



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Estudio de la Actividad catalítica de Compuestos tipo Pinza de
Pd(II) y Ni(II) derivados de Mercaptanos en Reacciones de
Acoplamiento cruzado promovidas por Microondas**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MANUEL BASAURI MOLINA



Tutor: Dr. David Morales Morales

2009



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 evaluador

Presidente:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Facultad de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Instituto de Química, UNAM

Vocal:

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Instituto de Química, UNAM

Vocal:

José Francisco Delgado Reyes

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN

Secretario:

Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

Tutor de Tesis

Dr. David Morales Morales

Instituto de Química, UNAM

Sustentante

Q. Manuel Basauri Molina
Instituto de Química, UNAM
bdbasauri@hotmail.com

Agradecimientos

Al Dr. David Morales Morales, por su guía como asesor de esta tesis. Por todas sus enseñanzas, motivación y confianza que me ha dado en el camino de volverme un científico. Porque su trabajo es gran ejemplo de vocación química para quienes hemos laborado con él. Por la fortuna de que además es mi amigo.

A los miembros del jurado de esta tesis por sus correcciones, recomendaciones y comentarios que sin duda fortalecieron el trabajo aquí presentado.

Al Posgrado en Ciencias Químicas porque junto con el Instituto de Química han complementado mi formación profesional de manera teórica y práctica para ser más productivo, competitivo e independiente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada y por el financiamiento a través del proyecto F58692.

Al personal académico y técnico del Instituto de Química por su ayuda para el desarrollo experimental de este proyecto de investigación. En especial al Dr. Iván Castillo por su ayuda en las mediciones de susceptibilidad magnética, al Dr. Simón Hernández Ortega, así como al Dr. Rubén A. Toscano, por su ayuda en la difracción de rayos-X y al I.Q. Luis Velasco por su ayuda en la espectrometría de masas.

A mis compañeros del Laboratorio de Química Inorgánica 3 porque siempre me han apoyado y porque juntos retroalimentamos nuestro trabajo. Agradezco sus consejos, ayuda, regaños y confianza.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el financiamiento a través del proyecto DGAPA-UNAM IN227008. Por todo lo que me ha enseñado sobre la Humanidad y en especial sobre la Naturaleza. Por haberme hecho amante de la Química. Porque permite a los mexicanos ser testigos de una intensa labor científica de calidad mundial, en la que nuevos conocimientos son descubiertos todos los días; todo puede pasar aquí, en la máxima casa de estudios.

Por mi raza hablará el espíritu

M.B.M.

A Susana, Manolo y Adriana

A Svetia

Estudio de la Actividad catalítica de Compuestos tipo Pinza de Pd(II) y Ni(II) derivados de Mercaptanos en Reacciones de Acoplamiento cruzado promovidos por Microondas

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Se presentaron resultados preliminares de este trabajo en el 4° Simposio Interno del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, así como en la 5ª Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica realizada en la Universidad Autónoma de Zacatecas, y en el 4° Encuentro de Química Inorgánica celebrado en la Universidad Autónoma del Estado de México.

Abreviaturas	8
Resumen	9
Abstract	10
Índice de compuestos	11
INTRODUCCIÓN	13
ANTECEDENTES	
Capítulo 1 Sobre los ligantes y compuestos tipo pinza	18
1.1 Los ligantes tipo pinza como respuesta a la estabilidad y control químico sobre los metales de transición	18
1.2 Algunas aplicaciones de los compuestos tipo pinza	19
Capítulo 2 Los compuestos tipo pinza como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado	23
Reacción de Heck	25
Reacción de Suzuki-Miyaura	26
Reacción de Tioeterificación	27
Reacción de Buchwald-Hartwig	28
Capítulo 3 Compuestos tipo pinza SDS y catalizadores derivados con paladio y níquel	30
3.1 El interés sobre este sistema	30
3.2 Estudios sobre este tipo de compuestos	33
Capítulo 4 Sobre la Química Verde	37
4.1 Antecedentes sobre la Química Verde	37
4.2 Breve introducción a las aproximaciones a la química verde en la investigación científica y la química organometálica	39
Capítulo 5 Las microondas en la investigación química	42
5.1 La interacción de las microondas con la materia y su uso en el laboratorio	42
5.2 Estudios sobre el uso de microondas en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado	45
OBJETIVOS	50
HIPÓTESIS	51
RESULTADOS	
Capítulo 6 Obtención de los ligantes tipo pinza SCS	53
6.1 Elección y síntesis de los ligantes	53
6.2 Caracterización de los ligantes tipo pinza SCS	54
6.2.1 Caracterización del ligante [C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ S ^t Bu) ₂]	54
6.2.2 Caracterización del ligante [C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ S ⁱ Bu) ₂]	58
6.2.3 Caracterización del ligante [C ₆ H ₄ -1,3-(CH ₂ S ^s Bu) ₂]	62

Capítulo 7 Obtención de los compuestos tipo pinza de paladio	66
7.1 Síntesis de los compuestos de paladio	66
7.2 Caracterización de los compuestos tipo pinza SCS de Pd(II)	67
7.2.1 Caracterización de [Pd{C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂ }Cl] (tBuSCS-Pd)	67
7.2.2 Caracterización de [Pd{C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ S ⁱ Bu) ₂ }Cl] (iBuSCS-Pd)	73
7.2.3 Caracterización de [Pd{C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ S ^s Bu) ₂ }Cl] (sBuSCS-Pd)	78
7.3 Ruta directa para la síntesis de los compuestos de paladio	81
Capítulo 8 Obtención de los ligantes tipo pinza SNS	82
8.1 Elección y síntesis de los ligantes	82
8.2 Caracterización de los ligantes tipo pinza SNS	84
8.2.1 Caracterización del ligante [C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂]	84
8.2.2 Caracterización del ligante [C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ⁱ Bu) ₂]	88
8.2.3 Caracterización del ligante [C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^s Bu) ₂]	91
Capítulo 9 Obtención de los compuestos tipo pinza de níquel	95
9.1 Síntesis de los compuestos de níquel	95
9.2 Caracterización de los compuestos tipo pinza SNS de Ni(II)	96
9.2.1 Caracterización de [Ni{C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂ }Cl ₂] (tBuSNS-Ni)	97
9.2.2 Caracterización de [Ni{C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ⁱ Bu) ₂ }Cl(μ-Cl)] ₂ (iBuSNS-Ni)	102
9.2.3 Caracterización de [Ni{C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^s Bu) ₂ }Cl ₂] (sBuSNS-Ni)	108
9.3 Ruta directa para la síntesis de los compuestos de níquel	111
Capítulo 10 Evaluación Catalítica	112
10.1 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura	113
10.2 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-S de tioeterificación	121
10.3 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig	125
CONCLUSIONES	129
Parte Experimental	132
ANEXOS	
Anexo A. Datos cristalográficos de [Pd{C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂ }Cl] tBuSCS-Pd	138
Anexo B. Datos cristalográficos de [Ni{C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂ }Cl ₂] tBuSNS-Ni	143
Anexo C. Datos cristalográficos de [Ni{C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂ }(ⁱ PrOH)Cl ₂] tBuSNS-Ni-iPrOH	151
Anexo D. Datos cristalográficos de [Ni{C ₅ H ₃ N-2,6-(CH ₂ S ^t Bu) ₂ }Cl(μ-Cl)] ₂ iBuSNS-Ni	159

Abreviaturas

^t Bu	<i>ter</i> -butilo
ⁱ Bu	<i>iso</i> -butilo
^s Bu	<i>sec</i> -butilo
Ph	Fenilo
Bn	Bencilo
M	Metal
Z	Heteroátomo
SDS	Sistema tipo pinza donde el átomo donador en ambos brazos del ligante es azufre
SCS	Sistema tipo pinza donde el átomo donador en ambos brazos del ligante es azufre y el átomo donador central es carbono
SNS	Sistema tipo pinza donde el átomo donador en ambos brazos del ligante es azufre y el átomo donador central es nitrógeno
DMF	N,N-dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H
RMN- ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C desacoplado de ¹ H
J ³ _{H^xH^y}	Constante de acoplamiento entre los Hidrógenos H ^x y H ^y a 3 enlaces de distancia
IE	Impacto electrónico
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos
m/z	Relación masa/carga
ORTEP	Del inglés <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
t.a.	Temperatura ambiente
MB	Magnetones de Böhr
μW	Microondas
N.D.	Sin información
CG-EM	Cromatografía de gases con acoplamiento a Espectrometría de Masas

Resumen

Se sintetizó una serie de ligantes del tipo $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$ y $[C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2]$ ($R = {}^tBu, {}^iBu$ y sBu) y sus correspondientes compuestos tipo pinza SCS-Pd(II) y SNS-Ni(II).

Los compuestos obtenidos se emplearon como catalizadores en reacciones catalíticas promovidas por microondas en las cuales los compuestos de Pd(II) resultaron ser excelentes catalizadores para la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura y los de Ni(II) para la reacción de acoplamiento C-S de tioeterificación.

Asimismo, todos los compuestos demostraron una actividad catalítica moderada en la reacción de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig.

La estrategia sintética tanto de ligantes como de los compuestos metalados involucró el uso de materias primas accesibles, la generación de pocos y benignos productos secundarios, e incluso reacciones sin calentamiento en sus procesos de obtención.

Abstract

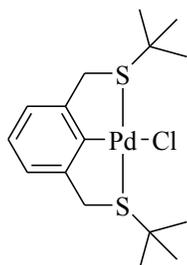
A series of ligands of the type $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$ and $[C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2]$ ($R = {}^tBu, {}^iBu$ and sBu) and their corresponding SCS-Pd(II) and SNS-Ni(II) pincer compounds were synthesized and fully characterized.

The compounds obtained were used as catalysts in microwave-promoted catalytic reactions, in which Pd(II) compounds showed excellent catalytic activity for the Suzuki-Miyaura C-C cross-coupling reaction, whereas the Ni(II) derivatives showed excellent catalytic activity for the thioetherification of iodobenzene with alkyl and aryl disulfides (C-S cross-coupling reaction).

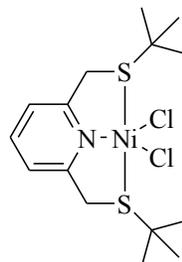
Moreover, all compounds proved to have moderate activity for the Buchwald-Hartwig C-N coupling reaction.

The synthetic strategy presented in this work for both, the ligands and their group 10 transition metal compounds, is straightforward and involved the use of easy accessible starting materials. Additionally, the products were obtained only generating few and benign side products, and even free energy-driven reactions in the obtention processes.

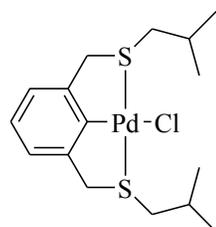
Índice de Compuestos



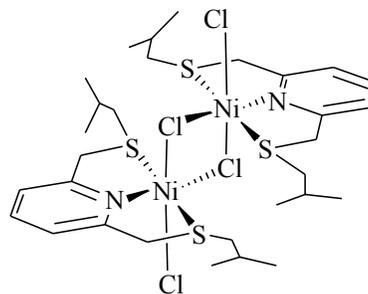
[Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl]
tBuSCS-Pd



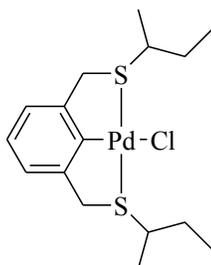
[Ni{C₅H₃N-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl₂]
tBuSNS-Ni



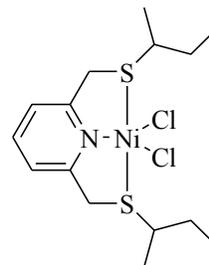
[Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂SⁱBu)₂}Cl]
iBuSCS-Pd



[Ni{C₅H₃N-2,6-(CH₂SⁱBu)₂}Cl(μ-Cl)]₂
iBuSNS-Ni



[Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^sBu)₂}Cl]
sBuSCS-Pd



[Ni{C₅H₃N-2,6-(CH₂S^sBu)₂}Cl₂]
sBuSNS-Ni

Introducción

Introducción

La habilidad de variar sencilla e independientemente el impacto estérico y electrónico de un ligante provee una amplia gama de oportunidades para influenciar las propiedades tanto físicas como químicas en un compuesto organometálico. Sin embargo, sólo un grupo limitado de ligantes pueden satisfacer los requerimientos en cuanto a la actividad deseada para las necesidades químicas del mundo actual. La búsqueda de productos químicos de alto valor agregado es una tarea de investigación constante ya que la forma eficiente en sus procesos de obtención, toxicidad, degradación, fuentes de materias primas y consumo energético, entre otros, deben satisfacer los continuos cambios dictados por la cada vez más dinámica actividad humana y así ajustarse continuamente a los nuevos estándares de control de calidad, economía y sustentabilidad.

Los ligantes tipo pinza que serán abordados en el Capítulo 1, son un excelente ejemplo de un diseño sencillo que ha permitido el desarrollo de un amplio y diverso portafolio de complejos útiles con propiedades sintéticas, estructurales y electrónicas peculiares. Fueron descritos por primera vez a finales de la década de los años setenta por B. L. Shaw y colaboradores^[1], llamando desde entonces poderosamente la atención de la comunidad química en el mundo^[2,3,4]. La estructura general de dichos ligantes incorpora un átomo central con capacidad donadora, ya sea que conlleve una carga formal negativa o que tenga pares de electrones disponibles, el cual forma un enlace σ fuerte con un centro metálico determinado; este sistema es flanqueado por dos cadenas conteniendo grupos donadores neutros que se enlazan dativamente hacia el metal, formando efectivamente una pinza (*lit.*) que sujeta al metal entre sus brazos. Existen compuestos tipo pinza con estructuras vertebrales alifáticas o aromáticas (ver Figura I). Aunque esto sugiere *a priori* una estructura sencilla, al día de hoy encontramos compuestos tipo pinza con geometrías muy variadas, produciendo ambientes atípicos para el átomo metálico central^[5] e incluso

¹ C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, p.1020.

² G. van Koten, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, p.3750.

³ M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, p.1759.

⁴ D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Ed. **2007**.

⁵ E. M. Pelczar, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen and A. S. Goldman, *Organometallics*. **2008**, 27, p.5759.

estabilizando estados de oxidación poco comunes para algunos metales^[6]. Sin embargo, para muchos metales, por ejemplo los del grupo del platino, en general se obtienen geometrías planas (Figura Ia). Lo robusto de estos compuestos permite que sean agentes químicos activos a temperaturas elevadas aun en presencia de humedad y oxígeno, ventaja invaluable en la química organometálica dado que, aun en el caso en el que el átomo donador central del ligante sea carbono, los brazos de esta pinza han demostrado anclar de manera eficiente al metal, hecho que ha sido de gran interés en los últimos años, particularmente en la aplicación de algunas de estas especies en química medicinal.

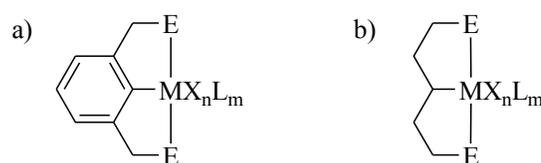


Figura I. Estructura general de los compuestos tipo pinza con a) esqueleto aromático y b) esqueleto alifático.

Una de las tareas del químico dedicado a la síntesis de compuestos tipo pinza es la obtención de sistemas que ofrezcan un equilibrio entre la estabilidad de estos compuestos y su reactividad en reacciones potencialmente interesantes, lo que puede ser eficientemente modulado por, incluso, pequeñas modificaciones estructurales, estéricas o electrónicas del ligante, así como, desde luego, la elección adecuada del centro metálico.

Así, la versatilidad, en conjunto con lo robusto de estos compuestos, ha permitido que éstos se involucren y tengan un gran impacto como agentes importantes en transformaciones orgánicas enantioselectivas^[7], en la activación de enlaces fuertes y difíciles de activar, como potenciales agentes terapéuticos y farmacéuticos^[8], materiales dendriméricos y de soporte^[9], sensores^[10], así como catalizadores eficientes en reacciones de síntesis orgánica.

⁶ S. Doherty, J. G. Knight, R. K. Rath, W. Clegg, W. Harrington, C. R. Newman, R. Campbell and H. Amin, *Organometallics*, **2005**, 24, p.2633.

⁷ Y. Motoyama, H. Nishiyama, *Synlett*, **2003**, p.1883.

⁸ A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Keinhenz, G. J. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **2000**, p.4499.

⁹ W. T. S. Huck, B. Snellink-Rue l, J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Organometallics*. **1997**, 16, p.4287.

¹⁰ A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, C. Brevard, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, p.2878.

Por otro lado, la catálisis homogénea mediada por compuestos con metales de transición es considerada hoy en día un instrumento indispensable y de importancia invaluable para la síntesis orgánica. Dentro de este vasto grupo de reacciones, resaltan por su importancia los procesos de formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo, así como transformaciones asimétricas; áreas en constante desarrollo y en las cuales, mediante el empleo de catalizadores a base de metales de transición, a menudo se pueden obtener altos rendimientos, así como importantes regio- y estereoselectividades. Así pues, el diseño racionalizado de compuestos tipo pinza puede convertirlos en excelentes agentes catalíticos para una pléyade de transformaciones orgánicas, y de manera especial, para su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado. Este tipo de reacciones, así como la relación de estructura y actividad de los compuestos tipo pinza involucrados en estos procesos serán tratados en el Capítulo 2.

La creciente demanda de procesos químicos ambientalmente benignos ha llevado a la comunidad científica al planteamiento de la denominada “Química Verde”^[11] (o Química Sustentable). Esfuerzo que involucra el empleo de materias primas más “naturalmente” accesibles e incluso renovables, así como metodologías cuyos requerimientos energéticos sean mínimos; con la mínima generación de productos secundarios, optimizando la producción de compuestos químicos útiles y de alto valor agregado, en el mejor de los casos, compatibles con el medio ambiente. Detalles sobre los postulados que gobiernan la Química Verde y más al respecto de esta filosofía se tratarán en el Capítulo 4.

Dos de las estrategias para lograr procesos más eficientes y menos contaminantes son, la potenciación de la catálisis y el empleo de fuentes energéticas alternativas. En cumplimiento de esta segunda, la última década ha sido testigo de un importante auge en la explotación de las microondas para realizar síntesis orgánica. Sin embargo muchos estudios reflejan lo importante que es contar con sistemas catalíticos robustos para un máximo aprovechamiento de las microondas dadas las condiciones, a menudo drásticas, de temperatura y presión que éstas producen, conduciendo a la descomposición de los catalizadores empleados. En el Capítulo 5 se profundiza más sobre el uso de microondas en química.

¹¹ Environmentally Benign Organic Synthesis Conference, The Queen’s College, Oxford, United Kingdom. 1997.

Por lo anteriormente mencionado, en este trabajo se presenta la síntesis de nuevos ligantes tipo pinza derivados de tioéteres alifáticos y sus derivados de Pd(II) y Ni(II), así como su evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado promovidas por microondas (Capítulos 6 a 10). Para fines comparativos, se presenta la evaluación de su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C, C-S y C-N bajo calentamiento térmico convencional, haciendo finalmente un estudio del efecto del centro metálico de las especies catalíticas, de los sustituyentes empleados y de la fuente de energía.

Antecedentes

Capítulo 1

Sobre los ligantes y compuestos tipo pinza

1.1 Los ligantes tipo pinza como respuesta a la estabilidad y control químico sobre los metales de transición

Los compuestos organometálicos y de coordinación son sistemas cooperativos sinérgicos entre el metal central y el o los ligantes que forman enlaces con éste. Cada una de estas partes adquiere nuevas propiedades químicas en el compuesto final y éstas son diferentes a aquellas que poseen cuando actúan como especies libres. En vías del aprovechamiento de estos compuestos hay dos aproximaciones, por un lado se investiga la inclusión de metales en sistemas orgánicos para proporcionarles a estos últimos propiedades químicas o físicas útiles, por ejemplo los compuestos tipo Grignard que promueven la formación de átomos de carbono fuertemente nucleofílicos, indispensables en la síntesis orgánica moderna^[12].

Por otro lado, está en el interés del químico inorgánico, que estas propiedades químicas y físicas útiles sean promovidas en el metal central con ayuda del sistema de ligantes que lo enlazan. Uno de los métodos más versátiles para lograr este control sobre los metales de transición es el uso de ligantes de tipo quelato, ya que no solamente producen compuestos más estables^[13], sino que además ofrecen la posibilidad de controlar la reactividad del metal a través de los enlaces que forma con éste.

En este sentido, los ligantes tipo pinza ofrecen esta ventaja de manera sencilla y versátil puesto que actúan de manera tridentada: contienen un átomo donador central (D), monoaniónico en caso de ser carbono (el caso más frecuente), el cual, en posiciones adyacentes hacia ambos lados tiene cadenas *espaciadoras* (usualmente $(\text{CH}_2)_n$), las cuales contienen a su vez átomos donadores (E) que se enlazan de manera dativa hacia el metal

¹² M. S. Kharasch, O. Reinmuth, "Grignard reactions of nonmetallic substances", *Prentice-Hall*, **1954**.
Prentice-Hall chemistry series.

¹³ a) G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, p.139; b) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, p.327; c) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, 89, p.75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, p. 73; d) I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, 79, p.287; e) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, 28, p.37; f) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, 86, p.451; g) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, p.2897.

(ver Figura 1.1). Fueron descritos por vez primera por B. L. Shaw y colaboradores^[1], y desde finales de la década de los años setenta han sido motivo de estudio.

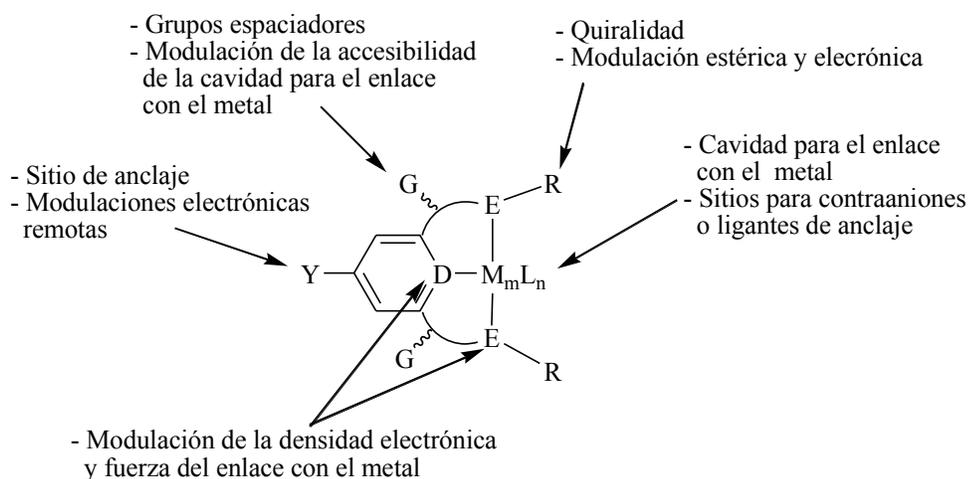


Figura 1.1. Versatilidad y sitios potenciales de modificación en el esqueleto de los compuestos tipo pinza.

Como se puede ver en la Figura 1.1, en primer lugar la etiqueta de *pinza* ha sido empleada dado que los átomos donadores E forman parte de brazos en la estructura del ligante, y éstos anclan al centro metálico en el sistema, produciendo especies con una mayor estabilidad térmica, siendo capaces de soportar temperaturas mayores a los 200°C sin descomposición aparente. Por otro lado, la naturaleza de los átomos E y D le dan su denominación a los compuestos, por ejemplo, en el caso donde $D = N$ y $E = S$, se les llama compuesto tipo pinza SNS.

1.2 Algunas aplicaciones de los compuestos tipo pinza

Debido a la gran versatilidad de estos compuestos y a la facilidad con que se pueden modificar sus propiedades estéricas y electrónicas de manera fina, estas especies han encontrado aplicaciones interesantes en diversas áreas de la química, algunos ejemplos relevantes se mencionan a continuación.

- Sensores

En 1982 Gerard van Koten y colaboradores encontraron que el compuesto tipo pinza NCN de Pt(II) incorpora a su esfera de coordinación una molécula de SO₂ de manera reversible, tanto en estado sólido como en disolución (Figura 1.2.1), hecho que permite la detección de este gas tóxico tanto a nivel cualitativo como cuantitativo debido a la diferencia en color que presentan estas especies^[14]. Otros trabajos sugiriendo el potencial uso de compuestos tipo pinza como marcadores biomédicos^[15] y biosensores^[16], también han sido publicados.

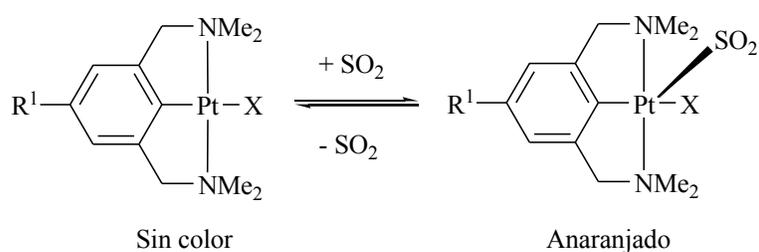


Figura 1.2.1. Ejemplo de compuestos tipo pinza empleados como sensores de gas.

- Materiales dendriméricos y sistemas de autoensamblaje

Aprovechando la estabilidad del centro metálico en los compuestos tipo pinza de Pt(II), van Koten *et al.* hicieron uso del sitio de anclaje Y para preparar bloques de construcción como el mostrado en la Figura 1.2.2^[17]. De esta forma logran obtener sistemas dendriméricos poliactivos que presentan potencial aplicación en nanotecnología y en medicina como sistemas para la dosificación de fármacos.

¹⁴ A. F. M. J. van der Ploeg, G. van Koten, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, p.2878.

¹⁵ a) "Platinum, Gold and Other Metal Chemotherapeutic Agents": I. M. Ismail, P. J. Sadler, *ACS Symp. Ser.* **1983**, 209, p.171; b) P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 44, p.247.

¹⁶ M. Albrecht, G. Rodríguez, J. Schoenmaker, G. van Koten, *Org. Lett.* **2000**, 2, p.3461.

¹⁷ a) P. J. Davies, D. M. Grove, G. van Koten, *Organometallics.* **1997**, 16, p. 800; b) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1998**, p.1003.

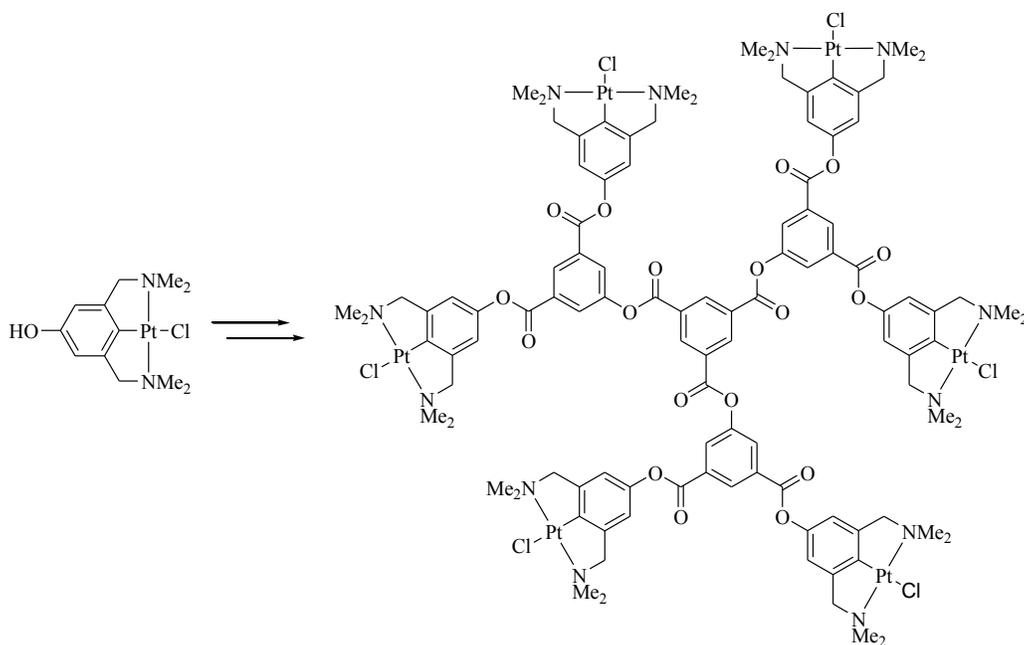


Figura 1.2.2 Ejemplo de compuestos tipo pinza empleados como sistemas dendrímicos

• Activación de enlaces carbono-carbono

D. M. Grove *et al.* han reportado transformaciones producidas en los mismos ligantes tipo pinza tras su reacción con sustratos que se adicionan al átomo donador central $D = C$ mediante migraciones sigmatrópicas como consecuencia de la captura de estos sustratos por Pt(II) como centro metálico, el cual finalmente es eliminado del sistema NCN obteniéndose así nuevos productos orgánicos (ver Figura 1.2.3)^[18].

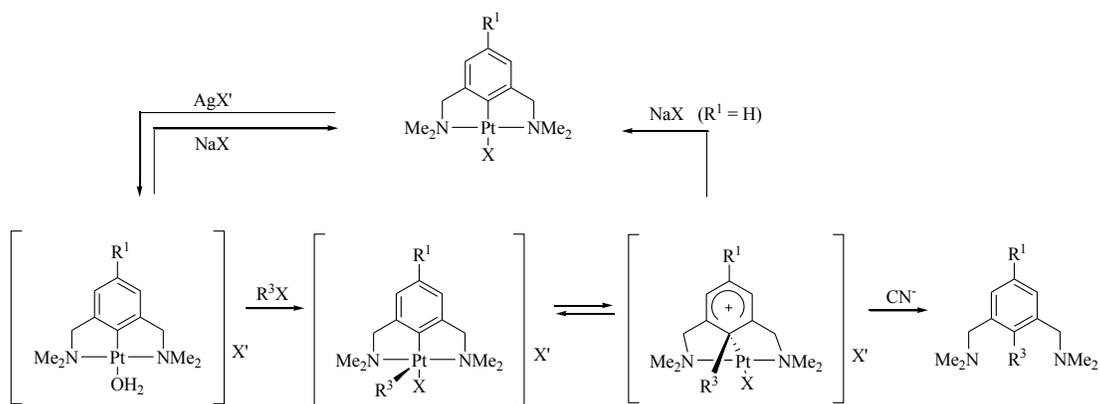


Figura 1.2.3. Ejemplo de compuestos tipo pinza empleados para la activación de enlaces C-C.

¹⁸ D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, p.6609.

- Farmacéuticos

A. A. D. Tulloch *et al.* han sintetizado compuestos oligoméricos y poliméricos de Ag^+ con ligantes tipo pinza CNC y NCN empleando carbenos NHC como grupos donadores (ver Figura 1.2.4). Estos sistemas han demostrado tener una actividad antibacterial importante en cepas de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*, bacterias comúnmente asociadas a infecciones crónicas por herida^[19].

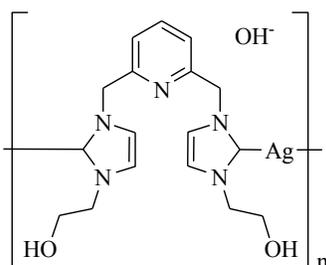


Figura 1.2.4. Ejemplo de compuestos tipo pinza con actividad antibacterial

Adicionalmente a esta pequeña lista de ejemplos aplicativos de los compuestos tipo pinza, resulta obligatorio hablar sobre las transformaciones sintéticas en las que éstos se ven involucrados como catalizadores. Dada la importancia que esta aplicación tiene para el presente trabajo, su uso como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado se discutirá detalladamente en el siguiente capítulo.

¹⁹ A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. J. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, p.4499.

Capítulo 2

Los compuestos tipo pinza como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado

En general, la química de los compuestos de los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) en reacciones catalíticas es abundante y variada^[20]. Dentro de las reacciones catalizadas por compuestos derivados de metales de transición se encuentran los acoplamientos cruzados (Un esquema general de estas transformaciones se presenta en la Figura 2.1), reacciones que en la última década han cobrado importancia preponderante en síntesis orgánica.

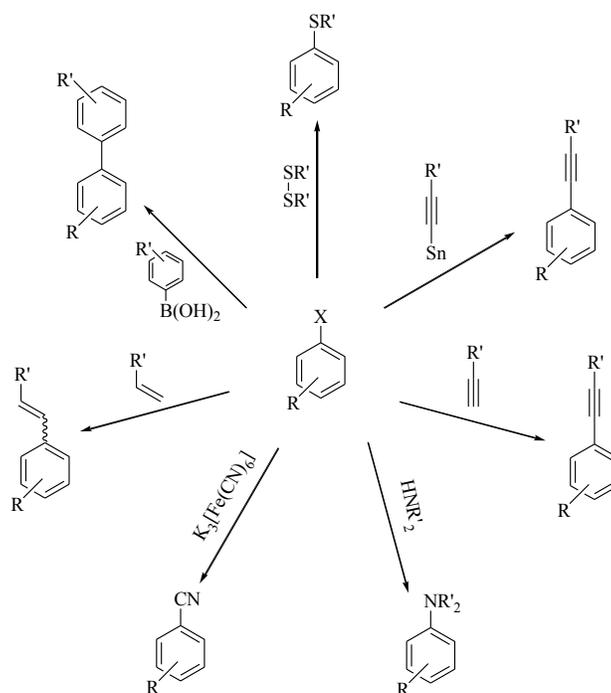


Figura 2.1 Algunas reacciones importantes de acoplamiento cruzado

Este amplio grupo de reacciones pueden ser eficientemente catalizadas por los compuestos tipo pinza. El éxito de estas especies en estos procesos se debe a lo robusto de estos complejos, derivado a su vez del anclaje del metal central con los átomos donadores, cuyos sustituyentes además permiten la modulación fina de propiedades estéricas y electrónicas.

²⁰ E. Negishi, Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Wiley-Interscience Ed. 2002.

En este contexto, a continuación se presentan diversas reacciones catalíticas, incluyendo algunas de acoplamiento cruzado, donde los compuestos tipo pinza han demostrado tener una actividad importante (Figura 2.2). Posteriormente se discuten aquellas que resultan relevantes para este trabajo.

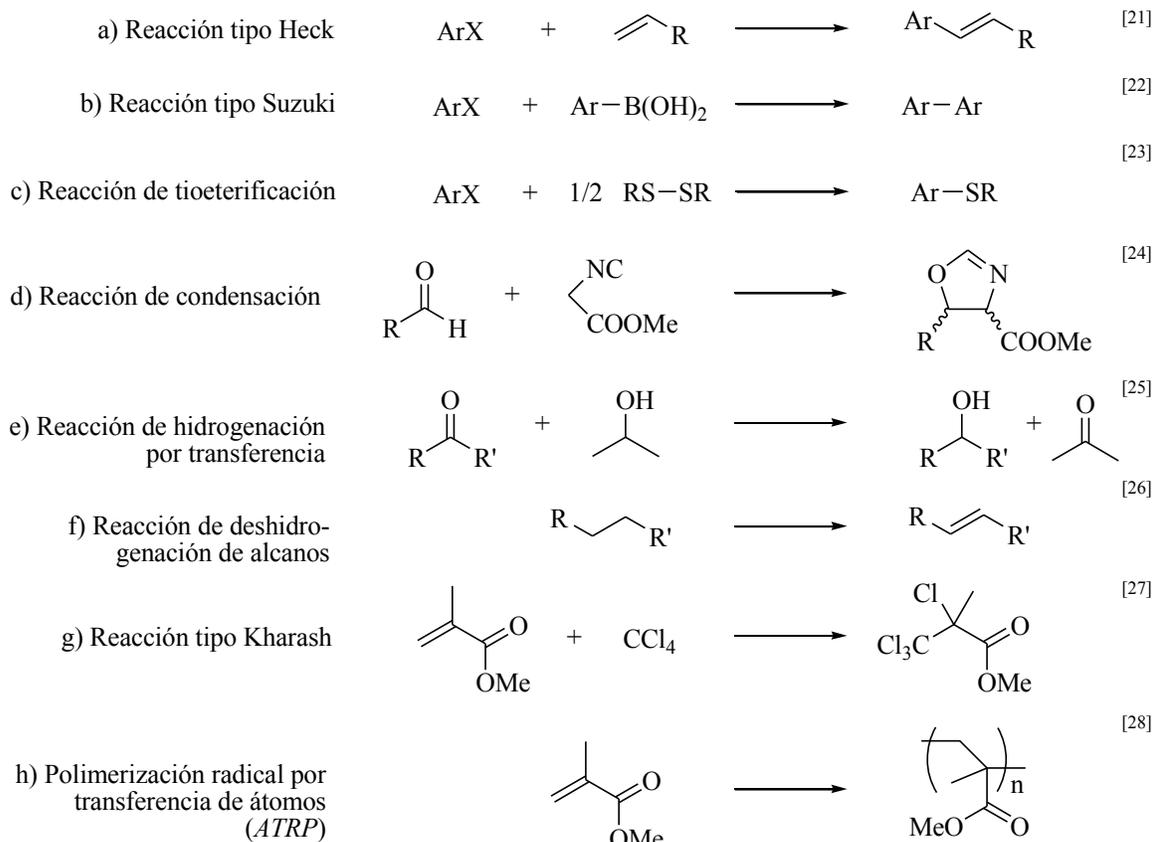


Figura 2.2 Algunas reacciones eficientemente catalizadas por compuestos tipo pinza.

- ²¹ D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2000**, 17, p.1619.
- ²² a) M. A. Solano-Prado, F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales, *Polyhedron*. **2009**, doi: 10.1016/j.poly.2009.07.038; b) R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, 24, p.745.
- ²³ V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, p.5059.
- ²⁴ C. Schlenk, A. W. Kleij, H. Frey, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, p.3445.
- ²⁵ R. Cerón-Camacho, V. Gómez-Benítez, R. Le Lagadec, D. Morales-Morales, R. A. Toscano, *J. Mol. Catal. A.* **2006**, 247(1), p.124.
- ²⁶ D. W. Lee, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Organometallics*, **1998**, 17, p.1.
- ²⁷ a) D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschuuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45, 169; b) D. M. Grove, A. H. M. Verschuuren, G. van Koten, J. A. M. van Beek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, C1.
- ²⁸ C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, **1996**, 29, p.8576.

• Reacción de Heck

Esta reacción de acoplamiento carbono-carbono se utiliza para la olefinación de arilos a partir de los halogenuros correspondientes. El estudio de compuestos tipo pinza en este procedimiento ha sido amplio encontrándose porcentajes de conversión importantes particularmente con ligantes PCP. Morales Morales y colaboradores han estudiado el uso de compuestos tipo pinza donde el grupo espaciador (ver Figura 1.1, pag.17) es distinto a metileno y así se ha obtenido uno de los compuestos más activos conocidos al día de hoy para la olefinación de clorobenceno^[21].

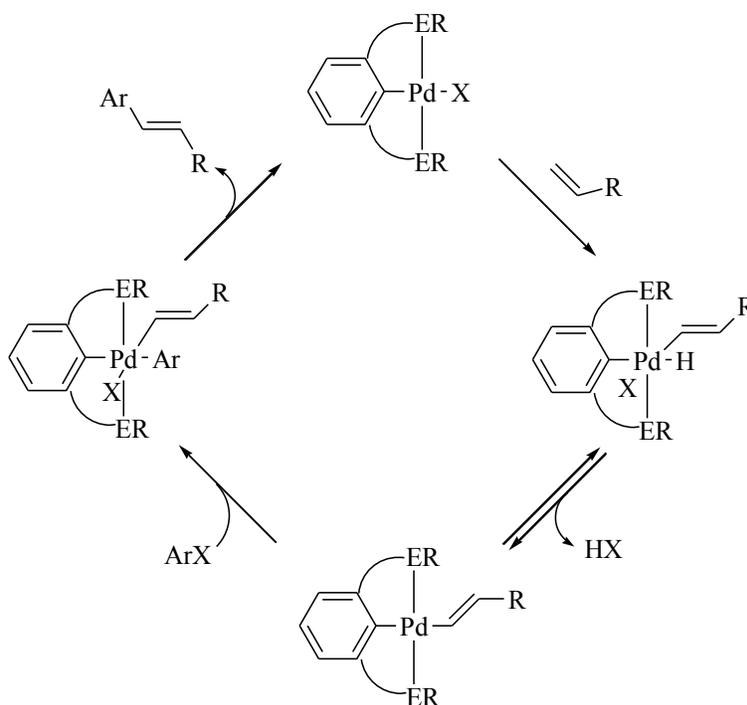
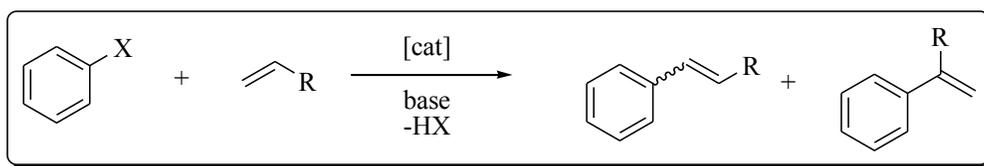


Figura 2.3 Reacción tipo Heck y uno de sus probables mecanismos

Una propuesta mecanística involucra la adición oxidante de uno de los sustratos al catalizador tipo pinza, posteriormente hay una eliminación reductora con la salida de HX, lo que comúnmente se promueve por la presencia de una base inorgánica en el medio de reacción, a continuación se adiciona oxidativamente el siguiente sustrato y

consecutivamente sucede el acoplamiento C-C junto con la eliminación reductora, la salida del producto y la regeneración del catalizador (ver Figura 2.3). Aunque este mecanismo involucra intermediarios catalíticos de Pd(II)/Pd(IV), existe aún debate acerca de que el compuesto tipo pinza de Pd(II) es un precatalizador y las especies involucradas en el mecanismo son intermediarios de Pd(0)/Pd(II).

• Reacción de Suzuki-Miyaura

Con la reacción de Suzuki-Miyaura se logra la arilación de halogenuros arílicos u olefinicos empleando ácidos borónicos (Figura 2.4). Esta reacción ha demostrado ser eficientemente catalizada por compuestos tipo pinza, siendo altamente selectiva a los enlaces carbono-halógeno como ha sido demostrado por experimentos empleando bromobencenos con diferentes sustituyentes sobre el anillo aromático^[22]. Las propuestas mecanísticas son similares a las sugeridas para la reacción de Heck.

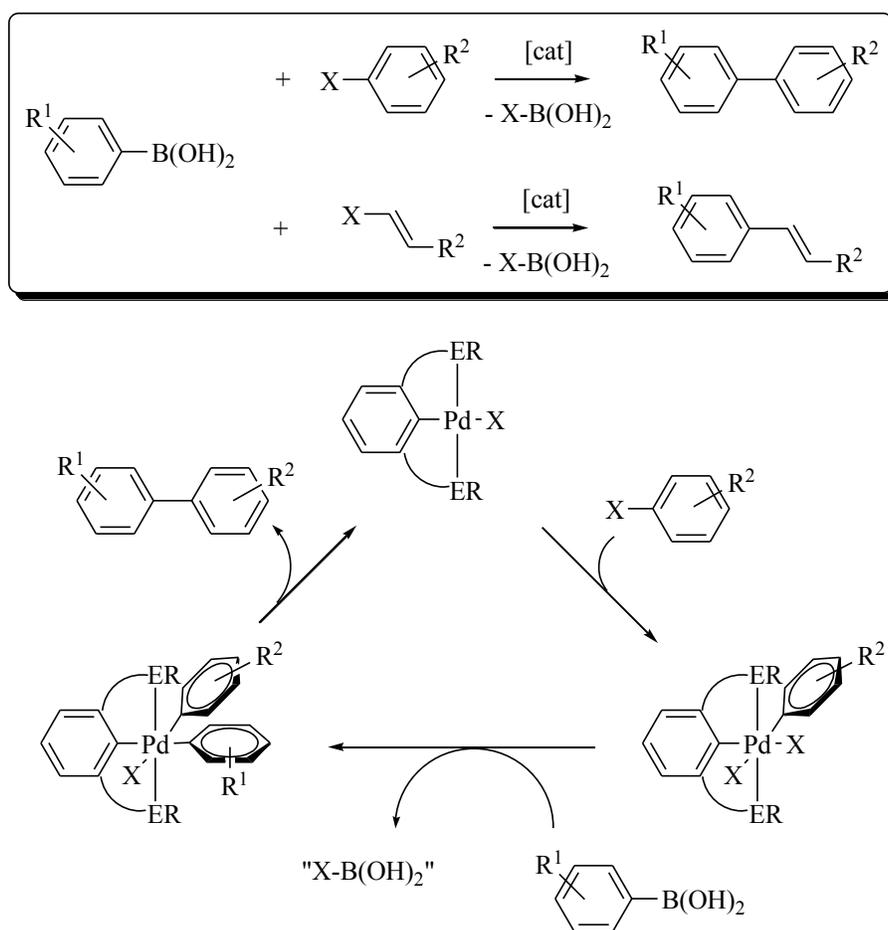


Figura 2.4. Reacción y mecanismo general del acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.

• Reacción de Tioeterificación

Como su nombre indica, esta reacción se emplea para la tioeterificación de halogenuros de arilo. Este tipo de acoplamiento carbono-azufre empleando disulfuros es informado por primera vez por Taniguchi y colaboradores apenas en 2004^[29], representando un proceso novedoso y más eficiente a los anteriores en los que se empleaban sales de sulfuros como fuente de aril o alquiltiolatos (Figura 2.5).

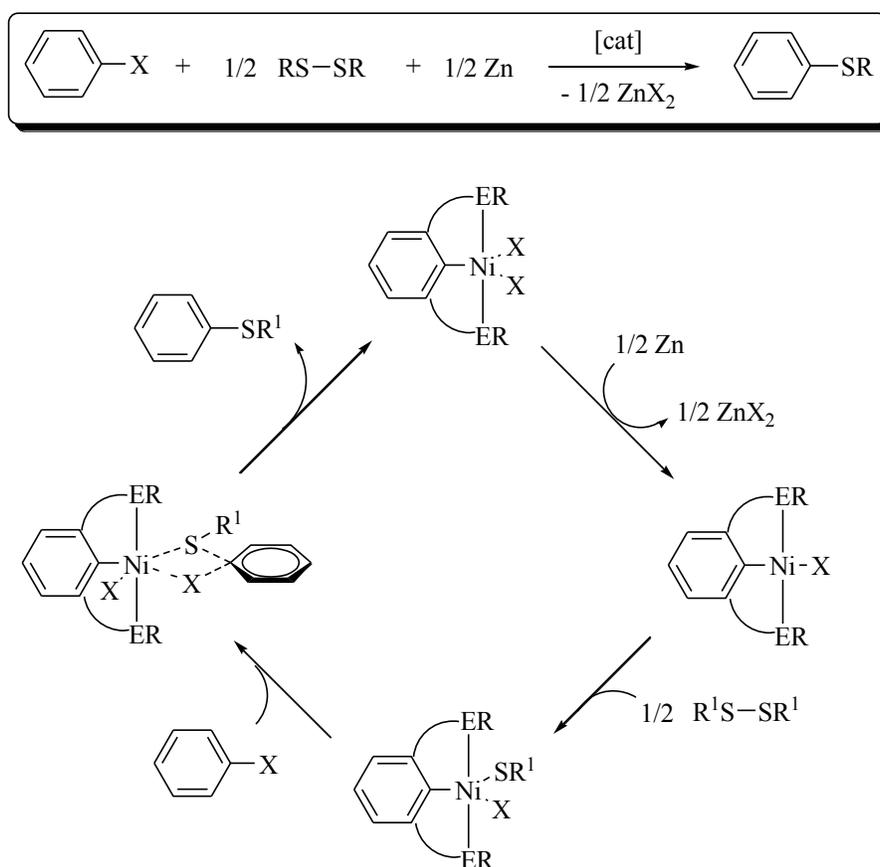


Figura 2.5. Reacción y mecanismo general del acoplamiento de tioeterificación

²⁹ N. Taniguchi, T. Onami, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, p.6904.

El uso de compuestos tipo pinza como catalizadores para los acoplamientos de tiolación ha sido estudiado por el grupo de D. Morales Morales en donde se emplea zinc como agente reductor encontrado resultados importantes^[30]; como se muestra en la Figura 2.5, el mecanismo involucra la reducción del catalizador hacia el intermediario catalítico de Ni(I), posteriormente la adición del grupo SR y de ArX produciéndose entonces un reordenamiento en el intermediario para la eliminación final del tioéter deseado.

• Reacción Buchwald-Hartwig

Estudiada simultáneamente por estos dos investigadores y reportada a mediados de la década de los noventa^[31], en pocos años esta reacción se ha convertido en una herramienta muy valiosa en síntesis orgánica, incluso a nivel industrial. Este acoplamiento carbono-nitrógeno para la aminación de arilos a partir de aminas primarias o secundarias y halogenuros de arilo, involucra la adición oxidante de un halogenuro de alquilo o arilo sobre la especie catalítica, donde el halogenuro es posteriormente sustituido por una base orgánica, p.ej. terbutóxido de potasio, la cual consecutivamente desprotona a la amina y es sustituida en el intermediario catalítico por ésta, se lleva a cabo entonces el acoplamiento carbono-nitrógeno y la eliminación reductora para obtener el producto (ver Figura 2.6).

