



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de Compuestos de Metales del Grupo del Platino y
Ligantes Fosfinito Derivados del 1,3-Propanodiol.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. JORGE JOEL GUERRA GARCÍA



TUTOR: DR. DAVID MORALES MORALES - INSTITUTO DE QUÍMICA
MÉXICO, NOVIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



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.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 3 de Química Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM, con la asesoría del Doctor David Morales Morales.

Parte de los resultados obtenidos se presentaron en el **“30 Congreso Latinoamericano de Química 2012”** y en la actividad académica **“QuimiUNAM 2012”**.

Jurado.

Presidenta:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum.

Facultad de Química, UNAM.

Vocal:

Dr. Armando Daniel Cabrera Ortiz.

Instituto de Química, UNAM.

Vocal:

Dr. Eduardo Peña Cabrera.

Universidad Autónoma del Estado de Guanajuato.

Vocal:

Dr. Noé Zúñiga Villareal.

Instituto de Química, UNAM.

Secretario:

Dr. José Guadalupe López Cortés.

Instituto de Química, UNAM.

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el financiamiento a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) al proyecto **IN201711-3**.

Al CONACYT por el financiamiento a través del proyecto **CB2010/154732** y por la beca otorgada (**Becario No. 254971**).

Al Dr. David Morales Morales por la confianza al incluirme nuevamente en uno de sus proyectos de investigación.

A los integrantes del jurado Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dr. Armando Daniel Cabrera Ortiz, Dr. Eduardo Peña Cabrera, Dr. Noé Zúñiga Villarreal y al Dr. José Guadalupe López Cortés por el interés mostrado y las aportaciones al proyecto.

A mis padres María Lucina García Cruz y Jorge Guerra Gutiérrez por apoyar mis decisiones en todo momento al igual que mi hermana Hirazema Guerra y mi tía Genoveva García.

Al Instituto de Química y al grupo de trabajo del Laboratorio 3 de Química Inorgánica, en especial al M. en C. Marco Antonio García Eleno, Dra. Carmela Crisóstomo Lucas, Dra. Cintya Valerio Cárdenas y la Dra. Reyna Reyes Martínez por el apoyo y paciencia que me brindaron.

Índice general.

Índice general.	1
Índice de figuras.	4
Índice de tablas.	8
Símbolos, unidades y abreviaturas.	10
Introducción.	13
Capítulo 1. Antecedentes.	17
1.1. Compuestos pinza. Métodos de síntesis comunes.	18
1.2. Ligantes fosfinito POCOP.	21
1.3. Compuestos pinza POCOP alifáticos.	24
1.4. Reacción de Suzuki-Miyaura.	25
1.5. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por compuestos pinza POCOP.	30
1.6. Reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas.	34
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis.	37
2.1. Objetivos.	38
2.2. Hipótesis.	38
Capítulo 3. Síntesis del ligante y los compuestos metálicos.	39
3.1. Material y reactivos.	40
3.2. Síntesis del ligante (<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ .	41
3.3. Síntesis de [PdCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }].	42
3.4. Síntesis de [PtCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }].	43
Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados.	45
4.1. Caracterización.	46
4.2. Caracterización de (<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ .	47
4.3. Caracterización de [PdCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }].	48
4.4. Caracterización de [PtCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }].	59
4.5. Análisis cristalográfico.	67
Capítulo 5. Actividad catalítica. Reacción de Suzuki-Miyaura.	79
5.1. Material y reactivos.	80
5.2. Procedimiento experimental para la catálisis.	80
5.3. Resultados de las pruebas catalíticas.	82

Capítulo 6. Conclusiones.	87
Apéndice A. Preparación de los precursores metálicos.	89
A.1. Preparación de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$.	90
A.2. Preparación de $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$.	90
Apéndice B. Espectros de ^{31}P .	91
Apéndice C. Datos cristalográficos.	94
C.1. Datos cristalográficos de $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(i\text{-Pr})_2\}_2(\mu\text{-Cl})]_2$.	95
C.2. Datos cristalográficos de $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$.	104
C.3. Datos cristalográficos de $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$	110
C.4. Datos cristalográficos de $[\text{PtCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$	115

Índice de figuras.

Figura I.1. Representación general de los compuestos pinza.	14
Figura I.2. Primeros compuestos pinza.	14
Figura I.3. Reacciones de acoplamiento que pueden ser catalizadas por compuestos pinza.	16
Figura 1.1.1. Preparación de un compuesto pinza a través de activación C-H.	18
Figura 1.1.2. Activación C-H en la síntesis de fosfinitos con Pd(II).	18
Figura 1.1.3. Preparación de un compuesto pinza a través de adición oxidativa.	19
Figura 1.1.4. Adición oxidativa C-I.	19
Figura 1.1.5. Introducción de un grupo director en un ligante NCN.	20
Figura 1.2.1. Primeros compuestos pinza POCOP con Pd(II).	21
Figura 1.2.2. Síntesis del ligante POCOP.	22
Figura 1.2.3. “Ruta de introducción de ligante”.	23
Figura 1.2.4. Síntesis de un compuesto POCOP no simétrico.	23
Figura 1.3.1. Compuestos POCOP alifáticos.	24
Figura 1.4.1. Reacción de Suzuki-Miyaura.	25
Figura 1.4.2. Mecanismo general de la reacción de Suzuki-Miyaura.	26
Figura 1.4.3. Función de la base en la reacción de Suzuki-Miyaura.	27
Figura 1.4.4. Reacción de isomerización para la obtención de Ar ¹ -Ar ² .	28
Figura 1.4.5. Síntesis de ácido fenilborónico.	28
Figura 1.4.6. Obtención de vitamina A por acoplamiento Suzuki-Miyaura.	29
Figura 1.5.1. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por el compuesto de Bedford.	31
Figura 1.5.2. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por [B] .	31
Figura 1.5.3. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por [C] .	32

Figura 1.5.4. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por [D] .	32
Figura 1.6.1. Síntesis de fenilalaninas con la reacción de Suzuki-Miyaura.	36
Figura 3.2.1. Síntesis del fosfinito alifático.	41
Figura 3.3.1. Reacción en tolueno.	42
Figura 3.3.2. Preparación de [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	43
Figura 3.4.1. Preparación de [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	44
Figura 4.3.1. Detalle del espectro de RMN ³¹ P a 121.65 MHz del crudo de la reacción en tolueno.	49
Figura 4.3.2. Espectro de RMN ³¹ P a 121.65 MHz de [Pd{H...OP(<i>i</i>-Pr)₂}(μ-Cl)₂}]₂ disuelto en CDCl ₃ a T.A.	50
Figura 4.3.3. Espectro de RMN ³¹ P a 121.65 MHz de [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	53
Figura 4.3.4. Espectro de RMN ¹ H a 300.52 MHz de [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	54
Figura 4.3.5. Espectro de RMN ¹³ C a 75.57 MHz de [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	55
Figura 4.3.6. Espectro HETCOR de [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	56
Figura 4.3.7. Espectro de masas (FAB ⁺) de [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	58
Figura 4.4.1. Espectro de RMN ³¹ P a 121.65 MHz de [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	61
Figura 4.4.2. Espectro de RMN ¹ H a 300.52 MHz de [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	62
Figura 4.4.3. Espectro de RMN ¹³ C a 75.57 MHz de [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	63

Figura 4.4.4. Espectro HETCOR de [PtCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}] disuelto en CDCl ₃ a T.A.	64
Figura 4.4.5. Espectro de masas (FAB ⁺) de [PtCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}] .	66
Figura 4.5.1. Estructura molecular del compuesto [Pd{H...OP(i-Pr)₂]₂(μ-Cl)]₂ , representación con elipsoides al 15% de probabilidad.	69
Figura 4.5.2. Arreglo laminar en [Pd{H...OP(i-Pr)₂]₂(μ-Cl)]₂ .	70
Figura 4.5.3. Estructura molecular de [PdCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}] y su solvato [PdCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}]•CHCl₃ , representación con elipsoides al 15% de probabilidad.	72
Figura 4.5.4. Interacciones C-H...Cl formando el arreglo laminar en [PdCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}] .	74
Figura 4.5.5. Representación de las interacciones C-H...Cl.	75
Figura 4.5.6. Estructura molecular del compuesto [PtCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}] , representación con elipsoides al 20% de probabilidad.	76
Figura 4.5.7. Representación del arreglo laminar en [PtCl₂{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH₂}] .	77
Figura 5.2.1. Reacción para determinar las mejores condiciones.	81
Figura 5.2.2. Reacción de Suzuki-Miyaura con diversos bromobenzenos <i>para</i> sustituidos.	81
Figura 5.3.1. Efecto del sustituyente en posición <i>para</i> sobre la conversión total.	85
Figura B.1. Espectro de RMN ³¹ P a 121.65 MHz de la diisopropilclorofosfina; disuelta en CDCl ₃ a T.A.	92
Figura B.2. Espectro de RMN ³¹ P a 121.65 MHz del crudo de reacción del ligante.	93

Índice de tablas.

Tabla 1.5.1. Algunos datos de la reacción catalizada por [A] .	31
Tabla 1.5.2. Algunos datos de la reacción catalizada por [B] .	31
Tabla 1.5.3. Datos de las reacciones catalizadas por [C] .	32
Tabla 1.5.4. Datos de las reacciones catalizadas por [D] .	33
Tabla 4.3.1. Fragmentos detectados (FAB ⁺) en [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	57
Tabla 4.4.1. Fragmentos detectados (FAB ⁺) en [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	65
Tabla 4.5.1. Información cristalográfica de los compuestos [Pd{H...OP(<i>i</i>-Pr)₂}₂(μ-Cl)₂] , [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] y [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	68
Tabla 4.5.2. Distancias y ángulos de la esfera de coordinación en [Pd{H...OP(<i>i</i>-Pr)₂}₂(μ-Cl)₂] .	69
Tabla 4.5.3. Valores de interacciones de enlace de hidrógeno en [Pd{H...OP(<i>i</i>-Pr)₂}₂(μ-Cl)₂] .	70
Tabla 4.5.4. Distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación en [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] y su solvato [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}]•CHCl₃ .	73
Tabla 4.5.5. Distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación en [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	76
Tabla 4.5.6. Valores de interacciones de enlace de hidrógeno en [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] , [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}]•CHCl₃ y [PtCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	78
Tabla 5.3.1. Porcentaje de conversión obtenido en las pruebas catalíticas empleando [PdCl₂{(<i>i</i>-Pr₂POCH₂)₂CH₂}] .	83
Tabla 5.3.2. Efecto de diversos sustituyentes en posición <i>para</i> .	84

***Símbolos, unidades y
abreviaturas.***

Å	Ångstrom
Ar	Areno
CSD	Base de datos estructurales de Cambridge (<i>Cambridge Structural Database</i>)
FAB ⁺	Bombardeo con átomos rápidos (<i>Fast Atom Bombardment</i>)
<i>n</i> -Bu	n-butilo
<i>t</i> -Bu	terc-butilo
[Cat.]	Catalizador
cm	Centímetro
Cy	Ciclohexilo
COD	1,5-ciclooctadieno
σ_x	Constante de Hammett
HETCOR	Correlación heteronuclear (<i>Heteronuclear Correlation</i>)
δ	Desplazamiento químico
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
e ⁻	Electrón
eq.	Equivalente
Et	Etilo
Ph	Fenilo
TOF	Frecuencia de intercambio o de ciclos catalíticos (<i>Turnover Frequency</i>)
°C	Grados Celsius
K	Grados Kelvin
h	Horas
<i>i</i> -Pr	Isopropilo

MHz	Megahertz
Me	Metilo
m	Metro
μ W	Microondas
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mm	Milímetro
mmol	Milimoles
min.	Minutos
TON	Número de intercambio o de ciclos catalíticos (<i>Turnover Number</i>)
ppm	Partes por millón
[M]	Precursor metálico
m/z	Relación masa carga
RMN	Resonancia magnética nuclear
T.A.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
T.R.	Tiempo de retención
TFA	Trifluoroacetato

Introducción.

Desde hace más de 30 años se conocen los compuestos pinza, los cuales se caracterizan por la existencia de un centro metálico coordinado de forma tridentada por un ligante orgánico como se puede ver en la **Figura I.1**. Existen distintos tipos de compuestos pinza, los cuales pueden clasificarse dependiendo de la naturaleza de los átomos donadores en el ligante. Así, un compuesto pinza del tipo PCP proviene de un ligante que posee carbono como átomo donador central y dos átomos de fósforo en los extremos.

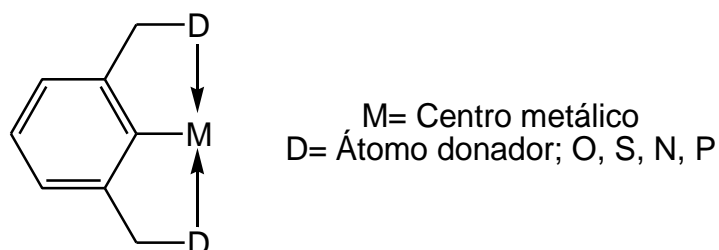
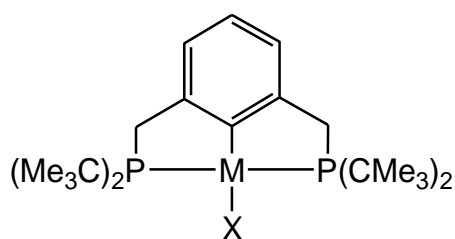


Figura I.1. Representación general de los compuestos pinza.

El primer ligante utilizado para obtener estos compuestos organometálicos fue el 1,3-bis [(diterbutilfosfino)metil] benceno. Se demostró que este ligante es capaz de coordinarse de manera tridentada con metales como níquel, paladio, platino, rodio e iridio¹ (**Figura I.2**).



Si M= Ni, Pd o Pt; X= Cl, Br, H, CN o $C\equiv CPh$
Si M= Rh; X=CO

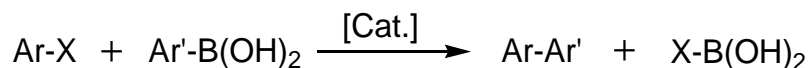
Figura I.2. Primeros compuestos pinza.

1. Moulton, C.; Shaw, B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 11, 1020.

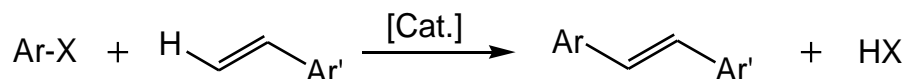
Estas sustancias en un principio fueron estudiadas únicamente con fines estructurales pues sólo se trataba de nuevos derivados de las fosfinas y permanecieron sin atención por mucho tiempo. En estudios posteriores se encontró que debido a la gran estabilidad térmica que poseían tanto en disolución (soportan el calentamiento por largos periodos de tiempo) como en estado sólido, reflejada en sus altos puntos de fusión sin presentar descomposición aparente, eran candidatos ideales para su empleo como catalizadores tanto en condiciones homogéneas como heterogéneas.^{2,3,4}

Actualmente se puede encontrar una gran variedad de compuestos pinza debido a que los átomos donadores en la estructura del ligante se pueden modificar por métodos sencillos; de hecho se pueden sintetizar compuestos en donde los tres átomos donadores son distintos.⁵ La importancia de estos metalaciclos radica en sus aplicaciones. Éstas van desde sensores químicos,^{6,7} materiales foto luminiscentes,⁸ sintones para la construcción de materiales nano y dendriméricos⁹ hasta compuestos con potencial interés farmacéutico;¹⁰ pero sin duda su campo de aplicación más grande es en el área de catálisis.

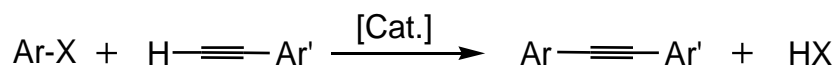
Diferentes transformaciones orgánicas tales como reacciones de alquilación alílica, transferencia de hidrógeno, condensación asimétrica, deshidrogenación¹¹ así como de tioeterificación, α -arilación de compuestos carbonílicos, hidroxilación (reacción de Shilov),¹² entre otras, presentan buenos rendimientos cuando se eligen compuestos pinza como catalizadores. Sin embargo, debido a la importancia que tiene la formación de enlaces C-C como paso clave en síntesis orgánica, estos compuestos tienen un mayor número de aplicaciones como especies catalíticas en las reacciones de acoplamiento cruzado, sobre todo en las reacciones de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Stille, Negishi y de Sonogashira¹³ (**Figura I.3**).



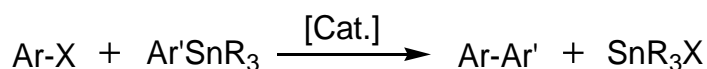
Suzuki-Miyaura



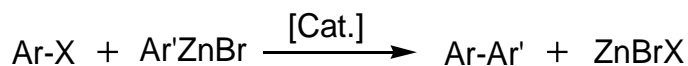
Mizoroki-Heck



Sonogashira



Stille



Negishi

Figura I.3. Reacciones de acoplamiento que pueden ser catalizadas por compuestos pinza.

2. Huisman, B.; Schonherr, H.; Huck, W.; Friggeri, A.; van Manen, H.; Menozzi, E.; Vancso, G.; van Veggel, F.; Reinhoudt, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2248.
3. Meijer, M.; Rump, M.; Gossage, R.; Jastrzebsky, J.; van Koten, G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6773.
4. Pathmamanoharan, C.; Wijkens, P.; Grove, D.; Philipse, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 4372.
5. Kozlov, V.; Aleksanyan, D.; Nelyubina, Y.; Lyssenko, K.; Vasil'ev, A.; Petrovskii, P.; Odinets, I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2054.
6. van der Ploeg, A.; van Koten, G.; Brevard, C. *Inorg Chem.* **1982**, *21*, 2878.
7. Albrecht, M.; Gossage, R.; Lutz, M.; Spek, A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1431.
8. Kuwabara, J.; Kanbara, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 349.
9. Issberner, J.; Moors, R.; Vögtle, F. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507.
10. Kruithof, C.; Casado, M.; Guillena, G.; Egmond, M.; van der Kerk-van Hoof, A.; Heck, A.; Gebbink, R.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6869.
11. Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 338.
12. Serrano-Becerra, J.; Morales-Morales, D. *Curr. Org. Synth.* **2009**, *6*, 169.
13. Herrmann, W.; Böhm, V.; Reisinger, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23.

Capítulo 1.
Antecedentes.

1.1. Compuestos pinza. Métodos de síntesis comunes.

La activación C-H y la adición oxidativa^{14,15} son los dos métodos con mayor uso cuando se requiere preparar un compuesto pinza. La activación C-H es el proceso más sencillo debido a que no requiere ningún tipo de funcionalización.

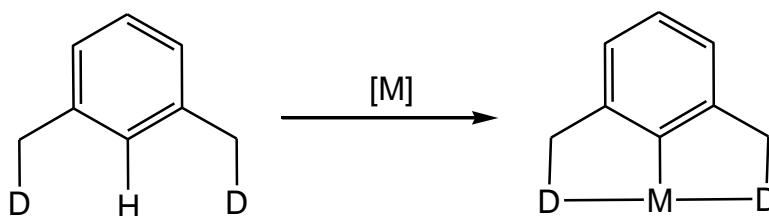


Figura 1.1.1. Preparación de un compuesto pinza a través de activación C-H.

El compuesto de la **Figura 1.1.2** es un ejemplo del uso de la activación C-H para obtener un fosfito metálico, en este caso particular, un paladaciclo. Se puede preparar de una manera sencilla en un solo paso mezclando en tolueno a reflujo durante 24 horas el resorcinol, la clorofosfina correspondiente y cloruro de paladio en presencia de trietilamina.¹⁶ El método es muy conveniente debido a que no se requiere aislar el fosfito, el cual es sensible al aire y a la humedad. El rendimiento final es del 46 % y se puede sustituir el cloruro de paladio por PdCl₂(COD).¹⁷

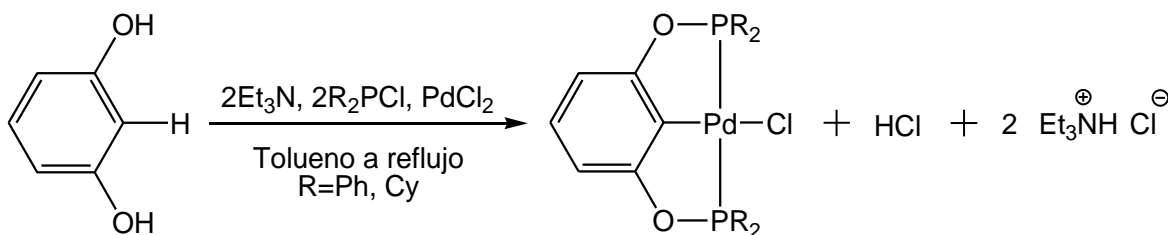


Figura 1.1.2. Activación C-H en la síntesis de fosfitos con Pd(II).

En contraste con el método anterior, la adición oxidativa de enlaces carbono-halógeno (**Figura 1.1.3**) apenas ha sido explorada con los compuestos PCP debido a que la activación C-H ha resultado ser un método muy exitoso en la preparación de compuestos organometálicos con elementos del grupo del platino. La adición oxidativa C-X es una excelente opción cuando el producto que se requiere preparar se descompone en condiciones ácidas pues el subproducto de la activación C-H es un ácido HX.



Figura 1.1.3. Preparación de un compuesto pinza a través de adición oxidativa.

Como se puede ver en la **Figura 1.1.4**,¹⁸ el precursor metálico que se usa para llevar a cabo la adición oxidativa de los enlaces C-X debe poseer un estado de oxidación bajo ya que este se incrementará en dos unidades después de la reacción.

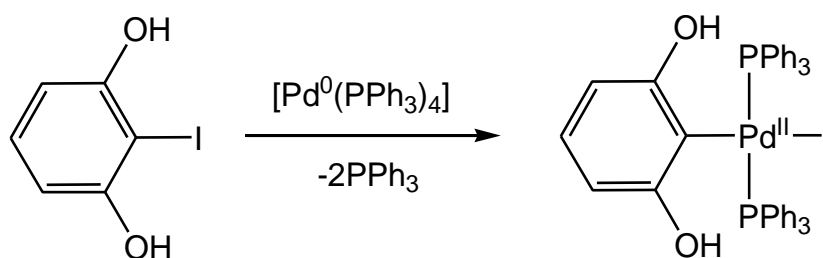


Figura 1.1.4. Adición oxidativa C-I.

14. Jun-Long, N.; Xin-Qi, H.; Jun-Fang, G.; Mao-Ping, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135.
15. van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.
16. Gong, J.; Zhang, Y.; Song, M.; Xu, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 6487.
17. Churruca, F.; SanMartin, R.; Tellitu, I.; Domínguez, E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3233.
18. Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 4883.

A diferencia de los ligantes pinza PCP, POCOP y SCS; que en general no requieren un proceso previo de funcionalización para lograr regioselectividad, con los ligantes NCN sí es necesario. Un buen grupo director en este caso es el SiMe_3 , con él se obtiene exclusivamente el producto *orto,orto*^{19,20} de la paladación; mientras que al no incluir al SiMe_3 en el ligante, la metalación se produce en las posiciones *orto, para*^{21,22} tal como se ilustra en la **Figura 1.1.5**.

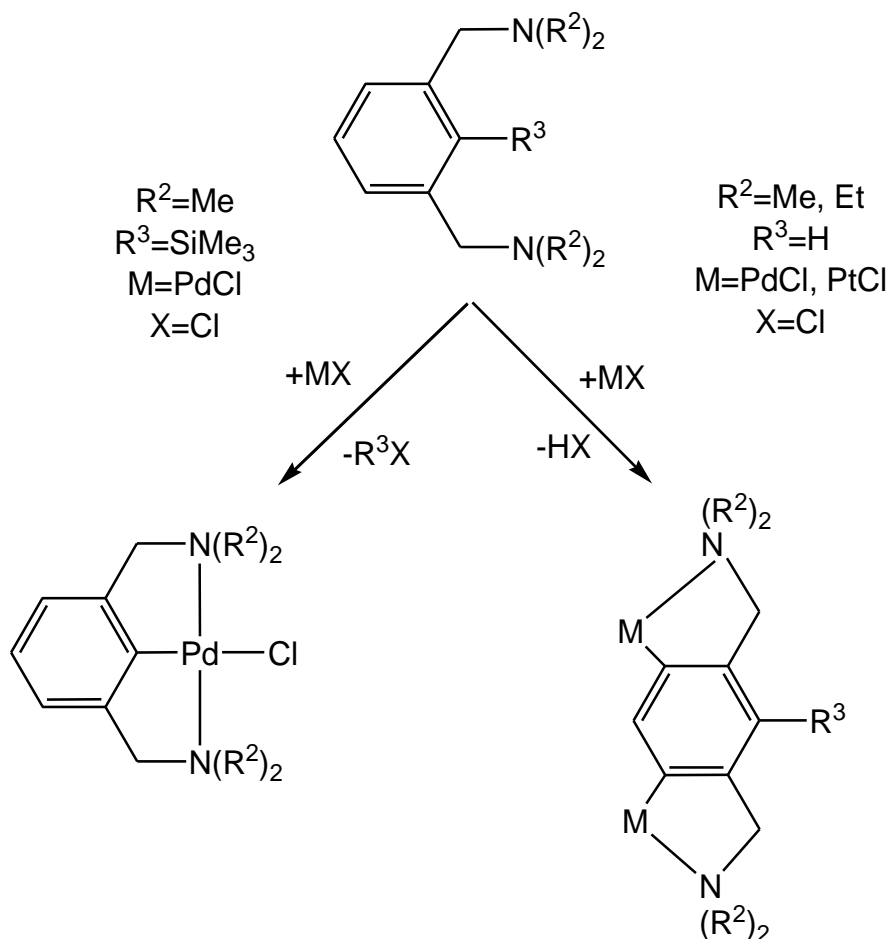


Figura 1.1.5. Introducción de un grupo director en un ligante NCN.

19. Steenwinkel, P.; Gossage, R.; Maunula, T.; Grove, D.; van Koten, G.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 763.

20. Valk, J.-M.; Boersma, J.; van Koten, G.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 213.

21. Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1808.

22. van der Zeijden, A.A.H.; van Koten, G.; Luijk, R.; Vrieze, K.; Slob, C.; Krabbendam, H.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1014.

1.2. Ligantes fosfinito POCOP.

A diferencia de las fosfinas, los fosfinitos se pueden sintetizar de manera más fácil y una vez formado el compuesto pinza por lo regular ofrece actividades catalíticas (en reacciones de acoplamiento) más altas, por lo que su preparación resulta atractiva.^{23,24}

Los primeros paladaciclos derivados de ligantes POCOP se dieron a conocer en el año 2000 por reportes independientes de Morales-Morales y Jensen²⁵ por un lado y Bedford²⁶ por otro:

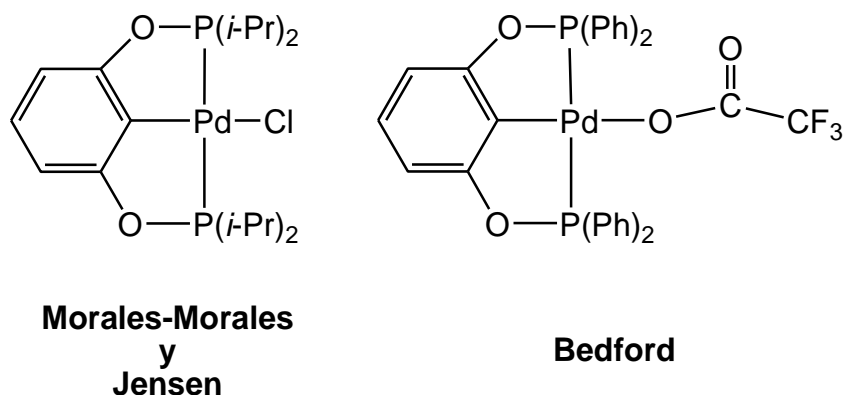


Figura 1.2.1. Primeros compuestos pinza POCOP con Pd(II).

23. Moreno, I.; SanMartin, R.; Inés, B.; Churruca, F.; Domínguez, E. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1903.

24. Bedford, R.; Yu-Ning, C.; Haddow, M.; McMullin, C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9034.

25. Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M.; *Inorg.Chim. Acta* **2000**, *958*, 300.

26. Bedford, R.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L.; *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745.

Como ya se mencionó, la ventaja de estos ligantes radica en la manera tan sencilla en que se pueden preparar. Los más conocidos son los que tienen esqueletos aromáticos, éstos se sintetizan a partir del resorcinol y una clorofosfina en presencia de una base, entre las más comunes podemos citar a la 4-dimetilaminopiridina, la trietilamina,²⁷ el hidruro de sodio²⁸ y el *n*-butilitio:²⁹

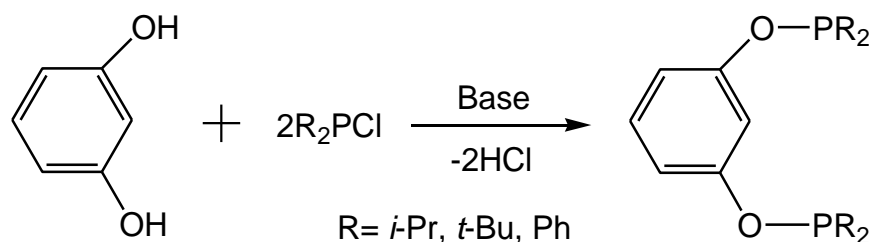


Figura 1.2.2. Síntesis del ligante POCOP.

Existe un método reciente denominado “*ruta de introducción de ligante*” (*ligand introduction route*)¹⁸ que es usado particularmente cuando en la estructura del ligante se encuentran unidades voluminosas o inestables químicamente que afectan la formación del enlace C-M. Como se observa en la **Figura 1.2.3** el primer paso consiste en formar el enlace C-Pd sobre el 2-yodoresorcinol para posteriormente agregar la base y la clorofosfina y producir así el fosfinito deseado.

27. Morales-Morales, D. *Mini-Revs. Org. Chem.* **2008**, 5, 141.

28. Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059.

29. Barloy, L.; Malaise, G.; Ramdeehul, S.; Newton, C.; Osborn, J.; Kyritsakas, N. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2902.

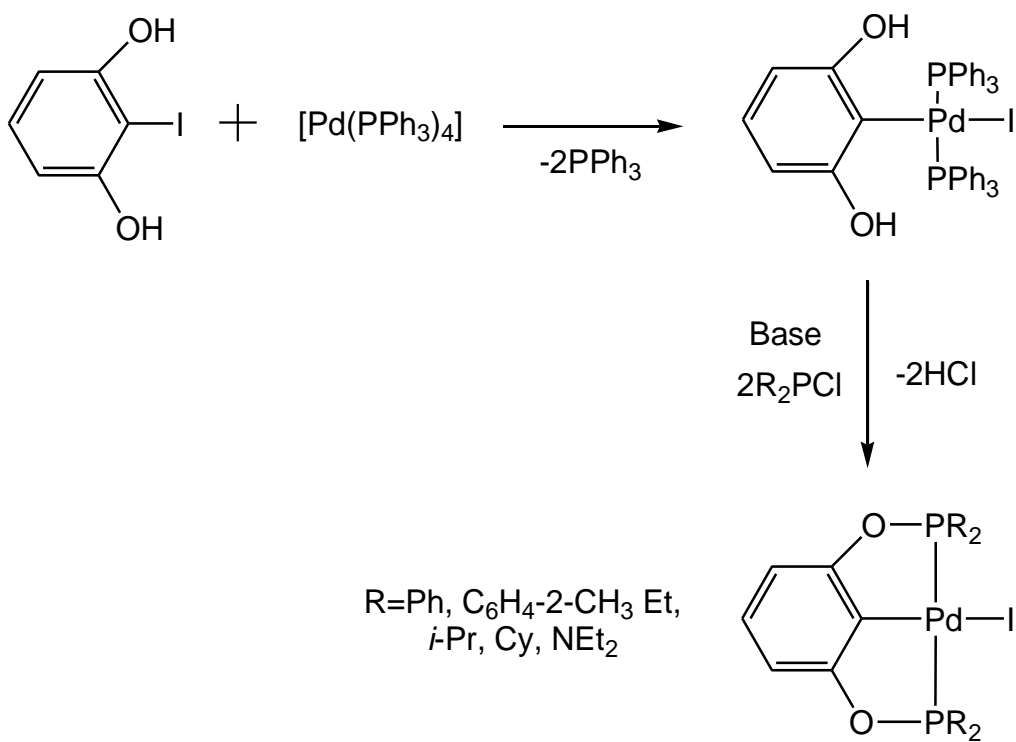


Figura 1.2.3. “Ruta de introducción de ligante”.

