+$ y dos más a 55.19 ppm y 53.11 ppm, las cuales se asignaron al ligante $(\text{ph}_2\text{P}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^2\text{ph}_2)$, que está presente en la molécula.

Una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P1P3}} = 225$ Hz está de acuerdo con una configuración *trans* para estos dos núcleos de fósforo. De un análisis similar para P2, dada su configuración *cis* con respecto a P1 y P3, se tienen constantes de acoplamiento de $^2J_{\text{P2P1}} = 42$ Hz y $^2J_{\text{P2P3}} = 31$ Hz.

El análisis de la espectroscopía de masas mediante FAB^+ exhibe el ion molecular en 829 m/z con la distribución isotópica adecuada.

El complejo análogo $\{[\text{Pt}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (**22**) se obtuvo como un polvo amarillo mediante la misma reacción.

El análisis del espectro de RMN de ^1H es similar a los anteriores. En 4.22 ppm y 3.72 ppm se observan señales con una $^2J_{\text{H-H}}$ de 11.82 Hz que son debidas a los protones diastereotópicos del fragmento CH_2Cl que se une al tiolato. Otra señal debida a la presencia de la cadena alquílica de la dppe se encuentra en 2.15 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe tres grupos de señales, una centrada en 51.10 ppm debida a los fósforos del ligante $\{[\text{Pt}[\text{phP}^1(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})](\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+$ y dos más a 43.05 ppm y 40.95 ppm, las cuales son asignables al ligante $(\text{ph}_2\text{P}^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^3\text{ph}_2)$, que está presente en la molécula.

Una constante de acoplamiento ${}^2J_{P_1P_3} = 353.8$ Hz está de acuerdo con una configuración *trans* para estos dos núcleos de fósforo. Un análisis similar de la multiplicidad para P2, donde se encuentra en configuración *cis* con respecto a P1 y P3, con una constante de acoplamiento de ${}^2J_{P_2P_1} = 13.4$ Hz y ${}^2J_{P_2P_3} = 11.9$ Hz. El análisis de la espectroscopía de masas mediante FAB⁺ exhibe el ión molecular 966 m/z con la distribución isotópica adecuada.

Compuestos puenteados

Cuando se emplearon la difenilfosfinopropano (dppp) y la difenilfosfinobutano (dppb) se obtuvieron especies puenteadas con los tres metales del grupo 10. A los compuestos les ocurre una reacción de sustitución, donde la trifenilfosfina (PPh₃) que ocupaba la cuarta posición del complejo cuadrado se elimina y se da la entrada de la difosfina. El segundo átomo de fósforo de la difosfina ataca otra molécula de [M(*phPS*₂)(PPh₃)]. Esto último debido a que el ángulo de mordida para la dppp y la dppb es mayor que el de la dppe, lo que imposibilita la salida de un tiolato de la esfera de coordinación de los compuestos y da lugar a que se generen compuestos puenteados .

El espectro de ¹H de RMN para la serie de compuestos con dppb muestra para el compuesto de paladio una señal en 2.16 ppm correspondiente al metileno unido al fósforo de la dppb y otra señal (quintuple) centrada en 2.37 ppm correspondiente al segundo metileno de la cadena de la dppb. El compuesto con níquel exhibe las mismas señales en 2.16 y 2.19 ppm y el de platino en 2.15 y 2.54 ppm.

Las señales que aparecen en el espectro de ¹H de RMN con el ligante dppp para el compuesto de paladio son similares con una señal en 2.2 ppm y el quintuplete en 2.6 ppm. Los compuestos de níquel y platino se comportan de modo similar.

El espectro de RMN de ³¹P{¹H} (Figura 5.10) muestra un sistema AB, con una señal a bajo campo correspondiente al P¹ del ligante [*phPS*₂]²⁻ unido al metal central y otra a alto campo asignable a la difenilfosfina P² que puentea presente en la molécula, como se ejemplifica en la siguiente figura para el compuesto **26**, que tiene Pd(II) como metal central y dppb como ligante difosfínico puente.

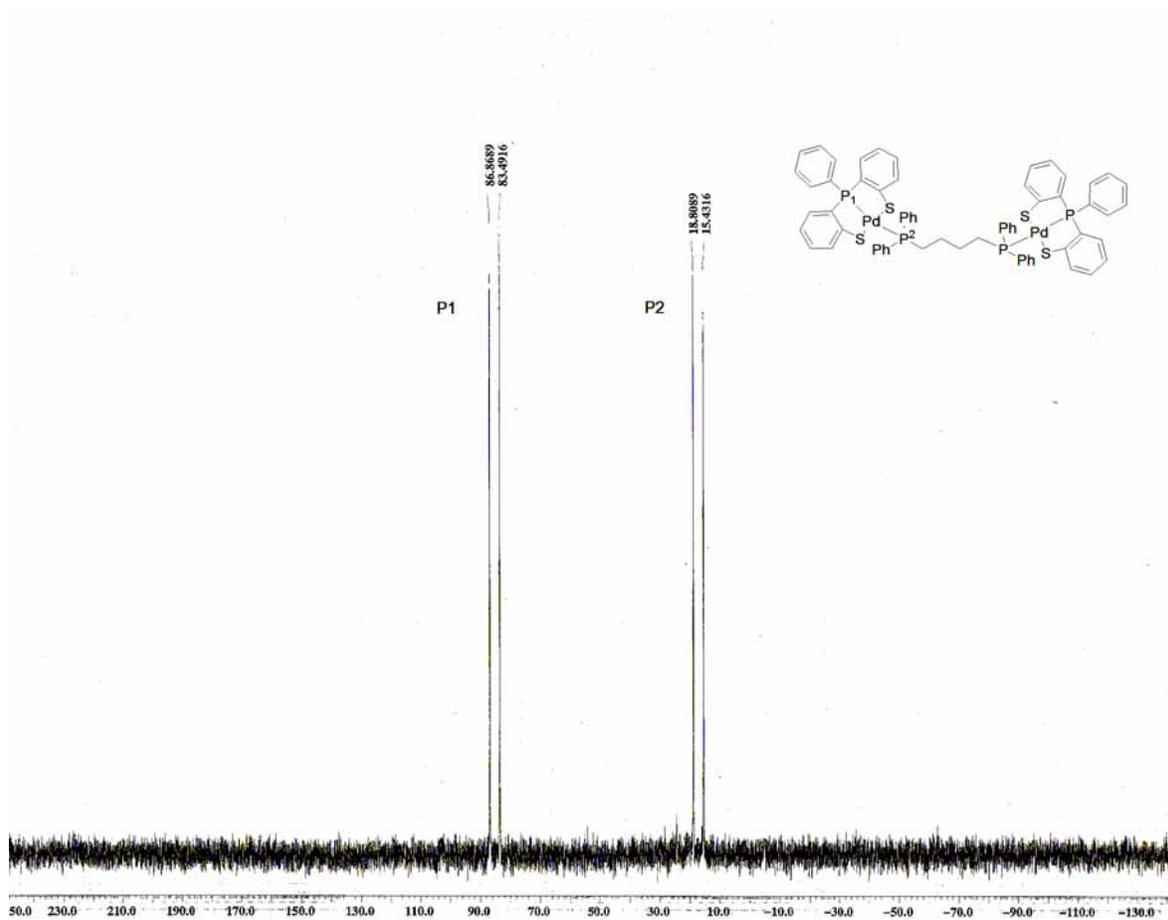
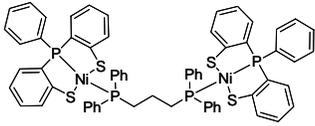
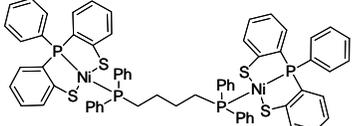
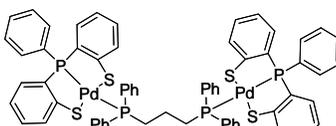
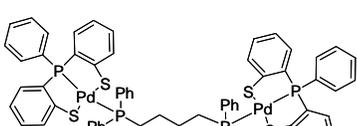
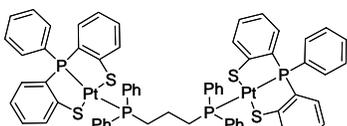
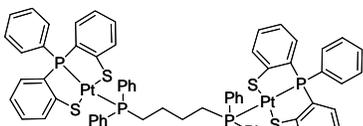


Figura 5.10 Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) a 25 °C del compuesto $[\text{Pd}_2(\text{phPS}_2)_2(\text{dppb})]$ (26).