Al día de hoy no encontramos informes sobre el uso de compuestos tipo pinza como catalizadores para este acoplamiento, sin embargo, dada la importancia y el gran interés que ha adquirido esta reacción en la comunidad científica, resulta interesante su estudio bajo catálisis por compuestos de este tipo.

³⁰ V. Gómez-Benitez, O. Baldovino Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5059, p.5062.

³¹ a) A. Guram, R. Rennels, S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, p.1348;
b) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, p.3609.

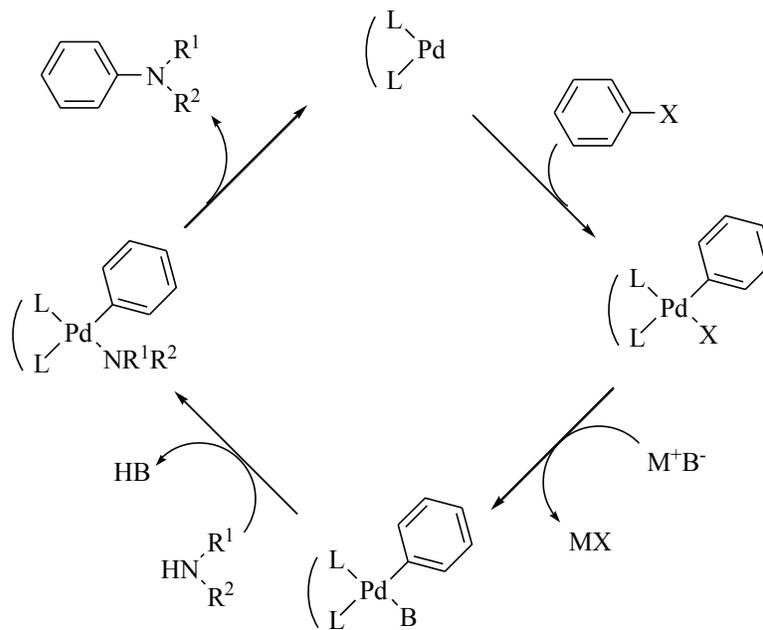
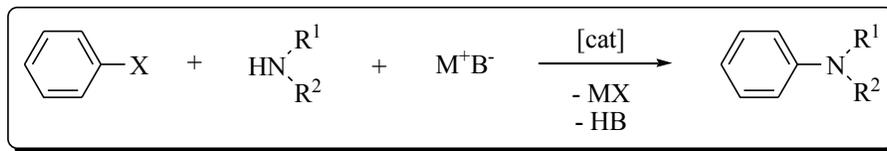


Figura 2.6. Reacción y mecanismo general del acoplamiento tipo Buchwald-Hartwig

Compuestos tipo pinza SDS y catalizadores derivados con paladio y níquel

3.1 El interés sobre este sistema

El azufre es especies de tipo tioéter, a través de sus pares de electrones, actúa como base blanda de forma que el paladio tiene mucha afinidad por éstos, así, de entre la diversidad de compuestos tipo pinza de Pd(II), aquéllos donde el átomo donador en los brazos del ligante es azufre, figuran entre los más estables; lo que se ejemplifica en especies como la presentada en la Figura 3.1.1 donde aprovechando esta estabilidad, van Veggel y colaboradores hicieron uso de los sustituyentes en posición 4 del sistema SCS-Pd(II) para preparar bloques de construcción logrando obtener sistemas dendriméricos^[32].

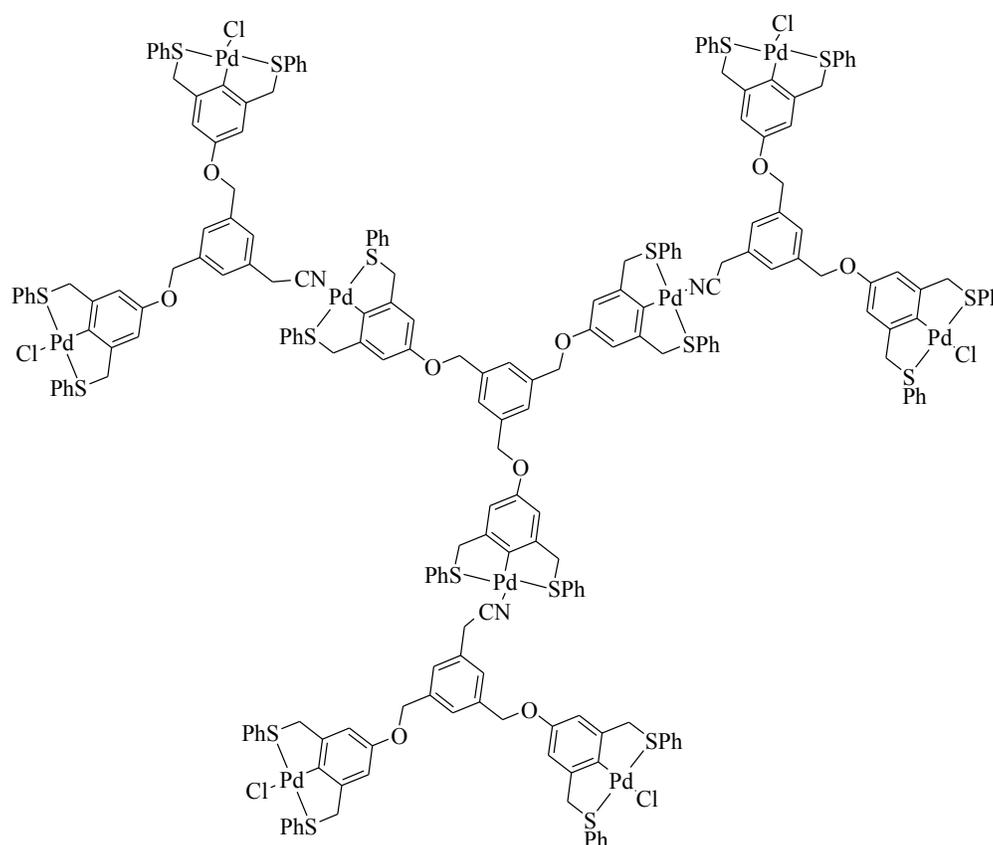


Figura 3.1.1 Sistema dendrimérico a partir de sintones tipo pinza SCS de Pd(II)

³² W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, p.8293.

Otro ejemplo sobre la afinidad de Pd(II) por ambientes SCS en ligantes tipo pinza se muestra en la Figura 3.1.2 donde se esquematiza la obtención de compuestos muy estables como lo son las llamadas “ruedas” (o *cartwheel*). En la figura se observa que la obtención del compuesto donde E = S se consigue por metalación directa utilizando materias primas de Pd(II) como PdCl₂, mientras que en casos donde E ≠ S (por ejemplo P) se requiere hacer una transmetalación partiendo ya de fuentes de Pd(II) en derivados pinza NCN^[33].

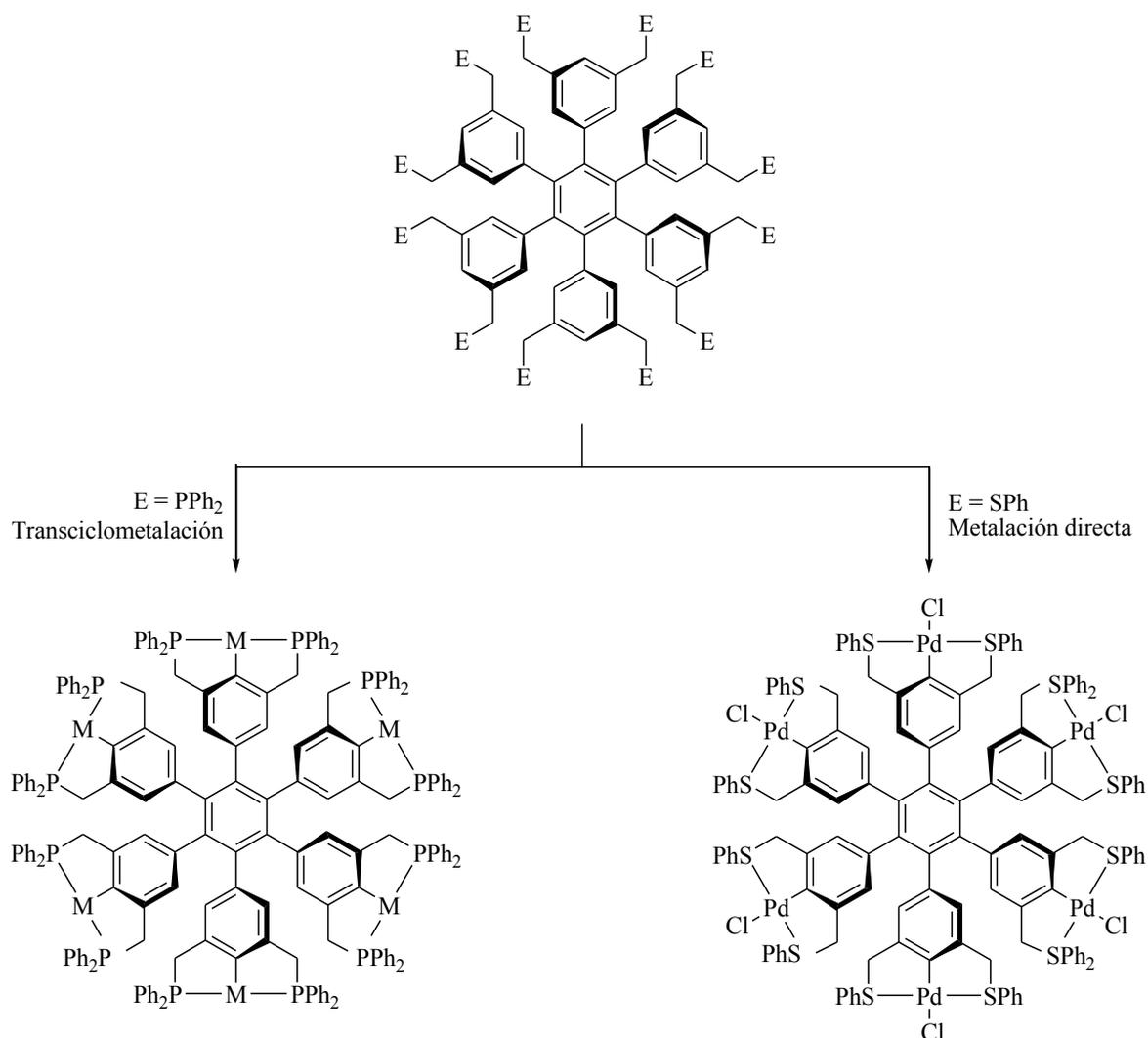


Figura 3.1.2 Síntesis de compuestos tipo “rueda” (o *cartwheel*) donde la síntesis se facilita a partir de ligantes SCS

³³ I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, p.1081.

Sin embargo, a pesar de la alta estabilidad de los sistemas tipo pinza SCS de Pd(II), son pocos los estudios sobre su actividad catalítica (algunos ejemplos relevantes se detallarán en la siguiente sección) y menor aún es el número de reportes sobre compuestos tipo pinza SDS empleando metales centrales distintos a paladio. En años recientes Morales Morales y colaboradores reportaron estructuras atípicas tipo pinza-SPS de paladio(II)^[34] así como la posterior evaluación catalítica de una familia de estos compuestos en reacciones de acoplamiento C-C^[35]; ulterior investigación en el grupo de trabajo ha producido los correspondientes compuestos pinza SPS de níquel y platino con los que se han llevado a cabo diferentes evaluaciones catalíticas en reacciones de acoplamiento carbono-nitrógeno y carbono-azufre^[36].

En cuanto a níquel como centro metálico en compuestos tipo pinza, en general ha sido muy poco estudiado en comparación con los derivados de otros metales del grupo del platino, y a la fecha no ha merecido revisiones bibliográficas por la comunidad química. Más aún, los estudios sobre actividad catalítica de compuestos tipo pinza de Ni(II) en reacciones de acoplamiento cruzado son muy pocos aunque han venido en aumento en los últimos años^[37]. No obstante, el estudio de nuevos compuestos SDS de Ni(II) y su uso como catalizadores puede constituir una herramienta valiosa teniendo en cuenta que las materias primas de este metal son considerablemente menos costosas que aquellas de paladio y también menos contaminantes, siendo que Ni puede encontrarse en organismos vivos hasta cierta concentración.

Así, el estudio sobre nuevos compuestos tipo pinza SDS de Pd(II) y Ni(II) como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado son motivo de interés para su investigación dados los pocos pero importantes estudios existentes sobre ellos.

³⁴ V. Gómez-Benítez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, p.1.

³⁵ V. Gómez-Benítez, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, p.2128.

³⁶ E. V. Gómez-Benítez, “Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Compuestos del Grupo 10 y Ligantes tipo Pinza SPS en Reacciones de Acoplamiento C-E (E=C,N,S,Si)”, Tesis doctoral, UNAM, **2007**.

³⁷ Algunos ejemplos son: a) D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschuuren, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45, p.169; b) D. M. Grove, A. H. M. Verschuuren, G. van Koten, J. A. M. van Beek, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, C1 ; c) C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, **1996**, 29, p.8576; d) K. Sun, L. Wang, Z.-X. Wang, *Organometallics*, **2008**, 27, p.5649; e) O. Vechorkin, Z. Csok, R. Scopelliti, X. Hu, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, p.3889; f) K. Inamoto, J. Kuroda, E. Kwonb, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, p.389.

Paralelamente, la particular alta estabilidad que ofrecen los ligantes tipo pinza azufrados sugiere un comportamiento adecuado de sus derivados con metales de transición como catalizadores en reacciones promovidas por microondas como una metodología más benigna con el medio ambiente, lo que se discutirá en los Capítulos 4 y 5. A continuación se presentan algunos de los estudios sobre compuestos tipo pinza SDS de Pd(II) y Ni(II) que resultan relevantes para este trabajo.

3.2 Estudios sobre este tipo de compuestos

D. E. Bergbreiter y colaboradores llevan a cabo la síntesis de derivados del compuesto tipo pinza SCS de Pd(II) con el ligante $[C_6H_2-4-Y-2,6-(CH_2SPh)_2]$, donde $Y = AcNH$, BnO ó $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2O$ (Figura 3.2.1a) y posteriormente evalúan la actividad catalítica de estos compuestos en la reacción de Heck encontrando altos rendimientos. Asimismo, demuestran que estos catalizadores son lo suficientemente robustos para ser reciclados gracias al ambiente tipo pinza SCS, y también soportados debido al sustituyente Y empleado, para su uso en catálisis heterogénea^[38]. Por su parte, el grupo de trabajo de J. Dupont reporta también una alta actividad catalítica en la reacción de Heck del compuesto $[Pd\{C_6H_3-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl]$ (Figura 3.2.1b)^[39].

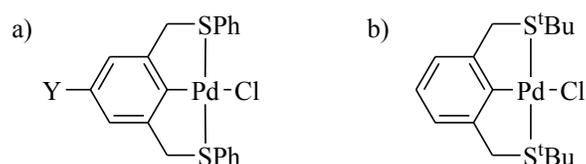


Figura 3.2.1 Catalizadores activos para la reacción de Heck:

- a) $[Pd\{C_6H_2-4-Y-2,6-(CH_2SPh)_2\}Cl]$ obtenidos por Bergbreiter *et al.* donde $Y = AcNH$, BnO ó $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2O$ y b) $[Pd\{C_6H_3-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl]$ empleado por Dupont *et al.*

³⁸ D.E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y. -S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, p.9531.

³⁹ A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Org. Lett.* **2000**, 2(9), p.1287.

Hannon y Rodger obtienen la serie de ligantes SNS del tipo $[C_5H_2N-4-Y-2,6-(CH_2SR)_2]$ donde Y es un sustituyente esteroidal y logran la síntesis del correspondiente compuesto tipo pinza SNS de Ni(II) ($R = Me$), así como los derivados correspondientes de Pd(II) ($R = Me$ y Bn) (Figura 3.2.2). El reporte indica el uso potencial de estos compuestos como agentes biotransportadores de metales para receptores de estrógeno^[40].

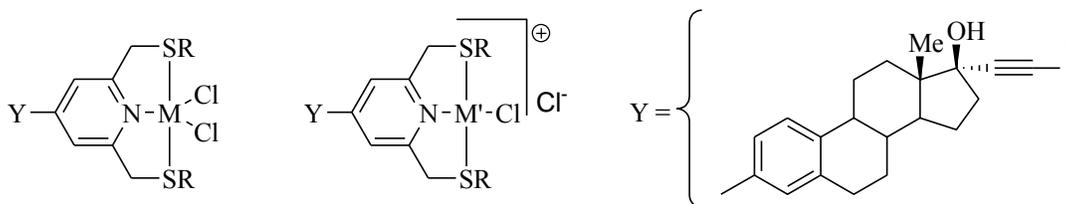


Figura 3.2.2 Compuestos $[M\{C_5H_2N-4-Y-2,6-(CH_2SR)_2\}Cl_2]$ y $[M'\{C_5H_2N-4-Y-2,6-(CH_2SR)_2\}Cl]Cl$ con el sustituyente esteroidal Y ; $M = Ni^{(II)}$ ($R = Me$), $M' = Pd^{(II)}$ ($R = Me$ y Bn)

También se ha estudiado la presencia de grupos R electroattractores sobre el azufre situado en los brazos del ligante tipo pinza con el fin de determinar si dichos átomos de azufre todavía cuentan con la densidad electrónica suficiente para formar el enlace de coordinación con el centro metálico. De esta forma, R. Cervantes *et al.*^[41] encontraron al utilizar bencentiolatos mono y polifluorados, que el número y posición de los átomos de flúor tienen influencia en el rendimiento de los compuestos tipo pinza SCS de Pd(II) dando lugar únicamente a aquellos compuestos con un solo átomo de flúor en el anillo, siendo esto independiente de la posición que ocupe el átomo de flúor (Figura 3.2.3).

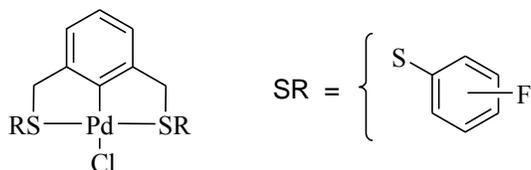


Figura 3.2.3 Compuestos tipo pinza SCS de Pd(II) $[Pd\{C_6H_3-2,6-(CH_2SR)_2\}Cl]$ ($R = C_6H_4F$) Los grupos R electroattractores restan estabilidad al compuesto. Los bencentiolatos con más de un átomo de flúor no producen el compuesto tipo pinza

⁴⁰ A. Jackson, J. Davis, R. J. Pither, A. Rodger, M. J. Hannon, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, p.3964.

⁴¹ R. Cervantes, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, p.1076.

Los compuestos tipo pinza SDS de Ni(II) son menos comunes que los de Pd(II); entre éstos, los compuestos SCS de Ni(II) no habían podido ser sintetizados dada la dificultad que presenta Ni para activar el enlace C-H del átomo donador central en el ligante, sin embargo G. van Koten y colaboradores recientemente demuestran la obtención de los compuestos de Ni(II) esperados partiendo de ligantes SCS con bromo en lugar de hidrógeno en el carbono donador central^[42]. Por su parte, los compuestos con ligantes SPS y SNS tienen en cambio un número mayor de reportes, aunque aún sigue siendo bajo en comparación con sus homólogos de Pd(II). Por la relevancia que tienen, a continuación se abordarán algunos de los trabajos sobre compuestos tipo pinza de Ni(II) con ligantes SNS, sistemas que además, hasta donde sabemos al día de hoy no han sido estudiados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado.

La metalación directa del ligante SNS [$C_5H_3N-2,6-(CH_2SH)_2$] con Ni(II) fue lograda por J. R. Anaconda y colaboradores^[43], quienes descubren que el compuesto forma un dímero “puenteado” por azufres (Figura 3.2.4a), posteriormente reportan la adición de bromuro de bencilo sobre este mismo compuesto obteniendo de manera fortuita un dímero puenteado por los halógenos (Figura 3.2.4b) donde se observa por primera vez un compuesto dimérico de níquel con ligantes tipo pinza.

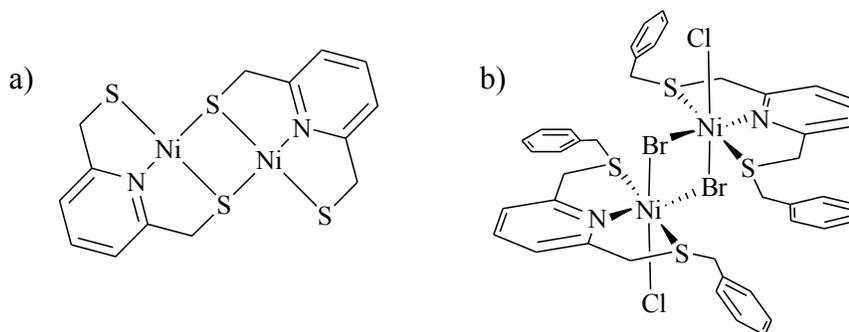


Figura 3.2.4 Compuestos tipo pinza SNS de Ni(II). Su dimerización es común y espontánea.

⁴² C. A. Kruithof, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Organometallics*, **2008**, 27, p.4928.

⁴³ V. E. Márquez, J. R. Anaconda, R. J. Hurtado, G. Díaz de Delgado, E. M. Roque, *Polyhedron*, **1999**, 18, p.1903.

Posteriormente Tolhurst y colaboradores^[44] reportan una serie de reacciones de halogenuros de Ni(II) con los ligantes tipo pinza SNS $[C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2]$ (R = Me, Ph) donde aparentemente la dimerización de los compuestos tipo pinza obtenidos se facilita con los halogenuros y los sustituyentes R menos voluminosos en conjunto (Figura 3.2.5).

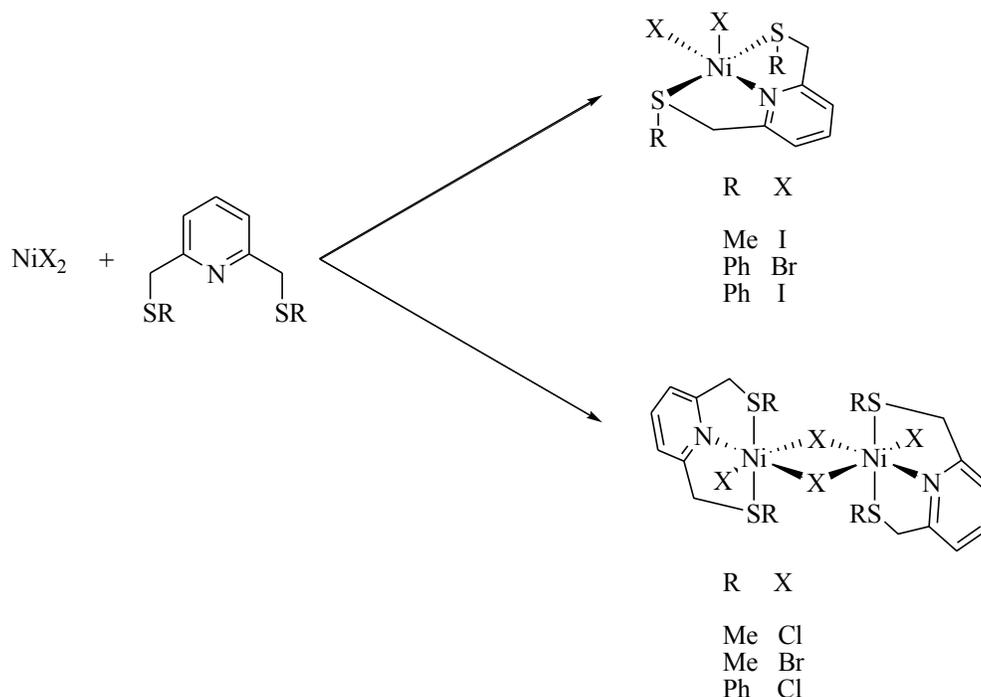
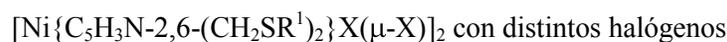


Figura 3.2.5 Fenómeno de la dimerización de los compuestos de níquel



(Cl, Br, I) así como grupos R (Me, Ph)

Como se puede observar, la síntesis tanto de los compuestos de Pd(II) como los de Ni(II) con ligantes tipo pinza SDS es viable. Además estos compuestos pueden ser muy robustos, en especial si se emplean sustituyentes que no resten densidad electrónica a los átomos de azufre de los brazos de la pinza. En los siguientes capítulos se discutirá la importancia de buscar metodologías más benignas para el medio ambiente así como el empleo de las microondas como fuente alternativa de energía para las reacciones catalíticas.

⁴⁴ R. J. Ball, A. R. J. Genge, A. L. Radford, B. W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, p.2807.

Capítulo 4

Sobre la Química Verde

- i. Prevenir la contaminación.*
- ii. Economía atómica.*
- iii. Reducción de residuos.*
- iv. Productos y sustancias químicas seguras.*
- v. Evitar uso de disolventes o que no sean tóxicos.*
- vi. Optimización del uso de fuentes de energía.*
- vii. Materias primas renovables.*
- viii. Reducción de pasos intermediarios.*
- ix. Uso de catalizadores.*
- x. Productos de fácil degradación por el medio ambiente.*
- xi. Monitoreo continuo de procesos.*
- xii. Minimizar el potencial de accidentes.*

4.1 Antecedentes sobre la Química Verde

El desarrollo de la química, tanto en sus procesos como en su entendimiento, ha tenido siempre un vínculo estrecho con la actividad humana; muchas veces afortunadamente relacionado directamente con la calidad de vida. Empero, la evolución de los procesos químicos diseñados por el hombre ha sido mucho más veloz que aquella de la fisicoquímica global para conservar los ciclos biogeoquímicos aprovechables de igual manera para los demás seres vivos. La contaminación y la alteración del equilibrio ecológico y ambiental debidos al exceso de desechos y productos secundarios, consumo y transformación de materias primas, representan ahora una amenaza para distintas especies de seres vivos, incluida la raza humana.

A lo largo de los últimos veinte años llegamos al punto en el que podemos medir y al mismo tiempo encontrar una relación entre cambios climáticos y ecológicos de consecuencias globales, con la actividad humana. Es por esto que en ese mismo tiempo se presentó la preocupación por este tema y no sólo la industria o la ecología, sino la sociedad en general ha manifestado el interés por resolver este problema. En particular, los

fundamentos para la solución a los problemas de contaminación son interés y tarea de los químicos. Esta preconcebida ansiedad se ve claramente ilustrada por Giacomo Ciamician en la siguiente declaración futurística publicada hace casi cien años^[45]:

En tierras áridas brotarán colonias industriales sin humo y sin chimeneas; bosques de tubos de vidrio se extenderán por los llanos y edificios de vidrio se levantarán por todas partes; dentro de éstos se llevarán a cabo procesos fotoquímicos que una vez fueron el preciado secreto de las plantas, pero el mismo será dominado magistralmente por la industria humana, haciéndolo producir frutos incluso más abundantes que la misma naturaleza, ya que ésta no tiene prisa, mas la humanidad sí.

Con este tema a flote, a mediados de la década anterior se empezaron a desarrollar conferencias para discutir las propuestas que se llevarían a cabo a nivel mundial para tratar de corregir las consecuencias negativas de la industria química^[46]. Pronto se aceptaron varias acciones imprescindibles para satisfacer esta demanda, y se coincidió en que es necesario seguir todas las recomendaciones en conjunto, en todos los ámbitos donde tuvieran cabida para ser funcional.

Ya a inicios de esa década, en EEUU, como fruto del *Acto de prevención de contaminación*, había surgido el término de *Química Verde*, y finalmente éste fue incluido a partir de 1997 en esta serie de conferencias como la vía para la remediación a este problema^[47]. A partir de 1998, año con año, la reunión más importante para la discusión de estos temas químico-ambientales es precisamente el Congreso de Química Verde.

También conocida como química sustentable, la química verde es el diseño de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias peligrosas o nocivas. Ésta involucra todo un ciclo de vida, incluyendo el diseño, manufactura, y uso, de un producto químico.

⁴⁵ G. Ciamician, *Science*, **1912**, 36, p.385.

⁴⁶ Environmentally Bening Organic Synthesis Congress, New England College. Henniker, NH. Jul 21-26, **1996**.

⁴⁷ Environmentally Bening Organic Synthesis Congress, The Queen's College, Oxford, Reino Unido. Ago 17-22, **1997**.

Al inicio de este capítulo se enlistaron doce postulados, éstas son las doce recomendaciones producto del debate científico para frenar los efectos negativos de la actividad humana sin producir un descenso en su calidad de vida. Fueron publicados por Paul Anastas y John Warner en “Green Chemistry: Theory and Practice” (Oxford University Press: Nueva York, 1998)^[48].

De lo anterior se puede ver que los postulados de la química verde tienen su origen en la inquietud sobre un fenómeno global, eso incluye ciclos minerales, vegetales, animales, etc., y sus interrelaciones; por lo que requiere de la inteligencia de todas las áreas del conocimiento, sin formar por sí misma una más sino una herramienta o manera de proceder en la química. A menos de una docena de años después, se cuenta con miles de artículos sobre la investigación en esta área^[49]; el avance es significativo aunque falta mucho trabajo en especial asequible para el nivel industrial. Sin embargo, tal es la importancia y el impacto que puede tener la química verde que ya en 2001 se otorgó el Premio Nobel en química a un trabajo “Por la nueva síntesis quirál en manufactura verde y el descubrimiento de métodos “limpios” para producir fármacos”. Avances concernientes con la química inorgánica y los procesos empleados en este trabajo se discutirán en la sección siguiente.

4.2 Breve introducción a las aproximaciones a la química verde en la investigación científica y la química organometálica

En 2005, Y. Chauvin, R. Grubbs y R. Schrock recibieron el Premio Nobel en química “Por el desarrollo de la metátesis en síntesis orgánica”, durante la presentación se dijo, textualmente “Esto representa un gran paso hacia la *química verde*, reduciendo desperdicios potencialmente dañinos a través de una producción más inteligente”. El trabajo de estos tres químicos organometálicos da cuenta de que las líneas de investigación en catálisis organometálica tienen un alto impacto como metodologías de prevención de contaminación química y energética.

⁴⁸ Información más detallada sobre cada postulado en www.epa.gov/greenchemistry/pubs/principles.html

⁴⁹ La revista *Green Chemistry* (Royal Society of Chemistry, Reino Unido) es una de las publicaciones de carácter científico líder.

Si bien es cierto que diseñar procesos acorde a los doce postulados de la química verde es difícil, diversas propuestas valiosas han sido reportadas, por ejemplo, en 2002 C. Moberg y A. Hallberg reportan el uso simultáneo de compuestos de metales de transición, catálisis homogénea y microondas como un proceso integral benigno con el medio ambiente^[50]. Dentro de los doce postulados, la catálisis es por sí misma una herramienta que se exige explotar; por otro lado, el uso de fuentes alternativas de energía, como las microondas, responde al interés de utilizar fuentes benignas al medio ambiente, y eficientizarlas. Por todo lo anterior, a continuación se discuten las propuestas de la química verde que se han tratado de satisfacer en la parte experimental en este trabajo, como una aproximación a una química benigna.

- Síntesis de ligantes. A partir de las materias primas, relativamente accesibles (ver Sección Experimental), son dos las transformaciones químicas involucradas para la obtención de cada ligante. Estas dos reacciones se llevan a cabo en una sola operación. Los productos secundarios son inocuos: hidrógeno y cloruro de sodio, y por su naturaleza son removidos de manera muy sencilla del producto de interés. Además todo el proceso: síntesis y separación, se lleva a cabo a temperatura ambiente.

- Síntesis de los catalizadores. A partir de los ligantes sintetizados, se obtienen los compuestos tipo pinza de metales del grupo 10; en este punto es importante mencionar que estas últimas especies se pueden también incorporar de manera secuencial al procedimiento de síntesis de los ligantes, logrando la síntesis de los catalizadores en una sola operación. Estos procedimientos se detallan en las secciones 7.3 y 9.3 (Rutas directas para la síntesis de los compuestos de paladio y níquel, respectivamente), lo que representa un ahorro considerable de disolventes, material y tiempo. Además, en las reacciones para la síntesis de los compuestos pinza de níquel, no se requiere calentamiento, éstas proceden a temperatura ambiente con buenos rendimientos. El producto secundario derivado de la síntesis con paladio es ácido clorhídrico mientras que los complejos de níquel producen agua. La funcionalización de níquel a través de ligantes tipo pinza es en sí uno de los objetivos de este trabajo dada la disponibilidad de este metal y por lo mismo su bajo costo,

⁵⁰ M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, p.717.

además níquel es uno de los metales de transición tardía menos contaminantes y puede ser biocompatible por su presencia en enzimas como la nitrogenasa y proteínas azules.

- Catálisis. La investigación en catálisis por sí misma comprende metas relacionadas con eficiencia en síntesis y bajo uso de energía, además de catalizadores más accesibles, menos tóxicos y potencialmente reciclables. Algunos de los centros donde se lleva a cabo investigación en esta área han crecido como institutos dedicados en exclusiva a esta rama de la química.
- Empleo de microondas. A pesar de que este tipo de radiación se genera a partir de electricidad en el laboratorio, su empleo ofrece ventajas considerables, en el capítulo siguiente se detallará más acerca de las ventajas en el empleo de esta fuente alterna de energía.

Capítulo 5

Las microondas en la investigación química

5.1 La interacción de las microondas con la materia y su uso en el laboratorio

Las microondas son radiación electromagnética de baja energía, definidas entre 300 y 300,000 MHz de frecuencia. La energía de los fotones de microondas, alrededor de 0.037 kcal/mol, es insuficiente para tener un impacto químico, es decir, para romper o formar enlaces covalentes (la energía típica para la formación de éstos es de 80-120kcal/mol); insuficiente también para producir promociones electrónicas e incluso para producir vibraciones intramoleculares. Sin embargo su interacción con la materia puede manifestarse de manera relevante dado que su longitud de onda larga permite que la velocidad de fluctuación del campo magnético asociado se acople al momento dipolar de las moléculas (ver Figura 5.1.1), produciendo rotaciones que se expresan como un aumento en la temperatura de muchas clases de sustancias químicas dado que el periodo de esta rotación inducida es menor al tiempo de relajación molecular.

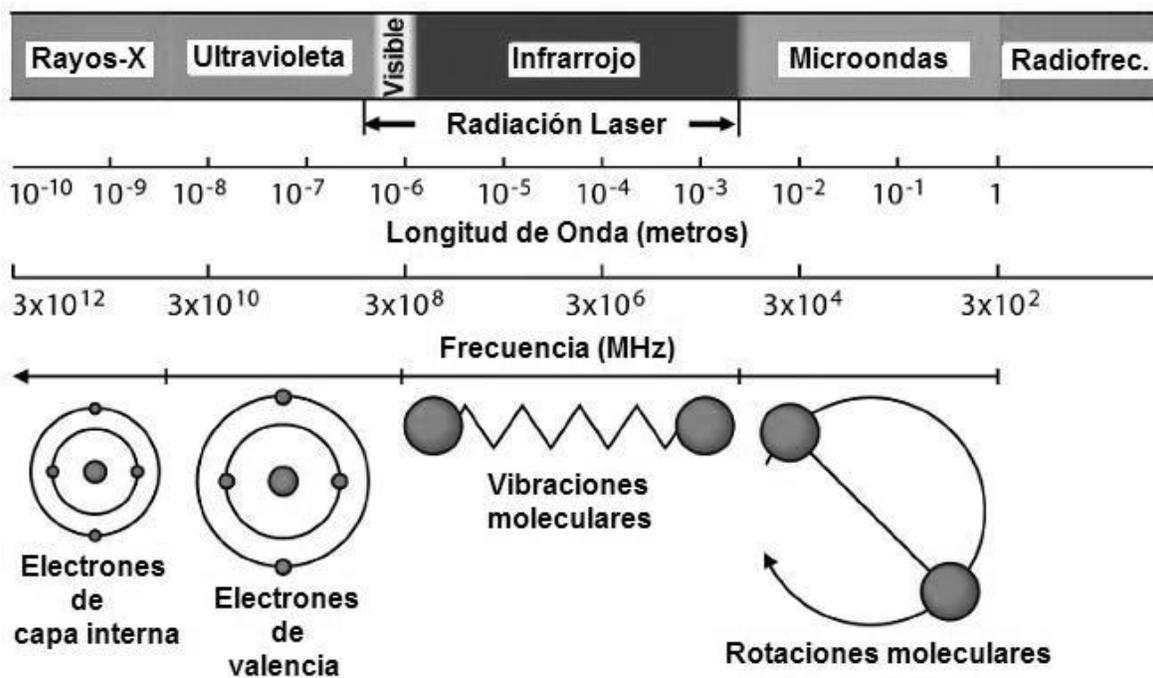


Figura 5.1.1 Esquema del espectro electromagnético y su interacción con la materia

Esto ocurre en especial con ondas de 2.4 GHz, los aparatos generadores de microondas, tanto de investigación a escala de laboratorio como caseros trabajan en esta frecuencia, sin embargo los primeros pueden concentrar las microondas en el volumen donde se deposita el recipiente de reacción y la radiación ocurre de manera uniforme en todo el espacio, además el aislamiento de esta radiación hacia los alrededores no es complicado (se emplean paredes reflejantes para evitar el desperdicio energético). La influencia de la radiación en todos los puntos del seno de reacción es casi automática al inicio de la generación de las microondas (Figura 5.1.2a). Por otro lado, en el calentamiento térmico convencional, el uso de canastillas y parrillas produce una cantidad de energía que se pierde en los alrededores, además el calentamiento tiene que transmitirse desde las paredes del recipiente de reacción hacia todos los puntos del seno de ésta, de forma que el calentamiento no es homogéneo y consume más tiempo (Figura 5.1.2b). Por ello y dada la alta influencia que tienen las microondas para acelerar las moléculas, este método de calentamiento por radiación es mucho más eficiente que el calentamiento térmico convencional, así que el intervalo de tiempo necesario para el aumento de la temperatura es mucho más corto.

En cuanto a las reacciones químicas que se pueden llevar a cabo debe decirse que además de que la radiación por microondas aumenta la probabilidad de colisión de los reactivos dado el intenso movimiento inducido en las moléculas, este tipo de radiación permite la formación de los intermediarios y complejos activados necesarios para las transformaciones químicas. Es importante mencionar entonces que la radiación por microondas no altera los mecanismos de reacción ni los perfiles fisicoquímicos de estas transformaciones sino que únicamente provee la energía de activación necesaria, de manera muy eficiente y prácticamente instánea en todo el seno de la reacción.

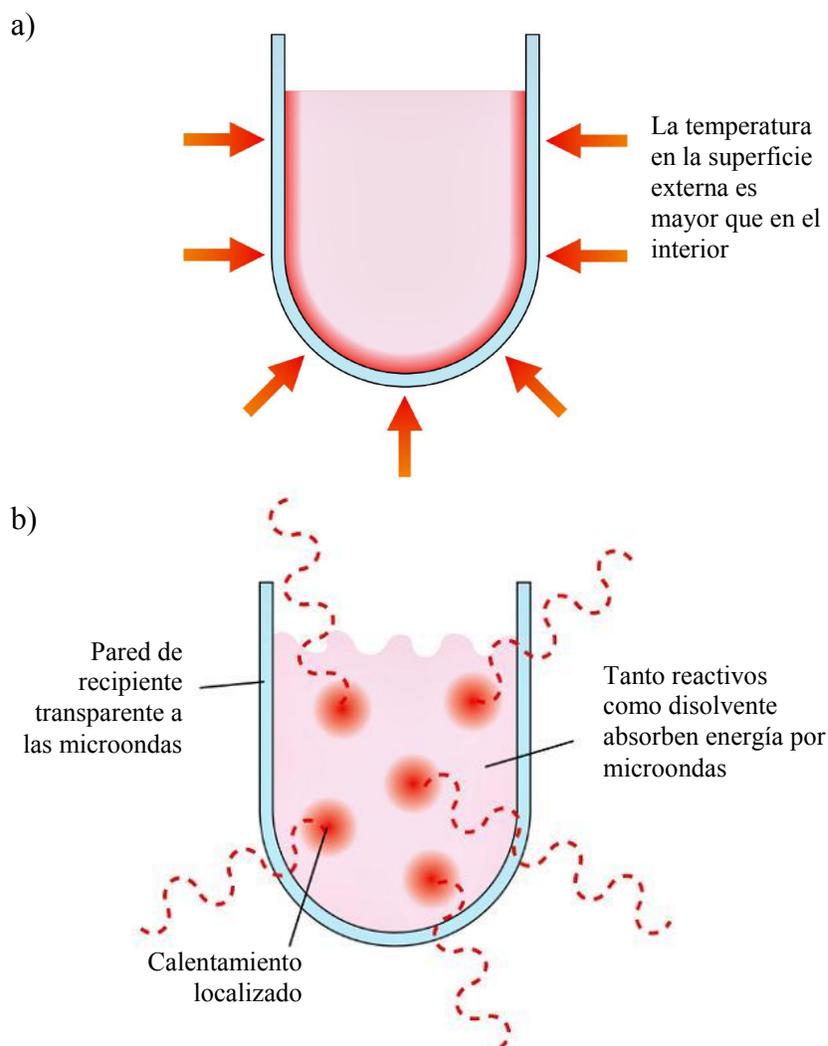


Figura 5.1.2 Transferencia de calor a) por conducción y b) por radiación

Ahora bien, no todas las especies químicas son igualmente sensibles a las microondas, la capacidad térmica específica de cada sustancia en términos de qué tanto puede elevarse su energía cinética con respecto a la energía en radiación suministrada depende del *factor de relajación* (o *loss factor*), expresado como $\tan \delta$, que posee cada sustancia y que es una función de su constante dieléctrica y su polarizabilidad; es asimismo directamente proporcional a la conductividad eléctrica. De esta forma, sustancias con un valor mayor de $\tan \delta$ presentan un aumento de su temperatura con mayor facilidad bajo microondas. La gama de disolventes comunes en laboratorios de química tienen factores de relajación dispares, sin embargo aún aquellos con los valores más bajos (hexano, tolueno) alcanzan su

punto de ebullición en un par de minutos a la presión de la Ciudad de México empleando tan sólo 100 watts de potencia; otros como el agua y los alcoholes requieren sólo de segundos. El uso de sistemas cerrados permite que se puedan llevar a cabo reacciones sin la ebullición violenta del disolvente gracias al aumento en la presión del sistema. Debido a que la aplicación de pulsos continuos de microondas generan un aumento casi continuo también de la temperatura, el control más común para el uso de esta energía es el tiempo de aplicación; éste, junto con la potencia empleada y el volumen de reacción son las variables independientes más utilizadas para la regulación de los experimentos.

5.2 Estudios sobre el uso de microondas en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado

A pesar de que la síntesis orgánica asistida por microondas se presenta desde la década de los años ochenta^[51], los primeros reportes sobre el uso de esta tecnología en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado aparecen en el último lustro del siglo XX. El primer reporte de acoplamiento carbono-carbono utilizando catálisis por paladio bajo microondas surge en 1996 por Larhed *et al.*^[52] mostrando el uso de distintos halogenuros de arilo y olefinas para la reacción de Heck, obteniendo muy buenos rendimientos con menos de 10 minutos de radiación y con una potencia aplicada de menos de 100 watts (ver Figura 5.2.1).

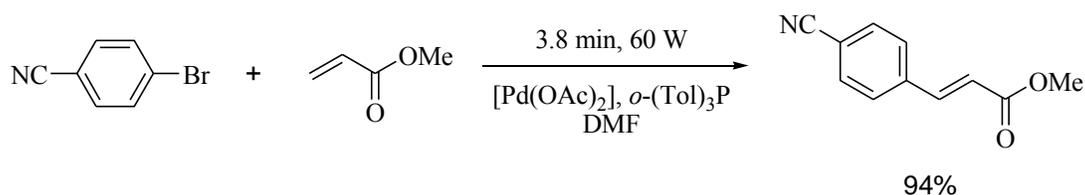


Figura 5.2.1 Ejemplo de las primeras reacciones de acoplamiento cruzado, en este caso Heck, bajo catálisis homogénea con compuestos de Pd(II) asistidas por microondas. (Bajo calentamiento térmico convencional las condiciones son: 2h, 70% de rendimiento)

⁵¹ a) R. J. Guiguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, p.4945;

b) R. Gedye, F. Smith, K. Westway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, p.279.

⁵² M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, p.9582.

En la Figura 5.2.1 puede observarse el ahorro significativo de tiempo para la obtención, incluso con mayor rendimiento, del producto acoplado. Un análisis sobre el gasto energético en función del volumen de disolvente y su capacidad térmica específica arroja que el requerimiento energético para llevar la mezcla de reacción por calentamiento térmico clásico hasta la temperatura de reacción es de ≈ 210.4 kJ (50 kcal), mientras que el gasto energético total por medio de microondas en función de la potencia, el tiempo de reacción y la relación entre la cantidad de energía eléctrica de entrada y la energía en radiación de salida de un magnetrón transductor a microondas común, es de ≈ 20.52 kJ, apenas el 10% de la energía y 3.2% del tiempo con respecto a los métodos convencionales.

De esta forma desde el inicio de la investigación del uso de microondas en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio, este tipo de radiación ha resultado ser extraordinariamente eficiente en el ahorro de energía.

Los inconvenientes asociados al uso de esta relativamente nueva tecnología son, por un lado, el costo de infraestructura, aunque esto se restringe casi exclusivamente al aparato de microondas; pero más relevante que esto es que el tratamiento de las reacciones de catálisis por calentamiento convencional arroja en más de la mitad de las veces mejores rendimientos; fenómeno ocasionado porque el sometimiento de los catalizadores a condiciones drásticas de temperatura y presión puede descomponerlos, esto repercute en que el ahorro energético es desaprovechado, ya que los productos tienen que separarse y purificarse de los reactivos remanentes lo que implica nuevamente empleo de tiempo y material (p.ej., por cromatografía en columna). Esta es la razón fundamental del profundo interés sobre el desarrollo de nuevos catalizadores activos pero que soporten temperaturas elevadas, por lo que las estructuras tipo quelato y en especial las de pinza ofrecen un desempeño prometedor en esta área de investigación.

La Figura 5.2.2 muestra algunas otras reacciones de acoplamiento que han sido estudiadas bajo microondas.

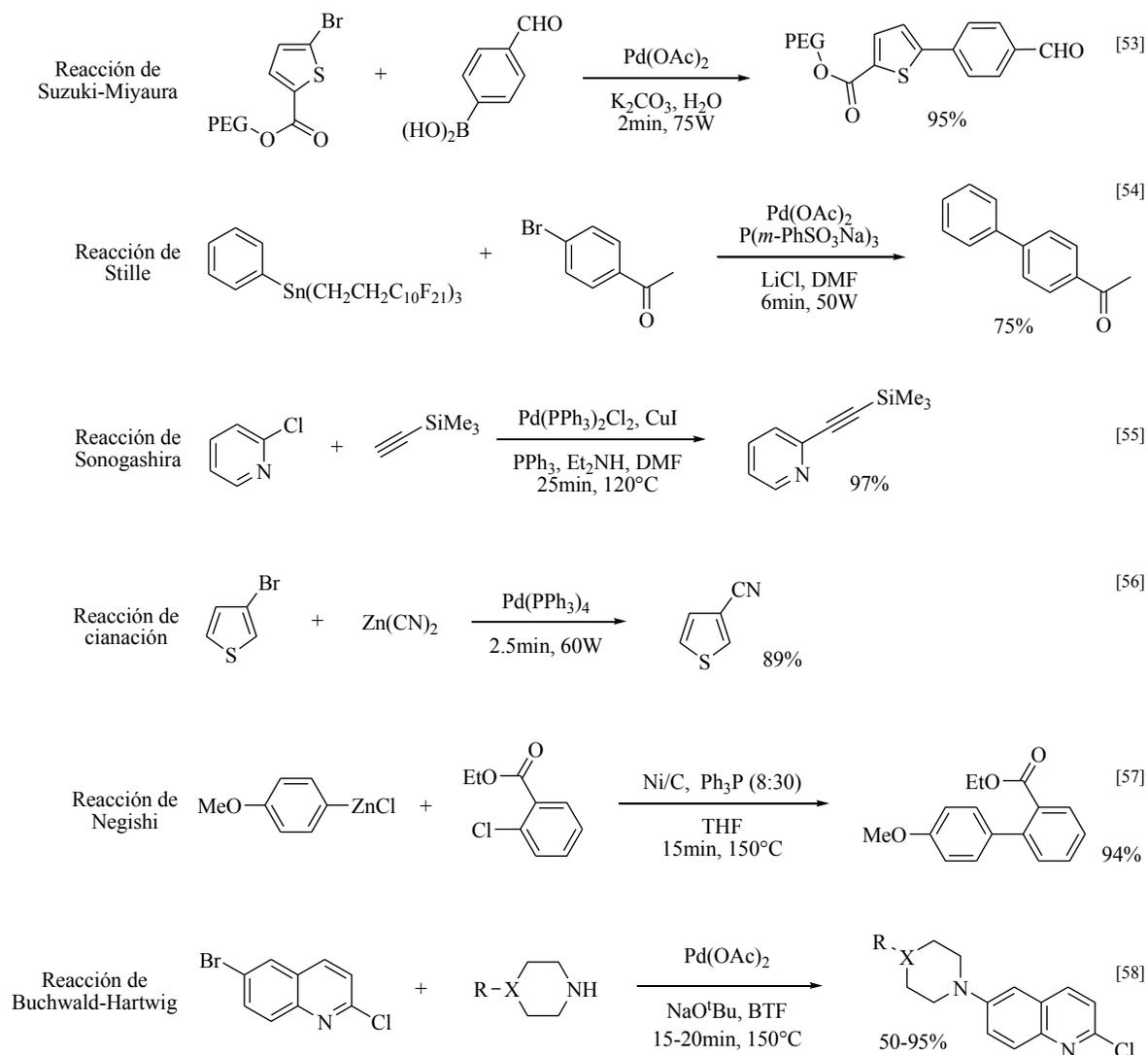


Figura 5.2.2 Algunas reacciones catalíticas asistidas por microondas

Es notable que la química con microondas está teniendo mucha atención por parte de la comunidad científica, incluyendo las reacciones de acoplamiento cruzado; y también, como se vió en los Capítulos 2 y 3, hay un estudio intenso sobre los compuestos tipo pinza, a

⁵³ C. G. Blettner, W. A. König, W. Stenzel, T. Schotten, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, p.3885.

