



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS  
NO-SIMÉTRICOS FOSFINITO TIPO PINZA POCOP DE NI (II)  
Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE  
ACOPLAMIENTO CARBONO-AZUFRE**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**Ruben Coronel García**



**CD. MX., 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA**  
**VOCAL:**                         **Profesor: DAVID MORALES MORALES**  
**SECRETARIA:**               **Profesora: CARMELA CRISÓSTOMO LUCAS**  
**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: JUAN MANUEL GERMAN ACACIO**  
**2do. SUPLENTE:**           **Profesora: LUCERO GONZÁLES SEBASTIÁN**

**Este trabajo fue desarrollado en el laboratorio IN-3, el cual forma parte del departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. DAVID MORALES MORALES**

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Dr. ERIC G. MORALES ESPINOZA**

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

**RUBEN CORONEL GARCÍA**

\_\_\_\_\_

# **Agradecimientos**

Al programa de becas ayudante de investigador SNI del CONACyT y al programa de becarios del instituto de Química, UNAM.

# ÍNDICE

RESUMEN.....	5
ABREVIATURAS .....	6
ÍNDICE DE COMPUESTOS .....	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	10
CAPÍTULO 2. GENERALIDADES.....	13
2.1. COMPUESTOS TIPO PINZA Y LIGANTES POCOP.....	13
2.2. ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-H EN EL PROCESO DE CICLOMETALACIÓN.....	16
2.3. ASIMETRÍA EN LOS COMPUESTOS TIPO PINZA .....	19
2.4. REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO CARBONO-AZUFRE .....	21
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	25
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26
4.1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS TIPO PINZA.....	26
4.2. OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS .....	27
4.3. REACCIÓN DE METÁTESIS: SUSTITUCIÓN DEL LIGANTE CLORURO POR TIOFENOLATOS FLUORADOS.....	31
4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.....	32
4.4.1. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPh}_2)_2\}]$ .....	33
4.4.2. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPh}_2)_2\}]$ .....	39
4.4. ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO .....	45
4.5. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO CARBONO-AZUFRE .....	53
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	60
APÉNDICE 1. INFORMACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DATOS FÍSICOQUÍMICOS.....	61
APÉNDICE 2. COLECCIÓN DE ESPECTROS: ESPECTROMETRÍA DE MASAS DART <sup>+</sup> .....	70
APÉNDICE 3. COLECCIÓN DE ESPECTROS: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	75
APÉNDICE 4. COLECCIÓN DE ESPECTROS: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO .....	108
APÉNDICE 5. ESTRUCTURAS MOLECULARES: DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL ....	113

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de 9 de compuestos de Ni(II) tipo pinza difosfinito no-simétricos del tipo  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPR}_2)_2\}]$  (R= Ph, <sup>i</sup>Pr y <sup>t</sup>Bu) y  $[\text{Ni}(\text{SAr}^{\text{F}})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPR}_2)_2\}]$ , (SAr<sup>F</sup>= SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H). Los compuestos tipo pinza difosfinito mostraron una buena actividad en reacciones de acoplamiento cruzado entre yoduros de arilo y diversos disulfuros, con porcentajes de conversión de bajos a moderados (4-65%).

Las condiciones de reacción óptimas involucran la utilización del catalizador en 0.1 mol % y zinc elemental como agente reductor en cantidades estequiométricas. Las reacciones se realizaron en un equipo de microondas empleando una potencia de 100 W, a 120 °C por 20 minutos utilizando DMF como disolvente.

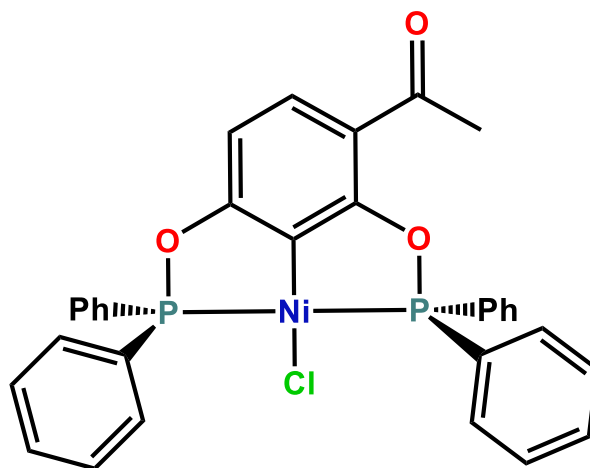
## ABREVIATURA

°	Grados	Hz	Hertz
°C	Grados Celsius	<sup>i</sup> Pr	Isopropilo
AcOEt	Acetato de etilo	IR	Infrarrojo
Arom.	Aromático	J	Constante de acoplamiento
Cat.	Catalizador	M	Molar (mol/L)
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado	m	Multiplete en RMN, medio en IR
CFC	Cromatografía flash en columna	MeOH	Metanol
cm	Centímetro	MHz	Mega-Hertz
δ	Desplazamiento químico en RMN, torsión en IR	MW	Microondas
δ <sub>as</sub>	Torsión asimétrica	p.f.	Punto de fusión
δ <sub>s</sub>	Torsión simétrica	Ph	Fenilo
d	Doblete	ppm	Partes por millón
DART	Direct analysis in real time (Análisis directo en tiempo real)	RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
DCM	Diclorometano	RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
dd	Doble de dobles	RMN <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor
DMAP	<i>N,N</i> -Dimetilaminopiridina	RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	Sist.	Sistema
Eq	Equivalente	s	Singulete en RMN, Strong (fuerte) en IR.
EtOH	Etanol	t	Triplete
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina		
Hex	Hexano		

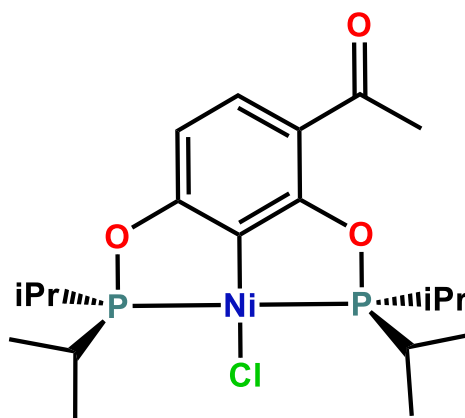
<b><sup>t</sup>Bu</b>	Terbutilo
<b>TLC</b>	Cromatografía en capa fina
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>v</b>	Frecuencia vibracional
<b>v<sub>as</sub></b>	Vibración asimétrica
<b>W</b>	Watts
<b>w</b>	weak (débil)



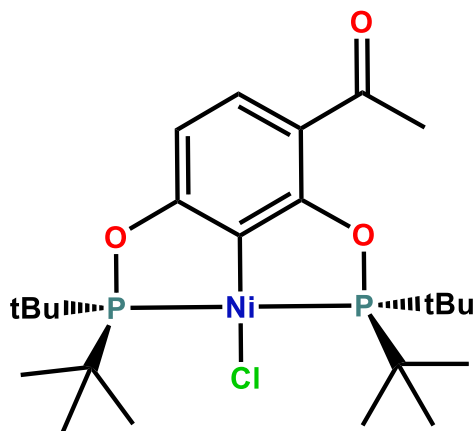
## ÍNDICE DE COMPUESTOS



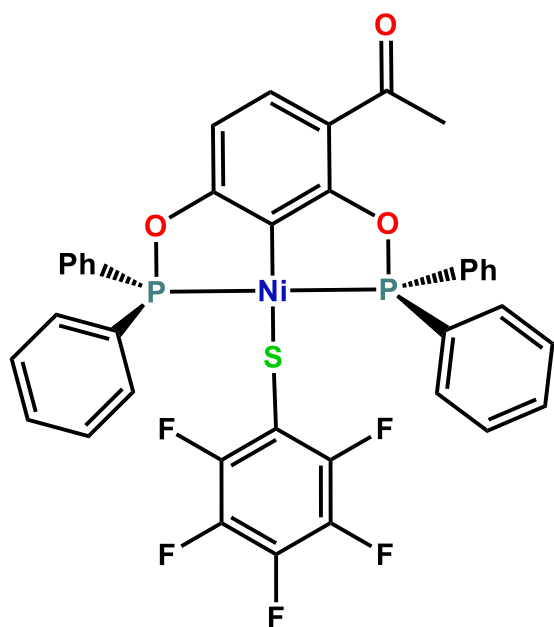
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (Compuesto 1)



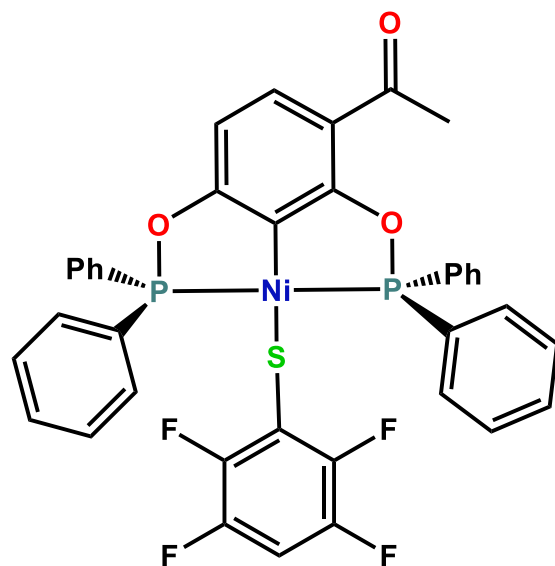
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (Compuesto 2)



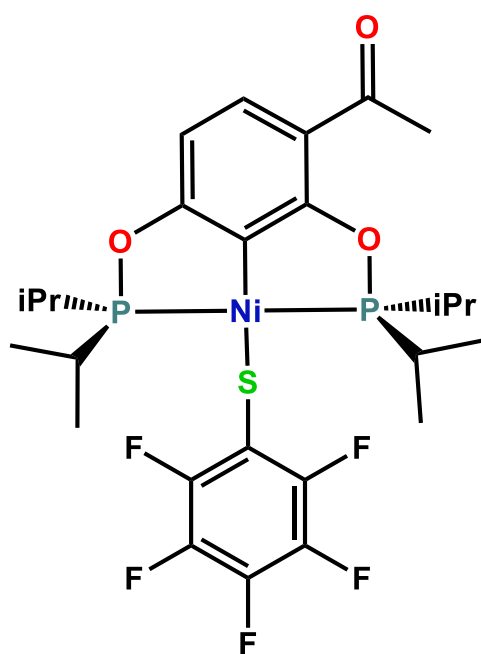
[NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (Compuesto 3)



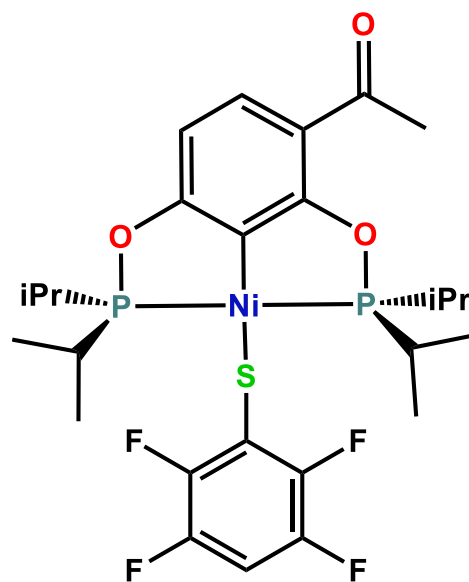
$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}]$   
(Compuesto 4)



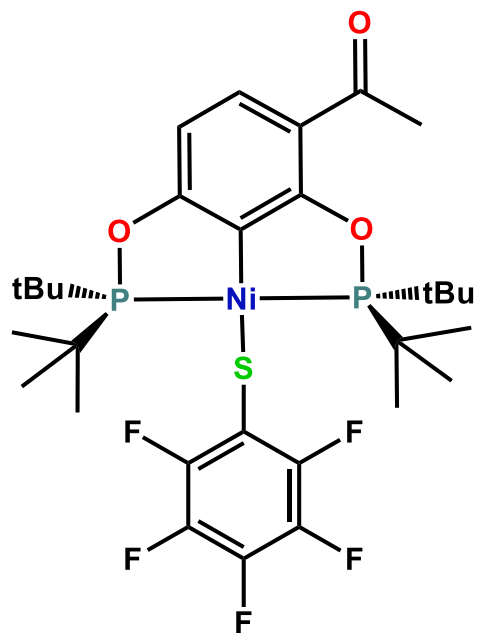
$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-}4\text{-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}]$   
(Compuesto 5)



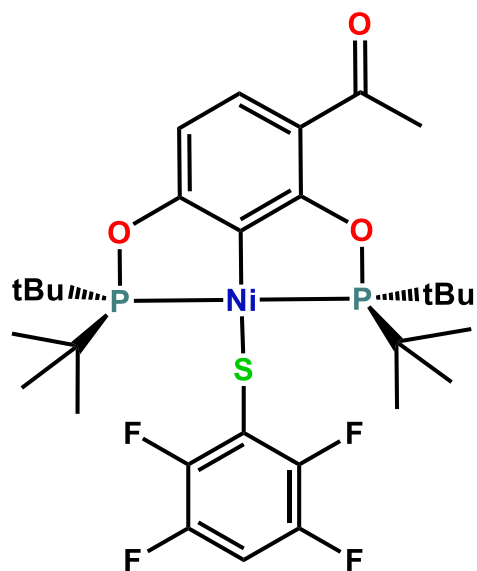
$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$   
(Compuesto 6)



$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-}4\text{-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$   
(Compuesto 7)



$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$   
 (Compuesto 8)



$[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-}4\text{-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$   
 (Compuesto 9)

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El uso de metales de transición en el desarrollo de compuestos con actividad catalítica frente a diferentes transformaciones químicas representa hoy en día, una estrategia bien conocida y cada vez más implementada. Es de particular interés el desarrollo de compuestos en cuya estructura se integren metales de transición del 4º periodo, pues se busca que éstos sustituyan a sus homólogos de periodos inferiores, en donde podemos encontrar entre otros, a los *metales preciosos* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), cuyas propiedades catalíticas son remarcables pero su disponibilidad natural y costo limitan su uso *a posteriori*.

Bajo este contexto, un tipo de compuestos que forman parte del grupo emergente de nuevos catalizadores, que ofrecen una solución a esta problemática, son los compuestos tipo pinza POCOP. Éstos han tenido una gran importancia en la última década dentro del desarrollo de diversos procesos catalíticos, ya que en ellos se ha logrado incorporar una gran variedad de centros metálicos incluyendo Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Sn, Au, Fe, Co, Cu y Ni, permitiendo su uso en una gran variedad de reacciones químicas, por ejemplo: acoplamientos cruzados tipo Heck y Suzuki<sup>1</sup>, adiciones alílicas, hidroaminación y alcoholisis por adiciones tipo Michael<sup>2</sup>, acoplamientos cruzados carbono-azufre<sup>3</sup>, carbono-nitrógeno<sup>4</sup> y reducción de compuestos carbonílicos, incluyendo CO<sub>2</sub><sup>5</sup>.

A su vez, el interés por desarrollar compuestos pinza derivados de níquel (II) ha ido en aumento en los últimos años ya que, la reactividad de este metal al unirse a ligantes del tipo POC<sup>SP</sup>2OP, ha permitido realizar la sustitución de metales más costosos y escasos por níquel, sin sacrificar la eficiencia del proceso catalítico en cuestión. Adicionalmente, estos sistemas basados en níquel permiten llevar a cabo reacciones de sustitución sobre el ligante *trans* al carbono *ipso* del anillo aromático, generando una gran variedad de nuevos derivados con diferentes funcionalidades, permitiendo no sólo el estudio sistemático del efecto de estos sustituyentes en la actividad catalítica del centro metálico, sino también el descubrimiento de nuevas reactividades.

---

<sup>1</sup> Yilmaz M.K.; Keles H.; Ince S.; Keles M. *Appl. Organomet. Chem.*, **2017**, 32, 4002-4009.

<sup>2</sup> a) Lapointe S.; Zargarian D. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15800-15810. b) Salah A. B.; Offenstein C.; Zargarian D., *Organometallics*, **2011**, 30, 5352-5364.

<sup>3</sup> Vabre B.; Lindeperg F.; Zargarian D. *Green Chem.*, **2013**, 15, 3188-3194.

<sup>4</sup> Chen C.; Yang L.M. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 6324-6327.

<sup>5</sup> Chakraborty S.; Zhang J.; A. Krause J.; Guan H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8872-8873.

Los compuestos tipo pinza son atractivos principalmente para realizar procesos de catálisis en fase homogénea debido a su alta estabilidad térmica; su implementación en reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo ha sido particularmente importante; diversos compuestos pinza han sido reportados como potenciales catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado carbono-azufre (C-S)<sup>6</sup>; este tipo de acoplamientos representa una opción altamente eficiente para la producción de diariltioéteres, los cuales son bloques de construcción importantes dentro de la industria farmacéutica<sup>7</sup>.

Ejemplos de catalizadores basados en paladio han demostrado tener una alta eficiencia en este tipo de acoplamientos frente a una gran variedad de sustratos. Sustituir al paladio, manteniendo altos porcentajes de transformación frente a diferentes funcionalidades representa un potencial campo de investigación.<sup>8</sup> Compuestos tipo pinza basados en níquel representan una alternativa de sustitución del paladio en este tipo de reacciones, ejemplos de catalizadores de este tipo se han reportado ya por grupos de investigación como el de Guan<sup>9</sup> y Morales-Morales<sup>10</sup>.

Bajo este contexto nos hemos propuesto realizar la síntesis de una serie de compuestos de Ni(II), derivados de ligantes difosfinito y evaluar sus características catalíticas en la reacción de acoplamiento cruzado C-S, al variar en ellos sustituyentes que modifiquen el entorno químico y electrónico de nuestro sitio activo, el centro metálico, contribuyendo así al desarrollo de procesos catalíticos basados en metales de transición de fácil acceso, más abundantes y económicos.

---

<sup>6</sup> a) Ithon T.; Mase T. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 4587-4590. b) Fernández-Rodríguez M.A.; Shen Q.; F. Hartwig J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2180-2181. c) Ching-Feng F.; Yi-Hung L.; Shei-Ming P.; Shih-Tzung L. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 2119-2122.

<sup>7</sup> a) Kondo T.; Mirsuto T. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3205-3220. b) Bichler P.; Love J.A. *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, 31, 39-64. c) Merifield E., *Org. Process Res. Dev.*, **2005**, 9, 555-569.

<sup>8</sup> Zhang J.; Medley M.C.; Krause A.J.; Guan H. *Organometallics* **2010**, 29, 6393-6401.

<sup>9</sup> Zhang J.; Medley M.C.; Krause A.J.; Guan H. *Ibid.*

<sup>10</sup> Gómez-Benítez V.; Baldovino-Pantaleón O.; Herrera-Álvarez C.; Toscano R.A.; Morales-Morales D., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5059-5062

## CAPÍTULO 2. GENERALIDADES

### 2.1. Compuestos tipo pinza y ligantes POCOP

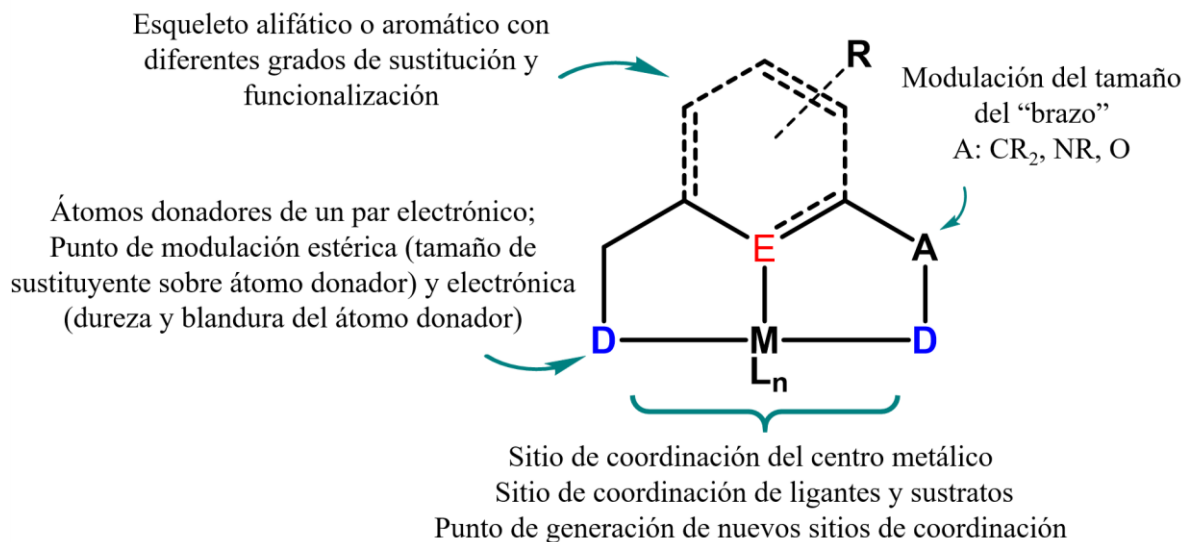
La estrategia general en la búsqueda por reemplazar a los metales preciosos por metales de la primera serie de transición en procesos catalíticos en fase homogénea, consiste en el diseño y utilización de ligantes que no solamente se unan fuertemente al centro metálico, sino que también permitan la modificación de geometrías de coordinación y de propiedades estéricas y electrónicas, ya que un manejo adecuado de estos parámetros pueden desembocar en reactividades similares a la de los metales preciosos.

En las últimas décadas los compuestos tipo pinza se han consolidado como un tópico de gran interés dentro de las ramas de investigación de la química organometálica, en el margen de la búsqueda de sustitución de los metales preciosos. Reportados por primera vez por Moulton y Shaw<sup>11</sup> a mediados de la década de los años 70 en el siglo pasado, este tipo de compuestos fueron redescubiertos años después, identificándoseles como candidatos potenciales en el desarrollo de nuevos catalizadores dentro del área de la catálisis homogénea, área en la que efectivamente hoy en día son claros representantes gracias a sus características químicas como: fuerte efecto quelatante y fácil modulación electrónica; en algunos casos los ligantes tipo pinza también han permitido modificar las propiedades redox del centro metálico y la introducción de sustituyentes que faciliten la activación de sustratos, volviéndolos una opción viable en la utilización de metales de transición del cuarto periodo en procesos catalíticos.

Estructuralmente los compuestos tipo pinza (figura 1) se caracterizan por la unión de manera tridentada de un ligante a un centro metálico; este esqueleto base se distingue por contener un enlace meridional  $\sigma$  Carbono-Metal (**C-M**) y dos enlaces de coordinación Heteroátomo-Metal en donde, las posiciones relativas de los átomos donadores (**D**) respecto al carbono *ipso* eran 1,4, por lo que al coordinarse los átomos donadores, generaban dos metalociclos fusionados de 5 miembros. La robustez del enlace C-M y la formación de dos metalociclos fusionados otorgan una gran estabilidad térmica y química a este tipo de compuestos.

---

<sup>11</sup> Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1020-1024.