Las constantes de acoplamiento van de 271 Hz a 277 Hz para los compuestos de níquel, 411 Hz para los compuestos de paladio y de 391 a 393 Hz para los de platino. Se observan también para estos últimos compuestos los satélites de platino con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Pt}}$ de 2496 Hz a 2667 Hz. Los datos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5.5 Desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Compuesto	δ - <i>phPS</i> ₂ (ppm)	δ -dpp (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)	$^1J_{\text{Pt-P}}$ (Hz)
23 	87.45	18.10	277	-
24 	87.71	18.88	271	-
25 	85.03	16.03	411	-
26 	85.17	17.11	411	-
27 	77.18	18.21	393 (δ - <i>phPS</i> ₂) 393 (δ -dppp)	2502 (δ - <i>phPS</i> ₂) 2667 (δ -dppb)
28 	77.36	19.12	391 (δ - <i>phPS</i> ₂) 394 (δ -dppb)	2496 (δ - <i>phPS</i> ₂) 2552 (δ -dppb)

Las variaciones observadas en el desplazamiento químico de la señales son un indicativo claro del efecto electrónico que causan las diferentes difenilfosfinas sobre el fragmento $[\text{M}(\text{phPS}_2)]$. Por ejemplo, la señal del fragmento $[\text{M}(\text{phPS}_2)]$ cuando se emplea dpp con níquel como metal central se encuentra en 87.45 ppm en tanto que cuando se emplea la dppb la señal se encuentra desplazada hacia campo bajo en 87.71 ppm, lo que indica el efecto desprotector por parte de la dppb. Este efecto se observa también para los compuestos de paladio en donde de 85.03 ppm para la dppp la señal es desplazada hacia

85.17 ppm para la dppb. De igual forma para el platino la señal se desplaza ligeramente hacia bajo campo de 77.18 ppm a 77.36 ppm con dppb (Tabla 5.5).

Tabla 5.6 Datos cristalográficos para las estructuras

$[(Ni(phPS_2)_2(ph_2PCH_2CH_2CH_2CH_2Pph_2))] (24)$ y

$[(Pt(phPS_2)_2(ph_2PCH_2CH_2CH_2CH_2Pph_2))] (28)$.

Compuesto	Niquel	Platino
Formula Empírica	$C_{64}H_{54}Ni_2P_4S_4$	$C_{64}H_{54}Pt_2P_4S_4$
Peso molecular	1311.98	1584.74
Temperatura (K)	173(2)	298(2)
Sistema Cristalino	Ortorómbico	Ortorómbico
Grupo espacial	P bca	P bca
A(Å)	12.225(2)	12.310(1)
B(Å)	17.645(3)	18.083(1)
C(Å)	29.499(5)	28.047(2)
$\alpha(^{\circ})$	90	90
$\beta(^{\circ})$	90	90
$\gamma(^{\circ})$	90	90
Volumen (Å ³)	6363.2(18)	6243.3(8)
Z	4	4
$D_{calc}(g/cm^3)$	1.369	1.686
Coefficiente Absorción (mm ⁻¹)	0.988 mm ⁻¹	4.881 mm ⁻¹
F(000)	2704	3104
Tamaño Cristal (mm)	0.418 x 0.208 x 0.012 mm	0.428 x 0.204 x 0.022 mm
Intervalo de θ para los datos colectados	2.41 a 25.37 Å	1.45 a 25.37 Å
Intervalos de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 21, -35 ≤ l ≤ 34	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -33 ≤ l ≤ 33
Reflecciones colectadas	21643	49230
Reflecciones independientes	5795 [R(int) = 0.1277]	5684 [R(int) = 0.0871]
Corrección por absorción	Semi-empírico de equivalentes	Semi-empírico de equivalentes
Datos/restricciones/parámetros	5795 / 80 / 407	5684 / 6 / 347
Índices R Finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1920	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0957
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1413, wR2 = 0.2173	R1 = 0.0810, wR2 = 0.1078
	0.9866 y 0.8027	0.89498 y 0.26617
GOOF ²	1.042	1.035

Es notorio el efecto del metal central en las dos series dado que para la que tiene dppp como ligante común se observa la siguiente tendencia $[Ni(phPS_2)]$ 87.45 ppm > $[Pd(phPS_2)]$ 85.03 ppm > $[Pt(phPS_2)]$ 77.18 ppm en tanto que para la serie que tiene como

ligante común la dppb se observa la tendencia $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)]$ 87.71 ppm > $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)]$ 85.17 ppm > $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)]$ 77.36 ppm. Esto debido a la menor capacidad electroattractora que presenta el metal cuando se desciende en el grupo.

Adicionalmente, se obtuvieron cristales adecuados para su difracción en rayos X de monocristal de los compuestos **24** y **28** a partir de disoluciones saturadas de dichos compuestos en diclorometano en bicapa con metanol. La integración de los datos colectados en los experimentos de rayos X se realizó empleando una celda ortorómbica en ambos casos (Tabla 5.6).

Tabla 5.7 Ángulos y distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **24** y **28**.

Longitudes de enlace			
	24		28
M(1)-P(1)	2.119(2)	M(1)-P(1)	2.230(2)
M(1)-S(2)	2.157(2)	M(1)-S(2)	2.303(2)
M(1)-S(1)	2.168(2)	M(1)-S(1)	2.319(2)
M(1)-P(2)	2.212(2)	M(1)-P(2)	2.319(2)
Ángulos de enlace			
	24		28
P(1)-M(1)-S(2)	87.69(8)	P(1)-M(1)-S(2)	86.13(7)
P(1)-M(1)-S(1)	87.76(7)	P(1)-M(1)-S(1)	85.98(7)
S(2)-M(1)-S(1)	164.24(8)	S(2)-M(1)-S(1)	164.29(8)
P(1)-M(1)-P(2)	171.56(8)	P(1)-M(1)-P(2)	176.06(7)
S(2)-M(1)-P(2)	92.68(8)	S(2)-M(1)-P(2)	92.92(7)
S(1)-M(1)-P(2)	94.02(7)	S(1)-M(1)-P(2)	95.83(7)

La esfera de coordinación de ambos compuestos está constituida por el fragmento $[\text{M}(\text{phPS}_2)]$ seguido de la difenilfosfinobutano que ocupa la cuarta posición en el

compuesto cuadrado y que sirve como puente para tener un segundo fragmento con las mismas características que el anteriormente descrito (Figura 5.11).