Hasta ahora, todos los compuestos pinza presentados son simétricos, conformados por dos metalaciclos idénticos, sin embargo a través de los mismos métodos es posible sintetizar compuestos organometálicos no simétricos, como el de la **Figura 1.2.4.**³⁰ El que posea dos metalaciclos diferentes le confiere propiedades distintas ya que lo vuelve más flexible, aumentando así el ángulo de mordida formado por los enlaces P-M-P.

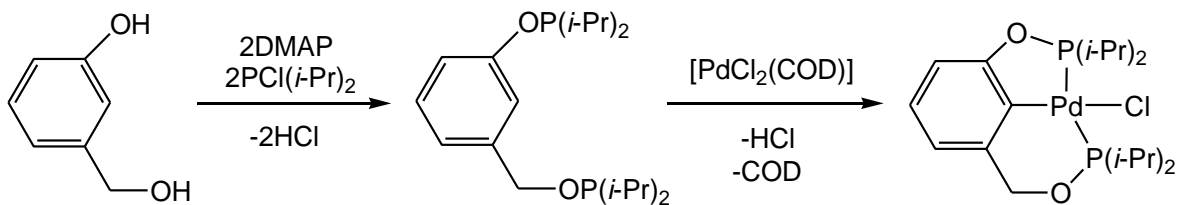


Figura 1.2.4. Síntesis de un compuesto POCOP no simétrico.

1.3. Compuestos pinza POCOP alifáticos.

En relación con los fosfitos aromáticos, los alifáticos son menos conocidos aunque se han preparado compuestos de este tipo con níquel(II),³¹ níquel(III)³² e iridio(III).³³ La estructura base de estos tres compuestos organometálicos es el 1,3-propanodiol, el cual se desprotona con DMAP en el caso de ambos compuestos de níquel y con hidruro de potasio o n-butilitio para el compuesto de iridio:

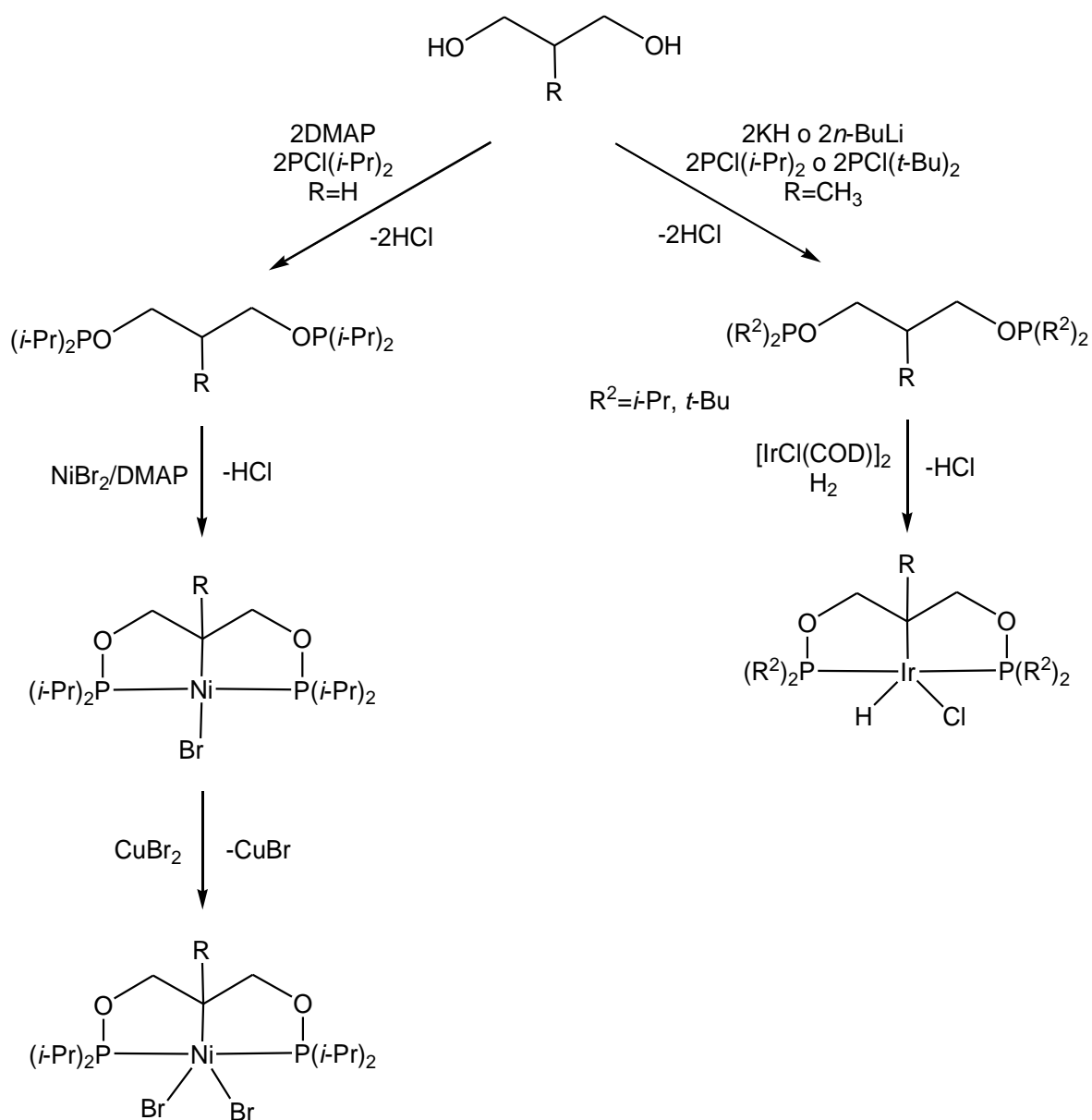


Figura 1.3.1. Compuestos POCOP alifáticos.

1.4. Reacción de Suzuki-Miyaura.

En 1981 se registraron las primeras reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado para dar origen a bifenilos sustituidos.³⁴

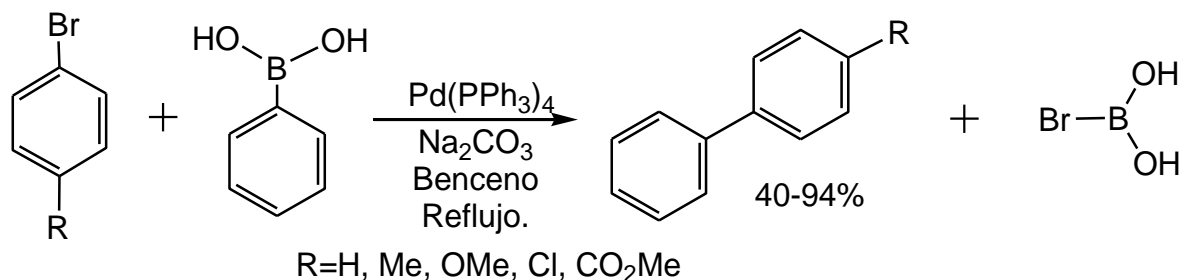


Figura 1.4.1. Reacción de Suzuki-Miyaura.

En cuanto a catalizadores se refiere, la reacción de Suzuki-Miyaura es muy versátil ya que se han empleado varios tipos de compuestos metálicos, como son los de coordinación, los organometálicos e incluso sales comunes de paladio para la formación del producto deseado.

La formación del compuesto biaromático puede explicarse a través de un ciclo catalítico en el cual están implicadas reacciones de adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva; los intermediarios Ar¹-Pd(II)-X y Ar¹-Pd(II)-Ar² de la **Figura 1.4.2** pueden aislarse y están bien caracterizados:

30. Wang, Z.; Eberhard, M. R.; Jensen, C. M.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 189.
31. Pandarus, V.; Castonguay, A.; Zargarian, D. *Dalton Trans.* **2008**, 4756.
32. Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2007**, 978.
33. Jonasson, K.; Ahlsten, N.; Wendt, O. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 379, 76.
34. Miyaura, N.; Yangi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513.

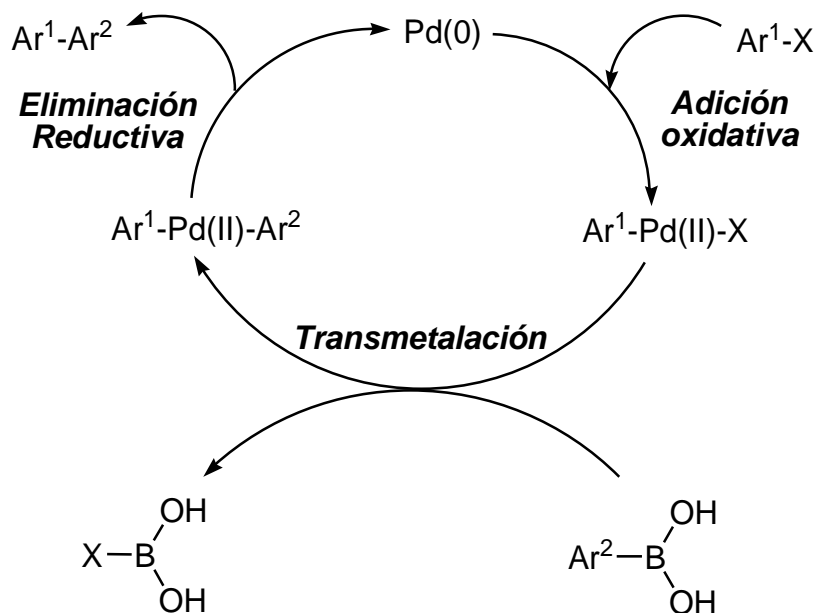
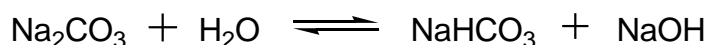


Figura 1.4.2. Mecanismo general de la reacción de Suzuki-Miyaura.

Debido a que el paso determinante en el ciclo es la adición oxidativa, se deben tener en cuenta principalmente dos características de los halogenuros aromáticos que se pretendan utilizar. Una de ellas es que la reactividad relativa de dichas materias primas decrece en el orden $I > Br \gg Cl$; la segunda se refiere al tipo de sustituyentes sobre el anillo aromático del halogenuro, ya que a diferencia de grupos electrodonadores, los electroattractores favorecen la formación de $Ar^1-Pd(II)-X$.

En cuanto a la transmetalación, un estudio reciente³⁵ sobre las bases utilizadas comúnmente en la reacción Suzuki-Miyaura catalizada por paladio muestra que cuando se eligen carbonatos, es indispensable la formación de iones hidróxido mediante el siguiente equilibrio:



De hecho, la reacción de acoplamiento cruzado no se lleva a cabo cuando el experimento se efectúa en condiciones anhidras.

Los iones formados participan en una reacción de intercambio de ligante posterior a la adición oxidativa (**Figura 1.4.3**) para generar la especie de paladio *trans*-[Pd(OH)Ar¹L₂].

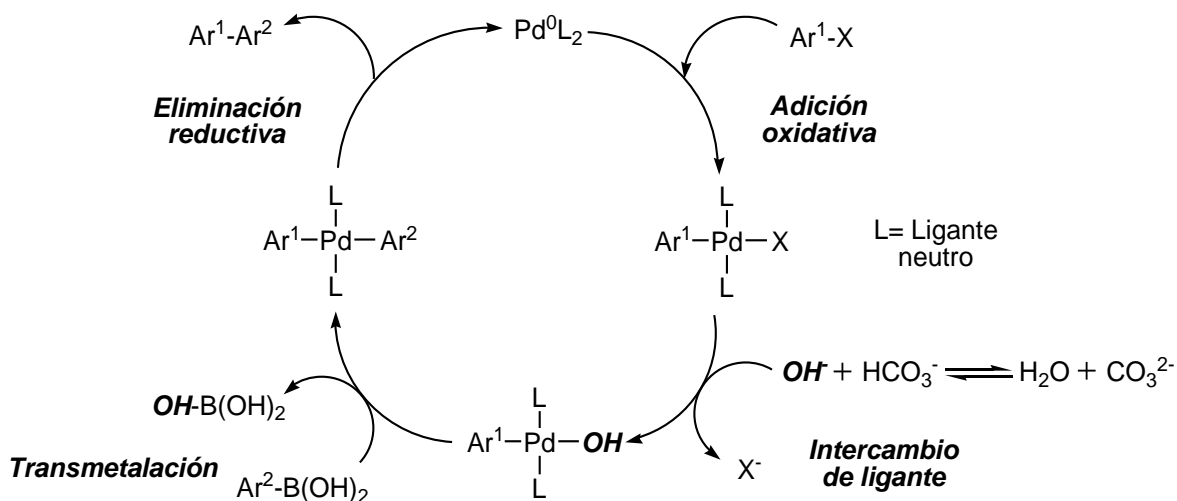
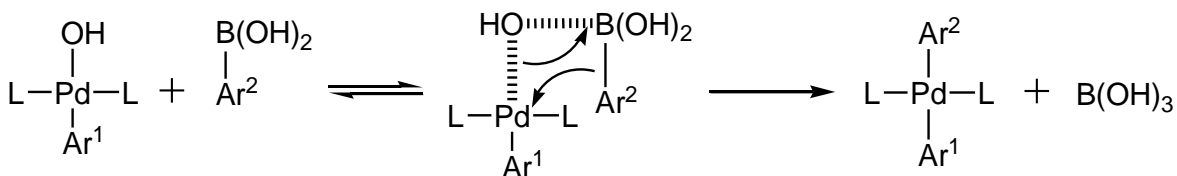


Figura 1.4.3. Función de la base en la reacción de Suzuki-Miyaura.

La transmetalación se ve favorecida debido a la oxofilia del átomo de boro que facilita la precoordinación con el fragmento -OH en *trans*-[Pd(OH)Ar¹L₂]:



El último paso consiste en la eliminación reductiva para formar el producto deseado Ar¹-Ar² y Pd(0); la reacción está precedida por la isomerización de la **Figura 1.4.4**.

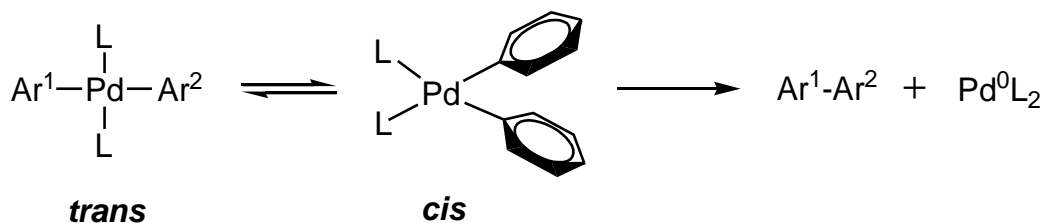


Figura 1.4.4. Reacción de isomerización para la obtención de Ar¹-Ar².

Esto sugiere la intervención de orbitales π de los anillos aromáticos durante la formación del nuevo enlace C(sp²)-C(sp²).³⁶

Los reactivos borónicos (ésteres o ácidos) requeridos para la reacción se obtienen al someter a los organoboranos a un tratamiento con reactivos de Grignard u organolitados. La síntesis del ácido fenilborónico se presenta en la **Figura 1.4.5**.

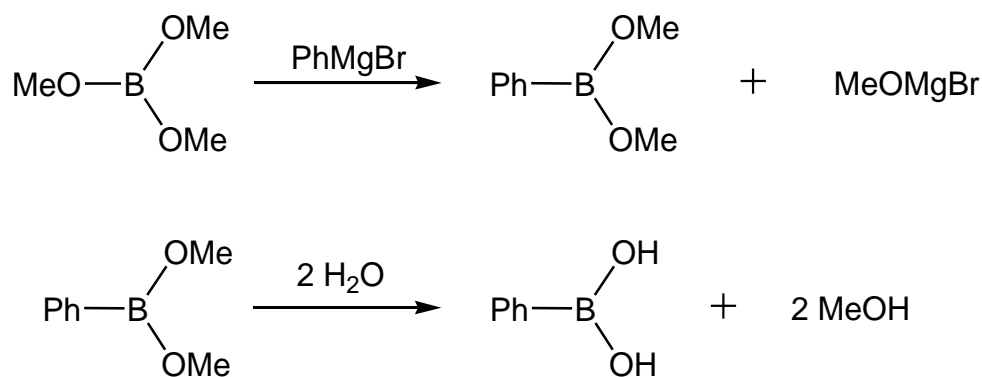


Figura 1.4.5. Síntesis de ácido fenilborónico.

Una gran variedad de compuestos como los alquilboro, alquenilboro, arilboro pueden ser sujetos a reacciones de acoplamiento. Debido a la presencia de bases en la reacción de Suzuki; los del tipo alquinilboro, que comparados con otros organoboranos son fuertes ácidos de Lewis no eran buenos candidatos para llevar a cabo esta reacción. Sin embargo, la reacción de β -metoxi-9-borabicyclo [3.3.1]-nonano y derivados alquinil litio lleva a la formación de compuestos alquinilboro iónicos³⁷, que son materias primas eficientes en la reacción de acoplamiento de

Suzuki-Miyaura para preparar combrestatina A-4,³⁸ un inhibidor del crecimiento de varios tipos de tumores.

La reacción de Suzuki-Miyaura con compuestos alquilboro es aplicada en la síntesis de sustancias conocidas como eptilonas (A y B), que presentan actividad anticancerígena.³⁹

La síntesis con control tanto regio como estereoquímico de la vitamina A con buenos rendimientos, puede conseguirse a través de una reacción de acoplamiento entre un ácido (*E*)-1-alquenilbórico y un (*E*)-1-alquenil yoduro⁴⁰ como se ve en la **Figura 1.4.5.**

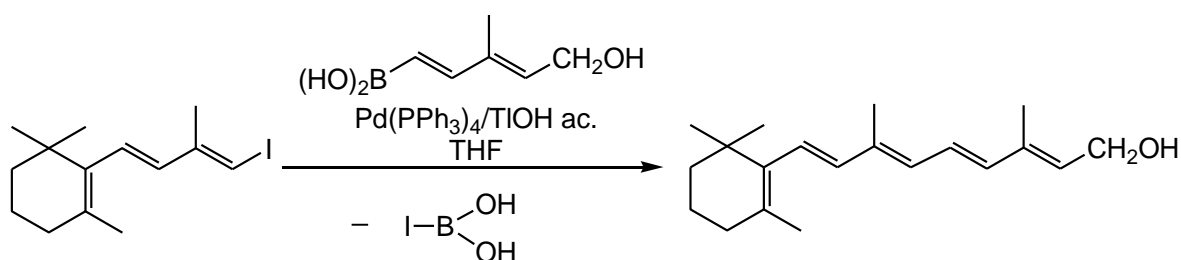


Figura 1.4.6. Obtención de vitamina A por acoplamiento Suzuki-Miyaura.

Es así como puede establecerse que en la reacción de Suzuki-Miyaura todos los tipos de enlace carbono-boro; es decir, C(sp³)-B, C(sp²)-B y C(sp)-B llevan a la formación del producto del acoplamiento.

Estos compuestos ofrecen un gran número de ventajas ya que en general son térmicamente estables, inertes frente al agua y oxígeno por lo que se pueden manejar sin precauciones especiales, pueden tolerar un amplio intervalo de grupos funcionales (incluidos compuestos heterocíclicos como piridinas y tiofenos), permiten la regio y estereoselectividad de los productos, además de que el decremento en el rendimiento del bifenilo correspondiente es apenas apreciable cuando se trabaja con compuestos estéricamente impedidos.

Por si fuera poco, los subproductos formados no son tóxicos y pueden ser separados fácilmente de la mezcla de reacción, lo que hace a la reacción de acoplamiento de Suzuki apropiada no sólo para los laboratorios, sino también en procesos industriales.⁴¹

1.5. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por compuestos pinza POCOP.

La actividad y la eficiencia de un catalizador se pueden describir por el TON (*turnover number*) y el TOF (*turnover frequency*) respectivamente.⁴² El TON se define como el número de moles de producto obtenido por mol de catalizador utilizado:

$$\text{TON} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de catalizador}}$$

Por otro lado, el TOF se calcula dividiendo el TON entre el tiempo de reacción:

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{tiempo de reacción (h)}}$$

Uno de los primeros fosfinitos metálicos, el compuesto de la **Figura 1.2.1** (página 21), preparado por Bedford ha sido evaluado catalíticamente en la reacción de Suzuki-Miyaura²⁶ entre el ácido fenilborónico y la 4-bromoacetofenona con distintas cargas del catalizador y empleando K_2CO_3 como base.

Algunos datos sobre este trabajo se presentan en la **Tabla 1.5.1**. A menor carga de catalizador, el rendimiento se incrementa al igual que el TON.

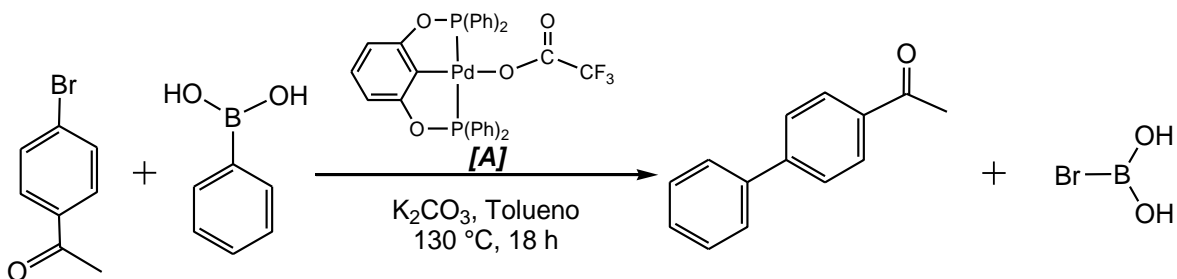


Figura 1.5.1. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por el compuesto de Bedford.

Tabla 1.5.1. Algunos datos de la reacción catalizada por el compuesto [A].

Carga del catalizador (% mol)	% de conversión	TON
0.001	92	92000
0.01	72	72000

Otro ejemplo en donde se utilizan distintas cargas de catalizador, aunque sin modificar considerablemente el rendimiento de la reacción es la que se muestra en la **Figura 1.5.2.**¹⁸ A pesar de que el rendimiento es prácticamente el mismo, el TON se incrementa casi diez veces, como se observa en los datos de la **Tabla 1.5.2.**

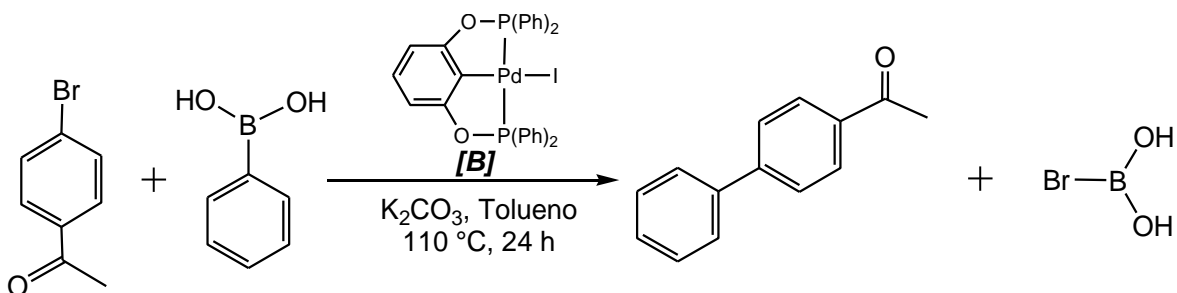


Figura 1.5.2. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por [B].

Tabla 1.5.2. Algunos datos de la reacción catalizada por [B].

Carga del catalizador (% mol)	% de conversión	TON
0.01	58	5790
0.1	60	599

También se ha determinado la actividad catalítica de compuestos no simétricos en la reacción de Suzuki-Miyaura con diversos 4-bromobencenos, uno de ellos se ilustra en la **Figura 1.5.3**.⁴³ En este caso se fijó la carga del catalizador en 0.1%.

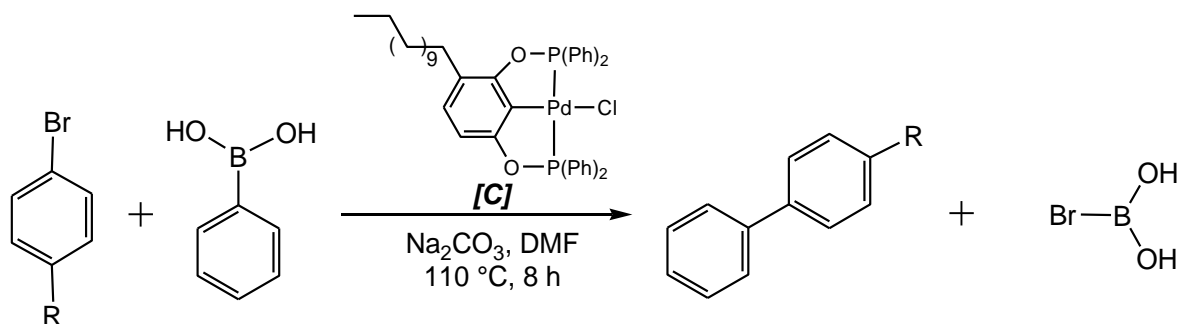


Figura 1.5.3. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por [C].

Tabla 1.5.3. Datos de las reacciones catalizadas por [C].

R	% de conversión	TON
COMe	80.1	801
CHO	76.3	763
Cl	71.1	711
H	68.3	683
Me	72.2	722
OMe	64.4	644

Un estudio reciente⁴⁴ sobre otro compuesto no simétrico en la reacción de acoplamiento cruzado es el que se muestra en la **Figura 1.5.4**. En esta ocasión es un compuesto con níquel. La carga de catalizador adecuada es de 1%.

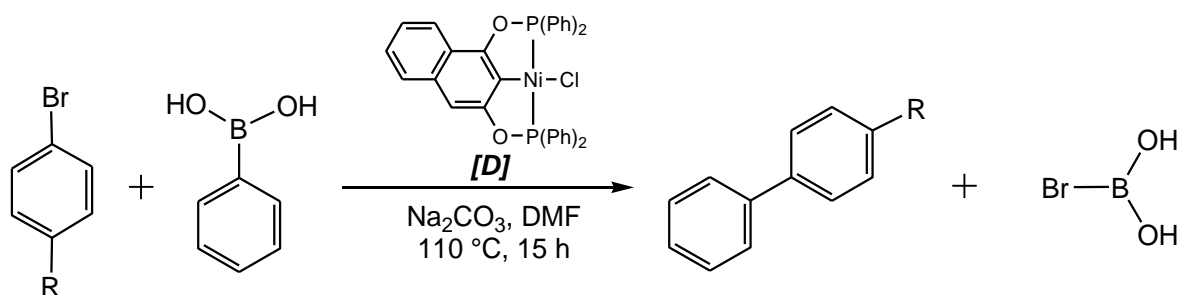


Figura 1.5.4. Reacción de Suzuki-Miyaura catalizada por [D].

Tabla 1.5.4. Datos de las reacciones catalizadas por [D].

R	% de conversión	TON
NO ₂	97.1	97
CN	99	99
COMe	99	99
CHO	99	99
Cl	84.5	85
H	77.6	78
Me	58.6	59
OMe	54.1	54
NH ₂	42.4	42

Con la información anterior (**Tabla 1.5.3** y **Tabla 1.5.4**) se puede establecer que cuando el grupo R en el halogenuro corresponde a un sustituyente capaz de retirar densidad electrónica del anillo aromático, el TON aumenta en comparación con aquellos halogenuros en los que R es un sustituyente que puede donar densidad electrónica.

35. Amatore, C.; Le Duc, G.; Jutand, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10082

36. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

37. Soderquist, J.; Matos, K.; Rane, A.; Ramos, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2401.

38. Fuerstner, A.; Nikolakis, K. *Liebigs Ann.* **1996**, 2107.

39. Su, D.; Meng, D.; Bertinato, P.; Balog, A.; Sorensen, E. Danishefsky, S., Zheng, Y.; Chou, T.; He, L.; Horwitz, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 757.

40. Torrado, A.; Iglesias, B.; López, S.; de Lera, A. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2435.

41. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

42. Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553.

43. Solano-Prado, M.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, *29*, 592.

44. Estudiante-Negrete, F.; Hernández, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 58.

1.6. Reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas.

La síntesis química asistida por microondas es una herramienta poderosa que se ha utilizado en numerosas reacciones químicas, entre ellas las de acoplamiento, incluida por supuesto la reacción de Suzuki-Miyaura.⁴⁵

Las microondas son radiación electromagnética no ionizante, que no causa cambios en la estructura molecular pero que producen movimiento molecular, por migración de iones y rotación de dipolos, que genera fricción por las colisiones moleculares, lo que hace que el material se caliente. Tienen un intervalo de frecuencia desde 300 MHz a 300 GHz y la correspondiente longitud de onda de 1 m a 1 mm. La frecuencia más usada a nivel industrial y doméstico es la de 2.45 GHz.

Algunas de las contribuciones más importantes de esta técnica de calentamiento dieléctrico a la síntesis son la disminución del tiempo de reacción, obtención de rendimientos altos y la reducción de los procesos de purificación ya que se puede evitar la formación de productos colaterales. Estas propiedades de la química asistida por microondas permiten la optimización de procesos sintéticos cotidianos y su incorporación en la preparación de nuevos compuestos.

Los avances en la instrumentación de los equipos de microondas, que incluyen su automatización y fácil programación, hacen a esta técnica cada vez más accesible y confiable pues ofrece resultados reproducibles.

Generalmente la reacción de Suzuki-Miyaura requiere temperaturas de entre 70-100 °C durante periodos prolongados de tiempo (horas e incluso días). Intentos por reducir el tiempo de reacción incrementando la temperatura son poco efectivos debido a la sensibilidad térmica que presentan muchas de las sustancias empleadas como catalizadores. La solución se encontró al sustituir el calentamiento conductivo

por irradiación con microondas que reduce considerablemente el tiempo de reacción sin aumento de la temperatura.

El agua es un disolvente muy usado en reacciones asistidas por microondas ya que posee una alta constante dieléctrica, además de ser económica y no tóxica. Sin embargo, su inconveniente principal consiste en que por lo general los reactivos necesarios para la reacción de acoplamiento son poco solubles.

Con los llamados *catalizadores de transferencia de fase* como el bromuro de tetrabutilamonio^{46,47} se consiguen condiciones homogéneas; en ocasiones se puede evitar la adición de este reactivo calentando el agua por arriba de su punto de ebullición mediante el uso de sistemas cerrados.

Otra solución se ofrece por la catálisis heterogénea ya que la reacción de Suzuki también brinda buenos resultados cuando se lleva a cabo en estas condiciones usando diversos tipos de soporte.^{48,49,50,51}

La preparación de 4-arilfenilalaninas (algunas de ellas activas biológicamente) a partir de 4-boronofenilalanina y diversos halogenuros aromáticos (**Figura 1.6.1**) se consigue a través de la reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas, en la que se consiguen rendimientos del 68 al 86 % en un tiempo de reacción que va de 5 a 10 min.⁵² La gran ventaja de esta síntesis consiste en que no requiere reacciones de protección y desprotección del átomo de nitrógeno del aminoácido.

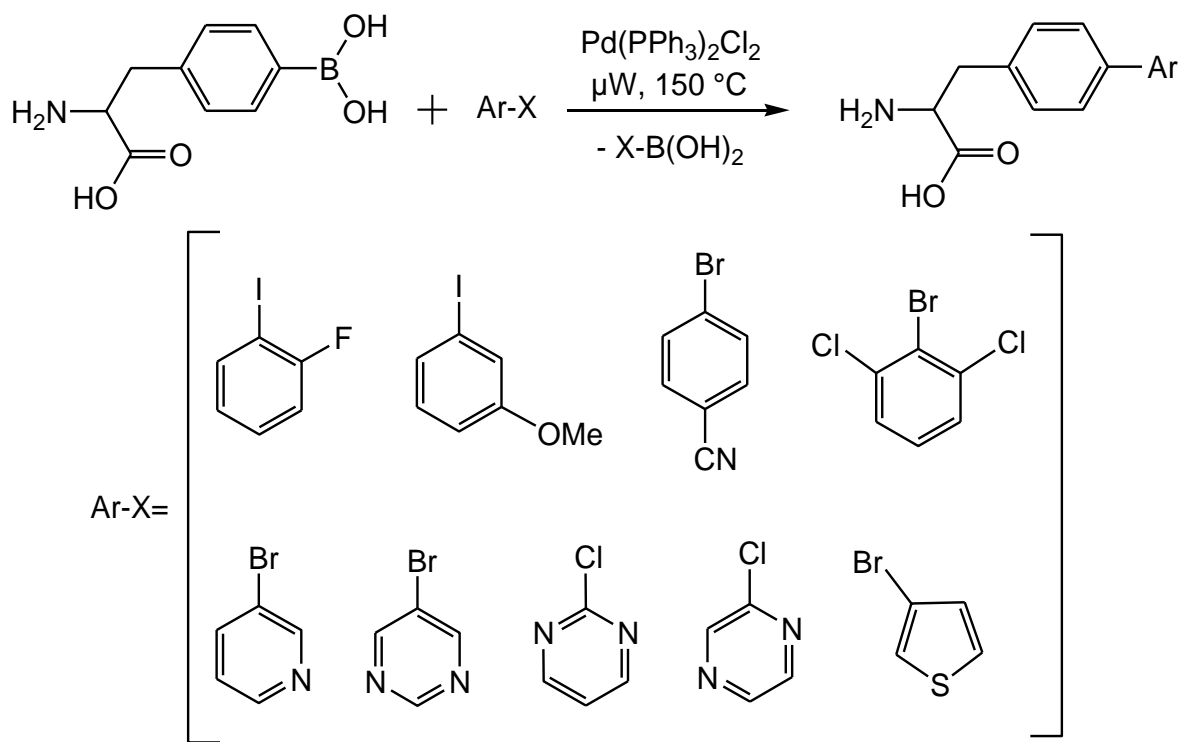


Figura 1.6.1. Síntesis de fenilalaninas con la reacción de Suzuki-Miyaura.