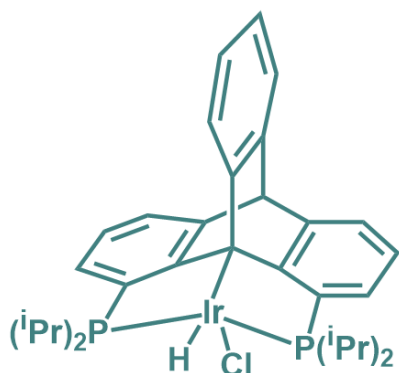
**Figura 1. Estructura general de los compuestos tipo pinza** <sup>12</sup>

La estructura de los compuestos pinza les confiere a su vez una gran versatilidad sintética, ya que pueden realizarse modificaciones en diferentes puntos de la molécula conservando el mismo esqueleto base. Dentro de estas modificaciones encontramos el intercambio de los átomos donadores (**D** = S, P, N, C y **E** = C, N, Si), y la incorporación de diferentes sustituyentes tanto en los átomos donadores o de forma remota sobre la estructura del ligante.

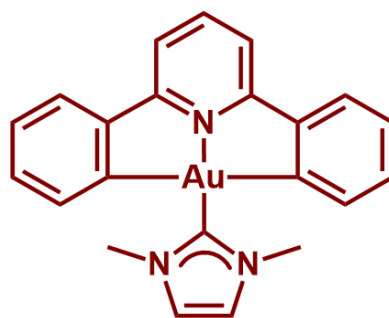
Actualmente se han diseñado compuestos tipo pinza en donde por parte del ligante no se genera un enlace C-M necesariamente (figura 2), en estos casos el átomo de carbono *ipso* se puede sustituir por un heteroátomo. De igual manera la formación de los metalociclos fusionados puede darse con átomos donadores en posiciones relativas diferentes a la 1,4, aumentando el número de átomos presentes en los "brazos" laterales del compuesto, dando pie a la formación de metalociclos de más de 5 miembros.

Todas estas posibles variaciones permiten modificar el entorno electrónico del centro metálico presente en la molécula, lo cual aunado a los efectos estéricos define la reactividad química del compuesto. Uno de los diseños estructurales que permitieron modificar estos dos parámetros de forma novedosa, fue la sustitución de los grupos -CH<sub>2</sub> presentes en los "brazos" laterales de los compuestos pinza clásicos PCP por átomos de oxígeno, generando así un nuevo tipo de ligante denominado POCOP.

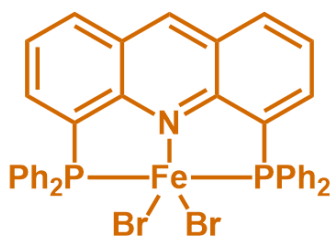
<sup>12</sup> Con base en: García-Eleno M.A.; Padilla-Mata E.; Estudiante-Negrese F.; Pichal-Cerda F.; Hernández-Ortega S.; Toscano R. A.; Morales-Morales D. *New J. Chem.*, **2015**, 3361-3365.



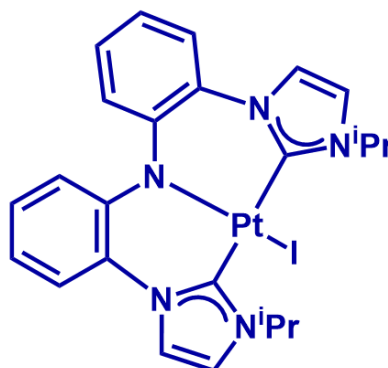
Compuesto pinza PC<sup>sp3</sup>P con base en Ir utilizado en procesos de deshidrogenación de éteres



Compuesto pinza CNC con base en Au utilizado en procesos fotofísicos



Compuesto pinza PNP con base en Fe utilizado en procesos de hidrogenación de carbonilos



Compuesto de Pt con carbonos N-heterocíclicos como átomos donadores, utilizado en procesos de catálisis bifuncional

**Figura 2. Ejemplos de configuraciones estructurales de compuestos tipo pinza con diferentes funcionalidades** <sup>13</sup>

Los primeros compuestos POCOP fueron sintetizados por Morales-Morales y Jensen<sup>14</sup> y Bedford<sup>15</sup> de forma independiente hace casi dos décadas (figura 3); en ellos la introducción de este heteroátomo en la estructura base de los compuestos con grupos donadores fosfina permitió generar una serie de nuevos compuestos con diferentes reactividades.

En un principio esta modificación fue una estrategia para generar metodologías de síntesis más sencillas, pero a su vez generó otras ventajas, por ejemplo, una reactividad superior comparada con la de sus análogos con grupos donadores fosfina<sup>16</sup>.

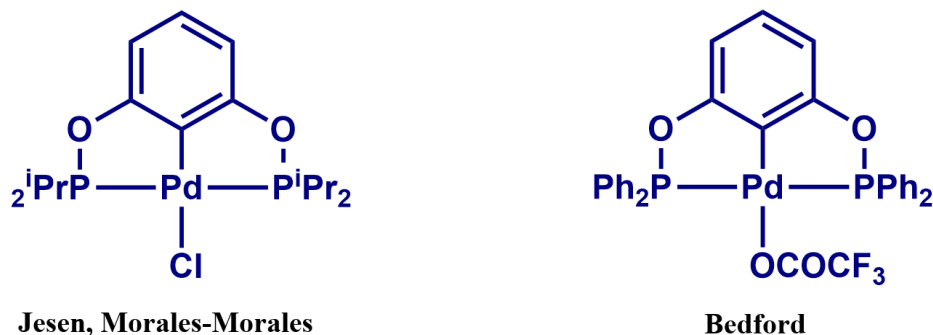
<sup>13</sup> a) Brookhart M.; Lyons W.T.; Bézier D. *Organometallics*, **2015**, 34, 4058-4062. b) Cross B.W.; Daly G.C.; Ackerman L.R.; George R.I. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 495-505. c) Gonell S.; Poyatos M.; Peris E. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 5549-5556. d) Milstn M.; Zell T. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1979-1994.

<sup>14</sup> Morales-Morales D.; Grause C.; Kasaoka K.; Redón R.; Cramer R.E.; Jensen C.M. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 958, 300-302.

<sup>15</sup> Bedford R.B.; Scully P.N.; Welch S.L. *New. J. Chem.*, **2000**, 24, 745-747.

<sup>16</sup> Morales-Morales D.; Redón R.; Yung C.; Jensen C.M. *Chem. Commun.*, **2000**, 1619-1620.





**Figura 3. Primeros compuestos difosfinito reportados**

## 2.2. Activación del enlace C-H en el proceso de ciclometalación

La clave de la modulación electrónica de los compuestos tipo pinza radica en primera instancia en la coordinación tridentada del ligante; dado que el enlace  $\sigma$  C-M le confiere una alta estabilidad al compuesto fijando el centro metálico, los otros dos enlaces de coordinación permiten la modulación del entorno electrónico del centro metálico al variar la naturaleza química de los átomos donadores y los sustituyentes presentes en éstos.

La formación del enlace C-M sin embargo, ocurre generalmente después de la coordinación de los átomos donadores al centro metálico, he aquí la importancia de la naturaleza química de los centros donadores que ya éstos deben interactuar con el centro metálico en primera instancia, promoviendo que el proceso intramolecular de activación del enlace C-X (X= H, D) ocurra y la formación del metalociclo tome lugar. El término ciclometalación hace referencia pues al proceso de activación de un enlace C-X mediado por un metal de transición, dando como resultado un metalociclo con un nuevo enlace  $\sigma$  C-M.<sup>17</sup>

El efecto de los grupos donadores puede clasificarse de acuerdo a su basicidad e impedimento estérico. En general un buen grupo coordinante sigue el principio de *Dureza-Blandura Ácido-Base* de Pearson<sup>18</sup>. En concordancia con esto la ciclometalación con metales de transición con alta valencia suele ser más fácil cuando los grupos donadores son centros duros ( $\text{RO}^-$ ,  $\text{ArO}^-$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ). Por otro lado metales de transición que representan centros blandos, como los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), se enlazan favorablemente con grupos fosfina o sulfuro, bases blandas. Estas tendencias describen el

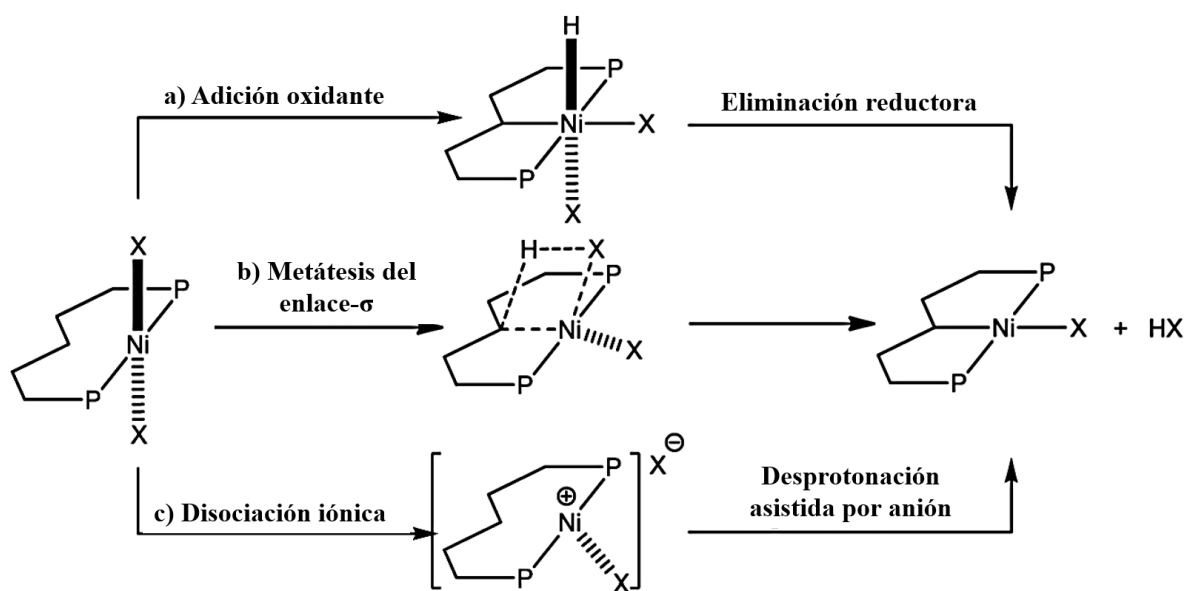
<sup>17</sup> Albrecht M. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 576-623.

<sup>18</sup> a) Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533-3543. b) Pearson R. G., *Science*, **1966**, 151, 172-177.

comportamiento general observado en una gran cantidad de compuestos, sin embargo, como muchos otros casos dentro de la química, no es algo que deba cumplirse forzosamente, existiendo así ejemplos en donde la interacción de centros duros-blando ocurre .

La naturaleza del enlace C-R que ha de activarse por el centro metálico también tiene influencia sobre el proceso de ciclometalación. Se ha identificado que este proceso, dependiendo del mecanismo implicado, se ve favorecido cuando la activación por parte del metal ocurre en carbonos  $sp^2$ , más que sobre carbonos  $sp^3$ .

Este proceso en ligantes pinza puede llevarse a cabo a través de tres mecanismos: a) adición oxidante, b) metátesis del enlace  $\sigma$  y c) disociación iónica (figura 4). La ocurrencia de cada mecanismo depende, como ya se ha mencionado, de las características de los átomos donadores, los sustituyentes presentes en el ligante y la naturaleza del metal utilizado.



**Figura 4. Mecanismos del proceso de ciclometalación de compuestos pinza<sup>19</sup>**

El grupo de Zargarian<sup>19</sup> ha realizado estudios importantes en los cuales se ha definido cuál de estos tres mecanismos es el más factible cuando níquel es el centro que realiza la ciclometalación. De igual forma compararon la eficiencia del proceso utilizando diferentes ligantes:  $PC_{sp^2}P$ ,  $PC_{sp^3}P$ ,  $POC_{sp^2}OP$  y  $POC_{sp^3}OP$ ; diferentes sustituyentes sobre el esqueleto del ligante y los átomos de fósforo también fueron variados durante la evaluación.

<sup>19</sup>Abret B.; Lambert M.L.; Petit A.; Ess H. D.;Zargarian D. *Organometallics*, **2012**, 31, 6041-6053.

En dichos estudios se encontró que el proceso de niquelación se ve favorecido en estructuras con una densidad electrónica alta; la presencia de grupos electrodonadores sobre el esqueleto del ligante como sobre los átomos de fósforo funcionan como grupos activantes, aumentando la velocidad relativa para el proceso de niquelación, comparada con la de aquellos que no presentaban un grupo donador o presentaban un sustituyente electroattractor.

El proceso de ciclometalación por ejemplo, ocurre casi 5 veces más rápidamente en los ligantes del tipo PCP que en los del tipo POCOP; a su vez los esqueletos aromáticos reaccionan casi 100 veces más rápido que sus análogos alifáticos ( $sp^2 > sp^3$ ). La preferencia por parte de los sistemas PCP para realizar el proceso de metalación, está relacionado al efecto de quelatación más eficiente por parte del grupo donador fosfina que el que presenta el grupo fosfinito, ya que este último es un grupo más electroattractor.

De igual forma mientras mayor carácter donador posea el sustituyente sobre el anillo aromático o sobre el átomo de fósforo, mayor será la velocidad con la que se lleve a cabo la metalación. Por último se encontró que la energía de activación para el proceso de adición oxidante sobre el átomo de Ni, para la formación del enlace C-M, es mucho más alta que la necesaria para llevar a cabo un proceso de dos etapas como los mecanismos b y c (figura 5).

Los metales de la primera serie transición como el níquel presentan un radio covalente pequeño, al igual que pequeñas diferencias energéticas entre sus orbitales d, dos factores que dificultan que procesos como el de metátesis de enlace  $\sigma$  ocurran. Lo anterior concuerda con los cálculos teóricos, los cuales sugieren que energéticamente el proceso de disociación iónica es el más favorecido durante la ciclometalación mediada por níquel. En este proceso se sugiere que uno de los enlaces Ni-Br se disocia de forma heterolítica, generando un par iónico íntimo. El siguiente paso consiste en una desprotonación intramolecular sobre el enlace C-H por parte del bromuro; finalmente la estabilización de la carga generada sobre el átomo de carbono la realiza el centro metálico de Ni(II).

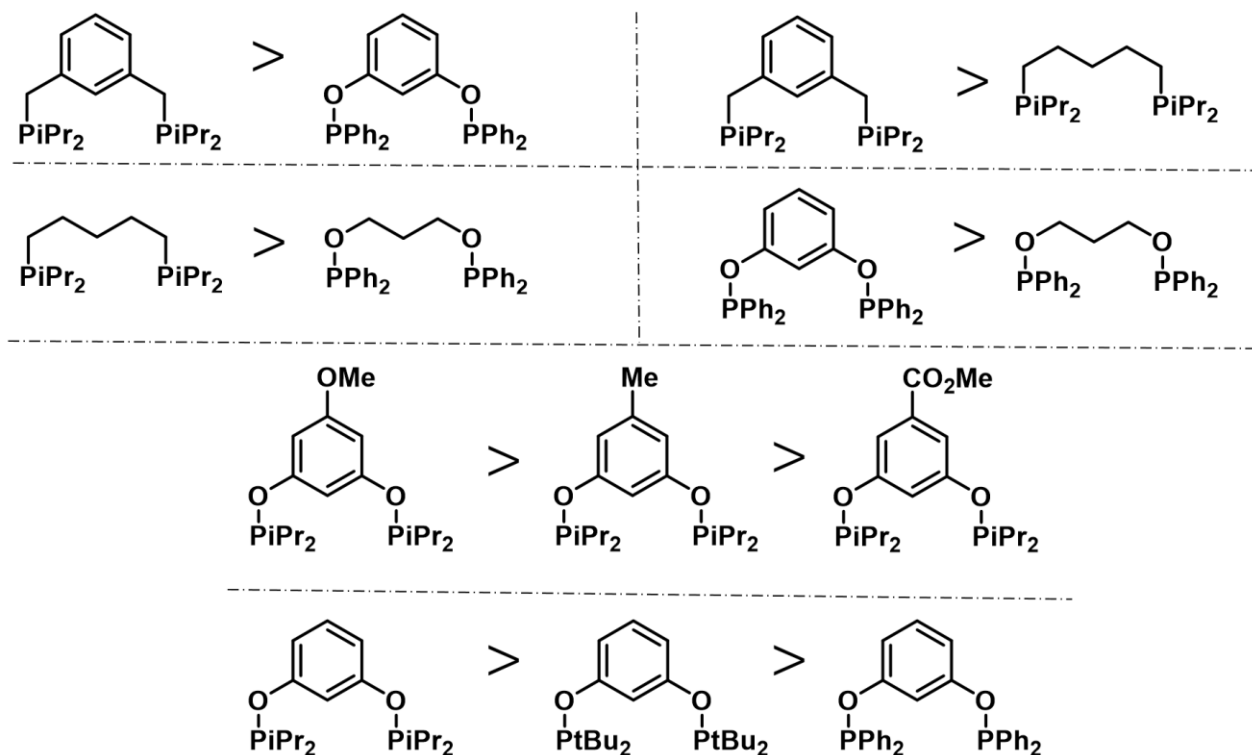


Figura 5. Tendencias generales de reactividad de ligantes POCOP y PCP en el proceso de niquelación

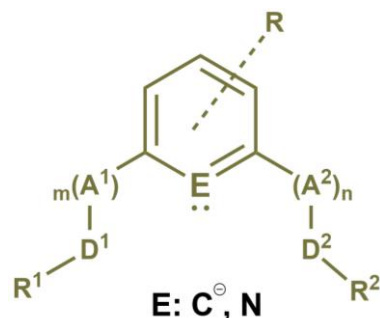
### 2.3. Asimetría en los compuestos tipo pinza

La diversidad estructural de los compuestos tipo pinza puede ampliarse aún más a lo ya mencionado en la sección 2.1 mediante la introducción de ligantes con estructuras y/o grupos no simétricos. Este enfoque ha demostrado ser una estrategia efectiva para realizar una modulación aún más fina sobre el entorno electrónico del centro metálico.

Este nuevo tipo de ligantes presentan una serie de ventajas potenciales sobre sus análogos simétricos. Por ejemplo, la presencia de grupos donadores con diferentes características de dureza-blandura o tamaño modifica el comportamiento quelatante por parte del ligante, modificando así la reactividad del centro catalítico. Adicionalmente, esta estrategia proporciona acceso a la incorporación de ligantes quirales, generando compuestos útiles para realizar procesos de inducción asimétrica.<sup>20</sup>

<sup>20</sup>Asay M.; Morales-Morales D. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 17432-17447.

Asay y Morales-Morales han propuesto dos categorías para agrupar a los compuestos tipo pinza no simétricos. La primer categoría corresponde a compuestos con grupos donadores simétricos y una sustitución no simétrica sobre el esqueleto del ligante (diferentes grupos **A** y/o **R**). La segunda categoría engloba a los compuestos con grupos donadores no simétricos (diferentes grupos  $R^1$  y  $R^2$ ) y esqueletos tanto simétricos como no-simétricos (figura 6).



**Figura 6. Estructura general para ligantes tipo pinza no-simétricos**

Catalizadores tipo pinza no-simétricos han demostrado poseer una reactividad diferente a la de sus análogos simétricos, en algunos casos mayor a la de éstos frente al mismo proceso químico<sup>21</sup>. A pesar de ello su preparación representa un reto ya que los métodos de obtención suelen ser laboriosos, consistiendo generalmente, en un gran número de pasos para introducir sustituyentes o ligantes distintos, esto aunado a bajos rendimientos ocasionados por la generación de mezclas de productos difíciles de separar.

Los compuestos tipo pinza POCOP-Pd(II) de la figura 7 por ejemplo, fueron reportados e implementados como catalizadores en la reacción de acoplamiento tipo Heck entre yodobenceno y estireno<sup>22</sup>. El compuesto con grupos isopropilo logra realizar la reacción de acoplamiento con un porcentaje de transformación del 80%, un resultado bueno pero no mejor si comparamos su actividad con otros catalizadores basados en Pd utilizados para este tipo de acoplamiento. Sin embargo, al sustituir los grupos isopropilo por grupos terbutilo el catalizador se vuelve prácticamente inactivo, pues no se observó la formación del producto al utilizarlo en la misma reacción.

<sup>21</sup> Dupont J.; Spencer J.; Consorti S.C. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2527-2572.

<sup>22</sup> Naghipour A.; Sabounchei S.J. Morales-Morales D.; Hernández-Ortega S.; Jensen M.C. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2494-2502.

Estos resultados ejemplifican cómo, cambios sutiles como el intercambio de un grupo <sup>i</sup>Pr por uno <sup>t</sup>Bu, pueden modificar drásticamente las características catalíticas de dos compuestos estructuralmente semejantes.

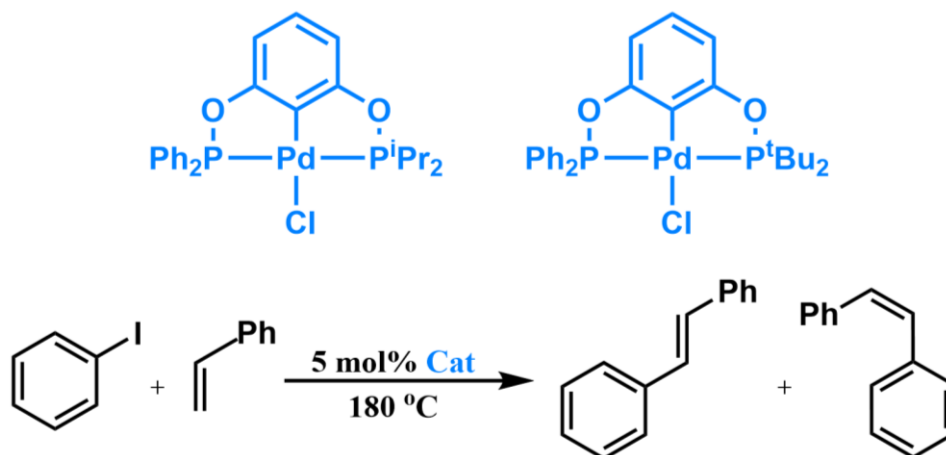


Figura 7. Compuestos POCOP-Pd(II) con diferentes grupos donadores, utilizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado tipo Heck.

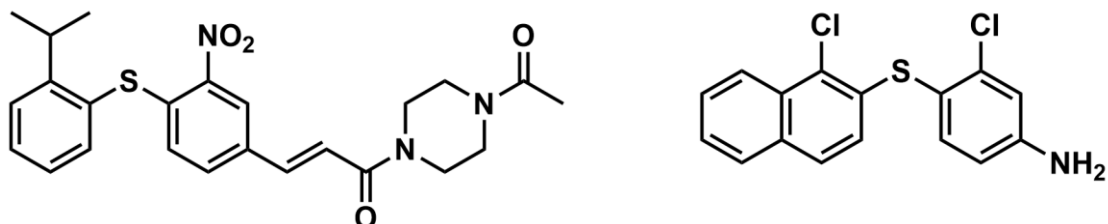
## 2.4. Reacción de acoplamiento cruzado carbono-azufre

Las reacciones que permiten llevar a cabo la formación de enlaces carbono-heteroátomo son fundamentales en diversos procesos sintéticos. Particularmente, las reacciones para formar enlaces C-S juegan un papel importante, ya que una gran variedad de productos naturales contienen este tipo de enlaces. La formación catalítica de enlaces C-S representa un área de investigación e innovación dentro de los procesos de síntesis modernos, debido a sus aplicaciones en el área farmacéutica para la obtención de productos biológicamente activos (figura 8).