⁵⁴ K. Olofsson, S. Y. Kim, M. Larhed, D. P. Curran, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, p.4539.

⁵⁵ M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, p.4165.

⁵⁶ M. Alterman, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, p.7984.

⁵⁷ B. H. Lipshutz, B. A. Frieman, C.-T. Lee, A. Lower, D. M. Nihan, B. R. Taft, *Chem. Asian, J.* **2006**, 1, p.417.

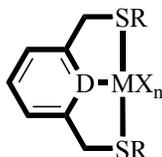
⁵⁸ J. A. Smith, R. K. Jones, G. W. Booker, S. M. Pyke, *J. Org. Chem.* **2008**, 73(22), p.8880.

pesar de esto, al día de hoy y hasta donde sabemos, no encontramos informes que integren el uso de microondas para las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por compuestos tipo pinza. Sin embargo, dada la evidencia mostrada en los antecedentes del presente trabajo, se espera que las especies químicas diseñadas en esta investigación arrojen un excelente desempeño como catalizadores para dichas reacciones. Los objetivos de la tesis se presentan a continuación.

Objetivos e Hipótesis

Objetivo General:

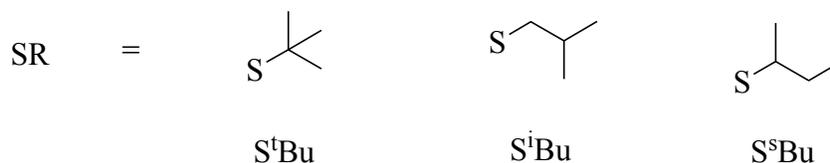
Sintetizar compuestos tipo pinza SDS de Pd(II) y Ni(II) con estructura general:



y evaluar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado promovidas por microondas.

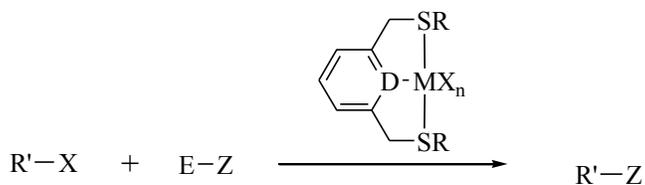
Objetivos particulares:

1. Sintetizar y caracterizar la serie de ligantes SDS del tipo $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$ y $[C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2]$, donde R son los sustituyentes isoméricos de butilo $C_4H_9 = C(CH_3)_3$ $\{^tBu\}$, $CH_2CH(CH_3)_2$ $\{^iBu\}$ y $CH(CH_3)CH_2CH_3$ $\{^sBu\}$.



2. Sintetizar y caracterizar los compuestos tipo pinza de Pd(II) y Ni(II) derivados de los ligantes antes mencionados.

3. Evaluar la actividad catalítica de los compuestos tipo pinza obtenidos en reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono y carbono-heteroátomo. Analizar el posible efecto de los diferentes grupos R, así como del centro metálico en el comportamiento de estos compuestos como catalizadores.



4. Analizar el efecto de la radiación por microondas en el protocolo de las reacciones catalíticas estudiadas.

Hipótesis:

- Dada su estructura que permite formar dos metalociclos fusionados con un centro metálico, los ligantes tipo $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$ y $[C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2]$ se enlazarán de manera tridentada con los metales Pd(II) y Ni(II), respectivamente, formando compuestos tipo pinza SDS.
- Dado que los ligantes tipo pinza con átomos de azufre como elemento donador en cada uno de los brazos de este ligante ha demostrado formar enlaces con el centro metálico particularmente fuertes, éstos ligantes, en conjunto con los sustituyentes R alifáticos sobre los átomos de azufre promoverán una alta estabilidad térmica de las especies sintetizadas.
- Los compuestos tipo pinza obtenidos podrán catalizar reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono y carbono-heteroátomo.
- La estabilidad térmica de los compuestos tipo pinza obtenidos permitirá que las reacciones catalíticas en las cuales participen puedan llevarse a cabo bajo microondas a altas temperaturas lo que repercutirá en un ahorro de tiempo y energía en comparación con las reacciones bajo calentamiento clásico.

Resultados

Capítulo 6

Obtención de los ligantes tipo pinza SCS

6.1 Elección y síntesis de los ligantes.

Reiterando el deseo de obtener compuestos tipo pinza robustos por medio de ligantes SCS, como sustituyentes sobre átomos de azufre de los brazos de la pinza, se ha elegido la serie de isómeros del grupo butilo $R = (C_4H_9)$ dado que, como cadenas alifáticas, no tienen un carácter electroattractor que desactive los pares de electrones libres del azufre, además de que el efecto por sus diferencias en cuanto al impedimento estérico que pueden causar sobre el centro metálico de los compuestos tipo pinza de Pd(II) y Ni(II) formados puede ser comparado en las evaluaciones catalíticas.

La metodología empleada para la síntesis de los ligantes-SCS fue la siguiente:

Se hizo reaccionar a temperatura ambiente 2 equivalentes del mercaptano HSR ($R = {}^t\text{Bu}$, ${}^i\text{Bu}$ ó ${}^s\text{Bu}$) en THF seco con un exceso de NaH durante 10 minutos. La reacción es muy rápida y durante ésta se ve el desprendimiento de hidrógeno casi de manera instantánea al agregar el mercaptano. Después de este tiempo se agregó un equivalente de α,α' -diclorometaxileno desplazando el ión cloruro para formar el correspondiente ligante SCS de fórmula general $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$ y NaCl como subproducto (Figura 6.1.1).

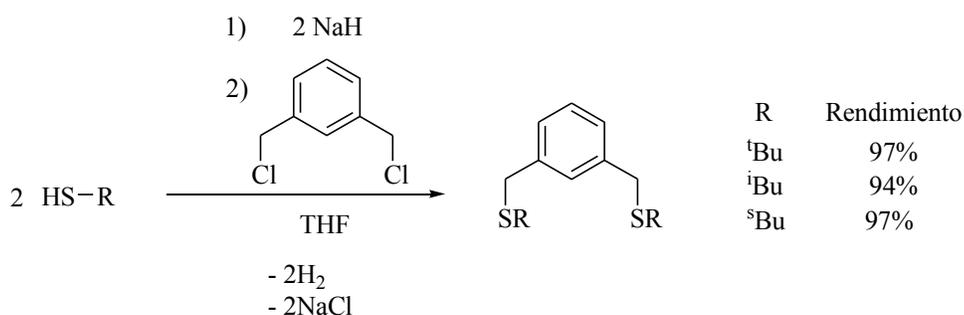


Figura 6.1.1 Esquema de síntesis de la serie de ligantes SCS $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$

donde $R = {}^t\text{Bu}$, ${}^i\text{Bu}$ y ${}^s\text{Bu}$

Después de 5 horas manteniendo la agitación, se elimina el exceso de NaH que no reaccionó y el NaCl formado, ambos por filtración al vacío utilizando Celita[®]. Después, el

producto se concentra por evaporación del THF en rotavapor y se deja secando al vacío durante la noche^[59].

La pureza de los compuestos fue determinada por cromatografía en capa fina, y fueron caracterizados por Resonancia Magnética de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

6.2 Caracterización de los ligantes tipo pinza SCS

6.2.1 Caracterización del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2]$

El compuesto es un sólido incoloro. La espectroscopía se muestra a continuación.

• Resonancia Magnética del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2]$

Como se puede observar en el espectro de RMN- ^1H en la Figura 6.2.1.1, los hidrógenos H^a de los grupos metilo son equivalentes y producen un singlete con desplazamiento químico de δ 1.35 ppm; asimismo los protones H^b de los grupos metileno son equivalentes y su señal es un singlete en δ 3.74 ppm. A campo bajo se observan los hidrógenos del anillo aromático, de δ 7.19 ppm a 7.21 ppm, donde se pueden distinguir señales correspondientes tanto de los hidrógenos H^c como de H^d , la resolución del espectro, junto con la multiplicidad de H^d por su acoplamiento con H^c no permite distinguirlos. La señal que aparece en δ 7.25 ppm corresponde al disolvente cloroformo, y el hidrógeno H^e produce una señal en δ 7.33 ppm.

En cuanto a la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en la Figura 6.2.1.2, los carbonos C^a de los grupos metilo son equivalentes produciendo una señal en δ 30.8 ppm, posteriormente aparecen los carbonos C^b de los metilenos en δ 33.2 ppm; por su parte, los carbonos cuaternarios C^c de los grupos terbutilo producen una señal en δ 42.8 ppm. La señal en δ 77.0 ppm corresponde al disolvente cloroformo. A campo más bajo se observan las cuatro señales producidas por los carbonos del anillo aromático: los carbonos C^d en δ 127.4 ppm, el carbono C^e en δ 128.5 ppm, el carbono C^f en δ 129.5 ppm y los carbonos cuaternarios C^g en δ 138.7 ppm.

⁵⁹ La metodología sintética detallada se encuentra en la Sección Experimental de esta tesis.

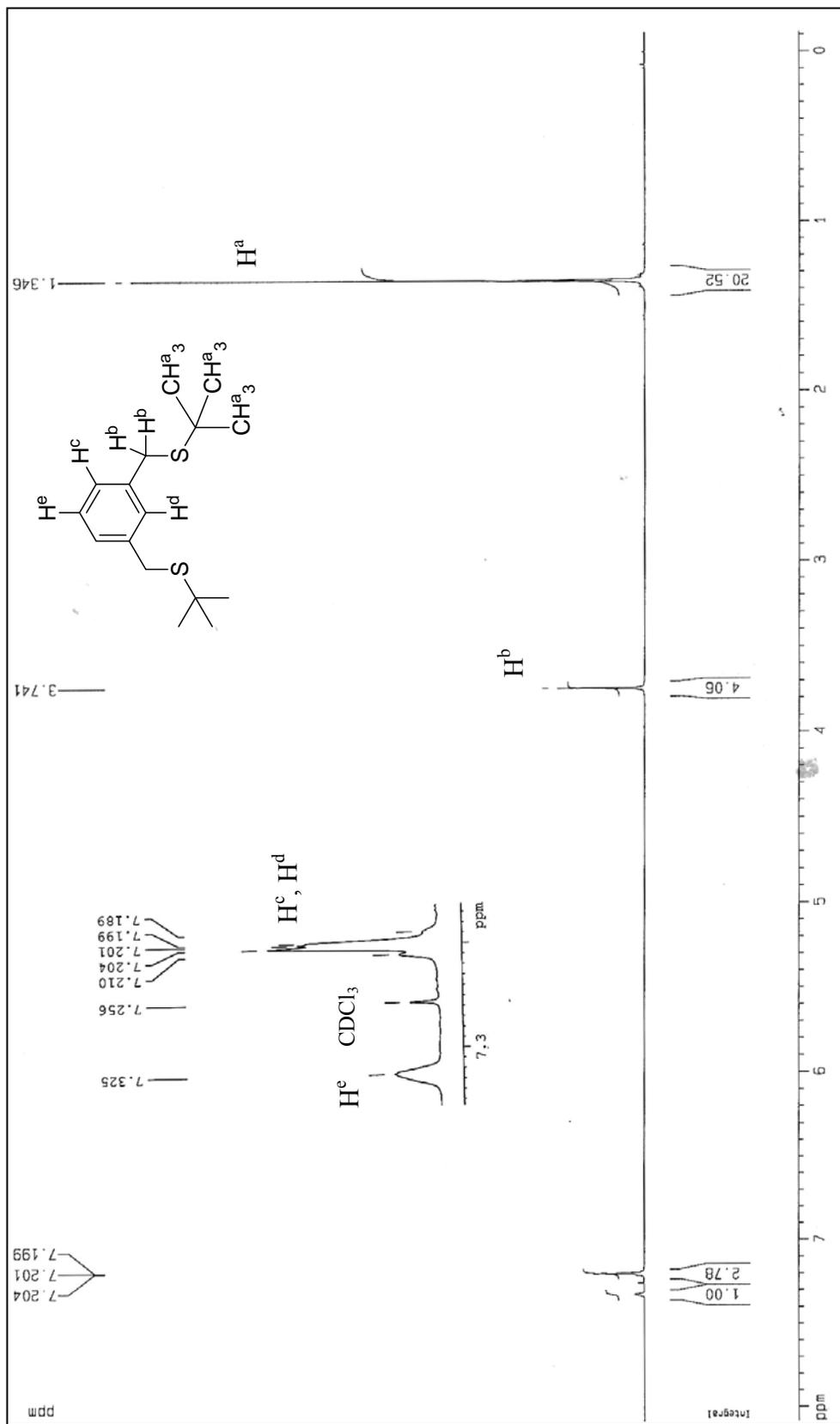


Figura 6.2.1.1 Espectro de RMN- ^1H (300MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_2]$

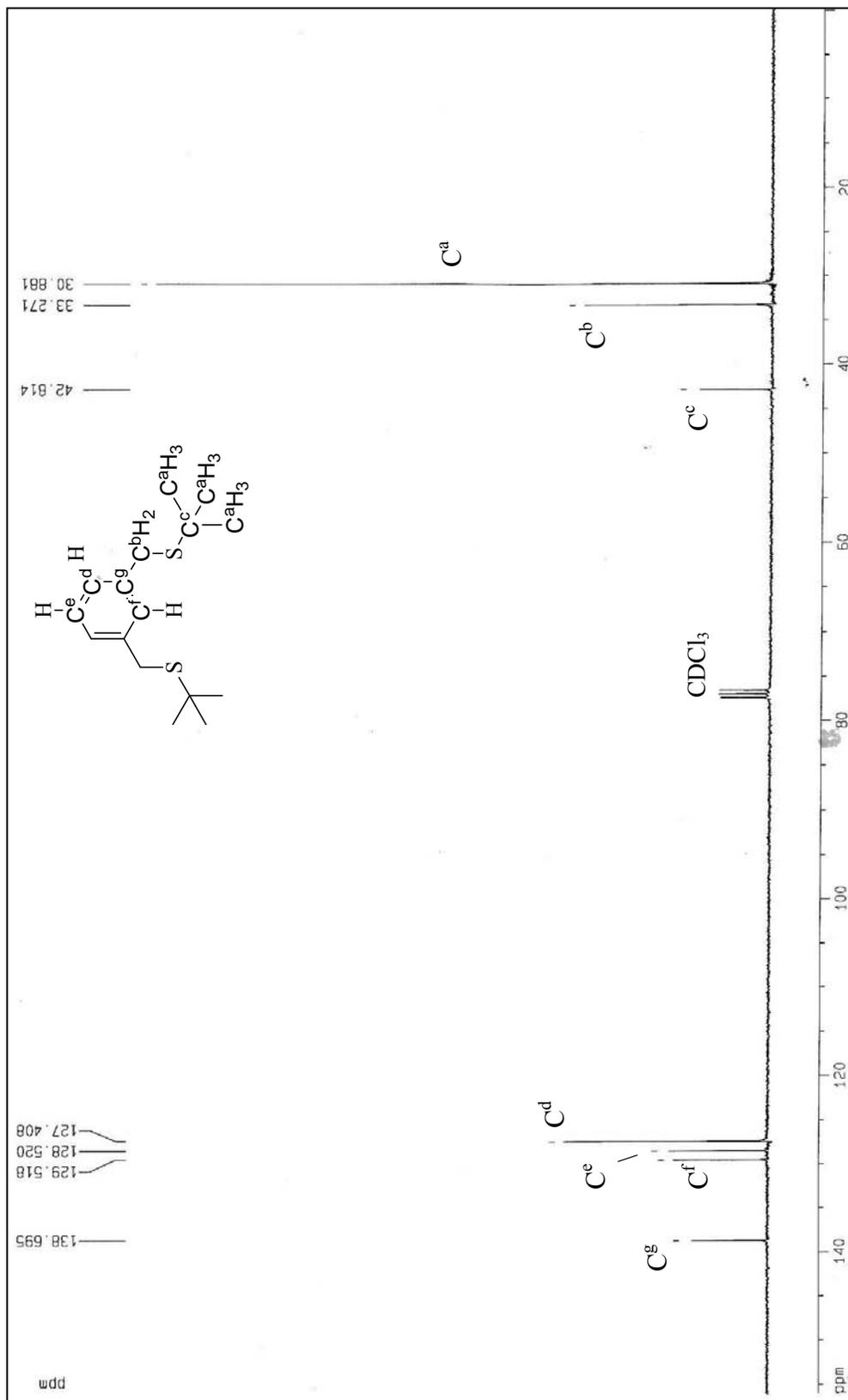


Figura 6.2.1.2 Espectro de RMN- ^{13}C { 1H } (75MHz, 25°C, $CDCl_3$) del ligante $[C_6H_4-1,3-(CH_2S^tBu)_2]$

- Espectrometría de masas del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2]$

El espectro de masas de este ligante (Figura 6.2.1.3) muestra como ión molecular el pico en 282 m/z (40%) que corresponde a la masa molar del compuesto esperado. El pico base, en 57 m/z (100%), corresponde al radical terbutilo $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; otros picos importantes aparecen en 226 m/z (30%), 193 m/z (23%) y 104 m/z (15%), que corresponden a la pérdida de un terbutilo, la pérdida de terbutiltiolato $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ y la pérdida de dos terbutiltiolatos, respectivamente.

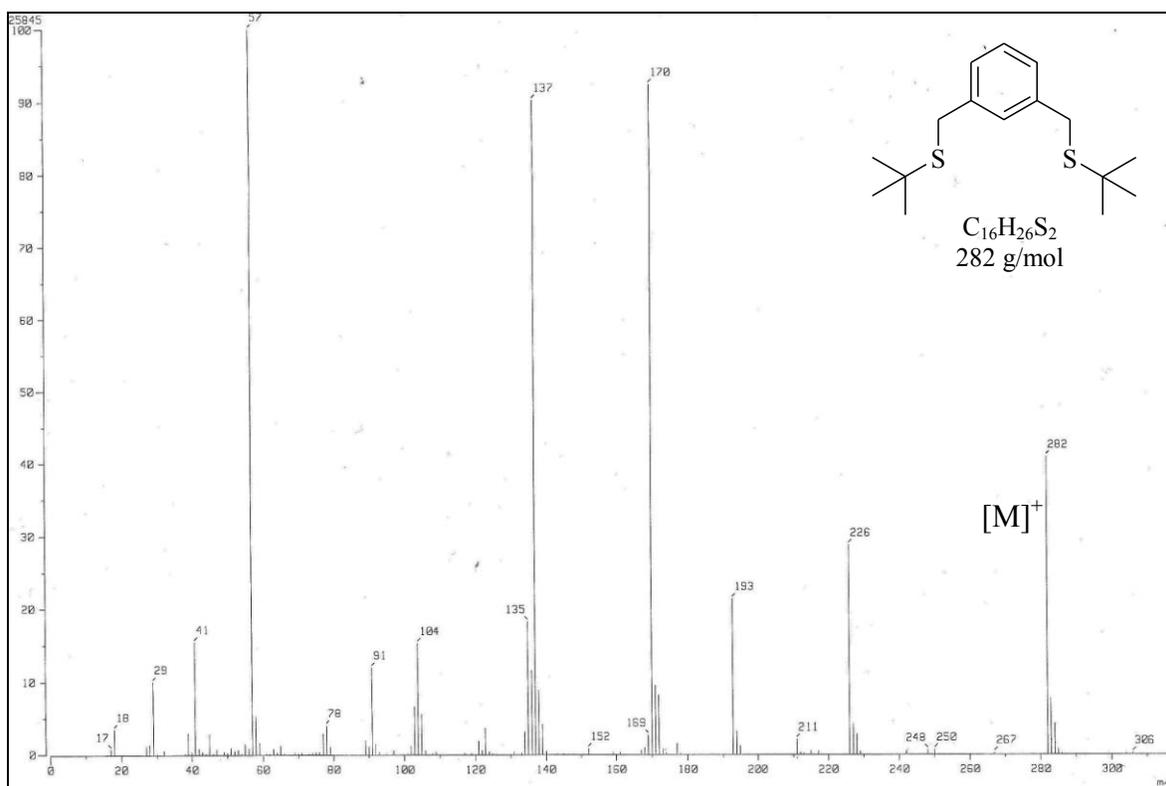


Figura 6.2.1.3 Espectro de masas (IE) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2]$

6.2.2 Caracterización del ligante [C₆H₄-1,3-(CH₂SⁱBu)₂]

El compuesto es un líquido de color amarillo pálido. La espectroscopía se muestra a continuación.

• Resonancia Magnética del ligante [C₆H₄-1,3-(CH₂SⁱBu)₂]

En la Figura 6.2.2.1 se presenta el espectro de RMN-¹H el cual muestra las 7 señales esperadas para los diferentes hidrógenos en la molécula. Los hidrógenos H^a equivalentes de los metilos producen un doblete centrado en δ 0.95 ppm acoplado con los hidrógeno H^b que muestran un multiplete centrado en δ 1.77 ppm ($J_{H^a, H^b}^3 = 6.6$ Hz). La señal producida por los hidrógenos H^c aparece como un doblete centrado en δ 2.29 ppm por su acoplamiento con H^b ($J_{H^b, H^c}^3 = 6.87$ Hz). El singulete observado en δ 3.67 ppm corresponde a los hidrógenos H^d. En la región aromática aparecen las señales de los hidrógenos H^e, H^f y H^g aunque la resolución no permite asociarlos fácilmente debido a que también hay una multiplicidad de H^f y H^g por el acoplamiento entre sí.

En la RMN-¹³C{¹H} (Figura 6.2.2.2) podemos observar las 8 señales producidas por los diferentes carbonos. Los carbonos C^a metílicos aparecen en δ 22.1 ppm, los carbonos C^b de metino se encuentran en δ 28.3 ppm, por su parte, los carbonos metilénicos C^c y C^d generan una señal cada uno en δ 36.7 ppm y δ 40.6 ppm, respectivamente. La señal que se observa en 77.0 ppm corresponde al disolvente cloroformo. En δ 127.5 ppm podemos ver la señal de los carbonos tipo C^e del anillo aromático; en δ 128.6 ppm el carbono C^f, en δ 129.5 ppm el carbono C^g y en δ 139 ppm los carbonos C^h cuaternarios.

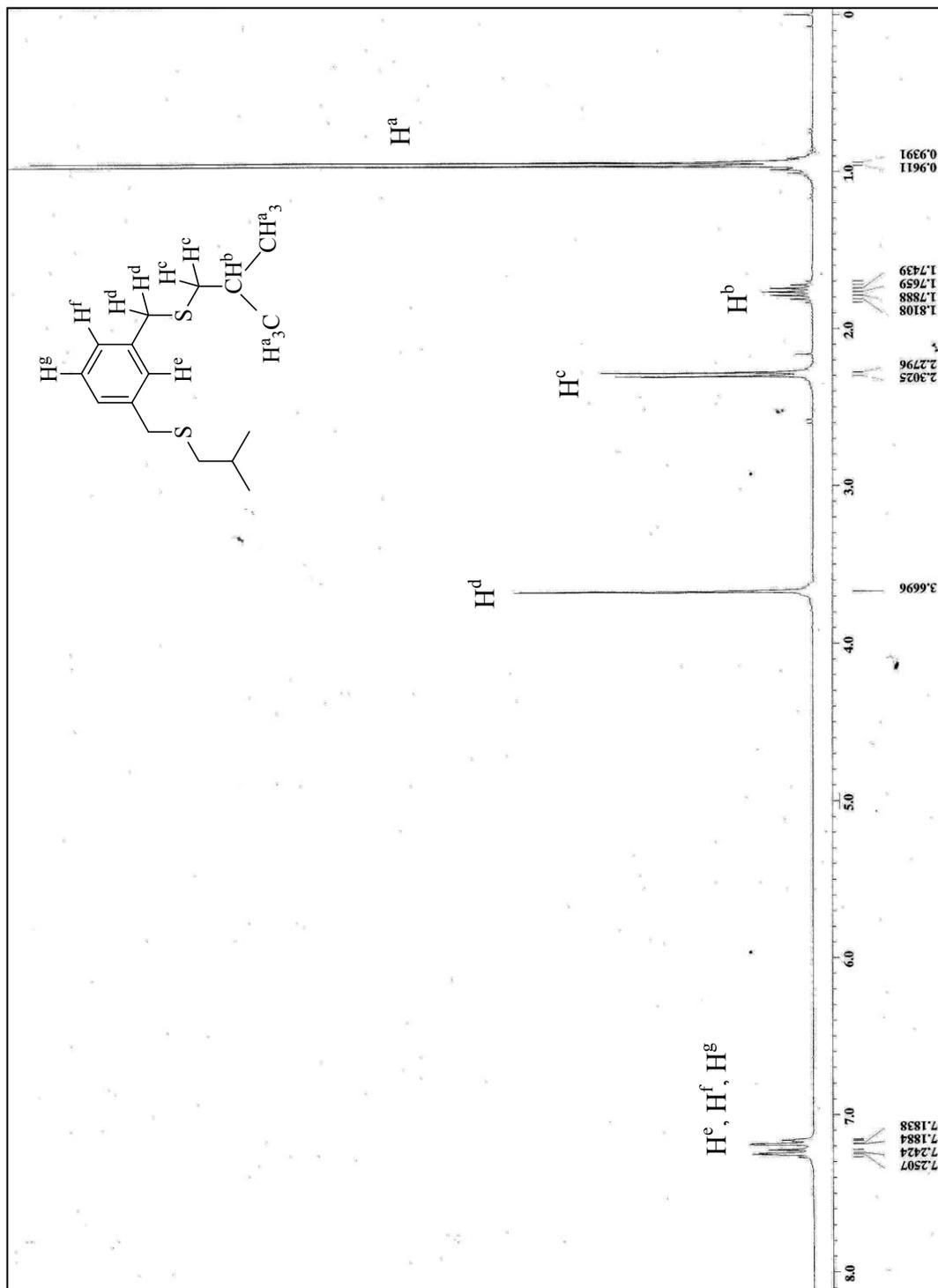


Figura 6.2.2.1 Espectro de RMN- ^1H (300MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{CH}_2\text{SBU})_2]$

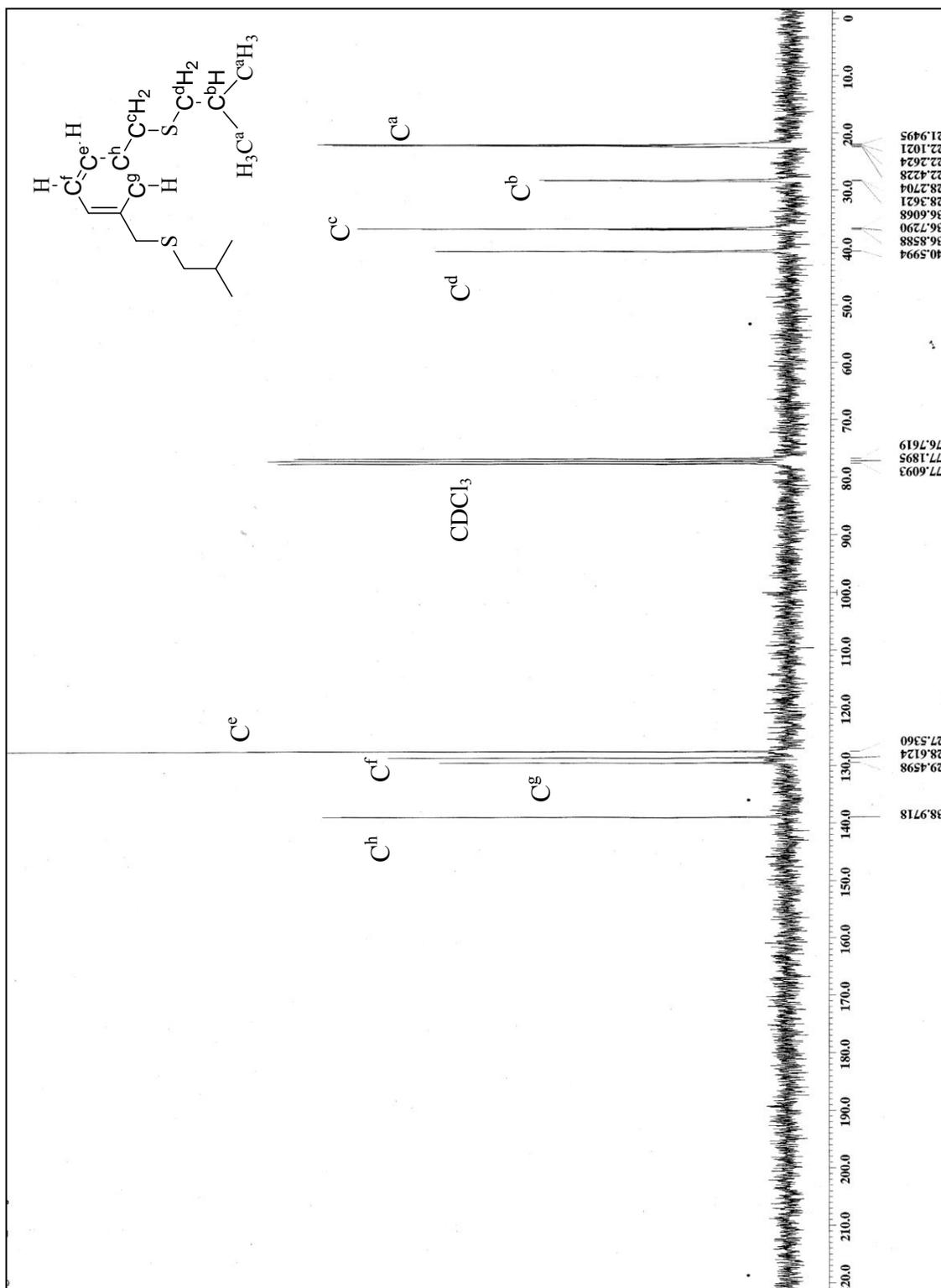


Figura 6.2.2.2 Espectro de RMN- ^{13}C { ^1H } (75MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{CH}_2\text{SIBu})_2]$

- Espectrometría de masas del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{CH}_2\text{S}^i\text{Bu})_2]$

El espectro de masas de este ligante (Figura 6.2.2.3) muestra el pico del ión molecular en m/z 282(25%) que coincide con la masa molar del compuesto esperado. El pico base, en 105 m/z (100%), corresponde a la pérdida de dos isobutiltiolatos $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Otras picos importantes se observan en 226 m/z (5%) y 193 m/z (17%), que corresponden a la pérdida de un isobutilo $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ y la pérdida de un isobutiltiolato, respectivamente.

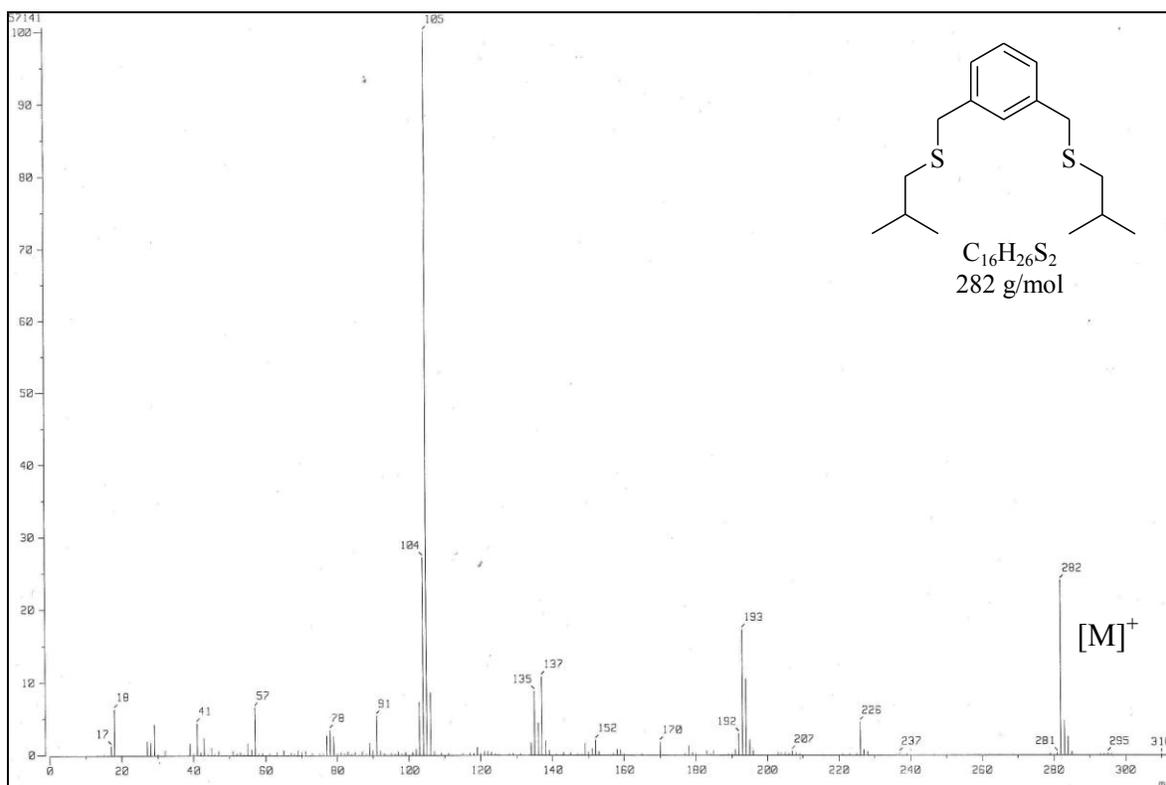


Figura 6.2.2.3 Espectrometría de masas (IE) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{CH}_2\text{S}^i\text{Bu})_2]$

6.2.3 Caracterización del ligante [C₆H₄-1,3-(CH₂S^sBu)₂]

El compuesto es un líquido de color amarillo pálido. La espectroscopía se muestra a continuación.

• Resonancia Magnética del ligante [C₆H₄-1,3-(CH₂S^sBu)₂]

La Figura 6.2.3.1 muestra el espectro de RMN-¹H del ligante con sus 8 distintos tipos de protones. Los hidrógenos H^a de los grupos metilo γ al azufre muestran un triplete centrado en δ 0.93 ppm acoplado con los hidrógenos H^c ($J^3_{H^a,H^c} = 7.41$ Hz), después aparece un doblete centrado en δ 1.23 ppm correspondiente a los hidrógenos H^b de los grupos metilo β al azufre acoplados a los hidrógenos H^d de los metinos ($J^3_{H^b,H^d} = 6.84$ Hz). Centrado en δ 1.54 ppm se encuentran dos multipletes correspondientes a los hidrógenos H^c metilénicos de los secbutilos dado que éstos se han acoplado con los hidrógenos H^a y con los hidrógenos H^d ($J^3_{H^c,H^d} = 31.59$ Hz). La señal correspondiente a los hidrógenos H^d de los grupos metileno α al azufre aparecen en 2.57 ppm. A menor campo se observa un singulete correspondiente a los hidrógenos H^e de metileno en δ 3.71 ppm. En la región aromática vemos las señales de los hidrógenos H^f, H^g y H^h en δ 7.19-7.21 ppm. También se puede observar la señal correspondiente al disolvente cloroformo en δ 7.26 ppm.

El espectro de RMN-¹³C{¹H} nos muestra 9 señales de distintos carbonos (Figura 6.2.3.2). A campo alto observamos los carbonos terminales C^a de los metilos γ al azufre y C^b de los metilos β al azufre en δ 11.3 ppm y δ 20.7 ppm, respectivamente. Siguiendo hacia campo más bajo encontramos a los carbonos del metileno de los secbutilos C^c y del metileno α al anillo aromático C^d en δ 29.5 ppm y δ 34.91 ppm, respectivamente. En δ 41.1 ppm aparece la señal correspondiente a los carbonos C^e de metinos. También se puede observar el disolvente cloroformo en δ 77.0 ppm. En la región aromática vemos a los carbonos C^f en δ 127.4 ppm, el carbono C^g en δ 128.6 ppm, el carbono C^h en δ 129.3 ppm y los carbonos cuaternarios Cⁱ en δ 139.1 ppm.

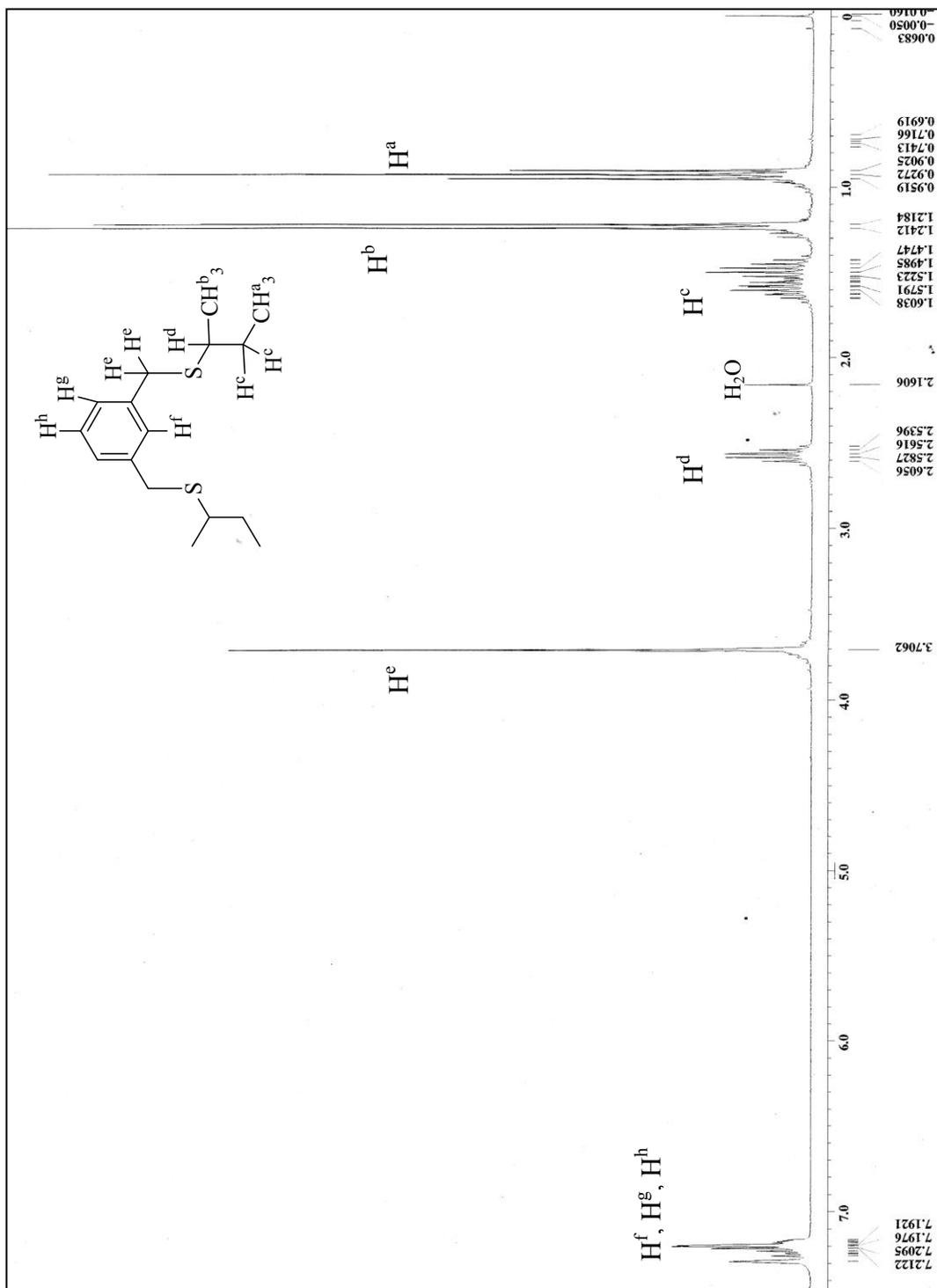


Figura 6.2.3.1 Espectro de RMN- ^1H (300MHz, 25°C , CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2]$

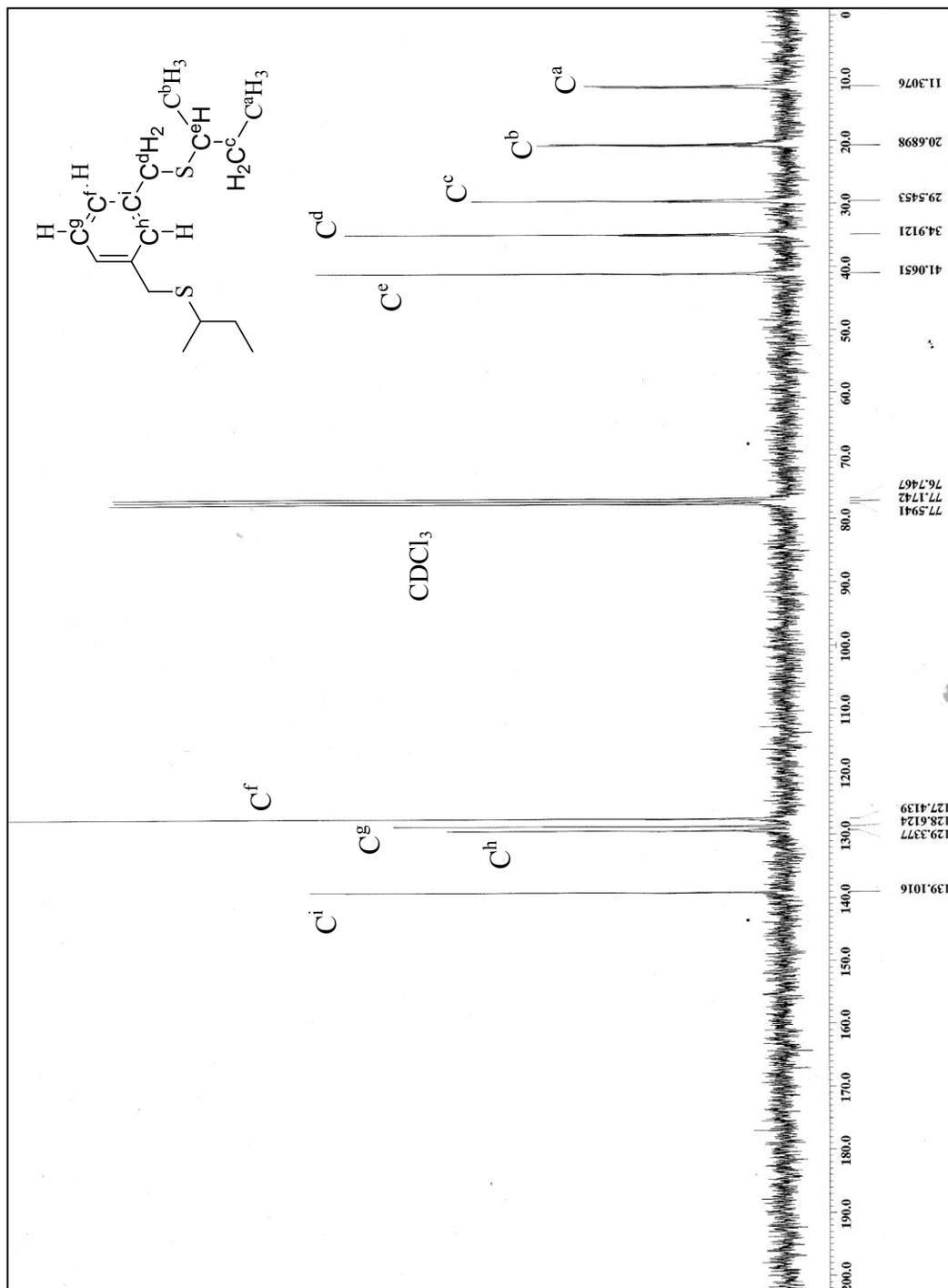


Figura 6.2.3.2 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_2]$

- Espectrometría de masas del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{CH}_2\text{S}^{\text{tBu}})_2]$

El espectro de masas de este ligante (Figura 6.2.3.3) muestra el pico del ión molecular en 282 m/z (27%) que coincide con la masa molar del compuesto esperado. El pico base, en 105 m/z (100%), corresponde a la pérdida de dos secbutiltiolatos $\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$. Otros picos importantes se observan en 194 m/z (32%) que corresponde a la pérdida de un secbutilo $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ y en 135 m/z (22%), que corresponde a la pérdida de un secbutiltiolato y un secbutilo.

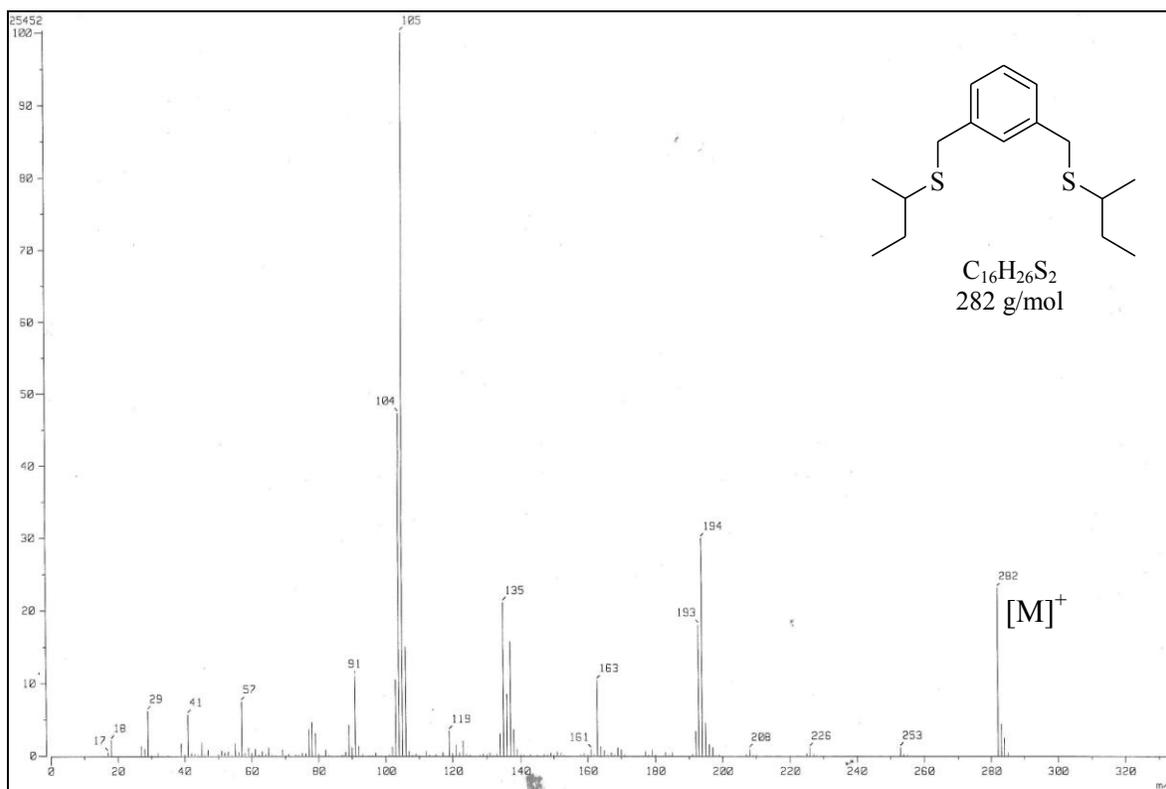


Figura 6.2.3.3 Espectrometría de masas (IE) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{CH}_2\text{S}^{\text{tBu}})_2]$

Capítulo 7

Obtención de los compuestos tipo pinza de paladio

7.1 Síntesis de los compuestos de paladio

Una vez obtenidos los ligantes y habiéndolos caracterizado, se sintetizaron los compuestos tipo pinza SCS correspondientes de Pd(II) mediante una reacción de metalación como se indica a continuación.

A una suspensión de PdCl₂ en tolueno bajo agitación, se agregó lentamente un equivalente del ligante [C₆H₄-1,3-(CH₂SR)₂] (R = ^tBu, ⁱBu ó ^sBu) en tolueno, la mezcla de reacción se mantuvo bajo reflujo por 2 horas bajo atmósfera de N₂ (Figura 7.1.1).