45. Larhed, M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9582.
 46. Badone, D.; Baroni, M.; Cardamone, R.; Ielmini, A.; Guzzi, U. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170.
 47. Leadbeater, N.; Marco, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2973.
 48. Larhed, M.; Lindeberg, G.; Hallberg, A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8219.
 49. Blettner, C.; König, W.; Stenzel, W.; Schotten, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3885.
 50. Freitag, J.; Hermann, M.; Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Schneider, F.; Stolle, A. *Optica App.* **2005**, *35*, 745.
 51. Phan, N.; van der Sluys, M.; Jones, C. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609.
 52. Gong, Y.; He, W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3803.

Capítulo 2.
Objetivos e hipótesis.

2.1. Objetivos.

- Preparar el correspondiente fosfinito alifático a partir del 1,3-propanodiol y la clordiisopropilfosfina. Caracterizarlo a través de RMN para el núcleo de ^{31}P .
- Encontrar las mejores condiciones de reacción del fosfinito derivado del 1,3-propanodiol con precursores metálicos del grupo del platino.
- Caracterizar los fosfinitos metálicos a través de RMN (para los núcleos de ^{31}P , ^1H y ^{13}C), espectrometría de masas y difracción de rayos X cuando se cuente con monocristales adecuados para tal fin.
- Determinar si el compuesto con paladio es activo catalíticamente en la reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas.

2.2. Hipótesis.

- Dado que los fosfinitos metálicos de Pd(II) se utilizan ampliamente como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado, el derivado del 1,3-propanodiol será un catalizador activo en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Capítulo 3.
Síntesis del ligante y los
compuestos metálicos.

3.1. Material y reactivos.

Para todas las reacciones que se describen en este capítulo fue necesario el uso de matraces Schlenk con capacidad de 100 mL, los cuales, una vez limpios y lavados con acetona, deben secarse en una estufa a 100 °C junto con agitadores magnéticos recubiertos de teflón antes de ser usados.

El tetrahidrofurano (THF) y el tolueno (ambos de J.T. Baker) necesarios para la síntesis se destilaron usando sodio metálico como agente desecante y benzofenona como indicador. Otros disolventes de uso común tales como acetona, diclorometano, metanol, éter etílico y hexano se destilan en el Instituto de Química y no reciben un tratamiento posterior.

El 1,3-propanodiol, la dimetilaminopiridina (DMAP) y la diisopropilclorofosfina, todos provenientes de SIGMA-ALDRICH®, se utilizaron sin algún tipo de tratamiento previo con excepción del 1,3-propanodiol al cual se le agregaron mallas moleculares y posteriormente se almacenó bajo atmósfera de nitrógeno para evitar la humedad del ambiente.

Los precursores metálicos de paladio y platino se prepararon de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura y se presentan en el **Apéndice A**.

Los equipos involucrados en la caracterización de los compuestos preparados son los espectrómetros *Bruker Avance (F)* de 300 MHz y *JEOL JMS-SX 102A* (para la obtención de los espectros de RMN y masas respectivamente); además de un difractómetro *Bruker Smart APEX CCD-based* para el estudio de los monocristales. La **sección 4.1** contiene mayor información al respecto.

3.2. Síntesis del ligante $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$.

La preparación del ligante requiere dos pasos, tal como se muestra en la **Figura 3.2.1** y se puede usar tolueno o THF como disolvente:

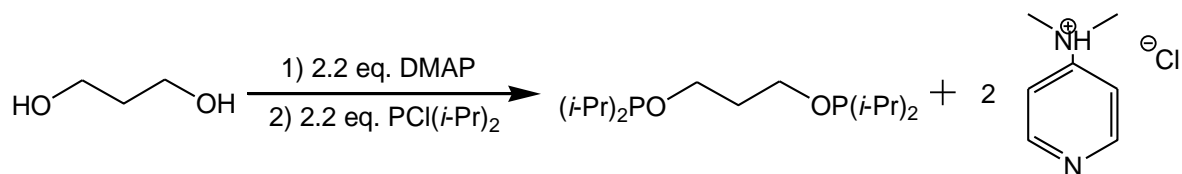


Figura 3.2.1. Síntesis del fosfinito alifático.

En un matraz Schlenk de 100 mL se colocan 2.2 mmol (257 mg) de 4-dimetilaminopiridina, el sistema se purga tres veces (alternando vacío y nitrógeno) y se adicionan 50.0 mL del disolvente; en seguida se miden y agregan 1.0 mmol (0.07 mL) de 1,3-propanodiol. Si el disolvente elegido es tolueno, el matraz se pone en una canastilla de calentamiento a una temperatura de 50 °C durante una hora; si se prefiere THF no es necesario incrementar la temperatura del sistema ya que el 1,3-propanodiol es soluble por completo y el tiempo de reacción puede reducirse a 10 minutos. Transcurrido este tiempo se añaden, gota a gota, 2.2 mmol (0.4 mL) de la diisopropilclorofosfina y la mezcla permanece en agitación (y calentamiento cuando el disolvente es tolueno) durante una hora más. Al caer las primeras gotas de la fosfina, la disolución se enturbia y segundos después de haberla agregado en su totalidad se observa un precipitado de color blanco; lo cual indica que el ligante se formó con éxito.

Debido a la sensibilidad del fosfinito al aire, se requiere en todo momento flujo de nitrógeno en el sistema y por esta razón no se le dio un tratamiento posterior al ligante.

3.3. Síntesis de $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$.

Como se señaló en la sección anterior, al utilizar tolueno para llevar a cabo la reacción se requiere incrementar la temperatura a 50 °C pues el 1,3-propanodiol es insoluble en este disolvente y a esta temperatura se hizo el primer intento para la metalación con $[PdCl_2(COD)]$; aunque se logró obtener $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$ también se forma una especie dimérica $[Pd\{H\cdots OP(i-Pr)_2\}_2(\mu-Cl)]_2$; tal como se representa en la **Figura 3.3.1** la cual se puede obtener de forma cristalina utilizando un sistema de cristalización bifásico, es decir, en un vial con capacidad para 5.0 mL una parte del dímero (20 mg aproximadamente) se disolvió en 1.0 mL de diclorometano y en la superficie de este se agregó gota a gota un volumen similar de metanol. El vial se dejó abierto al aire a temperatura ambiente hasta la evaporación total de los disolventes.

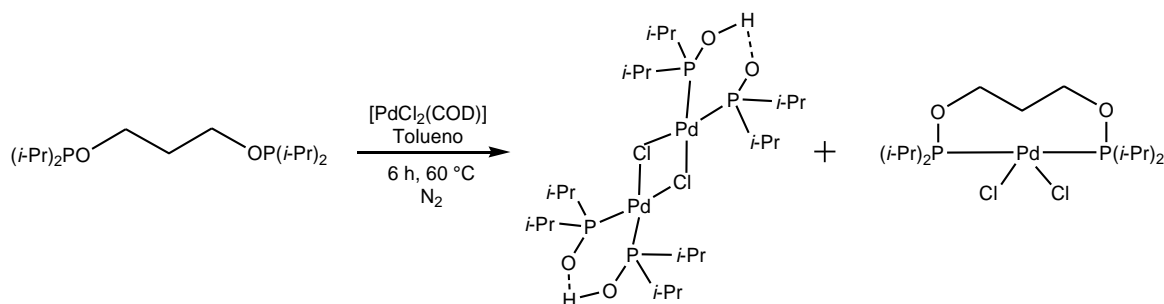


Figura 3.3.1. Reacción en tolueno.

Debido a la formación de este subproducto se decidió cambiar el disolvente a THF, el procedimiento es el siguiente: la mezcla de reacción del ligante puede ser filtrada con cánula antes de agregar 0.4 mmol (100 mg) de $[PdCl_2(COD)]$ (transformación ilustrada en la **Figura 3.3.2**) aunque el rendimiento del compuesto de coordinación no se ve afectado por el precipitado presente. Al añadir el compuesto metálico la mezcla adquiere su tonalidad, es decir, un color amarillo intenso que conforme el tiempo transcurre se va decolorando hasta que se vuelve prácticamente incolora después de 6 horas de reacción. La pérdida de color de la disolución además de la percepción del olor característico del 1,5-ciclooctadieno al

destapar el matraz Schlenk son las primeras evidencias del avance de la reacción al descoordinarse el COD del precursor metálico.

Si en un principio la disolución no se filtró con cánula es necesario hacerlo al terminar las 6 horas de reacción a través de una columna empacada con celita (1 cm de espesor). Posteriormente el disolvente se evapora en la línea de vacío condensándolo con una mezcla de hielo seco/acetona obteniendo como resultado un aceite que se transfiere a un recipiente, que puede permanecer abierto al aire a temperatura ambiente, del cual cristaliza el producto deseado luego de 24 horas. Los cristales, que son de color amarillo pálido, se filtran a vacío y se lavan con 10 mL de metanol y no requieren procedimientos adicionales para su purificación.

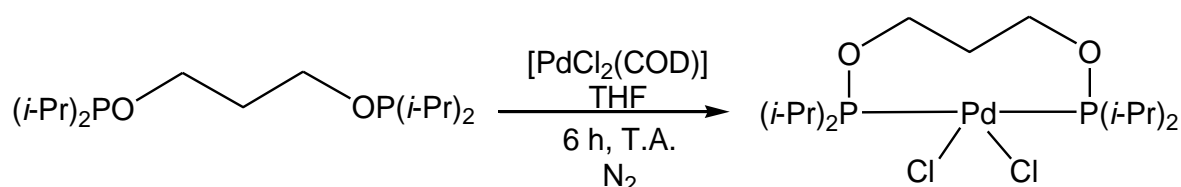


Figura 3.3.2. Preparación de $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr})_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2]$.

3.4. Síntesis de $[\text{PtCl}_2\{(i\text{-Pr})_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2]$.

A la mezcla de reacción del ligante preparado en THF sin filtrar (**Sección 3.2**) se agregan (100 mg) de $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ que es un sólido de color verde pálido, la disolución se torna de este color y paulatinamente se va decolorando hasta quedar traslúcida por completo cuando se cumplen las 12 horas de reacción. Al igual que con $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr})_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2]$ el rendimiento de la reacción no resulta afectado por el precipitado que proviene de la síntesis del ligante y no requiere aumento de temperatura. Al término de la reacción la mezcla se filtra a través de columnas empacadas con celita (puede percibirse el olor característico del benzonitrilo que se descoordinó del precursor de platino), el THF se evapora y del aceite resultante

cristaliza $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ que para purificarlo se filtra a vacío y se lava con 10.0 mL de éter etílico.

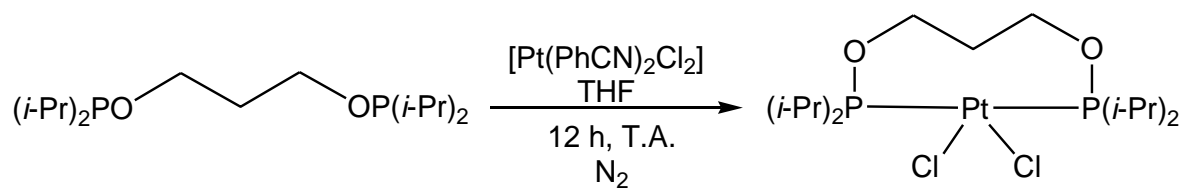


Figura 3.4.1. Preparación de $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$.

Capítulo 4.
Resultados y análisis de
resultados.

4.1. Caracterización.

El seguimiento de todas las reacciones tratadas en el **Capítulo 3** se hizo a través de resonancia magnética nuclear (RMN), particularmente para el núcleo de ^{31}P . El equipo usado para las determinaciones es un espectrómetro *Bruker-Avance* (F) a 300 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C y 121 MHz para ^{31}P , el disolvente en todos los casos fue CDCl_3 (de SIGMA-ALDRICH®, se utilizó sin algún tipo de tratamiento especial).

El espectrómetro *JEOL JMS-SX 102A* se utilizó para la obtención de los espectros de masas usando como modo de ionización la técnica de FAB^+ .

En la selección de los cristales adecuados para analizarlos por la técnica de difracción de rayos X se utilizó en primera instancia un microscopio *LEICA MZ6*. El difractómetro usado es un *Bruker Smart APEX CCD-based* con un difractómetro de tres círculos, con monocromador de grafito, radiación $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) a una temperatura de 293 K con el programa SMART. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) y refinados con todos los datos por el método de matriz total de mínimos cuadrados usando SHELXL.

Como parte de la caracterización, en la **Sección 4.5** se presenta un análisis cristalográfico breve de los compuestos metálicos. Para realizar el análisis de las interacciones no covalentes, fueron considerados los valores reportados en la literatura.^{53,54} Los datos de interacciones se analizaron usando básicamente dos programas computacionales: *Mercury 3.0*⁵⁵ y *Platon*,⁵⁶ mientras que para la elaboración de las figuras de los arreglos se utilizó el programa *Diamond 3.1c*.⁵⁷

4.2. Caracterización de $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$.

Debido a la sensibilidad del ligante al aire y a que el grupo de trabajo de Davit Zargarian⁵⁸ lo ha informado con anterioridad, su caracterización se llevó a cabo únicamente a través de RMN para el núcleo de ^{31}P . Ya que ambos átomos de fósforo en el ligante son equivalentes, se observa un singulete a un desplazamiento químico de $\delta=150.6$ ppm.⁵⁸ A campo alto con respecto al fosfinito, en $\delta=135.3$ ppm aparece la señal de ^{31}P para la diisopropilclorofosfina.⁵⁹ Experimentalmente, los espectros de RMN ^{31}P de la fosfina y del crudo de reacción para la obtención del ligante se muestran en el **Apéndice B** (página 91).

53. Pihko, P. *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis* 2009. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

54. Desiraju, G.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond* 2003-2010. Oxford University Press.

55. Mercury, Crystal Structure Visualization Version Mercury 2.3 (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>).

56. PLATON is designed as a Multipurpose Crystallographic Tool. (C) 1980-2011 Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht. The Netherlands. A.L. Spek, Acta Cryst. 2009, D65, 148.

57. DIAMOND, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany 2006. Brandenburg, K. (2006). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

58. Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* 2007, 26, 4321.

59. Tebby, J. *Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data* 1991, CRC Press.

4.3. Caracterización de $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$.

Como resultado de incrementar la temperatura al efectuar la reacción de metalación en tolueno, se obtienen dos productos que se encuentran en proporciones prácticamente iguales tal como se puede observar en el espectro de RMN para el núcleo de ^{31}P de la **Figura 4.3.1**; uno de los productos tiene un desplazamiento químico de $\delta=117.7$ ppm y el otro aparece en $\delta=169.1$ ppm.

Únicamente el compuesto responsable de la señal a campo alto se disuelve en metanol, por lo que la separación de la mezcla requiere un solo paso. El espectro de la **Figura 4.3.2** es evidencia de esta afirmación; los cristales de $[Pd\{H\cdots OP(i-Pr)_2\}_2(\mu-Cl)]_2$ pudieron ser analizados por difracción de rayos X.

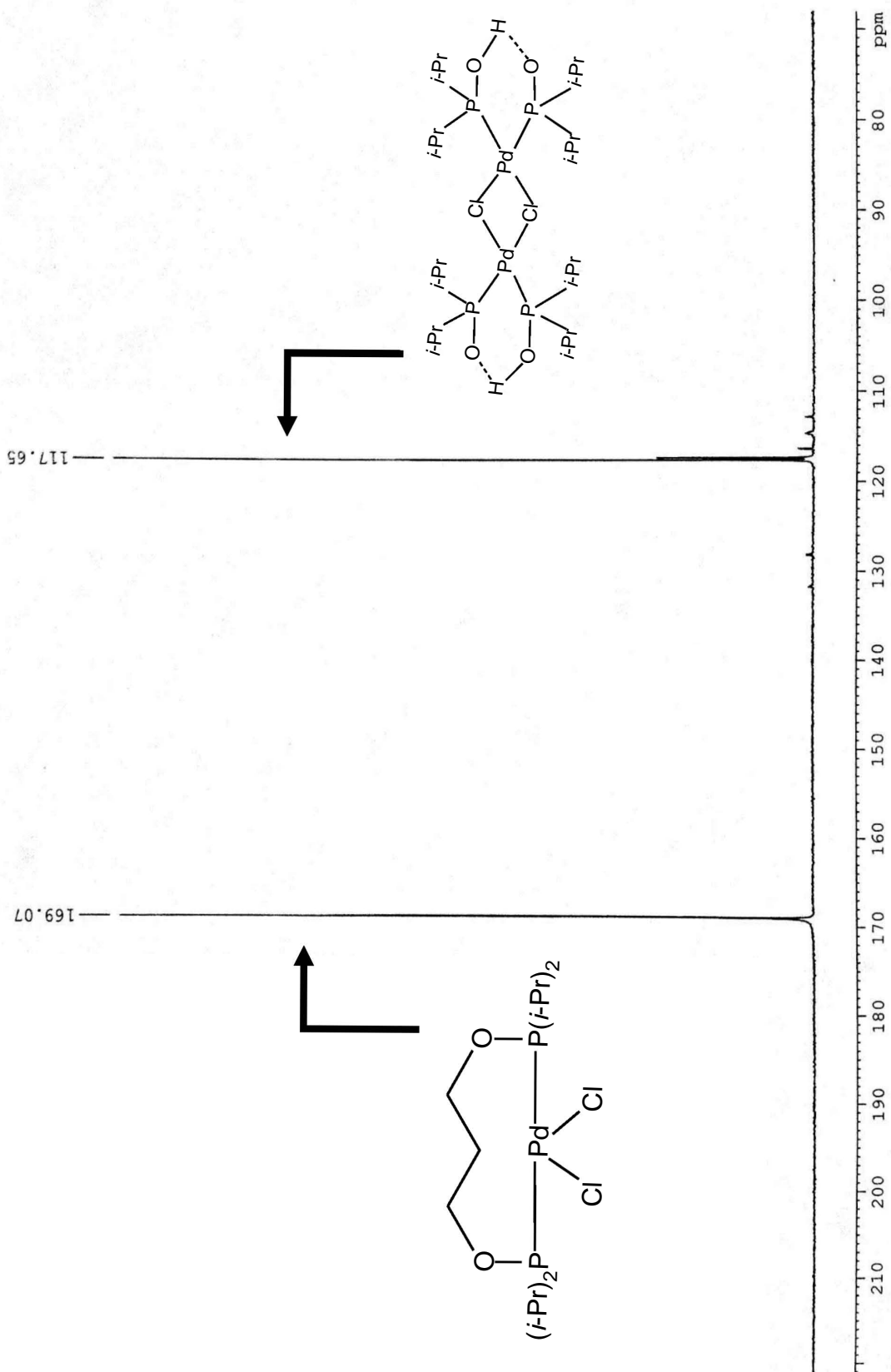


Figura 4.3.1. Detalle del espectro de RMN ^{31}P a 121.65 MHz en CDCl_3 a T.A. del crudo de la reacción en tolueno.

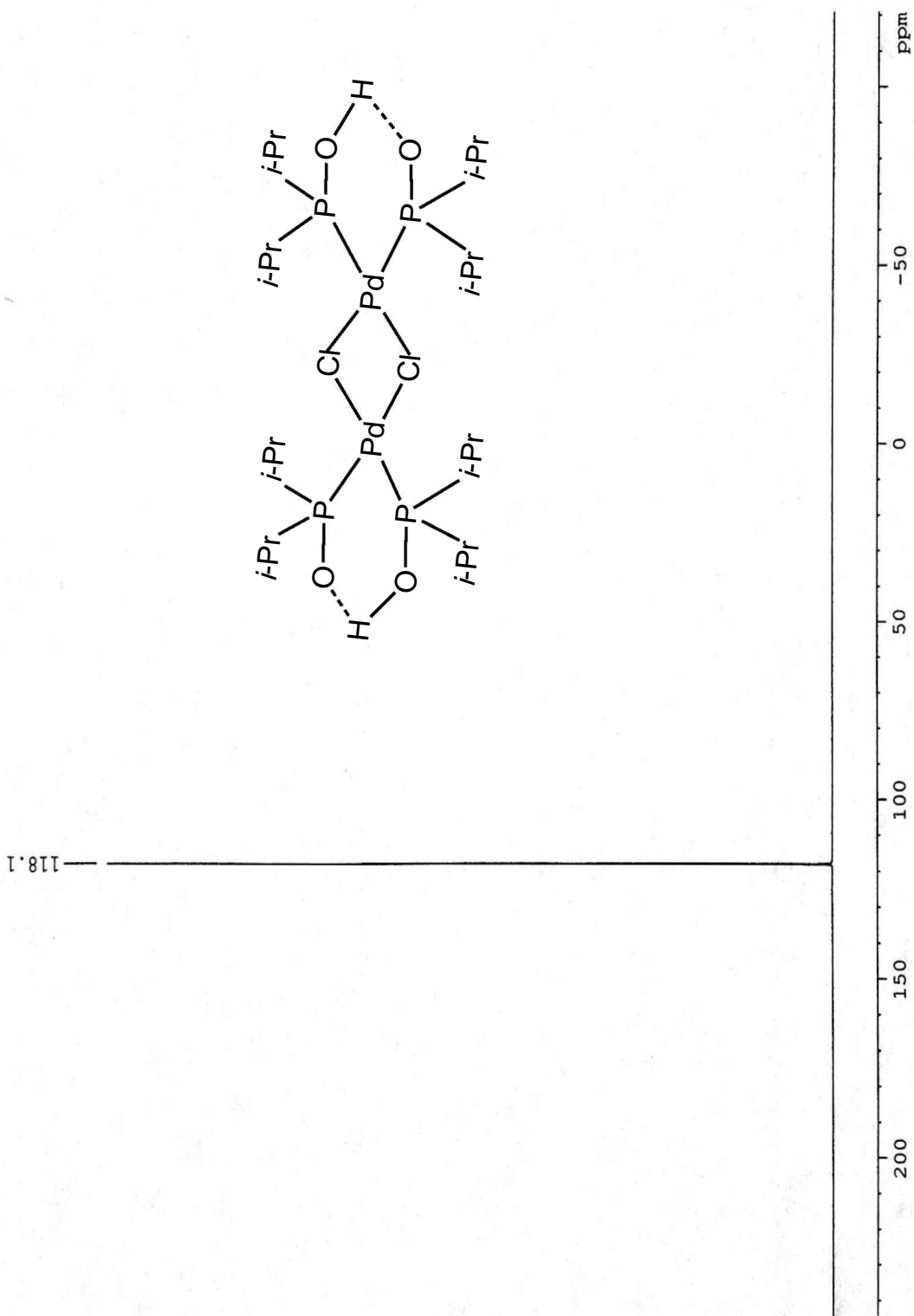


Figura 4.3.2. Espectro de RMN ^{31}P a 121.65 MHz de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OP}(\text{i-Pr})_2)_2(\mu\text{-Cl})]_2$ disuelto en CDCl_3 a T.A.

Por otro lado, el sólido que resulta ser insoluble en metanol es el fosfinito coordinado de forma bidentada; su señal en el espectro de RMN para el núcleo de ^{31}P se recorre hacia campo bajo con respecto a la señal de $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(\textit{i}\text{-Pr})_2\}_2(\mu\text{-Cl})]_2$. Como en $[\text{PdCl}_2\{\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2]$ ambos átomos de fósforo son equivalentes, sólo se genera el singulete que puede apreciarse en el espectro de la **Figura 4.3.3**.

Al sustituir el disolvente por THF y no incrementar la temperatura se logra evitar por completo la formación del dímero $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(\textit{i}\text{-Pr})_2\}_2(\mu\text{-Cl})]_2$.

El proceso de purificación del producto cuando la reacción se lleva a cabo en THF, al igual que la reacción en tolueno, consiste en lavar el sólido con metanol de forma sucesiva hasta que se observa una sola señal en el espectro de RMN ^{31}P .

El espectro de RMN ^1H de la **Figura 4.3.4** tiene cinco grupos de señales, las que se encuentran en $\delta=1.19$ ppm a 1.26 ppm y de $\delta=1.54$ ppm a 1.63 ppm pertenecen a los protones de los grupos metilo pues la integral para cada grupo es de doce. El multiplete de $\delta=1.79$ ppm a 1.85 ppm que integra para dos corresponde a la señal esperada para los hidrógenos H^{B} . Entre $\delta=3.79$ ppm y 3.85 ppm se observa otro conjunto de picos con integral de cuatro, que son generados por los hidrógenos del $-\text{CH}_2$ unido al oxígeno (H^{A}), lo que explica su posición en campo bajo. La señal para H^{C} se encuentra entre $\delta=2.90$ ppm y $\delta=2.98$ ppm e integra para cuatro. El disolvente residual se ve en 7.22 ppm.

El espectro de RMN ^{13}C de $[\text{PdCl}_2\{\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2]$ se muestra en la **Figura 4.3.5**. En $\delta=33.71$ ppm se observa la señal del átomo de carbono enlazado directamente al átomo de fósforo, es decir C^{C} . A campo alto con respecto a éste aparece C^{B} en $\delta=32.13$ ppm; mientras que la señal a campo bajo es propia del carbono unido a oxígeno C^{A} ($\delta=62.13$ ppm). Los metilos presentes en el compuesto generan dos señales diferentes, la primera en $\delta=17.85$ ppm y la segunda en $\delta=21.93$ ppm.

El disolvente, en este caso CDCl_3 , produce el triplete que se observa en el espectro entre $\delta=76.70$ ppm y $\delta=77.54$ ppm. La asignación del espectro de RMN ^{13}C antes descrita, se puede comprobar con el espectro en dos dimensiones de la **Figura 4.3.6.**

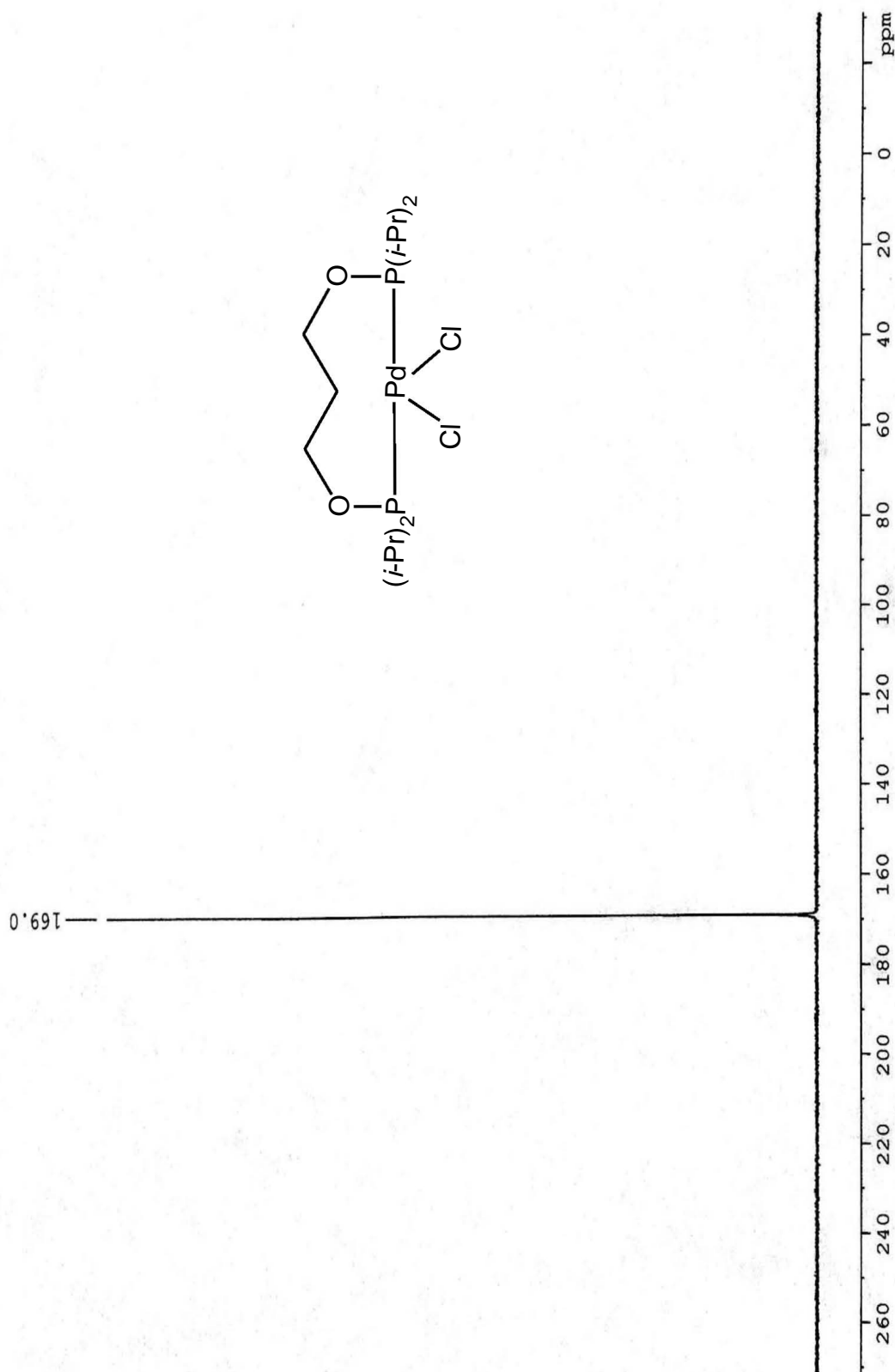


Figura 4.3.3. Espectro de RMN ^{31}P a 121.65 MHz de $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr})_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2]$ disuelto en CDCl_3 a T.A.

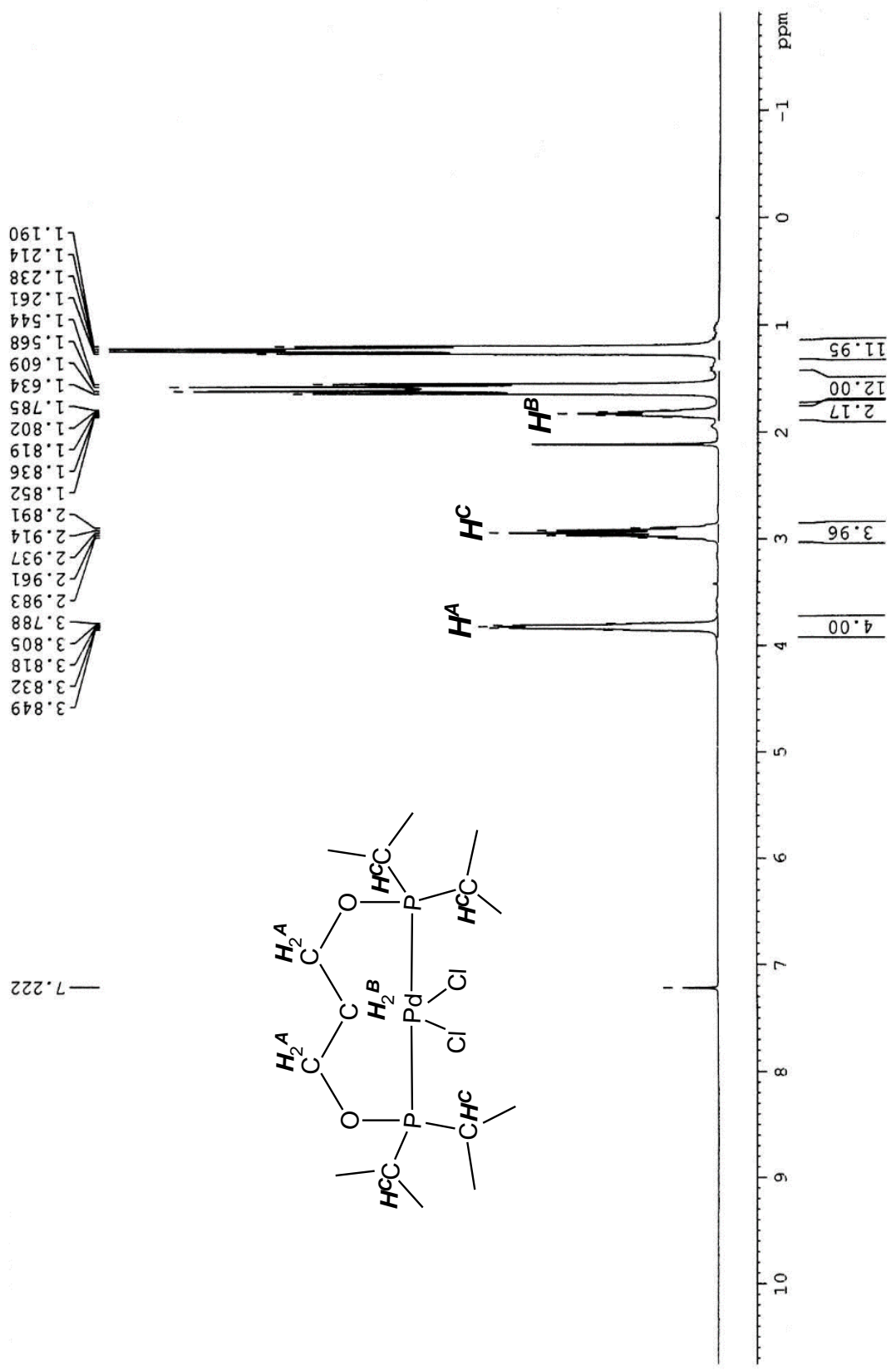


Figura 4.3.4. Espectro de RMN 1H a 300.52 MHz de $[PdCl_2((i-Pr)_2POCH_2)_2CH_2]$ disuelto en $CDCl_3$ a T.A.