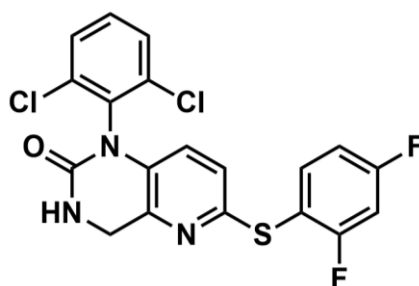
La reacción de acoplamiento cruzado de halogenuros de arilo y benceno tioles, es una estrategia eficiente para la obtención de diariltioéteres, los cuales son bloques de construcción importantes dentro de la síntesis de fármacos<sup>8</sup>; fármacos utilizados en el tratamiento para la diabetes, Alzheimer y Parkinson contienen funcionalidades como tioéteres de arilo<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Zhang J.; Medley M.C.; Krause A.J.; Guan H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393-6401.

De forma general, este tipo de acoplamiento se lleva a cabo utilizando halogenuros de arilo y tioles bajo condiciones básicas, en presencia de un catalizador. Algunos de los primeros intentos desarrollados para llevar a cabo este acoplamiento utilizaban sales de paladio o cobre como catalizadores, obteniendo el producto con rendimientos de moderados a buenos.



Tioéteres diarilícos inhibidores del antígeno LFA-1/ICAM-1, relacionado con procesos inflamatorios en tejidos musculares, reconocimiento de antígenos y activación de linfocitos<sup>23</sup>



Derivado del VX-745, compuesto utilizado para la inhibición de agentes proinflamatorios generados por estrés celular<sup>24</sup>

**Figura 8. Ejemplos de compuestos con grupos tioéter con actividad biológica**

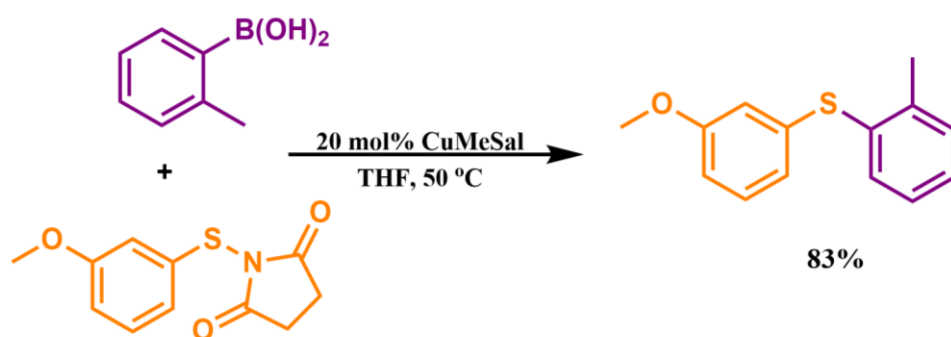
De igual manera es sabido que el acoplamiento entre yoduros de arilo y tioles puede realizarse utilizando sales de níquel, como  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sin la presencia de ningún otro ligante<sup>25</sup>. Sin embargo este tipo de reacciones requieren cargas altas de catalizador (hasta 20 mol%) y temperaturas relativamente elevadas (110 °C).

<sup>23</sup> Liu et al. *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 1202-1210

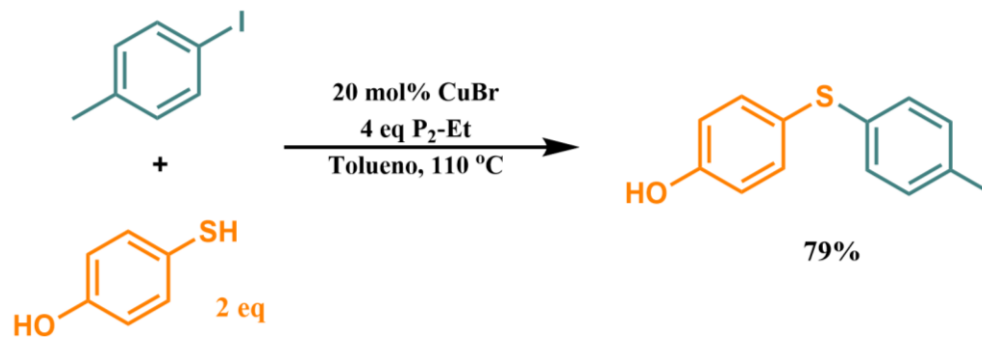
<sup>24</sup> L. Liu et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003, 13, 3979–3982

<sup>25</sup> Jammi S.; Barua P.; Rout L.; Saha P.; Punniyamurthy T. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1484-1487.

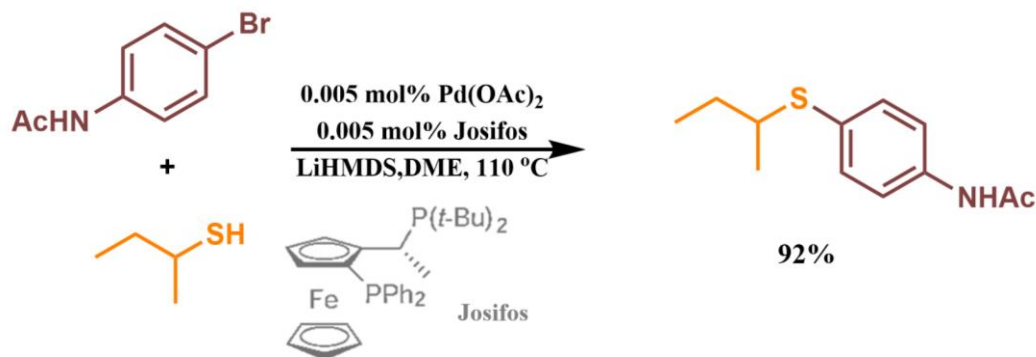
Una de las limitantes encontradas durante el proceso de acoplamiento C-S catalizada por metales, es que una gran variedad de catalizadores son inactivados conforme avanza la reacción, esto debido a la formación de intermediarios con enlaces S-M, los cuales pueden resultar altamente estables, generando así un efecto de “envenenamiento”, evitando que el proceso catalítico continúe.



Reacción de acoplamiento cruzado Chan-Evans-Lam



Reacción de Ullmann



Reacción de tioesterificación mediada por Pd(OAc)<sub>2</sub> y Josifos

Figura 9. Estrategias para la generación de enlaces C-S empleando sales de Cu(I) y Pd(II)



Alternativamente el compuesto POCOP-Ni(II) de la figura 10 fue evaluado en la reacción de acoplamiento cruzado C-S utilizando yodobenceno y diferentes disulfuros<sup>26</sup>. Esta reacción plantea el uso de zinc metálico como agente reductor y se lleva a cabo en ausencia de bases. Estas condiciones permitieron obtener el producto de acoplamiento con muy buenos rendimientos, encontrándose que uno de los parámetros que dirige la reacción es el tamaño de los sustituyentes del grupo disulfuro, presentando una tendencia favorable al acoplamiento con grupos poco impedidos.

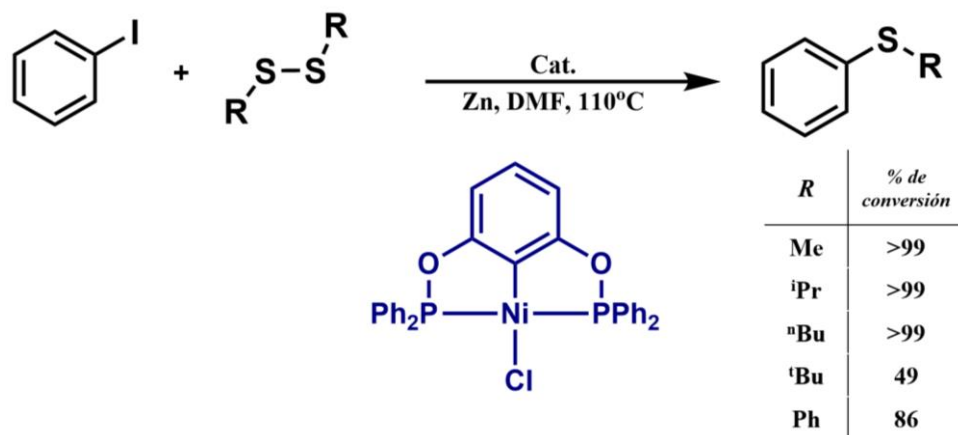


Figura 10. Compuesto POCOP-Ni utilizado en acoplamientos C-S utilizando disulfuros

<sup>26</sup> Bichler P.; Love J.A. *Top. Organomet.Chem.*, **2010**, 31, 39-64.

## CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

### Objetivos generales

- Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos tipo pinza POCOP no-simétricos de Ni(II).
- Evaluar la actividad catalítica de estos compuestos en reacciones de acoplamiento cruzado C-S.

### Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar una serie compuestos tipo pinza POCOP no-simétricos con fórmula  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPR}_2)_2\}]$ , (R= Ph, <sup>i</sup>Pr y <sup>t</sup>Bu).
- Evaluar la reactividad de los compuestos obtenidos frente a sales de plomo de tioles fluorados de fórmula  $[\text{Pb}(\text{SAr}^{\text{F}})_2]$ , donde  $(\text{SAr}^{\text{F}} = \text{SC}_6\text{F}_5 \text{ y } \text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})$ .
- Evaluar la actividad catalítica de estos compuestos en reacciones de acoplamiento cruzado C-S, y comparar su desempeño catalítico frente a otros sistemas previamente reportados, así como el efecto de los pseudohalógenos ( $\text{SC}_6\text{F}_5$  y  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ) incorporados a los compuestos tipo pinza.

### Hipótesis

Será posible la síntesis de compuestos tipo pinza POCOP de Ni(II) no simétricos, derivados de la 2,4-dihidroxiacetofenona que exhibirán una buena actividad catalítica en acoplamientos C-S, utilizando disulfuros como reactivos.

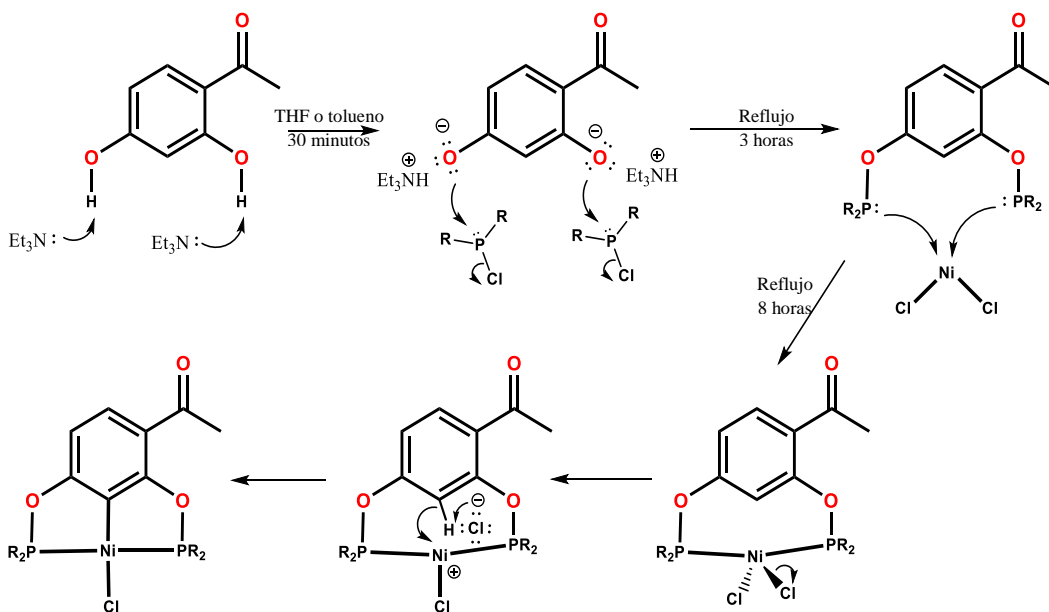
## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diferentes metodologías se han desarrollado en los últimos años con la finalidad de simplificar el proceso de síntesis de los compuestos tipo pinza. La metodología utilizada en este trabajo se fundamenta en ellas, presentando una serie de modificaciones que permitieron optimizar el proceso de síntesis reduciendo el tiempo de reacción y generando los mayores rendimientos posibles. Las reacciones para la síntesis de los compuestos se llevaron a cabo en matraces tipo Schlenck bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble (atmósfera inerte/vacío), mientras que los disolventes fueron utilizados inmediatamente después de su destilación bajo atmósfera de nitrógeno molecular en presencia de sodio metálico.

### 4.1. Síntesis de compuestos tipo pinza

El primer paso consiste en la obtención de los ligantes tipo POCOP; las condiciones de reacción óptimas para la formación de éstos involucran la adición de una base,  $\text{Et}_3\text{N}$  (2.2 mol), a una disolución de 2,4-dihidroxiacetofenona (1mol) en THF o tolueno (0.3M), la mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se adiciona la clorofosfina (2.2 mol) correspondiente. La disolución se calienta a reflujo durante 3 horas, observándose la precipitación de un sólido blanco. La reacción se enfría y filtra vía cánula; esta disolución incolora contiene el ligante difosfinito el cual puede utilizarse en el segundo paso de reacción sin aislarse y sin posterior purificación.

A la disolución filtrada se adiciona cloruro de níquel anhidro (1.2 mol) y  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.2 mol). La reacción se lleva a reflujo durante 8 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra nuevamente. El filtrado se evapora bajo presión reducida y se purifica a través de cromatografía en columna flash, utilizando como eluyente una mezcla Hex: DCM en proporción 1:1. La fracción que contiene el compuesto metalado se evapora dejando como producto un sólido de coloración amarillenta.



**Figura 11. Mecanismo de reacción para la síntesis de los compuestos pinza a través del proceso de disociación iónica**

Los compuestos obtenidos son fáciles de cristalizar en sistemas DCM:Hex, DCM:Acetona y DCM:MeOH. Su solubilidad es similar entre todos ellos, mostrando la siguiente tendencia de solubilidades:  $\text{CHCl}_3, \text{DCM} > \text{Acetona} > \text{MeOH}, \text{EtOH} > \text{AcOEt}$ . Todos los compuestos muestran una alta estabilidad al encontrarse en disolución; esto se concluyó después de analizar diferentes muestras en donde se disolvieron los compuestos sintetizados en diferentes sistemas de disolventes por 3 semanas; transcurrido este lapso no se observó rastro de descomposición.

## 4.2. Optimización de la síntesis

Los primeros parámetros que se evaluaron durante la optimización de esta síntesis fueron el tipo de base y disolvente en el que la reacción procediera favorablemente (tabla 1). Para estas reacciones se utilizó la clorodifenilfosfina, encontrándose que la base  $\text{Et}_3\text{N}$  generó mejores rendimientos cuando se utilizó como medio de reacción THF.

Utilizando estas condiciones se repitieron las reacciones utilizando esta vez las clorofosfinas con grupos isopropilo y terbutilo. El rendimiento para el compuesto con grupos isopropilo fue similar a los obtenidos previamente; sin embargo, el compuesto generado a partir de la cloroditerbutilfosfina presentó un rendimiento mucho menor (tabla 2), por lo que se reevaluaron las condiciones de reacción para este compuesto.

**Tabla 1. Condiciones de reacción para definir la base y disolvente a utilizar en la síntesis de los compuestos tipo pinza, utilizando como referencia la clorodifenil fosfina**

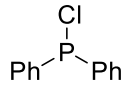
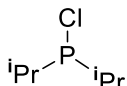
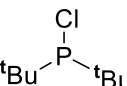
Entrada	Base	Equivalentes	Disolvente	Rendimiento (%)
1	Et <sub>3</sub> N	3.4*	THF	78
2	Et <sub>3</sub> N	3.4*	tolueno	43
3	DMAP	3.4*	THF	0, (Formación de precipitado purpura)
4	DMAP	3.4*	tolueno	0, (Formación de precipitado purpura)
5	DMAP/Et <sub>3</sub> N	1.7/1.7 <sup>¥</sup>	THF	19
6	DMAP/Et <sub>3</sub> N	0.2/3.2 <sup>§</sup>	THF	76

\* Corresponde a dos adiciones, 2.2 eq (desprotonación) y 1.2 eq (ciclometalación) respectivamente.

¥ Corresponde a dos adiciones, 1.1/1.1 eq (desprotonación) y 0.6/0.6 eq (ciclometalación) respectivamente.

§ Corresponde a dos adiciones, 0.1/2.1 eq (desprotonación) y 0.1/1.1 eq (ciclometalación) respectivamente.

**Tabla 2. Rendimientos obtenidos utilizando las condiciones óptimas para la clorodifenilfosfina**

Entrada	Clorofosfina	Disolvente	Base	Rendimiento (%)
1		THF	Et <sub>3</sub> N	78
2		THF	Et <sub>3</sub> N	73
3		THF	Et <sub>3</sub> N	22

Se encontró que el proceso de síntesis al utilizar cloroditertbutilfosfina procede mejor empleando tolueno como disolvente, y que la utilización de una base más fuerte que la Et<sub>3</sub>N no favorece la formación del producto, en congruencia con los experimentos de la tabla 1.

Se atribuye que la mejoría en los rendimientos puede estar relacionado con las energías de activación del proceso; al utilizar una clorofosfina con grupos tan voluminosos como el grupo *tert*-butilo, pueden ser mayores a las que se presentan con grupos menos impedidos, y que éstas se pueden alcanzar con temperaturas más altas como las generadas al trabajar bajo reflujo de tolueno (tabla 3).

**Tabla 3. Condiciones de reacción óptimas al utilizar cloroditerbutilfosfina**

Entrada	Base	Equivalentes	Disolvente	Rendimiento (%)
1	Et <sub>3</sub> N	3.4*	THF	22
2	Et <sub>3</sub> N	3.4*	tolueno	57
3	DMAP	3.4*	tolueno o THF	0, (formación de precipitado púrpura)

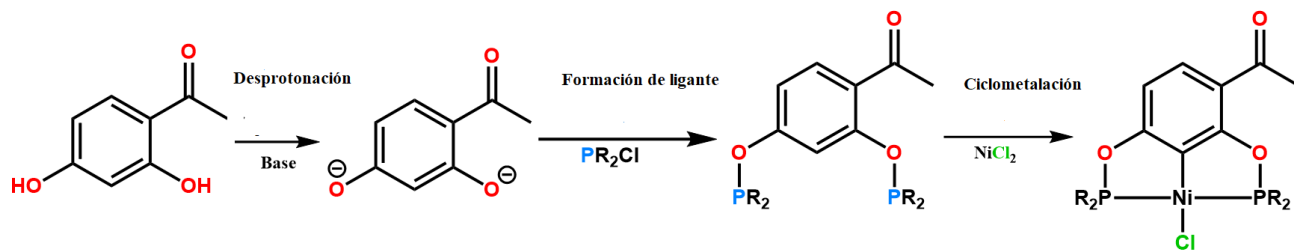
\* Corresponde a dos adiciones, 2.2 eq (desprotonación) y 1.2 eq (ciclometalación) respectivamente.

Todas las reacciones realizadas para determinar la mejor base y disolvente, transcurrieron dejando agitar 1 hora la disolución durante la desprotonación de los grupos hidroxilo de la 2,4-dihidroxiacetofenona, 12 horas de reflujo después de la adición de la clorofosfina para la formación del ligante POCOP y 24 horas de reflujo para llevar a cabo la ciclometalación con el cloruro de níquel (II) anhidro.

El siguiente paso a optimizar consistió en reducir los tiempos de reacción (tabla 4). Los ajustes se realizaron con base en el rendimiento de producto obtenido. Nuevamente se puede observar que las reacciones con las clorofosfinas sustituidas con grupos <sup>i</sup>Pr y Ph tienen un comportamiento similar, pudiendo reducirse en más de la mitad el tiempo requerido para la síntesis al planteado inicialmente.

Sin embargo, el proceso utilizando cloroditerbutilfosfina no pudo reducirse en tiempo en la misma medida. En comparación con sus análogos, la síntesis de la pinza con sustituyente *tert*-butilo sobre el grupo fosfinito toma el doble de tiempo que con los sustituyentes <sup>i</sup>Pr o Ph.

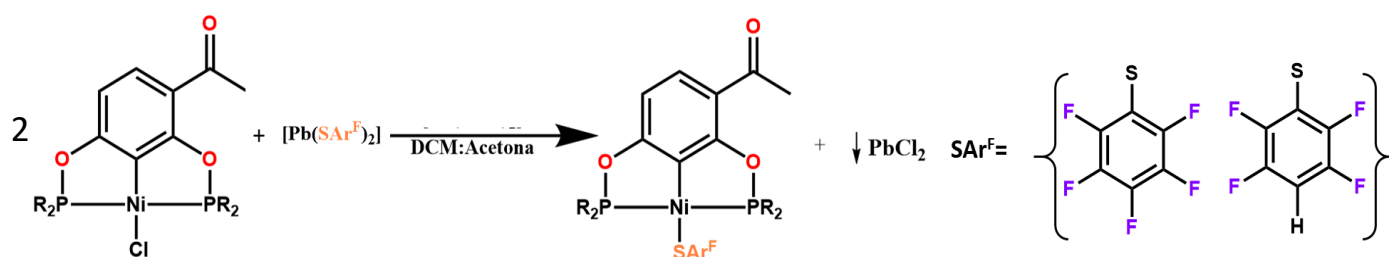
Tabla 4. Optimización de tiempo de reacción de los compuestos  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPR}_2\text{)}_2\}]$  (R= Ph, <sup>i</sup>Pr y <sup>t</sup>Bu)



Entrada	Sustituyentes de la clorofosfina	Tiempo de desprotonación [minutos]	Tiempo de reflujo para la formación del ligante [horas]	Tiempo de reflujo para la ciclometalación [horas]	Rendimiento [%]
1	Ph	60	12	24	78
2	Ph	40	12	24	78
3	Ph	30	12	24	77
4	Ph	20	12	24	79
5	Ph	30	6	24	77
6	Ph	30	3	24	76
7	Ph	30	2	24	58
8	Ph	30	3	12	78
9	Ph	30	3	8	77
10	Ph	30	3	7	62
11	<sup>i</sup> Pr	30	3	8	75
12	<sup>i</sup> Pr	30	2	7	53
13	<sup>t</sup> Bu	60	12	24	57
14	<sup>t</sup> Bu	40	12	24	57
15	<sup>t</sup> Bu	30	12	24	48
16	<sup>t</sup> Bu	40	11.5	24	53
17	<sup>t</sup> Bu	40	11	24	49
18	<sup>t</sup> Bu	40	12	12	56
19	<sup>t</sup> Bu	40	12	11.5	52
20	<sup>t</sup> Bu	40	12	11	42
21	<sup>t</sup> Bu	60	24	36	20

### 4.3. Reacción de metátesis: sustitución del ligante cloruro por tiofenolatos fluorados

El procedimiento general para la preparación de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{SAr}^{\text{F}})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6(OPR}_2)_2\}]$  (figura 12), consiste en disolver en una mezcla DCM:Acetona 1:1 el compuesto tipo pinza (1 mol) y la sal de plomo  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  o  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (0.6 mol). La mezcla se agita a temperatura ambiente observándose un cambio de coloración de amarillo a rojo y la precipitación de un sólido blanco muy fino. La disolución se filtra sobre celita y se evapora bajo presión reducida. De ser necesario la mezcla de reacción se hace pasar por una columna cromatográfica, utilizando sílica gel como soporte sólido y DCM como eluyente, con la finalidad de retirar los remanentes de la sal de plomo empleada. Los productos de esta reacción de sustitución presentan una coloración anaranjada en estado sólido.