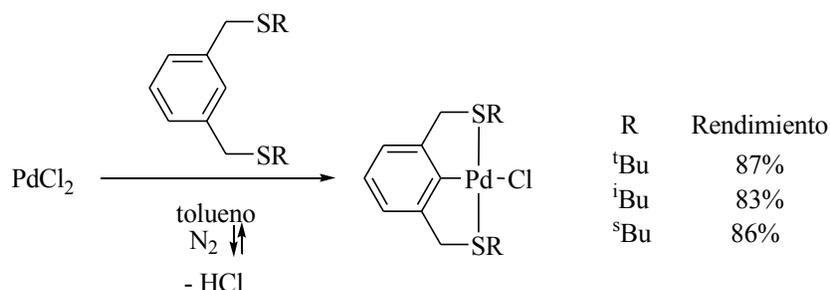


Figura 7.1.1 Esquema de síntesis general de la serie de compuestos de Pd(II) del tipo [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂SR)₂}Cl] donde R = ^tBu (**tBuSCS-Pd**), ⁱBu (**iBuSCS-Pd**), ^sBu (**sBuSCS-Pd**)

En el transcurso de la reacción se observa la desaparición de PdCl₂ como suspensión para formar una disolución anaranjada en el caso de R = ^tBu y amarilla en los casos R = ⁱBu ó ^sBu. Al cabo de este tiempo de reacción, el reflujo es detenido, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra al vacío empleando Celita[®]. El filtrado es concentrado al vacío en un rotavapor y se deja secando bajo vacío durante la noche. En el caso de R = ^tBu e ⁱBu el sólido obtenido es redisolto en la mínima cantidad de diclorometano y precipitado con hexano; después de 15 minutos de agitación se filtra la mezcla bajo vacío para recuperar el sólido (el compuesto con R = ^sBu no se somete a esta recrystalización dado que es un aceite).

Los tres compuestos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y Espectrometría de Masas en su modalidad FAB^+ y, en el caso de **tBuSCS-Pd**, por Difracción de Rayos-X de monocristal.

Una vez caracterizados los compuestos, se estudió una metodología de síntesis alterna con diferentes disolventes y materias primas de Pd(II) para observar si la metalación se puede llevar a cabo sin necesidad de un sistema a reflujo, sin embargo no se logró la activación del enlace C-H del anillo aromático. No obstante, con el objeto de encontrar una metodología más económica y menos contaminante, se logró la síntesis de los compuestos a partir de reacciones de tipo “*one-pot*”, empleando el disolvente utilizado para la síntesis del ligante, THF, y llevando a cabo la metalación inmediatamente después de generado el ligante. Esta ruta de síntesis directa se detallará en la Sección 7.3.

7.2 Caracterización de los compuestos tipo pinza-SCS de Pd(II)

7.2.1 Caracterización del compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}\text{Cl}]$ (**tBuSCS-Pd**)

Este compuesto fue reportado por B. L. Shaw en la década de los años 80^[60] y su actividad catalítica estudiada a principios de este siglo por J. Dupont^[61] demostrando alta eficiencia como catalizador para la reacción de Heck, pero su actividad frente a otro tipo de acoplamientos cruzados jamás ha sido explorada y no hay estudios de este compuesto bajo microondas por lo que resulta una excelente especie organometálica de partida para su comparación catalítica. Cabe mencionar también que la ruta sintética informada aquí constituye un protocolo más limpio. El compuesto es un sólido café con punto de descomposición en 219-221°C, la caracterización del mismo se detalla a continuación.

• Resonancia Magnética del compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}\text{Cl}]$ (**tBuSCS-Pd**)

A continuación se presentan los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este compuesto, Figuras IV.7.2.1.1 y 2, respectivamente, los cuales son discutidos posteriormente.

⁶⁰ J. Errington, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2312-2314.

⁶¹ Ver Ref. 39, pág. 33.

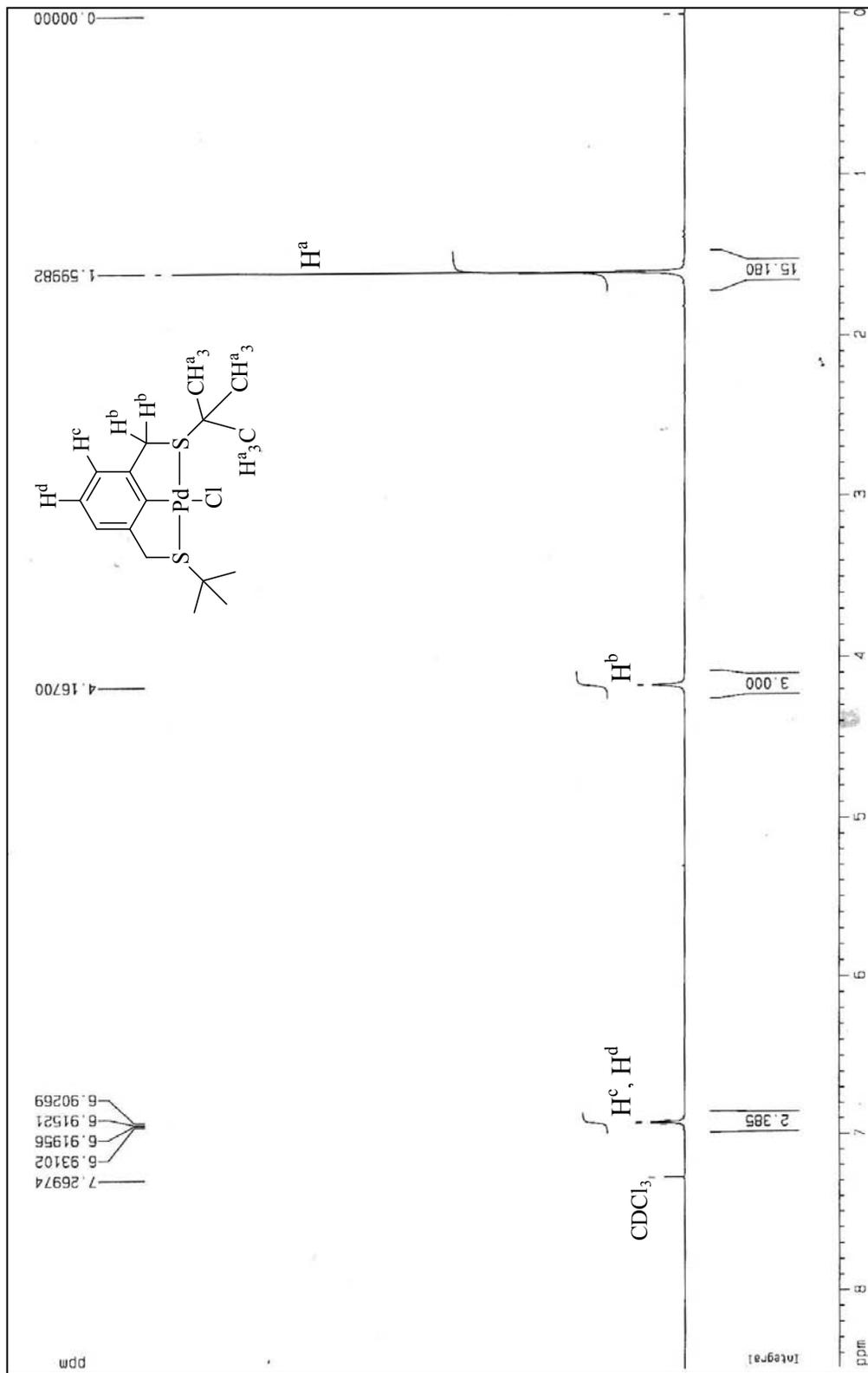


Figura 7.2.1.1 Espectro de RMN-¹H (300MHz, 25°C, CDCl₃) del compuesto [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl] tBuSCS-Pd

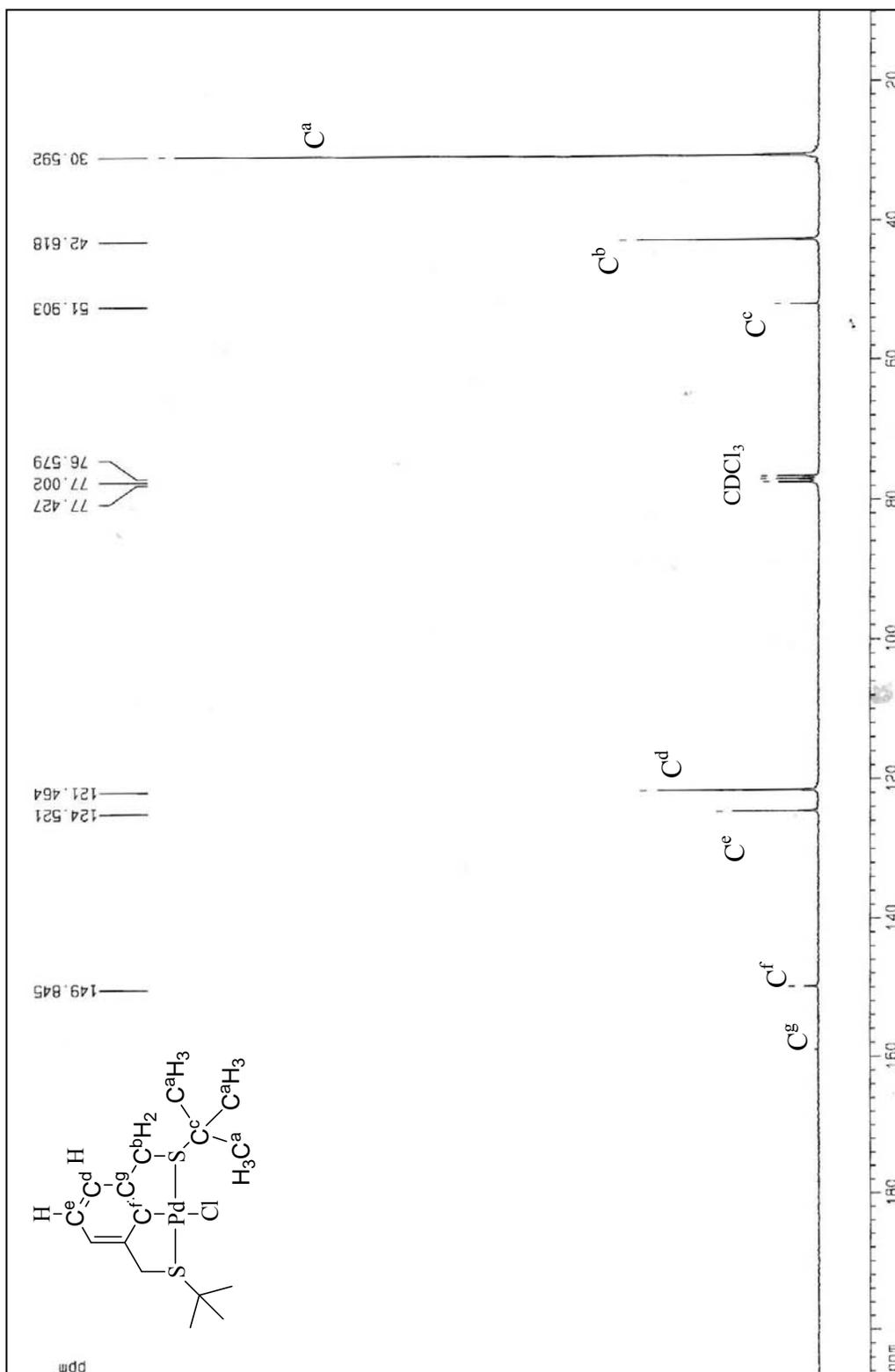


Figura 7.2.1.2 Espectro de RMN-¹³C {¹H} (75MHz, 25°C, CDCl₃) del compuesto [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl] tBuSCS-Pd

En la RMN-¹H (Figura 7.2.1.1) se observan las 4 señales esperadas para este compuesto. Los hidrógenos H^a de los metilos son de nuevo equivalentes y aparecen como un singulete en δ 1.6 ppm; los hidrógenos H^b de los metilenos, también equivalentes, aparecen como un singulete en δ 4.17 ppm. Las señales correspondientes a los hidrógenos H^c y H^d aparecen muy cercanas y la resolución de la resonancia produce señales encimadas en δ 6.90-6.92 ppm. Posteriormente se observa una señal en δ 7.27 ppm correspondiente al disolvente cloroformo.

El espectro de RMN-¹³C{¹H} presenta 7 señales correspondientes a diferentes carbonos (Figura 7.2.1.2). La señal en δ 30.6 ppm corresponde a los carbonos C^a de los metilos, en δ 42.6 ppm se observa la señal debida a los carbonos metilénicos C^b y en δ 51.9 ppm aparece la señal de los carbonos cuaternarios del terbutilo C^c. La señal en δ 77.0 ppm corresponde al disolvente cloroformo. Los carbonos aromáticos C^d, C^e, C^f y C^g muestran señales en δ 121.5 ppm, δ 124.5 ppm, δ 149.9 ppm y δ 159 ppm, respectivamente.

- Espectrometría de Masas del compuesto **tBuSCS-Pd**

Este espectro (Figura 7.2.1.3) muestra el ion molecular en 424 m/z (5%), el pico base se encuentra en 387 m/z (100%) correspondiente a la pérdida del sustituyente cloro.

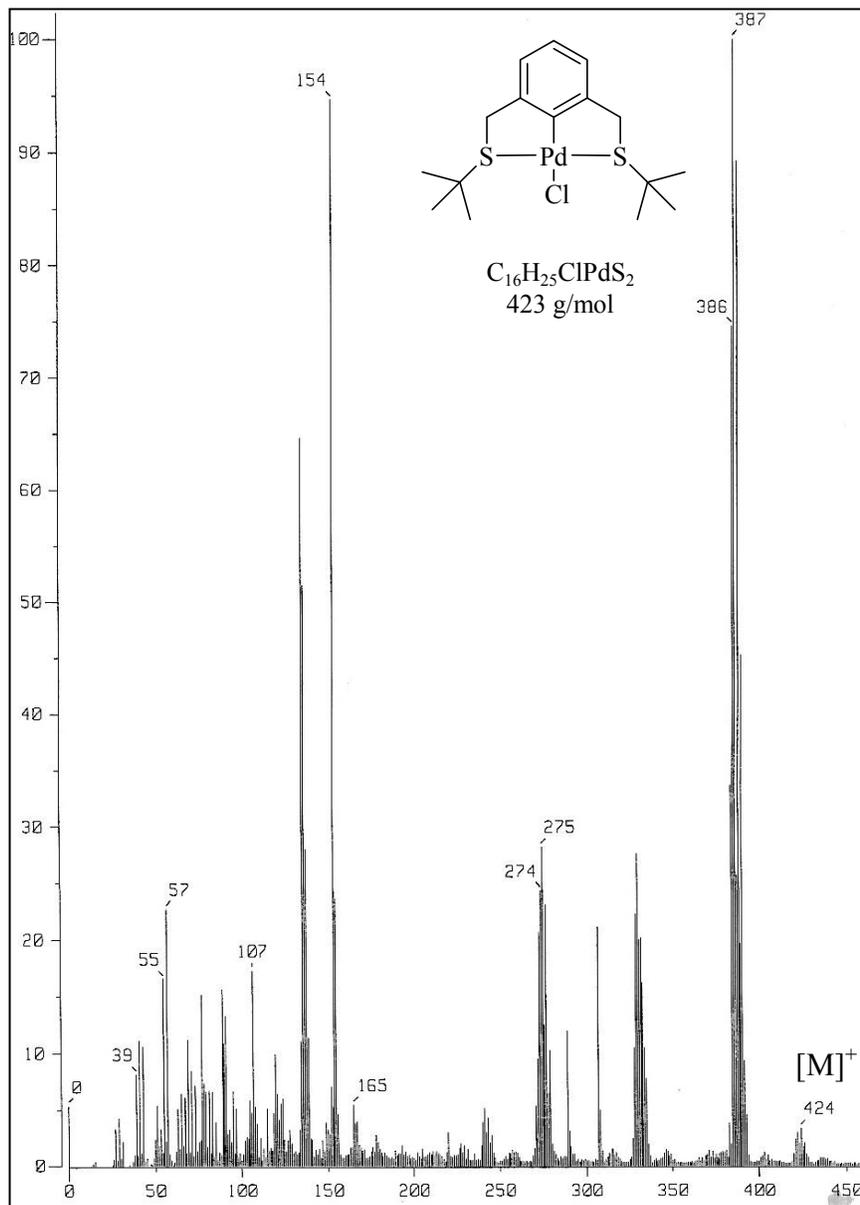


Figura 7.2.1.3 Espectro de Masas (FAB⁺) del compuesto [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl]
tBuSCS-Pd

estérico sobre el paladio de manera que pueda llevar a cabo las reacciones catalíticas de interés en este trabajo. La Tabla 7.2.1 muestra algunas distancias y ángulos más relevantes presentes en la molécula.

Tabla 7.2.1 Algunas distancias y ángulos de enlace de
[Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl] **tBuSCS-Pd**

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Pd-C ₁	1.981	S ₁ -Pd-S	169.22
Pd-S ₁	2.31	C ₁ -Pd-Cl	180.0
Pd-S	2.31	C ₁ -Pd-S	84.61
Pd-Cl	2.41	Pd-S-C ₆	109.44
		C ₅ -S-C ₆	104.47

7.2.2 Caracterización del compuesto [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl] (**iBuSCS-Pd**)

Este nuevo compuesto organometálico es un sólido amarillo con punto de descomposición en 215-217°C. A continuación se presenta el análisis espectroscópico.

• Resonancia Magnética Nuclear del compuesto **iBuSCS-Pd**

En el espectro de RMN-¹H (Figura 7.2.2.1) se observan 4 señales de hidrógenos de C-H no aromáticos, lo cual es esperado; la señal correspondiente a los hidrógenos H^a de los metilos aparece centrada en δ 1.1 ppm en forma de doblete por el acoplamiento de estos protones con los hidrógenos H^b del metino ($J^3_{\text{Ha,Hb}} = 6.6 \text{ Hz}$), y son estos hidrógenos H^b los que se observan a continuación como un multiplete centrado en δ 2.11 ppm. Los hidrógenos H^c y H^d de metilenos aparecen ambos como señales anchas en δ 3.16 ppm y δ 4.22 ppm, respectivamente, por lo que no se observa su multiplicidad, aunque su integral coincide con 4 hidrógenos para cada una, lo cual se encuentra de acuerdo con lo esperado. Este ensanchamiento de las señales y en especial la aparición de ambas a campo más bajo con respecto al desplazamiento químico de estos hidrógenos del ligante libre (δ 2.29 y δ 3.67 ppm, respectivamente; Sección 6.2.2) conforma evidencia de que parte de su densidad

electrónica ha sido donada hacia el azufre para que éste forme el enlace dativo hacia el paladio. Con respecto a los protones H^e y H^f del anillo aromático, éstos aparecen en δ 6.94 ppm y δ 6.95 ppm, aunque la multiplicidad generada por el acoplamiento entre éstos provoca señales encimadas.

En el espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (Figura 7.2.2.2) se observan las 8 señales de distintos tipos de carbonos esperadas. La señal de los carbonos C^a de los grupos metilo aparece en δ 21.7 ppm, los carbonos C^b de metino se pueden ver en δ 28.2 ppm, a campo más bajo y muy cerca entre sí se observan las señales correspondientes a los carbonos C^c del metileno α al anillo aromático en δ 47.5 ppm y los carbonos C^d del metileno del isobutilo en δ 48.2 ppm. La señal en δ 77.0 ppm corresponde al disolvente cloroformo. Vemos también las señales correspondientes a los carbonos aromáticos: C^e en 122.3 ppm, C^f en 124.6 ppm, C^g en 148.9 y el carbono C^h directamente unido al paladio en δ 159.7 ppm.

- Espectrometría de Masas del compuesto **iBuSCS-Pd**

El espectro de masas de este compuesto (Figura 7.2.2.3) muestra el ión molecular en 424 m/z (3%), el pico base de este espectro también es 387 m/z (100%) correspondiente a la pérdida del ligante cloro.

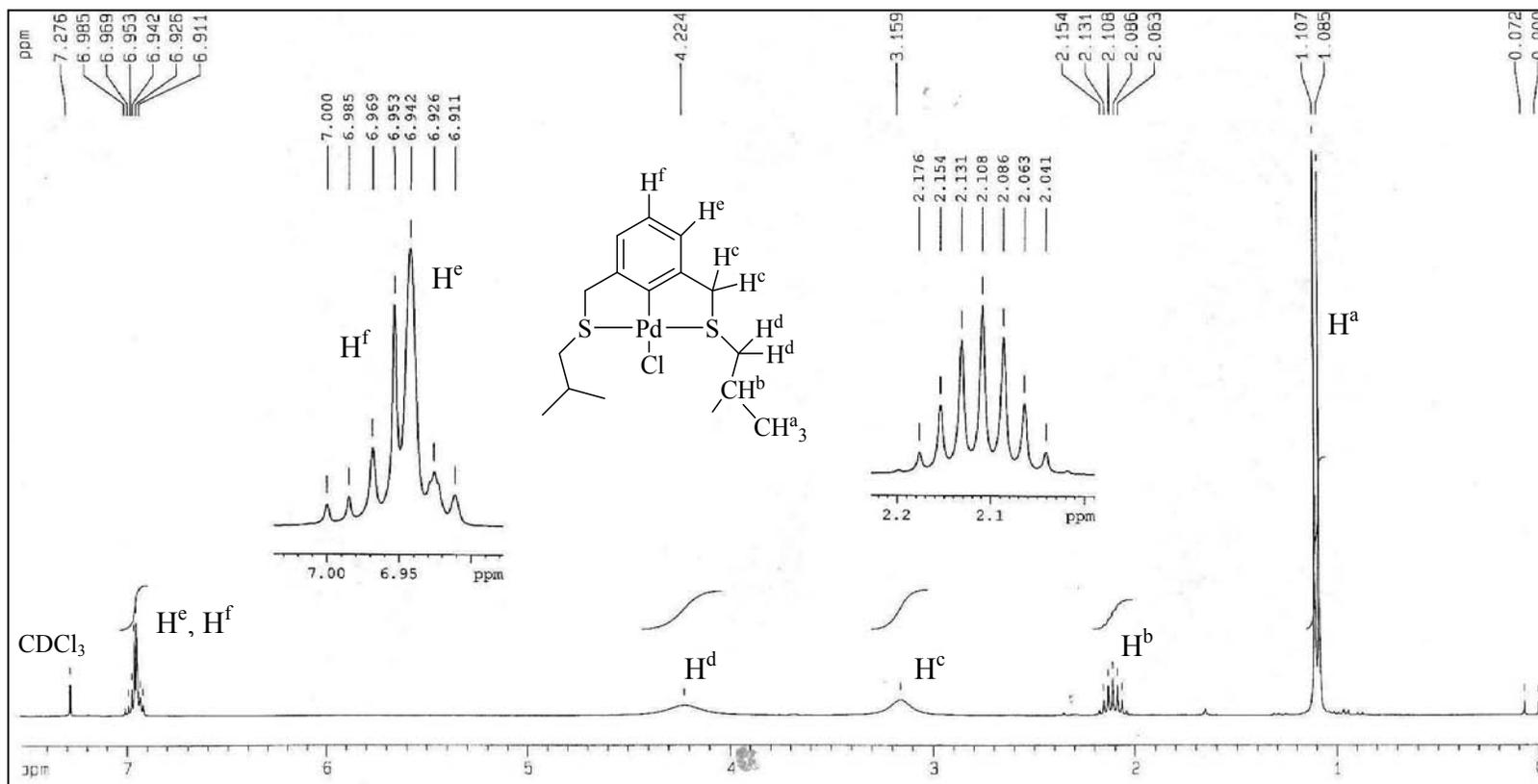


Figura 7.2.2.1 Espectro de RMN- ^1H (300MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{Si}^i\text{Bu)}_2\}\text{Cl}]$ **iBuSCS-Pd**

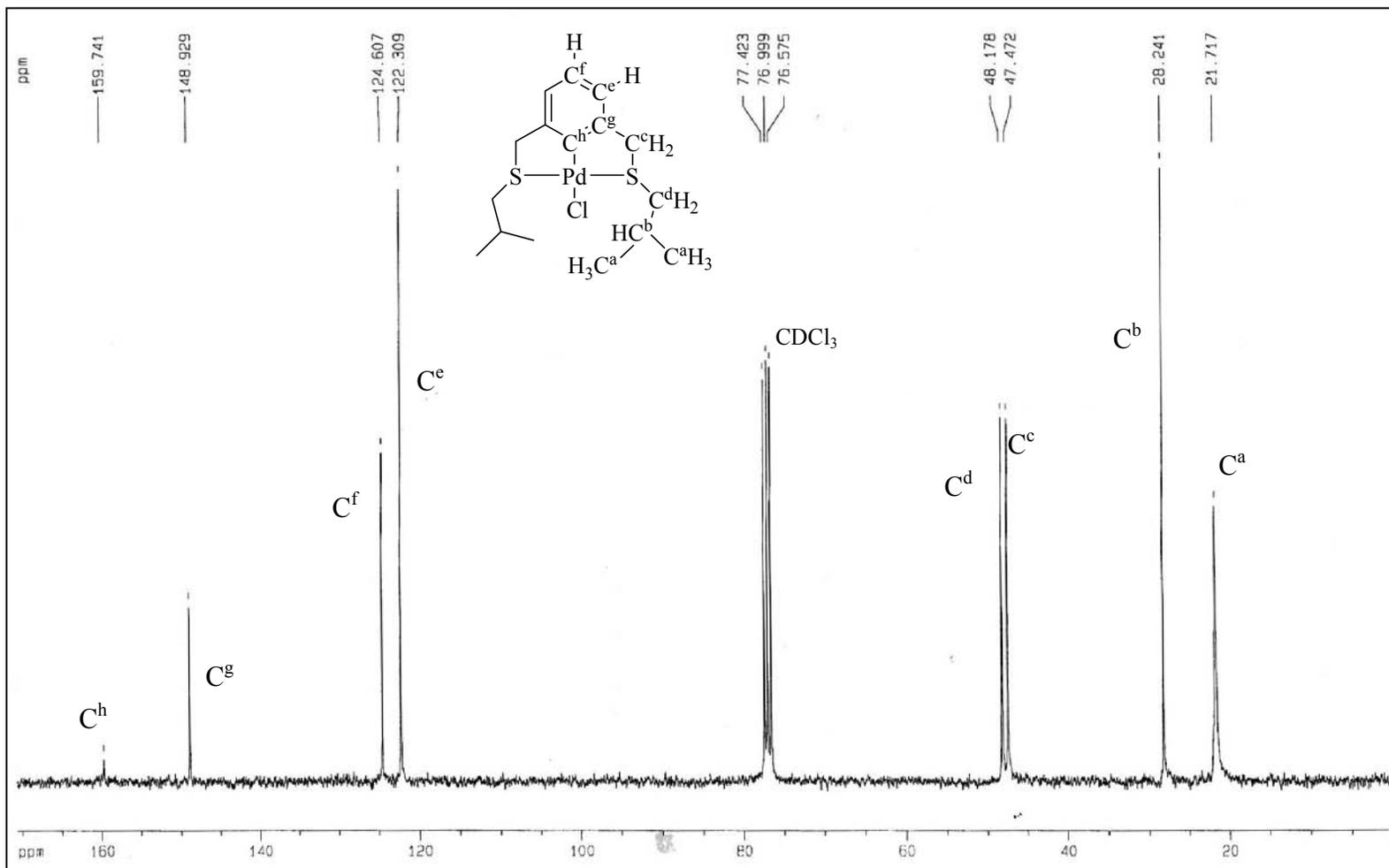


Figura 7.2.2.1 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_2\}\text{Cl}]$ **iBuSCS-Pd**

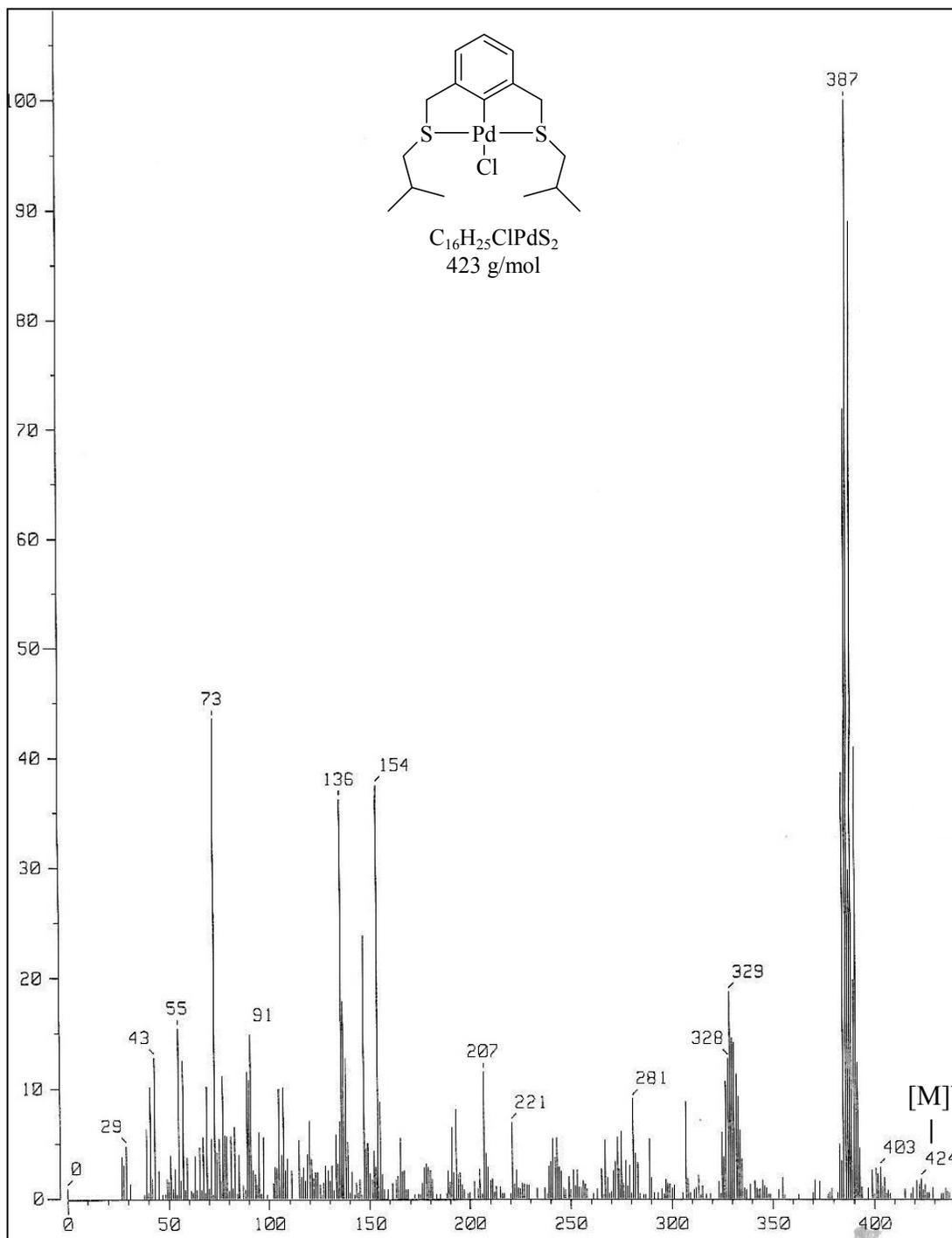


Figura 7.2.2.3 Espectro de Masas (FAB⁺) del compuesto [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂SiⁱBu)₂}Cl]
iBuSCS-Pd

7.2.3 Caracterización del compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{S}^{\text{sBu}})_2\}\text{Cl}]$ (sBuSCS-Pd)

Este nuevo compuesto organometálico es un aceite color amarillo pálido. La espectroscopía se muestra a continuación.

- Resonancia magnética nuclear del compuesto **sBuSCS-Pd**

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7.2.3.1) se observan las siete señales esperadas del compuesto de la siguiente manera. Los carbonos C^{a} de los grupos metilo γ al azufre producen una señal en δ 12.33 ppm, posteriormente se observa la señal de los carbonos C^{b} de los grupos metilo β al azufre en δ 20.56 ppm. La señal de los carbonos C^{c} del metileno del secbutilo aparecen en δ 29.22 ppm mientras que los carbonos C^{d} del metileno α al anillo aromático en δ 41.5 ppm. Finalmente a campo alto se observa la señal de los carbonos C^{e} de metinos en δ 48.84 ppm. En cuanto a la región aromática, los carbonos C^{f} producen una señal en δ 122.12 ppm, mientras que la señal debida al carbono C^{f} se ubica en δ 124.6 ppm; posteriormente se observan los carbonos cuaternarios C^{h} en δ 149.84 ppm y para C^{i} en δ 159.23 ppm.

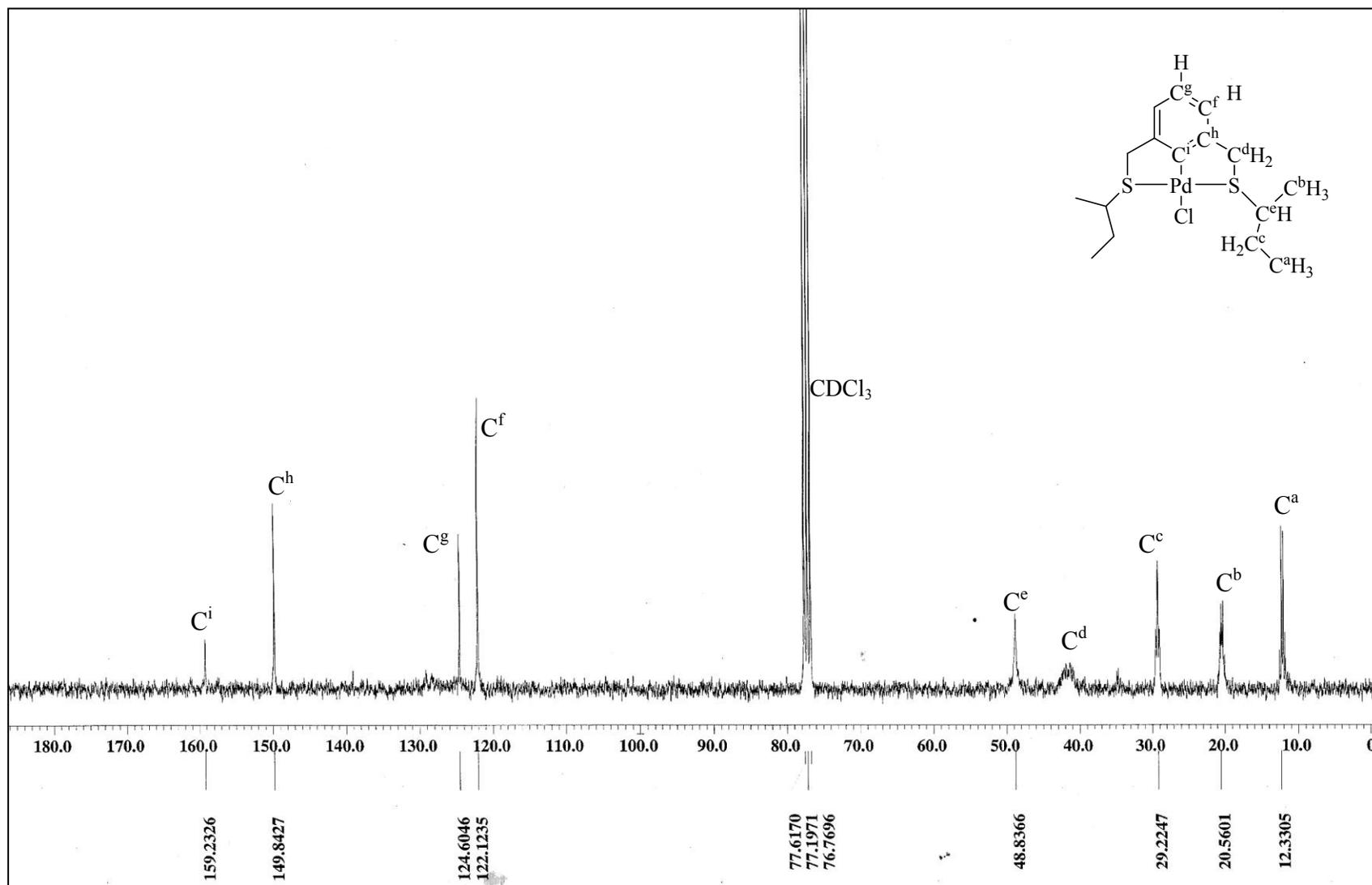


Figura 7.2.3.1 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, 25°C, CDCl_3) del compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}\text{Cl}] \text{sBuSCS-Pd}$

- Espectrometría de masas del compuesto **sBuSCS-Pd**

Como en los espectros de los dos derivados de los isómeros presentados anteriormente, el espectro de masas de este compuesto (Figura 7.2.3.2) muestra el pico del ión molecular en 424 m/z (3%). De nuevo el pico base del espectro, en 387 m/z (100%) corresponde a la pérdida de un cloro.

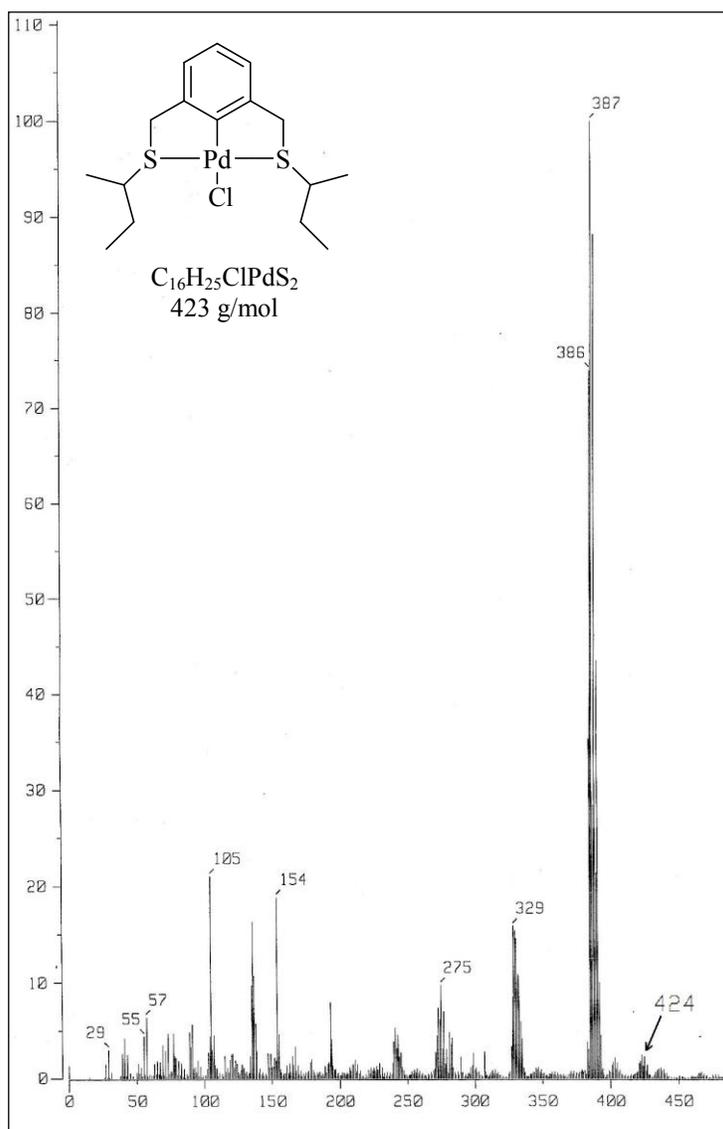


Figura 7.2.3.2 Espectro de Masas (FAB⁺) de [Pd{C₆H₃-2,6-(CH₂S^tBu)₂}Cl] sBuSCS-Pd

7.3 Ruta directa para la síntesis de los compuestos de paladio

Como se mencionó al final de la Sección 7.1, en vías de la obtención de estos productos por métodos más amigables, se probó una ruta sintética que engloba la obtención de los ligantes y la metalación de los mismos en un solo paso. Esto fue logrado a partir de agregar el ligante disuelto en THF, obtenido por la metodología ya presentada en la Sección 6.1, al Pd(II) suspendido en la mínima cantidad del mismo disolvente. La Figura 7.3 muestra un esquema sobre el procedimiento global.

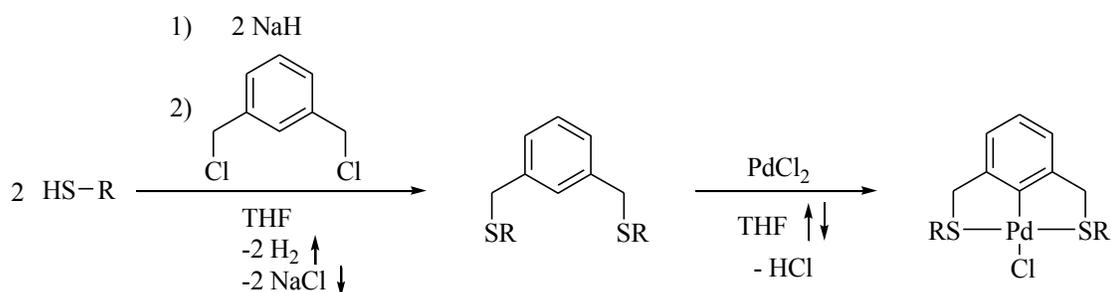


Figura 7.3 Esquema de síntesis global alternativa para la obtención de los compuestos de paladio

De esta manera se ahorran disolventes y material, aunque, como se probó para el compuesto iBuSCS-Pd, el tiempo de reflujo se duplica, no obstante se puede utilizar una parrilla con monitoreo de temperatura a 65°C para evitar el gasto de energía. Los rendimientos son en todos los casos superiores a 85%.

Capítulo 8

Obtención de los ligantes tipo pinza SNS

8.1 Elección y síntesis de los ligantes

La primera aproximación que tuvo este trabajo para obtener los compuestos tipo pinza de Ni(II) fue llevar a cabo la metalación de los ligantes SCS ya sintetizados, de manera análoga a la obtención de los compuestos de paladio. De esta forma, se llevaron a cabo reacciones con diferentes materias primas de Ni(II) en distintas condiciones de reacción (t.a., reflujo, atmósfera de N₂, etc.) observando que la activación de C-H de los ligantes SCS [C₆H₄-1,3-(CH₂SR)₂] por medio de Ni(II) no es viable (ver Figura 8.1.1a). Sin embargo, durante el último tercio del año pasado se informa por primera vez la obtención de estos compuestos tipo pinza SCS de Ni(II) por G. van Koten y colaboradores^[62]; su estrategia consiste en activar el enlace C-Br en lugar de C-H dado que el primero es mucho menos fuerte (Figura 8.1.1b).

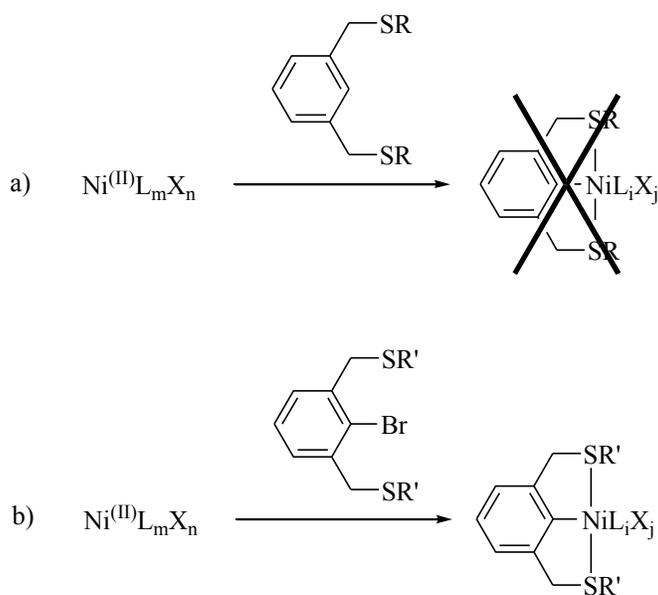


Figura 8.1.1 La activación del enlace C-H por Ni(II) no es viable (a), sin embargo se pueden obtener compuestos tipo pinza SCS de Ni(II) a partir de ligantes bromados (b) (R' = Me, Ph).

⁶² Ver ref.42, pág.35.

No obstante, la ruta de síntesis del ligante tipo pinza mostrado en la Figura 8.1.1b requiere una doble bromación de la materia prima 2-bromo-*m*-xylene con NBS y un peróxido para posteriormente llevar a cabo la doble tiolación sobre los brazos de la pinza lo que conlleva un rendimiento global menor del 70%. Se consideró entonces formar los compuestos tipo pinza de níquel en ambientes de coordinación tipo SNS, donde las características deseables de los mercaptanos alifáticos como grupo donador R se conservan y la síntesis se facilita, como se verá a continuación. Por lo tanto, la estructura general de los compuestos de níquel es la siguiente (Figura 8.1.2):

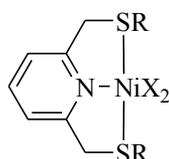


Figura 8.1.2 Estructura general de los compuestos tipo pinza de níquel en un ambiente de coordinación SNS. R = ^tBu, ⁱBu, ^sBu

La estrategia de síntesis de estos ligantes es análoga a los SCS presentados anteriormente (Sección 6.1), pero empleando derivados piridínicos como se detalla a continuación.

Se hizo reaccionar a temperatura ambiente 2 equivalentes del mercaptano HSR (R = ^tBu, ⁱBu ó ^sBu) en THF seco con un exceso de NaH. Después de 10 minutos se agregó un equivalente de 2,6-bis(clorometil)piridina, desplazando los cloruros para formar el correspondiente ligante SNS de fórmula general [C₅H₃N-2,6-(CH₂SR)₂] y NaCl como producto secundario (Figura 8.1.3).

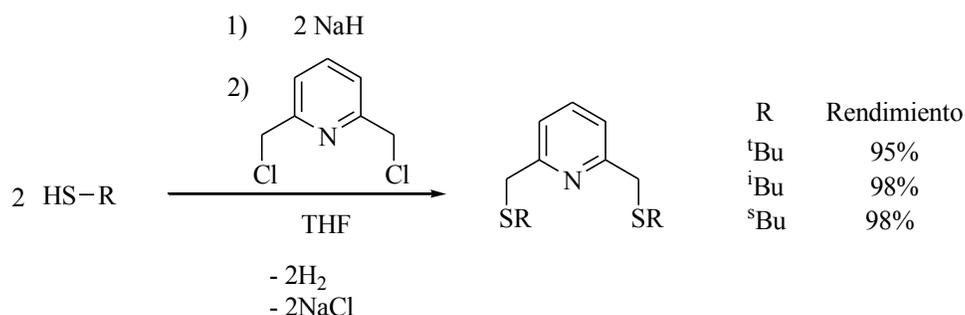


Figura 8.1.1 Esquema de síntesis de la serie de ligantes SNS [C₅H₃N-2,6-(CH₂SR)₂].

Después de 5 horas bajo agitación a temperatura ambiente, se elimina el potencial exceso de NaH y el NaCl formado por filtración al vacío utilizando Celita[®]. El filtrado se concentra por evaporación al vacío del THF en un rotavapor y se deja secando al vacío durante la noche.

La caracterización de los ligantes se detalla a continuación.

8.2 Caracterización de los ligantes tipo pinza SNS

8.2.1 Caracterización del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^tBu)₂]

El compuesto es un sólido incoloro. La espectroscopía se muestra a continuación.

- Resonancia magnética nuclear del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^tBu)₂]

En el espectro de RMN-¹H (Figura 8.2.1.1) se observan las señales correspondientes a los 4 distintos tipos de protones. La señal correspondiente a los hidrógenos H^a de los metilos aparece como un singulete en δ 1.32 ppm, por su parte los hidrógenos H^b de los metilenos producen también un singulete en δ 3.89 ppm. Los protones H^c producen un doblete centrado en δ 7.28 ppm, esta multiplicidad se deriva del acoplamiento de estos hidrógenos con el protón H^d ($J^3_{H^c,H^d} = 7.71$ Hz) el cual a su vez se observa como un triplete en δ 7.57 ppm. La señal de baja intensidad que se observa en δ 7.26 ppm corresponde al disolvente cloroformo.

El espectro de RMN-¹³C{¹H} de este compuesto (Figura 8.2.1.2) muestra 6 señales correspondientes a los 6 diferentes tipos de carbonos en la molécula. A campo alto observamos la señal de los carbonos metílicos C^a en δ 31.1 ppm, los carbonos metilénicos C^b en δ 35.6 ppm y los carbonos cuaternarios C^c en δ 43.2 ppm. Hay una señal en δ 77.0 ppm correspondiente al disolvente cloroformo. A campo bajo podemos encontrar la señal correspondiente a los carbonos C^d en 121.4 ppm; la señal debida al carbono C^e se observa en δ 137.2 ppm y finalmente los carbonos C^f cuaternarios son observados en δ 158.6 ppm.