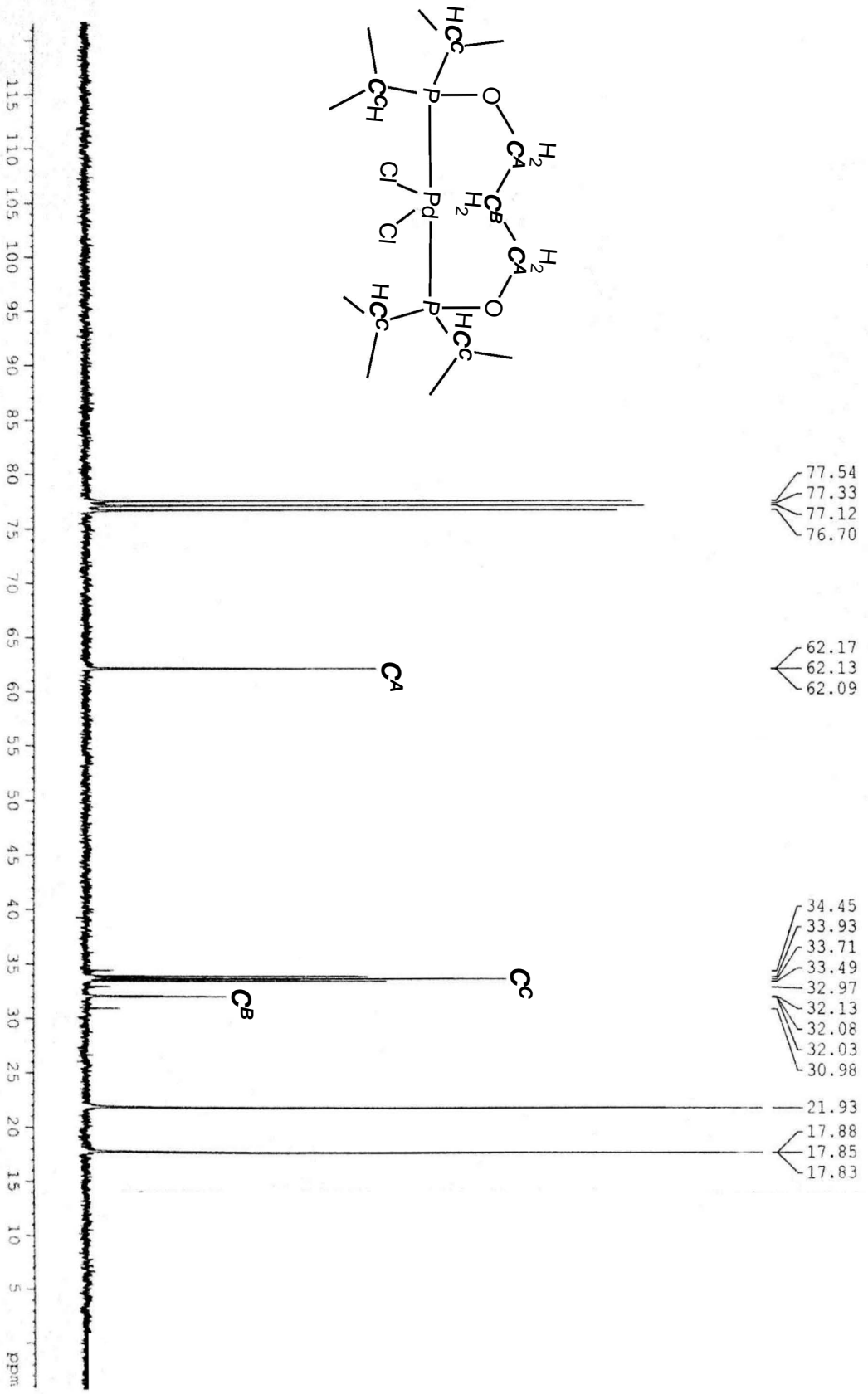


Figura 4.3.5. Espectro de RMN ^{13}C a 75.57 MHz de $[PdCl_2((i-Pr)_2POCH_2)_2CH_2]$ disuelto en $CDCl_3$ a T.A.

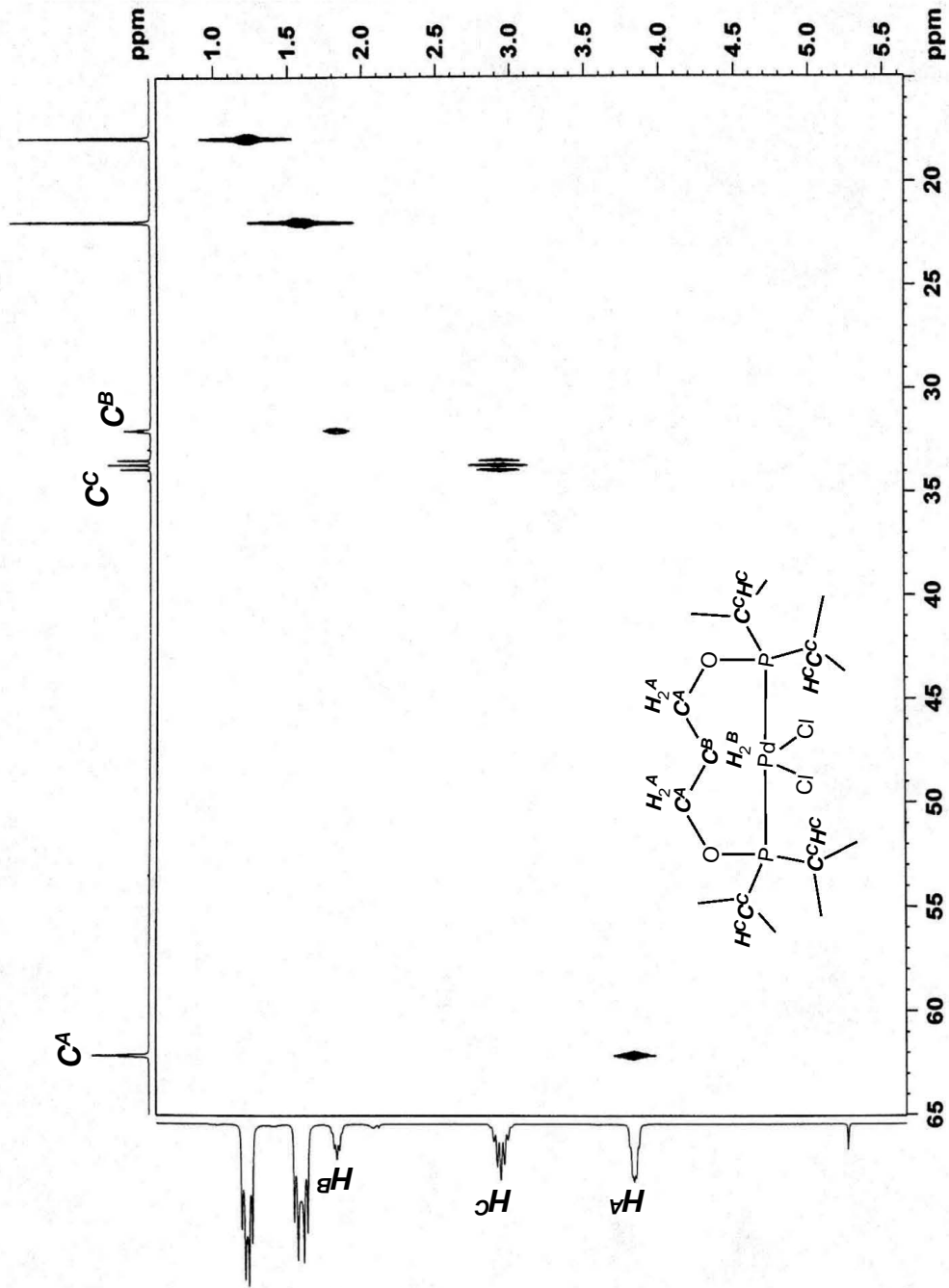
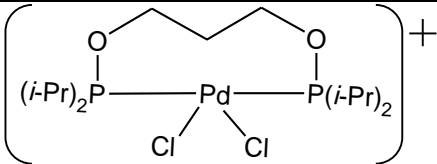
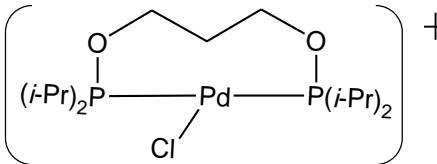
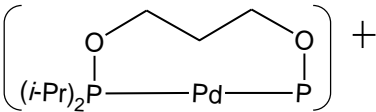
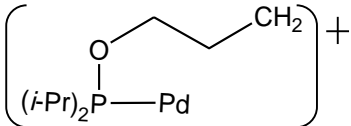
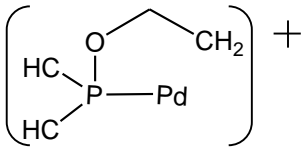
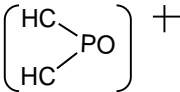


Figura 4.3.6. Espectro HETCOR de $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ disuelto en CDCl_3 a T.A.

En cuanto a la espectrometría de masas (FAB⁺), dado que el isótopo natural más abundante del paladio es el ¹⁰⁶Pd, el ion molecular correspondiente se observa en m/z=484 con una abundancia del 3%, mientras que el pico base del espectro se ubica en m/z=73 (**Figura 4.3.7**). Otros fragmentos importantes que revelan el patrón de fragmentación de la molécula se describen en la **Tabla 4.3.1**.

Por último, el análisis elemental para **[PdCl₂{(i-Pr)₂POCH₂CH₂}]** C₁₅H₃₄Cl₂O₂P₂Pd es de 37.03% para carbono (calculado 37.09%) y de 7.09% para hidrógeno (calculado 7.06%).

Tabla 4.3.1. Fragmentos detectados (FAB⁺) en [PdCl₂{(i-Pr)₂POCH₂CH₂}].

Señal (m/z) y abundancia	Fragmentos detectados
484 (3%) (C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ O ₂ P ₂ Pd)	
449 (33%) (C ₁₅ H ₃₄ ClO ₂ P ₂ Pd)	
328 (29%) (C ₉ H ₂₀ O ₂ P ₂ Pd)	
281 (41%) (C ₉ H ₂₀ O ₂ PPd)	
207 (50%) (C ₄ H ₆ OPPd)	
73 (100%) (C ₂ H ₂ OP)	

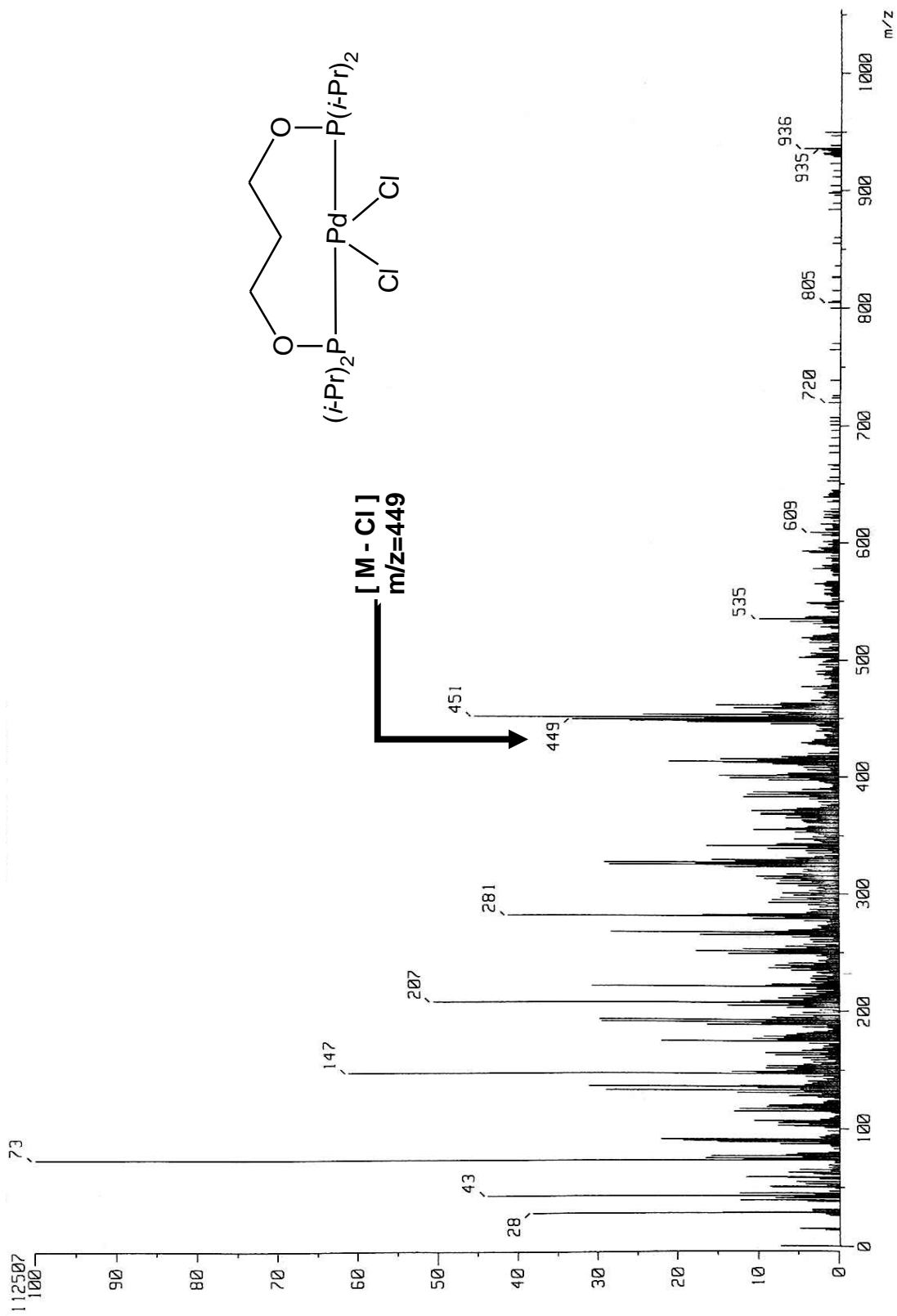


Figura 4.3.7. Espectro de masas (FAB⁺) de [PdCl₂{(i-Pr)₂P(CHOCH₂)₂CH₂}].

4.4. Caracterización de $[PtCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$.

Tal como se hizo con el compuesto de la sección anterior, la principal forma de darle seguimiento a la reacción y caracterizar al compuesto de coordinación $[PtCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$ fue mediante el análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear para el núcleo de fósforo.

El espectro de la **Figura 4.4.1** corresponde al compuesto de coordinación después de ser sometido al proceso de purificación. En él aparecen tres señales, la principal (de mayor intensidad) en un desplazamiento químico de $\delta=131.1$ ppm flanqueada por sus respectivos satélites como resultado del acoplamiento fósforo-platino; a campo alto en $\delta=114.3$ ppm y a campo bajo en $\delta=147.9$ ppm.

La introducción de un centro metálico, ya sea de platino o de paladio, coordinado al fósforo del ligante ocasiona que éste heteroátomo se desproteja y se desplace a campo más alto con respecto a la señal de ^{31}P del fosfinito.

El multiplete con mayor desplazamiento químico en el espectro de RMN 1H de la **Figura 4.4.2** corresponde a los hidrógenos del grupo $-CH_2$ que está enlazado directamente al átomo de oxígeno en la molécula (H^A); como se esperaba, estos son los más desprotegidos y la señal integra para cuatro. Otro conjunto de señales, que se encuentra entre $\delta=2.80$ ppm y $\delta=2.90$ ppm e integra para cuatro, pertenece al protón en el $-CH$ unido al átomo de fósforo (H^C). Los grupos metilo aparecen a campo alto en dos multipletes, el primero entre $\delta=1.17$ ppm y $\delta=1.25$ ppm y el segundo entre $\delta=1.47$ ppm y $\delta=1.55$ ppm, cada uno integra para doce. Los hidrógenos H^B se observan entre $\delta=1.77$ ppm y $\delta=1.81$ ppm, señal que integra para dos. El disolvente residual puede observarse en $\delta=7.21$ ppm.

En la **Figura 4.4.3** se presenta el espectro de RMN ^{13}C del compuesto $[PtCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$. La señal con mayor desplazamiento químico, en $\delta=61.82$ ppm se genera por el átomo de carbono que se encuentra enlazado

directamente al átomo de oxígeno, C^A . El carbono vecino, C^B , tiene un desplazamiento químico de $\delta=31.68$ ppm y la señal del átomo de carbono unido al átomo de fósforo (C^C) puede encontrarse en $\delta=32.62$ ppm. Los grupos metilo en el compuesto dan lugar a dos señales distintas a campo alto, una en $\delta=17.75$ ppm y la otra en $\delta=21.38$ ppm. Los picos entre $\delta=76.67$ ppm y $\delta=77.51$ ppm pertenecen al disolvente deuterado. La asignación anterior puede confirmarse con la información de la **Figura 4.4.4**.

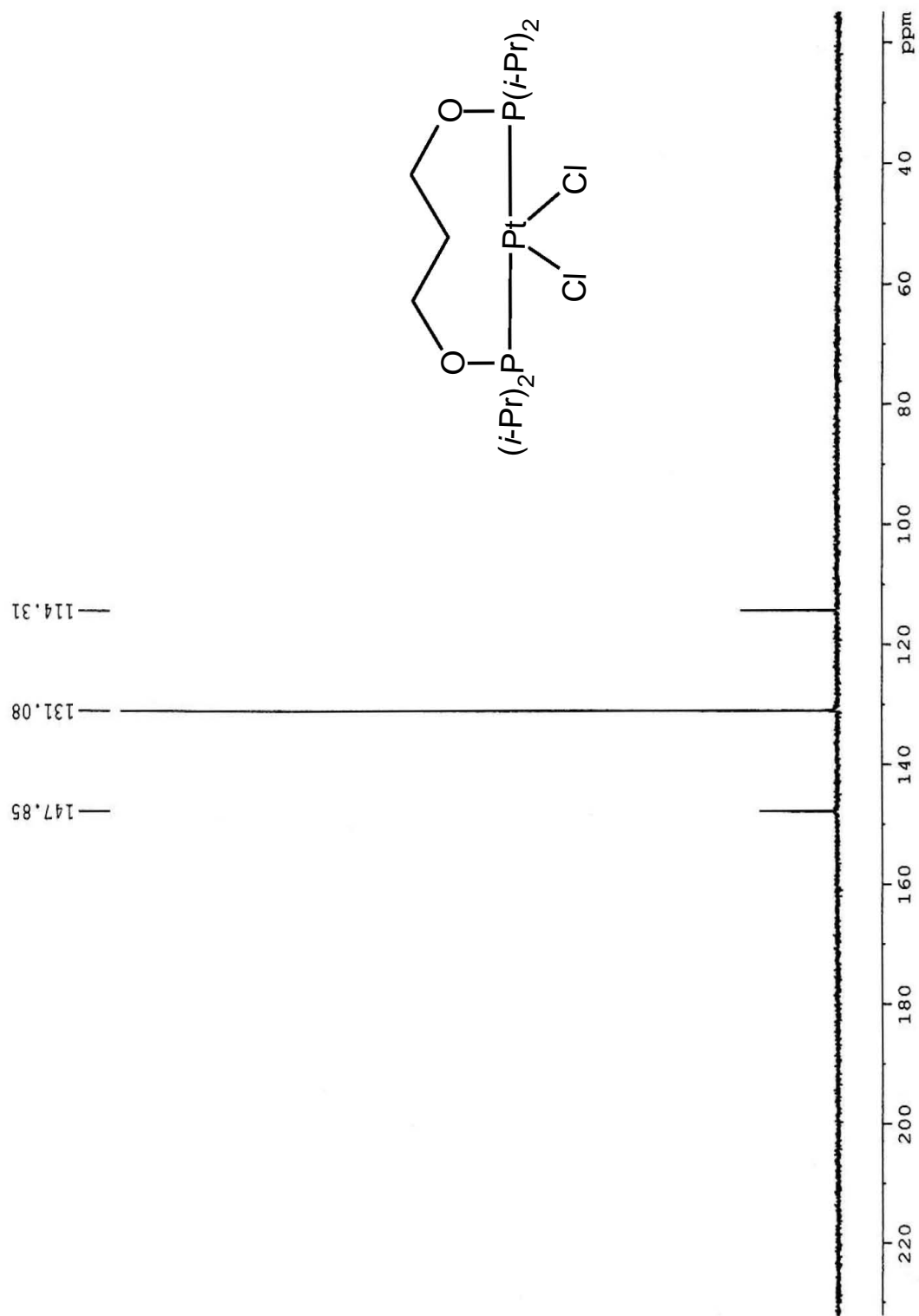


Figura 4.4.1. Espectro de RMN ^{31}P a 121.65 MHz de $[\text{PtCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr})_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2]$ disuelto en CDCl_3 a T.A.

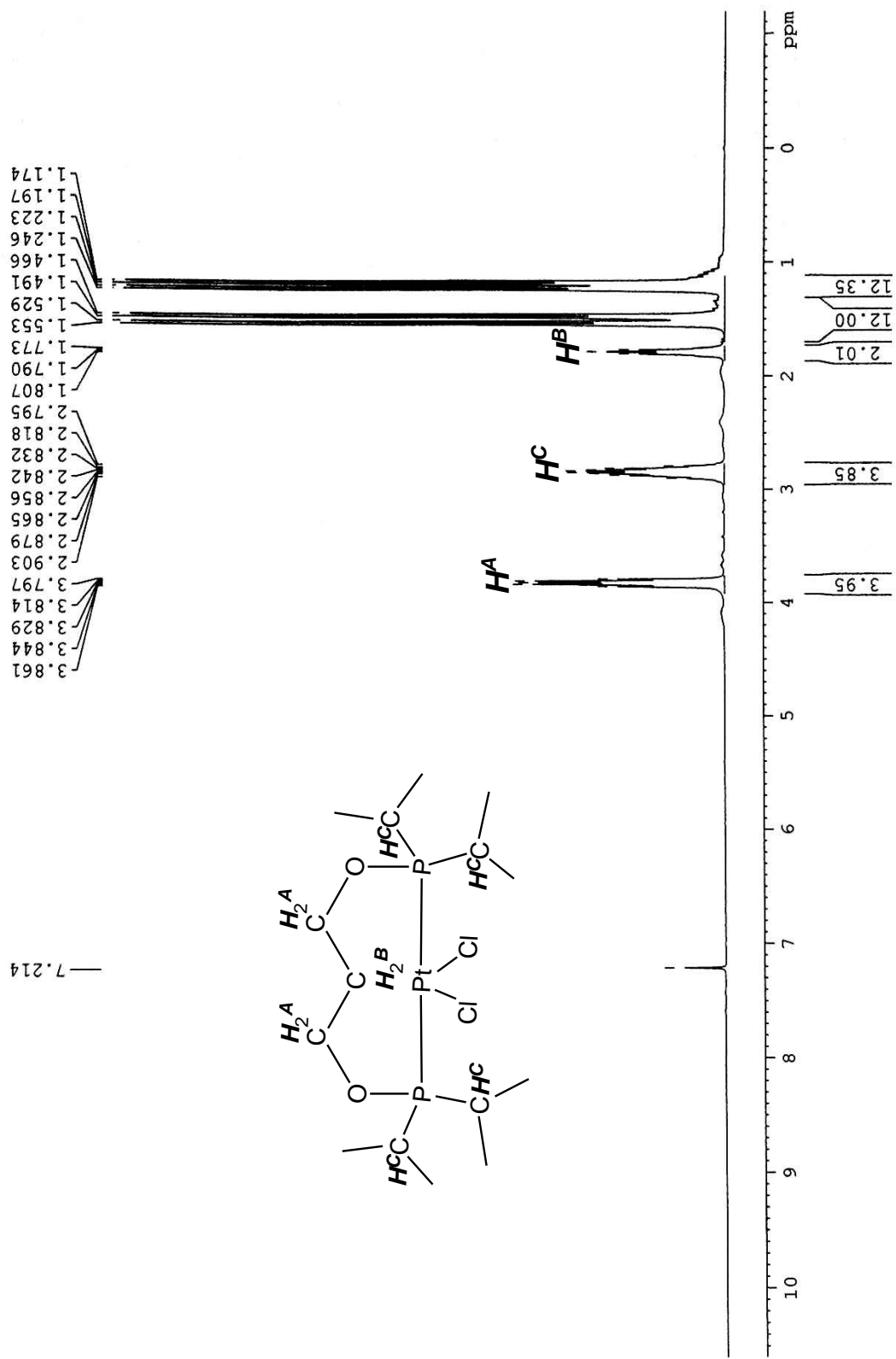


Figura 4.4.2. Espectro de RMN ^1H a 300.52 MHz de $[\text{PtCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr})_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2]$ disuelto en CDCl_3 a T.A.

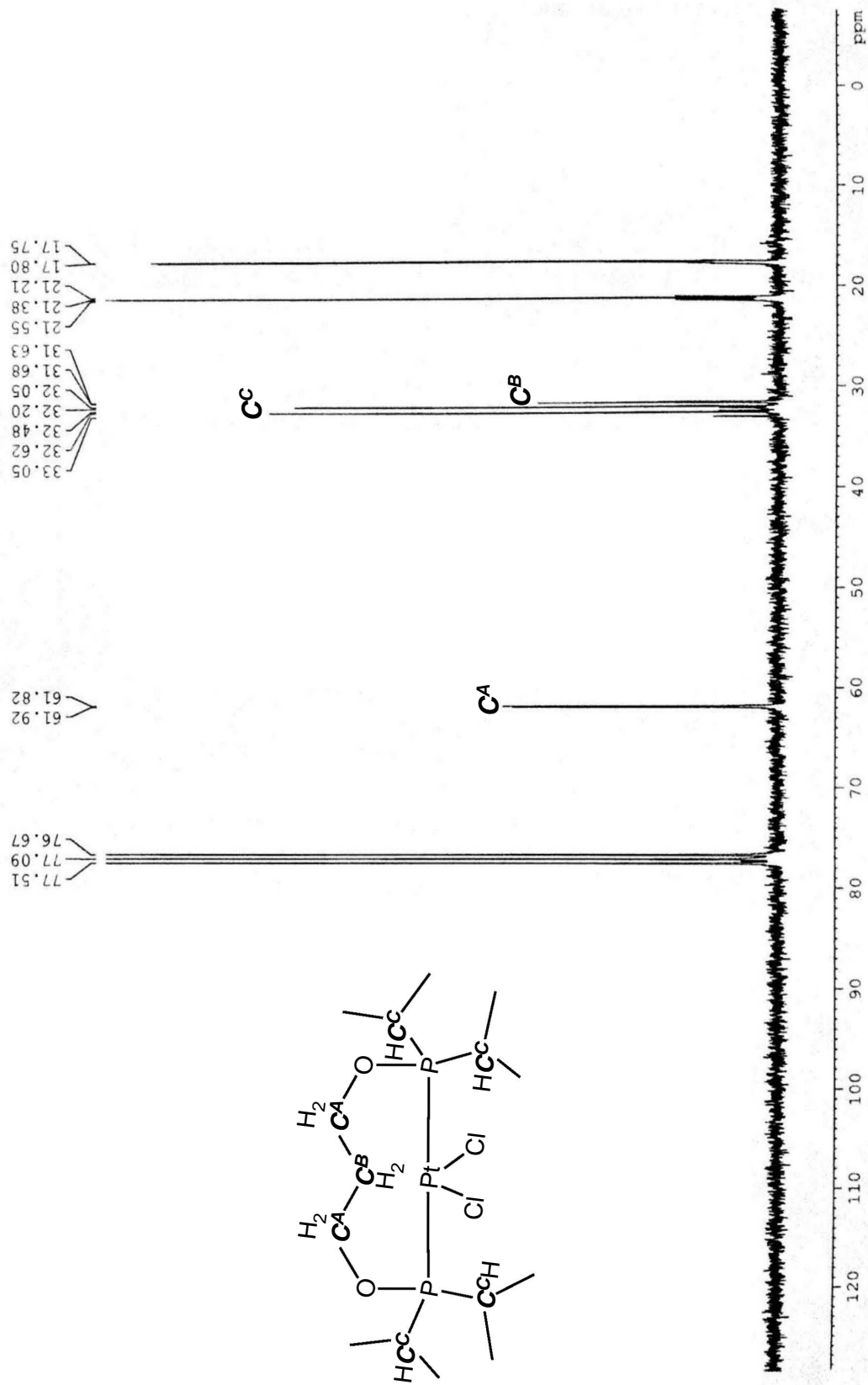


Figura 4.4.3. Espectro de RMN ^{13}C a 75.57 MHz de $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ disuelto en CDCl_3 a T.A.

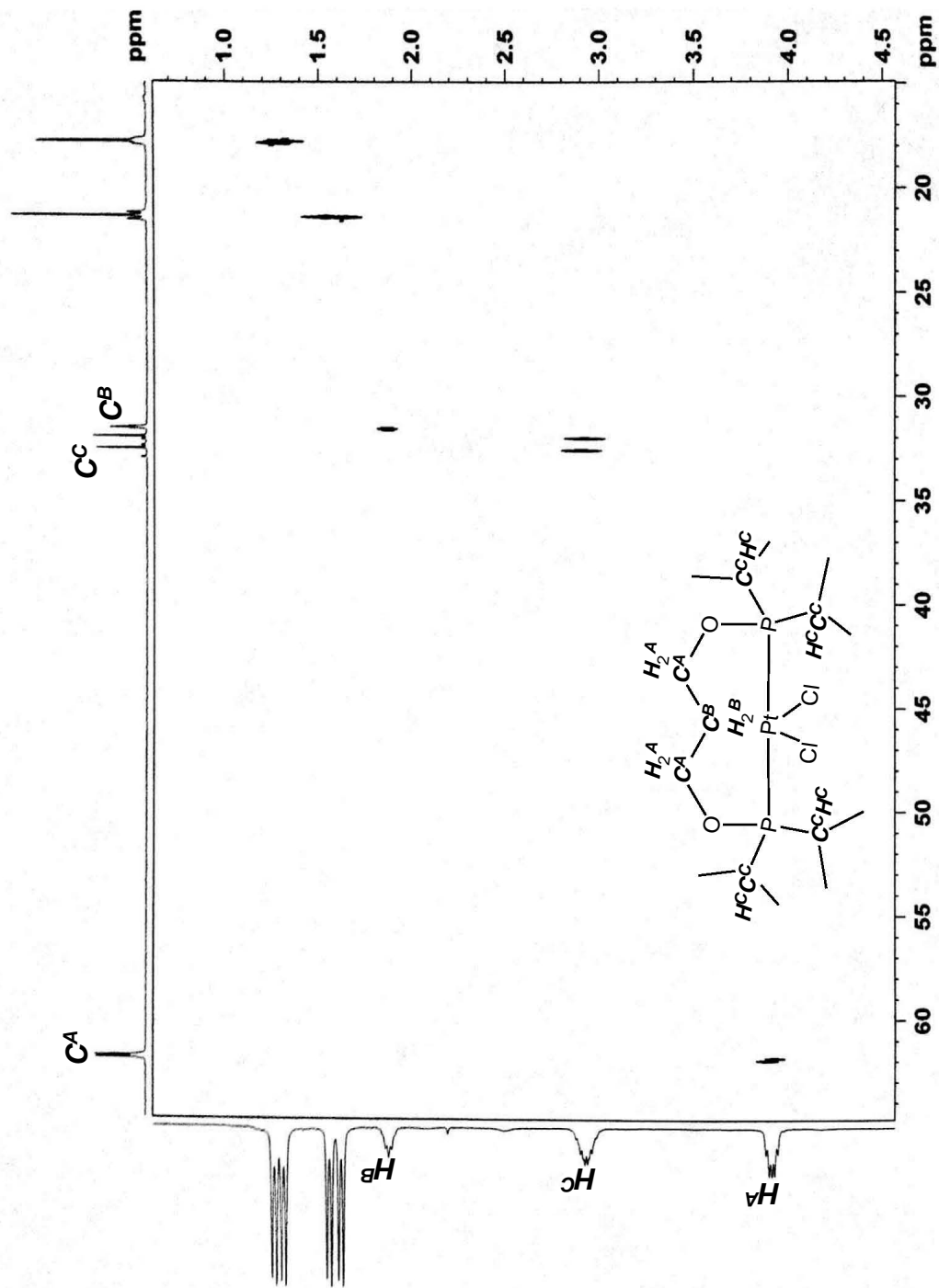


Figura 4.4.4. Espectro HETCOR de $[PtCl_2((-i-Pr_2POCH_2)_2CH_2)]$ disuelto en $CDCl_3$ a T.A.