**Figura 12. Esquema general de la reacción de metátesis: sustitución del cloruro por tiofenolatos fluorados**

La reacción se monitorea a través de TLC, observándose una diferencia en los tiempos de reacción necesarios para llevar a cabo la sustitución del grupo cloruro.

Nuevamente las reacciones de los compuestos con *tert*-butilo exhibieron una reactividad diferente (tabla 5), siendo imposible alcanzar rendimientos mayores al 65% en la sustitución del grupo cloruro sobre el átomo de níquel. El impedimento estérico entre los sustituyentes del fósforo y el anillo fluorosustituido presente en el producto, parece ser un efecto más importante que el de la fuerza motriz de la reacción, es decir, la precipitación de la sal de cloruro de plomo (II).



**Tabla 5. Tiempos de reacción para la sustitución del grupo cloruro sobre del centro metálico**

Entrada	Sustituyente del grupo fosfinito	Sal de Plomo	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)
1	Ph	[Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	5 minutos	99
2	Ph	[Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ]	5 minutos	99
3	<sup>i</sup> Pr	[Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	75 minutos	93
4	<sup>i</sup> Pr	[Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ]	75 minutos	95
5	<sup>t</sup> Bu	[Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	12 horas*	65
6	<sup>t</sup> Bu	[Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ]	12 horas*	56

\*La reacción se calentó hasta reflujo de DCM.

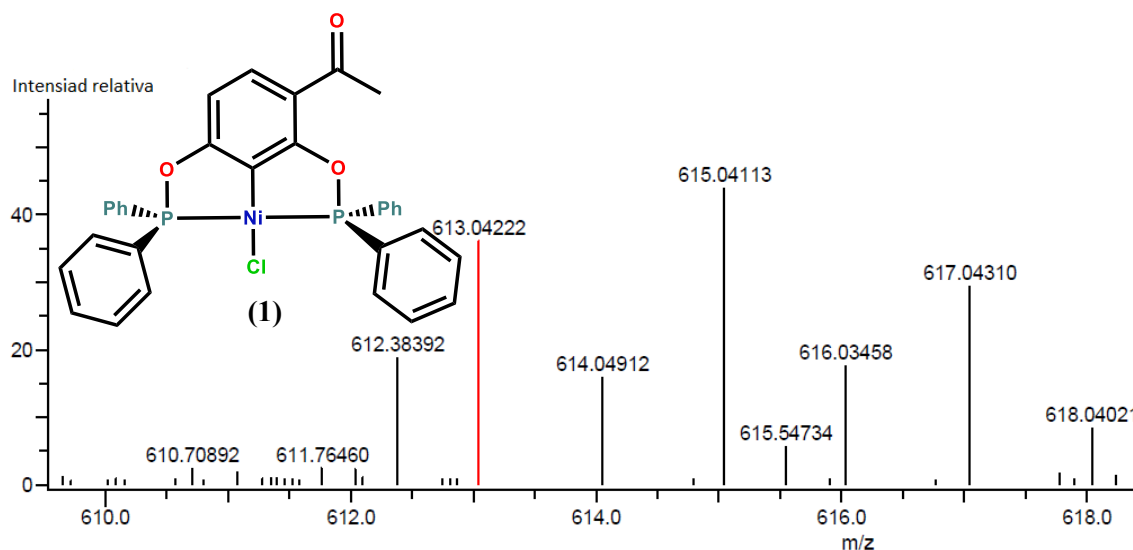
#### 4.4. Caracterización de los compuestos

Los compuestos sintetizados pueden ser organizados en tres series. La primer serie se constituye por el compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**1**), y sus derivados de la reacción de metátesis con sales de plomo de tiofenolatos fluorados [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**4**) y [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**5**). La segunda y tercera serie son encabezadas por los compuestos [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**2**) y [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**3**) respectivamente, junto con sus respectivos análogos fluorados: [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**6**), [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**7**) y [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**8**), [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (**9**).

Los nueve compuestos fueron caracterizados utilizando las técnicas de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}), espectroscopia IR por pastilla de KBr, espectrometría de masas exactas DART+, análisis elemental por combustión y difracción de R-X de monocristal. A continuación se presenta la caracterización y descripción de los compuestos **1** y **4**, compuestos de la primer serie; dada su similitud el resto de las descripciones no se presenta en esta sección, pero la información de los demás compuestos se ha compilado en los apéndices de este trabajo.

#### 4.4.1. Caracterización del compuesto $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$

El compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (**1**) es un polvo cristalino de coloración amarillo olivo con p.f.= 128.7-129.4°C; los resultados del análisis elemental de este compuesto están en concordancia con los porcentajes teóricos calculados para la fórmula:  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_3\text{P}_2$ , [C] 62.63%, [H] 4.11%, encontrándose experimentalmente [C] 61.91%, [H] 4.04%. De igual manera la fórmula mínima de este compuesto arroja una masa exacta teórica de 613.03992 m/z, a través de la técnica de masas exactas DART+ se encontró un valor experimental de 613.04222 m/z (Figura 13).

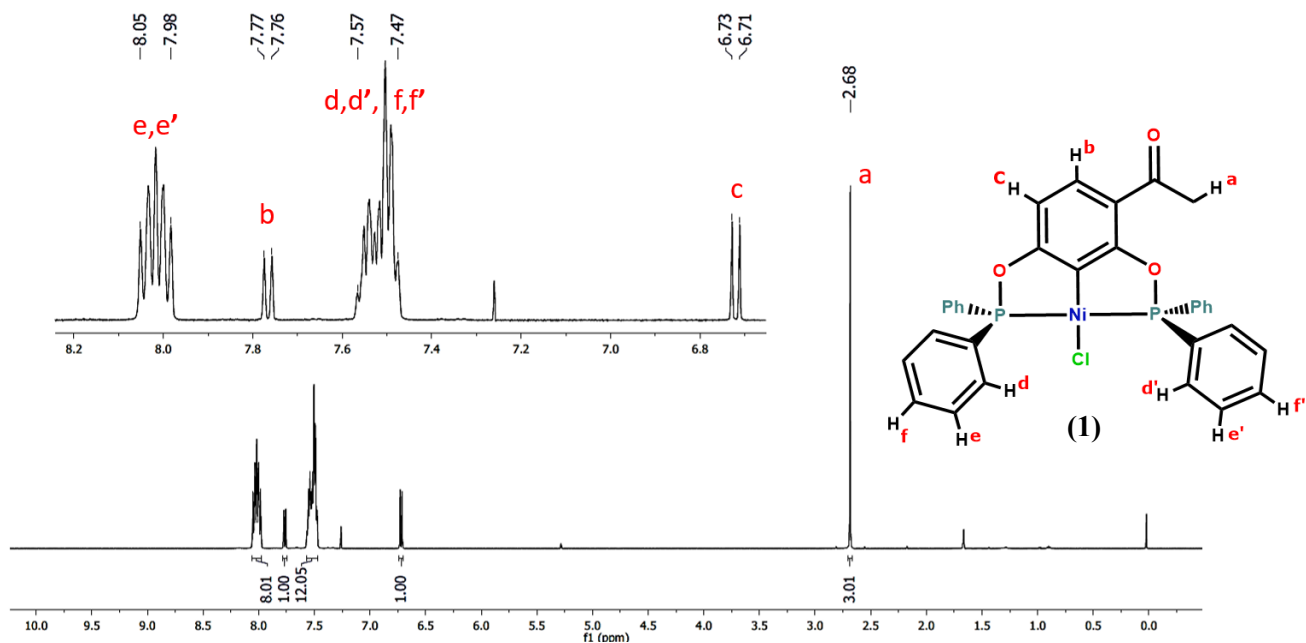


Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
613.04222	613.03992	2.31	3.76	$^{12}\text{C}_{32}^{1}\text{H}_{25}^{35}\text{Cl}_1^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2$

**Figura 13.** Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (**1**)

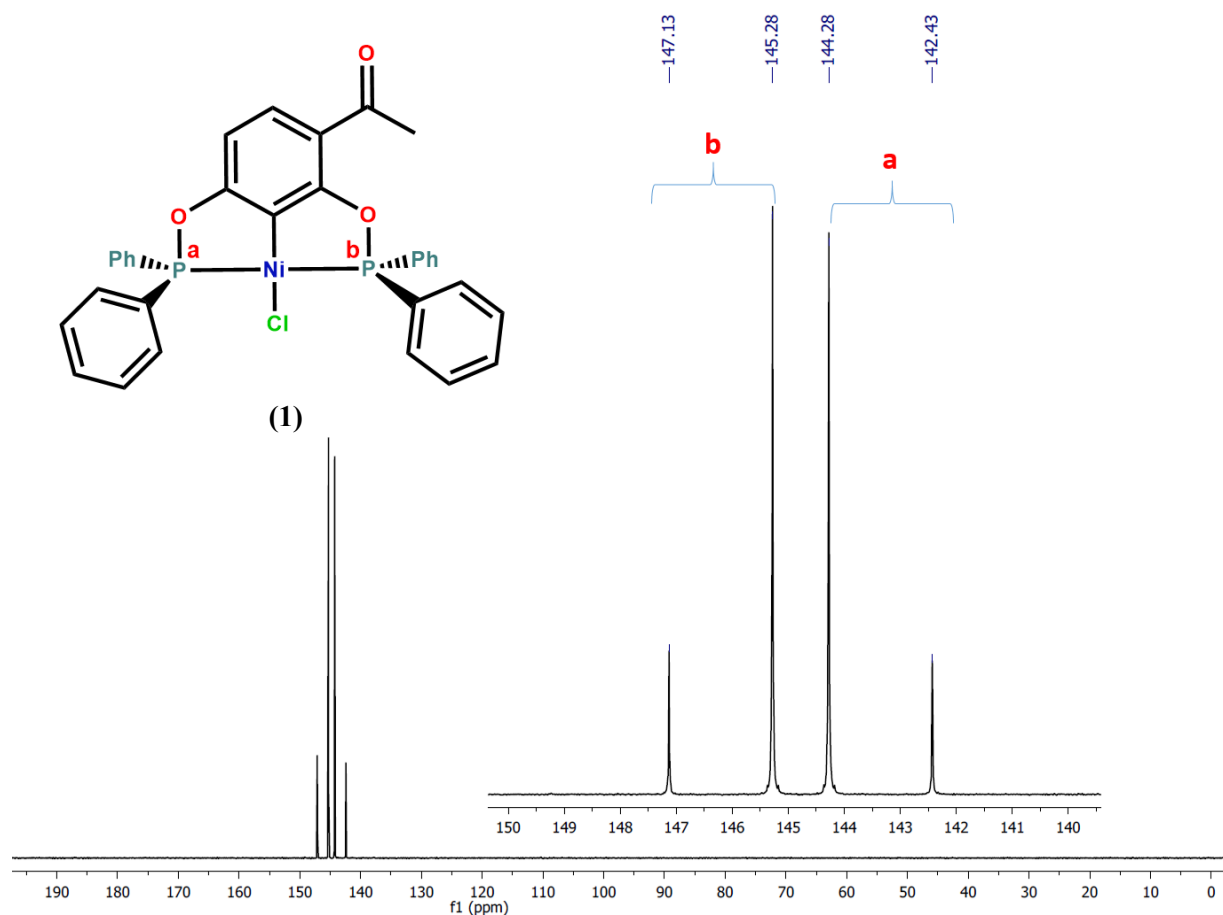
En la figura 14 se presenta el espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm), el cual muestra 5 señales características. A campo alto en  $\delta$  2.68 ppm (s, 3H) encontramos la señal para el grupo metilo de la cetona en la posición 3 del anillo de benceno del ligante POCOP, mientras que los hidrógenos en la posición 5 y 4 del mismo anillo generan dos señales, en  $\delta$  7.76 ppm (d, 1H) y  $\delta$  6.72 ppm (d, 1H) respectivamente, ambas señales dobles presentan una constante de acoplamiento a tres enlaces de  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz.

Las dos señales restantes son generadas por los átomos de hidrógeno presentes en los sustituyentes fenilo unidos directamente a los átomos de fósforo. Los hidrógenos en la posición *meta* de estos anillos aromáticos generan una señal múltiple en  $\delta$  8.05-7.98 ppm (m, 8H), mientras que los que se encuentran en las posiciones *orto* y *para* se juntan en una sola señal en  $\delta$  7.57-7.47 ppm (m, 12H).



**Figura 14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (1)  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz a 25 °C**

El espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) (figura 15), presenta un típico patrón AB, compuesto por dos señales dobles a  $\delta$  146.2 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}}= 374.2$  Hz) y  $\delta$  143.4 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}}= 374.2$  Hz). Este tipo de patrón es generado debido a que los dos átomos de fósforo se encuentran en entornos químicos diferentes, es decir, no son equivalentes químicamente; la no equivalencia de estos dos centros es ocasionada por la presencia del grupo electroattractor en la estructura del ligante pinza. Precisamente al tratarse de un grupo electroattractor, el grupo cetona retira de forma remota densidad electrónica del sistema pinza en conjunto, pero el átomo de fósforo más cercano a él (b) experimenta una mayor desprotección, ocasionando que la densidad electrónica de éste sea ligeramente diferente a la del átomo de fósforo más alejado (a).



**Figura 15. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (1)  $\text{CDCl}_3$ , 203 MHz a 25 °C**

Al analizar el espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) (figura 16), podemos identificar algunas señales de manera precisa, por ejemplo, las señales generadas por los carbonos del grupo metilo y el grupo carbonilo se encuentran en  $\delta$  31.7 ppm y  $\delta$  196.6 ppm respectivamente. El resto de las señales presenta diferentes multiplicidades a causa de los distintos acoplamientos entre los átomos de carbono y fósforo. El traslape de estas señales impide llevar a cabo su asignación puntual. Los carbonos unidos a los átomos de oxígeno del ligante POCOP generan señales en  $\delta$  170.7 ppm (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz) y  $\delta$  166.5 ppm (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz). y los carbonos alfa a éstos presentan señales en  $\delta$  119.6 ppm (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz) y  $\delta$  108.0 ppm (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.3$  Hz).

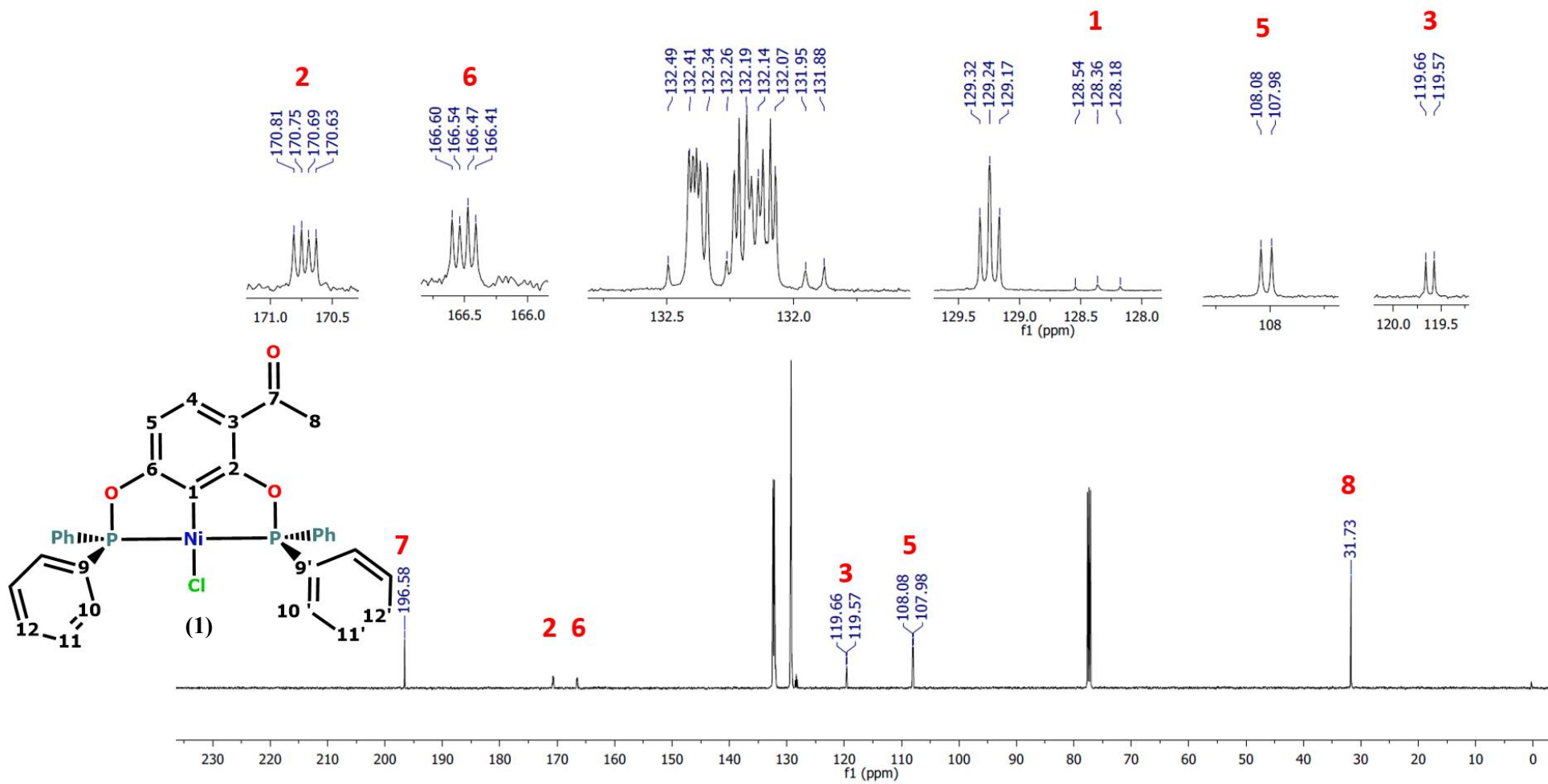


Figura 16. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_5\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (1)  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz a 25 °C

El compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPh}_2)_2\}]$  (**1**) mostró en el espectro de IR una serie de señales características (figura 17), entre las que encontramos la vibración del enlace C-H de sistemas aromáticos con una intensidad media a  $\nu$  3055  $\text{cm}^{-1}$ ; de igual forma los sobretonos característicos generados por el mismo tipo de vibración se pueden observar como tres bandas débiles a  $\nu$  1971  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  1903  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu$  1821  $\text{cm}^{-1}$ . El grupo metilo de la cetona presenta una serie de vibraciones características, encontrando la vibración asimétrica en  $\nu$  2997  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la vibración simétrica se registra a  $\nu$  2682  $\text{cm}^{-1}$ , ambas bandas presentan una baja intensidad.

Las señales para la torsión asimétrica y simétrica del grupo metilo se registran a  $\nu$  1480  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu$  1370  $\text{cm}^{-1}$ , con una intensidad media y fuerte respectivamente. En  $\nu$  1665  $\text{cm}^{-1}$  se tiene una señal fuerte correspondiente al doble enlace C=O del grupo cetona, mientras que el doble enlace C=C de los anillos aromáticos genera una señal igualmente fuerte en  $\nu$  1568  $\text{cm}^{-1}$ . Por último, tenemos una serie de señales fuertes generadas por el sistema POCOP: en  $\nu$  1229  $\text{cm}^{-1}$  encontramos una señal correspondiente al enlace O-Ar, en  $\nu$  1001  $\text{cm}^{-1}$  la correspondiente al sistema P-O-C y en  $\nu$  842  $\text{cm}^{-1}$  la señal para el enlace P-O. De igual forma puede percibirse una señal de mediana intensidad en  $\nu$  745  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del enlace P-C.

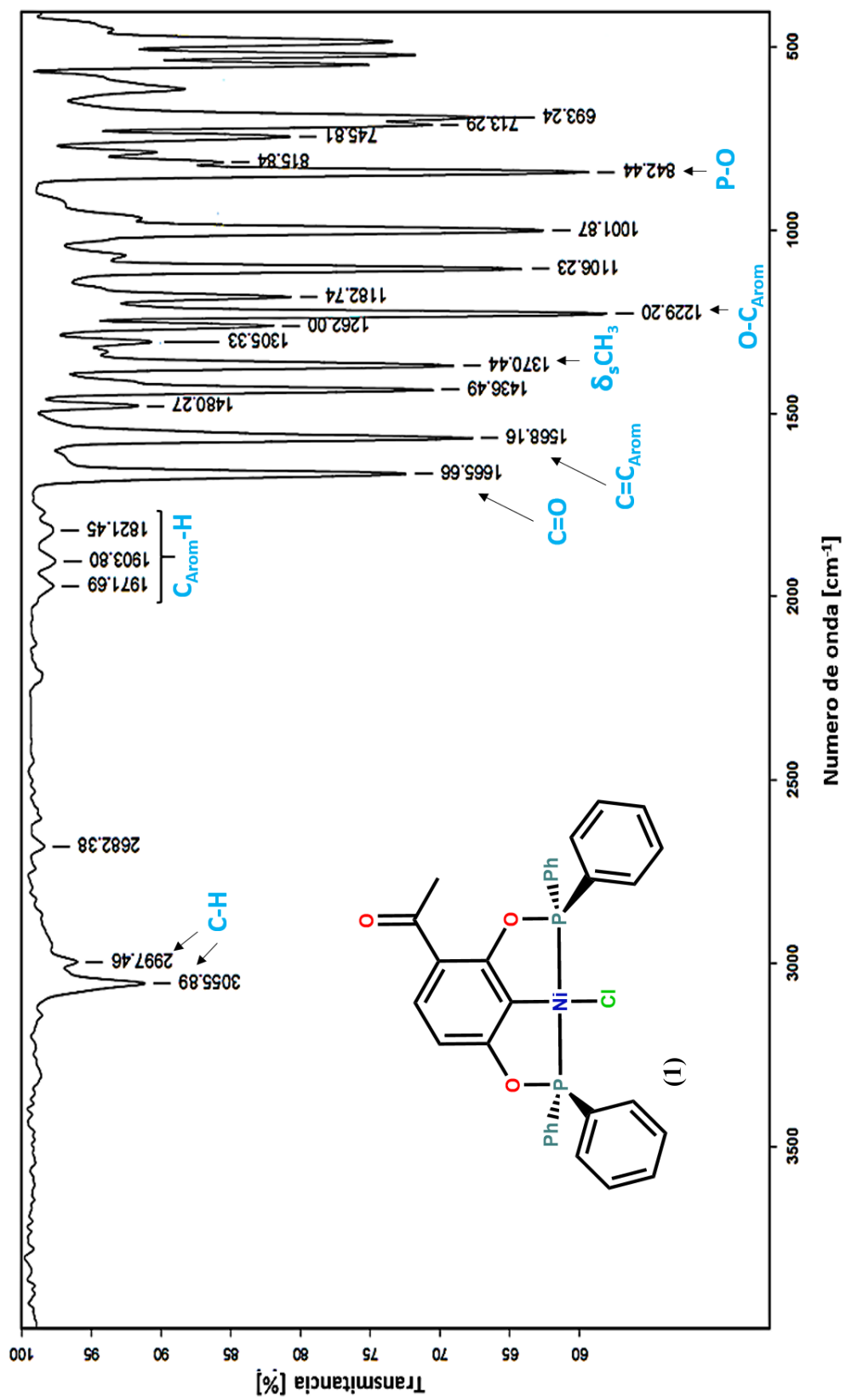
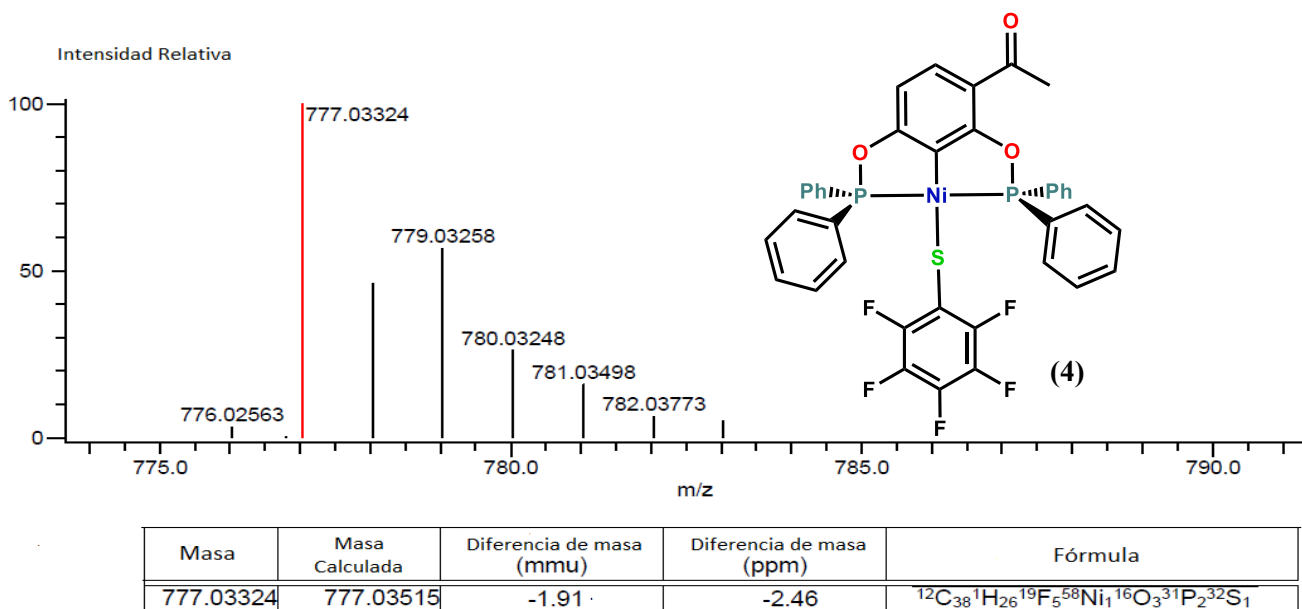