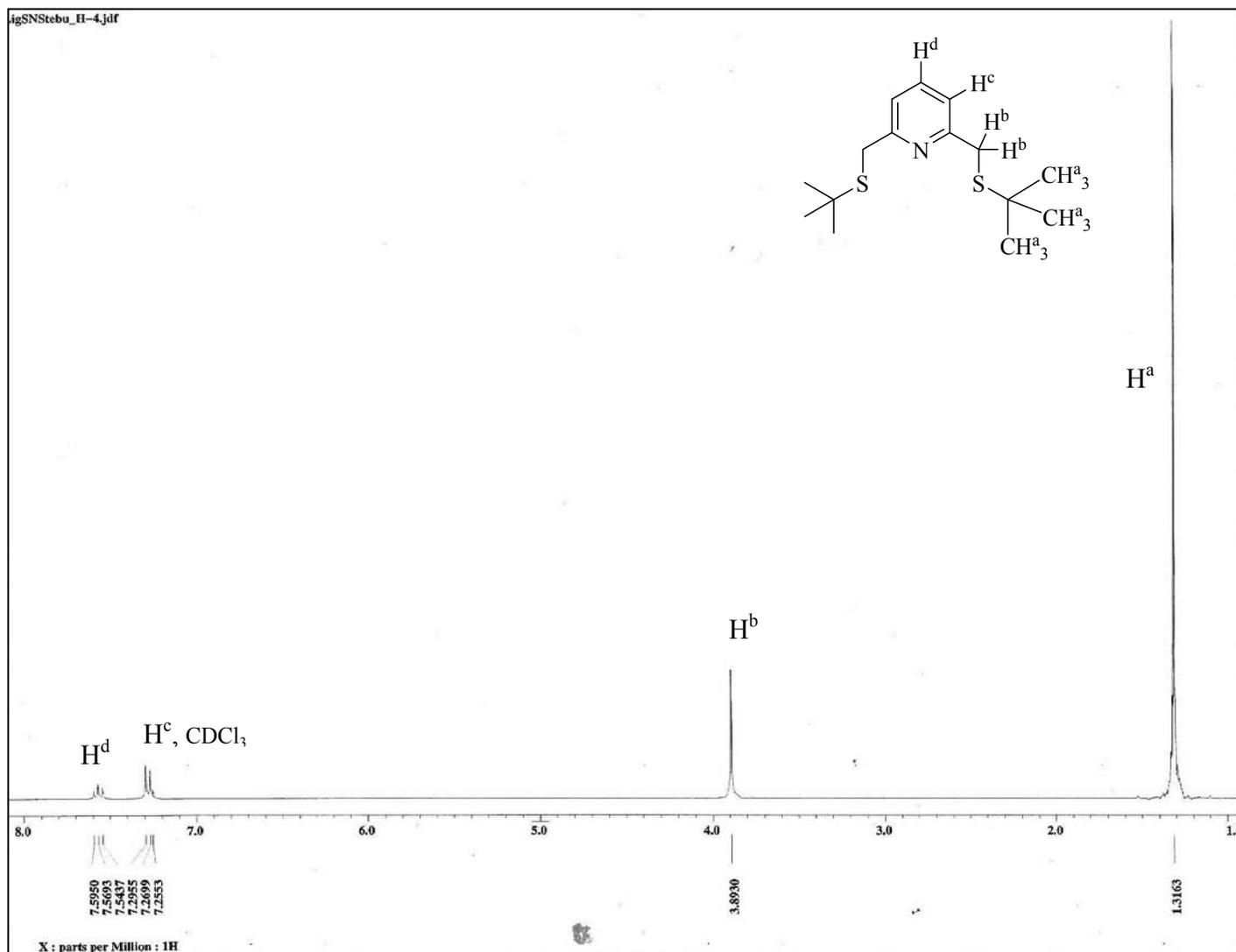


Figura 8.2.1.1 Espectro de RMN-¹H (300MHz, 25°C, CDCl₃) del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^tBu)₂]

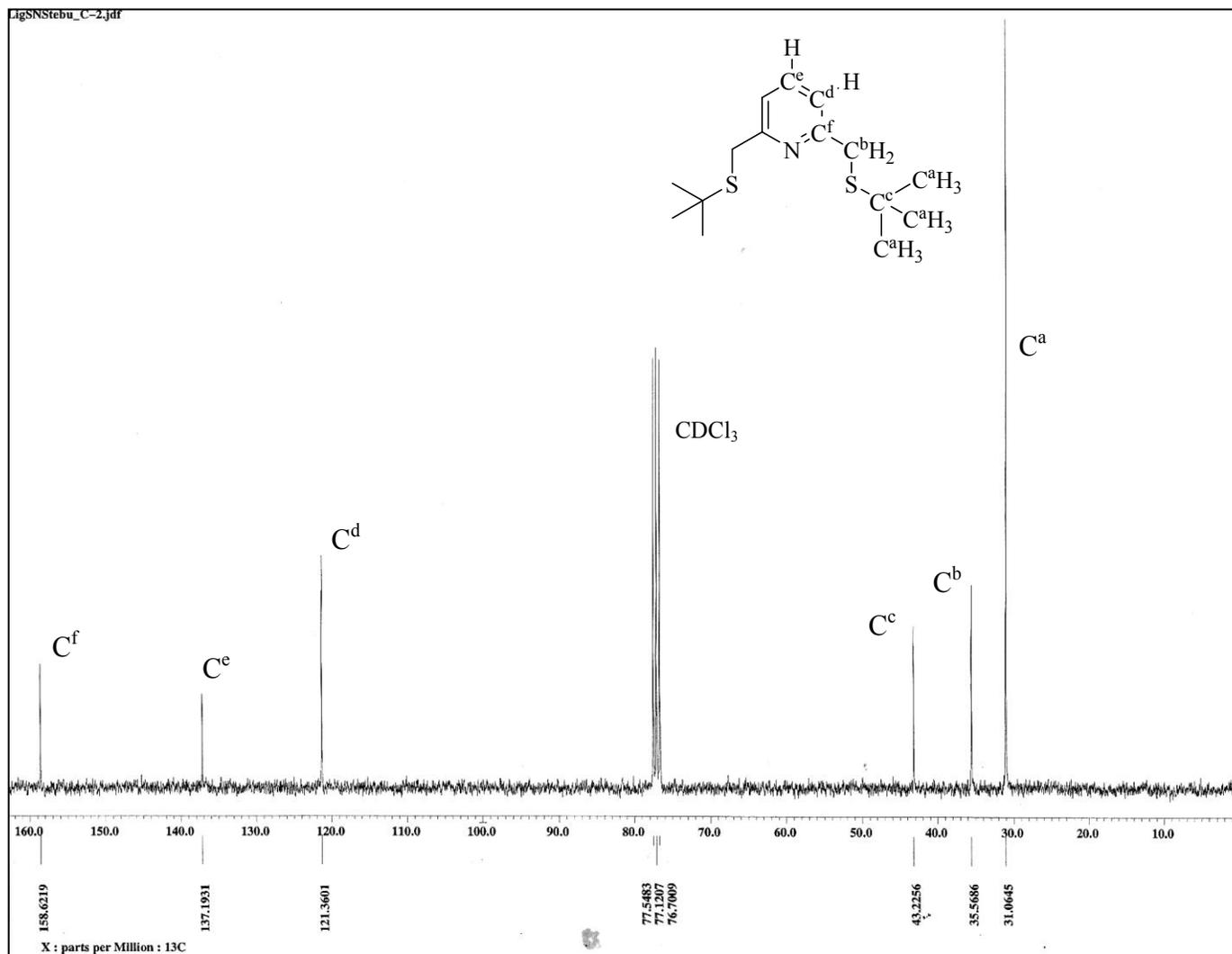


Figura 8.2.1.2 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_2]$

- Espectrometría de masas del ligante $[C_5H_3N-2,6-(CH_2S^tBu)_2]$

El espectro de masas de este ligante (Figura 8.2.1.3) presenta el pico del ión molecular en 283 m/z (3%) que coincide con la masa molar del compuesto esperado. El pico base, en 171 m/z (100%) coincide con la pérdida consecutiva de dos terbutilos. Otros picos importantes se observan en 227 m/z (94%), 195 m/z (70%), 137 m/z (50%) y 57 m/z (68%), correspondientes a la pérdida de un terbutilo, la pérdida de un terbutiltiolato, la pérdida consecutiva de un terbutilo y un terbutiltiolato; y a terbutilo, respectivamente.

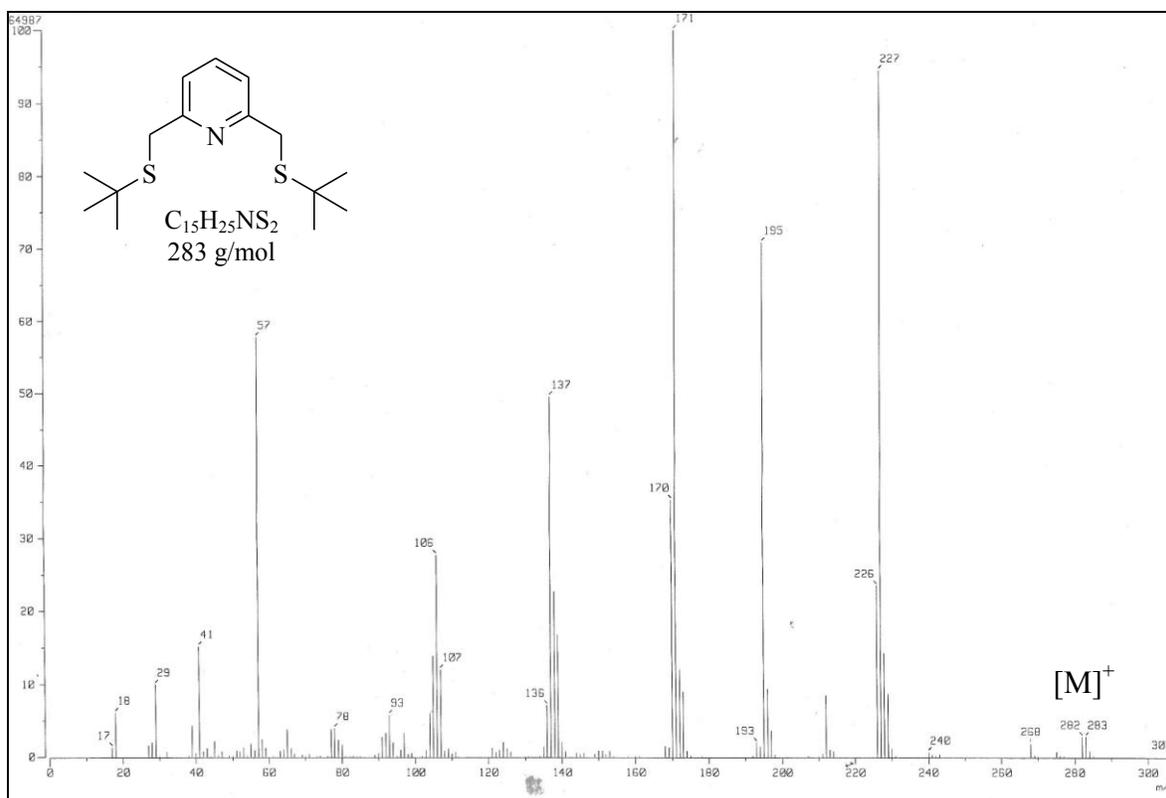


Figura 8.2.1.3 Espectrometría de masas (IE) del ligante $[C_5H_3N-2,6-(CH_2S^tBu)_2]$

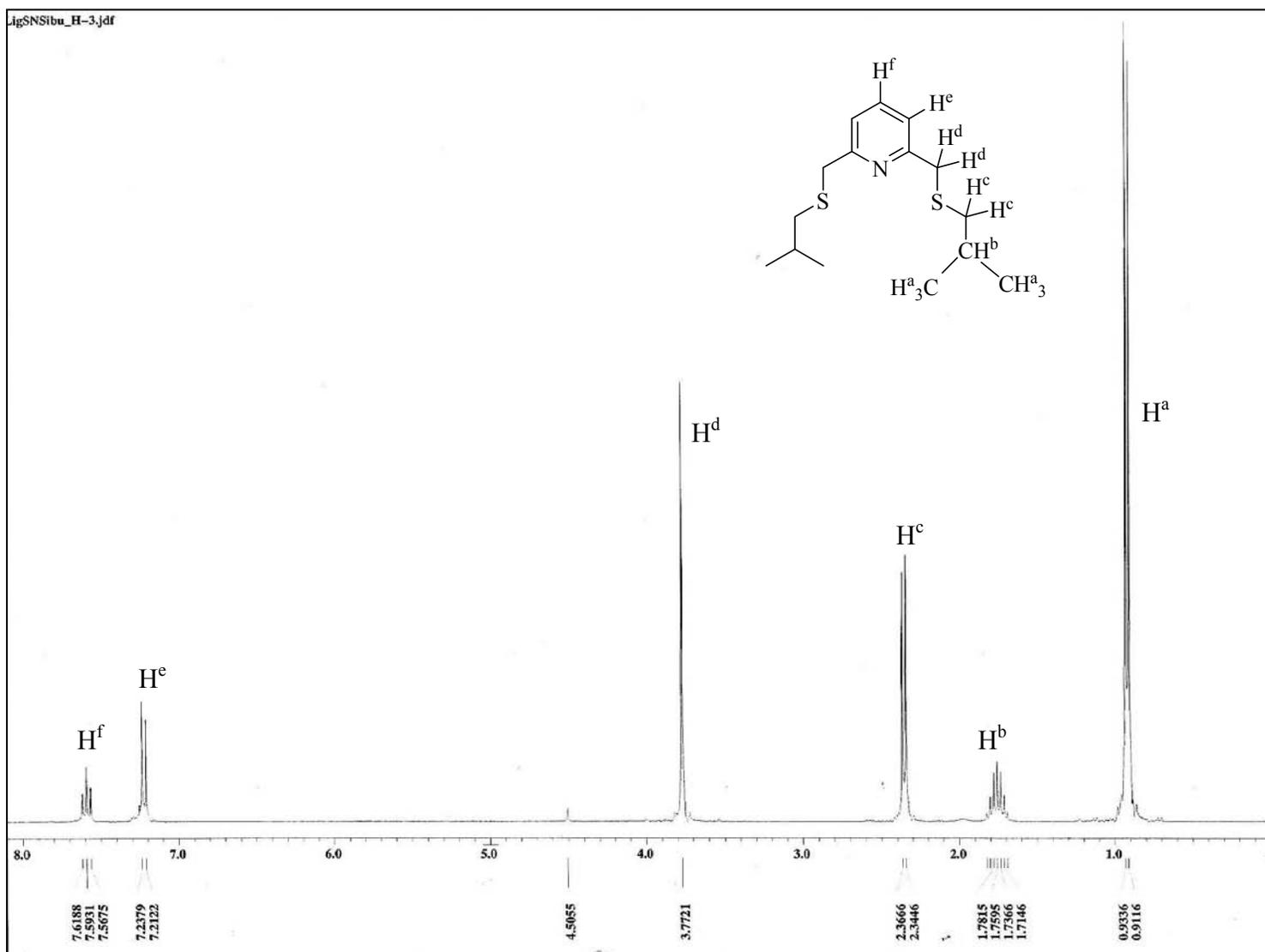
8.2.2 Caracterización del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂SⁱBu)₂]

El compuesto es un líquido amarillo. El análisis espectroscópico se presenta a continuación.

- Resonancia magnética nuclear del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂SⁱBu)₂]

La RMN-¹H de este compuesto (Figura 8.2.2.1) muestra las 6 señales esperadas para la molécula. A campo alto observamos los hidrógenos H^a como un doblete centrado en δ 0.92 ppm, la multiplicidad se deriva del acoplamiento con los hidrógenos H^b de metino ($J^3_{H^a,H^b} = 6.6$ Hz) los cuales se observan en el espectro como un septuplete en δ 1.76 ppm. Los protones H^c del metileno de los isobutilos se encuentran como un doblete centrado en δ 2.36 ppm, éstos también se acoplan con los hidrógenos H^b de metino ($J^3_{H^b,H^c} = 6.6$ Hz); mientras que en δ 3.77 ppm encontramos un singulete correspondiente a los hidrógenos H^d del metileno α al anillo aromático. A campo más bajo se puede observar un doblete centrado en δ 7.23 ppm correspondiente a los hidrógenos H^e del anillo aromático, mientras que el protón H^f se puede identificar como un triplete en δ 7.59 ppm ($J^3_{H^e,H^f} = 7.71$ Hz).

En el espectro de RMN-¹³C{¹H} (Figura 8.2.2.2) se pueden observar las 7 señales correspondientes a los distintos tipos de carbonos presentes en la molécula. Los carbonos C^a metílicos generan una señal en δ 22.1 ppm, los carbonos C^b de metino en δ 28.3 ppm, la señal de los carbonos C^c de los metilenos α al anillo aromático aparece en δ 38.6 ppm, mientras que la de los carbonos C^d de los metilenos del isobutilo se observa en δ 40.9 ppm. La señal en δ 77.0 ppm corresponde al disolvente cloroformo. En la región aromática podemos notar la señal de los carbonos C^e en δ 121.1 ppm, el carbono C^f en δ 137.3 ppm y los carbonos cuaternarios C^g en δ 158.6 ppm.

Figura 8.2.2.1 Espectro de RMN- 1H (300MHz, 25°C, $CDCl_3$) del ligante $[C_5H_3N-2,6-(CH_2S^iBu)_2]$

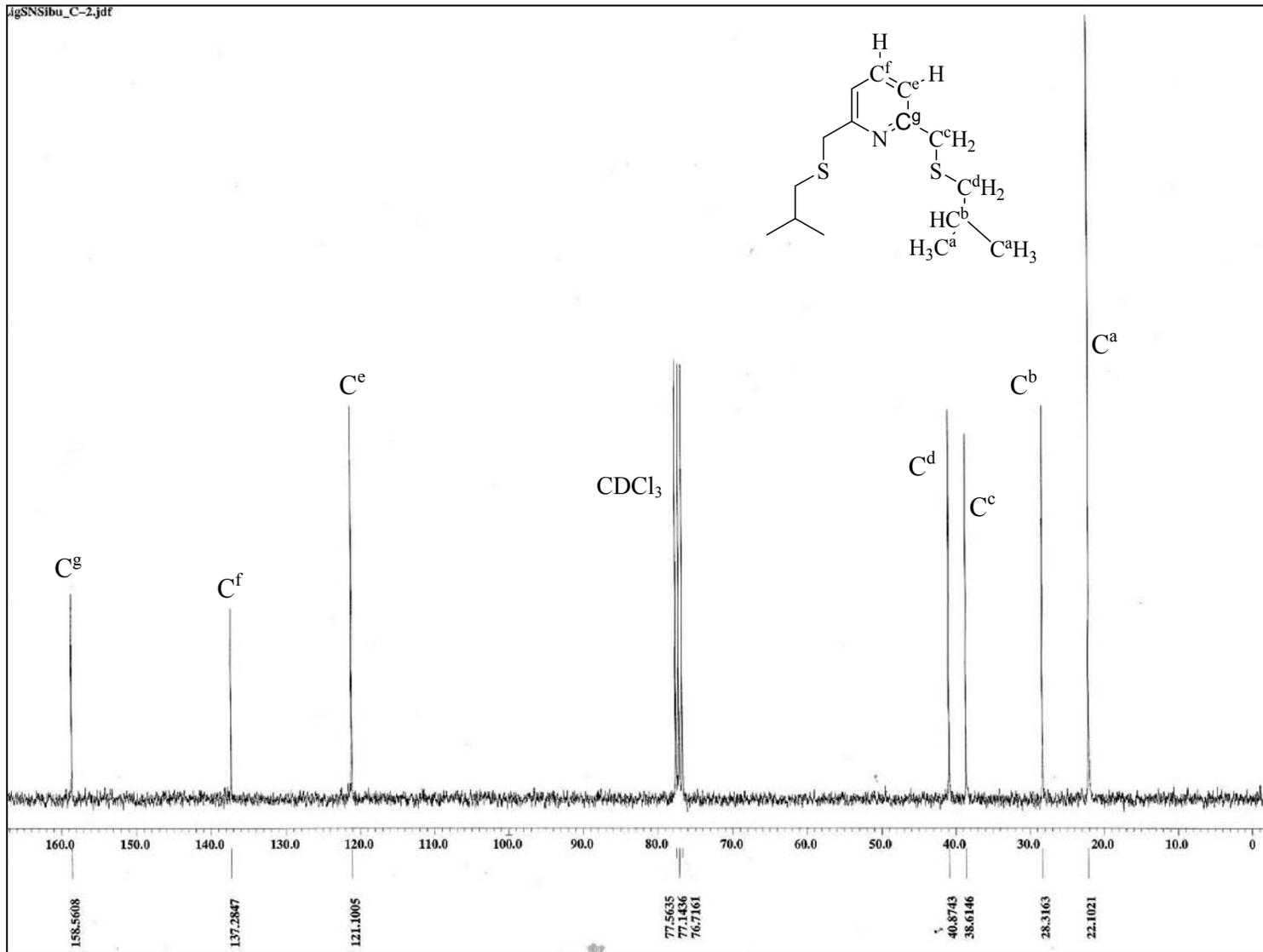


Figura 8.2.2.2 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{Si}^i\text{Bu})_2]$

8.2.3 Caracterización del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^sBu)₂]

Este compuesto es un líquido amarillo. La información espectroscópica se presenta a continuación.

- Resonancia magnética nuclear del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^sBu)₂]

El espectro de RMN-¹H del compuesto (Figura 8.2.3.1) muestra 7 tipos de hidrógenos. Los hidrógenos H^a de los grupos metilo γ al azufre generan un triplete en δ 0.88 ppm por su acoplamiento con los hidrógenos H^c ($J^3_{H^a,H^c} = 7.41$ Hz). La señal de doblete centrada en δ 1.2 ppm corresponde a los hidrógenos H^b de los grupos metilo β al azufre, éstos están acoplados con los hidrógenos H^d ($J^3_{H^b,H^d} = 6.57$ Hz). Como dos multipletes se encuentran señales correspondientes a los hidrógenos H^e del metileno de los secbutilos en δ 1.51 ppm, esto se debe a su acoplamiento con los hidrógenos H^a y H^d de los metinos ($J^3_{H^e,H^d} = 31.86$ Hz); éstos últimos generan un cuadruplete centrado en δ 2.64 ppm. Los protones H^e de los metilos α al anillo aromático se observan como un singulete en δ 3.79 ppm. En la región aromática se encuentran los hidrógenos H^f como un doblete centrado en δ 7.22 ppm por su acoplamiento con el hidrógeno H^g ($J^3_{H^f,H^g} = 7.68$ Hz), la señal de este último hidrógeno se observa como un triplete en δ 7.56 ppm.

Por su parte, el espectro de RMN-¹³C{¹H} (Figura 8.2.3.2) presenta 8 señales distintas. La señal correspondiente a los carbonos C^a de los grupos metilo γ al azufre se encuentra en δ 11.3 ppm, mientras que la correspondiente a los carbonos C^b de los grupos metilo β al azufre se observa en δ 20.6 ppm. Los carbonos C^c del metileno de los secbutilos aparecen en δ 29.4 ppm y los carbonos C^d de los metilenos α al anillos aromático en δ 36.9 ppm. Finalmente a campo alto se puede ver la señal de los carbonos C^e de los metinos en δ 41.4 ppm. Después se observa una señal en δ 77.0 ppm que corresponde al disolvente cloroformo. A campo más bajo se pueden observar señales correspondientes a los carbonos aromáticos C^f en δ 121 ppm, C^g en δ 137.2 ppm y C^h en δ 158.7 ppm.

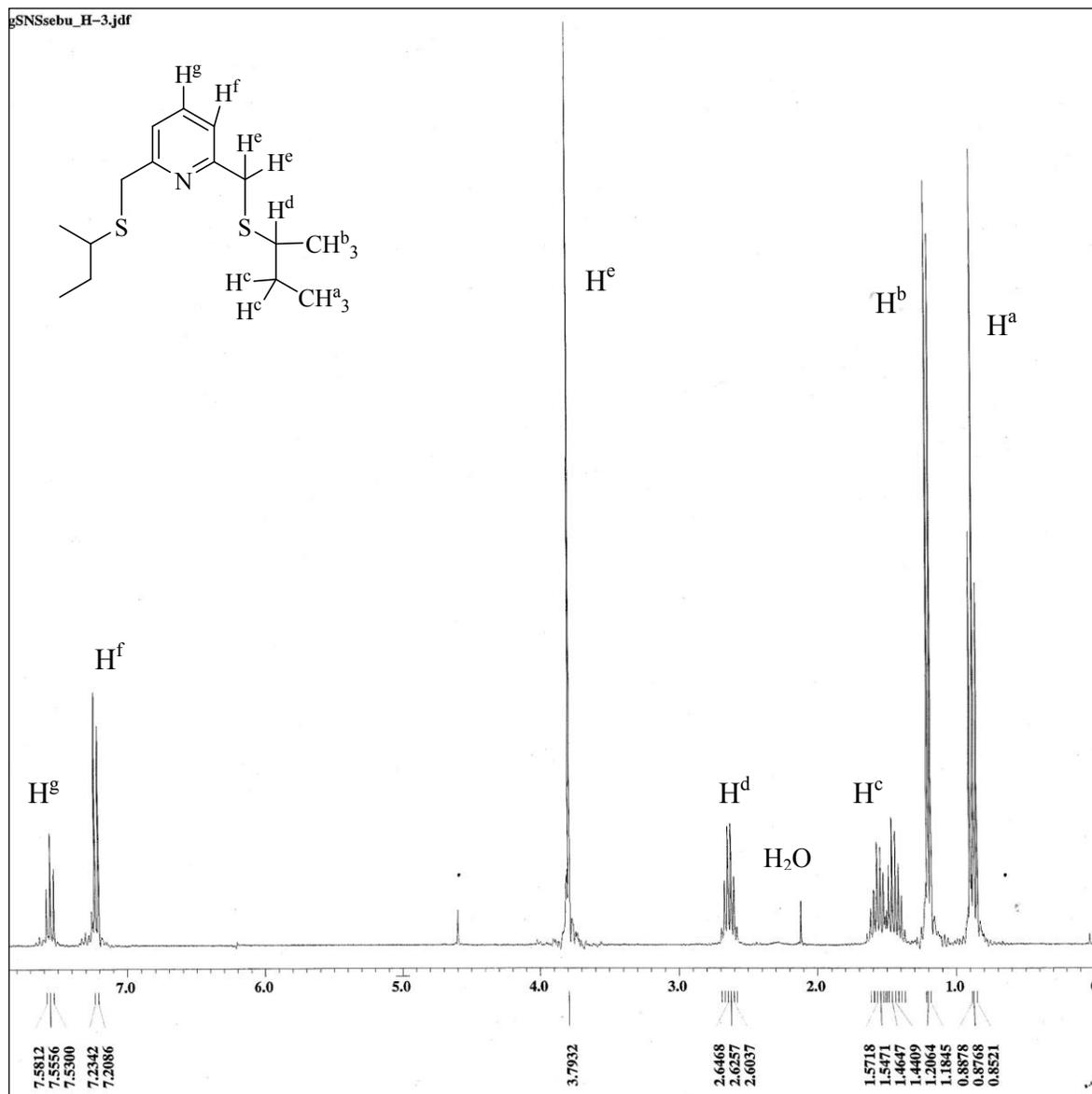


Figura 8.2.3.1 Espectro de RMN-¹H (300MHz, 25°C, CDCl₃) del ligante [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^tBu)₂]

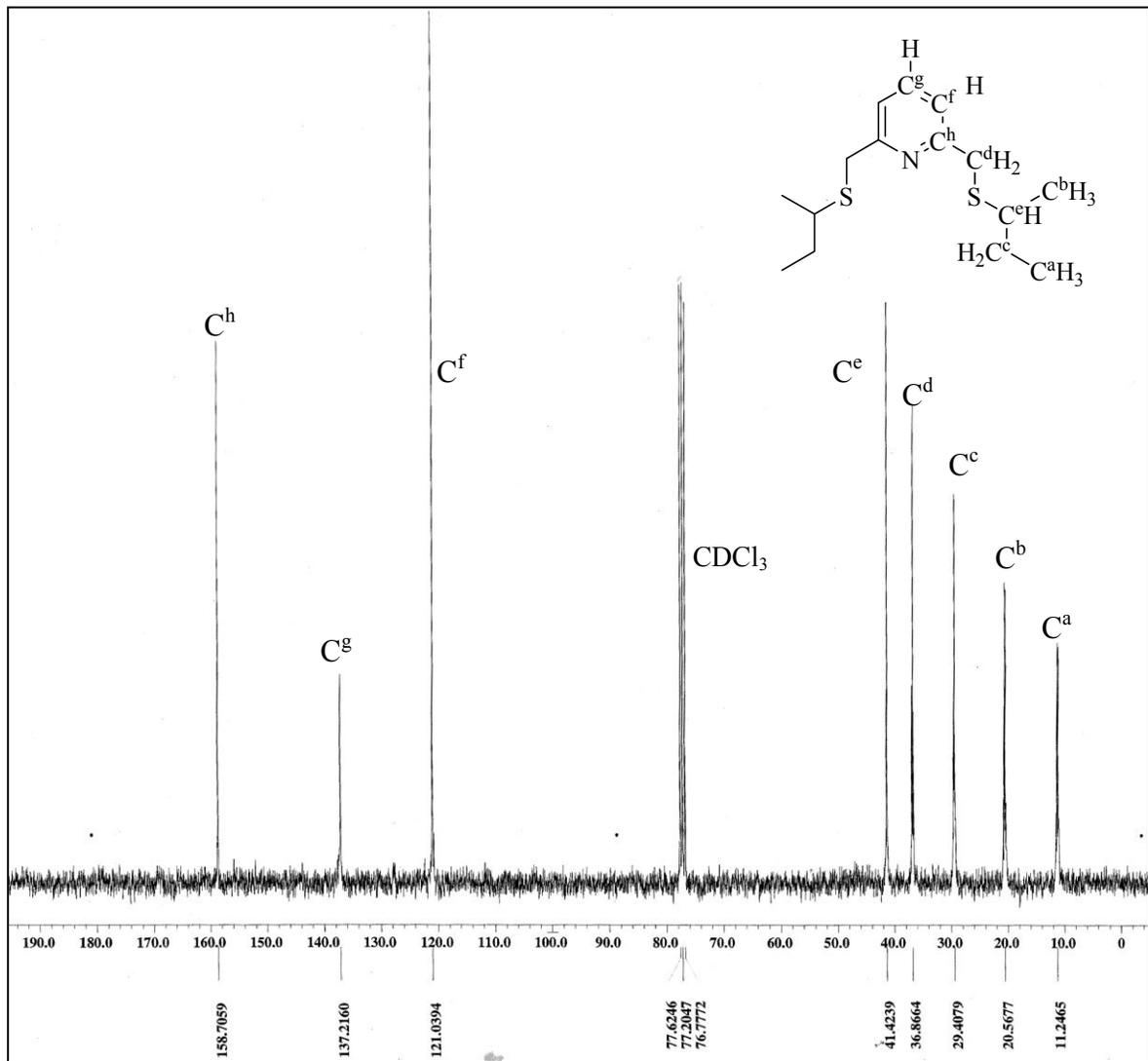


Figura 8.2.3.2 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, 25°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_2]$

- Espectrometría de masas del ligante [$C_5H_3N-2,6-(CH_2S^sBu)_2$]

En el espectro de masas de este ligante (Figura 8.2.3.3) se observa el pico del ión molecular en 282 m/z (8%) que corresponde al compuesto esperado. El pico base, en 195 m/z (100%), corresponde a la pérdida de un secbutiltiolato. Otros picos importantes corresponden a la pérdida de un secbutilo, 226 m/z (3%); la pérdida de un secbutilo y de un secbutiltiolato, 139 m/z (42%); la pérdida de dos secbutiltiolatos, 105 m/z (40%); la pérdida de los dos brazos del ligante tipo pinza, 77 m/z (5%); y a secbutilo, 57 m/z (11%).

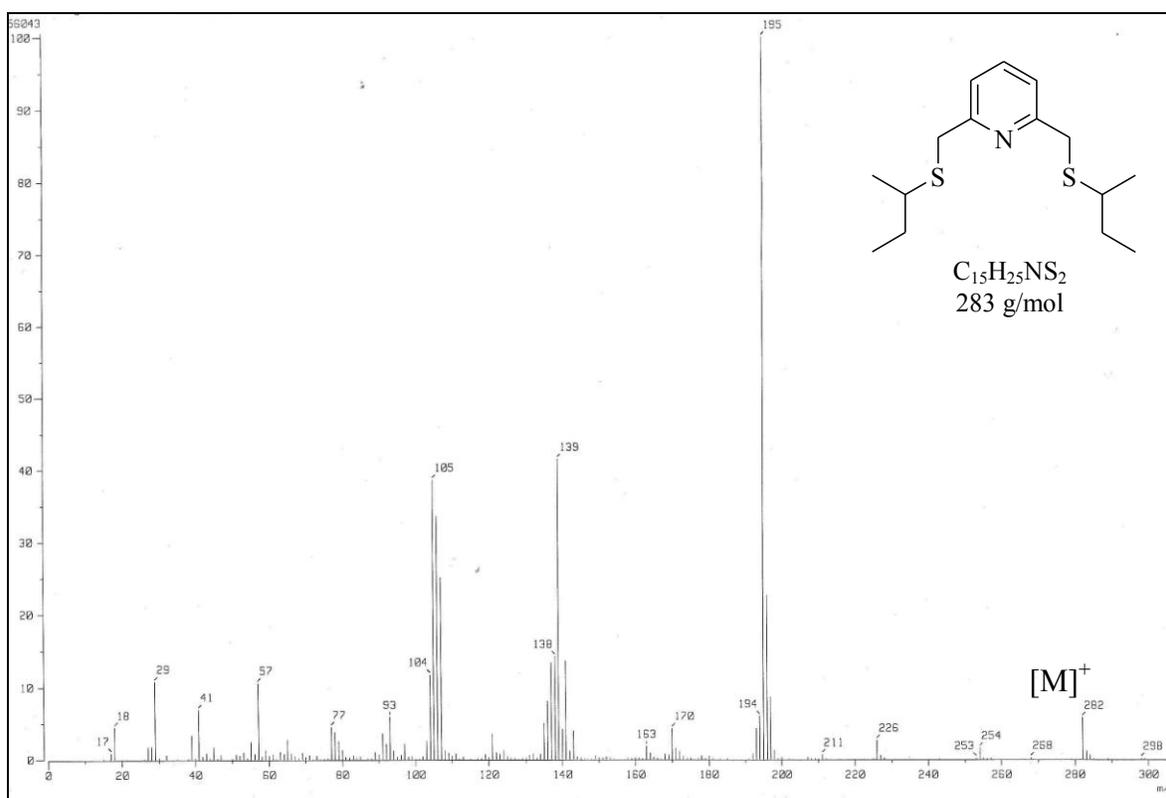


Figura 8.2.3.3 Espectrometría de masas (IE) del ligante [$C_5H_3N-2,6-(CH_2S^sBu)_2$]

Capítulo 9

Obtención de los compuestos tipo pinza de níquel

9.1 Síntesis de los compuestos de níquel

Una vez que se obtuvieron los ligantes SNS presentados en el capítulo anterior, se sintetizaron los correspondientes complejos tipo pinza de Ni(II) mediante el uso de la accesible y no costosa materia prima de este metal, cloruro de níquel hexahidratado, y siguiendo una metodología simple, que no genera residuos ni productos secundarios peligrosos. La reacción es rápida y procede a temperatura ambiente en altos rendimientos (Figura 9.1).

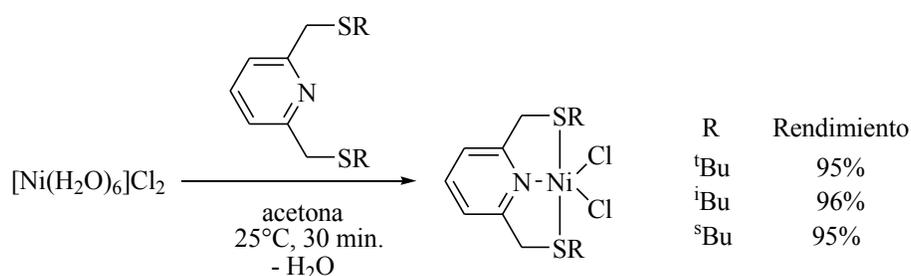


Figura 9.1. Esquema de síntesis general de la serie de compuestos de níquel del tipo $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{SR})_2\}\text{Cl}_2]$ donde R = ^tBu (**tBuSNS-Ni**), ⁱBu (**iBuSNS-Ni**), ^sBu (**sBuSNS-Ni**)

A una suspensión de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en acetona, a temperatura ambiente y con agitación constante, se agregó muy lentamente una disolución de un equivalente del ligante $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{SR})_2]$ (R = ^tBu, ⁱBu ó ^sBu) en acetona; durante este proceso la primera disolución va cambiando de color verde a café rojizo. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se deja en agitación por 30 minutos, al cabo de los cuales, el producto puede ser concentrado por rotavapor hasta obtener un sólido rosa oscuro para el caso de R = ^tBu y verde pálido para R = ⁱBu y ^sBu. Para su recristalización, el producto sólido es rediseuelto en la mínima cantidad de diclorometano y precipitado con hexano; después de 15 minutos bajo agitación, se filtra bajo vacío para obtener el correspondiente producto sólido.

Adicionalmente a esta metodología, como en la Sección 7.3, se probó el uso de THF como disolvente obteniendo excelentes resultados, con ello se puede llevar a cabo tanto la

reacción de síntesis de los ligantes como la de los complejos en una ruta sintética simplificada empleando una sola carga de disolvente y generando como productos secundarios únicamente NaCl y H₂O. En la Sección 9.3 se detallará esta ruta de síntesis directa y sus ventajas.

9.2 Caracterización de los compuestos tipo pinza SNS de Ni(II)

Estos tres compuestos han resultado paramagnéticos por lo que no se pudieron llevar a cabo experimentos de resonancia magnética nuclear. Se utilizó una balanza magnética que trabaja mediante el método Evans, basado a su vez en una modificación del método de Gouy, para determinar el momento magnético de estos compuestos en polvo de acuerdo a los siguientes cálculos:

$$\chi_M = \frac{C_{bal} \cdot MW \cdot l \cdot (R - R_0)}{10^9 \cdot m}$$

Donde χ_M = susceptibilidad magnética molar, C_{bal} = constante de la balanza, MW = masa molar de la muestra, l = longitud de la muestra dentro del tubo, R = lectura del tubo con muestra, R_0 = lectura del tubo sin muestra, m = masa de la muestra; posteriormente

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kT\chi_M}{N\beta^2}} = 2.828 \cdot \sqrt{T \cdot \chi_M}$$

Donde μ_{eff} = momento magnético, k = constante de Boltzmann, T = temperatura, N = número de Avogadro y β^2 = magnetón de Bóhr.

El momento magnético determinado de esta forma para los complejos arroja valores entre 2.64 y 2.83 MB. Para saber el momento magnético de Ni(II) dentro de la molécula hay que considerar las contribuciones diamagnéticas del resto de estructura y sumarlas a estos valores, lo cual se puede hacer ya que tanto las susceptibilidades magnéticas o los momentos magnéticos de cada núcleo son aditivos; para esto se utilizaron las contribuciones de cada átomo (y del grupo piridina) presentes en la molécula tomando los

valores empíricos conocidos como Constantes de Pascal^[63]. Así, los momentos magnéticos corregidos están entre 2.82 y 2.92 MB, lo cual coincide con los valores comunes para Ni(II) en un ambiente paramagnético.

9.2.1 Caracterización del compuesto $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}\text{Cl}_2]$ (tBuSNS-Ni)

El compuesto es un sólido de color rosa oscuro con punto de descomposición en 235-237°C. El compuesto en disolución con disolventes coordinantes cambia su color a verde, esto es debido a que en estado sólido presenta una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada alrededor del centro metálico, mientras que en disolución se coordina con una molécula de disolvente adquiriendo una geometría octaédrica. Esto se discutirá junto con la difracción de rayos-X de este compuesto más adelante.

• Espectrometría de Masas del compuesto tBuSNS-Ni

En el espectro de masas de este compuesto (Figura 9.2.1.1) no puede observarse el ión molecular en 413 m/z, aunque la señal en 430 m/z (2%) puede corresponder al compuesto esperado coordinado con una molécula de agua. Por otro lado, el pico base, en 228 m/z (100%) corresponde a la pérdida de los dos cloros y dos terbutilos. Otros picos importantes aparecen en 284 m/z (85%), 376 m/z (56%) y 341 m/z (42%), correspondientes a la pérdida de dos cloros y un terbutilo; a la pérdida de un cloro, y a la pérdida de dos cloros, respectivamente.

⁶³ J. A. Chamizo-Guerrero, “Susceptibilidad magnética”, Tesis de licenciatura, UNAM, 1976.

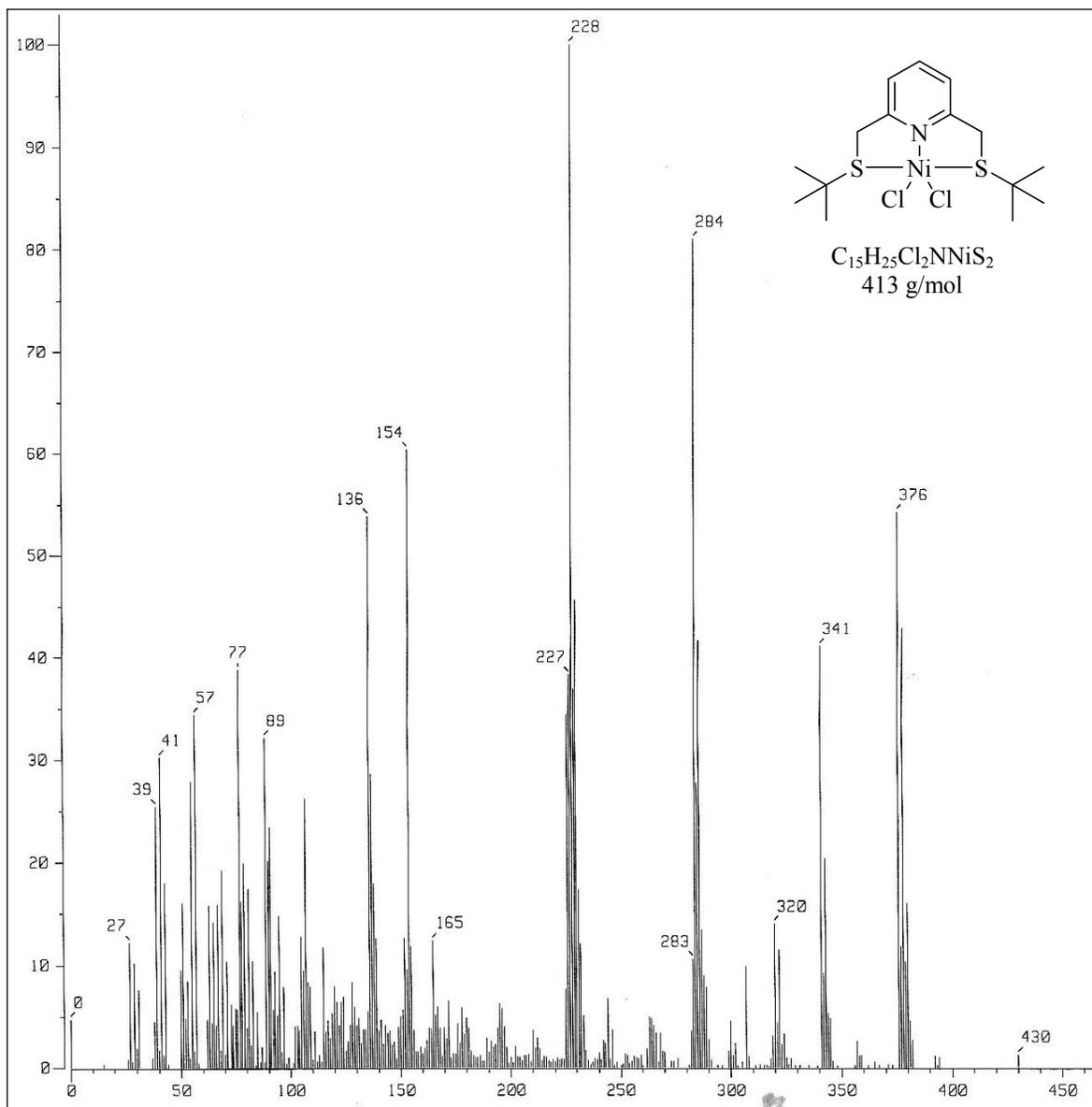


Figura 9.2.1.1 Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto
 $[Ni\{C_5H_3N-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl_2]$ (tBuSNS-Ni)

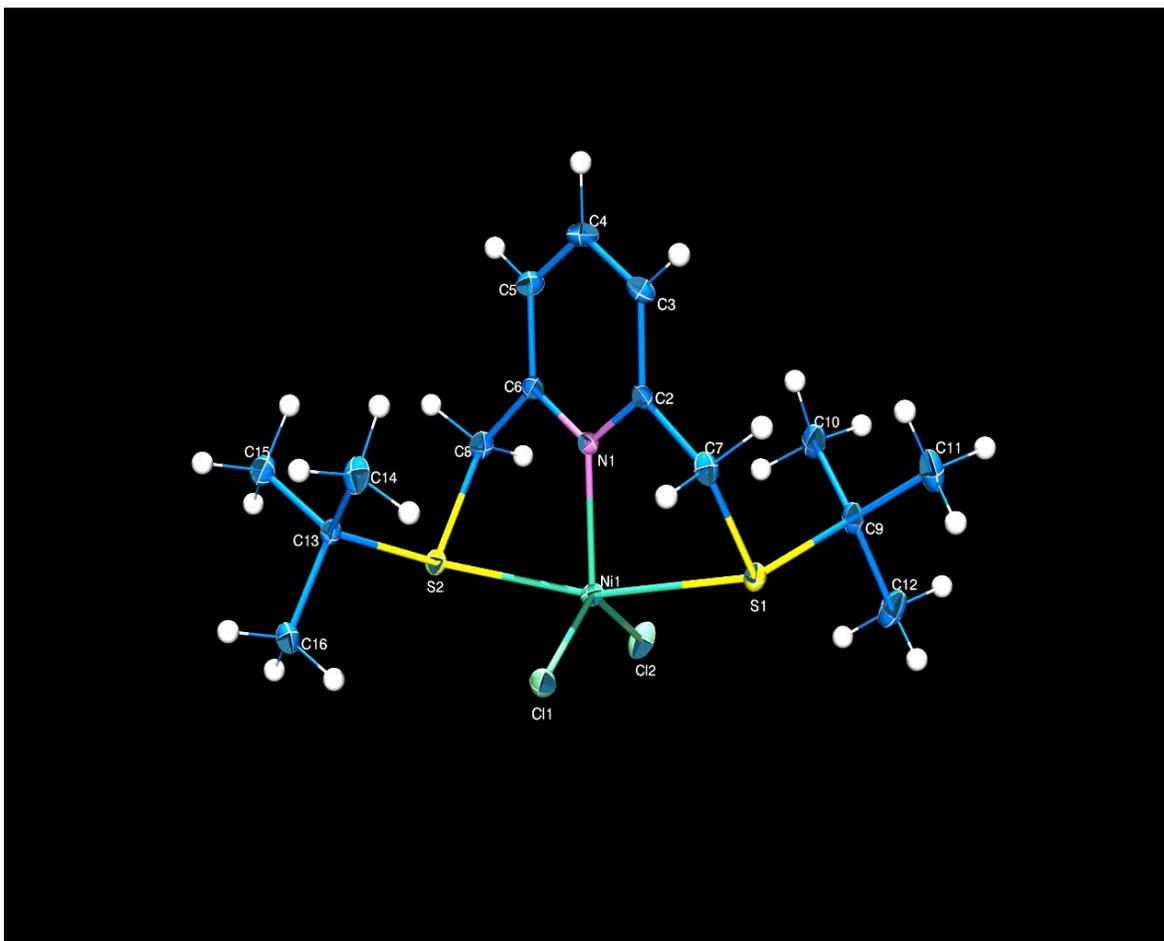
• Difracción de Rayos-X de monocristal de **tBuSNS-Ni**

Figura 9.2.1.2 Diagrama ORTEP al 50% del compuesto
 $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}\text{Cl}_2]$ tBuSNS-Ni

A partir de la evaporación lenta de una disolución de **tBuSNS-Ni** en CH_2Cl_2 se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de este compuesto por difracción de rayos-X. La Figura 9.2.1.2 muestra una representación ORTEP al 50% de probabilidad. La red cristalina presenta dos moléculas diferentes en la celda unitaria, las cuales se pueden observar en la Figura 9.2.1.3; estas dos moléculas no presentan diferencias significativas en distancias y ángulos de enlace. En general, se observa al átomo de níquel en una geometría bipirámide trigonal ligeramente distorsionada, fungiendo los átomos de nitrógeno y los dos cloros como los sustituyentes ecuatoriales, mientras los azufres están en las posiciones axiales. La Tabla 9.2.1.1 muestra algunas distancias y ángulos de enlace.