Aunque con una intensidad baja en el espectro de masas (FAB⁺) de la **Figura 4.4.5**, el ion molecular del compuesto con platino está presente en $m/z=573$ pues el isótopo natural del platino con mayor abundancia es el ¹⁹⁵Pt. El pico base del espectro se genera por la pérdida de un átomo de cloro en la molécula. Los fragmentos importantes se resumen en la **Tabla 4.4.1**.

Finalmente, el análisis elemental para **[PtCl₂{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂}]** C₁₅H₃₄Cl₂O₂P₂Pt muestra que la proporción de carbono es de 31.47% (calculado 31.37%) mientras que para hidrógeno es de 6.06% (calculado 5.97%).

Tabla 4.4.1. Fragmentos detectados (FAB⁺) en [PtCl₂{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂}].

Señal (m/z) y abundancia	Fragmentos detectados
573 (3%) (C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ O ₂ P ₂ Pt)	
538 (97%) (C ₁₅ H ₃₄ ClO ₂ P ₂ Pt)	
503 (50%) (C ₁₅ H ₃₄ O ₂ P ₂ Pt)	
460 (15%) (C ₁₂ H ₂₇ O ₂ P ₂ Pt)	
326 (13%) (C ₆ H ₁₂ OPPt)	
282 (13%) (C ₃ H ₄ OPPt)	
73 (21%) (C ₂ H ₂ OP)	

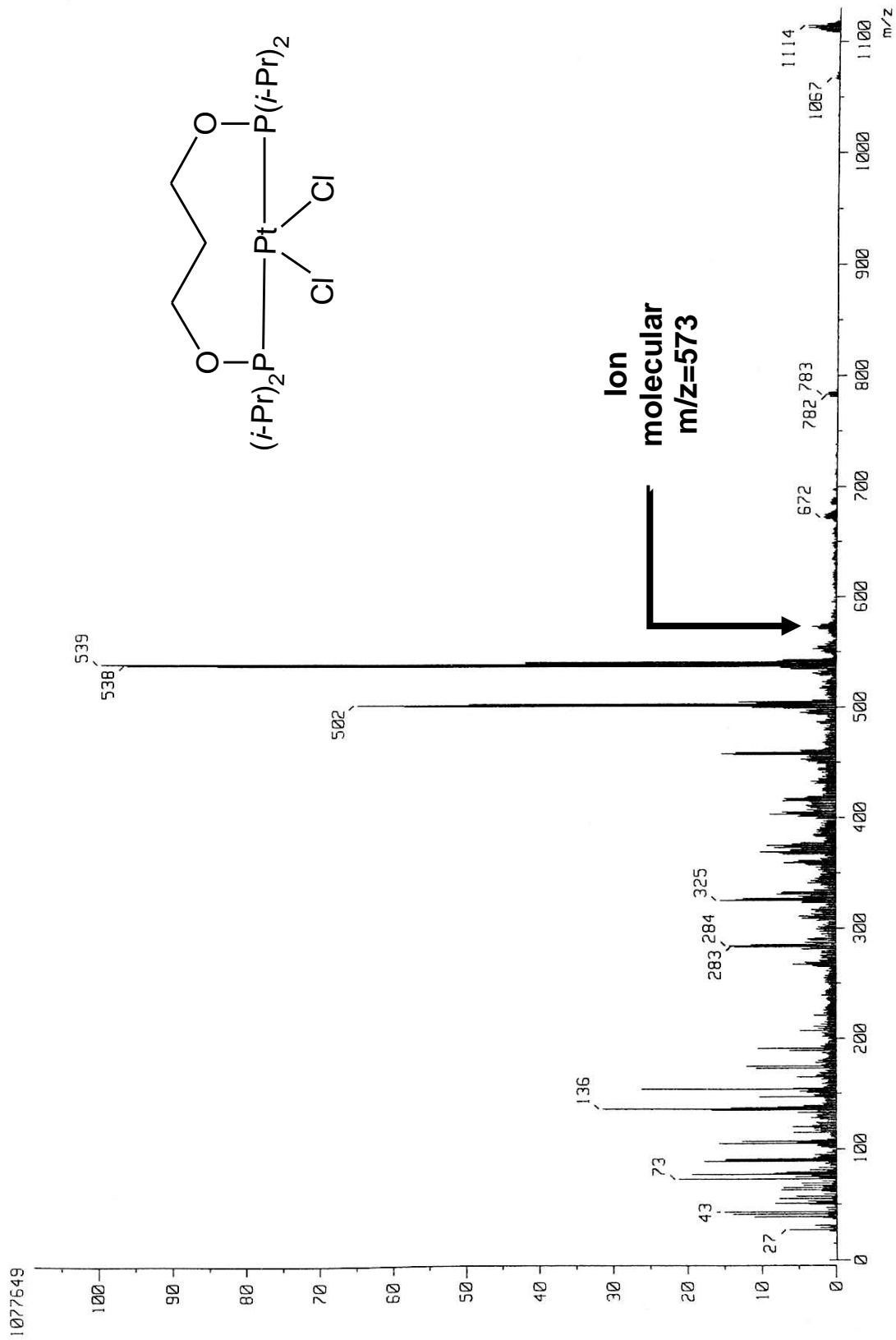


Figura 4.4.5. Espectro de masas (FAB⁺) de [PtCl₂((i-Pr)₂POCH₂)₂CH₂].

4.5. Análisis cristalográfico.

De los compuestos $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(\text{i-Pr})_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ y $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ fueron obtenidos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, lo cual confirma inequívocamente las estructuras de los compuestos sintetizados en este trabajo.

El compuesto $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(\text{i-Pr})_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$ fue cristalizado de una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Del compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ fueron obtenidos dos estructuras cristalinas, el primero cristalizó después de eliminar el disolvente de reacción y la segunda estructura $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$ fue obtenida por evaporación de cloroformo observándose el disolvente en la red cristalina. El compuesto $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ también fue cristalizado al eliminar el disolvente de reacción (THF).

Los compuestos $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ y $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ cristalizaron en un sistema triclinico con dos moléculas cristalográficamente independientes por unidad asimétrica, ambos compuestos presentan datos de celda unitaria similares. El solvato $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$ cristalizó en un sistema triclinico con estequiometria de 1:1 de molécula del complejo por una del disolvente. El compuesto $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(\text{i-Pr})_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$ es una estructura dinuclear que cristalizó en un sistema monoclinico con cuatro moléculas por celda unitaria. Los datos cristalográficos de las cuatro estructuras cristalinas se presentan en la **Tabla 4.5.1**.

Tabla 4.5.1. Información cristalográfica de los compuestos [Pd{H...OP(*i*-Pr)₂}(μ-Cl)]₂, PdCl₂{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂} y [PtCl₂{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂}].

	[Pd{H...OP(<i>i</i> -Pr) ₂ }(μ-Cl)] ₂	[PdCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }]	[PdCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }] •CHCl ₃	[PtCl ₂ {(<i>i</i> -Pr ₂ POCH ₂) ₂ CH ₂ }]
Fórmula	C ₂₄ H ₅₈ Cl ₂ O ₄ P ₄ Pd	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ O ₂ P ₂ Pd	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ O ₂ P ₂ Pd, CHCl ₃	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ O ₂ P ₂ Pt
Peso molecular	818.28	485.66	605.03	574.34
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P21/n	P-1	P-1	P-1
Datos de celda				
a (Å)	10.4323(12)	9.9106(12)	9.1642(11)	9.7971(4)
b (Å)	23.033(3)	14.2113(17)	9.1886(11)	14.1962(6)
c (Å)	15.0257(17)	15.4482(18)	15.6782(19)	15.3237(5)
α (°)	90	87.887(2)	90.261(2)	87.880(3)
β (°)	94.218(2)	79.026(2)	95.728(2)	79.528(3)
γ (°)	90	88.574(2)	101.432(2)	88.948(3)
V (Å ³)	3600.7(7)	2134.2(4)	1287.2(3)	2094.17(14)
Z	4	4	2	4
δ calc. (g/cm ³)	1.510	1.512	1.561	1.822
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.351	1.274	1.374	16.354
F (000)	1.680	1000	616	1128
Datos de colección y refinamiento				
Temperatura (K)	298	298	173	130
θ Min- Max (°)	1.8, 25.4	1.9, 25.4	2.3, 25.4	4.2, 68.2
Intervalo de índices	-12: 12 ; -27: 27 ; -18: 18	-11: 11 ; -17: 17 ; -18: 18	-11: 10 ; -11: 11 ; -18: 18	-11: 11 ; -17: 17 ; -11: 18
Reflexiones colectadas	25714	23669	13077	14321
Reflexiones independientes	6594	7802	4727	7632
R (int.)	0.054	0.036	0.038	0.026
Datos/parámetros	6594, 347	7802, 413	4727, 244	7632, 413
R, wR2	0.0437, 0.0924	0.0289, 0.0591	0.0273, 0.0642	0.0229, 0.0532

El compuesto $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(i\text{-Pr})_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$ está representado en la **Figura 4.5.1**, es dinuclear con los átomos de paladio puenteados por los átomos de cloro Cl1 y Cl2. Las esferas de coordinación de los átomos centrales están compuestas por los átomos de cloro tipo puente y por dos átomos de fósforo. Las distancias de enlace Pd-Cl están en el intervalo de 2.4262(13) a 2.4510(15) Å, mientras que las distancias Pd-P están entre 2.2498(15) y 2.2634(15) Å.

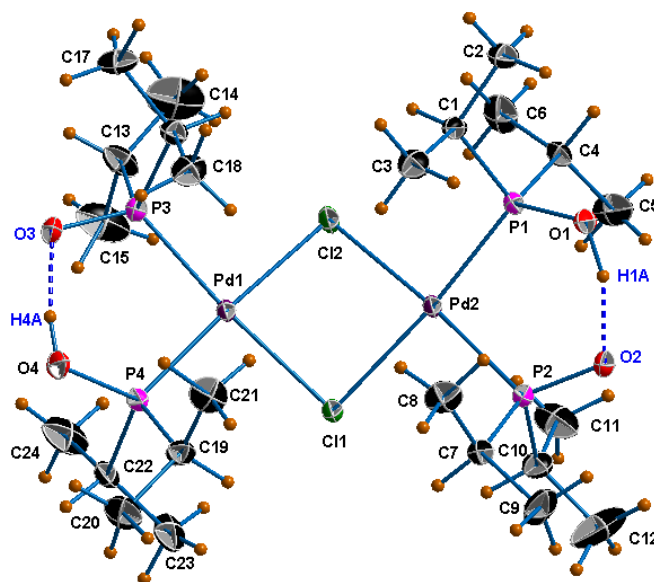


Figura 4.5.1. Estructura molecular del compuesto $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(i\text{-Pr})_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$, representación con elipsoides al 15% de probabilidad.

Tabla 4.5.2. Distancias y ángulos de la esfera de coordinación en $[\text{Pd}\{\text{H}\cdots\text{OP}(i\text{-Pr})_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$.

Pd1-Cl1	2.4510(15) Å	Pd2-Cl1	2.4391(13) Å
Pd1-Cl2	2.4262(13) Å	Pd2-Cl2	2.4499(14) Å
Pd1-P3	2.2634(15) Å	Pd2-P1	2.2498(15) Å
Pd1-P4	2.2598(15) Å	Pd2-P2	2.2502(15) Å
Cl1-Pd1-Cl2	83.76(4)°	Cl1-Pd2-Cl2	83.52(5)°
Cl1-Pd1-P4	92.96(5)°	Cl1-Pd2-P2	91.74(5)°
Cl2-Pd1-P3	90.82(5)°	Cl2-Pd2-P1	93.39(5)°
P3-Pd1-P4	92.45(5)°	P1-Pd2-P2	91.71(5)°

Los grupos hidroxilo O4-H4A y O1-H1A forman interacciones de enlace de hidrógeno intramoleculares con el grupo P=O (**Figura 4.51**) con distancias de 1.47(6) y 1.56(7) Å. Se observan enlaces de hidrógeno intermolecular C22-H22...O2 y C11-H11C...O3 con distancias de 2.56 y 2.70 Å, respectivamente, estas interacciones dan origen a un arreglo laminar como se muestra en la **Figura 4.5.2**. Los valores de distancias y ángulos de las interacciones se presentan en la **Tabla 4.5.3**.

Tabla 4.5.3. Valores de interacciones de enlace de hidrógeno en [Pd{H...OP(*i*-Pr)₂}(μ-Cl)]₂.

	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)	Código de simetría
O1-H1A...O2	0.98(6)	1.47(6)	2.419(6)	162(7)	x, y, z
O4-H4A...O3	0.85(7)	1.56(7)	2.400(6)	168(5)	x, y, z
C22-H22...O2	0.98	2.56	3.363(6)	139	-1/2-x,-1/2+y,1/2-z
C11-H11C...O3	0.96	2.70	3.620	134	1/2+x,1/2-y,-1/2+z

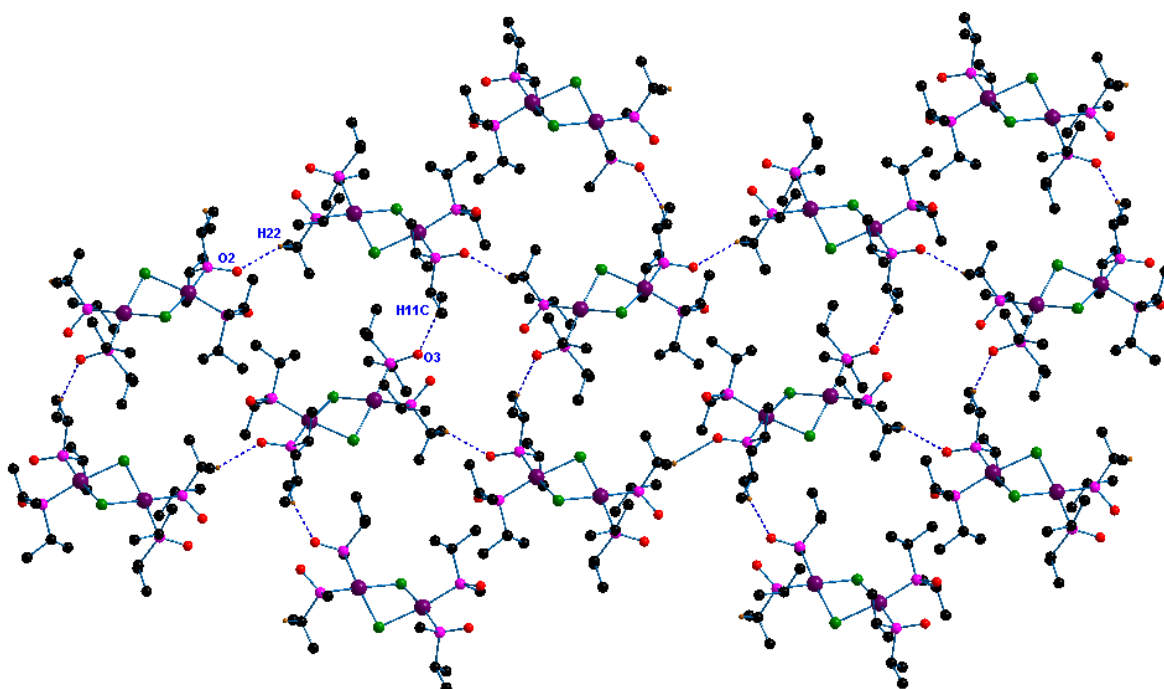


Figura 4.5.2. Arreglo laminar en [Pd{H...OP(*i*-Pr)₂}(μ-Cl)]₂.

El compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ y su solvato $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$ (Figura 4.5.3) presentan al átomo de paladio con geometría cuadrada distorsionada, con la esfera de coordinación del átomo de paladio compuesta por dos átomos de fósforo del ligante fosfinito y dos átomos de cloro. Las distancias Pd-Cl y Pd-P están alrededor de 2.35 Å y 2.60 Å (Tabla 4.5.4), respectivamente. El compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ presenta cuatro unidades por celda unitaria y dos moléculas cristalográficamente diferentes en la unidad asimétrica. El solvato presenta dos unidades en la celda unitaria y una molécula del complejo por una de disolvente (CHCl_3) en la unidad asimétrica, el átomo de hidrógeno del CHCl_3 forma interacciones de enlace de hidrógeno bifurcado $[\text{C16-H16}\cdots\text{Cl2}$ y $\text{C16-H16}\cdots\text{Cl2}]$ con distancias de 2.72 y 2.61 Å.

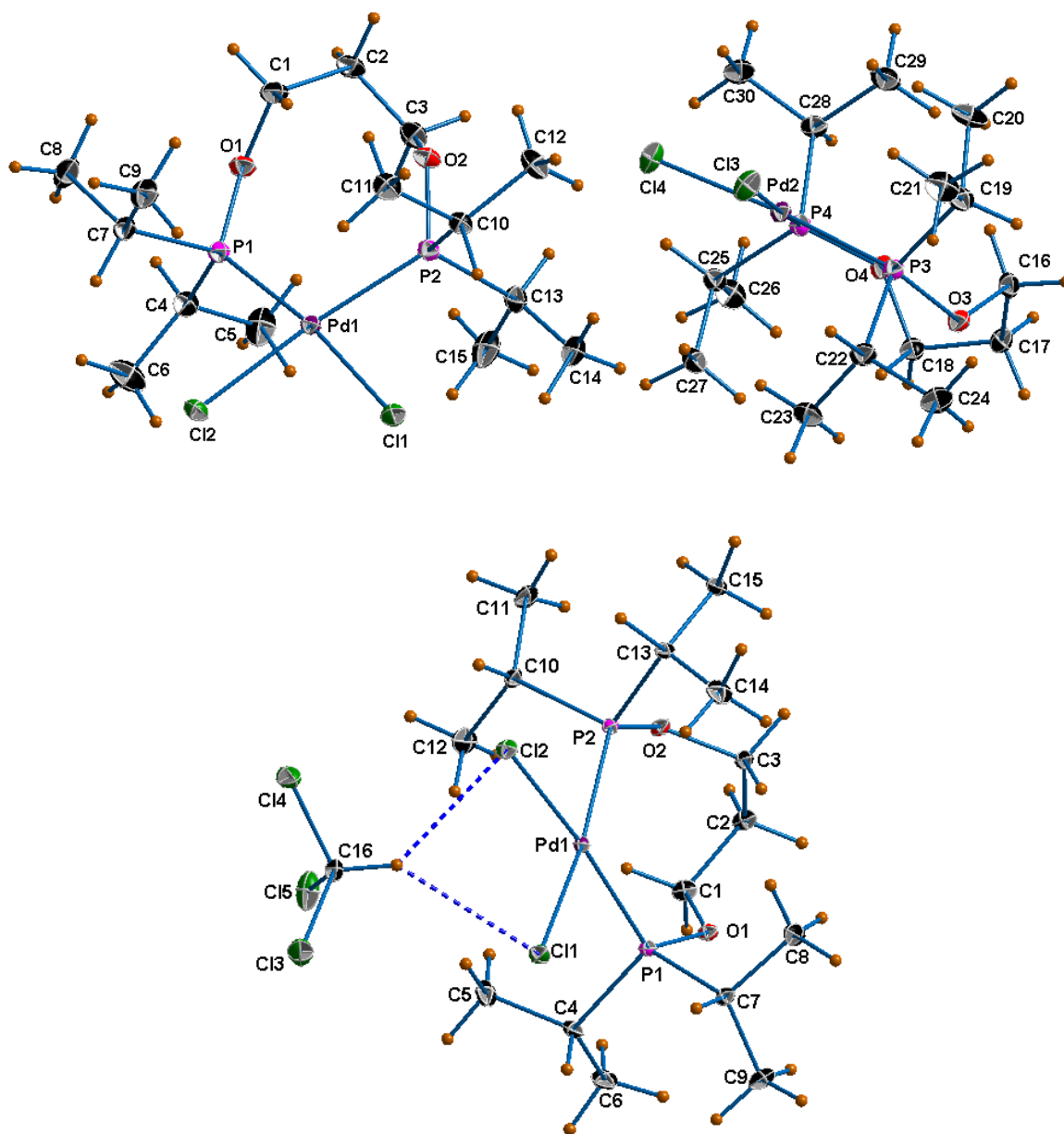


Figura 4.5.3. Estructura molecular del compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ y su solvato $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}] \cdot \text{CHCl}_3$, representación con elipsoides al 15% de probabilidad

Tabla 4.5.4. Distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación en $[\text{PdCl}_2\{\text{(i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ y su solvato $[\text{PdCl}_2\{\text{(i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$.

$[\text{PdCl}_2\{\text{(i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$			
Pd1-Cl1	2.3494(9) Å	Pd2-Cl3	2.3518(9) Å
Pd1-Cl2	2.3564(8) Å	Pd2-Cl4	2.3503(9) Å
Pd1-P1	2.2597(9) Å	Pd2-P3	2.2587(8) Å
Pd1-P2	2.2595(8) Å	Pd2-P4	2.2727(8) Å
Cl1-Pd1-Cl2	88.53(3)°	Cl3-Pd2-Cl4	88.59(3)°
Cl1-Pd1-P2	82.62(3)°	Cl3-Pd2-P3	81.70(3)°
Cl2-Pd1-P1	84.14(3)°	Cl4-Pd2-P4	84.44(3)°
P1-Pd1-P2	104.92(3)°	P3-Pd2-P4	105.45(3)°
$[\text{PdCl}_2\{\text{(i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$			
Pd1-Cl1	2.3733(7) Å		
Pd1-Cl2	2.3601(7) Å		
Pd1-P1	2.2620(7) Å		
Pd1-P2	2.2533(7) Å		
Cl1-Pd1-Cl2	89.42(2)°		
Cl1-Pd1-P1	83.50(2)°		
Cl2-Pd1-P2	81.23(2)°		
P1-Pd1-P2	105.85(2)°		

El compuesto $[\text{PdCl}_2\{\text{(i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ presenta interacciones de enlace de hidrógeno no clásicas del tipo C-H...Cl, la interacción C13-H13...Cl4 une las dos moléculas de la unidad asimétrica mientras que las interacciones C16-H16A...Cl2 y C28-H28...Cl1 forman un arreglo laminar paralelo al plano *ac* como se muestra en la **Figura 4.5.4**. Las distancias de las interacciones son de 2.828, 2.920 y 2.835 Å, respectivamente. Estos arreglos laminares se conectan por la interacción C17-H17A...Cl2 para generar el arreglo en las tres direcciones del espacio, la distancia de esta interacción es de 2.867 Å.

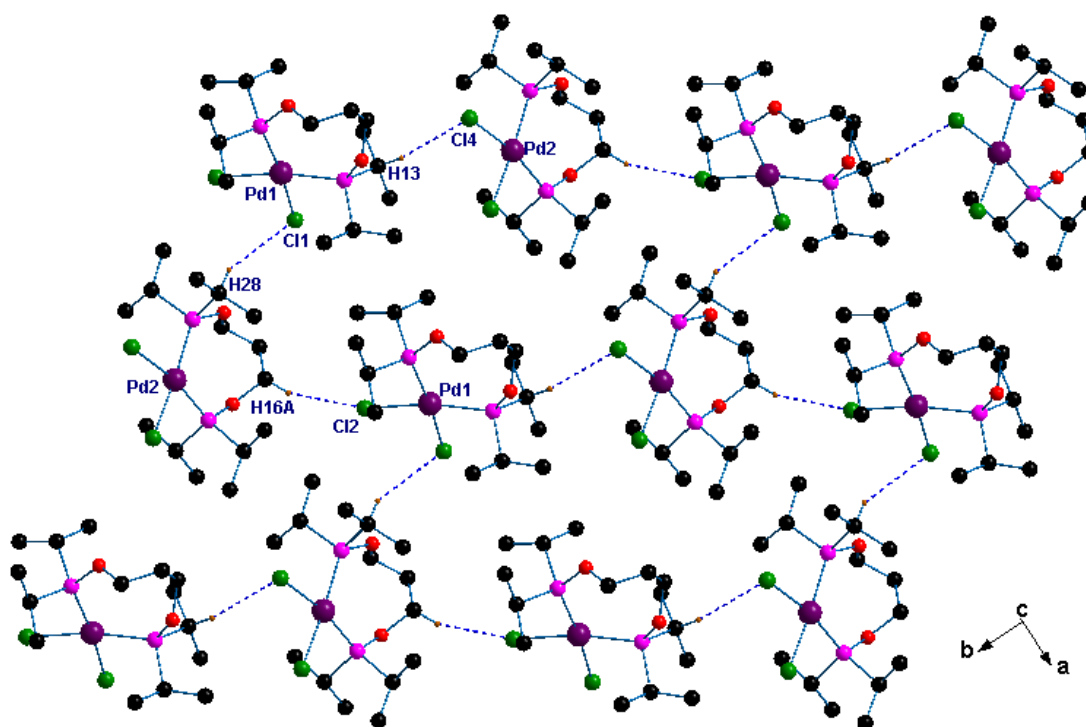


Figura 4.5.4. Interacciones C-H...Cl formando el arreglo laminar en $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$.

El compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}$ está estabilizado en la red cristalina por interacciones C-H...Cl, estas interacciones forman un arreglo lineal a lo largo del eje b (Figura 4.5.5).

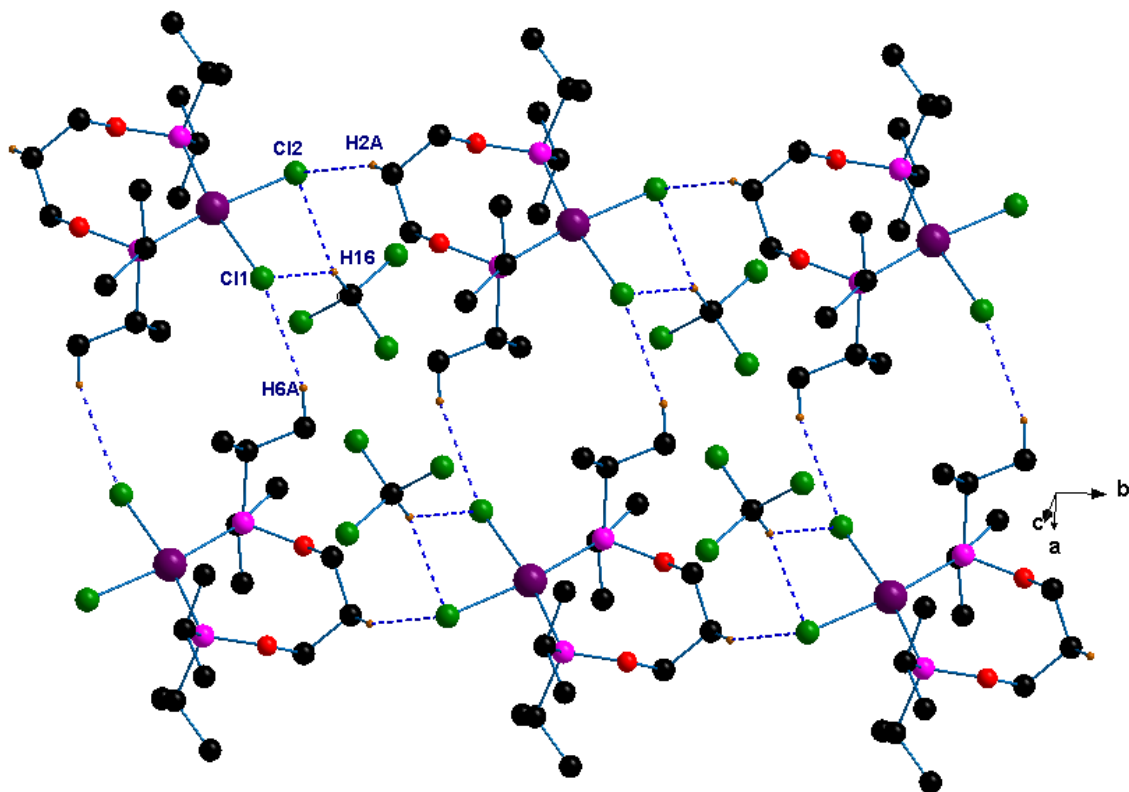


Figura 4.5.5. Representación de las interacciones C-H...Cl.

El compuesto $[\text{PtCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ presenta al átomo central con una geometría cuadrada ligeramente distorsionada. El compuesto cristalizó con dos moléculas cristalográficamente diferentes por unidad asimétrica, la estructura molecular se presenta en la **Figura 4.5.6**, y los valores de enlaces y ángulos alrededor de los átomos de platino son presentados en la **Tabla 4.5.5**.

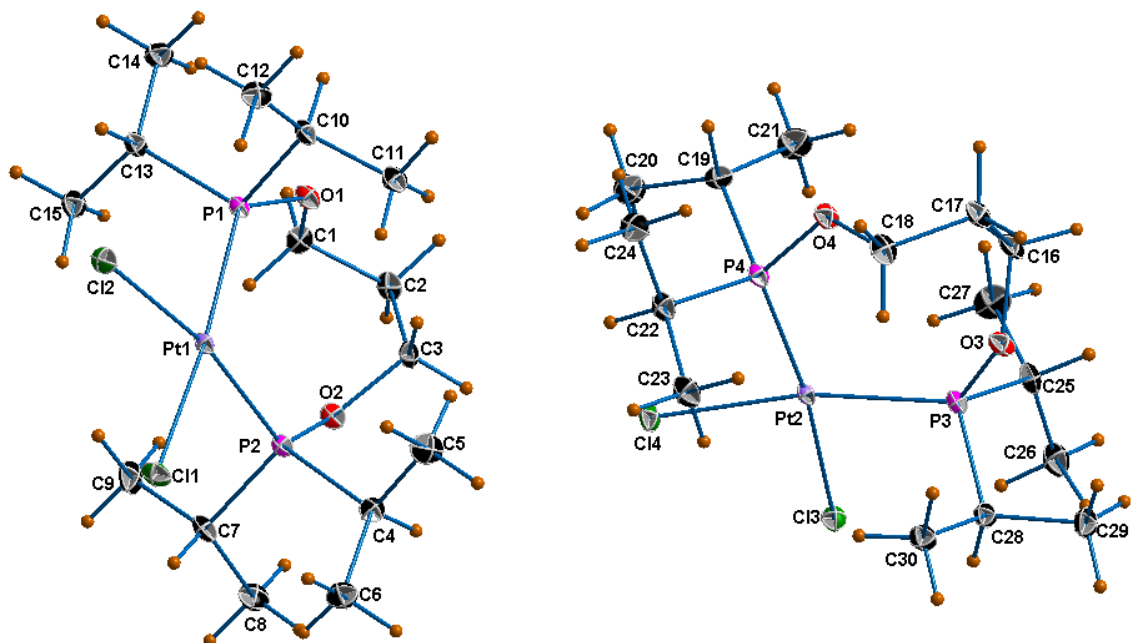


Figura 4.5.6. Estructura molecular del compuesto $[\text{PtCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$, representación con elipsoides al 20% de probabilidad.

Tabla 4.5.5. Distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación en $[\text{PtCl}_2\{(\textit{i}\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$.