Figura 17. Espectro IR (KBr) del compuesto  $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}] \text{Cl}$  (1)

#### 4.4.2. Caracterización del compuesto $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$

Después de su purificación, el compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**4**) se obtuvo como un polvo fino de color naranja claro. El compuesto funde en un intervalo de temperatura de 209.3-210.1 °C, casi 100 grados mayor a la de su análogo clorado, el compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**1**); esta diferencia es causada por interacciones intermoleculares en estado sólido, que incluyen la formación de puentes de hidrógeno, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi_F$  e interacciones  $\text{H}\cdots\text{F}$ . La masa exacta calculada para la fórmula mínima del compuesto  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_5\text{NiO}_3\text{P}_2\text{S}$  es de 777.03515 m/z, utilizando la técnica de espectrometría DART+ se obtuvo un valor experimental de 777.03324 m/z (Figura 18). El análisis elemental arrojó una composición experimental de [C] 58.42%, [H] 3.02% y [S] 4.08%, que concuerda con los porcentajes teóricos calculados, siendo estos [C] 58.72%, [H] 3.24% y [S] 4.13%.

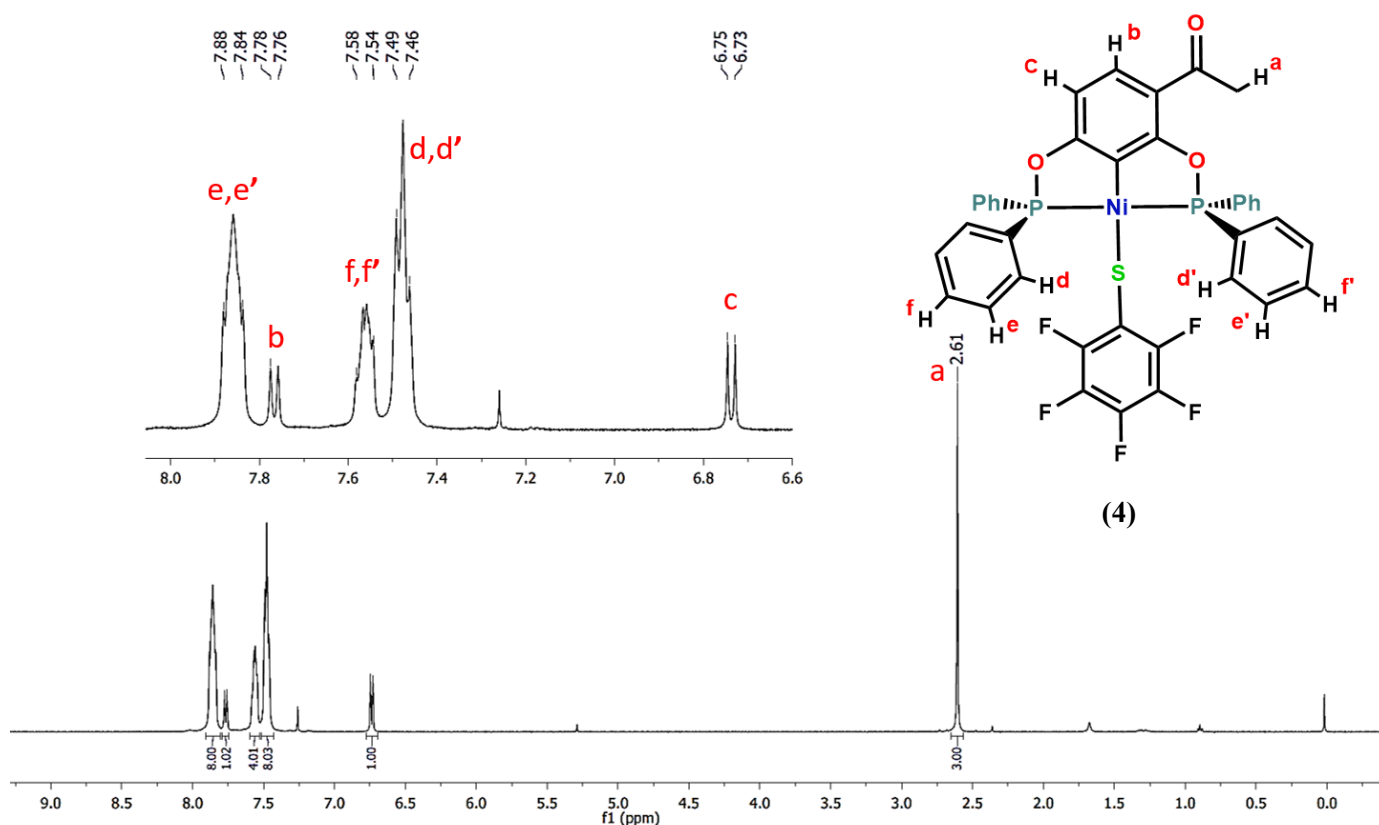


**Figura 18.** Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**4**)

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) (figura 19) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**4**) consta de 6 señales, estas corresponden al grupo metilo  $\delta$  2.61 ppm (s, 3H), los hidrógenos del anillo aromático del ligantes POCOP  $\delta$  7.77 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H) y  $\delta$  6.74 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H), y los hidrógenos en la posiciones *orto*  $\delta$  7.49-7.46 ppm (m, 8H), *para*  $\delta$  7.58-7.54 ppm (m, 4H, ) y *meta*  $\delta$  7.88-7.84 ppm



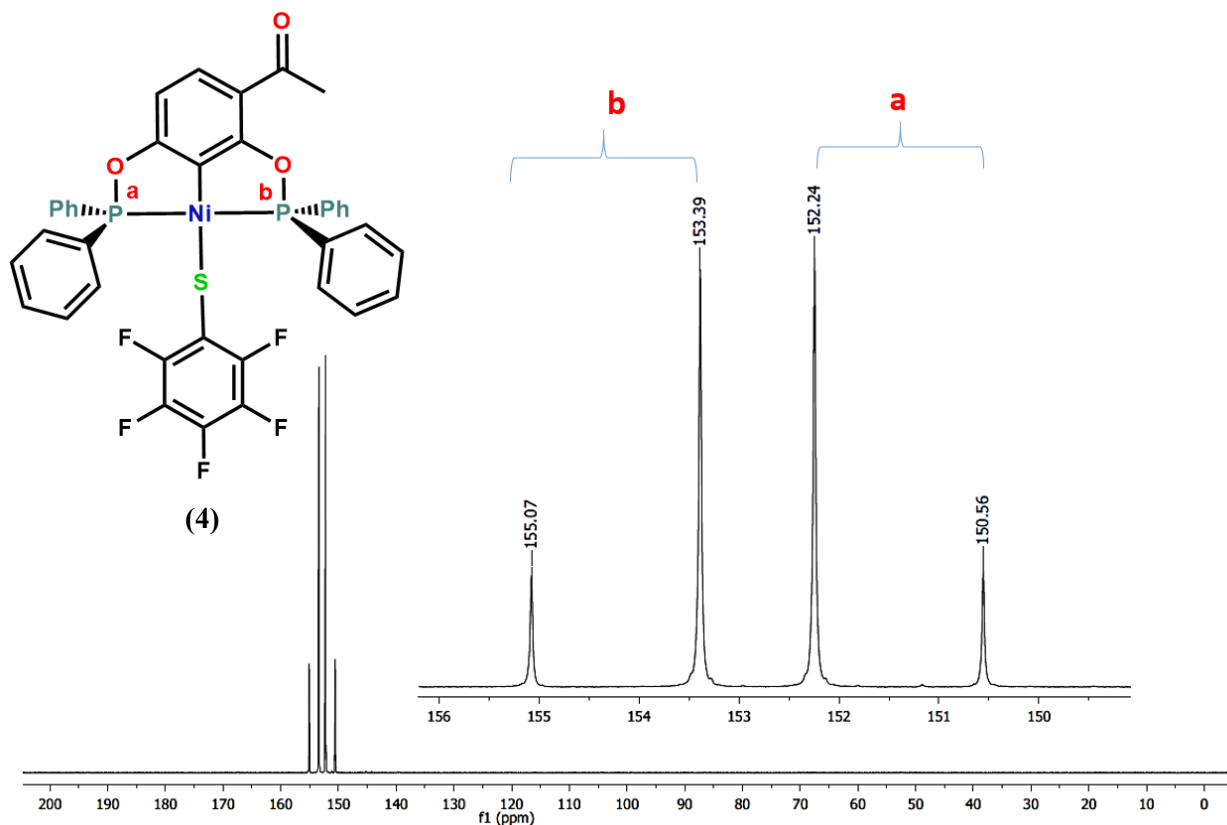
(m, 8H) de los grupos fenilo sobre el átomo de fósforo. A diferencia del compuesto **1**, las señales de los protones en posición *orto* y *para* de los sustituyentes fenilo, pueden distinguirse en dos grupos de señales y no una, este desdoblamiento es causado por la presencia del sustituyente tiofenolato fluorado, el cual atrae densidad electrónica del sistema, modificando el entorno electrónico de estos dos tipos de hidrógeno, permitiendo diferenciar señales con distintos desplazamientos en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Figura 19. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPh)}_2\}]$  (**4**)**  
 $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz a 25 °C

De igual forma al observar las señales del espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) (figura 20), podemos notar que éstas se encuentran desplazadas a menor campo, lo cual ratifica el efecto electroatractor que el ligante tiofenolato fluorado ejerce sobre el sistema. Las señales para los fósforos del ligante POCOP se presentan en  $\delta$  154.2 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}} = 341.6$  Hz,  $\text{P}^a$ ) y  $\delta$  151.4 ppm (d,  $^2J_{\text{PP}} = 341.6$  Hz,  $\text{P}^b$ ).

Se realizó un experimento de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) (figura 21), en donde se observó la aparición de tres conjuntos nuevos de señales,  $\delta$  146.8-146.6 ppm (m.),  $\delta$  138.7-137.9 ppm (m),  $\delta$  136.6-135.9 ppm (m), que corresponden a los carbonos del anillo fluorado, las señales para este tipo de carbonos son característicamente pequeñas, ya que la señal suele ensancharse expresando diferentes multiplicidades.



**Figura 20. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (4),  $\text{CDCl}_3$ , 203 MHz a 25 °C**

En este caso fue posible realizar RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) (figura 22), observándose como se esperaba tres señales diferentes, correspondientes a los tres tipos de átomos de flúor que se tienen sobre el anillo aromático del tiofenolato. Las señales se presentan en  $\delta$  -132.7 ppm (dd,  $^3J_{\text{FF}} = 26.7$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 6.4$  Hz,  $\text{F}^{\text{a}}$ ),  $\delta$  -162.4 ppm (t,  $^3J_{\text{FF}} = 21.2$  Hz,  $\text{F}^{\text{b}}$ ) y  $\delta$  -163.7 ppm (tt,  $^3J_{\text{FF}} = 20.9$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 6.8$  Hz,  $\text{F}^{\text{c}}$ ).

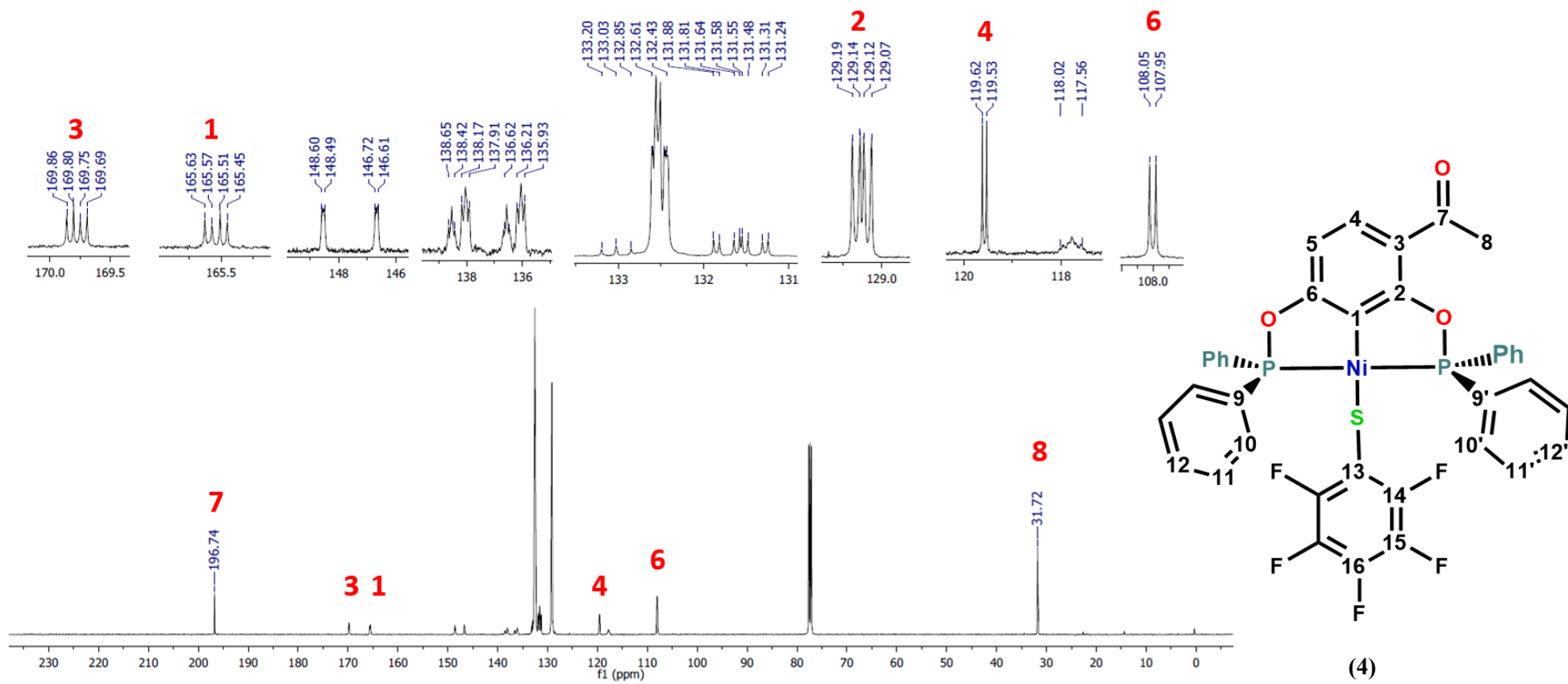
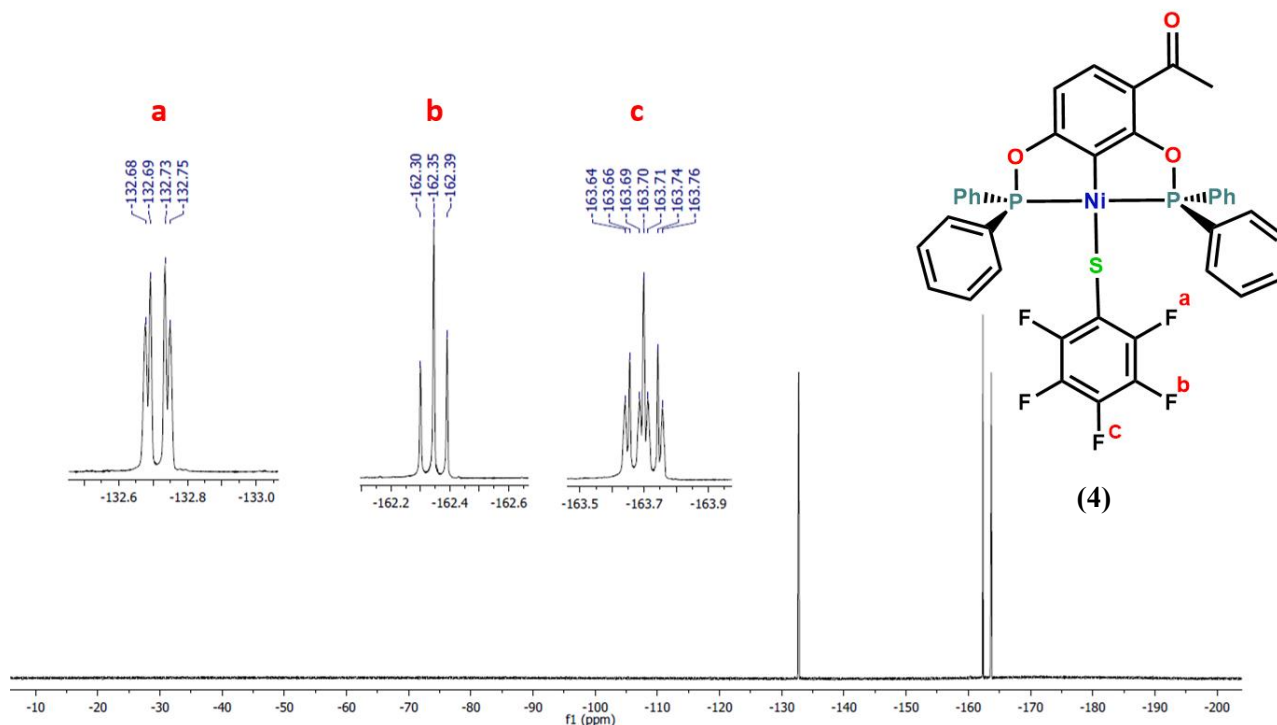


Figura 21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (4)  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz a 25 °C



**Figura 22. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (4),  $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz a 25 °C**

El espectro de IR del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (4) (figura 23), muestra señales características para los grupos presentes en su estructura; podemos resaltar las señales en  $\nu$  3058  $\text{cm}^{-1}$  generada por la vibración de enlace C-H de los sistemas aromáticos, la cual tiene una baja intensidad; de igual forma se observan cuatro sobretonos de baja intensidad en  $\nu$  1968  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  1909  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  1816  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu$  1770  $\text{cm}^{-1}$  a causa de este tipo de enlace. Cuatro señales para el grupo  $\text{CH}_3$  se identificaron en el espectro,  $\nu_{\text{as}}$  2957 w,  $\nu$  2923 w  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}$  1478 s y  $\delta_{\text{s}}$  1371 s, la cual tiene una baja intensidad,. En  $\nu$  1666,  $\nu$  1569 y  $\nu$  1506  $\text{cm}^{-1}$  se observan señales con alta intensidad, correspondientes a los grupos C=O y C=C<sub>arom</sub>, respectivamente. De igual manera podemos identificar las señales de los grupos presentes en el ligante POCOP, encontrando  $\nu$  1235 s  $\text{cm}^{-1}$  para el enlace O-Ar,  $\nu$  1007-971 s  $\text{cm}^{-1}$  para el sistema P-O-C,  $\nu$  843 s  $\text{cm}^{-1}$  para el enlace P-O y  $\nu$  747  $\text{cm}^{-1}$  con mediana intensidad para el enlace P-C.

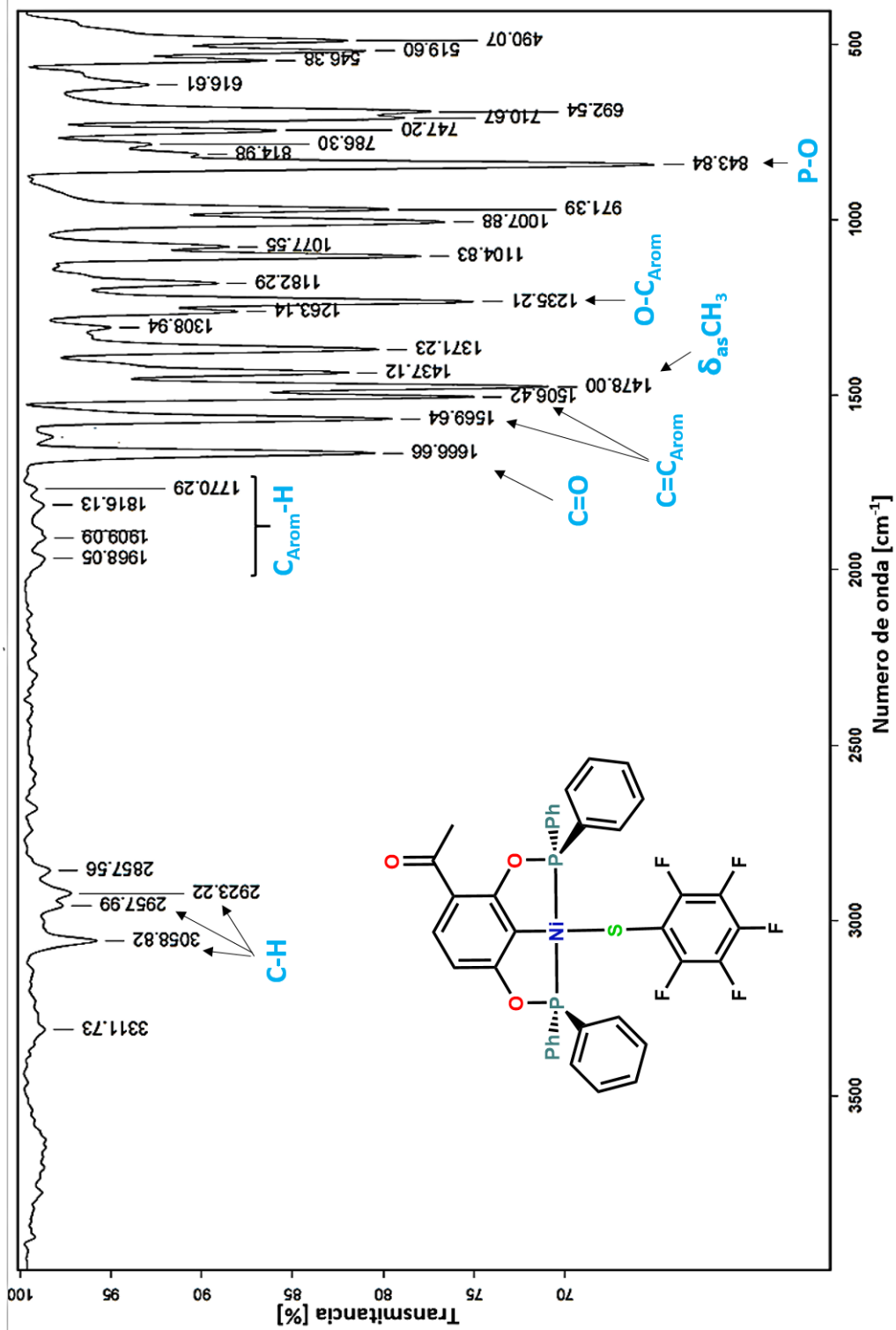


Figura 23. Espectro IR (KBr) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2\text{)}_2\}](4)$

## 4.5. ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO

A través de la técnica de difracción de rayos X de monocristal, fue posible determinar la estructura molecular de los compuestos sintetizados en este trabajo, a excepción del compuesto **5**. A continuación se presenta un breve análisis de la información obtenida para los compuestos  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**1**),  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (**2**),  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (**3**),  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**4**) y  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (**6**); la información del resto de los compuestos se presenta en el apéndice 5.