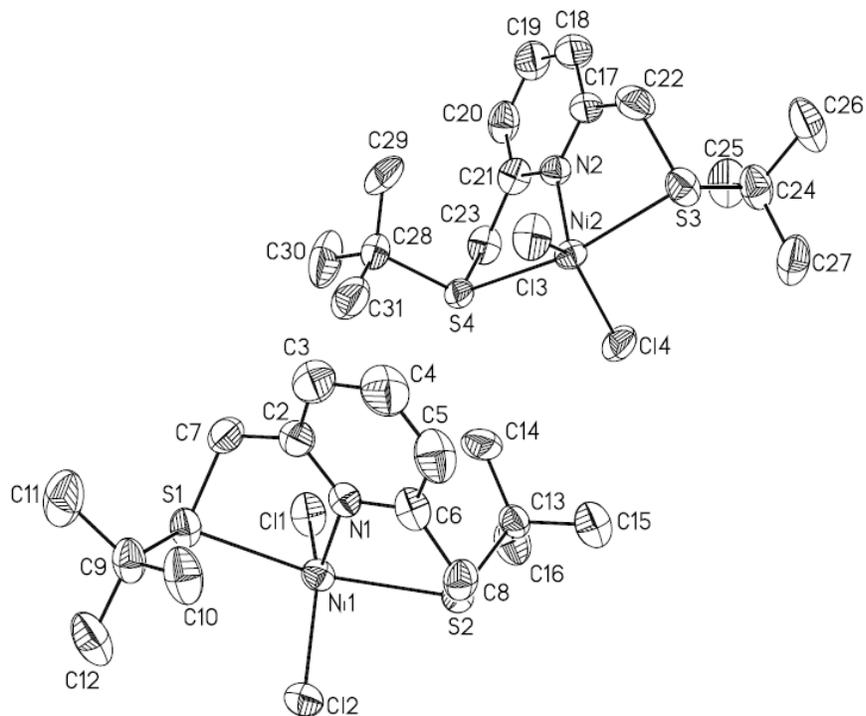


Figura 9.2.1.3 Diagrama ORTEP de los dos conformeros encontrados en la celda unitaria del monocristal de **tBuSNS-Ni**

Tabla 9.2.1.1 Algunas distancias y ángulos de enlace de $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_2\}\text{Cl}_2]$ **tBuSNS-Ni**

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Ni ₁ -N ₁	1.9996	Cl ₁ -Ni ₁ -Cl ₂	134.77
Ni ₁ -Cl ₂	2.2460	N ₁ -Ni ₁ -Cl ₂	115.29
S ₁ -Ni ₁	2.5087	S ₁ -Ni ₁ -S ₂	164.60
Ni ₁ -S ₂	2.5043	Cl ₂ -Ni ₁ -S ₂	87.47
Ni ₁ -Cl ₁	2.2685	N ₁ -Ni ₁ -S ₂	82.51

Sobre el cambio de color de este compuesto observado en disolución, como se mencionó en la introducción de la caracterización, el complejo cambia de color al ser disuelto en disolventes coordinantes, como tetrahidrofurano, dimetilformamida, acetona, isopropanol, etc., cambiando de color rosa a verde. Se logró obtener un monocristal del compuesto de una disolución saturada de **tBuSNS-Ni** en isopropanol del cual se obtuvieron resultados interesantes por medio de la difracción de rayos-X. La estructura obtenida se

presenta en la Figura 9.2.1.4 donde puede notarse que el disolvente ocupa el sitio de coordinación vacante sobre el níquel y de esta manera el ambiente alrededor del centro metálico adquirió una nueva geometría octaédrica con una ligera distorsión debida a la tensión de los brazos de la pinza y pasó de un compuesto de $16e^-$ a $18e^-$. El cambio de color, por lo tanto, se debe a que las transiciones electrónicas permitidas para un campo en las diferentes geometrías adoptadas requiere cantidades energéticas distintas, y en estos casos dicha energía corresponde a la región visible del campo electromagnético lo cual es común para metales de transición.

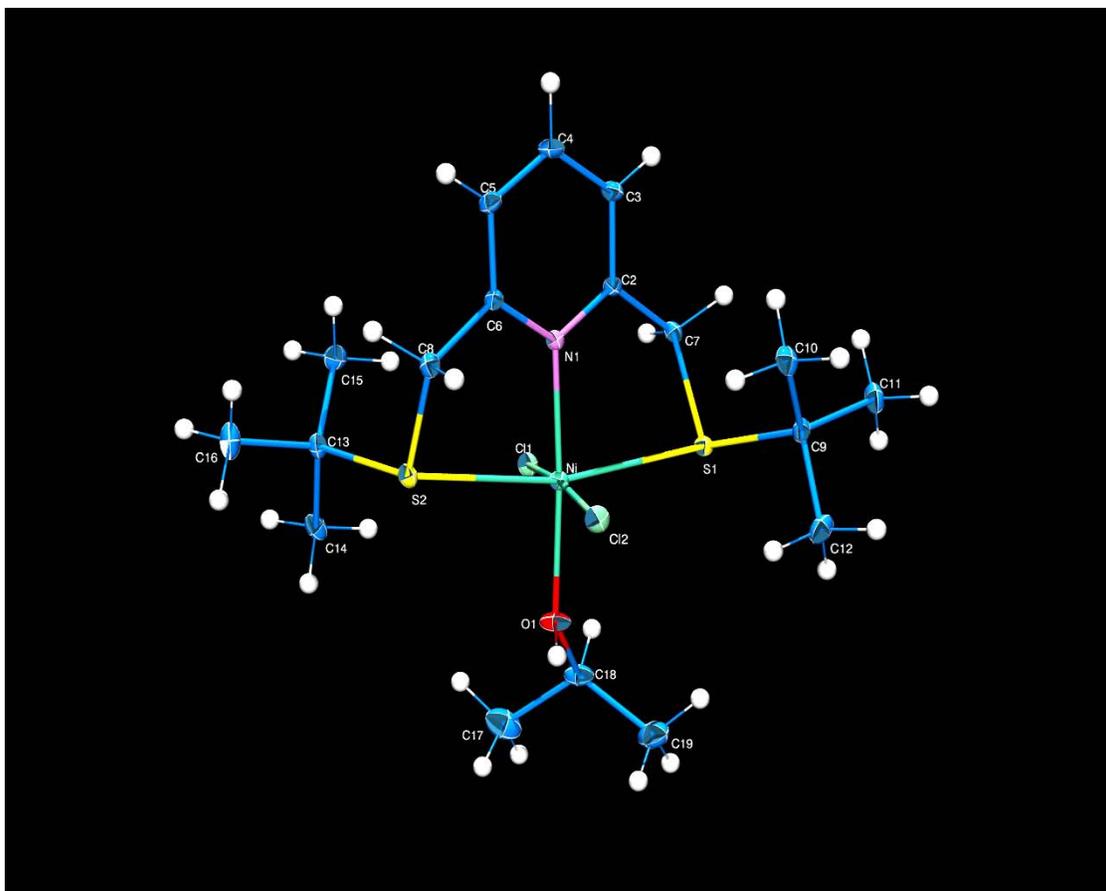


Figura 9.2.1.4 Diagrama ORTEP al 50% del compuesto
 $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}(\text{}^i\text{PrOH)Cl}_2] \cdot \text{tBuSNS-Ni-}^i\text{PrOH}$

Tabla 9.2.1.1 Algunas distancias y ángulos de enlace de $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_2\}(\text{PrOH})\text{Cl}_2]$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Ni-N	2.044	S ₂ -N-S ₁	166.25
Ni-S ₂	2.4855	N-Ni-O	176.20
Ni-S ₁	2.4678	Cl ₁ -Ni-Cl ₂	172.70
Ni-Cl ₁	2.4099	S ₂ -Ni-N	83.25
Ni-Cl ₂	2.3812	Cl ₁ -Ni-N	92.71
Ni-O	2.075	S ₂ -Ni-Cl ₁	100.97

Estos cambios de color resultan de gran interés ya que, como se mencionó en la Sección 1.2 (pág.1), estas especies pueden ser empleadas como sensores o indicadores^[14]. Este fenómeno sólo se vio en los compuestos de níquel, que puede formar compuestos tanto de 16 como de 18 electrones comúnmente, a diferencia de Pd(II) donde los compuestos de 18 e⁻ octaédricos no son comunes más que como intermediarios (p.ej. en los mecanismos de reacción presentados en el Capítulo 2). Dicha susceptibilidad de Ni(II) para estabilizar complejos de 18e⁻ tiene repercusión en su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado al menos de dos formas. Por un lado, varias de estas reacciones, como las presentadas en este trabajo, requieren en su último paso mecanístico la regeneración del catalizador de 16e⁻ a partir de aquél de 18e⁻, lo cual podría no ocurrir para estos compuestos de Ni(II) interrumpiendo la catálisis. Pero por otro lado, en reacciones como la de tioeterificación, la presencia de un reductor (p.ej. zinc) que habilite al centro metálico para poder coordinarse con el sustrato podría no ser necesaria, una vez que el metal ya sería propenso para expandir su número de coordinación.

9.2.2 Caracterización del compuesto $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}\}\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2$ (iBuSNS-Ni)

Este es un compuesto sólido microcristalino de color verde con punto de descomposición en 214-216°C; a diferencia del complejo anterior, su color no cambia al ser disuelto en distintos disolventes, esto se puede explicar por la formación del dímero el cual resulta muy estable, mismo que será discutido en la difracción de rayos-X más adelante.

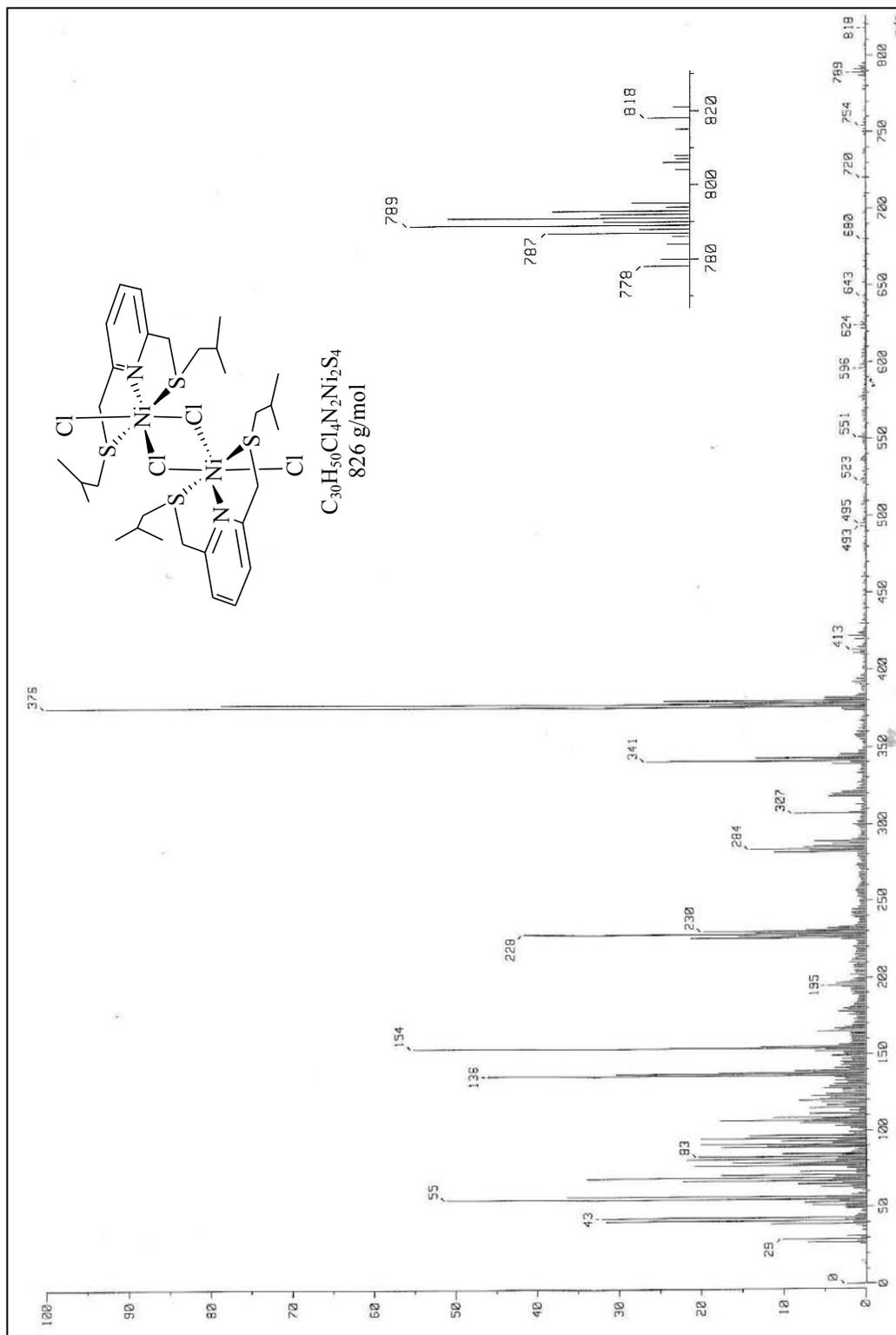


Figura 9.2.2.1 Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto $[Ni\{C_5H_3N-2,6-(CH_2S^iBu)_2\}Cl(\mu-Cl)]_2$

- Espectrometría de masas

En la Figura 9.2.2.1 del espectro de masas en la página anterior se puede observar el ión molecular del monómero en 413 m/z (2%) que coincide con la masa molar del compuesto esperado; a partir de éste encontramos en 376 m/z (100%) el pico que corresponde a la molécula menos un cloro y también el pico respectivo a la segunda pérdida de cloro en 341 m/z (27%). Pero además podemos notar picos relevantes a mayor relación masa/carga que indican la presencia de la especie dimérica, una vez que notamos la presencia de un pico importante en 789 m/z (3%); la especie dimérica (como el modelo planteado en la misma figura del espectro) tiene una masa molar de 826 g/mol (masa exacta: 822), de esta forma, este pico cuya ampliación se presenta también en el espectro, corresponde al dímero tras la pérdida de un cloro.

- Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **iBuSNS-Ni**

La estructura de este compuesto es sumamente interesante ya que comprende una especie dimérica de níquel con puentes de cloro en un ambiente tipo pinza, y hasta donde sabemos este sistema ha sido explorado muy poco, encontrándose únicamente los informes de Anacona^[43] y Tollhurst^[44] (pág.1). En este caso se ha podido observar uno de los efectos que tiene el sustituyente R en la serie de compuestos de níquel por cuestiones estéricas, siendo que el compuesto con R = ^tBu (**tBuSNS-Ni**) no es dimérico y aquél con R = ^sBu (**sBuSNS-Ni**) muy probablemente tampoco lo sea.

Como en el caso de **tBuSNS-Ni**, el compuesto **iBuSNS-Ni** esperado neutro comprendería cinco enlaces con el centro metálico, con lo que también ofrecería un sitio de coordinación vacante. Por medio de la difracción de rayos-X de este compuesto, se ha observado que el compuesto ha ocupado este sitio de coordinación formando puentes con un cloro de una molécula análoga vecina, asimismo esta segunda molécula comparte el otro cloro de la primer molécula, también como puente, de manera que cada subunidad adquiere una geometría octaédrica alrededor de su centro metálico.

El grupo R de los ligantes ha resultado clave para la formación del dímero, ya que para que níquel aumente su número de coordinación en este sistema, adquiere una geometría octaédrica y así el ensamble con otra unidad del complejo sólo puede lograrse de dos maneras: A) aquélla en la que el plano de cada metalociclo es perpendicular con el otro y

B) en donde los planos de los metalociclos son paralelos (ver Figura 9.2.2.3). Sin embargo, el ensamble de tipo A está impedido estéricamente por el átomo α al azufre del grupo R; esto inhabilita la formación de este ensamble para cualquiera de los tres casos de R (terbutilo, isobutilo y secbutilo; y en general para cualquier sustituyente R). En cambio, el ensamble del tipo B no genera dicho impedimento, aunque grupos R voluminosos α al azufre generan de nuevo impedimento para este sistema, y por ello sólo ciertos sustituyentes R habilitan la dimerización del compuesto.

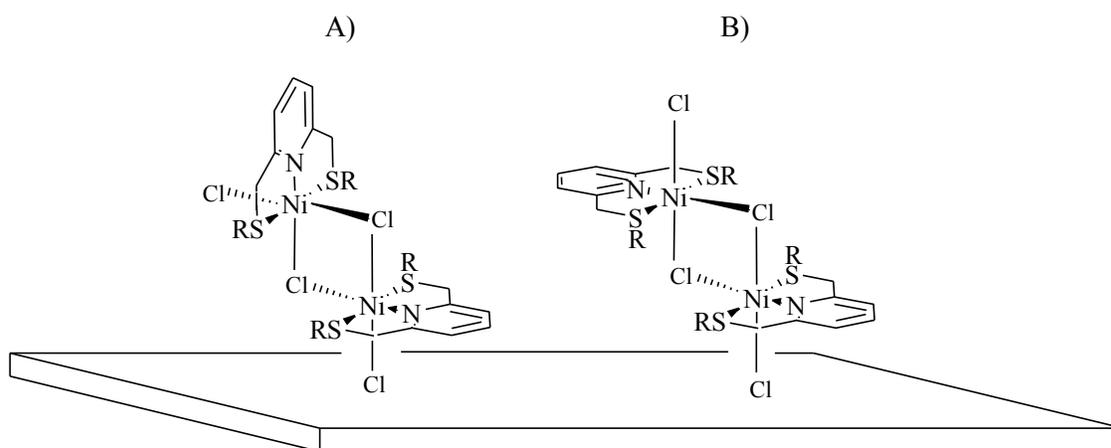


Figura 9.2.2.3 Posibilidades de orientación entre subunidades para un dímero de compuesto tipo pinza SNS de Ni(II). A) Con los planos de los metalociclos perpendiculares y B) con los planos paralelos

En el caso de los isómeros de butilo aquí utilizados, la ramificación de la cadena alifática a partir del carbono α al azufre dificulta la formación del dímero, y la doble ramificación la imposibilita, que es el caso de secbutilo y terbutilo, respectivamente, a diferencia de isobutilo donde la ramificación se produce hasta el carbono β al azufre.

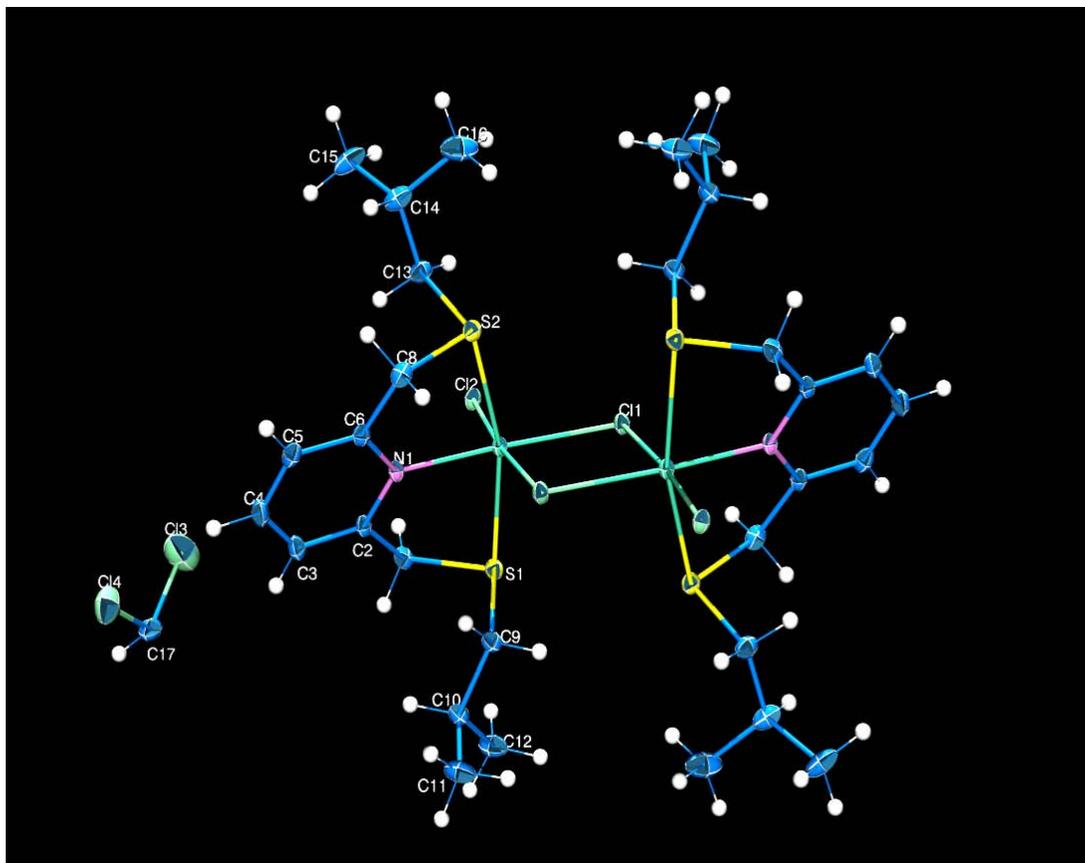
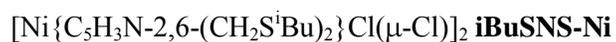


Figura 9.2.2.4 Diagrama ORTEP al 50% del compuesto

Tabla 9.2.1.1 Algunas distancias y ángulos de enlace de $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_2\}\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2 \text{iBuSNS-Ni}$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Ni-N	2.066	N-Ni-Cl ₁	174.26
S ₁ -Ni	2.4726	S ₁ -Ni-S ₂	164.03
Ni-S ₂	2.4391	Cl ₂ -Ni-μCl	174.39
Ni-Cl ₂	2.3896	S ₁ -Ni-Cl ₁	98.39
Ni-Cl ₁	2.4090	Cl ₂ -Ni-S ₁	86.84
Ni-μCl	2.4602	Cl ₂ -Ni-Cl ₁	91.76

Por ello en el compuesto **iBuSNS-Ni** sí se observa la formación del dímero de acuerdo con la difracción de rayos-X de monocristales obtenidos por evaporación lenta de una

disolución del compuesto en CH_2Cl_2 . Junto con el diagrama ORTEP de este compuesto (Figura 9.2.2.4) se muestra también una tabla de distancias y ángulos de enlace significativos (Tabla 9.2.2) donde se observa que el centro metálico se encuentra en un ambiente de coordinación octaédrico con puentes de cloro para la formación del dímero con los anillos aromáticos de cada subunidad en disposición paralela como en la estructura (B) de la Figura 9.2.2.3. Aparentemente este compuesto no muestra disposición en disolución para coordinarse fácilmente con otros sustratos, por ejemplo, disolventes coordinantes; aunque el hecho de que no cambia su color en ésta no es evidencia definitiva. Se comprobó la fortaleza de los puentes de cloros ya que se intentó romper estos enlaces con trifenilfosfina como se presenta en el esquema de la Figura 9.2.2.5, pero la reacción no se logró incluso a reflujo por tiempos prolongados.

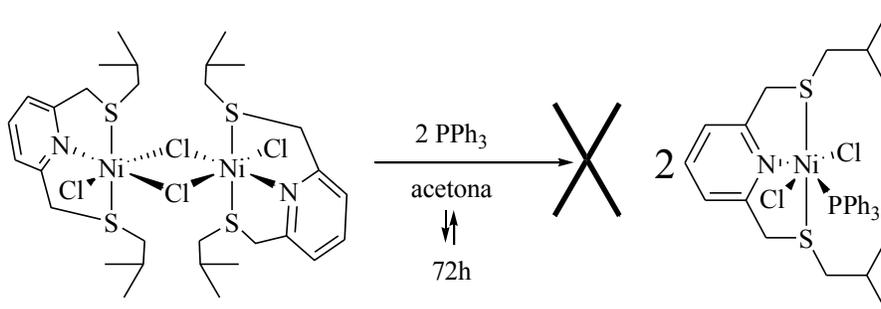


Figura 9.2.2.5 Esquema de reacción para la ruptura del dímero de **iBuSNS-Ni**, la reacción no procede

De esta última reacción se obtuvieron cristales los cuales fueron analizados por difracción de rayos-X (Figura 9.2.2.6), lo cual sirvió de evidencia para conocer la fuerza de los puentes de cloro ya que la molécula no presentó cambios y por lo tanto la reacción no procedió; además así se corroboró que la molécula tampoco se coordina con el disolvente dado que no aparece acetona en la molécula el cual fue el disolvente de reacción y del cual también se obtuvieron los monocristales para difracción mostrando la misma geometría para el compuesto.

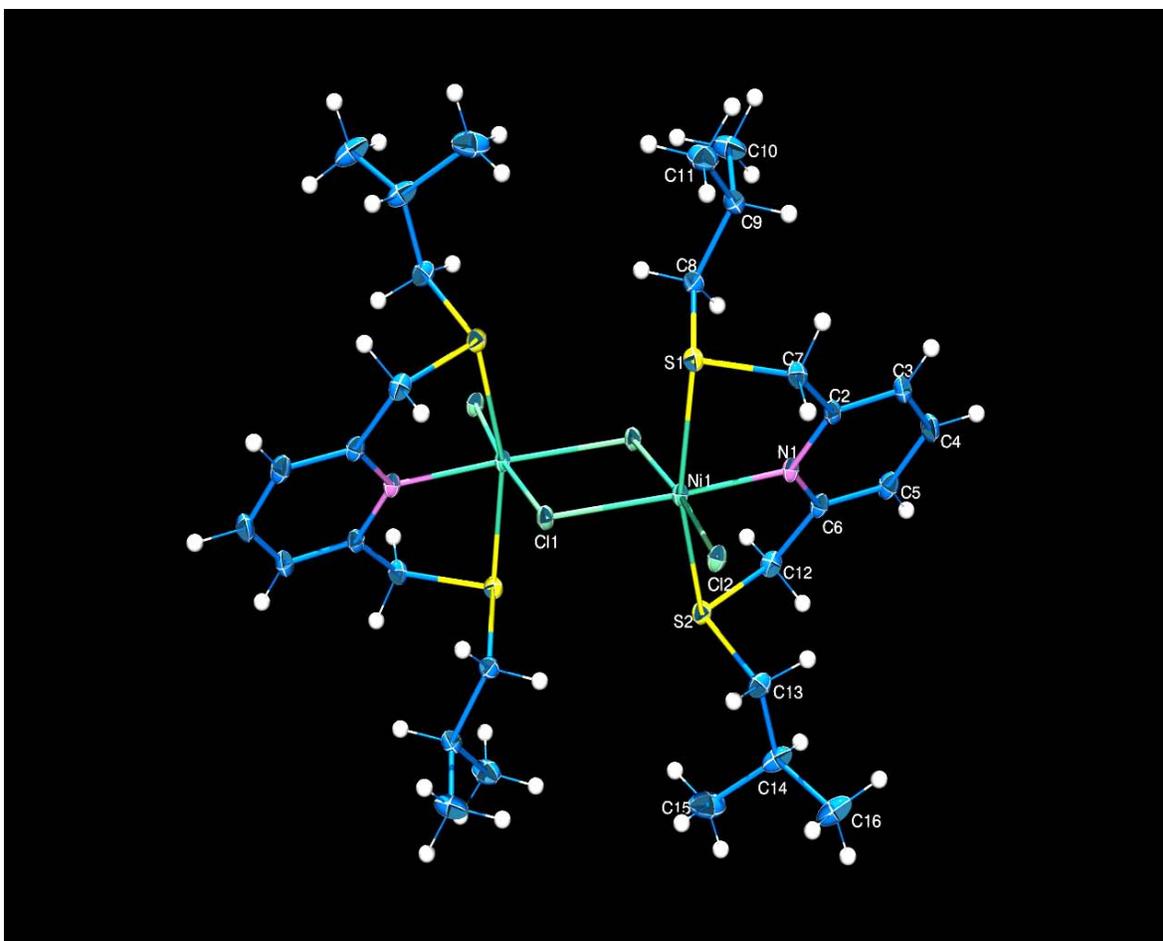


Figura 9.2.2.6 Diagrama ORTEP al 50% del compuesto **iBuSNS-Ni** tras su tratamiento con trifetilfosfina en acetona

9.2.3 Caracterización del compuesto $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_2\}\text{Cl}_2]$ (**sBuSNS-Ni**)

Este compuesto es un sólido color verde con punto de fusión en 174-176°C. Como se mencionó en la caracterización del compuesto anterior, se espera tener una especie monomérica ya que, como en caso de **tBuSNS-Ni**, el secbutilo presenta una ramificación en el carbono α al azufre lo que genera impedimento estérico que dificulta la formación del dímero, sin embargo no se cuenta con la difracción de rayos-X de este compuesto; empero, el comportamiento en disolución de esta especie es muy similar a lo observado para el compuesto **tBuSNS-Ni** (monómero), ya que también se observa un cambio apreciable de

color en disolución con disolventes coordinantes (p.ej. acetona, DMF, THF), aunque con una cinética más lenta, de verde a rojo.

- Espectrometría de masas del compuesto **sBuSNS-Ni**

El espectro de masas (Figura 9.2.3.2) presenta un pico correspondiente al ión molecular en 413 m/z (3%), siendo el pico 376 m/z (100%) que coincide con la pérdida de un cloro, asimismo se observa la pérdida del segundo cloro en 341 m/z (33%). Adicionalmente y de manera muy interesante, a mayores valores de masa/carga se ven señales de baja intensidad lo que puede indicar presencia del dímero, como la señal en 789 m/z (2%) atribuible al dímero menos un cloro como en el caso de **iBuSNS-Ni**, por ello, y su comportamiento en disolución, se puede pensar en que la especie presenta un equilibrio entre el dímero y el monómero: el compuesto puede presentarse como dímero en estado sólido y en disolución como el monómero coordinado al disolvente ya que de esta manera hay menor impedimento estérico, aunque conserva una geometría octaédrica alrededor del níquel.

- Análisis elemental del compuesto **sBuSNS-Ni**

Se tomó una muestra del complejo para su análisis elemental, los resultados se muestran en la Tabla 9.2.3. Ésta indica una correlación con el porcentaje experimental y teórico de carbono de 99%; en el caso del porcentaje de hidrógeno, la correlación experimental y teórica es de 97%; ésta es una evidencia complementaria sobre la presencia del compuesto esperado; sin embargo este análisis no nos da información sobre si se trata de un dímero o monómero, ya que los porcentajes son constantes entre estas dos posibles estructuras.

Tabla 9.2.3 Análisis elemental del compuesto $[\text{Ni}\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_2\}\text{Cl}_2]$ **sBuSNS-Ni** y su comparación con el porcentaje elemental teórico

Elemento	%Experimental	%Teórico	Correlación
			Experimental/Teórico
C	43.27%	43.61%	0.9922
H	5.94%	6.1%	0.9738

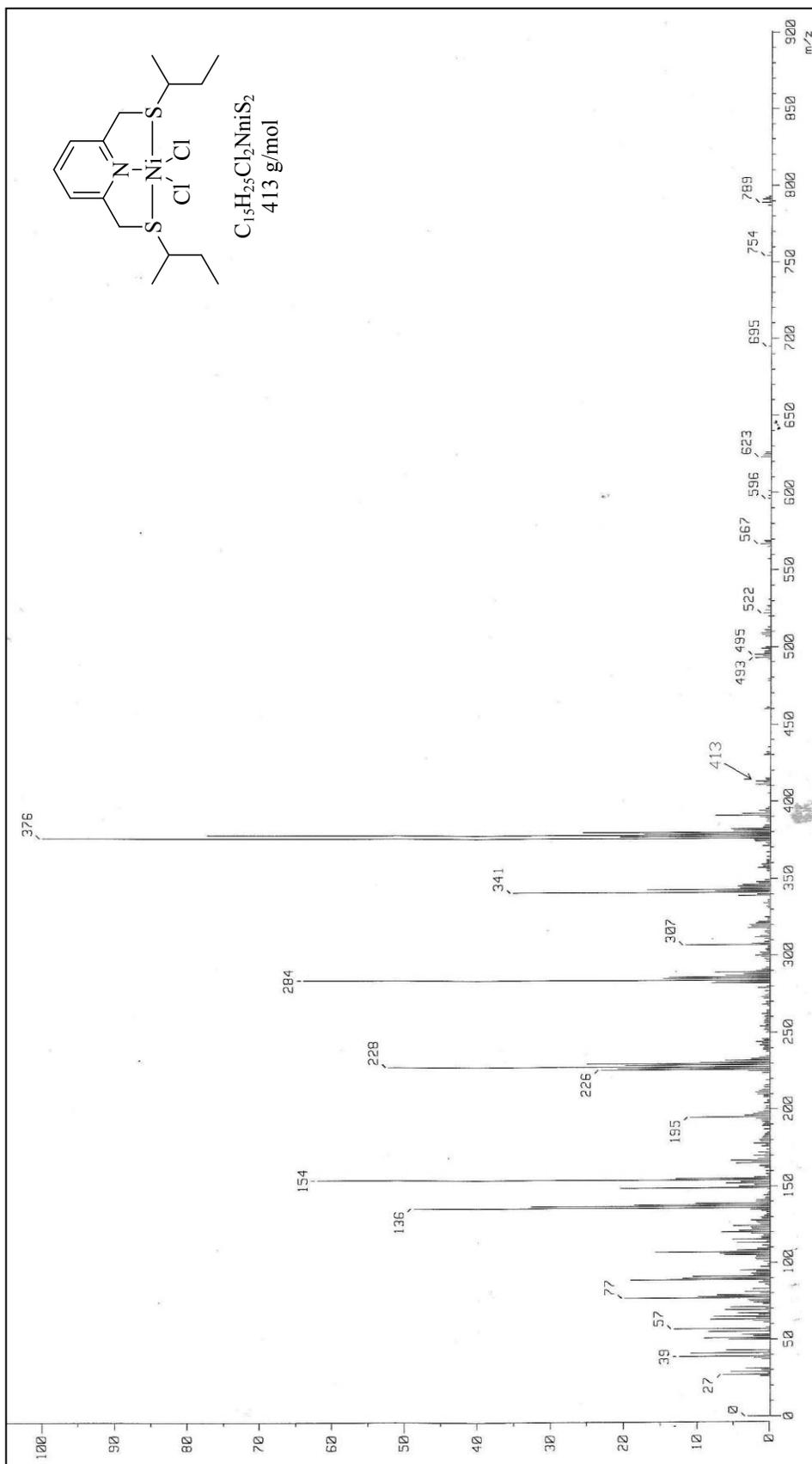


Figura 9.2.3.2 Espectro de masas del compuesto $[Ni\{C_5H_3N-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl_2]_2sBuSNS-Ni$

9.3 Ruta directa para la síntesis de los compuestos de níquel

Como en los compuestos de Pd(II) (Sección 7.3) se probó la síntesis directa de los complejos de níquel para una química más amigable. La Figura 9.3 muestra un esquema de esta reacción global.

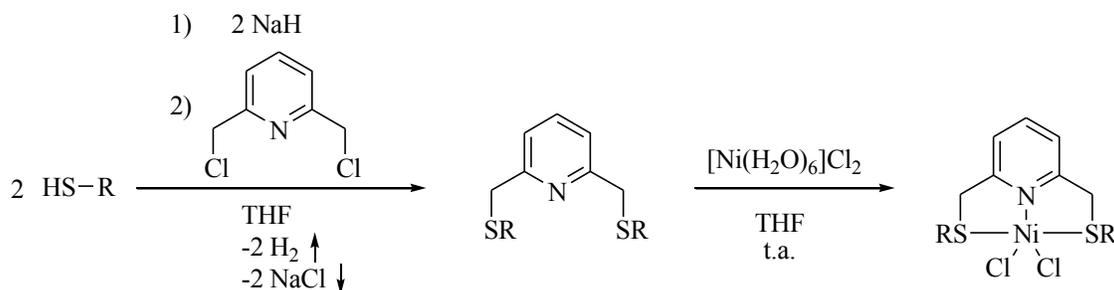


Figura 9.3 Esquema de reacción global alternativa para la obtención de los compuestos de níquel

De forma que una vez filtrada la reacción de obtención del ligante, la disolución resultante es agregada a una suspensión de NiCl₂·6H₂O en la mínima cantidad de THF, y de esta manera se ahorran disolventes y gracias a que la reacción de complejación procede a temperatura ambiente, todo el proceso de síntesis, desde los reactivos comerciales hasta la obtención del complejo tipo pinza no requiere energía más que para agitación y filtración. Este aspecto, aunado al uso de los compuestos en catálisis asistida por microondas la cual demuestra ser más eficiente que el calentamiento clásico (como se verá en el Capítulo 10), representa un proceso amigable con el medio ambiente.

Capítulo 10

Evaluación catalítica

Como se mencionó en el Capítulo 2, las reacciones de acoplamiento cruzado asistidas por catalizadores organometálicos y de coordinación son una herramienta fundamental hoy en día en la síntesis orgánica. Dentro de éstas, los acoplamientos carbono-carbono han sido un campo de intenso estudio tanto en la química orgánica como en la inorgánica, ya que los métodos más comunes para formar estos enlaces requerían de especies con carbonos muy nucleofílicos, lo que en un inicio fue abordado con compuestos de organolitio u organomagnesio (compuestos de Grignard); estas especies organometálicas forman parte del sustrato y las metodologías sintéticas son complicadas ya que estos compuestos reaccionan de forma espontánea con la humedad. Mediante reacciones como la de Heck o Suzuki-Miyaura los protocolos de síntesis requieren menos cuidados haciendo una química más accesible gracias a que los sustratos no necesitan derivatizaciones o protecciones especiales una vez que el agente catalítico se utiliza como una sustancia independiente y tiene alta selectividad.

En este trabajo los seis compuestos tipo pinza obtenidos fueron evaluados como catalizadores en la reacción de Suzuki-Miyaura en vista de que sobre el protocolo de Heck existen reportes ya sobre el estudio del compuesto **tBuSCS-Pd** demostrando alta actividad^[38,39]. Complementario a la formación de enlaces C-C, la formación de enlaces con oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo es también de primordial interés, por ello los compuestos también fueron evaluados como catalizadores en la reacción de tioeterificación C-S y de Buchwald-Hartwig C-N.

Los seis compuestos fueron probados de manera independiente, y su actividad fue evaluada tanto bajo calentamiento térmico como bajo radiación por microondas con fines comparativos. Las metodologías y los resultados se discuten a continuación.

10.1 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura

Para este acoplamiento se realizó la reacción mostrada en la Figura 10.1.1. Como puede observarse, la proporción del catalizador con respecto al yodobenceno es de 0.2% en mol (2 miliequivalentes). Para las reacciones con el compuesto dimérico **iBuSNS-Ni** se utilizó entonces 0.1% en mol (tanto en estos experimentos como en los de las secciones 10.2 y 10.3) de forma que la equivalencia con los otros catalizadores se conservara con respecto al centro metálico.

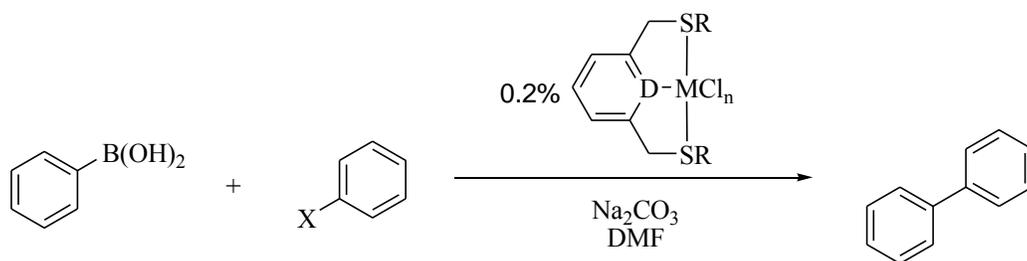


Figura 10.1.1 Protocolo de catálisis de la reacción tipo Suzuki-Miyaura utilizado. X = I, Br.

Para ésta y las otras evaluaciones catalíticas (tioeterificación y Buchwald-Hartwig), la reacción se llevó a cabo en sistemas cerrados de tubos de vidrio debidamente sellados y bajo agitación. Una vez terminado el tiempo de calentamiento, la agitación también es detenida y al alcanzar la temperatura ambiente, se tomó una alícuota de 0.5 mL de la fracción orgánica de la mezcla de reacción y se filtró para luego ser diluída con diclorometano 1:5. Esta mezcla es inyectada a un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. El porcentaje de conversión del halogenuro de benceno es determinado por análisis cuantitativo del cromatograma obtenido en base al halogenuro de benceno residual de la siguiente forma.

$$\%C = 100 \times \frac{A.B.}{A.X. + A.B.}$$

Donde $\%C$ = por ciento de conversión de sustrato, $A.B.$ = área del pico correspondiente a bifenilo y $A.X.$ = área del pico correspondiente a yodobenceno.

A continuación se presentan los resultados empleando yodobenceno como sustrato (Figura 10.1.2 y Tabla 10.1.1).

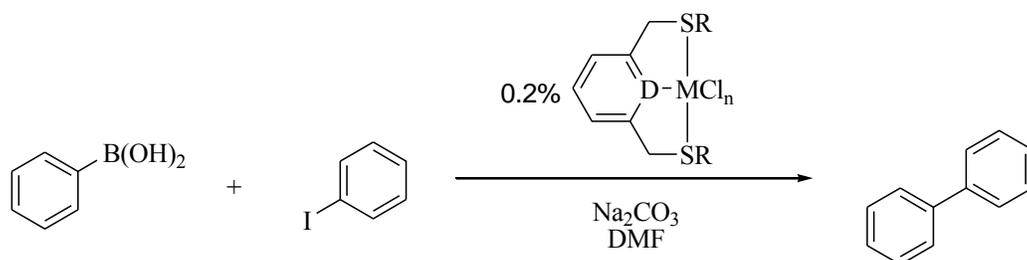


Figura 10.1.2 Protocolo de catálisis de la reacción tipo Suzuki-Miyaura utilizando yodobenceno

Tabla 10.1.1 %Conversión de yodobenceno en la reacción tipo Suzuki-Miyaura catalizada por los compuestos tipo pinza SCS-Pd(II) y SNS-Ni(II) bajo calentamiento térmico clásico y bajo microondas

Catalizador	Calentamiento térmico	Calentamiento por microondas	
	(110°C, 10h)	(75W, 5min)	(75W, 10min)
	34.4%	67.4%	>99%
	36.1%	69.3%	>99%
	35.0%	64.3%	>99%
	<1%	<1%	<1%

La Tabla 10.1.1 muestra los resultados de catálisis; en ella se puede ver que los compuestos de níquel no mostraron actividad catalítica en la reacción tipo Suzuki-Miyaura, lo cual se puede atribuir a la dificultad que presentan los compuestos de níquel para formar enlaces covalentes con carbono, como los intermediarios organometálicos necesarios en su mecanismo. Por otro lado, los compuestos de paladio resultaron ser de buenos a excelentes catalizadores dependiendo de las condiciones empleadas. Y respondiendo a los objetivos de esta tesis podemos observar que los catalizadores produjeron rendimientos excelentes bajo microondas, además no hubo aparente descomposición de los catalizadores ya que no se produjo precipitado negro y la disolución al terminar la catálisis permanece del color que tiene al inicio de la reacción. También sabemos que la especie catalítica no fue Pd(0) una vez que se repitió uno de los experimentos empleando una gota de Hg(0) presente en la mezcla de reacción y aún así la formación de bifenilo tuvo lugar.

Bajo un análisis energético se puede determinar que el calentamiento bajo microondas es más económico, ya que en esta reacción el volumen de disolvente es 4.5 mL; la energía necesaria para calentar este volumen de 25 a 110°C por el método convencional, en función de la capacidad térmica específica de DMF es de más de 200 kJ, esto es, sólo para llegar a la temperatura de reacción, sin considerar que el reóstato empleado mantiene la temperatura constante durante 10 horas por lo que sigue aplicando energía en intervalos (el sistema no puede estar totalmente aislado). Con el empleo de microondas el uso total de energía de radiación en las reacciones de 10 minutos es de 45 kJ, y tomando en cuenta que la relación entre la energía de entrada y la energía de salida del dispositivo de microondas es de 1.5, la energía total utilizada (salvo agitación) se encuentra alrededor de 67.5 KJ, lo cual significa menos de 1/3 de la energía empleada con el calentamiento clásico.

Es de interés notar en la Tabla 10.1.1 que el control de las condiciones bajo empleo de microondas se realizó por medio de la potencia y el tiempo de reacción; una vez que experimentos preliminares bajo microondas controlando la temperatura arrojaron resultados de porcentajes de conversión similares a aquellos bajo calentamiento térmico clásico en 1 hora de reacción. Dado que cuando se controla la temperatura, programando el dispositivo para mantenerla en 110°C, operativamente el aparato aplica microondas al mismo tiempo que monitorea la temperatura y conforme se acerca a los 110°C, la potencia que utiliza es

cada vez menor; y una vez alcanzado este punto, sólo aplica 1-3 watts de potencia al detectar un decaimiento en la temperatura; de esta forma la mezcla de reacción no aprovecha la radiación de manera constante y el fenómeno que ocurre es parecido al del calentamiento térmico convencional, ya que la temperatura se conserva en el sistema por el aislamiento parcial de éste y por su calor latente, mientras la aplicación de las microondas ocurre con toda su potencia en menos de dos minutos que tarda la mezcla de reacción en alcanzar dicha temperatura.

Por otro lado, al controlar la potencia, la temperatura de la mezcla de reacción tiene un aumento asintótico, en el cual ésta se eleva drásticamente al principio pero tiene un máximo alrededor de 210°C (empleando DMF^[64]) debido a que, a mayores temperaturas, la velocidad de relajación de las moléculas es mayor y la radiación las acelera en menor magnitud que a bajas temperaturas. Por ello se reafirmó con estos experimentos que, para un correcto y provechoso uso de las microondas es de primordial importancia que los sustratos, incluido el catalizador soporten altas temperaturas, como los catalizadores tipo pinza empleados en este trabajo.

El dispositivo de microondas empleado en este trabajo requiere que se especifique un máximo de temperatura cuando se hace control de la potencia, ya que el tubo de reacción soporta un límite de presión, para el caso de la reacción tipo Suzuki-Miyaura, esta temperatura máxima (T_{\max}) se estableció en 200°C; una vez alcanzados los mismos, la potencia de radiación se detiene y espera hasta los 197°C para aplicar de nuevo el pulso cuadrado de 75W, y continúa de esta forma hasta completar el tiempo de reacción especificado.

Gracias a esta tecnología también se pudieron monitorear y registrar los perfiles de temperatura, presión y potencia de las reacciones llevadas a cabo. En la Figura 10.1.3 se muestra el perfil energético para una reacción bajo microondas mediante a) control de la temperatura y b) control de la potencia, donde se observa que aún para reacciones de 2 horas de duración mediante el control de la temperatura, el aprovechamiento de las microondas es prácticamente nulo que mediante el control de la potencia por 6 minutos; al mismo tiempo la presión y la temperatura alcanzadas en b son mayores.

⁶⁴ Se hace una discusión sobre los disolventes aquí empleados en la Sección 10.3.

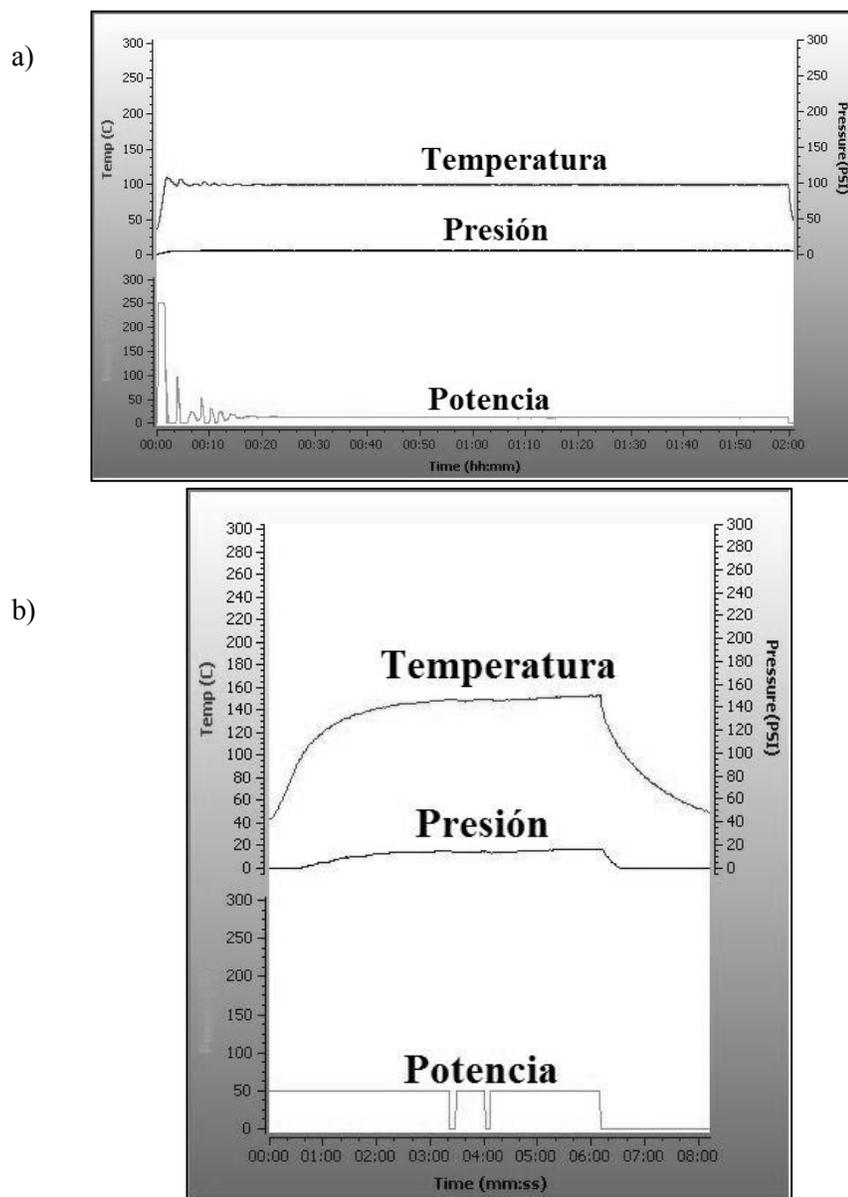


Figura 10.1.3 Gráficas de perfil de temperatura, presión y potencia de reacciones bajo microondas mediante a) control de temperatura y b) control de potencia.