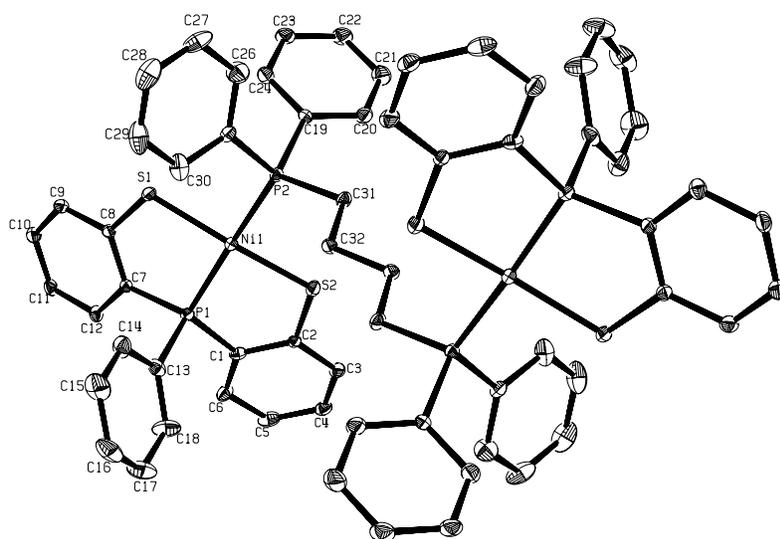
Para el compuesto $[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**7**) el ángulo de enlace S(2)-Ni(1)-S(1) es de $162.3(1)^\circ$ y para el compuesto con dppb puentes se tiene un ángulo de S(2)-Ni(1)-S(1) $164.24(8)^\circ$. Sin embargo el ángulo de enlace P(1)-Ni(1)-P(2) para **7** es de $175.7(1)^\circ$ mientras que para el compuesto puenteado disminuye a $171.56(8)^\circ$. Esto habla de que la presencia de la difenilfosfinobutano como puente vuelve la estructura más distorsionada. Las distancias de enlace Ni-S y Ni-P son muy similares a las encontradas en **7**.

Para el compuesto $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**13**) el ángulo de enlace S(2)-Pt(1)-S(1) es de $166.03(6)^\circ$ y para el compuesto con dppb puentes se tiene un ángulo de S(2)-Pt(1)-S(1) $164.29(8)^\circ$. Sin embargo el ángulo de enlace P(1)-Pt(1)-P(2) para **13** es de $178.43(9)^\circ$ mientras que para el compuesto puenteado disminuye a $176.06(7)^\circ$. Aunque la distorsión es menor que la que se aprecia en el compuesto puenteado con níquel aún se puede notar el efecto en el compuesto de platino puente. Las distancias de enlace Pt-S y Pt-P son muy similares a las encontradas en **13** (Tabla 5.7).

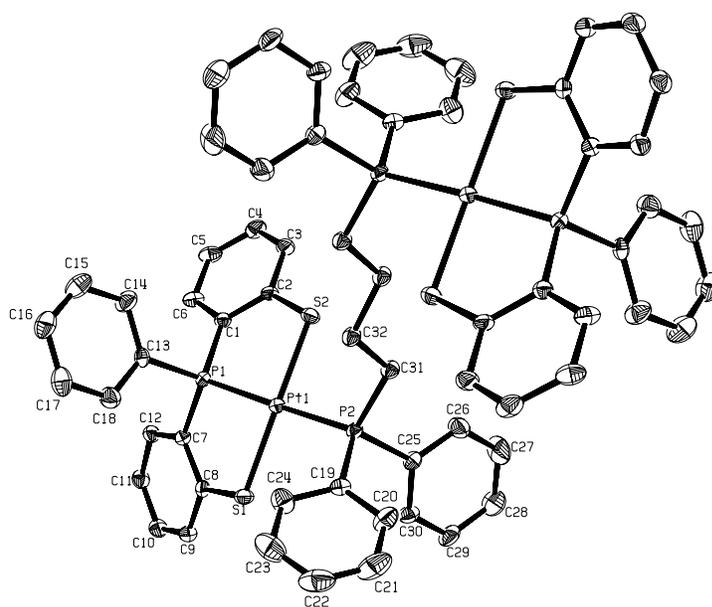
Figura 5.11 Representación ORTEP de la estructura de $[\text{Ni}_2(\text{phPS}_2)_2(\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]$ (**24**) y $[\text{Pt}_2(\text{phPS}_2)_2(\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]$ (**28**).

Los elipsoides están dibujados al 50% de probabilidad mostrando los átomos marcados en el esquema. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

24



28



Referencias

1. P. Braunstein y F. Naud. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 680 – 699
2. K.-I. Saguwara y M. Akita. *Chem. Lett.* (2001) 1094-1095
3. J.Cámpora, P. Palma, D. del Río, J. A. López y P. Verlaga. *Chem. Commun.* (2004) 1490-1491
4. H. Haarman, J. Ernsting, M. Kranenburg, H. Kooijman, N. Veldman, A. Spek, P. W.N.M. van Leeuwen y K. Vrieze. *Organometallics* **16** (1997) 887-900
5. Clinton. Hunt Jr, F. Froncek, D. Billodeaux y G. Stanley. *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5192-5198
6. L. Heinrich, Mary-Verla, J. Vaissermann, J. Chottard y Y. Li. *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 2462-2468
7. D. Sellmann, A. Hille, A. Resler, F.W. Heinemann, M. Moll, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, B.A. Hess y W. Bauer. *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 819-830
8. J.J. Manura, D.J. Manura, Isotope Distribution Calculator, Scientific Instrument Service, Ringoes, NY, (1996)
9. A. Singhal, V.K. Jain, B. Varghese y E.R.T. Tiekink. *Inorg. Chim. Acta* **285** (1999) 190-196
10. P.-G. Lassahn, V. Lozan, B. Wu, A.S. Weller y C. Janiak. *Dalton Trans.* (2003) 4437-4450
11. L.M. Engelhardt, J.M. Patrick, C.L. Raston, P. Twiss, A.H. White, y Aust. *J. Chem.* **37** (1984) 2193-2200
12. D. Canseco-González, V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano y D. Morales-Morales. *J. Organomet. Chem.* **679** (2003) 101-109
13. J. Real, E. Prat, A. Polo, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *Inorg. Chem. Commun.* **3** (2000) 221-223
14. P. Dierkes y P.W.N.M. van Leeuwen. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 1519-1529

Capítulo 6. Sección experimental.

Materiales y métodos

El $K_2[PdCl_4]$, el $K_2[PtCl_4]$, los yodobencenos, los bromobencenos, el estireno, los ácidos borónicos, los disulfuro y el trifenilsilano fueron obtenidos de Aldrich Chemical Co. y las fosfinas $P(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_4-4-Cl)_3$, $P(C_6H_4-4-F)_3$, $P(C_6H_4-4-CF_3)_3$, $P(C_6H_4-4-Me)_3$ y $P(C_6H_4-4-OMe)_3$ fueron adquiridas de STREM Chemicals, Inc. Todos los compuestos fueron usados como fueron recibidos sin posterior purificación. El ligante $[phPS_2H_2]^1$ y las materias primas $trans-[NiCl_2(PAr_3)_2]^2$, $trans-[PdCl_2(PAr_3)_2]$ y $cis-[PtCl_2(PAr_3)_2]^3$ fueron preparadas de acuerdo a procedimientos publicados ligeramente modificados.

A menos que se mencione de otro modo, todas las reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas tipo Schlenk convencionales; los disolventes fueron secados empleando procedimientos establecidos y destilados bajo nitrógeno previamente a su uso.

Los espectros de IR fueron tomados en un equipo Nicolet- Magna 750 FT-IR en Nujol. Los espectros de RMN de 1H (300 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (121MHz) fueron tomados en un espectrómetro JEOL GX300. Los desplazamientos químicos se presentan en ppm empleando TMS con estandar interno empleando el disolvente ($CDCl_3$, δ 7.27). Los espectros de RMN de ^{31}P fueron tomados con desacoplamiento total de protón y son reportados en ppm empleando H_3PO_4 al 85% como estandar interno. Los análisis elementales fueron determinados en un aparato Perkin Elmer 240. Los espectros de masas mediante la técnica de FAB^+ fueron tomados en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX102A operado a un voltaje de aceleración de 10 kV. Las muestras fueron desorbidas en una matriz de alcohol nitrobenzílico (NOBA por sus siglas en inglés) empleando átomos de xenón con 3KeV. Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato MEL-TEMP y los datos obtenidos no fueron coregidos. El análisis de los productos de las reacciones catalíticas se realizó en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un detector de masas (CG-EM) Agilent 6890N GC, que contenía una columna capilar DB-1MS de 30 m adaptada a un detector selectivo de masas.