Todas las estructuras cristalinas de los compuestos pinza obtenidos, muestran una coordinación tridentada por parte del ligante POCOP con el centro metálico, en posición meridional, ocasionando la formación de dos metalociclos fusionados de 5 miembros. La geometría adquirida por el átomo de níquel corresponde a un cuadrado distorsionado, presentando en el caso del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**1**) ángulos internos de  $96.46^\circ$  (C11-Ni1-P1),  $98.96^\circ$  (C11-Ni1-P2),  $82.6^\circ$  (P1-Ni1-C1) y  $81.9^\circ$  (P2-Ni1-C1); Al comparar los ángulos de estos enlaces entre los compuestos **1**, **2** y **3** (tabla 6), no se observa ninguna tendencia que pueda asociarse al tipo de sustituyente presente sobre los átomos de fósforo.

Entre los compuestos **1**, **2** y **3** el compuesto con mayores distancias de enlace en torno al centro metálico es el compuesto **3**, el cual tiene grupos *tert*-butilo como sustituyentes. Al comparar las distancias de los compuestos **1** y **3** con sus homólogos con grupos tiofenolato fluorados **4** y **6**, se puede observar un ligero aumento en las distancias de enlace del sistema POCOP. La repulsión estérica que experimenta el sistema con la introducción de un grupo más voluminoso que el grupo cloruro, se ve compensada adquiriendo una disposición en donde todos los grupos en torno al centro metálico se encuentren más alejados entre sí, reflejándose en el aumento general de las distancias de enlace.

Tabla 6. Ángulos representativos de los compuestos 1, 2 y 3

Compuesto	1	2	3
<b>Enlace</b>	<b>Ángulos de enlace [°]</b>		
<b>C11-Ni1-P1</b>	96.46(4)	96.59(5)	97.95(9)
<b>C11-Ni1-P2</b>	98.96(4)	98.62(5)	97.60(1)
<b>P1-Ni1-C1</b>	82.6(1)	82.6(1)	82.4(2)
<b>P2-Ni1-C1</b>	81.9(1)	82.3(1)	82.1(2)

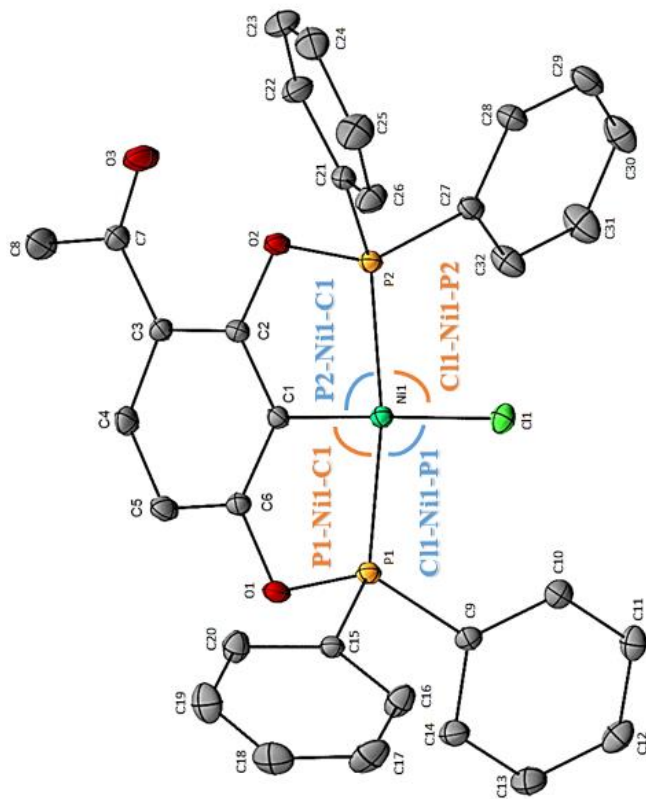


Figura 25. Estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (1)

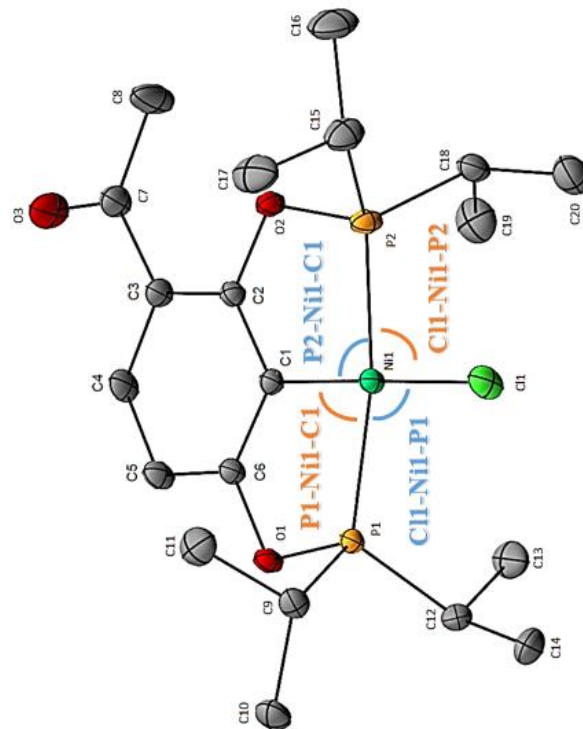


Figura 26. Estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (2)

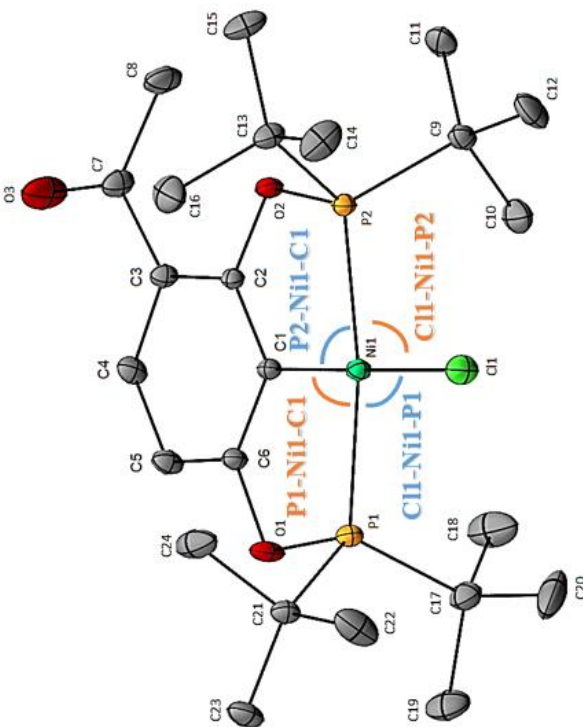
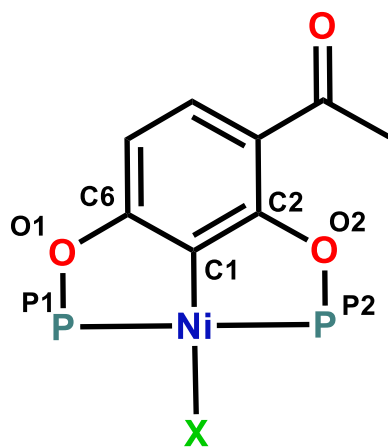


Figura 27. Estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (3)

Al comparar las distancias de los enlaces sobre el centro metálico (tabla 7) podemos observar el efecto de los sustituyentes sobre la estructura de los compuestos. Se observa que las distancias de enlace son más grandes, conforme aumenta el tamaño de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo, o del sustituyente enlazado directamente al centro metálico.

Tabla 7. Distancias de enlace representativas de los compuestos 1, 2, 3, 4 y 6



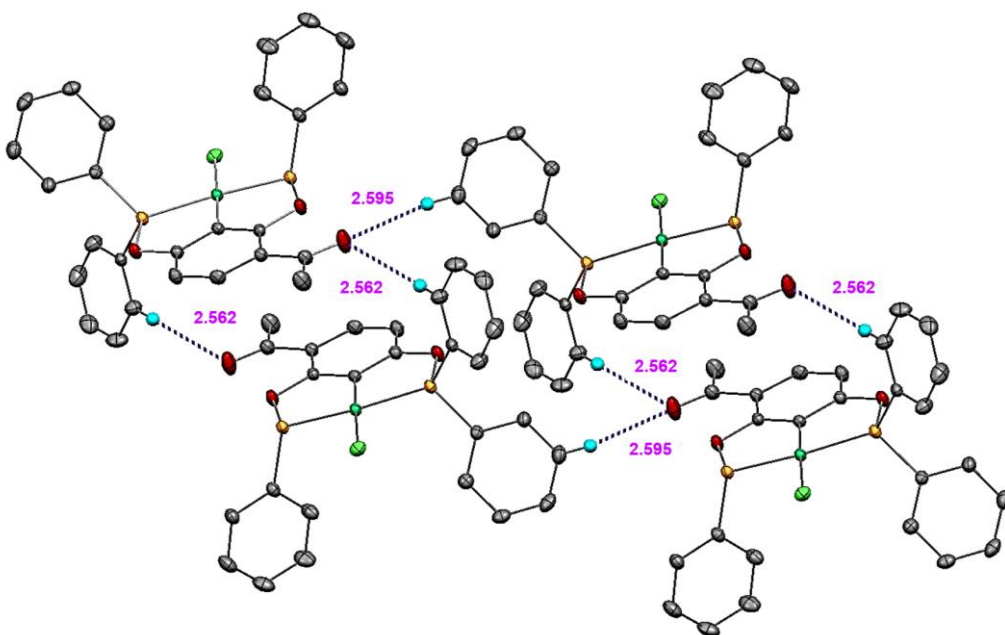
Compuesto	1	2	3	4	6
<b>Enlace</b>	<b>Distancias de enlace [Å]</b>				
<i>NiI-XI*</i>	2.192(1)	2.190(1)	2.207(3)	2.2118(9)	2.2039(9)
<i>NiI-P1</i>	2.149(1)	2.149(1)	2.190(2)	2.1651(9)	2.1545(9)
<i>NiI-P2</i>	2.143(1)	2.152(1)	2.175(2)	2.1382(9)	2.1633(9)
<i>NiI-C1</i>	1.886(3)	1.885(4)	1.889(8)	1.907(3)	1.902(3)
<i>O1-C6</i>	1.390(5)	1.383(6)	1.393(9)	1.359(4)	1.379(4)
<i>O2-C2</i>	1.377(4)	1.389(5)	1.390(8)	1.385(4)	1.383(3)
<i>P1-O1</i>	1.648(2)	1.649(3)	1.658(6)	1.651(3)	1.656(2)
<i>P2-O2</i>	1.648(2)	1.651(3)	1.654(6)	1.655(2)	1.657(2)

\*X= Cl ó SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>

Fue posible identificar algunas de las interacciones presentes en estos compuestos en estado sólido. Las estructuras cristalinas muestran que las interacciones más fuertes son del tipo puente de hidrógeno no convencional, intermoleculares como intramoleculares. El compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (1) (figura 28) presenta un arreglo en el cual el átomo de oxígeno del grupo cetona, forma dos puentes de hidrógeno con dos grupos fenilo de diferentes moléculas. El compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (2) exhibe un comportamiento similar, formándose por cada átomo de oxígeno cetónico, dos puentes de hidrógeno con los metilos de dos grupos isopropilo de diferentes moléculas (figura 29), de igual manera se presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el enlace C-H del grupo metilo de la cetona y el oxígeno de la posición 2 del anillo aromático principal.



En el caso del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (**3**), el átomo de oxígeno de la cetona también forma dos puentes de hidrógeno intermoleculares, pero interaccionando sólo con una molécula en lugar de dos. Los enlaces C-H que participan en la formación de estos puentes de hidrógeno pertenecen a uno de los metilos del sustituyente *tert*-butilo, y el metilo del grupo cetona (figura 30). De igual manera se forma un puente de hidrógeno intramolecular se forma entre el oxígeno de la posición 2 del anillo aromático del ligante pinza, y el enlace C-H del metilo del grupo cetona. Cabe mencionar que este puente de hidrógeno es ligeramente más fuerte al exhibido por los mismos grupos en el compuesto **2**.



**Figura 28. Representación de las interacciones del tipo C-H...O en el compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (**1**). Las interacciones se muestran como líneas punteadas. Los hidrógenos que no participan en la interacción y ciertos grupos fenilo fueron omitidos para mayor claridad**

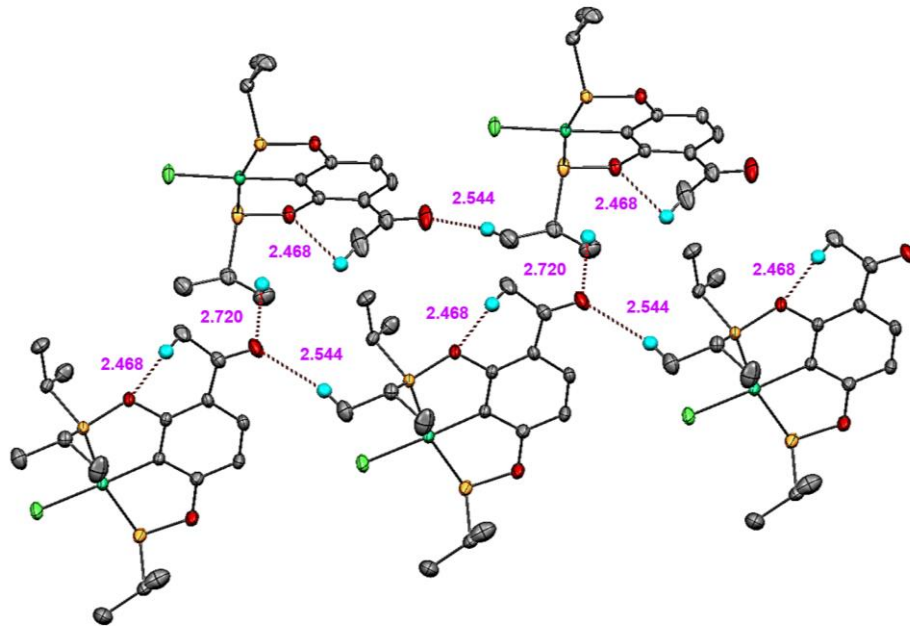


Figura 29. Representación de las interacciones del tipo C-H...O presentes en el compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)}_2\}]$  (2) en estado sólido

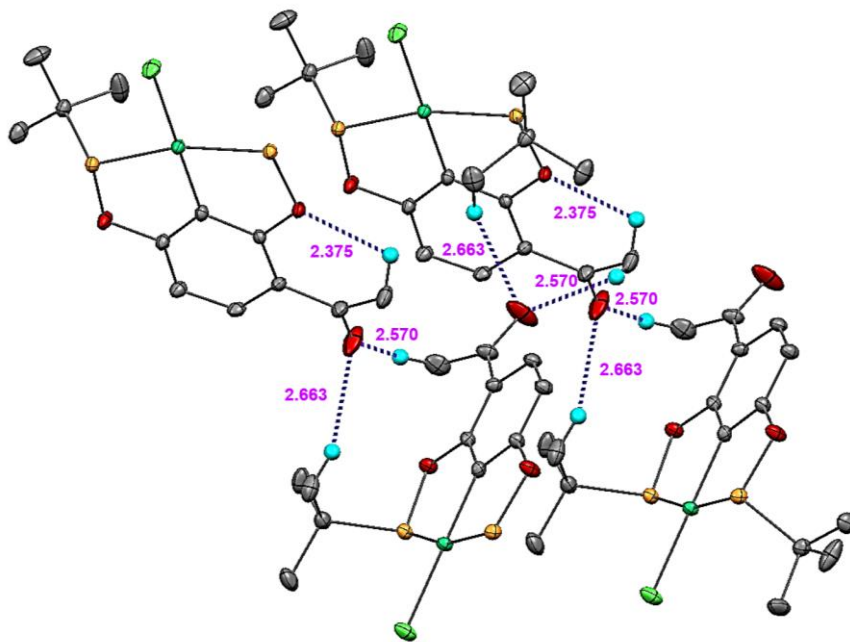
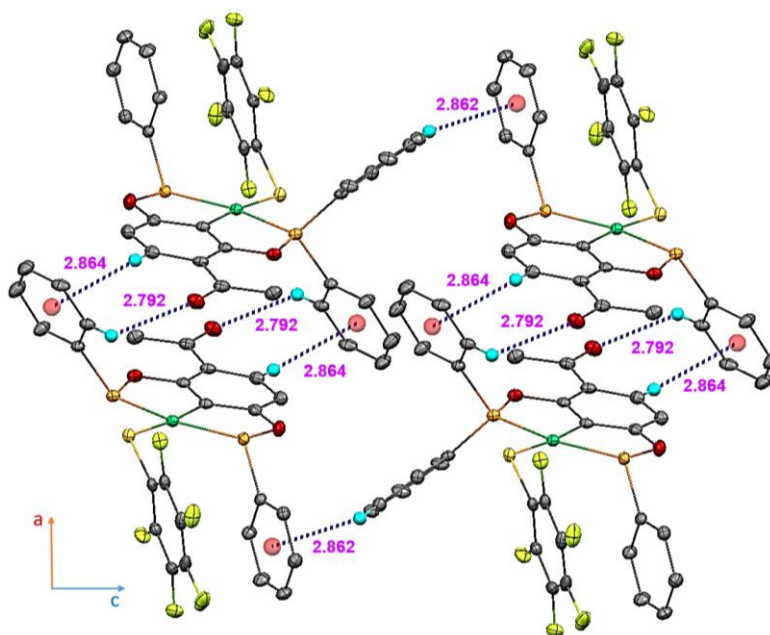


Figura 30. Representación de las interacciones del tipo C-H...O presentes en estado sólido del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (3)

Los compuestos  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}](\mathbf{4})$  y  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}](\mathbf{6})$ , derivados de ligantes tiofenolato fluorados, presentan una serie de interacciones adicionales a las ya mencionadas, las cuales ayudan a estabilizar los agregos cristalinos. Entre ellas encontramos  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ ,  $\text{C-F}\cdots\text{H}$ ,  $\text{C-H}\cdots\pi$ ,  $\text{C-H}\cdots\pi_{\text{F}}$ , y  $\pi\cdots\pi_{\text{F}}$ .

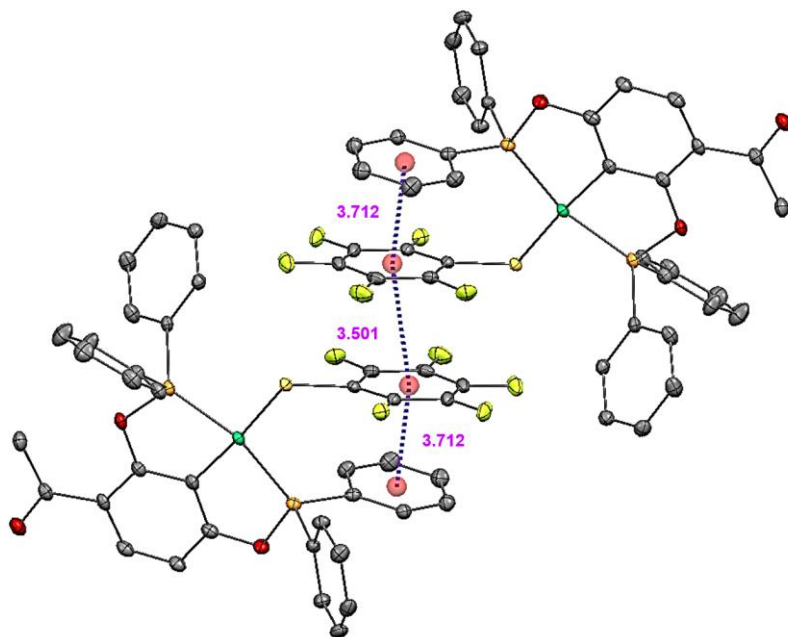
El compuesto **4** presenta interacciones puente de hidrógeno y  $\text{C-H}\cdots\pi$  de fuerza media e interacciones débiles del tipo  $\pi\cdots\pi_{\text{F}}$  (figuras 31 y 32). Estas tres interacciones corresponden, por un lado al enlace  $\text{C-H}$  de uno de los sustituyentes fenilo con el átomo de oxígeno del grupo cetona ( $\text{C-H}\cdots\text{O}$ , 2.792 Å) (figura 31), en segunda instancia encontramos la interacción de la nube electrónica del mismo sustituyente fenilo que forma ese puente de hidrógeno, con el hidrógeno de otra molécula en la posición 4 del anillo aromático, base del ligante POCOP ( $\text{C4-H}\cdots\pi$ , 2.864 Å) (figura 31).

Otra interacción del mismo tipo se da entre dos sustituyentes fenilo interaccionando el enlace  $\text{C-H}$  de uno de ellos, con la nube  $\pi$  del segundo anillo ( $\text{C4-H}\cdots\pi$ , 2.862 Å) (figura 31); ambas interacciones corresponden a un arreglo del tipo T, o arista-cara<sup>27</sup>. Por último, se pudieron detectar, con una fuerza débil, interacciones de apilamiento tipo pi (figura 32). Intramolecularmente el anillo del sustituyente tiofenolato se orienta de manera paralela a uno de los sustituyentes fenilo, generando una interacción débil  $\pi\cdots\pi_{\text{F}}$ , 3.712 Å.



**Figura 31. Representación de las interacciones del tipo  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  y  $\text{C-H}\cdots\pi$  presentes en estado sólido del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}](\mathbf{4})$**

<sup>27</sup> R.k. Castellano; F. Diederich; E. A. Meyer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1210-1250.