Una vez que se encontró actividad importante en esta reacción por parte de los compuestos de Pd(II) aquí obtenidos, y con el objeto de analizar estos catalizadores con sustratos más difíciles de activar pero a la vez más accesibles y menos costosos, se llevaron a cabo los experimentos bajo microondas empleando esta vez bromobenceno (Figura 10.1.4). Los resultados se muestran en la Tabla 10.1.2.

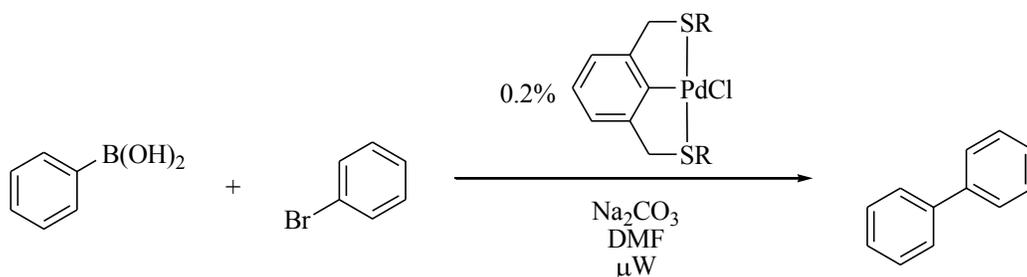


Figura 10.1.4 Protocolo de catálisis de la reacción tipo Suzuki-Miyaura utilizando bromobenceno

Tabla 10.1.2 %Conversión de bromobenceno en la reacción tipo Suzuki-Miyaura catalizada por los compuestos tipo pinza SCS-Pd(II) bajo microondas

Catalizador	Calentamiento por microondas	
	(75W, 10min)	(75W, 20min)
	76.63%	84.32%
	73.72%	83.60%
	76.35%	84.11%

La Tabla 10.1.2 muestra que los compuestos tipo pinza SCS de Pd(II) siguen teniendo una actividad catalítica muy importante aún frente a bromobenceno como sustrato la cual es una materia prima considerablemente menos reactiva que el yodobenceno ya que el enlace Br-Ph es más fuerte. También se puede observar, como en la Tabla 10.1.1 que los sustituyentes R sobre el azufre de los catalizadores no producen diferencias importantes en su comportamiento catalítico.

Se eligió entonces utilizar bromobencenos con *para*-sustituyentes (G) de distinta naturaleza electrónica para evaluar también su porcentaje de conversión utilizando **tBuSCS-Pd** como catalizador (Figura 10.1.5). Los resultados se muestran en la Tabla 10.1.3.

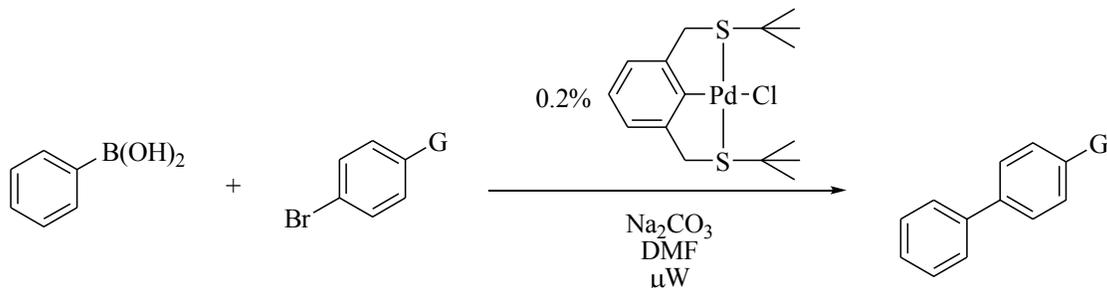


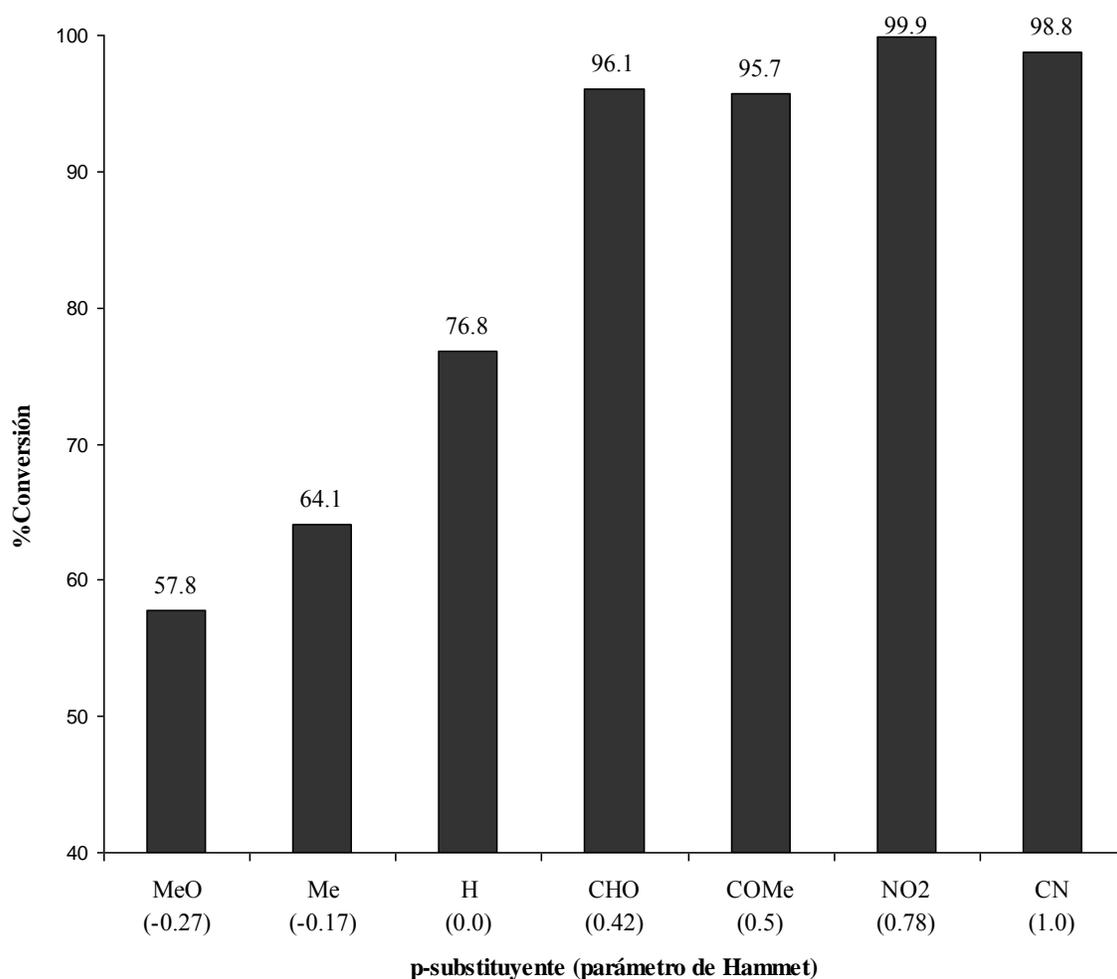
Figura 10.1.5 Protocolo de catálisis de la reacción tipo Suzuki-Miyaura utilizando bromobencenos *para*-sustituídos

Tabla 10.1.3 %Conversión de bromobencenos con *p*-sustituyentes (G) en la reacción de Suzuki-Miyaura empleando **tBuSCS-Pd** como catalizador y microondas^a

<i>p</i> -Bromobenceno	Producto	%Conversión
		98.8
		>99
		95.7
		96.1
		76.8
		64.1
		57.8

^aCondiciones: μW , 75W, 10min., $T_{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$

Los resultados obtenidos muestran una relación entre el porcentaje de conversión y el parámetro de Hammet (σ) del *p*-sustituyente^[65], este último a su vez está en función del grado con el que este sustituyente resta fuerza al enlace Br-Ph por efecto inductivo. La Gráfica IV.10.1 muestra el porcentaje de conversión en función del parámetro de Hammet encontrando una relación directa hasta que todo el reactivo se ha transformado.



Gráfica IV.10.1 %Conversión de *p*-bromobenzenos en la reacción catalizada por **tBuSCS-Pd** vs. el parámetro de Hammet del sustituyente del bromobenceno

⁶⁵ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, p.165.

El efecto observado de que el porcentaje de conversión sea mayor conforme crece el parámetro de Hammet del sustituyente en la posición *para* del bromobenceno es coherente con el mecanismo, ya que éste último indica que dicho sustrato lleva a cabo una adición oxidante sobre el catalizador lo cual se promueve mientras más débil sea el enlace Br-Ph.

10.2 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-S de tioeterificación

La reacción llevada a cabo para el acoplamiento carbono-azufre se muestra en la Figura 10.2.1. El material, así como el procedimiento para el análisis posterior a la reacción es igual al empleado en la sección anterior. Las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla 10.2.1.

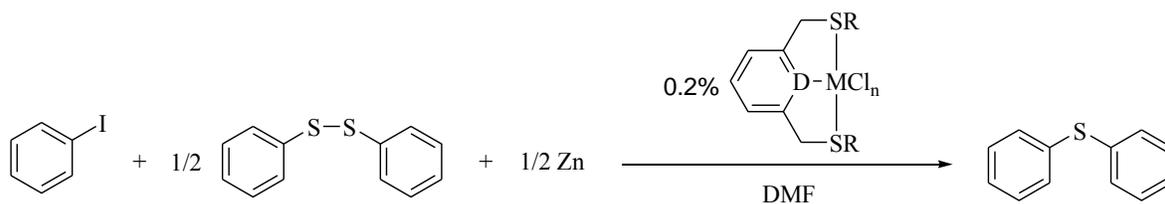
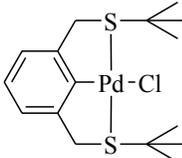
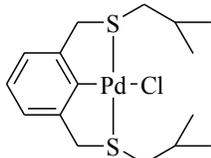
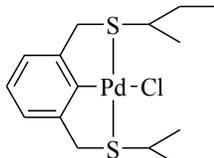
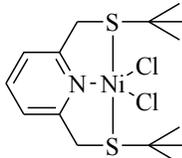
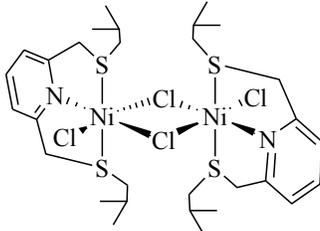
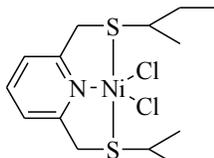


Figura 10.2.1 Protocolo de catálisis de la reacción de tioeterificación utilizado

En contraste a los resultados observados para los acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura, en esta reacción los compuestos de paladio tuvieron una baja actividad catalítica mientras que los de níquel demostraron una excelente actividad bajo microondas. Este desempeño de los catalizadores está vinculado con el mecanismo de reacción (pág.1) en donde el primer paso no es una adición oxidante como en el caso de la reacción de Suzuki-Miyaura, en lugar de esto el mecanismo requiere tanto en su primera como en su penúltima fase la habilitación del centro metálico para formar especies con estado de oxidación I y III, respectivamente, fenómeno que ocurre mejor con níquel que con paladio.

Tabla 10.2.1 %Conversión en la reacción de tioeterificación catalizada por compuestos SCS-Pd(II) y SNS-Ni(II) por calentamiento térmico clásico y por microondas

Catalizador	Calentamiento térmico	Calentamiento por μW
	(110°C, 10h)	(100W, 5min) ^a
	24.2%	13.6%
	14.4%	7.1%
	N.D.	8.4%
	64.7%	>99%
	38.8%	>99%
	40.9%	>99%

^aT_{max} = 200°C

Comparando no sólo los metales, sino los sustituyentes sobre el azufre de los brazos del ligante tipo pinza en los compuestos de Ni(II), vemos que el catalizador con isobutilos ha tenido una menor actividad en esta reacción probablemente por la alta estabilidad de la especie dimérica, por otro lado, el catalizador con mayor actividad catalítica es el compuesto de Ni(II) con terbutilos probablemente porque, opuestamente al catalizador anterior, éste no puede formar la especie dimérica. También se puede observar que, como en el caso de la reacción tipo Suzuki-Miyaura, los catalizadores más activos producen mejores resultados, y con menor empleo de tiempo y energía, cuando son utilizados bajo microondas, ya que bajo esta tecnología el gasto energético es de 90kJ mientras que por calentamiento clásico se emplean >200kJ.

Adicionalmente se llevaron a cabo experimentos de esta reacción con distintos disulfuros como sustratos empleando al catalizador **tBuSNS-Ni** bajo microondas (Figura 10.2.2). Los resultados se muestran en la Tabla 10.2.2.

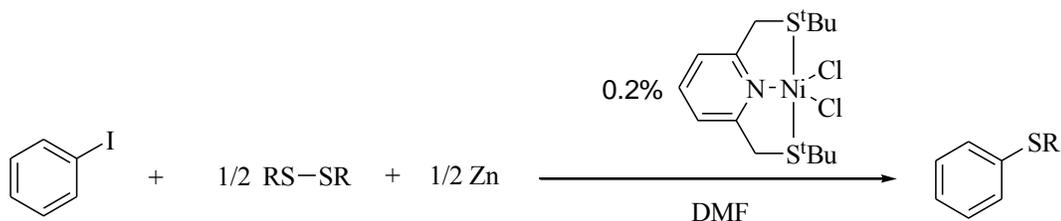
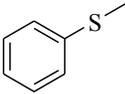
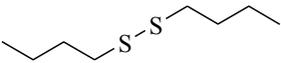
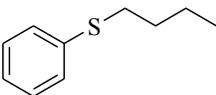
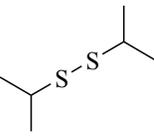
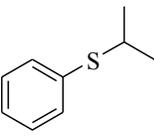
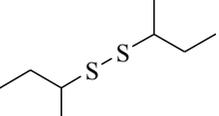
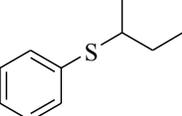
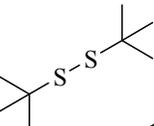
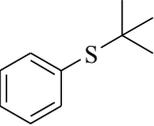
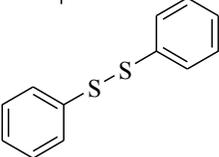
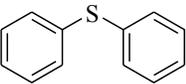


Figura 10.2.2 Protocolo de catálisis de la reacción de tioeterificación con distintos ditioéteres

Tabla 10.2.2 %Conversión en la reacción de tioeterificación empleando distintos ditioéteres y **tBuSNS-Ni** como catalizador bajo microondas^a

RS-SR	Producto	%Conversión
		>99%
		>99%
		43.8%
		16.3%
		<1%
		>99%

^aCondiciones: μ W, 100W, 5min., $T_{\max} = 200^{\circ}\text{C}$

Como vemos en la Tabla 10.2.2 no todos los sustratos tuvieron una buena conversión; en estos casos se ha visto que el impedimento estérico juega un papel importante en el rendimiento de la reacción, lo cual coincide con este experimento para los sustratos alifáticos; en el caso del difenildisulfuro, la presencia de los anillos aromáticos repercute en un enlace S-S de menor fuerza en comparación con los sustratos con grupos alifáticos por lo que el compuesto es más lábil para interactuar con el intermediario catalítico de Ni(I).

10.3 Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig

Para este acoplamiento, la reacción fue la siguiente:

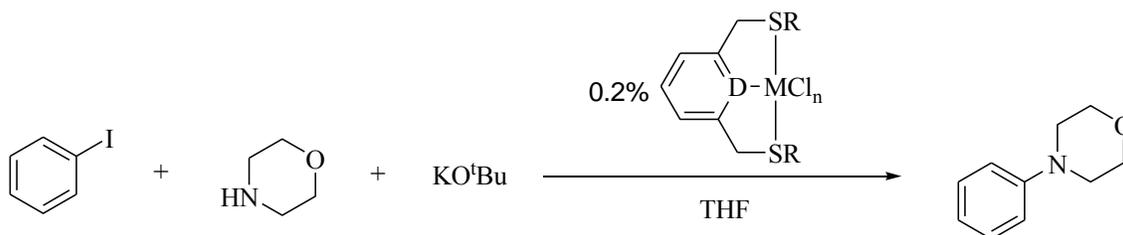


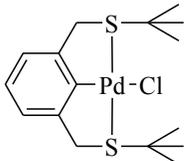
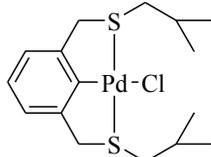
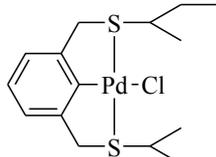
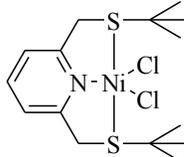
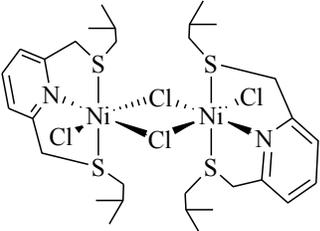
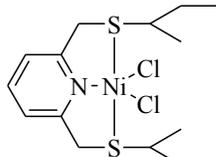
Figura 10.3.1 Protocolo de catálisis de la reacción Buchwald-Hartwig utilizado

Una vez más, el material empleado, así como el procedimiento para el análisis posterior a la reacción fue equivalente a aquél de las secciones anteriores; aunque en este caso los tubos de reacción y el disolvente (THF) en estos experimentos fueron secados y utilizados bajo atmósfera de nitrógeno antes de ser cerrados para iniciar la reacción debido a la naturaleza de la base empleada terbutóxido de potasio. Los resultados presentados en la Tabla 10.3.1 indican que los catalizadores tuvieron una actividad buena para esta reacción bajo calentamiento térmico clásico pero baja actividad bajo microondas para los tiempos empleados. No se observa una diferencia significativa entre paladio y níquel como catalizadores.

Un fenómeno importante que se observó fue que el rendimiento de las reacciones fue entre tres y cuatro veces mayor por medio del calentamiento térmico convencional que bajo microondas; a pesar de que el tiempo de reacción para este acoplamiento bajo calentamiento clásico fue 50% mayor que en los dos protocolos vistos anteriormente, el tiempo de reacción bajo microondas fue 200% mayor. La causa del bajo rendimiento de esta reacción mediante microondas deriva de la poca respuesta que tiene el disolvente empleado, tetrahidrofurano, ante las microondas, por lo que la influencia de esta radiación no provocó un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción como se hubiera deseado; y es que el factor de relajación, $\tan \delta$, de THF es de apenas 1/4 comparado con el de DMF (0.161 y 0.047 respectivamente) que fue el disolvente empleado en las reacciones anteriores, ya que la respuesta de este último se encuentra justo en la media de la gama de disolventes

presentes en el laboratorio, además de que es ideal para reacciones como la de Suzuki-Miyaura y la de tioeterificación.

Tabla 10.3.1 %Conversión de yodobenceno en la reacción tipo Buchwald-Hartwig catalizada por los compuestos tipo pinza SCS-Pd(II) y SNS-Ni(II) bajo calentamiento térmico clásico y bajo microondas

Catalizador	Calentamiento térmico	Calentamiento por microondas	
	(120°C, 15h)	(100W, 15min) ^{a*}	(120°C, 1h) ^b
	63.1%	15.3%	44.5%
	63.8%	29.1%	38.5%
	N.D.	23.8%	N.D.
	59.1%	18.9%	44.5%
	60.1%	19.3%	36.7%
	83.7%	21.8%	45.8%

^a Control de potencia, *T_{max} = 155°C

^b Control de temperatura

Se intentó también el uso de DMF como disolvente para el acoplamiento carbono-nitrógeno sin lograr mejorar los resultados presentados en la Tabla 10.3.1, observándose un comportamiento desfavorable para esta transformación química derivando en reacciones parásitas indeseables.

Pese a esto, dada la aspiración de obtener mejores resultados mediante el uso de las microondas, se aumentó el tiempo de reacción a 1 hora y, una vez visto que la radiación continua no tendría una fuerte influencia, los experimentos se llevaron a cabo bajo control de temperatura. Estos resultados se presentan también en la Tabla 10.3.1 y muestran un aumento importante de conversión con respecto a los experimentos de 15 minutos, esta vez sin un gasto mayor de energía ya que la potencia no es constante; sobre estos experimentos se muestra en la Figura 10.3.2 el perfil termodinámico tanto del experimento mediante control de potencia como de control de temperatura.

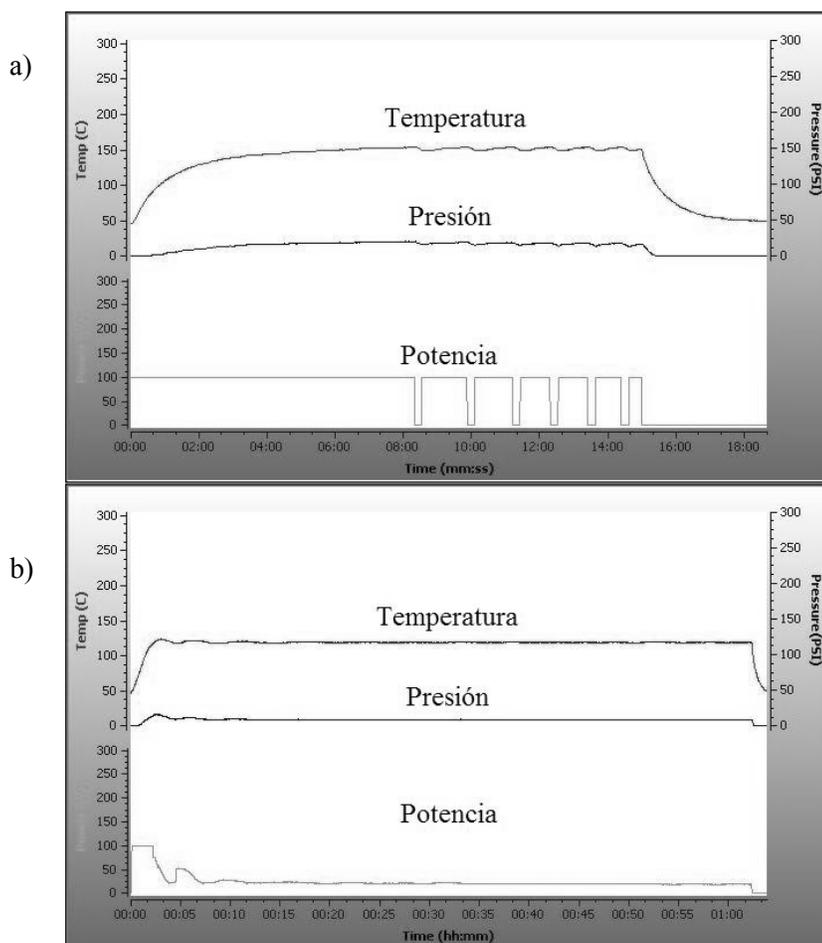


Figura 10.3.2 Perfil energético de la reacción de acoplamiento C-N mediante a) control de potencia (100W, 15min, $T_{\max} = 155^{\circ}\text{C}$) y b) control de temperatura (120°C , 1h)

Conclusiones

Conclusiones

El diseño de compuestos tipo pinza presentado en este trabajo permitió obtener compuestos con propiedades estructurales y electrónicas adecuadas para su uso como catalizadores donde se observó además que los ligantes tipo pinza, tanto SCS como SNS otorgaron una alta estabilidad térmica a sus derivados de Pd(II) y Ni(II), respectivamente.

De esta forma se obtuvieron seis compuestos tipo pinza SDS con mercaptanos alifáticos de fórmula general $[M\{C_5H_3D-2,6-(CH_2SR)_2\}Cl_n]$, $M = Pd$ ($D = C$, $n = 1$), $M = Ni$ ($D = N$, $n = 2$) y $R = tBu, iBu, sBu$; cinco de ellos sin precedentes en la literatura.

Los compuestos de Ni(II) con este tipo de ligantes pueden expandir su número de coordinación y formar especies con geometría octaédrica en presencia de disolventes coordinantes. Los compuestos de Ni(II) pueden dimerizar a menos de que presenten ramificaciones en el carbono del grupo R α al azufre.

Gracias a lo robusto de los compuestos aquí obtenidos, fue posible llevar a cabo reacciones de catálisis asistidas por microondas para el aprovechamiento de esta radiación como fuente alternativa de energía.

Mediante el empleo de microondas, los compuestos de paladio demostraron una excelente actividad catalítica para la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura. Los complejos de níquel exhibieron una excelente actividad catalítica para la reacción de acoplamiento C-S de tioeterificación.

Las especies aquí presentadas mostraron una actividad catalítica moderada, tanto bajo microondas como con calentamiento térmico clásico, para la reacción de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig.

La selección del disolvente para reacciones bajo microondas es crucial en función de la respuesta que tiene éste a la radiación para aumentar su temperatura. En particular, las reacciones en DMF producen mejores rendimientos bajo microondas que bajo calentamiento clásico, mientras que el fenómeno es opuesto en el caso de THF.

La influencia del grupo R en el desempeño de los catalizadores es muy baja, aunque en el caso de la reacción de tioeterificación, grupos R con bajo impedimento estérico producen

una ligera disminución en el rendimiento del catalizador probablemente por la dimerización del catalizador.

Hasta donde sabemos, este trabajo representa un estudio sin precedentes con respecto a la evaluación catalítica de compuestos tipo pinza bajo microondas. Además estos compuestos no habían sido utilizados como catalizadores para acoplamiento C-N.

Es posible la síntesis de catalizadores robustos adecuados para acoplamiento cruzado, a base de materias primas accesibles y mediante transformaciones químicas sencillas con productos secundarios no tóxicos al medio ambiente e incluso, en algunos casos, sin el uso de energía en sus procesos de obtención. En específico, el acoplamiento C-S de tioeterificación mediado por los compuestos tipo pinza de níquel obtenidos directamente de la síntesis de los ligantes es un proceso con aproximaciones hacia la Química Verde.

Parte Experimental

Parte Experimental**• Material y Reactivos**

Tanto las reacciones de síntesis de los compuestos como las reacciones de catálisis bajo calentamiento térmico clásico así como bajo microondas se llevaron a cabo en material de vidrio pyrex previamente secado en estufa con barras de agitación magnética con recubrimiento de teflón. Todos los disolventes (tetrahidrofurano, tolueno, acetona, metanol, dimetilformamida, hexano, diclorometano) fueron adquiridos comercialmente de J.T. Baker. El THF y el tolueno se destilaron de sodio/benzofenona antes de su uso. Los alquiltioles (HSR), así como cloruro de níquel(II) hexahidratado; α,α' -dicloro-1,3-xileno; 2,6-bis(clorometil)piridina; hidruro de sodio, Celita®, cloroformo- d_1 , yodobencenos, ácido fenilborónico, carbonato de sodio, mercurio elemental, ditioéteres (RS-SR), zinc elemental, morfolina y terbutóxido de potasio fueron adquiridos de Aldrich Chemicals Co. y, junto el reactivo $PdCl_2$ adquirido de Pressure Chemical Co., fueron utilizados como se recibieron a menos de que se indique otro procedimiento previo de purificación.

• Instrumentos de Análisis

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de los ligantes $[C_6H_4-1,3-(CH_2S^tBu)_2]$ y $[C_6H_4-1,3-(CH_2S^iBu)_2]$, y del compuesto $[Pd\{C_6H_4-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl]$ **tBuSCS-Pd** se realizaron en un aparato Bruker-Avance (F), 1H a 300MHz y ^{13}C a 75MHz. Los demás experimentos de RMN se realizaron en un aparato Jeol GX300, 1H a 300MHz y ^{13}C a 75 MHz. Los experimentos de Espectrometría de Masas para los ligantes se realizaron por análisis de iones positivos por Impacto Electrónico (IE), mientras que esta espectroscopía para los compuestos tipo pinza se realizaron por análisis de iones positivos por Bombardeo de Átomos Rápidos (Xenon a 3keV) (FAB^+) en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A en voltaje de 10kV; se utilizó una matriz de alcohol *p*-nitrobencílico (NOBA). Los experimentos de Análisis Elemental se determinaron en un aparato Perkin Elmer 240. La determinación de puntos de fusión se llevó a cabo en capilares en un aparato MEL-TEMP y son reportados sin corrección. Los análisis por Cromatografía de Gases con acoplamiento a Espectrometría de Masas (CG-EM) se realizaron en un aparato Agilent 6890N GC con una columna capilar de DB-1MS de 30 m acoplada a un aparato Agilent 5973 Inert Mass Selective Detector. Los experimentos de Difracción de Rayos-X de monocristal se midieron a 291 K

en un difractómetro de rayos-X Bruker SMART APEX CCD equipado con un tubo de rayos-X de Molibdeno ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). El detector se colocó a 4.837 cm del cristal. Las estructuras fueron resueltas por el método Patterson utilizando el programa SHELXS-97. Los momentos magnéticos fueron determinados a partir de los complejos sólidos con una balanza de susceptibilidad magnética Magway MSB Mk1, Sherwood Scientific LTD.

• *Reacciones con microondas*

Todas las reacciones llevadas a cabo bajo microondas se realizaron en un reactor CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer.

• *Procedimiento representativo para la síntesis de los ligantes SCS [C₆H₄-1,3-(CH₂SR)₂]*

Para la síntesis del ligante [C₆H₄-1,3-(CH₂S^tBu)₂], a una suspensión bajo agitación y a temperatura ambiente de hidruro de sodio NaH (0.8971g, 37.5mmol) en 100mL de THF previamente destilado, se agregaron lentamente 2.8mL (25.0mmol) de terbutilmercaptano HSCMe₃ (ρ 0.801g/mL). La mezcla de reacción se dejó bajo agitación por 10 minutos. Transcurrido este tiempo, a esta mezcla se agregó lentamente una disolución de α,α' -dicloro-1,3-xileno (2.1792g, 12.5mmol) en 30mL de THF previamente destilado. La reacción se dejó bajo agitación por 5 horas. A partir de este tiempo la mezcla de reacción es filtrada al vacío con Celita® sobre el papel filtro y posteriormente el THF de la disolución resultante es evaporado al vacío con un rotavapor (Rendimiento 97%). Para la síntesis de los ligantes con isobutilo y secbutilo se emplean los butilmercaptanos (HSC₄H₉) correspondientes en cantidades equimolares (Rendimientos: [C₆H₄-1,3-(CH₂SⁱBu)₂] 94% y [C₆H₄-1,3-(CH₂S^sBu)₂] 97%).

• *Procedimiento representativo para la síntesis de los ligantes SNS [C₅H₃N-2,6-(CH₂SR)₂]*

Para la síntesis de estos compuestos se sigue una metodología análoga a la empleada para los ligantes SCS sólo que en el presente caso se utiliza 2,6-bis(clorometil)piridina en cantidades equimolares (Rendimientos [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^tBu)₂] 95%, [C₅H₃N-2,6-(CH₂SⁱBu)₂] 98% y [C₅H₃N-2,6-(CH₂S^sBu)₂] 98%).

- *Procedimiento representativo para la síntesis de los compuestos tipo pinza SCS de Pd(II)*
 $[Pd\{C_6H_3-2,6-(CH_2SR)_2\}Cl]$

Para la síntesis de $[Pd\{C_6H_3-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl]$ **tBuSCS-Pd**, a una suspensión de $PdCl_2$ (0.8866g, 5mmol) en 35mL de tolueno, previamente destilado, bajo agitación, a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno, se le agregó lentamente una disolución del ligante SCS $[C_6H_4-1,3-(CH_2S^tBu)_2]$ (1.41g, 5mmol) en 25mL de tolueno previamente destilado. La reacción continuó por 2 horas en atmósfera de nitrógeno y bajo reflujo. La disolución adquiere un color café claro y después de este tiempo la mezcla de reacción se filtra al vacío utilizando Celita® sobre el papel filtro. La disolución resultante es evaporada al vacío en un rotavapor y el sólido obtenido (en este caso y el de **iBuSCS-Pd**) es redisolto en 5-8mL de diclorometano para ser precipitado con 40mL de hexano. Después de 15 minutos de agitación, la disolución es filtrada para dar lugar al producto sólido color café (Rendimiento 87%). Para la síntesis de los compuestos con isobutilo y secbutilo se emplean los ligantes SCS correspondientes $[C_6H_4-1,3-(CH_2SR)_2]$ en cantidades equimolares (Rendimientos: **iBuSCS-Pd** 83% (sólido amarillo) y **sBuSCS-Pd** 86% (aceite amarillo)).

- *Procedimiento representativo para la síntesis de los compuestos tipo pinza SNS de Ni(II)*
 $[Ni\{C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2\}Cl_2]$ ($R = ^tBu$ y sBu) y $[Ni\{C_5H_3N-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl(\mu-Cl)]_2$

Para la síntesis de $[Ni\{C_6H_3-2,6-(CH_2S^tBu)_2\}Cl_2]$ **tBuSNS-Ni**, a una suspensión de $[NiCl_2(H_2O)_6]$ (1.188g, 5mmol) en 35mL de acetona, bajo agitación y a temperatura ambiente, se le agregó lentamente una suspensión del ligante SNS $[C_5H_3N-2,6-(CH_2S^tBu)_2]$ (**ligSNS-tBu**) (1.415g, 5mmol) en 25mL de acetona. Se permite que la reacción proceda por 30 minutos a temperatura ambiente. La disolución adquiere un color café rojizo y después de este tiempo la mezcla de reacción se filtra por vacío utilizando Celita® sobre el papel filtro y lavando con acetona. La disolución resultante es evaporada al vacío en un rotavapor y el sólido obtenido de color rosa es redisolto en 5-8mL de diclorometano para ser precipitado con 40mL de hexano. Después de 15 minutos de agitación, se elimina el disolvente por filtración (Rendimiento 95%). Para la síntesis de los compuestos con isobutilo y secbutilo se emplean los ligantes SNS correspondientes $[C_5H_3N-2,6-(CH_2SR)_2]$ en cantidades equimolares (Rendimientos: **iBuSNS-Ni** 96% (sólido verde) y **sBuSCS-Pd** 95% (sólido verde)).

• *Procedimiento representativo para la evaluación catalítica de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura*

En un tubo de vidrio se agregan 0.318g (3mmol) de carbonato de sodio, 0.3654g (3mmol) de ácido fenilborónico, 0.28mL de yodobenceno (2.5mmol), 4.5mL de DMF, 2.1mg (5 μ mol) del catalizador y una barra magnética, entonces el tubo es cerrado. Debe cuidarse que no queden residuos sólidos en las paredes del tubo por encima de la altura del disolvente. Para las reacciones con calentamiento térmico convencional, el tubo es sumergido en un baño de aceite con agitación magnética a 110°C. Después de 10 horas, el tubo es retirado del baño de aceite y se espera a que alcance temperatura ambiente. Para las reacciones con calentamiento por microondas, el tubo es depositado en un contenedor aislante de teflón que forma parte del reactor del aparato de microondas y una vez situado el dispositivo de monitoreo de presión se inicia el conteo del tiempo y el pulso continuo de microondas a 75W hasta alcanzar 200°C donde se detiene el pulso completamente. Éste es aplicado nuevamente al alcanzar la mezcla de reacción los 197°C; los ciclos son detenidos al llegar al tiempo deseado de reacción a partir del primer pulso y el tubo es enfriado con aire hasta los 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura ambiente, en ambos casos, se toma una alícuota de 0.5mL del seno de la mezcla de reacción y se filtra eliminando el sólido. La disolución resultante es diluída a 1.5mL con diclorometano y 1 μ L de esta mezcla es analizada por CG-EM.

• *Procedimiento representativo para la evaluación catalítica de acoplamiento C-S de tioeterificación*

En un tubo de vidrio se agregan 0.1962g (3mmol) de zinc en polvo, 0.327g (2.5mmol) de disulfuro de difenilo (o del respectivo disulfuro que se quiera emplear, en cantidades equimolares), 0.28mL de yodobenceno (2.5mmol), 4.5mL de DMF, 2.1mg (5 μ mol) del catalizador y una barra magnética, entonces el tubo es cerrado. Debe cuidarse que no queden residuos sólidos en las paredes del tubo por encima de la altura del disolvente. Para las reacciones con calentamiento térmico convencional, el tubo es sumergido en un baño de aceite con agitación magnética a 110°C. Después de 10 horas, el tubo es retirado del baño de aceite y se espera a que alcance temperatura ambiente. Para las reacciones con calentamiento por microondas, el tubo es depositado en un contenedor aislante de teflón que forma parte del reactor del aparato de microondas y una vez situado el dispositivo de monitoreo de presión se inicia el conteo del tiempo y el pulso continuo de microondas

a 100W hasta alcanzar 200°C donde se detiene el pulso completamente. Éste es aplicado nuevamente al alcanzar la mezcla de reacción los 197°C; los ciclos son detenidos al llegar al tiempo deseado de reacción a partir del primer pulso y el tubo es enfriado con aire hasta los 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura ambiente, en ambos casos, se toma una alícuota de 0.5mL del seno de la mezcla de reacción y se filtra eliminando el sólido. La disolución resultante es diluída a 1.5mL con diclorometano y 1µL de esta mezcla es analizada por CG-EM.

• *Procedimiento representativo para la evaluación catalítica de acoplamiento C-N tipo Buchwald-Hartwig*

En un tubo de vidrio previamente evacuado y bajo atmósfera de nitrógeno, se agregan 0.2883g (3mmol) de terbutóxido de potasio, 0.26mL (3mmol) de morfolina, 0.28mL de yodobenceno (2.5mmol), 4.5mL de DMF, 2.1mg (5µmol) del catalizador y una barra magnética, entonces el tubo es cerrado. Debe cuidarse que no queden residuos sólidos en las paredes del tubo por encima de la altura del disolvente. Para las reacciones con calentamiento térmico convencional, el tubo es sumergido en un baño de aceite con agitación magnética a 120°C. Después de 15 horas, el tubo es retirado del baño de aceite y se espera a que alcance temperatura ambiente. Para las reacciones con calentamiento por microondas, el tubo es depositado en un contenedor aislante de teflón que forma parte del reactor del aparato de microondas y una vez situado el dispositivo de monitoreo de presión se inicia el conteo del tiempo y el pulso continuo de microondas a 100W hasta alcanzar 155°C donde se detiene el pulso completamente. Éste es aplicado nuevamente al alcanzar la mezcla de reacción los 150°C; los ciclos son detenidos al llegar a 15 minutos de reacción a partir del primer pulso y el tubo es enfriado con aire hasta los 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura ambiente, en ambos casos, se toma una alícuota de 0.5mL del seno de la mezcla de reacción y se filtra eliminando el sólido. La disolución resultante es diluída a 1.5mL con diclorometano y 1µL de esta mezcla es analizada por CG-EM.

Anexos

Table 1. Crystal data and structure refinement for tBuSCS-Pd.

Identification code	tBuSCS-Pd
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₅ Cl Pd S ₂
Formula weight	423.33
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P b c n
Unit cell dimensions	a = 9.6670(12) Å alpha = 90 deg. b = 14.5296(19) Å beta = 90 deg. c = 12.8013(16) Å gamma = 90 deg.
Volume	1798.0(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.564 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.402 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size	0.21 x 0.13 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.53 to 25.38 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -17<=k<=17, -15<=l<=15
Reflections collected	13780
Independent reflections	1648 [R(int) = 0.0471]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.8432 and 0.7439
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1648 / 0 / 96
Goodness-of-fit on F ²	0.979
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0478
R indices (all data)	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0486
Largest diff. peak and hole	0.328 and -0.651 e.Å ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Pd	5000	711 (1)	7500	30 (1)
S	7332 (1)	861 (1)	7855 (1)	33 (1)
Cl	5000	-948 (1)	7500	49 (1)
C (1)	5000	2075 (2)	7500	31 (1)
C (2)	6245 (2)	2560 (1)	7442 (1)	32 (1)
C (3)	6238 (2)	3514 (1)	7448 (1)	37 (1)
C (4)	5000	3989 (2)	7500	40 (1)
C (5)	7564 (2)	2023 (2)	7364 (2)	41 (1)
C (6)	7590 (2)	965 (2)	9290 (2)	44 (1)
C (7)	9109 (2)	1221 (2)	9461 (2)	75 (1)
C (8)	6628 (3)	1667 (2)	9782 (2)	65 (1)
C (9)	7299 (3)	13 (2)	9712 (2)	66 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for tBuSCS-Pd.

Pd-C(1)	1.981 (3)
Pd-S	2.3097 (5)
Pd-S#1	2.3097 (5)
Pd-Cl	2.4103 (9)
S-C(5)	1.816 (2)
S-C(6)	1.860 (2)
C(1)-C(2)	1.397 (2)
C(1)-C(2)#1	1.397 (2)
C(2)-C(3)	1.386 (3)
C(2)-C(5)	1.498 (2)
C(3)-C(4)	1.383 (2)
C(4)-C(3)#1	1.383 (2)
C(6)-C(9)	1.512 (3)
C(6)-C(8)	1.517 (3)
C(6)-C(7)	1.530 (3)
C(1)-Pd-S	84.608 (13)
C(1)-Pd-S#1	84.608 (13)
S-Pd-S#1	169.22 (3)
C(1)-Pd-Cl	180.0
S-Pd-Cl	95.392 (13)
S#1-Pd-Cl	95.392 (13)
C(5)-S-C(6)	104.47 (10)
C(5)-S-Pd	98.03 (6)
C(6)-S-Pd	109.43 (7)
C(2)-C(1)-C(2)#1	119.4 (3)
C(2)-C(1)-Pd	120.31 (13)
C(2)#1-C(1)-Pd	120.31 (13)
C(3)-C(2)-C(1)	120.00 (18)
C(3)-C(2)-C(5)	121.72 (18)
C(1)-C(2)-C(5)	118.28 (19)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2 (2)
C(3)#1-C(4)-C(3)	120.2 (3)
C(2)-C(5)-S	110.88 (13)
C(9)-C(6)-C(8)	110.7 (2)
C(9)-C(6)-C(7)	110.4 (2)
C(8)-C(6)-C(7)	111.4 (2)
C(9)-C(6)-S	104.69 (15)
C(8)-C(6)-S	112.48 (14)
C(7)-C(6)-S	106.84 (15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, y, -z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for tBuSCS-Pd. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	27(1)	26(1)	36(1)	0	-2(1)	0
S	29(1)	31(1)	39(1)	0(1)	-2(1)	4(1)
Cl	36(1)	30(1)	80(1)	0	-1(1)	0
C(1)	33(2)	28(1)	33(2)	0	-3(1)	0
C(2)	29(1)	31(1)	36(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	34(1)	32(1)	45(1)	2(1)	1(1)	-7(1)
C(4)	43(2)	26(1)	51(2)	0	-2(1)	0
C(5)	32(1)	36(1)	54(1)	6(1)	3(1)	-2(1)
C(6)	43(1)	52(1)	36(1)	-2(1)	-9(1)	4(1)
C(7)	54(2)	110(2)	61(2)	-6(2)	-23(1)	-6(2)
C(8)	80(2)	74(2)	41(1)	-12(1)	-5(1)	18(1)
C(9)	81(2)	67(2)	49(2)	16(1)	-6(1)	9(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (× 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for tBuSCS-Pd.

	x	y	z	U (eq)
H(3)	7069	3836	7418	44
H(4)	5000	4629	7500	48
H(5A)	8281	2330	7763	49
H(5B)	7859	1999	6640	49
H(7A)	9318	1197	10194	112
H(7B)	9272	1831	9204	112
H(7C)	9689	793	9093	112
H(8A)	5686	1508	9627	97
H(8B)	6828	2267	9505	97
H(8C)	6761	1672	10525	97
H(9A)	7421	11	10457	99
H(9B)	7926	-420	9401	99
H(9C)	6365	-159	9547	99

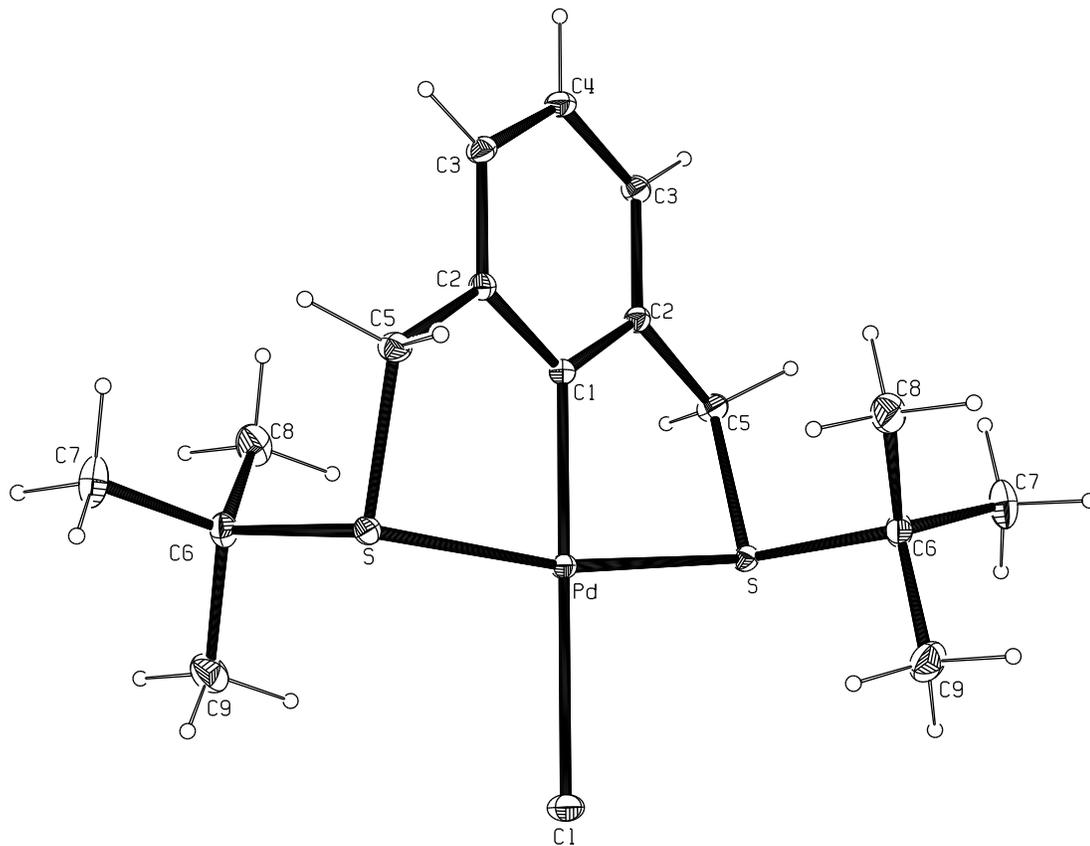


Table 1. Crystal data and structure refinement for tBuSNS-Ni.

Identification code	tBuSNS-Ni
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₂ N Ni S ₂
Formula weight	413.09
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.116(1) Å alpha = 90 deg. b = 25.494(3) Å beta = 98.800(2) deg. c = 17.256(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	3963.1(8) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.385 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.453 mm ⁻¹
F(000)	1728
Crystal size	0.32 x 0.08 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.60 to 25.36 deg.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 30, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	32656
Independent reflections	7240 [R(int) = 0.1058]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9436 and 0.7497
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7240 / 0 / 391
Goodness-of-fit on F ²	1.000
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0625, wR ₂ = 0.1133
R indices (all data)	R ₁ = 0.1174, wR ₂ = 0.1334
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.331 e.Å ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Ni (1)	8355 (1)	2204 (1)	5214 (1)	43 (1)
Cl (1)	8066 (2)	2244 (1)	6495 (1)	61 (1)
Cl (2)	9266 (2)	2749 (1)	4382 (1)	76 (1)
S (1)	5668 (2)	2459 (1)	4935 (1)	49 (1)
S (2)	10770 (2)	1720 (1)	5342 (1)	46 (1)
N (1)	7557 (5)	1526 (2)	4749 (2)	41 (1)
C (2)	6122 (6)	1397 (2)	4744 (3)	49 (1)
C (3)	5554 (7)	934 (3)	4424 (4)	70 (2)
C (4)	6493 (9)	603 (3)	4095 (4)	84 (2)
C (5)	7949 (9)	733 (3)	4090 (4)	74 (2)
C (6)	8470 (7)	1198 (2)	4437 (3)	50 (2)
C (7)	5202 (6)	1790 (2)	5104 (4)	58 (2)
C (8)	10035 (6)	1381 (2)	4461 (3)	53 (2)
C (9)	4835 (7)	2583 (2)	3901 (3)	56 (2)
C (10)	5528 (8)	2248 (3)	3332 (3)	75 (2)
C (11)	3160 (7)	2495 (3)	3816 (4)	88 (2)
C (12)	5183 (8)	3160 (3)	3790 (4)	85 (2)
C (13)	11094 (6)	1200 (2)	6101 (3)	47 (1)
C (14)	9668 (7)	940 (2)	6250 (4)	72 (2)
C (15)	12158 (7)	800 (2)	5863 (4)	72 (2)
C (16)	11812 (7)	1502 (2)	6826 (3)	72 (2)
Ni (2)	9316 (1)	-305 (1)	7755 (1)	44 (1)
Cl (3)	7901 (2)	-406 (1)	6566 (1)	66 (1)
Cl (4)	11549 (2)	50 (1)	8182 (1)	68 (1)
S (3)	10084 (2)	-1234 (1)	7630 (1)	59 (1)
S (4)	8268 (2)	536 (1)	8165 (1)	48 (1)
N (2)	8355 (5)	-598 (2)	8632 (2)	44 (1)
C (17)	8004 (6)	-1112 (2)	8639 (4)	54 (2)
C (18)	7281 (7)	-1315 (3)	9211 (4)	79 (2)
C (19)	6949 (8)	-993 (3)	9797 (4)	80 (2)
C (20)	7332 (7)	-475 (3)	9798 (4)	68 (2)
C (21)	8019 (6)	-281 (2)	9198 (3)	53 (2)
C (22)	8408 (7)	-1442 (2)	7982 (4)	69 (2)
C (23)	8464 (7)	283 (2)	9148 (3)	57 (2)
C (24)	11635 (8)	-1502 (3)	8343 (4)	71 (2)
C (25)	11598 (8)	-1304 (3)	9169 (4)	85 (2)
C (26)	11559 (10)	-2098 (3)	8306 (5)	107 (3)
C (27)	13030 (8)	-1298 (3)	8027 (4)	91 (2)
C (28)	6240 (6)	645 (2)	7893 (4)	58 (2)
C (29)	5366 (6)	147 (3)	7868 (4)	76 (2)
C (30)	5741 (8)	1047 (3)	8456 (5)	114 (3)
C (31)	6135 (7)	880 (3)	7074 (4)	92 (3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for tBuSNS-Ni.