Para los estudios de difracción de rayos-X se obtuvieron cristales con características adecuadas mediante la difusión lenta de una disolución de diclorometano saturada del respectivo compuesto en metanol excepto para **20**, para el cual se obtuvieron cristales a partir de la evaporación lenta de una disolución saturada de dicloroetano. Todas las determinaciones se realizaron en un difractómetro Bruker SMART APEX CCD con detector de área y radiación monocromática de Mo-K α (0.71073 Å). Las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson empleando el programa SHELXS97.⁴ Los átomos remanentes fueron localizados por mínimos cuadrados y mapas de Fourier, empleando el grupo espacial $P 2_1/n$ con $Z= 4$ para **3** y **6**, $P-1$ con $Z=4$ para **2**, $P na2_1$ con $Z= 4$ para **5** y $P c$ con $Z= 2$ para el compuesto **1** (Tabla 2.3); el grupo espacial $P bca$ con $Z= 8$ para el compuesto **7** (Tabla 3.4); el grupo espacial $P2_1/n$ con $Z= 4$ para **15**, $P-1$ con $Z=4$ para **14**, $R-3$ con $Z= 18$ para **17** y Pc con $Z= 2$ para el compuesto **13** (Tabla 4.3); empleando $P-1$ con $Z=2$ para **19** (Tabla 5.2); y $Pbca$ con $Z=4$ para **20**, **24** y **28** (Tablas 5.4 y 5.6). Para el ciclo final de refinamiento se empleó SHELXL97.⁵ Las representaciones de la estructuras se generaron con ORTEP.⁶

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-trifenilfosfino-paladio(II), [Pd(phPS₂)(PPh₃)] (1)

A una solución de *trans*-[Pd(Cl)₂(PPh₃)₂] (428 mg, 0.613 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) fue añadida una solución de 1 equivalente del fosfino-ditiol [*ph*PS₂H₂] (200 mg, 0.613 mmol) y NEt₃ (0.116 mg, 1.227 mmol) en (10 mL) de CH₂Cl₂.

La solución fue agitada durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción la solución fue filtrada y el volumen fue reducido, y el residuo rojizo fue recristalizado de una doble capa de disolventes CH₂Cl₂/MeOH. Rendimiento 372 mg (87%). P.f. 253-256 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 85.33 (d, ²J_{PP} = 405.6 Hz, 1P), 22.76 (d, ²J_{PP} = 405.6 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 692 (53) [M]⁺, 430 (25) [M-PPh₃]⁺, 262 (100) [M-Pd*ph*PS₂]⁺. P.M. 693.11. Anal. Elem. Calculado for C₃₆H₂₈P₂PdS₂. Calcd. %: C, 62.38; H, 4.07. Encontrado %: C, 61.13; H, 3.98.

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo de manera similar. Se señala la cantidad de materia prima de metal que se empleó para cada reacción.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-clorofenil)fosfino-paladio(II), [Pd(phPS₂){P(C₆H₄-4-Cl)₃}] (2).

trans-[PdCl₂{P(C₆H₄-4-Cl)₃}]₂ (557 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 432 mg (81 %) P.f. 240-242 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.04 (d, ²J_{PP} = 408 Hz, 1P), 21.29 (d, ²J_{PP} = 408 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 796 (18) [M]⁺, 430 (16) [M-P(C₆H₄-4-Cl)₃]⁺, 366 (8) [M-PdphPS₂]⁺. P.M. 796.44. Anal. Elem. Calculado C₃₆H₂₅Cl₃P₂PdS₂. Calcd. %: C, 54.29; H, 3.16. Encontrado %: C, 53.21; H, 3.09.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-fluorofenil)fosfino-paladio(II), [Pd(phPS₂){P(C₆H₄-4-F)₃}] (3).

trans-[PdCl₂{P(C₆H₄-4-F)₃}]₂ (497 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 417 mg (83 %). P.f. 242 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 85.74 (d, ²J_{PP} = 408 Hz, 1P), 20.58 (d, ²J_{PP} = 408 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 746 (57) [M]⁺, 430 (34) [M-P(C₆H₄-4-F)₃]⁺, 316 (44) [MPdphPS₂]⁺. P.M. 747.08. Anal. Elem. Calculado C₃₆H₂₅F₃P₂PdS₂. Calcd. %: C, 57.88; H, 3.37. Encontrado %: C, 56.70; H, 3.31.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-metilfenil)fosfino-paladio(II), [Pd(phPS₂){P(C₆H₄-4-Me)₃}] (4).

trans-[PdCl₂{P(C₆H₄-4-Me)₃}]₂ (482 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 446 mg (90 %). P.f. 221 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 84.89 (d, ²J_{PP} = 408 Hz, 1P), 20.86 (d, ²J_{PP} = 408 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 734 (18) [M]⁺, 430 (7) [M-P(C₆H₄-4-Me)₃]⁺, 304 (100) [M-PdphPS₂]⁺. P.M. 735.18. Anal. Elem. Calculado C₃₉H₃₄P₂PdS₂. Calcd. %: C, 63.71; H, 4.66. Encontrado %: C, 62.58; H, 4.58.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-metoxifenil)fosfino-paladio(II), [Pd(phPS₂){P(C₆H₄-4-OMe)₃}] (5).

trans-[PdCl₂{P(C₆H₄-4-OMe)₃}]₂ (540 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 367 mg (70 %). P.f. 218-220 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 84.59 (d, ²J_{PP} = 419 Hz, 1P),

19.13 (d, $^2J_{PP} = 419$ Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 781(15) [M]⁺, 430 (4) [M-P(C₆H₄-4-OMe)₃]⁺, 352 (27) [M-PdphPS₂]⁺. P.M. 783.18. Anal. Elem. Calculado C₃₉H₃₄O₃P₂PdS₂. Calcd. %: C, 59.81; H, 4.38. Encontrado %: C, 60.41; H, 4.40.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-trifluorometilfenil)fosfino-paladio(II), [Pd(phPS₂){P(C₆H₄-4-CF₃)₃}] (6).

trans-[PdCl₂{P(C₆H₄-4-CF₃)₃]₂] (681 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 494 mg (83 %).

P.f. 230 °C ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.78 (d, $^2J_{PP} = 403$ Hz, 1P), 23.12 (d, $^2J_{PP} = 403$ Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 896 (37) [M]⁺, 466 (100) [M-PdphPS₂]⁺, 430 (44) [M-P(C₆H₄-4-CF₃)₃]⁺. P.M. 897.1. Anal. Elem. Calculado C₃₉H₂₅F₉P₂PdS₂. Calcd. %: C, 52.21; H, 2.81. Encontrado %: C, 51.68; H, 2.78.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-trifenilfosfino-Niquel(II), [Ni(phPS₂)(PPh₃)] (7)⁷

A una solución de *trans*-[Ni(Cl)₂(PPh₃)₂] (401 mg, 0.613 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) fue añadida una solución de 1 equivalente del fosfino-ditiol [phPS₂H₂] (200 mg, 0.613 mmol) y NEt₃ (0.116 mg, 1.227 mmol) en (10 mL) de CH₂Cl₂. La solución fue agitada durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción la solución fue filtrada y el volumen fue reducido, y el residuo café verdoso fue recristalizado de una capa doble de disolventes CH₂Cl₂/MeOH. Rendimiento 277 mg (70%). P.f. 253-256 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.45 (d, $^2J_{PP} = 267.16$ Hz, 1P), 26.26 (d, $^2J_{PP} = 272.39$ Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 644 (65) [M]⁺, 382 (37) [M-PPh₃]⁺, 262 (53) [M-NiphPS₂]⁺. P.M. 645.38 Anal. Elem. Calculado for C₃₆H₂₈P₂ Ni S₂. Calcd. %: C, 67.00; H, 4.37 Encontrado %: C 66.77 , ; H, 4.31

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo de manera similar. Se señala la cantidad de materia prima de metal que se empleó para cada reacción.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-clorofenil)fosfino- Niquel (II), [Ni (phPS₂){P(C₆H₄-4-Cl)₃}] (8).

trans-[NiCl₂{P(C₆H₄-4-Cl)₃}]₂] (528 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 303 mg (66 %).