**Figura 32. Representación de las interacciones del tipo  $\pi \cdots \pi_F$  presentes en estado sólido del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}](4)$**

El compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}](6)$  presenta un gran número de interacciones C-H $\cdots$ F de fuerza media; cada uno de los átomos de flúor interactúa con un enlace C-H intra e intermolecularmente (C13-H13 $\cdots$ F1 2.518 Å, C11-H11 $\cdots$ F2 2.905 Å, C8-H8 $\cdots$ F3 2.772 Å, C12-H12 $\cdots$ F4 2.619 Å, C11-H12 $\cdots$ F5 2.585) (figura 34). Adicionalmente el anillo del grupo tiofenolato presenta una interacción débil del tipo C9-H9 $\cdots$  $\pi_F$ , con una distancia de 3.179 Å. El grupo cetona, a través del átomo de oxígeno, forma un puente de hidrógeno intermolecular C13-H14 $\cdots$ O3 con una distancia de 2.521 Å.

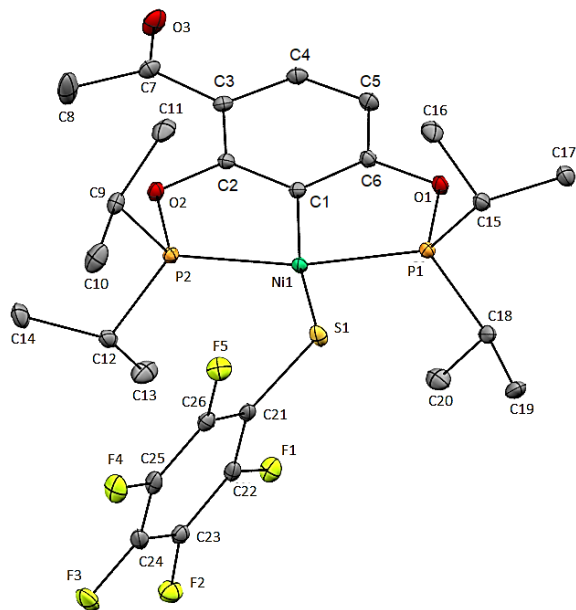


Figura 33. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_5\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (6)

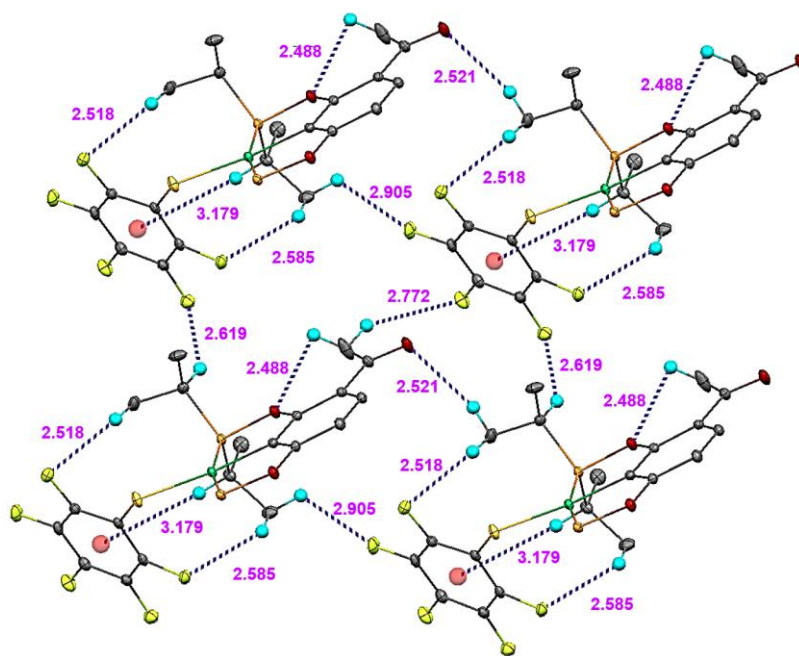


Figura 34. Representación de las interacciones del tipo  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{F}$  y  $\text{C-H}\cdots\pi_{\text{F}}$  presentes en estado sólido del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_5\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (6)

## 4.6. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO CRUZADO CARBONO-AZUFRE

Basados en el desarrollo de este tipo de reacciones dentro de nuestro grupo de trabajo, y con el fin de optimizar la eficiencia del proceso catalítico, se examinó el comportamiento de la reacción, representada en la figura 35, utilizando yodobenceno (1 mol) y difenildisulfuro (0.8 mol) como reactivos y DMF como disolvente, evaluando diferentes condiciones como temperatura, tiempo de reacción y concentración de catalizador. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un equipo de microondas, utilizando una potencia de 100 W y analizadas utilizando un sistema de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

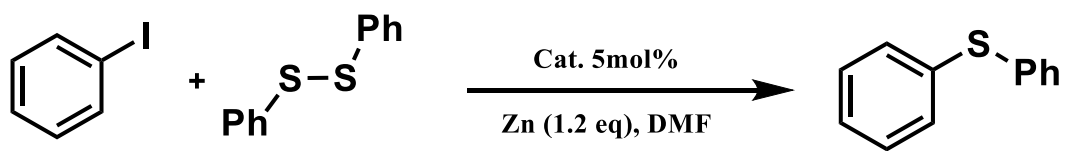


Figura 35. Esquema de reacción para el acoplamiento catalítico del enlace C-S

Como control, todos los experimentos se realizaron por duplicado, presentando el promedio del porcentaje de transformación de ambas reacciones como resultado. De igual forma se realizaron experimentos bajo las mismas condiciones de reacción, pero en ausencia de catalizador; en ningún caso se observó la formación del producto de acoplamiento o subproductos como el compuesto de homoacoplamiento.

Dada la introducción del grupo cetona, un grupo electroattractor, sobre el anillo aromático del esqueleto pinza, se espera que éste ejerza un efecto desactivante, el cual puede compensarse al introducir un grupo  $PR_2$  electrodonador. Por lo anterior se espera que el compuesto con grupos isopropilo sobre el átomo de fósforo sea el más reactivo, comparado con los compuestos con grupos *tert*-butilo y fenilo. Por esta razón se decidió utilizar el compuesto  $[NiCl\{C_6H_2-3-(C_2H_3O)-2,6-(OP^iPr_2)_2\}]$  (**2**) para la realización de la primera serie de experimentos. Los experimentos para determinar la temperatura y tiempo de reacción óptimos, se realizaron utilizando una concentración elevada de catalizador (5% mol) y una cantidad estequiométrica de reductor (1.2 mol). Se encontró que el mayor porcentaje de transformación ocurría al dejar transcurrir la reacción durante 20 minutos a una temperatura de 120 °C (tabla 8).

**Tabla 8. Porcentajes de conversión en la reacción de acoplamiento C-S del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (2), a diferentes temperaturas y tiempos de reacción**



Entrada	Temperatura [°C]	Tiempo [minutos]	Porcentaje de transformación
1	110	10	0
2	110	20	12
3	110	30	12
4	120	15	38
5	120	20	51
6	120	30	41
7	125	20	37
8	130	10	8
9	130	15	6
10	130	20	47
11	130	30	39
12	130	30	39
13	150	10	0
14	150	20	0
15	170	10	0
16	170	20	0

Definidas las condiciones de temperatura y tiempo a las que se obtuvo el mejor despiece del catalizador, se realizaron experimentos con la finalidad de reducir la cantidad de catalizador utilizada. En esta ocasión se evaluó la actividad de todos los compuestos.

Al introducir sustituyentes más voluminosos sobre el átomo de níquel, se busca que estos se disocien más fácilmente a causa de la labilización del enlace por interacciones estéricas. Si uno de los pasos en el mecanismo de reacción involucra la disociación de este ligante generando un espacio de coordinación sobre el átomo de níquel, se esperaría, por tanto, observar una mejora en los porcentajes de conversión ya que la reacción procedería más rápidamente, generándose una mayor cantidad de producto. Lo que puede observarse en los resultados de las tablas 9-17 es que los porcentajes de conversión entre los compuestos con cloruro como sustituyente, y aquellos con grupos tiofenolato fluorados son muy similares entre sí, por lo que la introducción de este grupo parece no tener el efecto catalizador esperado.

Otra de las propuestas de mecanismo para el proceso de acoplamiento (figura 36), no involucra en primera instancia la disociación del sustituyente sobre el átomo de níquel, sino que el espacio de coordinación disponible sobre el centro metálico se genera después de la reducción del átomo de níquel mediada por zinc.

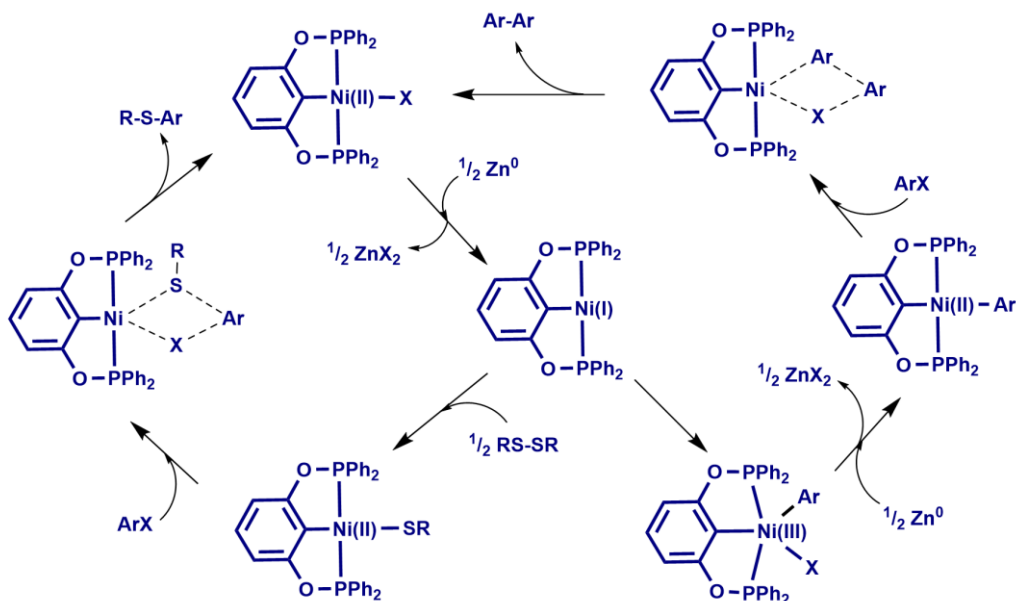


Figura 36. Mecanismo de reacción para el acoplamiento C-S entre disulfuros y haluros de alquilo/arilo<sup>20</sup>

<sup>20</sup> Asay M.; Morales-Morales D. *Dalton Trans.*, 2015, 44, 17432-17447.



Tabla 9-17. Porcentajes de conversión a diferentes concentraciones de catalizador en la reacción de acoplamiento entre yodobenceno y difenildisulfuro

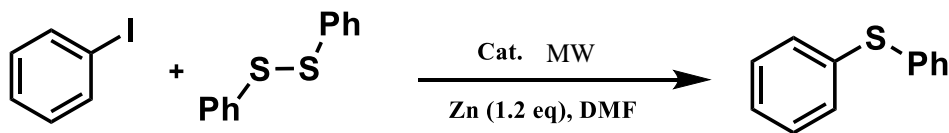


Tabla 9. Compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}]$  (1)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
5	74
1	64
0.25	68
0.1	65
0.05	52
0.01	41

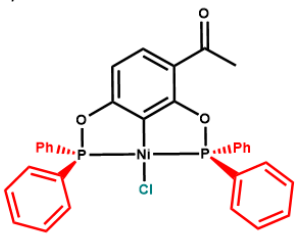


Tabla 10. Compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (2)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
5	77
1	66
0.25	60
0.1	56
0.05	49
0.01	48

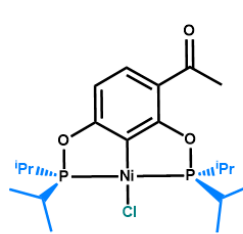


Tabla 11. Compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (3)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
5	17
1	18
0.25	26
0.1	28
0.05	25
0.01	18

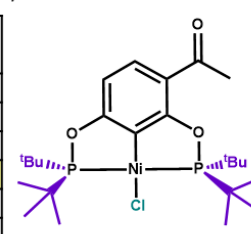


Tabla 12. Compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}]$  (4)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
1	35
0.25	52
0.1	64
0.05	61
0.01	56

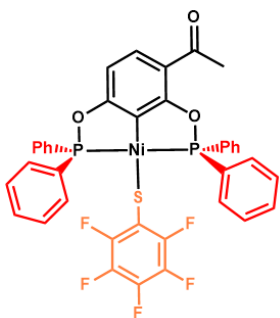


Tabla 13. Compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (6)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
1	54
0.25	45
0.1	46
0.05	51
0.01	49

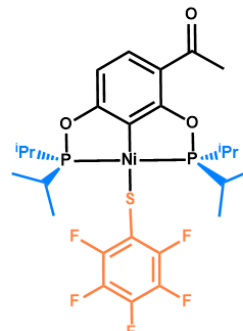


Tabla 14. Compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (8)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
1	35
0.25	30
0.1	28
0.05	27
0.01	20

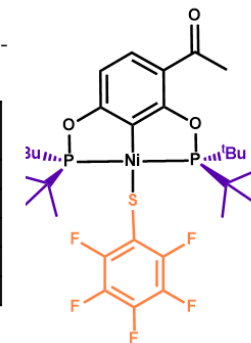


Tabla 15. Compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-}4\text{-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}]$  (5)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
1	65
0.25	60
0.1	62
0.05	59
0.01	54

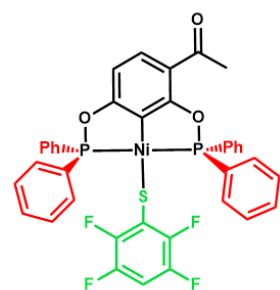


Tabla 16. Compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-}4\text{-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (7)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
1	7
0.25	25
0.1	28
0.05	33
0.01	33

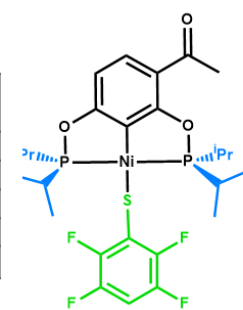
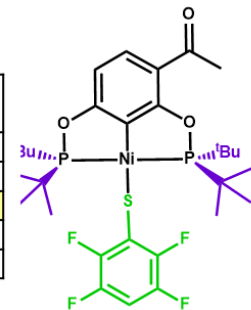


Tabla 17. Compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-}4\text{-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (9)

Concentración de catalizador [mol%]	Porcentaje de conversión
1	8
0.25	16
0.1	18
0.05	14
0.01	9



El catalizador que presenta un mayor porcentaje de conversión con la cantidad más baja de compuesto empleada, es el  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**1**) (tabla 9). A pesar de generar los porcentajes de conversión más altos, éstos no son muy diferentes a los que exhiben sus homólogos con grupos tiofenolatos (compuestos **4** y **5**) (tablas 9, 12 y 15), nuevamente podemos decir que la introducción de estos grupos no modificó de manera apreciable la reactividad de los compuestos clorados.

El compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**1**) se utilizó para realizar una serie de reacciones con diferentes disulfuros, y evaluar su reactividad frente a éstos (tabla 18). Desafortunadamente los porcentajes de reacción en todos los casos fueron menores a los obtenidos con el difenildisulfuro. El disulfuro con grupos alilo es el segundo mejor compuesto frente a la reacción de acoplamiento con un 41% de conversión. Para el resto de los sustituyentes se obtuvieron porcentajes de conversión bajos; la tendencia en los porcentajes de conversión ocasionada por el tamaño de los sustituyentes en el grupo disulfuro, de que a mayor tamaño menor porcentaje de conversión, no puede apreciarse con claridad en nuestros resultados.

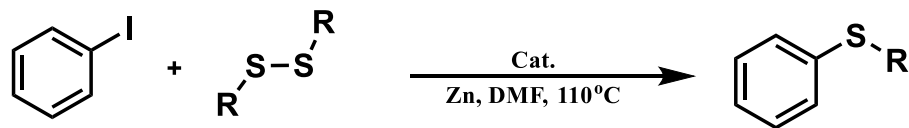
Si comparamos la reactividad de los catalizadores sintetizados en este trabajo con sus homólogos simétricos reportados en la literatura, podemos ver que su reactividad frente a la reacción de acoplamiento C-S es menor. Existen diferentes ejemplos en donde los sustituyentes sobre el anillo aromático del esqueleto del compuesto pinza pueden modificar o no el comportamiento químico del catalizador<sup>29, 30</sup>. Aparentemente la presencia del grupo cetona sobre el anillo aromático del ligante POCOP, modifica el entorno electrónico del centro catalítico, el átomo de níquel. Parece necesario que el átomo presente una alta densidad electrónica a su alrededor para que el proceso de acoplamiento ocurra; esta observación concuerda con la actividad que presentan especies sin el grupo electroatractor sobre su estructura, o un ligante del tipo PCP, el cual dona densidad electrónica en mayor medida a la que donan los ligantes POCOP.

---

<sup>29</sup> Zargarian D.; Vabre B.; Lambert L.M.; Petit A.; Ess H.D. *Organometallics*, **2012**, 31, 6041-6053.

<sup>30</sup> Huang KW.; Chen T.; Yang L.; Li L. *Tetrahedron*, **2012**, 68, 6152-6157.

**Tabla 18. Porcentajes de conversión en la reacción de acoplamiento C-S del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (1) con diferentes grupos disulfuros**



Entrada	Sustituyente del grupo disulfuro	Porcentaje de Conversión	Entrada	Sustituyente del grupo disulfuro	Porcentaje de conversión
1		41	5		4
2		10	6		15
3		0	7		65
4		23			

Si bien es cierto que la sustitución no simétrica sobre la estructura del ligante pinza, puede ocasionar diferentes cambios en la reactividad del catalizador, en ocasiones inesperadas, también podemos decir que casi todos los reportes coinciden en que la naturaleza del fragmento donador fosfinito, puntualmente el tipo de sustituyentes sobre el átomo de fósforo, modifican de manera apreciable su reactividad. En este caso se esperaba que el compuesto **2** fuera el más activo, ya que la donación electrónica por parte de los grupos <sup>i</sup>Pr sería más alta, y podría compensar el posible efecto desactivante que el grupo cetona podría generar.

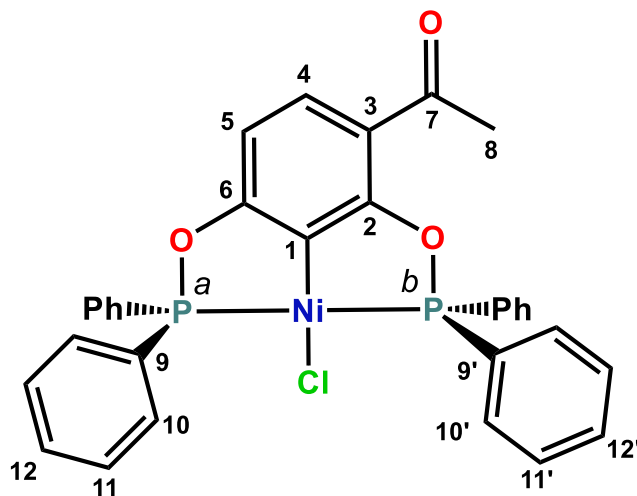
Sin embargo, el compuesto **1** presentó una reactividad mayor. Esta observación puede tener diferentes explicaciones una de ellas es que las características electrónicas de los compuestos con sustituyentes <sup>i</sup>Pr y <sup>t</sup>Bu sobre los átomos de fósforo, dificultan la eliminación del producto de acoplamiento, es decir, el intermediario de reacción formado por el enlace M-S es lo suficientemente estable como para no disociarse. La estabilidad de este enlace puede modificarse fácilmente al cambiar los sustituyentes sobre el grupo fosfinito, así creemos que los grupos <sup>i</sup>Pr y <sup>t</sup>Bu donan la densidad electrónica necesaria para que el centro metálico forme un enlace con las especies de azufre, lo suficientemente estable, para inhibir el ciclo catalítico por envenenamiento del catalizador.

Por último, atribuimos que la ligera mejoría en el porcentaje de conversión de los compuestos **8** y **9** con respecto a su homólogo, el compuesto **3**, puede atribuírseles a que la disociación del ligante tiofenolato puede verse favorecida gracias a interacciones de tipo estéricas, que experimenta con los sustituyentes *tert*-butilo del grupo fosfinito.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis y caracterización de nueve nuevos compuestos POCOP no simétricos de Ni(II), derivados de la 2,4-dihidroxiacetofenona.
- Se desarrollaron y optimizaron las metodologías experimentales para sintetizar con rendimientos moderados (57-78%) los diferentes compuestos pinza.
- Se estudió la actividad catalítica de los compuestos en la reacción de acoplamiento cruzado C-S de yodobenceno y diferentes disulfuros, encontrando que el compuesto con mejores porcentajes de conversión es el compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPh}_2)_2\}]$  (**1**); estos porcentajes, de bajos a moderados, parecen ser producto de la introducción del grupo cetona en el ligante POCOP.
- La introducción de sustituyentes tiofenolato fluorados sobre el centro metálico no modificó de manera apreciable la reactividad del centro metálico durante el proceso catalítico.
- Este trabajo contribuye al diseño y estudio de sistemas tipo pinza asimétricos al evaluar el cambio de reactividad de un sistema catalítico al introducir diferentes sustituyentes sobre él.

## APÉNDICE 1. INFORMACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DATOS FÍSICOQUÍMICOS



**Figura 37. Estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (1)**

**$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm)** 8.05-7.98 (m, 8H,  $\text{H}_{11,11'}$ ), 7.76 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ),  
(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.57-7.48 (m, 12H,  $\text{H}_{10,10',12,12'}$ ), 6.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 2.68 (s, 3H,  $\text{H}_8$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm)** 146.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 374.2$  Hz,  $\text{P}^b$ ), 143.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 374.2$  Hz,  $\text{P}^a$ ).  
(202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm)** 196.6 ( $\text{C}_7$ ), 170.7 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz,  $\text{C}_2$ ) y  
(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 166.5 (dd,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 22.7$  Hz,  $\text{C}_6$ ), 132.5-131.9 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 (vt,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 (vt,  $\text{C}_1$ ), 119.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 108.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.3$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 31.7 ( $\text{C}_8$ ).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)** 3055 (m), 2997 (w), 2682 (w), 1971 (w), 1903 (w), 1821 (w),  
1665 (s), 1568 (s), 1480 (m), 1436(s), 1370 (s), 1305 (m),  
1262 (m), 1229 (s), 1182 (m), 1106 (s), 1001(s), 842 (s), 815  
(m), 745 (m), 713 (s), 693 (s).