Ni (1) -N (1)	1.996 (4)
Ni (1) -Cl (2)	2.2460 (17)
Ni (1) -Cl (1)	2.2685 (16)
Ni (1) -S (2)	2.5043 (16)
Ni (1) -S (1)	2.5087 (16)
S (1) -C (7)	1.792 (6)
S (1) -C (9)	1.855 (6)
S (2) -C (8)	1.786 (6)
S (2) -C (13)	1.855 (5)
N (1) -C (6)	1.347 (6)
N (1) -C (2)	1.348 (7)
C (2) -C (3)	1.370 (8)
C (2) -C (7)	1.502 (8)
C (3) -C (4)	1.383 (9)
C (4) -C (5)	1.370 (9)
C (5) -C (6)	1.380 (8)
C (6) -C (8)	1.496 (8)
C (9) -C (10)	1.510 (8)
C (9) -C (12)	1.524 (8)
C (9) -C (11)	1.527 (8)
C (13) -C (15)	1.507 (8)
C (13) -C (14)	1.516 (8)
C (13) -C (16)	1.530 (8)
Ni (2) -N (2)	2.005 (4)
Ni (2) -Cl (4)	2.2471 (16)
Ni (2) -Cl (3)	2.2640 (17)
Ni (2) -S (3)	2.4888 (16)
Ni (2) -S (4)	2.4938 (16)
S (3) -C (22)	1.809 (6)
S (3) -C (24)	1.857 (7)
S (4) -C (23)	1.797 (6)
S (4) -C (28)	1.858 (6)
N (2) -C (21)	1.338 (6)
N (2) -C (17)	1.349 (7)
C (17) -C (18)	1.369 (8)
C (17) -C (22)	1.503 (8)
C (18) -C (19)	1.372 (9)
C (19) -C (20)	1.366 (9)
C (20) -C (21)	1.381 (8)
C (21) -C (23)	1.500 (8)
C (24) -C (25)	1.518 (8)
C (24) -C (26)	1.520 (9)
C (24) -C (27)	1.548 (9)
C (28) -C (29)	1.497 (8)
C (28) -C (31)	1.525 (8)
C (28) -C (30)	1.528 (9)
N (1) -Ni (1) -Cl (2)	115.29 (13)
N (1) -Ni (1) -Cl (1)	109.93 (13)
Cl (2) -Ni (1) -Cl (1)	134.77 (7)
N (1) -Ni (1) -S (2)	82.51 (13)
Cl (2) -Ni (1) -S (2)	87.47 (6)
Cl (1) -Ni (1) -S (2)	99.65 (6)

N(1)-Ni(1)-S(1)	82.10(13)
Cl(2)-Ni(1)-S(1)	99.35(6)
Cl(1)-Ni(1)-S(1)	85.40(6)
S(2)-Ni(1)-S(1)	164.60(6)
C(7)-S(1)-C(9)	104.2(3)
C(7)-S(1)-Ni(1)	88.33(19)
C(9)-S(1)-Ni(1)	118.21(19)
C(8)-S(2)-C(13)	104.7(3)
C(8)-S(2)-Ni(1)	87.31(19)
C(13)-S(2)-Ni(1)	117.23(19)
C(6)-N(1)-C(2)	120.3(5)
C(6)-N(1)-Ni(1)	119.2(4)
C(2)-N(1)-Ni(1)	120.5(4)
N(1)-C(2)-C(3)	121.3(6)
N(1)-C(2)-C(7)	115.9(5)
C(3)-C(2)-C(7)	122.8(6)
C(2)-C(3)-C(4)	118.1(6)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(6)
C(4)-C(5)-C(6)	118.3(6)
N(1)-C(6)-C(5)	120.9(6)
N(1)-C(6)-C(8)	116.1(5)
C(5)-C(6)-C(8)	122.9(6)
C(2)-C(7)-S(1)	114.0(4)
C(6)-C(8)-S(2)	114.0(4)
C(10)-C(9)-C(12)	110.3(5)
C(10)-C(9)-C(11)	111.5(6)
C(12)-C(9)-C(11)	110.7(5)
C(10)-C(9)-S(1)	112.3(4)
C(12)-C(9)-S(1)	102.8(4)
C(11)-C(9)-S(1)	108.9(4)
C(15)-C(13)-C(14)	110.8(5)
C(15)-C(13)-C(16)	110.6(5)
C(14)-C(13)-C(16)	110.6(5)
C(15)-C(13)-S(2)	109.3(4)
C(14)-C(13)-S(2)	112.6(4)
C(16)-C(13)-S(2)	102.7(4)
N(2)-Ni(2)-Cl(4)	112.37(14)
N(2)-Ni(2)-Cl(3)	112.85(14)
Cl(4)-Ni(2)-Cl(3)	134.78(7)
N(2)-Ni(2)-S(3)	82.69(13)
Cl(4)-Ni(2)-S(3)	99.17(6)
Cl(3)-Ni(2)-S(3)	86.73(6)
N(2)-Ni(2)-S(4)	82.81(13)
Cl(4)-Ni(2)-S(4)	85.82(6)
Cl(3)-Ni(2)-S(4)	99.48(6)
S(3)-Ni(2)-S(4)	165.49(6)
C(22)-S(3)-C(24)	105.4(3)
C(22)-S(3)-Ni(2)	89.2(2)
C(24)-S(3)-Ni(2)	119.2(2)
C(23)-S(4)-C(28)	104.1(3)
C(23)-S(4)-Ni(2)	88.43(19)
C(28)-S(4)-Ni(2)	117.8(2)
C(21)-N(2)-C(17)	119.9(5)
C(21)-N(2)-Ni(2)	120.1(4)
C(17)-N(2)-Ni(2)	120.0(4)
N(2)-C(17)-C(18)	121.0(6)
N(2)-C(17)-C(22)	116.9(5)

C (18) -C (17) -C (22)	122.1 (6)
C (17) -C (18) -C (19)	119.3 (7)
C (20) -C (19) -C (18)	119.6 (6)
C (19) -C (20) -C (21)	119.4 (6)
N (2) -C (21) -C (20)	120.7 (6)
N (2) -C (21) -C (23)	116.3 (5)
C (20) -C (21) -C (23)	123.0 (6)
C (17) -C (22) -S (3)	114.0 (4)
C (21) -C (23) -S (4)	114.2 (4)
C (25) -C (24) -C (26)	111.4 (6)
C (25) -C (24) -C (27)	110.8 (6)
C (26) -C (24) -C (27)	110.8 (6)
C (25) -C (24) -S (3)	112.1 (4)
C (26) -C (24) -S (3)	108.3 (5)
C (27) -C (24) -S (3)	103.1 (4)
C (29) -C (28) -C (31)	110.4 (6)
C (29) -C (28) -C (30)	112.3 (6)
C (31) -C (28) -C (30)	110.1 (6)
C (29) -C (28) -S (4)	112.7 (4)
C (31) -C (28) -S (4)	102.2 (4)
C (30) -C (28) -S (4)	108.7 (5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	51 (1)	39 (1)	42 (1)	-2 (1)	10 (1)	0 (1)
Cl (1)	74 (1)	69 (1)	39 (1)	-7 (1)	3 (1)	16 (1)
Cl (2)	75 (1)	64 (1)	96 (1)	33 (1)	38 (1)	11 (1)
S (1)	54 (1)	56 (1)	39 (1)	3 (1)	10 (1)	16 (1)
S (2)	43 (1)	44 (1)	50 (1)	6 (1)	8 (1)	1 (1)
N (1)	44 (3)	40 (3)	37 (3)	-1 (2)	1 (2)	1 (2)
C (2)	45 (4)	50 (4)	45 (4)	3 (3)	-8 (3)	-5 (3)
C (3)	53 (4)	65 (5)	86 (5)	-10 (4)	-12 (4)	-13 (4)
C (4)	87 (6)	56 (5)	101 (6)	-28 (4)	-9 (5)	-9 (4)
C (5)	86 (6)	61 (5)	71 (5)	-23 (4)	-3 (4)	13 (4)
C (6)	62 (4)	49 (4)	36 (3)	-6 (3)	-2 (3)	9 (3)
C (7)	42 (3)	73 (4)	59 (4)	11 (3)	10 (3)	0 (3)
C (8)	55 (4)	60 (4)	47 (4)	-4 (3)	15 (3)	11 (3)
C (9)	59 (4)	70 (4)	37 (3)	6 (3)	6 (3)	21 (3)
C (10)	94 (5)	86 (5)	42 (4)	0 (3)	1 (4)	36 (4)
C (11)	65 (5)	131 (7)	63 (5)	14 (5)	-6 (4)	23 (5)
C (12)	123 (6)	74 (5)	61 (5)	18 (4)	22 (4)	42 (5)
C (13)	47 (3)	42 (3)	51 (4)	8 (3)	1 (3)	4 (3)
C (14)	66 (4)	70 (5)	79 (5)	38 (4)	11 (4)	-6 (4)
C (15)	83 (5)	65 (4)	68 (5)	2 (4)	6 (4)	17 (4)
C (16)	79 (5)	73 (5)	58 (4)	4 (4)	-12 (4)	15 (4)
Ni (2)	43 (1)	48 (1)	42 (1)	-3 (1)	11 (1)	-5 (1)
Cl (3)	64 (1)	78 (1)	52 (1)	-20 (1)	-4 (1)	7 (1)
Cl (4)	37 (1)	76 (1)	89 (1)	-6 (1)	6 (1)	-5 (1)
S (3)	81 (1)	50 (1)	49 (1)	-4 (1)	22 (1)	9 (1)
S (4)	37 (1)	43 (1)	63 (1)	-5 (1)	6 (1)	-3 (1)
N (2)	46 (3)	46 (3)	42 (3)	-1 (2)	10 (2)	-2 (2)
C (17)	53 (4)	51 (4)	62 (4)	8 (3)	19 (3)	-2 (3)
C (18)	79 (5)	69 (5)	99 (6)	24 (4)	43 (5)	3 (4)
C (19)	81 (5)	89 (6)	81 (5)	30 (5)	47 (4)	18 (5)
C (20)	67 (5)	87 (6)	52 (4)	6 (4)	17 (3)	24 (4)
C (21)	56 (4)	70 (4)	31 (3)	-4 (3)	7 (3)	5 (3)
C (22)	81 (5)	46 (4)	84 (5)	-7 (4)	22 (4)	-8 (3)
C (23)	60 (4)	66 (4)	44 (4)	-20 (3)	2 (3)	3 (3)
C (24)	93 (5)	66 (5)	59 (4)	3 (4)	26 (4)	26 (4)
C (25)	101 (6)	107 (6)	49 (4)	12 (4)	19 (4)	28 (5)
C (26)	162 (8)	67 (5)	102 (6)	17 (4)	53 (6)	50 (5)
C (27)	80 (5)	106 (6)	92 (6)	7 (5)	31 (5)	38 (5)
C (28)	43 (4)	61 (4)	70 (4)	4 (3)	12 (3)	10 (3)
C (29)	33 (3)	109 (6)	85 (5)	2 (4)	3 (3)	-11 (4)
C (30)	70 (5)	123 (7)	148 (8)	-49 (6)	10 (5)	35 (5)
C (31)	48 (4)	124 (7)	102 (6)	43 (5)	8 (4)	9 (4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for tBuSNS-Ni.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	4566	844	4428	84
H (4)	6129	288	3873	101
H (5)	8572	513	3859	89
H (7A)	5322	1730	5665	69
H (7B)	4165	1734	4895	69
H (8A)	10079	1612	4018	64
H (8B)	10658	1080	4403	64
H (10A)	5218	2373	2808	112
H (10B)	5218	1891	3371	112
H (10C)	6590	2269	3456	112
H (11A)	2759	2702	4198	132
H (11B)	2963	2131	3897	132
H (11C)	2705	2597	3299	132
H (12A)	6239	3210	3873	128
H (12B)	4749	3367	4160	128
H (12C)	4781	3266	3267	128
H (14A)	9272	731	5804	108
H (14B)	8960	1205	6335	108
H (14C)	9869	720	6706	108
H (15A)	13017	975	5729	108
H (15B)	11681	607	5417	108
H (15C)	12455	563	6291	108
H (16A)	12054	1264	7257	108
H (16B)	11132	1763	6959	108
H (16C)	12701	1670	6717	108
H (18)	7018	-1667	9202	95
H (19)	6467	-1127	10192	96
H (20)	7131	-255	10198	81
H (22A)	7592	-1434	7549	83
H (22B)	8531	-1803	8161	83
H (23A)	9491	320	9390	69
H (23B)	7864	494	9447	69
H (25A)	10730	-1437	9355	127
H (25B)	11570	-927	9166	127
H (25C)	12470	-1421	9508	127
H (26A)	12399	-2243	8639	161
H (26B)	11567	-2211	7776	161
H (26C)	10662	-2215	8478	161
H (27A)	13087	-924	8084	136
H (27B)	12967	-1389	7483	136
H (27C)	13901	-1455	8319	136
H (29A)	4355	214	7641	114
H (29B)	5394	14	8391	114
H (29C)	5787	-108	7556	114
H (30A)	4711	1128	8296	172
H (30B)	6320	1361	8448	172
H (30C)	5880	906	8978	172
H (31A)	6513	633	6733	138

H (31B)	6708	1197	7098	138
H (31C)	5116	957	6874	138

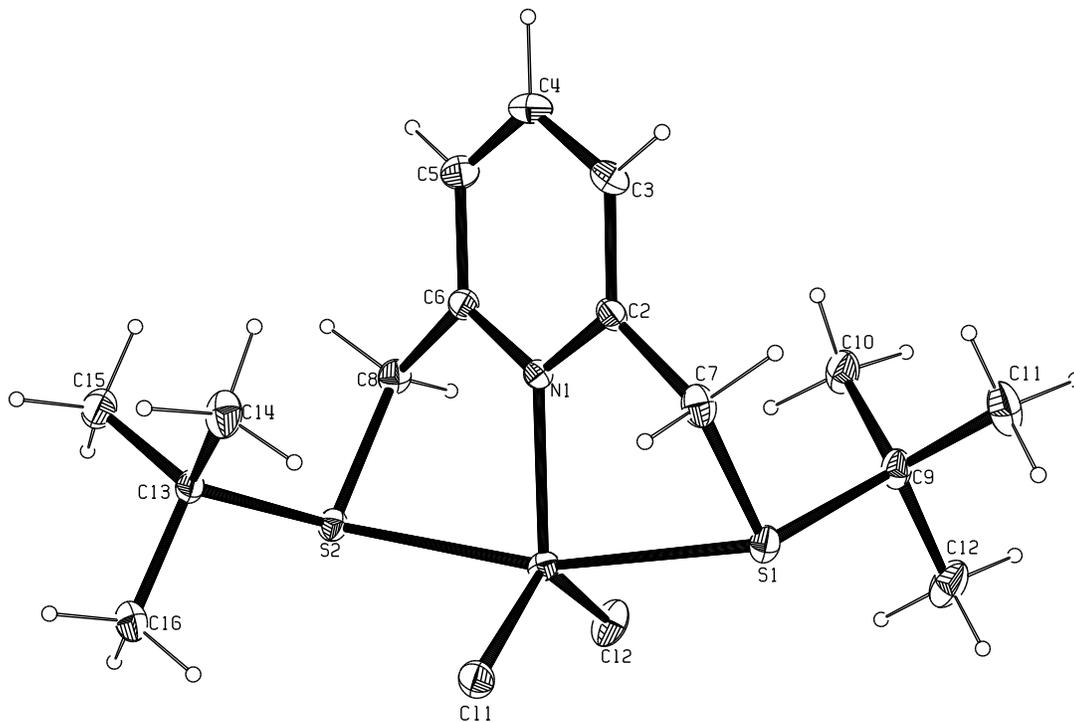


Table 1. Crystal data and structure refinement for tBuSNS-Ni-iPrOH.

Identification code	tBuSNS-Ni-iPrOH
Empirical formula	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₂ N Ni O S ₂
Formula weight	473.18
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.6865(19) Å alpha = 90 deg. b = 11.6090(16) Å beta = 107.108(2) deg. c = 15.346(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2330.3(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.349 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.248 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.75 to 25.38 deg.
Index ranges	-16<=h<=16, -13<=k<=14, -18<=l<=18
Reflections collected	18850
Independent reflections	4272 [R(int) = 0.0695]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9355 and 0.7518
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4272 / 1 / 240
Goodness-of-fit on F ²	0.810
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0517
R indices (all data)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0560
Largest diff. peak and hole	0.405 and -0.258 e.Å ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Ni	8886 (1)	8357 (1)	1105 (1)	35 (1)
Cl (1)	8516 (1)	9088 (1)	2444 (1)	47 (1)
Cl (2)	9472 (1)	7699 (1)	-123 (1)	53 (1)
S (1)	9188 (1)	6594 (1)	2045 (1)	38 (1)
S (2)	8173 (1)	9919 (1)	-8 (1)	42 (1)
N (1)	7455 (2)	7671 (2)	593 (1)	32 (1)
C (2)	7137 (2)	6822 (2)	1041 (2)	36 (1)
C (3)	6181 (2)	6336 (3)	710 (2)	51 (1)
C (4)	5541 (2)	6724 (3)	-104 (2)	59 (1)
C (5)	5857 (2)	7593 (3)	-562 (2)	49 (1)
C (6)	6820 (2)	8051 (2)	-199 (2)	36 (1)
C (7)	7849 (2)	6454 (2)	1942 (2)	41 (1)
C (8)	7222 (2)	8964 (2)	-702 (2)	44 (1)
C (9)	9494 (2)	5203 (2)	1593 (2)	46 (1)
C (10)	8750 (2)	4914 (2)	672 (2)	59 (1)
C (11)	9500 (2)	4267 (3)	2299 (2)	70 (1)
C (12)	10575 (2)	5383 (3)	1525 (2)	69 (1)
C (13)	7417 (2)	11078 (2)	305 (2)	49 (1)
C (14)	8200 (2)	11727 (2)	1068 (2)	57 (1)
C (15)	6547 (2)	10610 (3)	631 (2)	58 (1)
C (16)	7011 (3)	11872 (3)	-518 (2)	76 (1)
O (1)	10307 (2)	9143 (2)	1564 (1)	58 (1)
C (17)	11146 (3)	10603 (3)	2628 (3)	109 (2)
C (18)	10983 (3)	9333 (3)	2463 (2)	61 (1)
C (19)	11943 (3)	8654 (3)	2608 (2)	96 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for tBuSNS-Ni-iPrOH.

Ni-N(1)	2.044 (2)
Ni-O(1)	2.075 (2)
Ni-Cl(2)	2.3811 (8)
Ni-Cl(1)	2.4098 (8)
Ni-S(1)	2.4677 (8)
Ni-S(2)	2.4854 (8)
S(1)-C(7)	1.800 (3)
S(1)-C(9)	1.854 (3)
S(2)-C(8)	1.801 (3)
S(2)-C(13)	1.845 (3)
N(1)-C(6)	1.344 (3)
N(1)-C(2)	1.346 (3)
C(2)-C(3)	1.378 (4)
C(2)-C(7)	1.500 (3)
C(3)-C(4)	1.374 (4)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.370 (4)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.377 (4)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(8)	1.508 (3)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(9)-C(10)	1.516 (4)
C(9)-C(12)	1.528 (4)
C(9)-C(11)	1.533 (4)
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-H(11A)	0.9600
C(11)-H(11B)	0.9600
C(11)-H(11C)	0.9600
C(12)-H(12A)	0.9600
C(12)-H(12B)	0.9600
C(12)-H(12C)	0.9600
C(13)-C(15)	1.521 (4)
C(13)-C(16)	1.530 (4)
C(13)-C(14)	1.533 (4)
C(14)-H(14A)	0.9600
C(14)-H(14B)	0.9600
C(14)-H(14C)	0.9600
C(15)-H(15A)	0.9600
C(15)-H(15B)	0.9600
C(15)-H(15C)	0.9600
C(16)-H(16A)	0.9600
C(16)-H(16B)	0.9600
C(16)-H(16C)	0.9600
O(1)-C(18)	1.434 (4)
O(1)-H(1)	0.832 (10)
C(17)-C(18)	1.501 (5)
C(17)-H(17A)	0.9600

C (17) -H (17B)	0.9600
C (17) -H (17C)	0.9600
C (18) -C (19)	1.491 (4)
C (18) -H (18)	1.00 (3)
C (19) -H (19A)	0.9600
C (19) -H (19B)	0.9600
C (19) -H (19C)	0.9600
N (1) -Ni -O (1)	176.19 (9)
N (1) -Ni -Cl (2)	94.51 (6)
O (1) -Ni -Cl (2)	84.80 (6)
N (1) -Ni -Cl (1)	92.70 (6)
O (1) -Ni -Cl (1)	88.08 (6)
Cl (2) -Ni -Cl (1)	172.70 (3)
N (1) -Ni -S (1)	83.04 (6)
O (1) -Ni -S (1)	100.77 (7)
Cl (2) -Ni -S (1)	99.18 (3)
Cl (1) -Ni -S (1)	80.50 (3)
N (1) -Ni -S (2)	83.24 (7)
O (1) -Ni -S (2)	92.96 (7)
Cl (2) -Ni -S (2)	81.10 (3)
Cl (1) -Ni -S (2)	100.97 (3)
S (1) -Ni -S (2)	166.25 (3)
C (7) -S (1) -C (9)	102.99 (14)
C (7) -S (1) -Ni	91.82 (9)
C (9) -S (1) -Ni	121.38 (10)
C (8) -S (2) -C (13)	103.86 (14)
C (8) -S (2) -Ni	91.53 (9)
C (13) -S (2) -Ni	119.32 (10)
C (6) -N (1) -C (2)	118.8 (2)
C (6) -N (1) -Ni	120.78 (18)
C (2) -N (1) -Ni	120.42 (18)
N (1) -C (2) -C (3)	121.8 (3)
N (1) -C (2) -C (7)	117.3 (2)
C (3) -C (2) -C (7)	120.8 (3)
C (4) -C (3) -C (2)	118.9 (3)
C (4) -C (3) -H (3)	120.6
C (2) -C (3) -H (3)	120.6
C (5) -C (4) -C (3)	119.7 (3)
C (5) -C (4) -H (4)	120.2
C (3) -C (4) -H (4)	120.2
C (4) -C (5) -C (6)	119.1 (3)
C (4) -C (5) -H (5)	120.5
C (6) -C (5) -H (5)	120.5
N (1) -C (6) -C (5)	121.8 (3)
N (1) -C (6) -C (8)	117.2 (2)
C (5) -C (6) -C (8)	121.0 (3)
C (2) -C (7) -S (1)	115.11 (19)
C (2) -C (7) -H (7A)	108.5
S (1) -C (7) -H (7A)	108.5
C (2) -C (7) -H (7B)	108.5
S (1) -C (7) -H (7B)	108.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	107.5
C (6) -C (8) -S (2)	116.05 (19)
C (6) -C (8) -H (8A)	108.3
S (2) -C (8) -H (8A)	108.3
C (6) -C (8) -H (8B)	108.3

S (2) -C (8) -H (8B)	108.3
H (8A) -C (8) -H (8B)	107.4
C (10) -C (9) -C (12)	111.4 (3)
C (10) -C (9) -C (11)	111.4 (3)
C (12) -C (9) -C (11)	109.9 (3)
C (10) -C (9) -S (1)	112.2 (2)
C (12) -C (9) -S (1)	103.7 (2)
C (11) -C (9) -S (1)	107.9 (2)
C (9) -C (10) -H (10A)	109.5
C (9) -C (10) -H (10B)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10B)	109.5
C (9) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10B) -C (10) -H (10C)	109.5
C (9) -C (11) -H (11A)	109.5
C (9) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5
C (9) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
C (9) -C (12) -H (12A)	109.5
C (9) -C (12) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12B)	109.5
C (9) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12B) -C (12) -H (12C)	109.5
C (15) -C (13) -C (16)	110.9 (3)
C (15) -C (13) -C (14)	111.4 (3)
C (16) -C (13) -C (14)	109.6 (2)
C (15) -C (13) -S (2)	112.2 (2)
C (16) -C (13) -S (2)	108.6 (2)
C (14) -C (13) -S (2)	103.7 (2)
C (13) -C (14) -H (14A)	109.5
C (13) -C (14) -H (14B)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14B)	109.5
C (13) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14B) -C (14) -H (14C)	109.5
C (13) -C (15) -H (15A)	109.5
C (13) -C (15) -H (15B)	109.5
H (15A) -C (15) -H (15B)	109.5
C (13) -C (15) -H (15C)	109.5
H (15A) -C (15) -H (15C)	109.5
H (15B) -C (15) -H (15C)	109.5
C (13) -C (16) -H (16A)	109.5
C (13) -C (16) -H (16B)	109.5
H (16A) -C (16) -H (16B)	109.5
C (13) -C (16) -H (16C)	109.5
H (16A) -C (16) -H (16C)	109.5
H (16B) -C (16) -H (16C)	109.5
C (18) -O (1) -Ni	132.08 (19)
C (18) -O (1) -H (1)	108 (2)
Ni -O (1) -H (1)	116 (2)
C (18) -C (17) -H (17A)	109.5
C (18) -C (17) -H (17B)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17B)	109.5
C (18) -C (17) -H (17C)	109.5

H (17A) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17B) -C (17) -H (17C)	109.5
O (1) -C (18) -C (19)	110.7 (3)
O (1) -C (18) -C (17)	109.6 (3)
C (19) -C (18) -C (17)	114.4 (3)
O (1) -C (18) -H (18)	103.1 (17)
C (19) -C (18) -H (18)	113.0 (17)
C (17) -C (18) -H (18)	105.2 (17)
C (18) -C (19) -H (19A)	109.5
C (18) -C (19) -H (19B)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5
C (18) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	37 (1)	36 (1)	34 (1)	-3 (1)	12 (1)	-3 (1)
Cl (1)	57 (1)	43 (1)	43 (1)	-8 (1)	20 (1)	4 (1)
Cl (2)	62 (1)	54 (1)	51 (1)	-5 (1)	31 (1)	3 (1)
S (1)	40 (1)	36 (1)	34 (1)	-3 (1)	7 (1)	0 (1)
S (2)	52 (1)	37 (1)	41 (1)	2 (1)	19 (1)	-1 (1)
N (1)	36 (2)	32 (1)	29 (1)	-3 (1)	12 (1)	0 (1)
C (2)	37 (2)	36 (2)	37 (2)	-1 (2)	13 (2)	-1 (2)
C (3)	42 (2)	52 (2)	57 (2)	7 (2)	12 (2)	-11 (2)
C (4)	38 (2)	64 (2)	70 (3)	-5 (2)	8 (2)	-12 (2)
C (5)	40 (2)	55 (2)	44 (2)	-1 (2)	-1 (2)	1 (2)
C (6)	39 (2)	35 (2)	31 (2)	-3 (1)	5 (2)	2 (1)
C (7)	49 (2)	37 (2)	38 (2)	4 (2)	16 (2)	-4 (2)
C (8)	55 (2)	42 (2)	32 (2)	1 (2)	7 (2)	1 (2)
C (9)	53 (2)	34 (2)	49 (2)	-4 (2)	9 (2)	10 (2)
C (10)	77 (3)	43 (2)	50 (2)	-15 (2)	9 (2)	4 (2)
C (11)	90 (3)	43 (2)	65 (2)	9 (2)	4 (2)	12 (2)
C (12)	59 (2)	71 (3)	75 (3)	-10 (2)	17 (2)	22 (2)
C (13)	59 (2)	36 (2)	55 (2)	7 (2)	24 (2)	9 (2)
C (14)	76 (2)	37 (2)	65 (2)	-8 (2)	34 (2)	-5 (2)
C (15)	56 (2)	55 (2)	68 (2)	-9 (2)	25 (2)	6 (2)
C (16)	108 (3)	51 (2)	69 (3)	13 (2)	27 (2)	25 (2)
O (1)	47 (2)	90 (2)	40 (1)	-6 (1)	16 (1)	-23 (1)
C (17)	127 (4)	94 (3)	110 (4)	-41 (3)	40 (3)	-38 (3)
C (18)	52 (2)	85 (3)	43 (2)	-4 (2)	8 (2)	-19 (2)
C (19)	64 (3)	120 (4)	91 (3)	18 (3)	3 (2)	-6 (3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for tBuSNS-Ni-iPrOH.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	5972	5755	1033	61
H (4)	4896	6399	-343	71
H (5)	5428	7869	-1110	59
H (7A)	7709	5655	2045	49
H (7B)	7701	6908	2418	49
H (8A)	6649	9425	-1052	53
H (8B)	7511	8585	-1133	53
H (10A)	8723	5541	258	88
H (10B)	8083	4789	739	88
H (10C)	8974	4229	436	88
H (11A)	8822	4171	2347	105
H (11B)	9953	4491	2880	105
H (11C)	9731	3554	2111	105
H (12A)	10817	4679	1332	103
H (12B)	11021	5602	2110	103
H (12C)	10568	5979	1090	103
H (14A)	7882	12391	1240	85
H (14B)	8762	11967	855	85
H (14C)	8448	11230	1586	85
H (15A)	6812	10062	1111	87
H (15B)	6053	10240	132	87
H (15C)	6226	11232	855	87
H (16A)	6646	12502	-354	114
H (16B)	6560	11447	-1010	114
H (16C)	7573	12166	-705	114
H (1)	10650 (20)	9150 (30)	1202 (17)	70
H (17A)	11474	10916	2207	164
H (17B)	11569	10730	3241	164
H (17C)	10498	10975	2542	164
H (18)	10570 (20)	9080 (20)	2868 (19)	73
H (19A)	11775	7858	2474	143
H (19B)	12354	8729	3231	143
H (19C)	12316	8938	2212	143

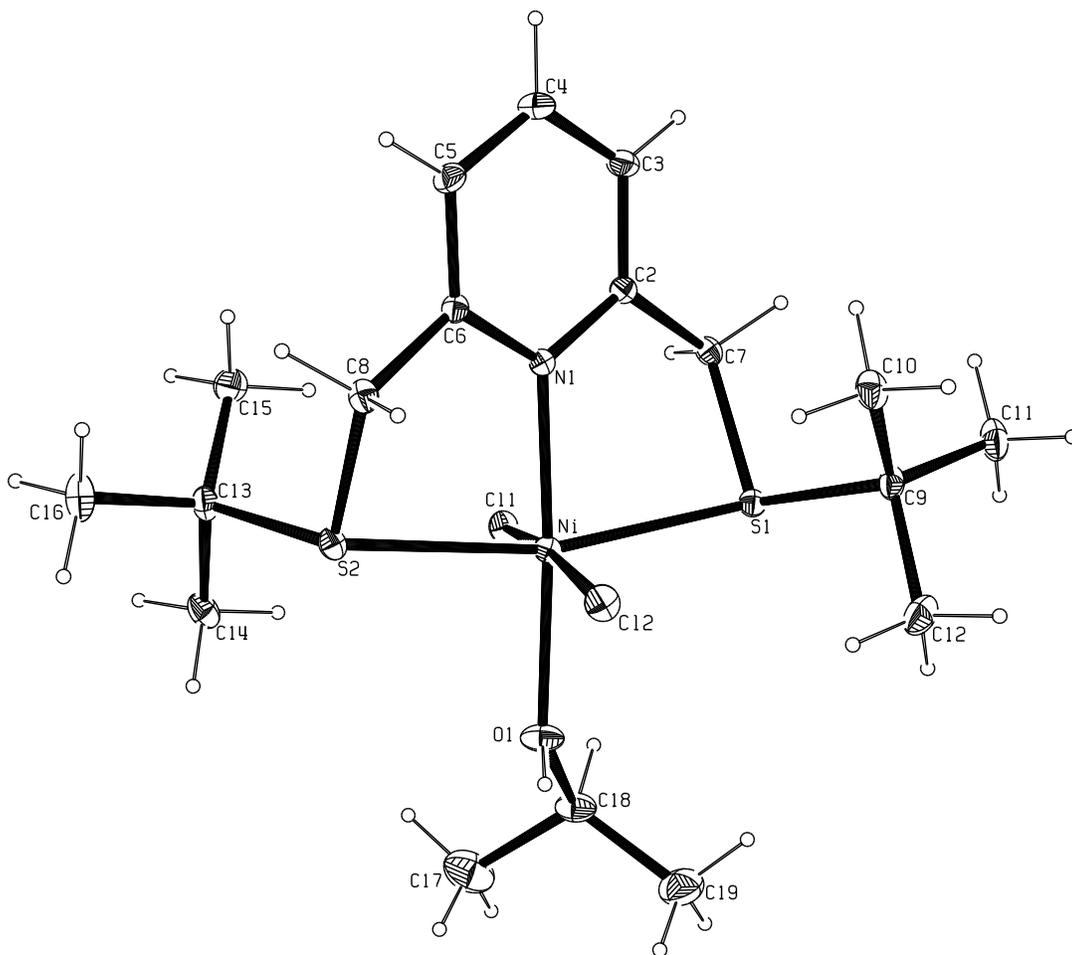


Table 1. Crystal data and structure refinement for iBuSNS-Ni.

Identification code	iBuSNS-Ni
Empirical formula	C ₃₂ H ₅₄ Cl ₁₈ N ₂ Ni ₂ S ₄
Formula weight	996.03
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 25.895(3) Å alpha = 90 deg. b = 13.6044(18) Å beta = 129.931(2) deg. c = 16.785(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4534.3(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.459 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.511 mm ⁻¹
F(000)	2064
Crystal size	0.262 x 0.072 x 0.062 mm
Theta range for data collection	1.81 to 25.36 deg.
Index ranges	-31<=h<=28, -16<=k<=16, -20<=l<=20
Reflections collected	18273
Independent reflections	4156 [R(int) = 0.0557]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9106 and 0.8745
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4156 / 19 / 236
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0993
R indices (all data)	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1127
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.385 e.Å ⁻³

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

	x	y	z	U (eq)
Ni (1)	4108 (1)	4791 (1)	4320 (1)	49 (1)
Cl (1)	4930 (1)	4322 (1)	4149 (1)	56 (1)
Cl (2)	3250 (1)	3846 (1)	2829 (1)	58 (1)
S (1)	3634 (1)	6238 (1)	3158 (1)	58 (1)
S (2)	4394 (1)	3547 (1)	5594 (1)	62 (1)
N (1)	3478 (2)	5274 (2)	4595 (2)	52 (1)
C (2)	2978 (2)	5920 (3)	3937 (3)	56 (1)
C (3)	2590 (2)	6319 (4)	4141 (4)	72 (1)
C (4)	2702 (3)	6046 (4)	5029 (5)	84 (2)
C (5)	3203 (3)	5385 (4)	5697 (4)	75 (1)
C (6)	3587 (2)	5007 (3)	5462 (3)	57 (1)
C (7)	2864 (2)	6135 (3)	2956 (3)	63 (1)
C (8)	3981 (2)	7342 (3)	3938 (3)	61 (1)
C (9)	3551 (2)	8265 (3)	3426 (4)	74 (1)
C (10)	3913 (3)	9122 (4)	4191 (5)	112 (2)
C (11)	3389 (3)	8514 (4)	2416 (4)	101 (2)
C (12)	4164 (2)	4323 (4)	6186 (3)	67 (1)
C (13)	3713 (2)	2650 (4)	4953 (3)	73 (1)
C (14)	3820 (3)	1832 (4)	5650 (4)	90 (2)
C (15)	4434 (4)	1225 (5)	6065 (5)	134 (3)
C (16)	3185 (3)	1223 (5)	5057 (5)	118 (2)
C (17)	5736 (3)	7784 (5)	7357 (5)	130 (3)
Cl (3)	5963 (4)	8147 (9)	8512 (5)	162 (3)
Cl (4)	5755 (7)	8704 (8)	6730 (8)	177 (3)
Cl (3B)	5952 (7)	7744 (16)	8517 (8)	181 (5)
Cl (4B)	5765 (11)	8963 (14)	7038 (19)	277 (10)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for iBuSNS-Ni.

Ni (1) -N (1)	2.066 (3)
Ni (1) -Cl (2)	2.3896 (11)
Ni (1) -Cl (1)	2.4090 (11)
Ni (1) -S (2)	2.4391 (13)
Ni (1) -Cl (1) #1	2.4602 (11)
Ni (1) -S (1)	2.4726 (12)
Cl (1) -Ni (1) #1	2.4603 (11)
S (1) -C (7)	1.799 (4)
S (1) -C (8)	1.807 (4)
S (2) -C (12)	1.794 (5)
S (2) -C (13)	1.821 (4)
N (1) -C (6)	1.343 (5)
N (1) -C (2)	1.354 (5)
C (2) -C (3)	1.365 (6)
C (2) -C (7)	1.503 (6)
C (3) -C (4)	1.374 (7)
C (4) -C (5)	1.372 (7)
C (5) -C (6)	1.383 (6)
C (6) -C (12)	1.498 (6)
C (8) -C (9)	1.526 (6)
C (9) -C (11)	1.502 (7)
C (9) -C (10)	1.530 (7)
C (13) -C (14)	1.505 (6)
C (14) -C (15)	1.508 (8)
C (14) -C (16)	1.510 (7)
C (17) -Cl (3B)	1.646 (10)
C (17) -Cl (4)	1.655 (9)
C (17) -Cl (3)	1.698 (8)
C (17) -Cl (4B)	1.708 (13)
N (1) -Ni (1) -Cl (2)	93.97 (9)
N (1) -Ni (1) -Cl (1)	174.26 (9)
Cl (2) -Ni (1) -Cl (1)	91.76 (4)
N (1) -Ni (1) -S (2)	82.18 (10)
Cl (2) -Ni (1) -S (2)	95.74 (4)
Cl (1) -Ni (1) -S (2)	97.27 (4)
N (1) -Ni (1) -Cl (1) #1	91.49 (9)
Cl (2) -Ni (1) -Cl (1) #1	174.39 (4)
Cl (1) -Ni (1) -Cl (1) #1	82.77 (4)
S (2) -Ni (1) -Cl (1) #1	83.74 (4)
N (1) -Ni (1) -S (1)	81.92 (10)
Cl (2) -Ni (1) -S (1)	86.84 (4)
Cl (1) -Ni (1) -S (1)	98.39 (4)
S (2) -Ni (1) -S (1)	164.03 (4)
Cl (1) #1 -Ni (1) -S (1)	95.19 (4)
Ni (1) -Cl (1) -Ni (1) #1	97.23 (4)
C (7) -S (1) -C (8)	100.2 (2)
C (7) -S (1) -Ni (1)	90.90 (15)
C (8) -S (1) -Ni (1)	109.02 (14)
C (12) -S (2) -C (13)	100.5 (2)
C (12) -S (2) -Ni (1)	93.19 (15)
C (13) -S (2) -Ni (1)	108.24 (15)
C (6) -N (1) -C (2)	119.0 (3)

C (6) -N (1) -Ni (1)	120.6 (3)
C (2) -N (1) -Ni (1)	120.2 (3)
N (1) -C (2) -C (3)	121.7 (4)
N (1) -C (2) -C (7)	115.6 (3)
C (3) -C (2) -C (7)	122.6 (4)
C (2) -C (3) -C (4)	119.2 (5)
C (5) -C (4) -C (3)	119.7 (4)
C (4) -C (5) -C (6)	119.0 (5)
N (1) -C (6) -C (5)	121.3 (4)
N (1) -C (6) -C (12)	117.0 (4)
C (5) -C (6) -C (12)	121.6 (4)
C (2) -C (7) -S (1)	113.2 (3)
C (9) -C (8) -S (1)	115.6 (3)
C (11) -C (9) -C (8)	113.3 (4)
C (11) -C (9) -C (10)	110.6 (5)
C (8) -C (9) -C (10)	108.8 (4)
C (6) -C (12) -S (2)	115.4 (3)
C (14) -C (13) -S (2)	114.2 (3)
C (13) -C (14) -C (15)	112.2 (5)
C (13) -C (14) -C (16)	108.3 (5)
C (15) -C (14) -C (16)	112.5 (5)
Cl (3B) -C (17) -Cl (4)	130.5 (8)
Cl (4) -C (17) -Cl (3)	112.1 (6)
Cl (3B) -C (17) -Cl (4B)	110.6 (8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

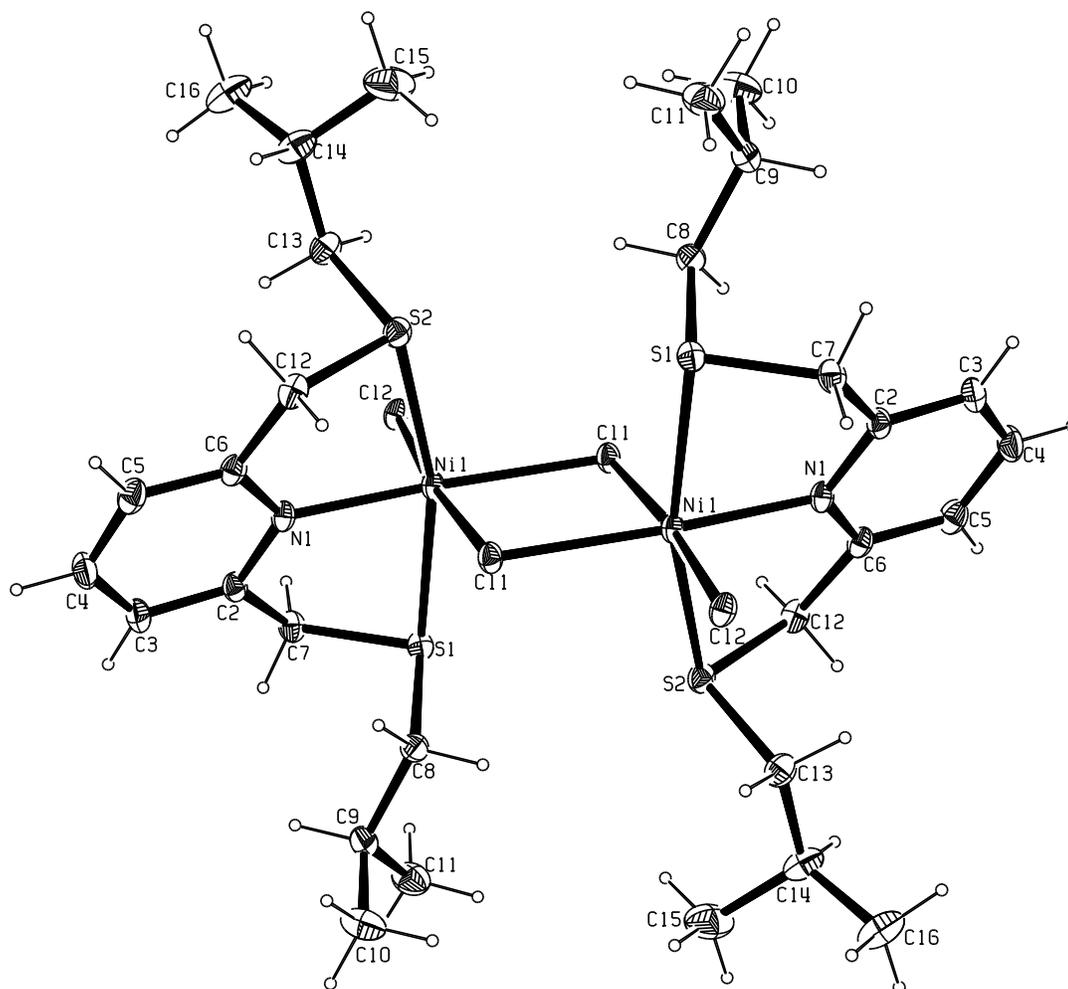
#1 -x+1,-y+1,-z+1

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	35 (1)	62 (1)	46 (1)	-3 (1)	24 (1)	-2 (1)
Cl (1)	39 (1)	66 (1)	59 (1)	-12 (1)	29 (1)	-5 (1)
Cl (2)	45 (1)	76 (1)	49 (1)	-11 (1)	28 (1)	-13 (1)
S (1)	55 (1)	68 (1)	54 (1)	4 (1)	35 (1)	6 (1)
S (2)	46 (1)	71 (1)	60 (1)	7 (1)	29 (1)	0 (1)
N (1)	36 (2)	70 (2)	44 (2)	-5 (2)	24 (2)	-5 (2)
C (2)	37 (2)	66 (3)	58 (3)	-5 (2)	27 (2)	-2 (2)
C (3)	55 (3)	85 (3)	85 (3)	0 (3)	49 (3)	9 (2)
C (4)	81 (4)	92 (4)	112 (4)	-12 (3)	77 (4)	6 (3)
C (5)	83 (3)	90 (4)	75 (3)	-14 (3)	62 (3)	-15 (3)
C (6)	52 (2)	69 (3)	53 (2)	-13 (2)	35 (2)	-15 (2)
C (7)	42 (2)	79 (3)	52 (2)	4 (2)	23 (2)	6 (2)
C (8)	58 (3)	62 (3)	61 (3)	4 (2)	37 (2)	3 (2)
C (9)	70 (3)	72 (3)	87 (3)	9 (3)	54 (3)	15 (3)
C (10)	149 (6)	69 (4)	108 (5)	0 (3)	78 (5)	17 (4)
C (11)	120 (5)	88 (4)	91 (4)	28 (3)	67 (4)	28 (4)
C (12)	55 (3)	92 (3)	47 (2)	5 (2)	30 (2)	-5 (2)
C (13)	66 (3)	82 (3)	64 (3)	-2 (2)	39 (2)	-11 (3)
C (14)	112 (4)	83 (4)	74 (3)	-14 (3)	60 (3)	-37 (4)
C (15)	124 (6)	94 (5)	118 (5)	30 (4)	47 (5)	14 (4)
C (16)	144 (6)	110 (5)	100 (4)	-15 (4)	79 (4)	-58 (4)
C (17)	108 (5)	134 (6)	153 (7)	-53 (6)	87 (5)	-26 (5)
Cl (3)	101 (3)	245 (7)	157 (5)	-87 (6)	91 (3)	-47 (4)
Cl (4)	167 (5)	194 (7)	153 (5)	62 (5)	95 (4)	48 (5)
Cl (3B)	119 (6)	242 (11)	156 (7)	93 (8)	76 (5)	44 (6)
Cl (4B)	166 (9)	169 (9)	289 (15)	55 (10)	51 (10)	-10 (7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for iBuSNS-Ni.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	2254	6771	3685	86
H (4)	2440	6309	5176	101
H (5)	3282	5193	6299	90
H (7A)	2615	6745	2661	76
H (7B)	2591	5616	2458	76
H (8A)	4057	7223	4576	73
H (8B)	4416	7466	4125	73
H (9)	3126	8152	3286	88
H (10A)	3643	9705	3880	168
H (10B)	4340	9229	4360	168
H (10C)	3983	8969	4812	168
H (11A)	3157	7973	1943	151
H (11B)	3799	8642	2536	151
H (11C)	3108	9088	2122	151
H (12A)	4050	3909	6525	80
H (12B)	4553	4712	6721	80
H (13A)	3298	2988	4673	87
H (13B)	3660	2366	4374	87
H (14)	3889	2130	6243	108
H (15A)	4825	1640	6448	201
H (15B)	4380	928	5497	201
H (15C)	4489	722	6514	201
H (16A)	2811	1639	4818	177
H (16B)	3234	724	5505	177
H (16C)	3108	921	4472	177
H (17A)	6038	7270	7478	155
H (17B)	5284	7513	6927	155
H (17C)	5285	7540	6850	155
H (17D)	6031	7368	7347	155



© Manuel Basauri Molina
México, Ciudad Universitaria
Noviembre de 2009