P.f. 240-242 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 87.13 (d, ²J_{PP} = 277.63 Hz, 1P), 25.49 (d, ²J_{PP} = 282.87 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 748 (52) [M]⁺, 382 (100) [M-P(C₆H₄-4-Cl)₃]⁺, 366 (23) [M-NiphPS₂]⁺. P.M. 748.71 Anal. Elem. Calculado C₃₆H₂₅Cl₃P₂PdS₂. Calcd. %: C, 57.75; H, 3.37. Encontrado %: C, 57.12; H, 3.32

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-fluorofenil)fosfino- Niquel (II), [Ni (phPS₂){P(C₆H₄-4-F)₃}] (9).

trans-[NiCl₂{P(C₆H₄-4-F)₃}]₂] (467 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 292 mg (68 %).

P.f. 242 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.83 (d, ²J_{PP} = 267.16 Hz, 1P), 24.67 (d, ²J_{PP} = 282.87 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 698 (100) [M]⁺, 382 (94) [M-P(C₆H₄-4-F)₃]⁺, 316 (68) [MNiphPS₂]⁺. P.M. 699.35 Anal. Elem. Calculado C₃₆H₂₅F₃P₂ Ni S₂. Calcd. %: C, 61.83; H, 3.60 Encontrado %: C, 61.27; H, 3.52.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-metilfenil)fosfino- Niquel (II), [Ni(phPS₂){P(C₆H₄-4-Me)₃}] (10).

trans-[Ni Cl₂{P(C₆H₄-4-Me)₃}]₂] (452 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 308 mg (73 %). P.f. 221 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.19 (d, ²J_{PP} = 277.63 Hz, 1P), 22.08 (d, ²J_{PP} = 277.63 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 686 (28) [M]⁺, 382 (17) [M-P(C₆H₄-4-Me)₃]⁺, 304 (37) [M-NiphPS₂]⁺. P.M. 687.46 Anal. Elem. Calculado C₃₉H₃₄P₂ Ni S₂ Calcd. %: C, 68.14; H, 4.99; Encontrado %: C, 67.78; H, 4.89.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-

Metoxifenil)fosfino- Niquel (II), [Ni(phPS₂){P(C₆H₄-4-OMe)₃}] (11).

trans-[Ni Cl₂{P(C₆H₄-4-OMe)₃}]₂] (511 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 293 mg (65 %).

P.f. 218-220 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.00 (d, ²J_{PP} = 282.87 Hz, 1P),

22.08 (d, ²J_{PP} = 277.63 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 734 (32) [M]⁺, 382 (19) [M-P(C₆H₄-4-OMe)₃]⁺, 352 (46) [M-NiphPS₂]⁺. P.M. 735.46. Anal. Elem. Calculado

C₃₉H₃₄O₃P₂ Ni S₂. Calcd. %: C, 63.69; H, 4.66; Encontrado %: C, 63.41; H, 4.61.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-

trifluorometilfenil)fosfino- Niquel (II), [Ni(phPS₂){P(C₆H₄-4-CF₃)₃}] (12).

trans-[NiCl₂{P(C₆H₄-4-CF₃)₃}]₂] (651 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 359 mg (69 %).

P.f. 230 °C ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 86.78 (d, ²J_{PP} = 403 Hz, 1P), 23.12 (d, ²J_{PP} =

403 Hz, 1P). EM-FAB⁺: m/z 848 (37) [M]⁺, 466 (15) [M-NiphPS₂]⁺, 382 (100) [M-P(C₆H₄-4-CF₃)₃]⁺. P.M. 849.37 Anal. Elem. Calculado C₃₉H₂₅F₉P₂ Ni S₂. Calcd. %: C,

55.15; H, 2.97. Encontrado %: C, 54.95; H, 2.78

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-trifenilfosfino-platino(II), [Pt(phPS₂)(PPh₃)] (13)

A una solución de *cis*-[Pt(Cl)₂(PPh₃)₂] (485 mg, 0.613 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) fue añadida una solución (10 mL) de 1 equivalente del fosfino-ditiol [phPS₂H₂] (200 mg, 0.613 mmol) y NEt₃ (0.116 mg, 1.227 mmol) en (10 mL) de CH₂Cl₂. La solución fue agitada durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción la solución fue filtrada y el volumen fue reducido, y el residuo rojizo fue recristalizado de una doble capa de disolventes CH₂Cl₂/MeOH. Rendimiento 407 mg (85%) P.f. 307-309 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 76.57 (d, ²J_{PP} = 399.8 Hz, 1P), (¹J_{PtP} = 2493.4 Hz, 1P), 25.34 (d, ²J_{PP} = 399.8 Hz, 1P) (¹J_{PtP} = 2493.4 Hz, 1P), EM-FAB⁺: m/z 781 (16) [M]⁺, 262 (14) [M-PtphPS₂]⁺. P.M. 781.76. Anal. Elem. Calculado for C₃₆H₂₈P₂PtS₂. Calcd. %: C, 55.31; H, 3.61 Encontrado %: C, 55.45; H, 3.33.

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo de manera similar . Se señala la cantidad de materia prima de metal que se empleó para cada reacción.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-clorofenil)fosfino-platino(II), [Pt(phPS₂){P(C₆H₄-4-Cl)₃}] (14).

cis-[PtCl₂{P(C₆H₄-4-Cl)₃}]₂ (611 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 450 mg (83 %).

P.f. 290-292 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 76.99 (d, ²J_{PP} = 400.7 Hz, 1P), (¹J_{PPt} = 2577.2 Hz, 1P), 24.49 (d, ²J_{PP} = 400.7 Hz, 1P) (¹J_{PPt} = 2577.2 Hz, 1P),

EM-FAB⁺: m/z 884 (12) [M]⁺, 366 (3) [M-PtphPS₂]⁺. P.M. 885.1. Anal. Elem. Calculado C₃₆H₂₅Cl₃P₂PtS₂. Calcd. %: C, 48.85; H, 2.85; Encontrado %: C, 46.89; H, 3.03

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]-tris(4-fluorofenil)fosfino- platino (II), [Pt(phPS₂){P(C₆H₄-4-F)₃}] (15).

cis-[PtCl₂{P(C₆H₄-4-F)₃}]₂ (551 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 446 mg (87 %). P.f.

238-239 °C. ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 76.77 (d, ²J_{PP} = 398.1 Hz, 1P), (¹J_{PPt} = 2545.2 Hz, 1P), 23.58 (d, ²J_{PP} = 398.1 Hz, 1P) (¹J_{PPt} = 2545.2 Hz, 1P), EM-FAB⁺: m/z 835

(69) [M]⁺, 316 (44) [M-PtphPS₂]⁺. P.M. 835.73. Anal. Elem. Calculado C₃₆H₂₅F₃P₂PtS₂. Calcd. %: C, 51.74; H, 3.02; Encontrado %: C, 51.43 ; H, 3.29.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-metilfenil)fosfino- platino (II), [Pt(phPS₂){P(C₆H₄-4-Me)₃}] (16).

cis-[PtCl₂{P(C₆H₄-4-Me)₃}]₂ (536 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 460 mg (91 %) P.f. 288-

289 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 76.33 (d, ²J_{PP} = 392.8 Hz, 1P), (¹J_{PPt} = 2713.4 Hz, 1P), 23.22 (d, ²J_{PP} = 392.8 Hz, 1P) (¹J_{PPt} = 2713.4 Hz, 1P), EM-FAB⁺: m/z 823

(73) [M]⁺, 304 (100) [M-PtphPS₂]⁺. P.M. 823.84 Anal. Elem. Calculado C₃₉H₃₄P₂PtS₂ Mol. Calcd. %: C, 56.86; H, 4.16. Encontrado %: C, 54.63 ; H, 4.11.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-metoxifenil)fosfino- platino (II), [Pt(phPS₂){P(C₆H₄-4-OMe)₃}] (17).

cis-[PtCl₂{P(C₆H₄-4-OMe)₃}]₂ (595 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 428 mg (80 %).