Pt1-Cl1	2.3646(10) Å	Pt2-Cl3	2.3622(10) Å
Pt1-Cl2	2.3606(10) Å	Pt2-Cl4	2.3654(9) Å
Pt1-P1	2.2512(9) Å	Pt2-P3	2.2452(9) Å
Pt1-P2	2.2395(9) Å	Pt2-P4	2.2414(10) Å
Cl1-Pt1-Cl2	86.49(3) °	Cl3-Pt2-Cl4	86.37(3) °
Cl1-Pt1-P2	83.09(3) °	Cl3-Pt2-P3	83.81(3) °
Cl2-Pt1-P1	85.09(3) °	Cl4-Pt2-P4	85.17(3) °
P1-Pt1-P2	105.42(3) °	P3-Pt2-P4	104.88(3) °

Como se mencionó inicialmente, el compuesto $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ es isoestructural al compuesto $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$, y al igual que en $[\text{PdCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ se observa un arreglo laminar (Figura 4.5.7) en el plano ab formado por las interacciones $\text{C3-H3A}\cdots\text{Cl4}$, $\text{C25-H25}\cdots\text{Cl2}$, $\text{C10-H10}\cdots\text{Cl3}$ y $\text{C29-H29B}\cdots\text{Cl}$, dichos arreglos se conectan por la interacción $\text{C2-H2B}\cdots\text{Cl4}$ para dar origen al arreglo tridimensional. Los valores de enlace de estas interacciones se presentan en la **Tabla 4.5.6**.

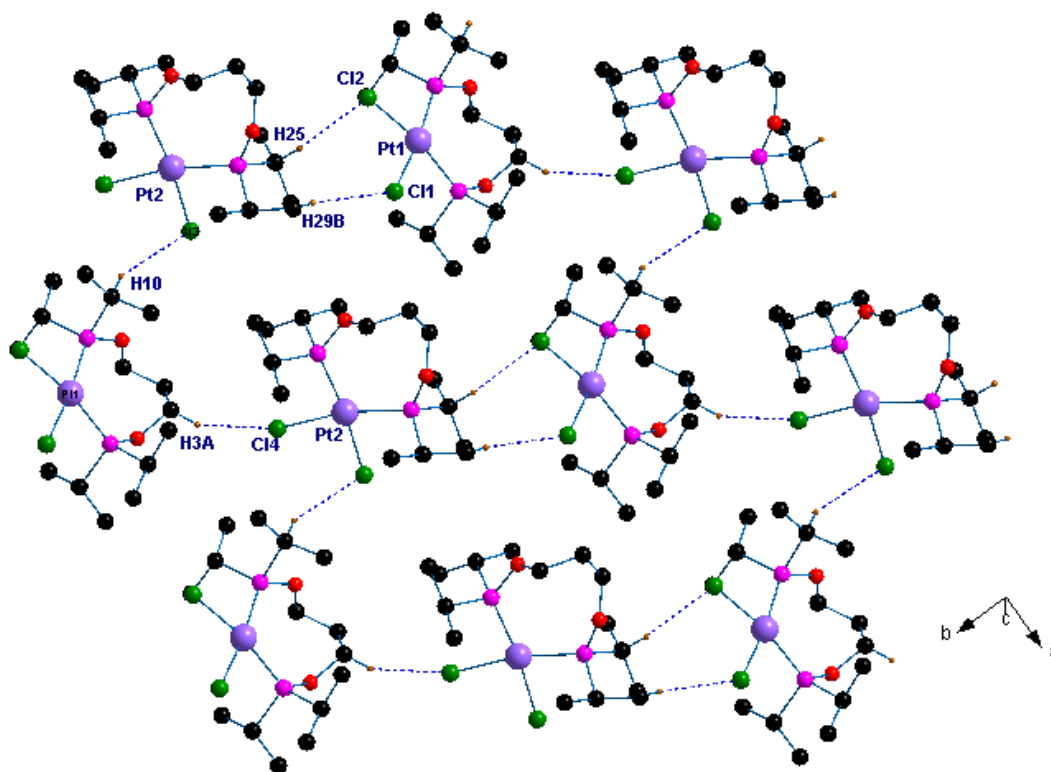


Figura 4.5.7. Representación del arreglo laminar en $[\text{PtCl}_2\{(\text{i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$.

Tabla 4.5.6. Valores de interacciones de enlace de hidrógeno en $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$, $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$ y $[\text{PtCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$.

	D-H	H...A	D...A	$\angle\text{DHA}$	Código de simetría
$[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$					
C16-H16A...Cl2	0.97	2.83	3.668(3)	145	1+x,-1+y,z
C28-H28...Cl1	0.98	2.92	3.779 (3)	147	x,-1+y,z
C13-H13...Cl4	0.98	2.83	3.772(3)	163	x, y, z
C17-H17A...Cl2	0.97	2.87	2.869 (3)	132	1-x,1-y,1-z
$[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$					
C16-H16A...Cl1	1.00	2.72	3.561(3)	141	x, y, z
C16-H16A...Cl2	1.00	2.61	3.396(3)	136	x, y, z
C2-H2A...Cl2	0.99	2.74	3.672(3)	158	x,1+y,z
C6-H6A...Cl1	0.99	2.92	3.837 (3)	156	-x,1-y,-z
$[\text{PtCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$					
C3-H3A...Cl4	0.99	2.82	3.681(4)	146	x, y, z
C25-H25...Cl2	1.00	2.78	3.745(4)	162	1+x,-1+y,z
C10-H10...Cl3	1.00	2.88	3.730	143	1+x,-1+y,z
C29-H29B...Cl1	0.98	2.91	3.807	153	1+x,-1+y,z
C2-H2B...Cl4	0.99	2.83	3.545(5)	130	1-x,1-y,1-z

Capítulo 5.
Actividad Catalítica. Reacción de
Suzuki-Miyaura.

5.1. Material y reactivos.

Las reacciones de Suzuki-Miyaura del presente capítulo se llevaron a cabo en un tubo especial (capacidad de 10 mL) para ser usado en un reactor emisor de microondas (μW) *CEM Discover* acoplado a un sistema robótico *CEM Explorer*.

La dimetilformamida (DMF), ácido fenilborónico, carbonato de sodio, 4-bromobenceno, 4-bromonitrobenceno, 4-bromoacetofenona, 4-bromobenzaldehído, 4-bromoclorobenceno, 4-bromoanisol y 4-bromoanilina se adquirieron de SIGMA-ALDRICH®. Mientras que el 4-bromobenzonitrilo y 4-bromotolueno son de Fluka.

Las mezclas obtenidas al final de las reacciones se analizaron a través de un cromatógrafo de gases *AGILENT Technologies 6890N Network GC System* con columna capilar DB-1MS de 30 m acoplado a un espectrómetro de masas *AGILENT Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector*.

5.2. Procedimiento experimental para la catálisis.

Se determinó la actividad catalítica del compuesto con paladio $[\text{PdCl}_2\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ en la reacción de acoplamiento cruzado que se observa en la **Figura 5.2.1**. Para asegurar que el bromobenceno sea el reactivo limitante, el ácido fenilborónico y el carbonato de sodio se agregan en exceso. La cantidad adicional de cada compuesto está determinada por estudios previos.^{44,60,61,62}

60. Bedford, R.; Hazelwood, S.; Limmert, M.; Brown, J.; Ramdeehul, S.; Cowley, A.; Coles, S.; Hursthouse, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 1364.

61. Cook, E.; Masuda, J.; Xia, A. *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 99.

62. Crisostomo-Lucas, C.; Toscano, R.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3116.

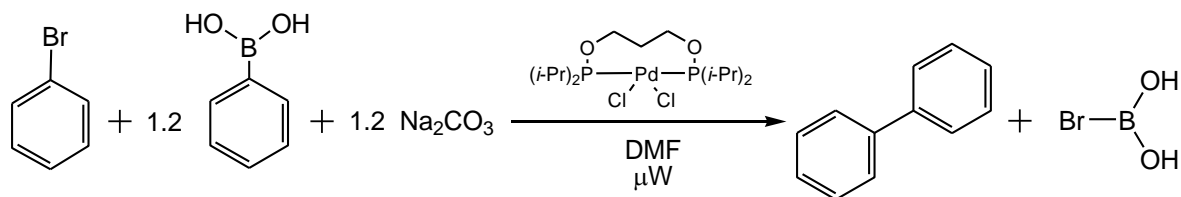
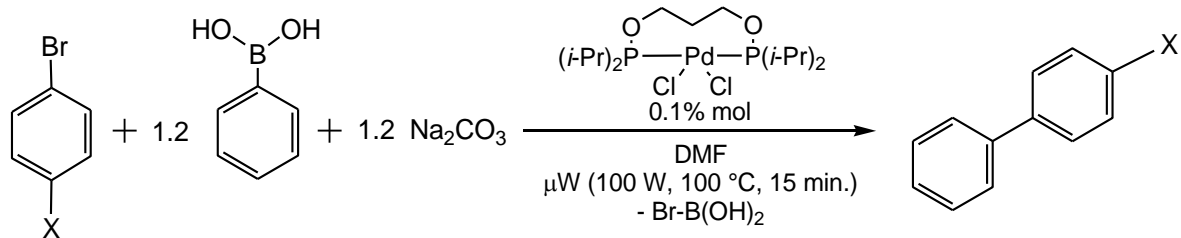


Figura 5.2.1. Reacción para determinar las mejores condiciones.

Con esta reacción se encontró la carga de catalizador adecuada así como las condiciones óptimas para continuar las pruebas con algunos bromobencenos sustituidos en la posición *para*.

En el equipo emisor de microondas se pueden variar básicamente tres parámetros que son la temperatura, la potencia y el tiempo de reacción. Después de numerosas pruebas se determinó que los mejores resultados se conseguían con el 0.1% mol de $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$ respecto al 4-bromobenceno, un tiempo de reacción de 15 minutos, una potencia de 100 W y una temperatura de 100°C. Esta información es de utilidad para continuar con las pruebas catalíticas que aparecen en la **Figura 5.2.2**.



X= H, Cl, CH₃, COCH₃, CHO, NO₂, CN

Figura 5.2.2. Reacción de Suzuki-Miyaura con diversos bromobencenos *para* sustituidos.

El procedimiento para todas las reacciones consiste en colocar en el tubo diseñado para este reactor, un agitador magnético; 6.2 mmol (3 mg) de $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$ que se disuelven en 0.5 mL de DMF; 7.4 mmol (903 mg) de ácido fenilborónico; 7.4 mmol (786 mg) de carbonato de sodio, se agrega 1.0 mL más de

DMF y la mezcla se agita durante algunos segundos. Por último se agregan 6.2 mmol del compuesto bromado que corresponda.

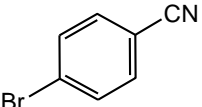
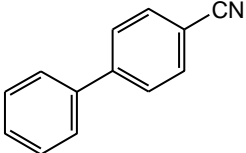
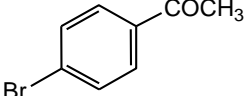
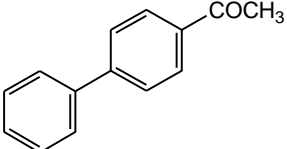
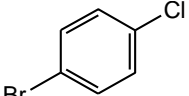
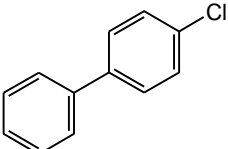
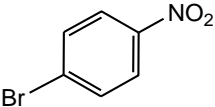
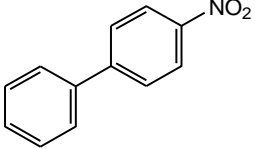
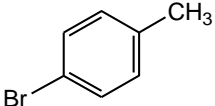
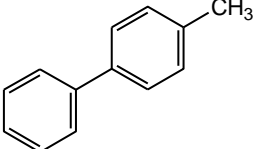
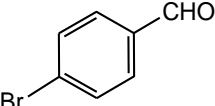
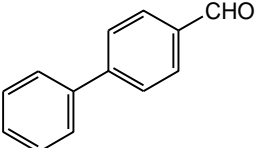
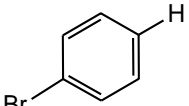
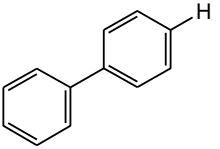
Debido a las dimensiones del tubo antes mencionado se agrega más disolvente pero únicamente hasta llegar a 4.5 mL de volumen total. Es importante no superar esta cantidad debido al incremento de la presión durante los experimentos.

Transcurridos los 15 minutos de reacción en el reactor, el tubo se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, se filtra utilizando pipetas Pasteur empacadas con celita (1 cm de grosor). En un vial para cromatografía se colectan 0.5 mL del filtrado que posteriormente se diluyen con 1.0 mL de DMF, esta muestra se inyecta directamente al cromatógrafo de gases.

5.3. Resultados de las pruebas catalíticas.

En todos los cromatogramas se observan únicamente dos señales que son analizadas a través de espectrometría de masas, la menos retenida corresponde a la materia prima y la de mayor tiempo retención (T.R.) pertenece al producto de la reacción de acoplamiento. Así, mediante el área de los picos se puede determinar el porcentaje de conversión de cada reacción. La **Tabla 5.3.1** contiene los datos del tiempo de retención y conversión de cada compuesto.

Tabla 5.3.1. Porcentaje de conversión obtenido en las pruebas catalíticas empleando $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$.

Materia prima	Producto	Conversión (%)
 T.R.=11.075 min.	 T.R.=17.420 min.	95.6 (TON=956 ciclos TOF=64 ciclos/min.)
 T.R.=12.675 min.	 T.R.=18.419 min.	90.6 (TON=906 ciclos TOF=60 ciclos/min.)
 T.R.=8.400 min.	 T.R.=15.635 min.	71.0 (TON=710 ciclos TOF=47 ciclos/min.)
 T.R.=8.400 min.	 T.R.=18.796 min.	99.0 (TON=990 ciclos TOF=66 ciclos/min.)
 T.R.=7.308 min.	 T.R.=14.470 min.	55.7 (TON=557 ciclos TOF=37 ciclo/min.)
 T.R.=10.915 min,	 T.R.=17.161 min.	95.3 (TON=953 ciclos TOF=64 ciclo/min.)
 T.R.=4.896 min.	 T.R.=12.955 min.	48.3 (TON=483 ciclos TOF=32 ciclo/min.)

La ecuación de Hammett⁶³ se ha usado ampliamente para el estudio e interpretación de reacciones orgánicas. Se basa en los efectos electrónicos que tienen diversos sustituyentes en el ácido benzoico que afectan su ionización y puede aplicarse también a sistemas de reacción similares.

Se puede decir que la ecuación de Hammett (σ_x) cuantifica la habilidad de un grupo funcional a afectar la distribución de la densidad electrónica de un grupo arilo; por lo que grupos electrodonadores y electroattractores tienen valores muy distintos de σ_x . Existe una gran cantidad de información acerca de sustituyentes en las posiciones *meta* y *para*, algunos datos se muestran en la **Tabla 5.3.2.**⁶³

$$\sigma_x = \log K_x - \log K_H$$

Donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25°C y K_x es la constante de ionización para el ácido benzoico sustituido.

Tabla 5.3.2. Efecto de diversos sustituyentes en posición *para*.

Sustituyente	Valor de σ_p
-NH ₂	-0.66
-OCH ₃	-0.27
-CH ₃	0.17
-H	0.00
-F	0.06
-I	0.18
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH ₃	0.50
-CN	0.66
-NO ₂	0.78

63. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.

Con la información de la **Tabla 5.3.1** y la **Tabla 5.3.2** puede construirse una gráfica (**Figura 5.3.1**) del porcentaje de conversión total en función de (σ_p). Con la ecuación de Hammett es posible estudiar el mecanismo de las reacciones,⁶³ sin embargo, en éste trabajo σ_p se utiliza únicamente para comparar la influencia que tienen los sustituyentes electroattractores en relación con los electrodonadores.

Aunque el 4-bromobenzaldehído no sigue la tendencia, el efecto de los sustituyentes es claro; un sustituyente electroattractor retira densidad electrónica del anillo aromático de la materia prima y causa que el enlace Br-C se debilite y sea más fácil de escindir, lo que favorece la formación del producto deseado. Caso contrario de lo que ocurre con un grupo capaz de donar densidad electrónica al anillo aromático que fortalece el enlace Br-C mermando el porcentaje de conversión de la reacción.

Constante de Hammett vs % de conversión total.

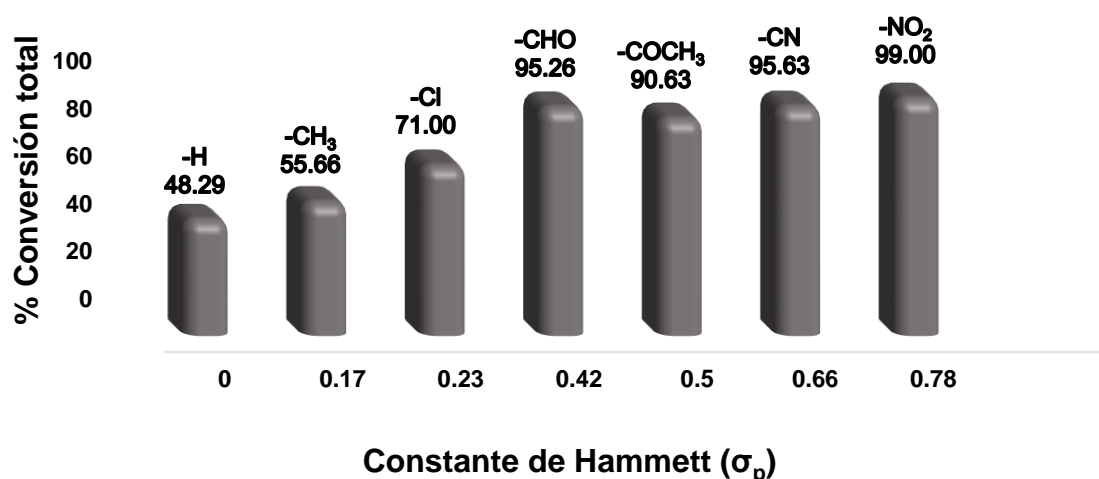


Figura 5.3.1. Efecto del sustituyente en posición *para* sobre la conversión total.

Para obtener porcentajes de conversión similares a los de la **Figura 5.3.1** utilizando calentamiento conductivo (tubos de reacción sumergidos en un baño de aceite) en lugar de microondas, se requieren las mismas condiciones de temperatura pero de un tiempo de reacción que va de 8 a 24 horas.^{64,65,66}

64. Basauri-Molina, M.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R.; Valdés-Martínez, J.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1222.

65. Grossman, O.; Azerraf, C.; Gelman, D. *Organometallics* **2006**, 25, 375.

66. Molander, G.; Canturk, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9240.

Capítulo 6.
Conclusiones.

A través de un método sencillo se prepararon dos compuestos de coordinación con paladio(II) $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$ y platino(II) $[PtCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$. Las condiciones de reacción suaves pueden atribuirse a la interacción base blanda-ácido blando entre el fosfinito y metales como Pd(II) y Pt(II). Es importante mencionar que en el caso del compuesto con paladio se logró evitar la formación de la especie dimérica $[Pd\{H\cdots OP(i-Pr)_2\}_2(\mu-Cl)]_2$ que afectaba el rendimiento del fosfinito metálico haciendo menos drásticas las condiciones de reacción. Otro aspecto que hace atractivo este método consiste en que la purificación de los compuestos requiere de un único paso.

La espectrometría de masas por la técnica de FAB⁺ revela el ion molecular de ambos compuestos y un patrón de fragmentación muy similar entre ambos compuestos.

La obtención de cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X confirma la estructura de los compuestos metálicos en la que ambos metales presentan una geometría cuadrada.

Es así como a partir de materias primas que se pueden conseguir fácilmente, económicas y que no requieren de un tratamiento especial antes de ser utilizadas en las reacciones, se puede sintetizar un catalizador activo capaz de tolerar diversos grupos funcionales presentes en los 4-bromobenzenos utilizados. La medida de la actividad del catalizador está dada por el TON, o número de moles de producto por mol de catalizador y como ya se ha visto, todos estos números se encuentran por arriba de 400.

Apéndice A.
Preparación de los
precursores metálicos.

A.1. Preparación de $[PdCl_2(COD)]$.

En un vaso de precipitados de 50.0 mL que contenga un agitador magnético se colocaron 1.1 mmol (200 mg) de $PdCl_2$ los cuales se disolvieron en 0.8 mL de HCl concentrado, incrementando la temperatura hasta los 60 °C. Poco a poco la mezcla se vuelve homogénea y adquiere una coloración guinda, entonces se suspende el calentamiento y se diluye con 15.0 mL de etanol. Por último se agregan gota a gota 0.3 mL de 1,5-ciclooctadieno que se disolvió previamente en 2.0 mL de etanol. De inmediato se observa la formación de un sólido de color amarillo claro en el seno de la reacción. La agitación se mantiene por otros 15 minutos y después el compuesto organometálico se filtra a vacío. El rendimiento de la reacción es del 96 %.

A.2. Preparación de $[PtCl_2(PhCN)_2]$.

En un matraz Erlenmeyer de 50.0 mL equipado con un agitador magnético se colocan 3.8 mmol (1 g) de $PtCl_2$ y se agregan 25.0 mL de benzonitrilo. La mezcla se calienta a 80 °C hasta que el sólido se disuelva en su totalidad, cuando esto ocurre la disolución adquiere una coloración verde-amarilla. Entonces se deja de calentar el matraz y se transfiere a un baño de hielo-agua para que el producto precipite. El sólido se filtra a vacío y se lava con 10.0 mL de hexano. El rendimiento de la reacción es del 92 %.

Apéndice B.
Espectros de RMN ³¹P.

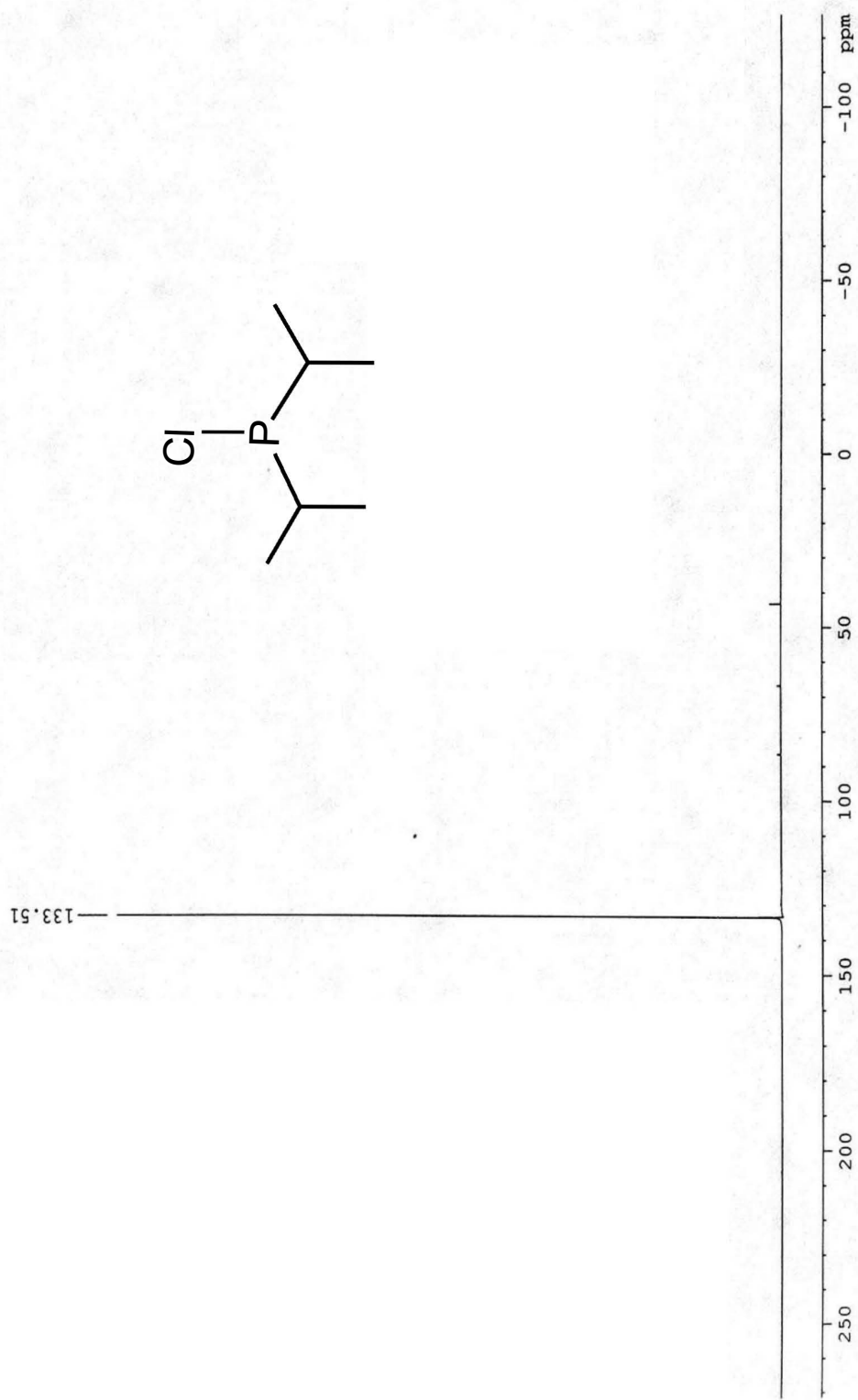


Figura B.1. Espectro de RMN ^{31}P a 121.65 MHz de la diisopropilclorofosfina; disuelta en CDCl_3 a T.A.

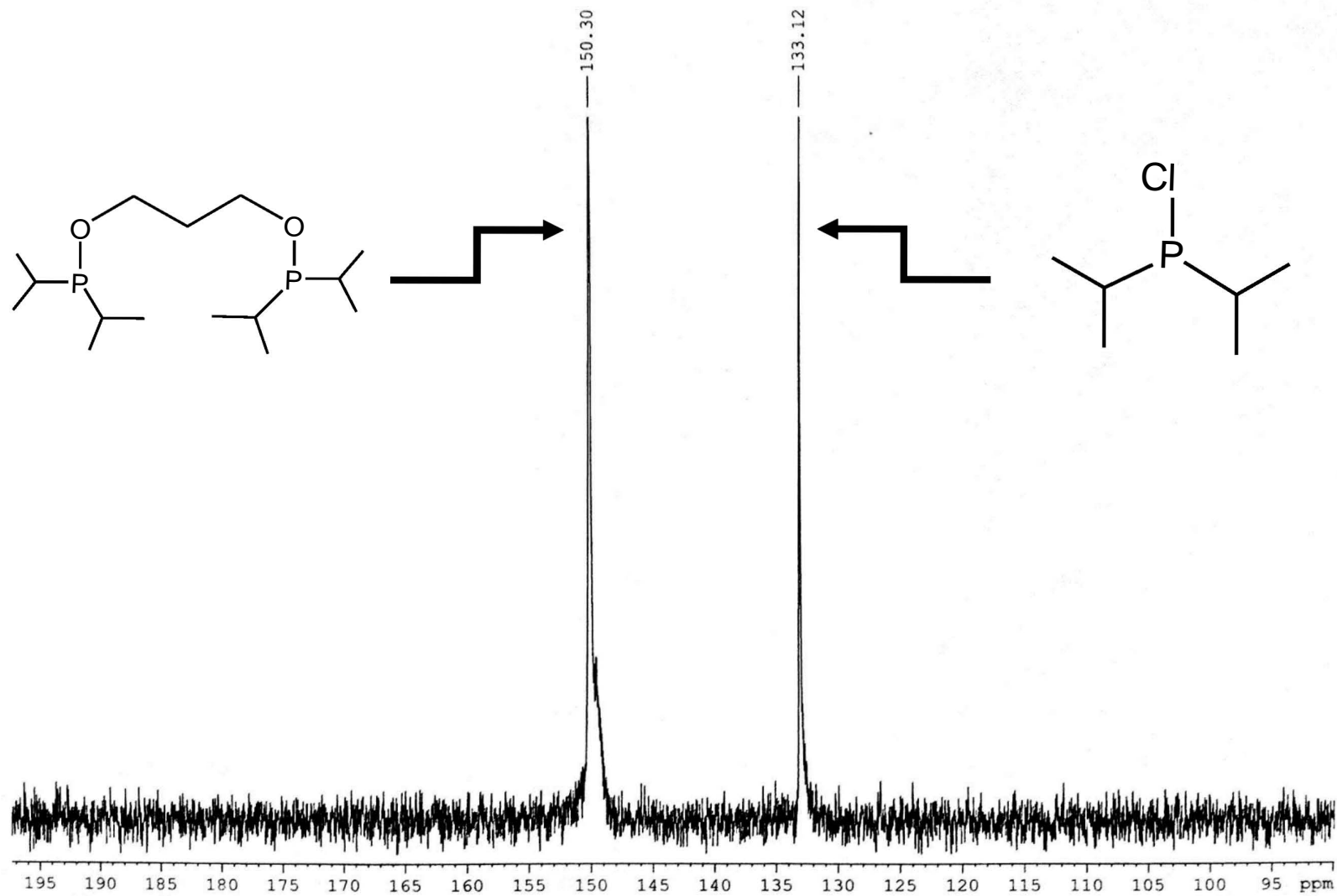


Figura B.2. Espectro de RMN ^{31}P a 121.65 MHz en CDCl_3 a T.A. del crudo de reacción del ligante.

Apéndice C.
Datos cristalográficos.

C.1. Datos cristalográficos de $[Pd\{H\cdots OP(i-Pr)_2\}_2(\mu-Cl)]_2$.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 185MMD12.

Identification code	185MMD12
Empirical formula	C ₂₄ H ₅₈ Cl ₂ O ₄ P ₄ Pd ₂
Formula weight	818.28
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.4323(12) Å alpha = 90 deg. b = 23.033(3) Å beta = 94.218(2) deg. c = 15.0257(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	3600.7(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.509 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.351 mm ⁻¹
F(000)	1680
Crystal size	0.486 x 0.162 x 0.052 mm
Theta range for data collection	1.77 to 25.38 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -27 ≤ k ≤ 27, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	25714
Independent reflections	6594 [R(int) = 0.0543]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9325 and 0.6853
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6594 / 84 / 347
Goodness-of-fit on F ²	0.988
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0437, wR ₂ = 0.0861
R indices (all data)	R ₁ = 0.0676, wR ₂ = 0.0924
Largest diff. peak and hole	0.819 and -0.498 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 185MMD12. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	575(1)	2303(1)	2257(1)	41(1)
Pd(2)	-498(1)	3711(1)	2461(1)	41(1)
Cl(1)	-1358(1)	2755(1)	2782(1)	61(1)
Cl(2)	1580(1)	3218(1)	2698(1)	60(1)
P(1)	387(1)	4542(1)	2014(1)	48(1)
P(2)	-2477(1)	4106(1)	2357(1)	55(1)
P(3)	2458(1)	1964(1)	1807(1)	50(1)
P(4)	-491(1)	1488(1)	1806(1)	50(1)
O(1)	-544(4)	4997(2)	1554(3)	67(1)
O(2)	-2597(4)	4747(2)	2100(3)	79(1)
O(3)	2456(4)	1347(2)	1429(3)	67(1)
O(4)	246(4)	1053(2)	1246(3)	75(1)
C(1)	1495(5)	4357(2)	1166(3)	57(2)
C(2)	2133(6)	4886(3)	791(4)	86(2)
C(3)	815(6)	4012(3)	422(4)	86(2)
C(4)	1299(5)	4948(2)	2879(4)	67(2)
C(5)	459(7)	5149(4)	3586(5)	133(4)
C(6)	2475(6)	4640(3)	3301(5)	112(3)
C(7)	-3495(5)	3698(3)	1536(4)	65(2)
C(8)	-2832(6)	3614(3)	688(4)	99(2)
C(9)	-4803(6)	3970(4)	1326(6)	128(3)
C(10)	-3089(6)	3990(3)	3472(4)	88(2)
C(11)	-2166(8)	4208(4)	4210(5)	140(4)
C(12)	-4370(7)	4242(5)	3587(7)	199(6)
C(13)	3741(7)	1949(3)	2709(4)	94(2)
C(14)	4490(9)	2475(4)	2925(6)	187(5)
C(15)	3288(8)	1650(4)	3514(5)	151(4)
C(16)	2999(5)	2444(3)	933(4)	65(2)
C(17)	4258(6)	2254(3)	582(5)	104(3)
C(18)	1948(6)	2473(3)	181(4)	94(2)
C(19)	-1919(5)	1669(3)	1098(4)	69(2)
C(20)	-2658(7)	1135(3)	779(5)	116(3)
C(21)	-1574(7)	2032(3)	310(4)	104(2)
C(22)	-1026(6)	1057(2)	2715(4)	72(2)
C(23)	-2042(8)	1318(3)	3239(6)	145(4)
C(24)	113(8)	852(4)	3313(6)	148(4)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for 185MMD12.