P.f. 293-296 °C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 76.04 (d, $^2J_{\text{PP}} = 398.1$ Hz, 1P), ($^1J_{\text{PPt}} = 2493.4$ Hz, 1P), 21.28 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 398.1$ Hz, 1P) ($^1J_{\text{PPt}} = 2493.4$ Hz, 1P), EM-FAB $^+$: m/z 871 (52) $[\text{M}]^+$, 352 (27) $[\text{M-Pt-phPS}_2]^+$. P.M. 871.84. Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}_2$. Calcd. %: C, 53.73; H, 3.93; Encontrado %: C, 52.11 ; H, 3.86.

Síntesis de Bis[(2-feniltiolato)fenilfosfino)-S,S',P]- tris(4-trifluorometilfenil)fosfino- platino (II), $[\text{Pt}(\text{phPS}_2)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3\}]$ (18).

cis- $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)_3\}_2]$ (735 mg, 0.613 mmol). Rendimiento 489 mg (81 %).

P.f. 261-262 °C RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 77.55 (d, $^2J_{\text{PP}} = 392.8$ Hz, 1P), ($^1J_{\text{PPt}} = 2650.6$ Hz, 1P), 26.69 (d, $^2J_{\text{PP}} = 392.8$ Hz, 1P) ($^1J_{\text{PPt}} = 2650.6$ Hz, 1P), EM-FAB $^+$: m/z 986 (100) $[\text{M}]^+$, 466 (25) $[\text{M-PtphPS}_2]^+$. P.M. 985.76 Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{F}_9\text{P}_2\text{PtS}_2$. Calcd. % C, 47.52; H, 2.56; Encontrado %: C, 47.29; H, 3.16

Síntesis de $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})] (\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (19)

A una solución de $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (69.3 mg, 0.1 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL), fue añadida una solución (10 mL) de (dppe) (11.95 mg, 0.05 mmol). La solución fue agitada por 18 h. Después del tiempo de reacción, la solución resultante fue filtrada y evaporada al vacío, y el residuo anaranjado recristalizado de una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

Rendimiento : 86.4 mg (93%). P.f. 102-103°C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 59.65 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 367$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 26$ Hz) , 52.83 ppm (dd, $^2J_{\text{P2P3}} = 10$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 26$ Hz) , 44.7 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 367$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P2P3}} = 10$ Hz)

EM-FAB $^+$: m/z 877 (8) $[\text{M}]^+$. P.M. 878.72. Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{ClP}_3\text{PdS}_2$ Calcd. %: C, 61.51; H, 4.47

La siguiente reacción se llevó a cabo de manera similar. Solo se empleo dicloroetano como disolvente.

Síntesis de $\{[\text{Pd}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})] (\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (20)

Rendimiento : 84 mg (89%). P.f. 220-222°C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 59.65 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 367$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 26$ Hz) , 52.83 ppm (dd, $^2J_{\text{P2P3}} = 10$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 26$ Hz) , 44.7 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 367$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P2P3}} = 10$ Hz)

EM-FAB $^+$: m/z 891 (19) $[\text{M}]^+$. P.M. 892.74. Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{ClP}_3\text{PdS}_2$
Calcd. %: C, 61.89; H, 4.63

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo de manera similar, con diclorometano como disolvente. Se señala la cantidad de materia prima de metal que se empleó para cada reacción.

Síntesis de $\{[\text{Ni}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})] (\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (21)

$[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (64.5 mg)

Rendimiento : 71 mg (81%). P.f. 105-106°C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 61.62 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 225$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 42$ Hz) , 53.11 ppm (dd, $^2J_{\text{P2P3}} = 31$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 42$ Hz) , 55.19 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 225$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P2P3}} = 31$ Hz)

EM-FAB $^+$: m/z 829 (14) $[\text{M}]^+$. P.M. 830.99 Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{ClNiP}_3\text{S}_2$ Calcd. %: C, 65.04; H, 4.73

Síntesis de $\{[\text{Pt}[\text{phP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-SCH}_2\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-S})] (\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)]\}^+\text{Cl}^-$ (22)

$[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (78 mg)

Rendimiento : 86 mg (85%). P.f. 154-156°C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 51.10 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 353.8$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 13.4$ Hz) , 43.05 ppm (dd, $^2J_{\text{P2P3}} = 11.9$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P1P2}} = 13.4$ Hz) , 40.95 ppm (dd, $^2J_{\text{P1P3}} = 353.8$ Hz, 1P; $^2J_{\text{P2P3}} = 11.9$ Hz) EM-

FAB⁺: m/z 966 (10) [M]⁺. P.M. 967.37 Anal. Elem. Calculado C₄₅H₃₉ClP₃PtS₂ Calcd. %: C, 55.87; H, 4.06

Síntesis de [{Pd(*phPS*₂)}(*ph*₂PCH₂CH₂CH₂P*ph*₂)] {Pd(*phPS*₂)}] (**25**)

A una solución de [Pd(*phPS*₂)(PPh₃)] (69.3 mg, 0.1 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL), fue añadida una solución (10 mL) de (dppp) (20.6 mg, 0.05 mmol). La solución fue agitada por 18 h. Después del tiempo de reacción, la solución resultante fue filtrada y evaporada al vacío, y el residuo anarajado recristalizado de una mezcla de disolventes CH₂Cl₂/MeOH.

Rendimiento : 57 mg (89%). P.f. 138-140 °C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 85.03 (d, ²J_{PP} = 411 Hz, 1P), 16.03 (d, ²J_{PP} = 411 Hz, 1P).

P.M. 1274.08. Anal. Elem. Calculado C₆₃H₅₂P₄PdS₄. Calcd. %: C, 59.39; H, 4.11

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo de manera similar. Se señala la cantidad de materia prima de metal que se empleó para cada reacción.

Síntesis de [{Ni(*phPS*₂)}(*ph*₂PCH₂CH₂CH₂P*ph*₂)] {Ni(*phPS*₂)}] (**23**)

[Ni(*phPS*₂)(PPh₃)] (64.5 mg, 0.1 mmol)

Rendimiento : 49 mg (83 %). P.f. 116-118°C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 87.45 (d, ²J_{PP} = 277 Hz, 1P), 18.10 (d, ²J_{PP} = 277 Hz, 1P).

P.M.1178.63 Anal. Elem. Calculado C₆₃H₅₂Ni₂P₄S₄ Calcd. %: C, 64.20; H, 4.45

Síntesis de [{Pt(*phPS*₂)}(*ph*₂PCH₂CH₂CH₂P*ph*₂)] {Pt(*phPS*₂)}] (**27**)

[Pt(*phPS*₂)(PPh₃)] (78 mg, 0.1 mmol)

Rendimiento : 60 mg (83 %). P.f. 194-196°C. RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, CDCl₃) 77.18 (d, ²J_{PP} = 393 Hz, 1P)(¹J_{PPt} = 2502 Hz, 1P), 18.21 (d, ²J_{PP} = 393Hz, 1P)(¹J_{PPt} = 2667 Hz, 1P). P.M. 1451.4 Anal. Elem. Calculado C₆₃H₅₂P₄Pt₂S₄ Calcd. %: C, 52.13; H, 3.61

Síntesis de [$\{\text{Pd}(\text{phPS}_2)\}(\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)\{\text{Pd}(\text{phPS}_2)\}$] (**26**)

A una solución de $[\text{Pd}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (69.3 mg, 0.1 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL), fue añadida una solución (10 mL) de (dppp) (21.3 mg, 0.05 mmol). La solución fue agitada por 18 h. Después del tiempo de reacción, la solución resultante fue filtrada y evaporada al vacío, y el residuo anaranjado recristalizado de una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$.

Rendimiento : 56 mg (86 %). P.f. 186-187°C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 85.17 (d, $^2J_{\text{PP}} = 411$ Hz, 1P), 17.11 (d, $^2J_{\text{PP}} = 411$ Hz, 1P).

P.M. 1288.11. Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{S}_4$. Calcd. %: C, 59.68; H, 4.23

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo de manera similar. Se señala la cantidad de materia prima de metal que se empleó para cada reacción.

Síntesis de [$\{\text{Ni}(\text{phPS}_2)\}(\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)\{\text{Ni}(\text{phPS}_2)\}$] (**24**)

$[\text{Ni}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (64.5 mg, 0.1 mmol)

Rendimiento : 49 mg (82 %). P.f. 163-165 °C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 87.71 (d, $^2J_{\text{PP}} = 271$ Hz, 1P), 18.88 (d, $^2J_{\text{PP}} = 271$ Hz, 1P).

P.M. 1192.66 Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{Ni}_2\text{P}_4\text{S}_4$ Calcd. %: C, 64.45; H, 4.56

Síntesis de [$\{\text{Pt}(\text{phPS}_2)\}(\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2)\{\text{Pt}(\text{phPS}_2)\}$] (**28**)

$[\text{Pt}(\text{phPS}_2)(\text{PPh}_3)]$ (78 mg, 0.1 mmol)

Rendimiento : 63 mg (86 %). P.f. 191-193°C. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3) 77.36 (d, $^2J_{\text{PP}} = 391$ Hz, 1P)($^1J_{\text{PPt}} = 2496$ Hz, 1P), 19.12 (d, $^2J_{\text{PP}} = 394$ Hz, 1P)($^1J_{\text{PPt}} = 2552$ Hz, 1P). P.M. 1465.42 Anal. Elem. Calculado $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{P}_4\text{Pt}_2\text{S}_4$ Calcd. %: C, 52.45; H, 3.71

Reacción tipo Mizoroki-Heck

Un experimento típico de reacción de Heck se llevó a cabo mezclando estireno (3.2 mmol), bromobenceno (2.5 mmol), el complejo de paladio correspondiente como precursor catalítico (4.33×10^{-3} mmol) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (3 mL) como disolvente y Cs_2CO_3 (3.77 mmol) como base, dentro de un reactor de vidrio con tapón de Teflón.[®] La mezcla se colocó en una parrilla con agitación magnética por 5 minutos y posteriormente fue sumergida en un baño de aceite a 160 °C y agitada por 4 horas dentro de él. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases (CG/EM). Las conversiones fueron calculadas en base al bromobenceno residual. Este tipo de pruebas se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas. Para los casos en que se varía el sustrato, la cantidad molar empleada es la misma que para el bromobenceno.

Reacción tipo Suzuki-Miyaura

Un experimento típico de reacción de Suzuki-Miyaura se llevó a cabo mezclando ácido fenilborónico (2 mmol), bromobenceno (1 mmol), el complejo de paladio correspondiente como precursor catalítico (10^{-3} mmol) en N,N'-dimetilformamida (DMF) (3 mL) como disolvente y Cs_2CO_3 (3.77 mmol) como base, dentro de un reactor de vidrio con tapón de Teflón.[®] La mezcla se colocó en una parrilla con agitación magnética por 5 minutos y posteriormente fue sumergida en un baño de aceite a 160 °C y agitada por 2.5 horas dentro de él. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases (CG/EM). Este tipo de pruebas fueron llevadas a cabo en condiciones aeróbicas. Las conversiones fueron calculadas en base al bromobenceno residual. Para los casos en que se varía el sustrato, la cantidad molar empleada es la misma que para el bromobenceno.

Reacción de cianación

Un experimento típico de reacción de Suzuki-Miyaura se llevó a cabo introduciendo $[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$ (1 mmol) y Na_2CO_3 (6 mmol) como base, dentro de un reactor de vidrio con tapón de Teflón® y purgando éste con la línea doble de vacío/ N_2 alternando el vacío y el llenado de gas tres veces. El bromobenceno (1 mmol) y el complejo de paladio correspondiente como precursor catalítico (6×10^{-3} mmol) fueron disueltos en N,N'-dimetilformamida (DMF) (3 mL) y se les burbujeó por unos segundos una corriente de N_2 para desplazar el O_2 que pudieran tener disuelto. Esta mezcla fue añadida al reactor de vidrio y este último fue cerrado. La mezcla de reacción se colocó en una parrilla con agitación magnética por 5 minutos y posteriormente fue sumergida en un baño de aceite a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y agitada por 4 horas dentro de él. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases (CG/EM). Las conversiones fueron calculadas en base al bromobenceno residual. Para los casos en que se varía el sustrato, la cantidad molar empleada es la misma que para el bromobenceno.

Reacción tipo Hartwig-Buchwald

Un experimento típico de reacción tipo Hartwig-Buchwald se llevó a cabo introduciendo terbutóxido de potasio (1.5 mmol) como base, dentro de un reactor de vidrio con tapón de Teflón® y purgando éste con la línea doble de vacío/ N_2 alternando el vacío y el llenado de gas tres veces. La morfolina (1.2 mmol), el complejo de paladio correspondiente como precursor catalítico (5×10^{-3} mmol) y el bromobenceno (1 mmol) fueron disueltos en tetrahidrofurano (THF) (8 mL) y se les burbujeó por unos segundos una corriente de N_2 para desplazar el O_2 que pudieran tener disuelto. Esta mezcla fue añadida al reactor de vidrio y este último fue cerrado. La mezcla de reacción se colocó en una parrilla con agitación magnética por 5 minutos y posteriormente fue sumergida en un baño de aceite a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y agitada por 21 horas dentro de él. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases (CG/EM). Las conversiones fueron calculadas en base al bromobenceno residual. Para los

casos en que se varía el sustrato, la cantidad molar empleada es la misma que para el bromobenceno.

Reacción de tiolación

Un experimento típico de tiolación se llevó a cabo introduciendo el Zn metálico (4.9 mmol), dentro de un reactor de vidrio con tapón de Teflón[®] y purgando éste con la línea doble de vacío/ N₂ alternando el vacío y el llenado de gas tres veces. Disulfuro de fenilo (4.9 mmol), el complejo de níquel correspondiente como precursor catalítico (4.5×10^{-3} mmol) y el yodobenceno (4.9 mmol) de fueron disueltos en N,N'-dimetilformamida (DMF) (3 mL) y se les burbujeó por unos segundos una corriente de N₂ para desplazar el O₂ que pudieran tener disuelto. Esta mezcla fue añadida al reactor de vidrio y este último fue cerrado. La mezcla de reacción se colocó en una parrilla con agitación magnética por 5 minutos y posteriormente fue sumergida en un baño de aceite a 150 °C y agitada por 5 horas dentro de él. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases (CG/EM). Las conversiones fueron calculadas en base al bromobenceno residual. Para los casos en que se varía el sustrato, la cantidad molar empleada es la misma que para el yodobenceno y el disulfuro de fenilo.