Pd(1)-P(4)	2.2599(14)
Pd(1)-P(3)	2.2634(15)
Pd(1)-Cl(2)	2.4262(14)
Pd(1)-Cl(1)	2.4511(14)
Pd(2)-P(1)	2.2499(14)
Pd(2)-P(2)	2.2501(15)
Pd(2)-Cl(1)	2.4391(13)
Pd(2)-Cl(2)	2.4500(14)

P (1) -O (1)	1.556 (4)
P (1) -C (4)	1.814 (6)
P (1) -C (1)	1.832 (5)
P (2) -O (2)	1.527 (4)
P (2) -C (7)	1.827 (6)
P (2) -C (10)	1.857 (6)
P (3) -O (3)	1.529 (4)
P (3) -C (13)	1.834 (7)
P (3) -C (16)	1.837 (6)
P (4) -O (4)	1.549 (4)
P (4) -C (22)	1.809 (6)
P (4) -C (19)	1.815 (6)
O (1) -H (1A)	0.98 (6)
O (2) -H (1A)	1.46 (7)
O (4) -H (4A)	0.86 (7)
C (1) -C (3)	1.507 (6)
C (1) -C (2)	1.517 (5)
C (1) -H (1)	0.9800
C (2) -H (2A)	0.9600
C (2) -H (2B)	0.9600
C (2) -H (2C)	0.9600
C (3) -H (3A)	0.9600
C (3) -H (3B)	0.9600
C (3) -H (3C)	0.9600
C (4) -C (5)	1.498 (6)
C (4) -C (6)	1.516 (6)
C (4) -H (4)	0.9800
C (5) -H (5A)	0.9600
C (5) -H (5B)	0.9600
C (5) -H (5C)	0.9600
C (6) -H (6A)	0.9600
C (6) -H (6B)	0.9600
C (6) -H (6C)	0.9600
C (7) -C (8)	1.506 (6)
C (7) -C (9)	1.514 (6)
C (7) -H (7)	0.9800
C (8) -H (8A)	0.9600
C (8) -H (8B)	0.9600
C (8) -H (8C)	0.9600
C (9) -H (9A)	0.9600
C (9) -H (9B)	0.9600
C (9) -H (9C)	0.9600
C (10) -C (12)	1.478 (6)
C (10) -C (11)	1.500 (6)
C (10) -H (10)	0.9800
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 (14)	1.465 (7)
C (13) -C (15)	1.498 (6)
C (13) -H (13)	0.9800
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) -C (17)	1.516 (6)
C (16) -C (18)	1.517 (6)
C (16) -H (16)	0.9800
C (17) -H (17A)	0.9600
C (17) -H (17B)	0.9600
C (17) -H (17C)	0.9600
C (18) -H (18A)	0.9600
C (18) -H (18B)	0.9600
C (18) -H (18C)	0.9600
C (19) -C (20)	1.511 (6)
C (19) -C (21)	1.513 (6)
C (19) -H (19)	0.9800
C (20) -H (20A)	0.9600
C (20) -H (20B)	0.9600
C (20) -H (20C)	0.9600
C (21) -H (21A)	0.9600
C (21) -H (21B)	0.9600
C (21) -H (21C)	0.9600
C (22) -C (23)	1.493 (6)
C (22) -C (24)	1.512 (6)
C (22) -H (22)	0.9800
C (23) -H (23A)	0.9600
C (23) -H (23B)	0.9600
C (23) -H (23C)	0.9600
C (24) -H (24A)	0.9600
C (24) -H (24B)	0.9600
C (24) -H (24C)	0.9600
P (4) -Pd (1) -P (3)	92.45 (5)
P (4) -Pd (1) -Cl (2)	175.75 (5)
P (3) -Pd (1) -Cl (2)	90.83 (5)
P (4) -Pd (1) -Cl (1)	92.96 (5)
P (3) -Pd (1) -Cl (1)	174.59 (5)
Cl (2) -Pd (1) -Cl (1)	83.76 (5)
P (1) -Pd (2) -P (2)	91.71 (5)
P (1) -Pd (2) -Cl (1)	172.88 (5)
P (2) -Pd (2) -Cl (1)	91.74 (5)
P (1) -Pd (2) -Cl (2)	93.39 (5)
P (2) -Pd (2) -Cl (2)	174.10 (5)
Cl (1) -Pd (2) -Cl (2)	83.51 (5)
Pd (2) -Cl (1) -Pd (1)	89.84 (5)
Pd (1) -Cl (2) -Pd (2)	90.17 (5)
O (1) -P (1) -C (4)	104.4 (3)
O (1) -P (1) -C (1)	104.7 (2)
C (4) -P (1) -C (1)	107.1 (3)
O (1) -P (1) -Pd (2)	116.67 (16)
C (4) -P (1) -Pd (2)	115.5 (2)
C (1) -P (1) -Pd (2)	107.68 (16)
O (2) -P (2) -C (7)	107.1 (3)
O (2) -P (2) -C (10)	109.8 (3)
C (7) -P (2) -C (10)	108.3 (3)
O (2) -P (2) -Pd (2)	117.77 (17)
C (7) -P (2) -Pd (2)	108.88 (18)
C (10) -P (2) -Pd (2)	104.7 (2)
O (3) -P (3) -C (13)	103.8 (3)

O (3) -P (3) -C (16)	106.6 (2)
C (13) -P (3) -C (16)	107.1 (3)
O (3) -P (3) -Pd (1)	116.99 (16)
C (13) -P (3) -Pd (1)	112.9 (3)
C (16) -P (3) -Pd (1)	108.96 (19)
O (4) -P (4) -C (22)	104.4 (3)
O (4) -P (4) -C (19)	104.4 (3)
C (22) -P (4) -C (19)	106.5 (3)
O (4) -P (4) -Pd (1)	116.56 (17)
C (22) -P (4) -Pd (1)	113.7 (2)
C (19) -P (4) -Pd (1)	110.40 (19)
P (1) -O (1) -H (1A)	108 (4)
P (2) -O (2) -H (1A)	111 (3)
P (4) -O (4) -H (4A)	113 (5)
C (3) -C (1) -C (2)	110.1 (5)
C (3) -C (1) -P (1)	110.6 (4)
C (2) -C (1) -P (1)	112.8 (4)
C (3) -C (1) -H (1)	107.7
C (2) -C (1) -H (1)	107.7
P (1) -C (1) -H (1)	107.7
C (1) -C (2) -H (2A)	109.5
C (1) -C (2) -H (2B)	109.5
H (2A) -C (2) -H (2B)	109.5
C (1) -C (2) -H (2C)	109.5
H (2A) -C (2) -H (2C)	109.5
H (2B) -C (2) -H (2C)	109.5
C (1) -C (3) -H (3A)	109.5
C (1) -C (3) -H (3B)	109.5
H (3A) -C (3) -H (3B)	109.5
C (1) -C (3) -H (3C)	109.5
H (3A) -C (3) -H (3C)	109.5
H (3B) -C (3) -H (3C)	109.5
C (5) -C (4) -C (6)	110.2 (6)
C (5) -C (4) -P (1)	111.3 (4)
C (6) -C (4) -P (1)	115.1 (4)
C (5) -C (4) -H (4)	106.6
C (6) -C (4) -H (4)	106.6
P (1) -C (4) -H (4)	106.6
C (4) -C (5) -H (5A)	109.5
C (4) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	109.5
C (4) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5B) -C (5) -H (5C)	109.5
C (4) -C (6) -H (6A)	109.5
C (4) -C (6) -H (6B)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6B)	109.5
C (4) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6B) -C (6) -H (6C)	109.5
C (8) -C (7) -C (9)	109.9 (5)
C (8) -C (7) -P (2)	110.9 (4)
C (9) -C (7) -P (2)	113.4 (5)
C (8) -C (7) -H (7)	107.4
C (9) -C (7) -H (7)	107.4
P (2) -C (7) -H (7)	107.4
C (7) -C (8) -H (8A)	109.5

C (7) -C (8) -H (8B)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8B)	109.5
C (7) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8B) -C (8) -H (8C)	109.5
C (7) -C (9) -H (9A)	109.5
C (7) -C (9) -H (9B)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9B)	109.5
C (7) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9B) -C (9) -H (9C)	109.5
C (12) -C (10) -C (11)	108.6 (6)
C (12) -C (10) -P (2)	115.0 (6)
C (11) -C (10) -P (2)	112.0 (5)
C (12) -C (10) -H (10)	106.9
C (11) -C (10) -H (10)	106.9
P (2) -C (10) -H (10)	106.9
C (10) -C (11) -H (11A)	109.5
C (10) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5
C (10) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
C (10) -C (12) -H (12A)	109.5
C (10) -C (12) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12B)	109.5
C (10) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12B) -C (12) -H (12C)	109.5
C (14) -C (13) -C (15)	113.3 (6)
C (14) -C (13) -P (3)	119.8 (6)
C (15) -C (13) -P (3)	110.4 (5)
C (14) -C (13) -H (13)	103.8
C (15) -C (13) -H (13)	103.8
P (3) -C (13) -H (13)	103.8
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 (17) -C (16) -C (18)	110.5 (5)
C (17) -C (16) -P (3)	113.3 (4)
C (18) -C (16) -P (3)	108.5 (4)
C (17) -C (16) -H (16)	108.1
C (18) -C (16) -H (16)	108.1
P (3) -C (16) -H (16)	108.1
C (16) -C (17) -H (17A)	109.5
C (16) -C (17) -H (17B)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17B)	109.5
C (16) -C (17) -H (17C)	109.5

H (17A) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17B) -C (17) -H (17C)	109.5
C (16) -C (18) -H (18A)	109.5
C (16) -C (18) -H (18B)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18B)	109.5
C (16) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18B) -C (18) -H (18C)	109.5
C (20) -C (19) -C (21)	110.3 (5)
C (20) -C (19) -P (4)	112.0 (5)
C (21) -C (19) -P (4)	110.7 (4)
C (20) -C (19) -H (19)	107.9
C (21) -C (19) -H (19)	107.9
P (4) -C (19) -H (19)	107.9
C (19) -C (20) -H (20A)	109.5
C (19) -C (20) -H (20B)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5
C (19) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5
C (19) -C (21) -H (21A)	109.5
C (19) -C (21) -H (21B)	109.5
H (21A) -C (21) -H (21B)	109.5
C (19) -C (21) -H (21C)	109.5
H (21A) -C (21) -H (21C)	109.5
H (21B) -C (21) -H (21C)	109.5
C (23) -C (22) -C (24)	111.7 (6)
C (23) -C (22) -P (4)	116.6 (4)
C (24) -C (22) -P (4)	110.3 (5)
C (23) -C (22) -H (22)	105.8
C (24) -C (22) -H (22)	105.8
P (4) -C (22) -H (22)	105.8
C (22) -C (23) -H (23A)	109.5
C (22) -C (23) -H (23B)	109.5
H (23A) -C (23) -H (23B)	109.5
C (22) -C (23) -H (23C)	109.5
H (23A) -C (23) -H (23C)	109.5
H (23B) -C (23) -H (23C)	109.5
C (22) -C (24) -H (24A)	109.5
C (22) -C (24) -H (24B)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24B)	109.5
C (22) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24B) -C (24) -H (24C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 185MMD12. 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(1)	49(1)	31(1)	43(1)	1(1)	7(1)	2(1)
Pd(2)	48(1)	30(1)	46(1)	0(1)	6(1)	2(1)
Cl(1)	66(1)	37(1)	85(1)	4(1)	34(1)	2(1)
Cl(2)	57(1)	36(1)	83(1)	-3(1)	-13(1)	3(1)
P(1)	45(1)	35(1)	65(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
P(2)	48(1)	42(1)	79(1)	1(1)	20(1)	4(1)
P(3)	48(1)	46(1)	57(1)	1(1)	5(1)	5(1)
P(4)	54(1)	38(1)	59(1)	-6(1)	11(1)	-4(1)
O(1)	54(3)	47(2)	102(3)	25(2)	15(2)	9(2)
O(2)	61(3)	45(2)	132(4)	14(2)	27(3)	15(2)
O(3)	57(3)	47(2)	99(3)	-12(2)	14(2)	11(2)
O(4)	67(3)	57(2)	103(3)	-35(2)	16(3)	-3(2)
C(1)	44(3)	56(3)	72(4)	13(3)	7(3)	-1(3)
C(2)	71(5)	82(5)	109(5)	21(4)	26(4)	-8(4)
C(3)	98(6)	91(5)	71(4)	-8(4)	27(4)	-10(4)
C(4)	62(4)	50(4)	87(5)	-11(3)	-1(4)	-13(3)
C(5)	114(7)	152(8)	138(7)	-93(6)	42(6)	-51(6)
C(6)	109(7)	97(6)	122(6)	-31(5)	-41(5)	-11(5)
C(7)	53(4)	61(4)	83(4)	4(3)	10(3)	-1(3)
C(8)	81(5)	128(7)	85(5)	-14(5)	-10(4)	-5(5)
C(9)	61(5)	137(7)	181(9)	-32(7)	-19(5)	29(5)
C(10)	89(5)	89(5)	93(5)	-16(4)	45(4)	-11(4)
C(11)	197(10)	145(8)	86(6)	-34(6)	67(6)	-69(8)
C(12)	106(8)	337(18)	161(9)	62(11)	58(7)	68(10)
C(13)	96(6)	84(5)	96(5)	11(4)	-29(5)	-31(4)
C(14)	157(11)	262(15)	133(9)	37(9)	-52(8)	-43(10)
C(15)	160(9)	188(10)	95(6)	80(6)	-50(6)	-59(7)
C(16)	68(4)	63(4)	64(4)	2(3)	12(3)	-11(3)
C(17)	78(5)	137(7)	102(6)	5(5)	39(4)	-17(5)
C(18)	95(6)	115(6)	75(5)	29(4)	17(4)	8(5)
C(19)	54(4)	76(4)	78(4)	-11(4)	1(3)	-6(3)
C(20)	98(6)	107(6)	139(7)	-27(5)	-19(5)	-34(5)
C(21)	103(6)	118(6)	85(5)	15(5)	-21(5)	-5(5)
C(22)	88(5)	43(3)	86(5)	7(3)	20(4)	-10(3)
C(23)	225(11)	71(5)	156(8)	15(5)	127(8)	-11(6)
C(24)	160(9)	129(8)	149(8)	86(7)	-22(7)	-36(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 185MMD12.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1370(60)	4970(30)	1820(40)	101
H(4A)	1050(70)	1120(30)	1260(50)	113
H(1)	2174	4111	1451	69
H(2A)	2711	4765	358	129

H (2B)	2604	5091	1266	129
H (2C)	1487	5137	512	129
H (3A)	150	4245	126	129
H (3B)	442	3671	663	129
H (3C)	1420	3900	2	129
H (4)	1610	5299	2595	80
H (5A)	274	4827	3962	200
H (5B)	-329	5301	3309	200
H (5C)	894	5446	3938	200
H (6A)	2958	4903	3692	168
H (6B)	3001	4510	2842	168
H (6C)	2211	4312	3636	168
H (7)	-3632	3313	1788	78
H (8A)	-3393	3410	260	148
H (8B)	-2060	3393	813	148
H (8C)	-2619	3986	450	148
H (9A)	-4700	4369	1159	192
H (9B)	-5289	3950	1844	192
H (9C)	-5251	3764	843	192
H (10)	-3166	3570	3554	106
H (11A)	-2099	4622	4172	210
H (11B)	-1337	4037	4155	210
H (11C)	-2472	4103	4776	210
H (12A)	-4491	4278	4212	299
H (12B)	-5022	3994	3311	299
H (12C)	-4427	4619	3313	299
H (13)	4373	1679	2492	112
H (14A)	4150	2668	3423	281
H (14B)	4441	2730	2419	281
H (14C)	5371	2372	3076	281
H (15A)	4003	1463	3836	226
H (15B)	2652	1365	3330	226
H (15C)	2920	1931	3893	226
H (16)	3118	2834	1186	78
H (17A)	4181	1861	371	156
H (17B)	4931	2276	1052	156
H (17C)	4461	2503	100	156
H (18A)	2239	2703	-299	141
H (18B)	1194	2648	395	141
H (18C)	1747	2089	-31	141
H (19)	-2481	1903	1451	83
H (20A)	-3388	1249	392	174
H (20B)	-2945	930	1284	174
H (20C)	-2110	888	460	174
H (21A)	-981	1821	-27	156
H (21B)	-1184	2389	521	156
H (21C)	-2338	2116	-63	156
H (22)	-1409	706	2439	86
H (23A)	-2440	1019	3568	217
H (23B)	-2679	1502	2839	217
H (23C)	-1662	1602	3645	217
H (24A)	535	1181	3597	221
H (24B)	704	650	2963	221
H (24C)	-177	596	3760	221

C.2. Datos cristalográficos de $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2]$.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 206MMD12.

Identification code	206MMD12
Empirical formula	C15 H34 Cl2 O2 P2 Pd
Formula weight	485.66
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 9.9106(12) Å alpha = 87.887(2) deg. b = 14.2113(17) Å beta = 79.026(2) deg. c = 15.4482(18) Å gamma = 88.574(2) deg.
Volume	2134.2(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.512 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.274 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.208 x 0.208 x 0.186 mm
Theta range for data collection	1.93 to 25.39 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -17<=k<=17, -18<=l<=18
Reflections collected	23669
Independent reflections	7802 [R(int) = 0.0357]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8207 and 0.7700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7802 / 0 / 413
Goodness-of-fit on F ²	0.960
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0567
R indices (all data)	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0591
Largest diff. peak and hole	0.327 and -0.315 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 206MMD12. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	3457(1)	7942(1)	2424(1)	35(1)
Cl(1)	5250(1)	8263(1)	3163(1)	54(1)
Cl(2)	2327(1)	9328(1)	2995(1)	56(1)
P(1)	1557(1)	7768(1)	1840(1)	39(1)
P(2)	4893(1)	6755(1)	1881(1)	39(1)
O(1)	1424(2)	6939(1)	1185(1)	49(1)
O(2)	4556(2)	6153(1)	1094(1)	49(1)
C(1)	2322(4)	6740(2)	364(2)	62(1)
C(2)	2756(4)	5725(2)	384(2)	59(1)
C(3)	3451(3)	5512(2)	1151(2)	58(1)
C(4)	8(3)	7449(2)	2655(2)	51(1)
C(5)	285(4)	6567(3)	3180(3)	90(1)
C(6)	-672(4)	8208(3)	3249(3)	91(1)
C(7)	1119(3)	8846(2)	1253(2)	49(1)
C(8)	-82(4)	8700(2)	790(2)	75(1)
C(9)	2366(4)	9236(2)	628(2)	67(1)
C(10)	6508(3)	7243(2)	1280(2)	44(1)
C(11)	6211(3)	8030(2)	638(2)	60(1)
C(12)	7477(3)	6490(2)	801(2)	66(1)
C(13)	5264(3)	5858(2)	2696(2)	53(1)
C(14)	6513(3)	6025(2)	3104(2)	70(1)
C(15)	4009(4)	5678(3)	3413(2)	85(1)
Pd(2)	7530(1)	2876(1)	2550(1)	35(1)
P(3)	9502(1)	2705(1)	3075(1)	36(1)
P(4)	6164(1)	1694(1)	3214(1)	37(1)
Cl(3)	8747(1)	4121(1)	1735(1)	61(1)
Cl(4)	5600(1)	3350(1)	1953(1)	60(1)
O(3)	9611(2)	1979(1)	3881(1)	44(1)
O(4)	6677(2)	945(1)	3888(1)	47(1)
C(16)	9513(3)	974(2)	3837(2)	47(1)
C(17)	8519(3)	647(2)	4642(2)	50(1)
C(18)	7155(3)	1145(2)	4686(2)	48(1)
C(19)	11066(3)	2410(2)	2266(2)	50(1)
C(20)	10766(4)	1720(3)	1604(2)	75(1)
C(21)	11883(3)	3223(3)	1790(2)	76(1)
C(22)	9823(3)	3769(2)	3630(2)	51(1)
C(23)	8553(4)	4021(2)	4315(2)	71(1)
C(24)	11085(4)	3673(3)	4063(2)	75(1)
C(25)	4508(3)	2136(2)	3807(2)	45(1)
C(26)	3631(3)	1353(2)	4306(2)	67(1)
C(27)	4689(3)	2928(2)	4414(2)	60(1)
C(28)	5815(3)	818(2)	2451(2)	45(1)
C(29)	7164(3)	413(2)	1945(2)	71(1)
C(30)	4868(4)	1107(2)	1827(2)	69(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 206MMD12.

Pd(1)-P(2)	2.2595(8)
Pd(1)-P(1)	2.2598(8)
Pd(1)-Cl(1)	2.3494(8)
Pd(1)-Cl(2)	2.3565(8)
P(1)-O(1)	1.605(2)
P(1)-C(7)	1.836(3)
P(1)-C(4)	1.844(3)
P(2)-O(2)	1.602(2)
P(2)-C(10)	1.830(3)
P(2)-C(13)	1.837(3)
O(1)-C(1)	1.438(3)
O(2)-C(3)	1.429(3)
C(1)-C(2)	1.495(4)
C(2)-C(3)	1.497(4)
C(4)-C(6)	1.504(4)
C(4)-C(5)	1.516(4)
C(7)-C(9)	1.518(4)
C(7)-C(8)	1.523(4)
C(10)-C(11)	1.527(4)
C(10)-C(12)	1.534(4)
C(13)-C(14)	1.520(4)
C(13)-C(15)	1.520(4)
Pd(2)-P(3)	2.2587(8)
Pd(2)-P(4)	2.2727(8)
Pd(2)-Cl(4)	2.3503(8)
Pd(2)-Cl(3)	2.3517(8)
P(3)-O(3)	1.6052(18)
P(3)-C(22)	1.829(3)
P(3)-C(19)	1.847(3)
P(4)-O(4)	1.6031(19)
P(4)-C(28)	1.828(3)
P(4)-C(25)	1.830(3)
O(3)-C(16)	1.440(3)
O(4)-C(18)	1.441(3)
C(16)-C(17)	1.498(4)
C(17)-C(18)	1.501(4)
C(19)-C(21)	1.513(4)
C(19)-C(20)	1.516(4)
C(22)-C(23)	1.526(4)
C(22)-C(24)	1.528(4)
C(25)-C(26)	1.522(4)
C(25)-C(27)	1.527(4)
C(28)-C(30)	1.508(4)
C(28)-C(29)	1.525(4)
P(2)-Pd(1)-P(1)	104.92(3)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	82.62(3)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	172.23(3)
P(2)-Pd(1)-Cl(2)	169.65(3)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	84.14(3)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	88.53(3)
O(1)-P(1)-C(7)	104.40(12)
O(1)-P(1)-C(4)	95.10(13)
C(7)-P(1)-C(4)	106.74(14)
O(1)-P(1)-Pd(1)	122.39(8)
C(7)-P(1)-Pd(1)	111.84(10)

C(4)-P(1)-Pd(1)	114.30(11)
O(2)-P(2)-C(10)	96.92(12)
O(2)-P(2)-C(13)	103.90(13)
C(10)-P(2)-C(13)	109.35(14)
O(2)-P(2)-Pd(1)	119.80(8)
C(10)-P(2)-Pd(1)	109.35(9)
C(13)-P(2)-Pd(1)	115.71(11)
C(1)-O(1)-P(1)	127.34(19)
C(3)-O(2)-P(2)	126.24(19)
O(1)-C(1)-C(2)	108.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)	110.4(3)
O(2)-C(3)-C(2)	107.9(3)
C(6)-C(4)-C(5)	111.3(3)
C(6)-C(4)-P(1)	117.3(2)
C(5)-C(4)-P(1)	110.3(2)
C(9)-C(7)-C(8)	112.3(3)
C(9)-C(7)-P(1)	111.5(2)
C(8)-C(7)-P(1)	111.8(2)
C(11)-C(10)-C(12)	111.0(2)
C(11)-C(10)-P(2)	109.9(2)
C(12)-C(10)-P(2)	112.6(2)
C(14)-C(13)-C(15)	110.3(3)
C(14)-C(13)-P(2)	116.2(2)
C(15)-C(13)-P(2)	111.4(2)
P(3)-Pd(2)-P(4)	105.45(3)
P(3)-Pd(2)-Cl(4)	169.24(3)
P(4)-Pd(2)-Cl(4)	84.44(3)
P(3)-Pd(2)-Cl(3)	81.70(3)
P(4)-Pd(2)-Cl(3)	172.60(3)
Cl(4)-Pd(2)-Cl(3)	88.59(3)
O(3)-P(3)-C(22)	96.55(12)
O(3)-P(3)-C(19)	102.18(12)
C(22)-P(3)-C(19)	108.37(14)
O(3)-P(3)-Pd(2)	120.83(8)
C(22)-P(3)-Pd(2)	110.20(10)
C(19)-P(3)-Pd(2)	116.48(10)
O(4)-P(4)-C(28)	95.30(12)
O(4)-P(4)-C(25)	104.71(12)
C(28)-P(4)-C(25)	107.60(14)
O(4)-P(4)-Pd(2)	121.57(8)
C(28)-P(4)-Pd(2)	113.71(10)
C(25)-P(4)-Pd(2)	112.09(9)
C(16)-O(3)-P(3)	123.97(17)
C(18)-O(4)-P(4)	127.00(17)
O(3)-C(16)-C(17)	107.1(2)
C(16)-C(17)-C(18)	110.4(2)
O(4)-C(18)-C(17)	107.1(2)
C(21)-C(19)-C(20)	110.0(3)
C(21)-C(19)-P(3)	117.1(2)
C(20)-C(19)-P(3)	111.5(2)
C(23)-C(22)-C(24)	110.2(3)
C(23)-C(22)-P(3)	109.5(2)
C(24)-C(22)-P(3)	112.9(2)
C(26)-C(25)-C(27)	111.5(3)
C(26)-C(25)-P(4)	112.2(2)
C(27)-C(25)-P(4)	111.6(2)
C(30)-C(28)-C(29)	110.6(3)

C(30)-C(28)-P(4) 117.5(2)
 C(29)-C(28)-P(4) 109.9(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 206MMD12. 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(1)	42(1)	32(1)	31(1)	-4(1)	-7(1)	1(1)
Cl(1)	55(1)	56(1)	55(1)	-16(1)	-22(1)	4(1)
Cl(2)	61(1)	53(1)	55(1)	-24(1)	-14(1)	15(1)
P(1)	44(1)	36(1)	36(1)	-3(1)	-11(1)	0(1)
P(2)	46(1)	32(1)	37(1)	-3(1)	-7(1)	1(1)
O(1)	55(1)	47(1)	48(1)	-14(1)	-14(1)	-3(1)
O(2)	57(1)	42(1)	48(1)	-15(1)	-8(1)	-6(1)
C(1)	87(3)	57(2)	46(2)	-14(2)	-20(2)	5(2)
C(2)	75(2)	47(2)	59(2)	-22(2)	-17(2)	-3(2)
C(3)	68(2)	38(2)	68(2)	-9(2)	-12(2)	-4(2)
C(4)	45(2)	57(2)	50(2)	3(2)	-7(2)	-4(2)
C(5)	68(3)	104(3)	86(3)	42(3)	5(2)	-3(2)
C(6)	69(3)	99(3)	90(3)	-22(3)	24(2)	-7(2)
C(7)	63(2)	40(2)	48(2)	0(2)	-21(2)	6(2)
C(8)	83(3)	72(2)	81(3)	7(2)	-47(2)	4(2)
C(9)	87(3)	54(2)	60(2)	18(2)	-15(2)	-3(2)
C(10)	47(2)	41(2)	43(2)	-6(1)	-4(1)	-1(1)
C(11)	64(2)	54(2)	57(2)	3(2)	1(2)	-5(2)
C(12)	59(2)	60(2)	70(2)	-10(2)	9(2)	6(2)
C(13)	67(2)	39(2)	53(2)	4(2)	-11(2)	7(2)
C(14)	78(3)	66(2)	69(2)	8(2)	-28(2)	16(2)
C(15)	84(3)	85(3)	82(3)	46(2)	-15(2)	-3(2)
Pd(2)	42(1)	31(1)	34(1)	2(1)	-10(1)	-1(1)
P(3)	40(1)	34(1)	33(1)	-1(1)	-7(1)	-1(1)
P(4)	41(1)	33(1)	36(1)	0(1)	-7(1)	-2(1)
Cl(3)	68(1)	53(1)	63(1)	23(1)	-19(1)	-16(1)
Cl(4)	58(1)	58(1)	71(1)	17(1)	-31(1)	-3(1)
O(3)	54(1)	41(1)	37(1)	3(1)	-13(1)	2(1)
O(4)	57(1)	40(1)	43(1)	6(1)	-14(1)	0(1)
C(16)	51(2)	40(2)	49(2)	4(1)	-7(2)	11(1)
C(17)	60(2)	46(2)	42(2)	11(2)	-11(2)	5(2)
C(18)	53(2)	53(2)	35(2)	6(2)	-2(1)	4(2)
C(19)	42(2)	60(2)	45(2)	-5(2)	0(1)	0(2)
C(20)	76(3)	85(3)	54(2)	-23(2)	14(2)	-9(2)
C(21)	58(2)	88(3)	74(3)	-2(2)	10(2)	-17(2)
C(22)	65(2)	42(2)	49(2)	-5(2)	-19(2)	-5(2)
C(23)	84(3)	63(2)	71(3)	-31(2)	-22(2)	12(2)
C(24)	77(3)	81(3)	78(3)	-21(2)	-37(2)	-12(2)
C(25)	43(2)	46(2)	45(2)	-3(2)	-5(1)	3(1)
C(26)	52(2)	75(2)	68(2)	-1(2)	7(2)	-10(2)
C(27)	57(2)	60(2)	61(2)	-16(2)	-6(2)	13(2)
C(28)	53(2)	39(2)	44(2)	-3(1)	-10(2)	-9(1)
C(29)	73(3)	74(2)	70(2)	-33(2)	-16(2)	6(2)
C(30)	80(3)	66(2)	69(2)	-21(2)	-33(2)	-4(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 206MMD12.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3122	7137	282	75
H(1B)	1847	6869	-123	75
H(2A)	3382	5584	-160	71
H(2B)	1958	5332	432	71
H(3A)	2803	5587	1701	70
H(3B)	3801	4868	1133	70
H(4)	-674	7274	2309	62
H(5A)	-567	6337	3515	135
H(5B)	887	6711	3574	135
H(5C)	709	6094	2784	135
H(6A)	-1538	7990	3573	136
H(6B)	-822	8760	2900	136
H(6C)	-91	8359	3654	136
H(7)	821	9319	1698	59
H(8A)	-347	9292	546	112
H(8B)	-845	8453	1208	112
H(8C)	188	8265	326	112
H(9A)	2107	9803	339	101
H(9B)	2714	8779	194	101
H(9C)	3066	9372	956	101
H(10)	6974	7523	1711	53
H(11A)	7061	8292	334	90
H(11B)	5656	8513	959	90
H(11C)	5729	7779	217	90
H(12A)	8365	6755	586	99
H(12B)	7109	6273	314	99
H(12C)	7564	5970	1203	99
H(13)	5455	5271	2378	64
H(14A)	6674	5486	3467	104
H(14B)	6351	6572	3459	104
H(14C)	7303	6121	2645	104
H(15A)	4210	5172	3801	127
H(15B)	3251	5510	3148	127
H(15C)	3773	6237	3743	127
H(16A)	10407	674	3825	56
H(16B)	9189	815	3308	56
H(17A)	8882	772	5165	60
H(17B)	8400	-27	4624	60
H(18A)	6506	920	5198	58
H(18B)	7255	1818	4728	58
H(19)	11681	2073	2603	60
H(20A)	11615	1506	1251	112
H(20B)	10206	2025	1231	112
H(20C)	10288	1191	1912	112
H(21A)	12766	2995	1496	114
H(21B)	12005	3681	2209	114
H(21C)	11397	3508	1364	114
H(22)	9979	4286	3187	61
H(23A)	8705	4596	4586	107
H(23B)	8381	3523	4757	107
H(23C)	7773	4101	4031	107
H(24A)	11245	4263	4306	113

H (24B)	11873	3500	3630	113
H (24C)	10931	3196	4526	113
H (25)	4008	2405	3364	54
H (26A)	2735	1602	4549	101
H (26B)	4059	1100	4773	101
H (26C)	3545	864	3908	101
H (27A)	3804	3188	4668	90
H (27B)	5239	3412	4080	90
H (27C)	5137	2684	4876	90
H (28)	5365	297	2820	54
H (29A)	6974	-78	1578	107
H (29B)	7706	160	2356	107
H (29C)	7662	902	1584	107
H (30A)	4665	567	1523	103
H (30B)	5306	1572	1407	103
H (30C)	4030	1367	2156	103

C.3. Datos cristalográficos de $[PdCl_2\{(i-Pr)_2POCH_2\}_2CH_2] \cdot CHCl_3$.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 208MMD12.

Identification code	208MMD12		
Empirical formula	C16 H35 Cl5 O2 P2 Pd		
Formula weight	605.03		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P $\bar{1}$		
Unit cell dimensions	a = 9.1642(11) Å	alpha = 90.261(2) deg.	
	b = 9.1886(11) Å	beta = 95.728(2) deg.	
	c = 15.6782(19) Å	gamma = 101.432(2) deg.	
Volume	1287.1(3) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.561 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.374 mm ⁻¹		
F(000)	616		
Crystal size	0.352 x 0.226 x 0.208 mm		
Theta range for data collection	2.26 to 25.42 deg.		

Index ranges	-11<=h<=10,-11<=k<=11,-18<=l<=18
Reflections collected	13077
Independent reflections	4727 [R(int) = 0.0383]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.7842 and 0.6533
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4727 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0623
R indices (all data)	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0642
Extinction coefficient	0.0048(4)
Largest diff. peak and hole	0.538 and -0.534 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 208MMD12. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	3294(1)	5598(1)	2372(1)	21(1)
Cl(1)	2281(1)	3730(1)	1307(1)	32(1)
Cl(2)	3296(1)	3741(1)	3407(1)	32(1)
P(1)	3165(1)	7148(1)	1263(1)	22(1)
P(2)	4255(1)	7063(1)	3532(1)	22(1)
O(1)	3803(2)	8902(2)	1346(1)	27(1)
O(2)	4565(2)	8838(2)	3494(1)	27(1)
C(1)	3359(3)	9914(3)	1931(2)	33(1)
C(2)	4743(3)	10729(3)	2451(2)	34(1)
C(3)	5563(3)	9676(3)	2934(2)	29(1)
C(4)	1231(3)	6928(3)	752(2)	32(1)
C(5)	71(3)	6469(4)	1387(2)	48(1)
C(6)	950(3)	8313(3)	274(2)	44(1)
C(7)	4356(3)	6715(3)	465(2)	28(1)
C(8)	5982(3)	7100(4)	829(2)	47(1)
C(9)	4134(4)	7438(4)	-402(2)	47(1)
C(10)	2927(3)	6827(3)	4347(2)	31(1)
C(11)	3494(4)	7750(4)	5160(2)	49(1)
C(12)	1435(3)	7124(5)	3958(2)	67(1)
C(13)	6016(3)	6577(3)	4009(2)	30(1)
C(14)	6879(3)	5996(4)	3348(2)	48(1)

C (15)	7041 (3)	7846 (3)	4542 (2)	41 (1)
C (16)	-144 (3)	1716 (3)	2723 (2)	36 (1)
Cl (3)	-950 (1)	355 (1)	1941 (1)	64 (1)
Cl (4)	23 (1)	907 (1)	3718 (1)	71 (1)
Cl (5)	-1243 (1)	3066 (1)	2748 (1)	70 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 208MMD12.

Pd (1) - P (2)	2.2533 (7)
Pd (1) - P (1)	2.2619 (7)
Pd (1) - Cl (2)	2.3600 (7)
Pd (1) - Cl (1)	2.3733 (7)
P (1) - O (1)	1.6012 (17)
P (1) - C (7)	1.832 (2)
P (1) - C (4)	1.843 (3)
P (2) - O (2)	1.6016 (18)
P (2) - C (10)	1.836 (2)
P (2) - C (13)	1.848 (3)
O (1) - C (1)	1.446 (3)
O (2) - C (3)	1.445 (3)
C (1) - C (2)	1.498 (4)
C (2) - C (3)	1.502 (3)
C (4) - C (5)	1.529 (4)
C (4) - C (6)	1.533 (4)
C (7) - C (8)	1.514 (4)
C (7) - C (9)	1.529 (3)
C (10) - C (12)	1.515 (4)
C (10) - C (11)	1.516 (4)
C (13) - C (14)	1.520 (4)
C (13) - C (15)	1.529 (4)
C (16) - Cl (4)	1.737 (3)
C (16) - Cl (3)	1.747 (3)
C (16) - Cl (5)	1.749 (3)
P (2) - Pd (1) - P (1)	105.85 (3)
P (2) - Pd (1) - Cl (2)	81.23 (2)
P (1) - Pd (1) - Cl (2)	172.92 (2)
P (2) - Pd (1) - Cl (1)	170.65 (2)
P (1) - Pd (1) - Cl (1)	83.50 (2)
Cl (2) - Pd (1) - Cl (1)	89.42 (2)
O (1) - P (1) - C (7)	97.83 (10)
O (1) - P (1) - C (4)	105.75 (11)
C (7) - P (1) - C (4)	108.72 (12)
O (1) - P (1) - Pd (1)	123.29 (7)
C (7) - P (1) - Pd (1)	108.90 (8)
C (4) - P (1) - Pd (1)	111.06 (9)
O (2) - P (2) - C (10)	98.24 (11)
O (2) - P (2) - C (13)	106.26 (11)
C (10) - P (2) - C (13)	108.24 (12)
O (2) - P (2) - Pd (1)	122.12 (7)
C (10) - P (2) - Pd (1)	110.14 (9)
C (13) - P (2) - Pd (1)	110.64 (9)

C(1)-O(1)-P(1)	125.56(16)
C(3)-O(2)-P(2)	123.14(15)
O(1)-C(1)-C(2)	107.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	111.4(2)
O(2)-C(3)-C(2)	108.1(2)
C(5)-C(4)-C(6)	110.6(2)
C(5)-C(4)-P(1)	112.35(18)
C(6)-C(4)-P(1)	112.64(19)
C(8)-C(7)-C(9)	110.5(2)
C(8)-C(7)-P(1)	109.76(17)
C(9)-C(7)-P(1)	114.91(19)
C(12)-C(10)-C(11)	111.7(2)
C(12)-C(10)-P(2)	109.59(19)
C(11)-C(10)-P(2)	113.83(19)
C(14)-C(13)-C(15)	109.9(2)
C(14)-C(13)-P(2)	112.77(18)
C(15)-C(13)-P(2)	113.43(19)
Cl(4)-C(16)-Cl(3)	109.80(16)
Cl(4)-C(16)-Cl(5)	110.26(15)
Cl(3)-C(16)-Cl(5)	109.85(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 208MMD12. 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(1)	22(1)	19(1)	20(1)	1(1)	1(1)	4(1)
Cl(1)	40(1)	25(1)	28(1)	-5(1)	3(1)	0(1)
Cl(2)	42(1)	23(1)	31(1)	7(1)	-1(1)	4(1)
P(1)	25(1)	23(1)	19(1)	1(1)	0(1)	5(1)
P(2)	24(1)	23(1)	19(1)	1(1)	2(1)	3(1)
O(1)	34(1)	23(1)	23(1)	0(1)	1(1)	5(1)
O(2)	37(1)	22(1)	23(1)	1(1)	7(1)	4(1)
C(1)	45(2)	24(1)	33(2)	-1(1)	2(1)	16(1)
C(2)	52(2)	21(1)	28(1)	-1(1)	3(1)	6(1)
C(3)	36(2)	24(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(4)	28(1)	35(2)	30(2)	0(1)	-9(1)	6(1)
C(5)	26(2)	56(2)	64(2)	16(2)	3(2)	12(2)
C(6)	41(2)	49(2)	42(2)	9(2)	-13(1)	16(2)
C(7)	33(2)	28(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	6(1)
C(8)	33(2)	71(2)	37(2)	-11(2)	7(1)	10(2)
C(9)	61(2)	57(2)	27(2)	9(1)	11(2)	17(2)
C(10)	33(2)	34(2)	26(1)	2(1)	11(1)	4(1)
C(11)	55(2)	61(2)	31(2)	-9(2)	17(2)	4(2)
C(12)	38(2)	121(4)	48(2)	-3(2)	16(2)	25(2)
C(13)	30(1)	34(2)	25(1)	7(1)	-4(1)	4(1)
C(14)	31(2)	65(2)	52(2)	-4(2)	-2(1)	22(2)

C(15)	36(2)	45(2)	34(2)	6(1)	-9(1)	-3(1)
C(16)	33(2)	36(2)	36(2)	4(1)	7(1)	0(1)
Cl(3)	60(1)	72(1)	51(1)	-24(1)	15(1)	-9(1)
Cl(4)	63(1)	81(1)	52(1)	28(1)	-14(1)	-20(1)
Cl(5)	67(1)	45(1)	106(1)	13(1)	39(1)	16(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 208MMD12.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2659	9357	2312	39
H(1B)	2850	10626	1607	39
H(2A)	4465	11423	2861	41
H(2B)	5412	11320	2065	41
H(3A)	5875	8996	2529	35
H(3B)	6469	10237	3275	35
H(4)	1082	6103	315	39
H(5A)	168	7261	1822	72
H(5B)	237	5555	1666	72
H(5C)	-936	6297	1081	72
H(6A)	-1	8070	-92	66
H(6B)	1766	8657	-82	66
H(6C)	906	9100	689	66
H(7)	4101	5615	359	33
H(8A)	6614	6865	401	71
H(8B)	6130	6523	1344	71
H(8C)	6255	8163	980	71
H(9A)	4373	8521	-324	71
H(9B)	3091	7124	-647	71
H(9C)	4797	7132	-792	71
H(10)	2758	5761	4510	37
H(11A)	3757	8801	5018	74
H(11B)	4382	7431	5436	74
H(11C)	2712	7614	5552	74
H(12A)	705	6921	4381	100
H(12B)	1080	6477	3451	100
H(12C)	1555	8165	3793	100
H(13)	5733	5750	4410	36
H(14A)	7231	6794	2960	72
H(14B)	6222	5170	3017	72
H(14C)	7739	5650	3640	72
H(15A)	7850	7467	4867	61
H(15B)	6462	8262	4939	61
H(15C)	7468	8622	4159	61
H(16)	875	2197	2577	43

C.4. Datos cristalográficos de $[PtCl_2\{(i-Pr_2POCH_2)_2CH_2\}]$.

Table 1. Crystal data and structure refinement for jg-191012pt-b.

Identification code	jg-191012pt-b	
Empirical formula	C15 H34 Cl2 O2 P2 Pt	
Formula weight	574.35	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	1.54180 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7971(4) Å	β = 87.880(3)°.
	b = 14.1962(6) Å	γ = 79.528(3)°.
	c = 15.3237(5) Å	α = 88.948(3)°.
Volume	2094.17(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.822 Mg/m ³	
Absorption coefficient	16.354 mm ⁻¹	
F(000)	1128	
Theta range for data collection	4.21 to 68.15°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -11 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	14321	
Independent reflections	7632 [R(int) = 0.0261]	
Completeness to theta = 68.15°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7632 / 0 / 413	
Goodness-of-fit on F ²	1.006	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0229, wR2 = 0.0508	
R indices (all data)	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0532	
Largest diff. peak and hole	1.004 and -0.810 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jg-191012pt-b. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C (1)	2154 (4)	6109 (3)	4701 (3)	22 (1)
C (2)	3525 (4)	5597 (3)	4663 (3)	22 (1)
C (3)	4527 (4)	5938 (3)	3848 (3)	22 (1)
C (4)	6097 (4)	7390 (3)	2273 (3)	24 (1)
C (5)	5794 (5)	6666 (3)	1618 (3)	36 (1)
C (6)	6885 (5)	8213 (3)	1771 (3)	35 (1)
C (7)	4885 (4)	8738 (3)	3657 (3)	25 (1)
C (8)	6189 (5)	8636 (3)	4061 (3)	34 (1)
C (9)	3617 (5)	8984 (3)	4360 (3)	34 (1)
C (10)	803 (4)	5798 (3)	2433 (3)	22 (1)
C (11)	2164 (4)	5362 (3)	1963 (3)	28 (1)
C (12)	-113 (5)	6114 (3)	1776 (3)	29 (1)
C (13)	-505 (4)	7133 (3)	3798 (3)	22 (1)
C (14)	-1404 (5)	6347 (3)	4299 (3)	30 (1)
C (15)	-295 (4)	7915 (3)	4424 (3)	25 (1)
C (16)	8429 (5)	497 (3)	1130 (3)	27 (1)
C (17)	7722 (5)	723 (3)	349 (3)	27 (1)
C (18)	7308 (5)	1753 (3)	338 (3)	28 (1)
C (19)	5022 (4)	2418 (3)	2659 (3)	27 (1)
C (20)	4401 (5)	3162 (3)	3317 (3)	39 (1)
C (21)	5291 (5)	1492 (4)	3156 (4)	40 (1)
C (22)	6112 (4)	3849 (3)	1261 (3)	24 (1)
C (23)	7359 (5)	4233 (3)	601 (3)	31 (1)
C (24)	4855 (5)	3717 (3)	823 (3)	32 (1)
C (25)	10280 (5)	840 (3)	2694 (3)	28 (1)
C (26)	11537 (5)	1013 (3)	3124 (3)	34 (1)
C (27)	9017 (5)	627 (4)	3408 (4)	44 (1)
C (28)	11552 (4)	2232 (3)	1275 (3)	21 (1)
C (29)	12524 (5)	1471 (3)	812 (3)	31 (1)
C (30)	11266 (4)	3006 (3)	609 (3)	26 (1)

O (1)	1675 (3)	5924 (2)	3891 (2)	22 (1)
O (2)	4625 (3)	6946 (2)	3896 (2)	21 (1)
O (3)	9558 (3)	1149 (2)	1074 (2)	24 (1)
O (4)	6421 (3)	1931 (2)	1176 (2)	24 (1)
Pt (1)	2546 (1)	7859 (1)	2559 (1)	15 (1)
Pt (2)	8493 (1)	2928 (1)	2416 (1)	15 (1)
P (1)	1170 (1)	6682 (1)	3205 (1)	16 (1)
P (2)	4524 (1)	7678 (1)	3088 (1)	16 (1)
P (3)	9909 (1)	1744 (1)	1873 (1)	18 (1)
P (4)	6572 (1)	2758 (1)	1838 (1)	18 (1)
Cl (1)	3728 (1)	9146 (1)	1754 (1)	26 (1)
Cl (2)	607 (1)	8355 (1)	1936 (1)	26 (1)
Cl (3)	10311 (1)	3275 (1)	3172 (1)	23 (1)
Cl (4)	7417 (1)	4334 (1)	2994 (1)	23 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for jg-191012pt-b.

C (1) - O (1)	1.438 (5)
C (1) - C (2)	1.508 (5)
C (1) - H (1A)	0.9900
C (1) - H (1B)	0.9900
C (2) - C (3)	1.511 (6)
C (2) - H (2A)	0.9900
C (2) - H (2B)	0.9900
C (3) - O (2)	1.443 (4)
C (3) - H (3A)	0.9900
C (3) - H (3B)	0.9900
C (4) - C (6)	1.518 (6)
C (4) - C (5)	1.533 (6)
C (4) - P (2)	1.848 (4)
C (4) - H (4)	1.0000
C (5) - H (5A)	0.9800
C (5) - H (5B)	0.9800
C (5) - H (5C)	0.9800

C (6) -H (6A)	0.9800
C (6) -H (6B)	0.9800
C (6) -H (6C)	0.9800
C (7) -C (8)	1.520 (6)
C (7) -C (9)	1.533 (6)
C (7) -P (2)	1.838 (4)
C (7) -H (7)	1.0000
C (8) -H (8A)	0.9800
C (8) -H (8B)	0.9800
C (8) -H (8C)	0.9800
C (9) -H (9A)	0.9800
C (9) -H (9B)	0.9800
C (9) -H (9C)	0.9800
C (10) -C (12)	1.517 (6)
C (10) -C (11)	1.528 (6)
C (10) -P (1)	1.839 (4)
C (10) -H (10)	1.0000
C (11) -H (11A)	0.9800
C (11) -H (11B)	0.9800
C (11) -H (11C)	0.9800
C (12) -H (12A)	0.9800
C (12) -H (12B)	0.9800
C (12) -H (12C)	0.9800
C (13) -C (14)	1.529 (6)
C (13) -C (15)	1.535 (5)
C (13) -P (1)	1.841 (4)
C (13) -H (13)	1.0000
C (14) -H (14A)	0.9800
C (14) -H (14B)	0.9800
C (14) -H (14C)	0.9800
C (15) -H (15A)	0.9800
C (15) -H (15B)	0.9800
C (15) -H (15C)	0.9800
C (16) -O (3)	1.444 (5)
C (16) -C (17)	1.510 (6)
C (16) -H (16A)	0.9900

C (16) -H (16B)	0.9900
C (17) -C (18)	1.511 (6)
C (17) -H (17A)	0.9900
C (17) -H (17B)	0.9900
C (18) -O (4)	1.442 (5)
C (18) -H (18A)	0.9900
C (18) -H (18B)	0.9900
C (19) -C (20)	1.528 (6)
C (19) -C (21)	1.538 (6)
C (19) -P (4)	1.847 (4)
C (19) -H (19)	1.0000
C (20) -H (20A)	0.9800
C (20) -H (20B)	0.9800
C (20) -H (20C)	0.9800
C (21) -H (21A)	0.9800
C (21) -H (21B)	0.9800
C (21) -H (21C)	0.9800
C (22) -C (24)	1.523 (6)
C (22) -C (23)	1.532 (6)
C (22) -P (4)	1.844 (4)
C (22) -H (22)	1.0000
C (23) -H (23A)	0.9800
C (23) -H (23B)	0.9800
C (23) -H (23C)	0.9800
C (24) -H (24A)	0.9800
C (24) -H (24B)	0.9800
C (24) -H (24C)	0.9800
C (25) -C (27)	1.522 (7)
C (25) -C (26)	1.526 (6)
C (25) -P (3)	1.841 (4)
C (25) -H (25)	1.0000
C (26) -H (26A)	0.9800
C (26) -H (26B)	0.9800
C (26) -H (26C)	0.9800
C (27) -H (27A)	0.9800
C (27) -H (27B)	0.9800

C (27) -H (27C)	0.9800
C (28) -C (30)	1.529 (6)
C (28) -C (29)	1.533 (5)
C (28) -P (3)	1.835 (4)
C (28) -H (28)	1.0000
C (29) -H (29A)	0.9800
C (29) -H (29B)	0.9800
C (29) -H (29C)	0.9800
C (30) -H (30A)	0.9800
C (30) -H (30B)	0.9800
C (30) -H (30C)	0.9800
O (1) -P (1)	1.610 (3)
O (2) -P (2)	1.603 (3)
O (3) -P (3)	1.603 (3)
O (4) -P (4)	1.606 (3)
Pt (1) -P (2)	2.2394 (9)
Pt (1) -P (1)	2.2512 (10)
Pt (1) -Cl (2)	2.3606 (9)
Pt (1) -Cl (1)	2.3645 (9)
Pt (2) -P (4)	2.2414 (10)
Pt (2) -P (3)	2.2452 (9)
Pt (2) -Cl (3)	2.3622 (9)
Pt (2) -Cl (4)	2.3653 (8)
O (1) -C (1) -C (2)	107.0 (3)
O (1) -C (1) -H (1A)	110.3
C (2) -C (1) -H (1A)	110.3
O (1) -C (1) -H (1B)	110.3
C (2) -C (1) -H (1B)	110.3
H (1A) -C (1) -H (1B)	108.6
C (1) -C (2) -C (3)	109.4 (3)
C (1) -C (2) -H (2A)	109.8
C (3) -C (2) -H (2A)	109.8
C (1) -C (2) -H (2B)	109.8
C (3) -C (2) -H (2B)	109.8
H (2A) -C (2) -H (2B)	108.2

O (2) -C (3) -C (2)	107.3 (3)
O (2) -C (3) -H (3A)	110.3
C (2) -C (3) -H (3A)	110.3
O (2) -C (3) -H (3B)	110.3
C (2) -C (3) -H (3B)	110.3
H (3A) -C (3) -H (3B)	108.5
C (6) -C (4) -C (5)	109.9 (4)
C (6) -C (4) -P (2)	116.9 (3)
C (5) -C (4) -P (2)	111.5 (3)
C (6) -C (4) -H (4)	105.9
C (5) -C (4) -H (4)	105.9
P (2) -C (4) -H (4)	105.9
C (4) -C (5) -H (5A)	109.5
C (4) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	109.5
C (4) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5C)	109.5
H (5B) -C (5) -H (5C)	109.5
C (4) -C (6) -H (6A)	109.5
C (4) -C (6) -H (6B)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6B)	109.5
C (4) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6A) -C (6) -H (6C)	109.5
H (6B) -C (6) -H (6C)	109.5
C (8) -C (7) -C (9)	111.3 (4)
C (8) -C (7) -P (2)	112.7 (3)
C (9) -C (7) -P (2)	109.4 (3)
C (8) -C (7) -H (7)	107.7
C (9) -C (7) -H (7)	107.7
P (2) -C (7) -H (7)	107.7
C (7) -C (8) -H (8A)	109.5
C (7) -C (8) -H (8B)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8B)	109.5
C (7) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8B) -C (8) -H (8C)	109.5

C (7) -C (9) -H (9A)	109.5
C (7) -C (9) -H (9B)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9B)	109.5
C (7) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9B) -C (9) -H (9C)	109.5
C (12) -C (10) -C (11)	111.3 (4)
C (12) -C (10) -P (1)	116.8 (3)
C (11) -C (10) -P (1)	109.6 (3)
C (12) -C (10) -H (10)	106.1
C (11) -C (10) -H (10)	106.1
P (1) -C (10) -H (10)	106.1
C (10) -C (11) -H (11A)	109.5
C (10) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5
C (10) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
C (10) -C (12) -H (12A)	109.5
C (10) -C (12) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12B)	109.5
C (10) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12B) -C (12) -H (12C)	109.5
C (14) -C (13) -C (15)	110.9 (4)
C (14) -C (13) -P (1)	112.0 (3)
C (15) -C (13) -P (1)	111.2 (3)
C (14) -C (13) -H (13)	107.5
C (15) -C (13) -H (13)	107.5
P (1) -C (13) -H (13)	107.5
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
O (3) -C (16) -C (17)	107.2 (3)
O (3) -C (16) -H (16A)	110.3
C (17) -C (16) -H (16A)	110.3
O (3) -C (16) -H (16B)	110.3
C (17) -C (16) -H (16B)	110.3
H (16A) -C (16) -H (16B)	108.5
C (16) -C (17) -C (18)	109.9 (3)
C (16) -C (17) -H (17A)	109.7
C (18) -C (17) -H (17A)	109.7
C (16) -C (17) -H (17B)	109.7
C (18) -C (17) -H (17B)	109.7
H (17A) -C (17) -H (17B)	108.2
O (4) -C (18) -C (17)	107.5 (4)
O (4) -C (18) -H (18A)	110.2
C (17) -C (18) -H (18A)	110.2
O (4) -C (18) -H (18B)	110.2
C (17) -C (18) -H (18B)	110.2
H (18A) -C (18) -H (18B)	108.5
C (20) -C (19) -C (21)	110.3 (4)
C (20) -C (19) -P (4)	116.8 (3)
C (21) -C (19) -P (4)	110.7 (3)
C (20) -C (19) -H (19)	106.1
C (21) -C (19) -H (19)	106.1
P (4) -C (19) -H (19)	106.1
C (19) -C (20) -H (20A)	109.5
C (19) -C (20) -H (20B)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5
C (19) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5

C (19) -C (21) -H (21A)	109.5
C (19) -C (21) -H (21B)	109.5
H (21A) -C (21) -H (21B)	109.5
C (19) -C (21) -H (21C)	109.5
H (21A) -C (21) -H (21C)	109.5
H (21B) -C (21) -H (21C)	109.5
C (24) -C (22) -C (23)	112.0 (4)
C (24) -C (22) -P (4)	111.8 (3)
C (23) -C (22) -P (4)	111.3 (3)
C (24) -C (22) -H (22)	107.1
C (23) -C (22) -H (22)	107.1
P (4) -C (22) -H (22)	107.1
C (22) -C (23) -H (23A)	109.5
C (22) -C (23) -H (23B)	109.5
H (23A) -C (23) -H (23B)	109.5
C (22) -C (23) -H (23C)	109.5
H (23A) -C (23) -H (23C)	109.5
H (23B) -C (23) -H (23C)	109.5
C (22) -C (24) -H (24A)	109.5
C (22) -C (24) -H (24B)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24B)	109.5
C (22) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24A) -C (24) -H (24C)	109.5
H (24B) -C (24) -H (24C)	109.5
C (27) -C (25) -C (26)	109.9 (4)
C (27) -C (25) -P (3)	112.4 (3)
C (26) -C (25) -P (3)	116.2 (3)
C (27) -C (25) -H (25)	105.9
C (26) -C (25) -H (25)	105.9
P (3) -C (25) -H (25)	105.9
C (25) -C (26) -H (26A)	109.5
C (25) -C (26) -H (26B)	109.5
H (26A) -C (26) -H (26B)	109.5
C (25) -C (26) -H (26C)	109.5
H (26A) -C (26) -H (26C)	109.5
H (26B) -C (26) -H (26C)	109.5

C (25) -C (27) -H (27A)	109.5
C (25) -C (27) -H (27B)	109.5
H (27A) -C (27) -H (27B)	109.5
C (25) -C (27) -H (27C)	109.5
H (27A) -C (27) -H (27C)	109.5
H (27B) -C (27) -H (27C)	109.5
C (30) -C (28) -C (29)	110.8 (3)
C (30) -C (28) -P (3)	110.0 (3)
C (29) -C (28) -P (3)	112.2 (3)
C (30) -C (28) -H (28)	107.9
C (29) -C (28) -H (28)	107.9
P (3) -C (28) -H (28)	107.9
C (28) -C (29) -H (29A)	109.5
C (28) -C (29) -H (29B)	109.5
H (29A) -C (29) -H (29B)	109.5
C (28) -C (29) -H (29C)	109.5
H (29A) -C (29) -H (29C)	109.5
H (29B) -C (29) -H (29C)	109.5
C (28) -C (30) -H (30A)	109.5
C (28) -C (30) -H (30B)	109.5
H (30A) -C (30) -H (30B)	109.5
C (28) -C (30) -H (30C)	109.5
H (30A) -C (30) -H (30C)	109.5
H (30B) -C (30) -H (30C)	109.5
C (1) -O (1) -P (1)	127.5 (2)
C (3) -O (2) -P (2)	124.2 (2)
C (16) -O (3) -P (3)	126.0 (3)
C (18) -O (4) -P (4)	127.0 (3)
P (2) -Pt (1) -P (1)	105.41 (3)
P (2) -Pt (1) -Cl (2)	168.82 (3)
P (1) -Pt (1) -Cl (2)	85.09 (3)
P (2) -Pt (1) -Cl (1)	83.09 (3)
P (1) -Pt (1) -Cl (1)	171.45 (3)
Cl (2) -Pt (1) -Cl (1)	86.49 (3)
P (4) -Pt (2) -P (3)	104.88 (3)
P (4) -Pt (2) -Cl (3)	171.12 (3)

P (3) -Pt (2) -Cl (3)	83.81 (3)
P (4) -Pt (2) -Cl (4)	85.17 (3)
P (3) -Pt (2) -Cl (4)	168.59 (4)
Cl (3) -Pt (2) -Cl (4)	86.37 (3)
O (1) -P (1) -C (10)	94.89 (16)
O (1) -P (1) -C (13)	104.71 (17)
C (10) -P (1) -C (13)	107.69 (19)
O (1) -P (1) -Pt (1)	121.85 (11)
C (10) -P (1) -Pt (1)	114.28 (14)
C (13) -P (1) -Pt (1)	111.58 (13)
O (2) -P (2) -C (7)	96.24 (17)
O (2) -P (2) -C (4)	102.56 (17)
C (7) -P (2) -C (4)	107.76 (19)
O (2) -P (2) -Pt (1)	120.75 (11)
C (7) -P (2) -Pt (1)	110.69 (13)
C (4) -P (2) -Pt (1)	116.47 (14)
O (3) -P (3) -C (28)	96.90 (17)
O (3) -P (3) -C (25)	104.10 (18)
C (28) -P (3) -C (25)	109.11 (19)
O (3) -P (3) -Pt (2)	119.94 (11)
C (28) -P (3) -Pt (2)	109.23 (12)
C (25) -P (3) -Pt (2)	115.70 (14)
O (4) -P (4) -C (22)	104.92 (18)
O (4) -P (4) -C (19)	94.66 (18)
C (22) -P (4) -C (19)	106.83 (19)
O (4) -P (4) -Pt (2)	122.25 (11)
C (22) -P (4) -Pt (2)	111.86 (14)
C (19) -P (4) -Pt (2)	114.27 (15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jg-191012pt-b. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C (1)	24 (2)	28 (2)	12 (2)	3 (2)	-2 (2)	1 (2)
C (2)	29 (2)	20 (2)	16 (2)	7 (2)	-4 (2)	2 (2)
C (3)	25 (2)	15 (2)	24 (2)	2 (2)	-3 (2)	5 (2)
C (4)	23 (2)	26 (2)	22 (2)	-3 (2)	-5 (2)	0 (2)
C (5)	39 (3)	42 (3)	24 (2)	-11 (2)	5 (2)	-7 (2)
C (6)	31 (2)	34 (2)	37 (3)	2 (2)	6 (2)	-6 (2)
C (7)	33 (2)	16 (2)	27 (2)	-4 (2)	-8 (2)	-2 (2)
C (8)	35 (2)	32 (2)	40 (3)	-14 (2)	-16 (2)	-4 (2)
C (9)	39 (3)	30 (2)	34 (3)	-17 (2)	-6 (2)	7 (2)
C (10)	29 (2)	14 (2)	25 (2)	-3 (2)	-9 (2)	-1 (2)
C (11)	29 (2)	25 (2)	32 (2)	-12 (2)	-6 (2)	-2 (2)
C (12)	32 (2)	32 (2)	26 (2)	-7 (2)	-13 (2)	-3 (2)
C (13)	25 (2)	18 (2)	22 (2)	-4 (2)	-3 (2)	1 (2)
C (14)	26 (2)	30 (2)	32 (2)	-3 (2)	2 (2)	-5 (2)
C (15)	28 (2)	24 (2)	24 (2)	-5 (2)	-3 (2)	1 (2)
C (16)	35 (2)	15 (2)	31 (2)	-8 (2)	-6 (2)	-4 (2)
C (17)	36 (2)	19 (2)	27 (2)	-10 (2)	-7 (2)	-2 (2)
C (18)	38 (2)	27 (2)	20 (2)	-7 (2)	-7 (2)	1 (2)
C (19)	20 (2)	30 (2)	30 (2)	0 (2)	-5 (2)	-4 (2)
C (20)	38 (3)	40 (3)	36 (3)	-5 (2)	5 (2)	-4 (2)
C (21)	37 (3)	43 (3)	38 (3)	11 (2)	-2 (2)	-3 (2)
C (22)	30 (2)	21 (2)	24 (2)	3 (2)	-10 (2)	2 (2)
C (23)	41 (3)	23 (2)	30 (2)	7 (2)	-11 (2)	0 (2)
C (24)	33 (2)	30 (2)	36 (3)	5 (2)	-18 (2)	-1 (2)
C (25)	36 (2)	16 (2)	32 (2)	0 (2)	-6 (2)	5 (2)
C (26)	41 (3)	26 (2)	35 (3)	4 (2)	-13 (2)	5 (2)
C (27)	40 (3)	47 (3)	43 (3)	29 (2)	-6 (2)	-2 (2)
C (28)	23 (2)	19 (2)	21 (2)	-3 (2)	0 (2)	0 (2)
C (29)	31 (2)	26 (2)	32 (2)	-6 (2)	4 (2)	5 (2)
C (30)	29 (2)	24 (2)	25 (2)	2 (2)	-2 (2)	-2 (2)

O (1)	29 (2)	17 (1)	20 (1)	2 (1)	-7 (1)	-2 (1)
O (2)	26 (1)	21 (1)	18 (1)	1 (1)	-7 (1)	0 (1)
O (3)	30 (2)	20 (1)	23 (2)	-5 (1)	-3 (1)	-4 (1)
O (4)	29 (2)	22 (1)	24 (2)	-8 (1)	-8 (1)	0 (1)
Pt (1)	20 (1)	12 (1)	15 (1)	1 (1)	-5 (1)	0 (1)
Pt (2)	19 (1)	13 (1)	13 (1)	-2 (1)	-4 (1)	0 (1)
P (1)	20 (1)	13 (1)	16 (1)	0 (1)	-4 (1)	-1 (1)
P (2)	19 (1)	14 (1)	15 (1)	0 (1)	-5 (1)	-1 (1)
P (3)	22 (1)	13 (1)	18 (1)	-2 (1)	-4 (1)	0 (1)
P (4)	22 (1)	15 (1)	17 (1)	-2 (1)	-6 (1)	0 (1)
Cl (1)	32 (1)	21 (1)	28 (1)	9 (1)	-9 (1)	-6 (1)
Cl (2)	28 (1)	23 (1)	32 (1)	6 (1)	-15 (1)	-1 (1)
Cl (3)	25 (1)	23 (1)	24 (1)	-6 (1)	-11 (1)	1 (1)
Cl (4)	26 (1)	21 (1)	23 (1)	-9 (1)	-6 (1)	5 (1)