Reacción de hidrosililación

Un experimento típico de reacción de hidrosililación se llevó a cabo introduciendo el trifenilsilano (1 mmol), dentro de un reactor de vidrio con tapón de Teflón[®] y purgando éste con la línea doble de vacío/ N₂ alternando el vacío y el llenado de gas tres veces. El fenilacetileno (1 mmol) y el el complejo de platino correspondiente como precursor catalítico (5×10^{-3} mmol) fueron disueltos en tolueno (2 mL) y se les burbujeó por unos segundos una corriente de N₂ para desplazar el O₂ que pudieran tener disuelto. Esta mezcla fue añadida al reactor de vidrio y este último fue cerrado. La mezcla de reacción se colocó en una parrilla con agitación magnética por 5 minutos y posteriormente fue sumergida en

un baño de aceite a 120 °C y agitada por 21 horas dentro de él. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase orgánica fue analizada por cromatografía de gases (CG/EM). Las conversiones fueron calculadas en base al trifenilsilano residual.

Referencias

1. E Block, G. Ofori-Okai y J. Zubieta. *J. Am . Chem. Soc.* **111** (1989) 2327-2329
2. L.M. Venenzi. *J. Chem Soc.* (1958) 719-724
3. J.C.Bailar y J. H. Itatani. *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1618-1620
4. Bruker AXS. SAINT Software refernce manual. Madison WI (1998)
5. G.M. Sheldrick, SHELXTL NT V 6.10, Program for solution and refinement of crystal structures. University of Gottingen, Germany (2000)
6. L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows. *J App. Crystallogr.* **30** (1997) 565
7. E. Cerrada, L. R. Falvello, M. B. Hursthouse, M. Laguna, A. Luquín y C. Pozo-Gonzalo. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 826-833

Conclusiones

- El ligante fosfinitiolato [$phPS_2H_2$] presenta un patrón de coordinación tridentado en sus reacciones equimolares con los precursores metálicos del grupo 10 $trans$ -[PdCl₂(PAr₃)₂], $trans$ -[NiCl₂(PAr₃)₂] y cis -[PtCl₂(PAr₃)₂].
- Los compuestos de paladio con ligantes S-P-S catalizan de manera eficiente reacciones de acoplamiento C-C como la de Heck, Suzuki y la de cianación.

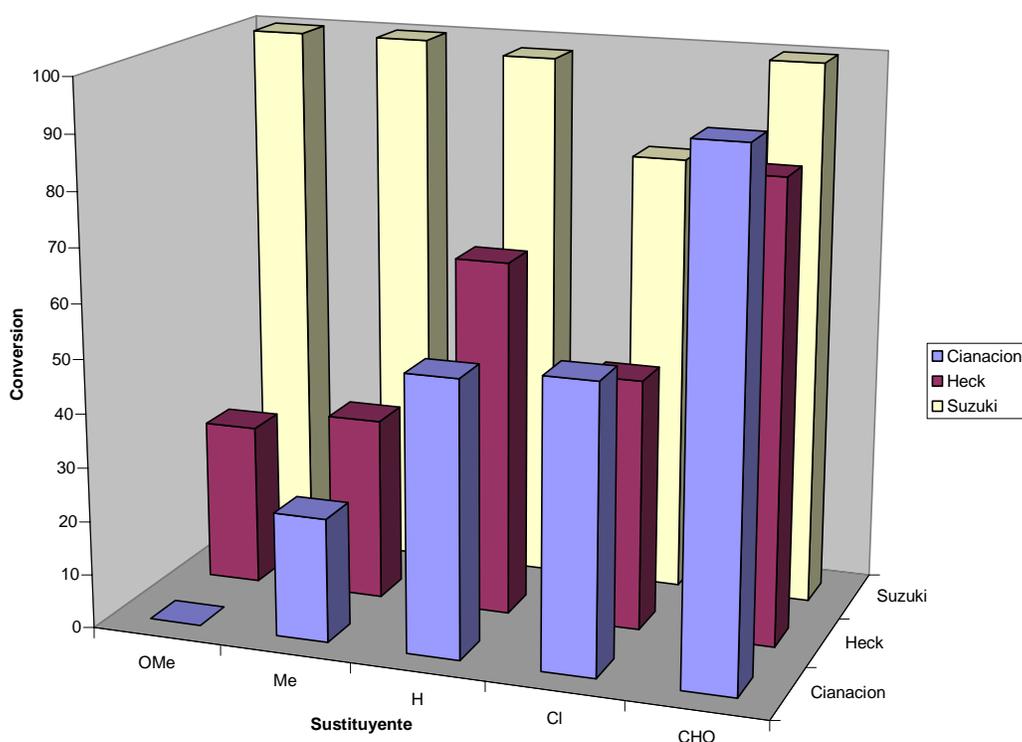


Figura 2F Conversión de los sistemas [Pd($phPS_2$)(PAr₃)] en reacciones de acoplamiento C-C.

Como se muestra en la figura 2F para las reacciones mencionadas, los sustratos con sustituyentes electroattractores en general, tienen un efecto activante en el anillo bencénico del bromobenceno. Sustituyentes electrodonadores como metilo (-Me) ó metóxilo (-OMe) pueden bajar los rendimientos pues su activación se hace más complicada, debido a que el enlace C-Br tiende a volverse más robusto por el efecto inductivo del grupo en la posición

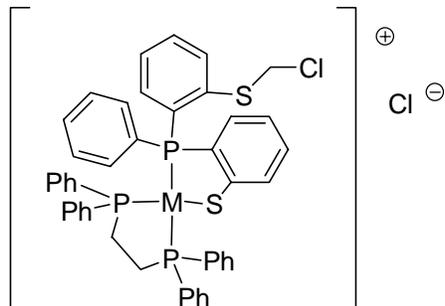
para, y en el caso extremo de la cianación de *p*-bromoanisol la activación no se da bajo las condiciones de reacción empleadas. Este efecto es similar para reacciones de acoplamiento C-N (Hartwig-Buchwald).

Los compuestos de Ni catalizan reacciones de tiolación de yoduros de arilo, en donde el agente tiolante puede ser arílico o alquílico. El efecto estérico de los disulfuros es determinante en el rendimiento de las reacciones, de tal manera que al incrementar el tamaño en el sustituyente el porcentaje de productos disminuye. La ariltiolación de yoduros de arilo *para*-sustituídos se ve favorecida por la introducción de grupos electroattractores en el anillo aroático.

Los compuestos de Pt catalizan la reacción de acoplamiento C-Si empleando trifenilsilano y fenilacetileno.

- Con base a los resultados de la evaluación catalítica obtenidos se demostró que los sistemas no se ven afectados por el cambio de triarilfosfinas *p*-sustituídas. El precursor catalítico $[M(phPS_2)(PAr)_3]$ permite la descoordinación de la triarilfosfina correspondiente para formar la especie activa bajo las condiciones empleadas en la catálisis. La detección del dímero $[M_2(phPS_2)_2]$ para la reacción de Heck con paladio y de ariltiolación con níquel son pruebas de que la descoordinación sucede, sin embargo la determinación de la especie activa requiere de estudios posteriores. Al mismo tiempo estos resultados hablan de lo robusto de los sistemas y prueba que persiste hasta el final del proceso catalítico.

- Se demostró que la difenilfosfinoetano (dppe) tiene el ángulo de mordida adecuado para que el ligante fosfinotiolato de los compuestos $[M(phPS_2)(PAr)_3]$ muestre hemilabilidad. El tiolato libre activa enlaces C-Cl cuando el disolvente de las reacciones es diclorometano o dicloroetano, lo cual resulta completamente novedoso para este tipo de especies.



- Se demostró que difenilfosfinas con ángulos de mordida $>$ dppe reaccionan con los sistemas $[M(phPS_2)(PAr)_3]$ generando compuestos con dos fragmentos $M(phPS_2)$ puenteados por la difenilfosfina.