**Masas Exactas** Valor teórico calculado para Experimental: 613.04222  
(m/z, DART+)  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{ClNiO}_3\text{P}_2$ : 613.03992

**Análisis Elem.** Teórico: [C] 62.63%, [H] 4.11% Exp: [C] 61.91%, [H] 4.04%

**P. de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )** 128.7 - 129.4

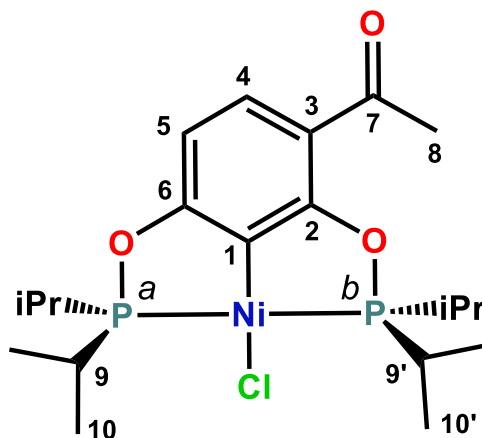


Figura 38. Estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr)}_2\}]$  (2)

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm) 7.61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>),  
(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.54 (s, 3H, H<sub>8</sub>), 2.52-2.41 (m, 4H, H<sub>9,9'</sub>), 1.49-1.32 (m, 24H, H<sub>10,10'</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 190.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 326.8$  Hz, P<sup>b</sup>), 188.1 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 326.8$  Hz, P<sup>a</sup>).  
(202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 197.0 (C<sub>7</sub>), 172.6 (m, C<sub>2</sub>), 168.3 (m, C<sub>6</sub>), 131.4 (C<sub>4</sub>), 127.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20.2$  Hz, C<sub>1</sub>), 126.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 20.2$  Hz, C<sub>1</sub>), 118.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, C<sub>3</sub>), 106.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.9$  Hz, C<sub>5</sub>), 31.7 (C<sub>8</sub>), 28.4-28.1 (m, C<sub>9,9'</sub>), 17.8 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 17.8$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz, C<sub>9,9'</sub>), 17.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 37.7$  Hz, C<sub>10,10'</sub>).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) 3054 (w), 2963 (s), 2929 (m), 2871 (m), 1663 (s), 1566 (s), 1459 (m), 1419 (m), 1372 (s), 1257 (s), 1228 (s), 1186 (m), 1079 (m), 1031 (s), 993 (m), 880 (m), 836 (s), 712 (m), 682 (m), 657 (s), 525 (m), 494 (m).

Masas Exactas  
(m/z, DART+)

Teórico: 477.10252

Experimental: 477.10157

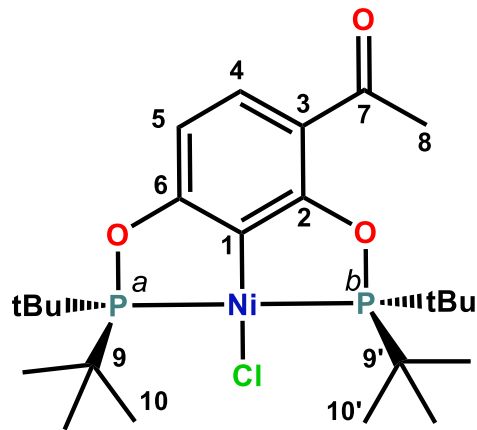
Análisis Elem.

Teórico: [C] 50.30%, [H] 6.97%

Exp: [C] 50.28%, [H] 6.96%

P. de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )

136.4 - 137.0



**Figura 39. Estructura molecular del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (3)**

**<sup>1</sup>H NMR** (δ, ppm) 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, H<sub>5</sub>),  
(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 2.60 (s, 3H, H<sub>8</sub>), 1.55-1.48 (m, 36H, H<sub>10,10'</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (δ, ppm) 194.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 301.1 Hz, P<sup>b</sup>), 190.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 301.1 Hz, P<sup>a</sup>).  
(202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (δ, ppm) 196.9 (C<sub>7</sub>), 173.4-173.2 (m, C<sub>2</sub>), 169.1-168.9 (m, C<sub>6</sub>), 131.2 (C<sub>4</sub>),  
(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 126.7 (vt, C<sub>1</sub>), 118.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10.3 Hz, C<sub>3</sub>), 106.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, C<sub>5</sub>), 39.9-39.7 (m, C<sub>9,9'</sub>), 31.5 (C<sub>8</sub>), 28.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 29.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 4.4 Hz, C<sub>10,10'</sub>).

**IR** (cm<sup>-1</sup>, KBr) 2950 (s), 2898 (m), 2867 (m), 1665 (s), 1570 (s), 1470 (m), 1370  
(s), 1304 (w), 1262 (m), 1238 (s), 1183 (m), 1115 (w), 1071 (w),  
1024 (s), 1001 (s), 840 (s), 810 (s), 739 (w), 707 (w), 627 (m).

**Masas Exactas**  
(m/z, DART+)

Teórico: 533.16512

Experimental: 533.16745

**Análisis Elem.**

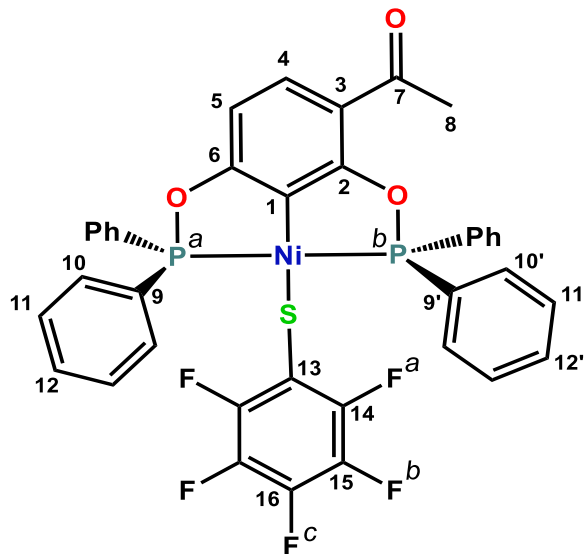
Teórico: [C] 54.01%, [H] 7.74%

Exp: [C] 53.06%, [H] 7.64%

**P. de fusión** (°C)

271.0 - 271.8





**Figura 40. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh)}_2\}]$  (4)**

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm) 7.88-7.84 (m, 8H,  $\text{H}_{11,11'}$ ), 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.58-7.54 (m, 4H,  $\text{H}_{12,12'}$ ), 7.49-7.46 (m, 8H,  $\text{H}_{10,10'}$ ), 6.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 2.61 (s, 3H,  $\text{H}_8$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 154.2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 341.6$  Hz,  $\text{P}^b$ ), 151.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 341.6$  Hz,  $\text{P}^a$ ).  
(202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 196.7 ( $\text{C}_7$ ), 169.9-169.7 (m,  $\text{C}_2$ ), 165.6-165.5 (m,  $\text{C}_6$ ), 148.6-148.5 (m,  $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 146.8-146.6 (m,  $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 138.7-137.9 (m,  $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 136.6-137.9 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 133.0 (vt,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.6-132.4 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.9-131.3 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.3-129.1 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 119.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 117.9-117.6 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 108.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 31.7 ( $\text{C}_8$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) -132.7 (dd,  $^3J_{\text{FF}} = 26.7$  Hz,  $^4J_{\text{FNi}} = 6.4$  Hz,  $\text{F}^a$ ), -162.4 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 21.2$  Hz,  $\text{F}^b$ ), -163.7 (tt,  $^3J_{\text{FF}} = 20.9$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 6.8$  Hz,  $\text{F}^c$ ).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) 3058 (w), 2957 (w), 2923 (w), 1968 (w), 1909 (w), 1816 (w) 1770 (w), 1666 (s), 1569 (s), 1506 (s), 1478 (s), 1437 (m), 1371 (s), 1263 (w), 1235 (s), 1182 (w), 1104 (s), 1007 (s), 971 (s), 843 (s), 747 (m), 710 (s), 692 (s), 616 (w), 546 (m), 519 (m).

**Masas Exactas**  
(m/z, DART+)

Teórico: 777.03515

Experimental: 777.03324

**Análisis Elem.**

Teórico: [C] 58.72%, [H] 3.24%,  
[S] 4.13%

Exp: [C] 58.42%, [H] 3.02%,  
[S] 4.08%

**P. de fusión** ( $^{\circ}\text{C}$ )

209.3 – 210.1

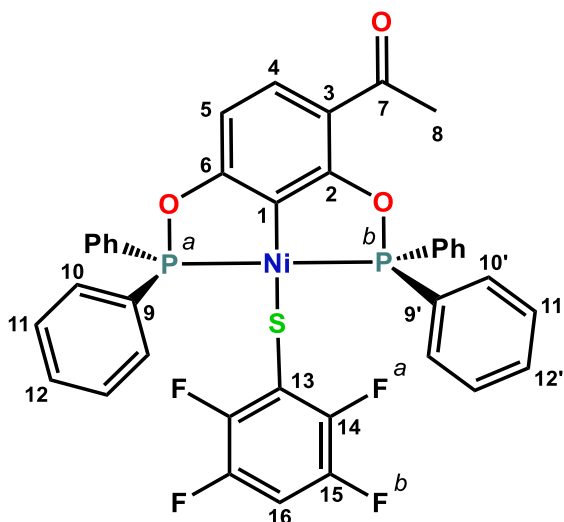


Figura 41. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (5)

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm) 7.86-7.83 (m, 8H,  $\text{H}_{11,11'}$ ), 7.76 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.55-7.52 (m, 4H,  $\text{H}_{12,12'}$ ), 7.47-7.44 (m, 8H,  $\text{H}_{10,10'}$ ), 6.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H,  $\text{H}_5$ ), 6.22 (m, 1H,  $\text{H}_{16}$ ), 2.60 (s, 3H,  $\text{H}_8$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 153.8 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 345.7$  Hz,  $\text{P}^b$ ), 150.9 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 345.7$  Hz,  $\text{P}^a$ ).  
(202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 196.8 ( $\text{C}_7$ ), 169.9-189.8 (m,  $\text{C}_2$ ), 165.7-165.6 (m,  $\text{C}_6$ ), 148.4-148.3 (m,  $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 146.6-146.4 (m,  $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 144.7-144.4 (m,  $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 133.1 (vt  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.5-132.0 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.0-131.4 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 129.2-129.1 (m,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.5-124.0 (m,  $\text{C}_4$ ), 119.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $\text{C}_5$ ), 108.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 100.8 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 23.1$ , Hz,  $\text{C}_{16}$ ), 31.8 ( $\text{C}_8$ ).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) -133.27 - -133.36 (m,  $\text{F}^a$ ), -140.9 - -141.0 (m,  $\text{F}^b$ ).  
(470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) 3057 (w), 2959 (w), 2921 (w), 1967 (w), 1910 (w), 1815 (w), 1770 (w), 1666 (s), 1621 (m), 1568 (s), 1483 (s), 1433 (s), 1370 (s), 1309 (w), 1263 (m), 1235 (s), 1180 (m), 1104 (s), 1008 (s), 910 (m), 886 (m), 841 (s), 813 (m), 747 (m), 710 (s), 691 (s). 546 (m), 520 (s), 488 (m).

Masas Exactas (m/z, DART+) Teórico: 759.04457 Experimental: 759.04330

Análisis Elem. Teórico: [C] 60.11%, [H] 3.45% Exp: [C] 60.05%, [H] 3.37%, [S] 4.22% [S] 4.20%

P. de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ) 212.9 – 214.1

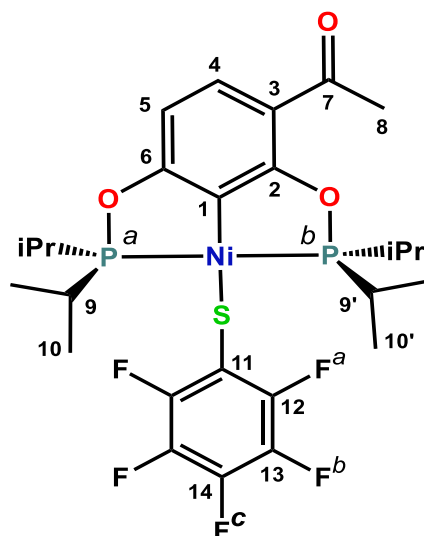


Figura 42. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr)}_2\}]$  (6)

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm) 7.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>),  
(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.55 (s, 3H, H<sub>8</sub>), 2.20-2.11 (m, 4H, H<sub>9,9'</sub>), 1.38-1.28 (m, 24H, H<sub>10,10'</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 194.0 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 290.8$  Hz, P<sup>b</sup>), 191.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 290.8$  Hz, P<sup>a</sup>).  
(202.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 196.9 (C<sub>7</sub>), 171.8-171.7 (m, C<sub>2</sub>), 167.6-167.4 (m, C<sub>6</sub>), 148.9-148.7  
(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (m, C<sub>ArF</sub>), 147.0-146.9 (m, C<sub>ArF</sub>), 139.0-138.4 (m, C<sub>ArF</sub>), 137.0-136.4 (m, C<sub>ArF</sub>), 131.9 (m, C<sub>4</sub>), 130.8 (vt, C<sub>1</sub>), 120.4-120.2 (m, C<sub>Ar</sub>), 118.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, C<sub>5</sub>), 106.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.5$  Hz, C<sub>3</sub>), 31.7 (C<sub>8</sub>), 29.2-28.9 (m, C<sub>9,9'</sub>), 17.4 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 21.1$  Hz,  $^3J_{\text{CP}} = 4.6$  Hz, C<sub>9,9'</sub>), 17.2 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 44.8$  Hz, C<sub>10,10'</sub>)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) -131.1 (dd,  $^3J_{\text{FF}} = 26.3$  Hz,  $^4J_{\text{FNi}} = 7.0$  Hz, F<sup>a</sup>), -161.2 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 21.0$   
(470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Hz, F<sup>b</sup>), -163.7- -163.8 (m, F<sup>c</sup>).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) 3067 (w), 2963 (m), 2932 (m), 2872 (m), 1662 (s), 1571 (s), 1507 (s), 1475 (m), 1377 (s), 1255 (s), 1233 (s), 1187 (m), 1076 (m), 1029 (m), 997 (m), 969 (s), 879 (w), 839 (s), 710 (m), 678 (m), 655 (m), 525 (w), 494 (w).

Masas Exactas Teórico: 641.09775 Experimental: 641.09619  
(m/z, DART+)

Análisis Elem. Teórico: [C] 48.70%, [H] 5.19% Exp: [C] 48.58%, [H] 4.94%,  
[S] 5.00% [S] 4.98%

P. de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ) 169.7 – 170.5

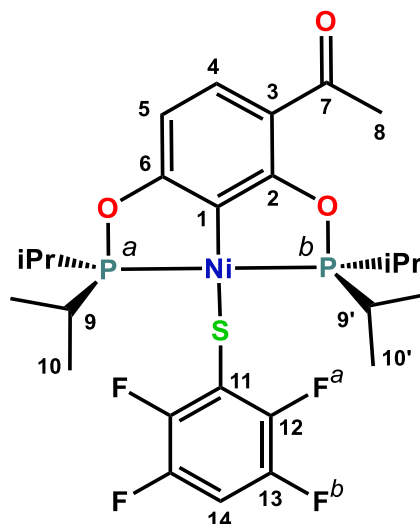
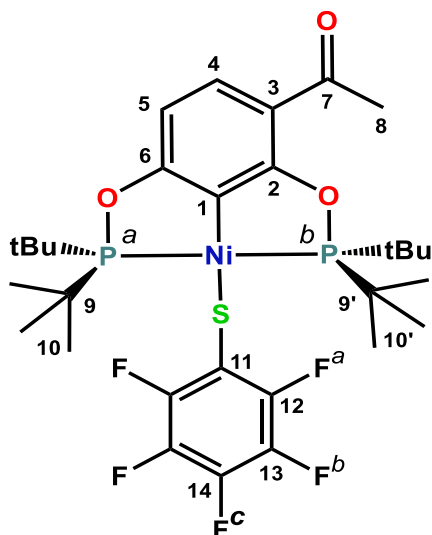


Figura 43. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2\}\}]$  (7)

$^1\text{H NMR}$ ( $\delta$ , ppm) (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, $\text{H}_4$ ), 6.70 (tt, $^3J_{\text{HF}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 7.2$ Hz, 1H, $\text{H}_{14}$ ), 6.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, $\text{H}_5$ ), 2.54 (s, 3H, $\text{H}_8$ ), 2.21 – 2.09 (m, 4H, $\text{H}_{9,9'}$ ), 1.37-1.26 (m, 24H, $\text{H}_{10,10'}$ ).	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ( $\delta$ , ppm) (202.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	193.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 293.2$ Hz, $\text{P}^b$ ), 191.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 293.2$ Hz, $\text{P}^a$ )	
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ( $\delta$ , ppm) (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	196.9 ( $\text{C}_7$ ), 171.9-171.7 (m, $\text{C}_2$ ), 167.6- 167.5 (m, $\text{C}_6$ ), 148.7-148.6 (m, $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 147.3-147.1 (m, $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 146.8-146.7 (m, $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 145.4-145.1 (m, $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_4$ ), 130.9 (vt, $\text{C}_1$ ), 127.4-127.0 (m, $\text{C}_{\text{ArF}}$ ), 118.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $\text{C}_5$ ), 106.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, $\text{C}_3$ ), 100.8 (t, $^2J_{\text{CF}} = 23.0$ , Hz, $\text{C}_{14}$ ) 31.7 ( $\text{C}_8$ ), 29.2-28.9 (m, $\text{C}_{9,9'}$ ), 17.4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 20.1$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, $\text{C}_{9,9'}$ ), 17.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 44.7$ Hz, $\text{C}_{10,10'}$ )	
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR ( $\delta$ , ppm) (470 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	-131.6 - -131.7 (m, $\text{F}^a$ ), -140.8 - -141.0 (m, $\text{F}^b$ )	
IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)	3098 (w), 3069 (w), 2964 (m), 2932 (w), 2872 (w), 1664 (s), 1622 (m), 1571 (s), 1480 (s), 1422 (m), 1378 (s), 1255 (m), 1233 (s), 1187 (m), 1165 (m), 1100 (w), 1075 (w), 1029 (m), 997 (m), 883 (m), 839 (s), 710 (m), 678 (m), 655 (m), 524 (w), 495 (w).	
Masas Exactas (m/z, DART+)	Teórico: 623.10717	Encontrado: 623.10885
Análisis Elem.	Teórico: [C] 50.11%, [H] 5.50% [S] 5.14%	Exp: [C] 50.26%, [H] 5.25%, [S] 5.09%
P. de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	148.4 – 149.0	



**Figura 44. Estructura molecular del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (8)**

<sup>1</sup> H NMR (δ, ppm) (500 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	7.65 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, H <sub>4</sub> ), 6.52 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, H <sub>5</sub> ), 2.61 (s, 3H, H <sub>8</sub> ), 1.45 (d, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 13.8 Hz, 18H, H <sub>10</sub> ), 1.39 (d, <sup>3</sup> J <sub>HP</sub> = 13.8 Hz, 18H, H <sub>10'</sub> ).
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR (δ, ppm) (202.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	196.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 273.6 Hz, P <sup>b</sup> ), 191.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 273.6 Hz, P <sup>a</sup> ).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} NMR (δ, ppm) (125 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	196.8 (C <sub>7</sub> ), 172.6-172.4 (m, C <sub>2</sub> ), 168.3-168.2 (m, C <sub>6</sub> ), 149.2-149.0 (m, C <sub>ArF</sub> ), 147.3-147.2 (m, C <sub>ArF</sub> ), 139.3-139.0 (m, C <sub>ArF</sub> ), 138.4- 138.1 (m, C <sub>ArF</sub> ), 137.3-137.0 (m, C <sub>ArF</sub> ), 136.4-136.1 (m, C <sub>ArF</sub> ), 132.0 (C <sub>4</sub> ), 128.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18.1 Hz, C <sub>1</sub> ), 128.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18.1 Hz, C <sub>1</sub> ), 118.2 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 10.3 Hz, C <sub>5</sub> ), 106.5 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 11.7 Hz, C <sub>3</sub> ), 40.6-40.4 (m, C <sub>9,9'</sub> ), 31.7 (C <sub>8</sub> ), 28.4 (dd, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 36.4 Hz, <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 4.6 Hz, C <sub>10,10'</sub> ).
<sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} NMR (δ, ppm) (470 MHz, CDCl <sub>3</sub> )	-131.4 (dd, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 25.8 Hz, <sup>4</sup> J <sub>FNi</sub> = 6.4 Hz, F <sup>a</sup> ), -162.7 (t, <sup>3</sup> J <sub>FF</sub> = 21.0 Hz, F <sup>b</sup> ), -164.2 - -164.3 (m, F <sup>c</sup> ).
IR (cm <sup>-1</sup> , KBr)	2966 (m), 2901 (m), 2871 (m), 1669 (s), 1571 (s), 1502(s), 1473(s), 1373 (s), 1248 (s), 1180 (m), 1075(m), 1027 (m), 1009(m), 970 (s), 843 (s), 809 (m), 705 (m), 625 (m), 525 (w), 482 (w), 445 (w).
<b>Masas Exactas</b> (m/z, DART+)	Teórico: 697.16035 Experimental: 697.16062
<b>Análisis Elem.</b>	Teórico: [C] 51.67%, [H] 5.93% [S] 4.60% Exp: [C] 51.93%, [H]6.19%, [S] 4.33%
<b>P. de fusión</b> (°C)	241.5 – 242.8

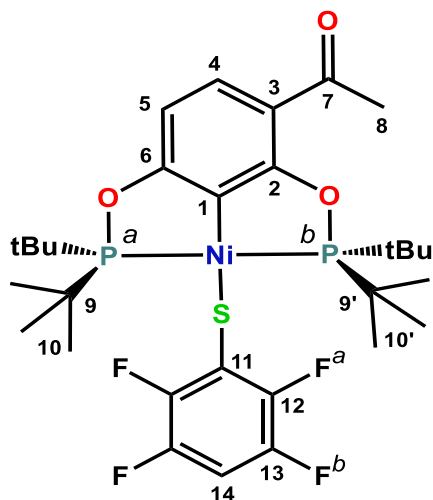


Figura 45. Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_5\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)\}_2]$  (9)

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm) 7.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.65 (tt,  $^3J_{\text{HF}} = 9.7$  Hz,  $^4J_{\text{HF}} = 7.2$  Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 6.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 2.62 (s, 3H, H<sub>8</sub>), 1.46 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 13.8$  Hz, 18H, H<sub>10</sub>), 1.40 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 13.8$  Hz, 18H, H<sub>10'</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 195.7 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 276.4$  Hz, P<sup>b</sup>), 191.0 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 276.5$  Hz, P<sup>a</sup>).  
(202.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 196.8 (C<sub>7</sub>), 172.6-172.5 (m, C<sub>2</sub>), 168.4-168.2 (m, C<sub>6</sub>), 149.0-148.9 (m, C<sub>ArF</sub>), 147.6-147.5 (m, C<sub>ArF</sub>), 147.1-147.1 (m, C<sub>ArF</sub>), 145.8-145.6 (m, C<sub>ArF</sub>), 131.9 (C<sub>4</sub>), 128.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.1$  Hz, C<sub>1</sub>), 128.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.1$  Hz, C<sub>1</sub>), 118.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz, C<sub>5</sub>), 106.5 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.6$  Hz, C<sub>3</sub>), 100.0 (t,  $^2J_{\text{CF}} = 23.1$ , Hz, C<sub>14</sub>), 40.6-40.4 (m, C<sub>9,9'</sub>), 31.7 (C<sub>8</sub>), 28.5 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 37.4$  Hz,  $^4J_{\text{CP}} = 4.7$  Hz, C<sub>10,10'</sub>).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\delta$ , ppm) -132.0 - -132.1 (m, F<sup>a</sup>), -141.4 - -141.5 (m, F<sup>b</sup>).  
(470 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

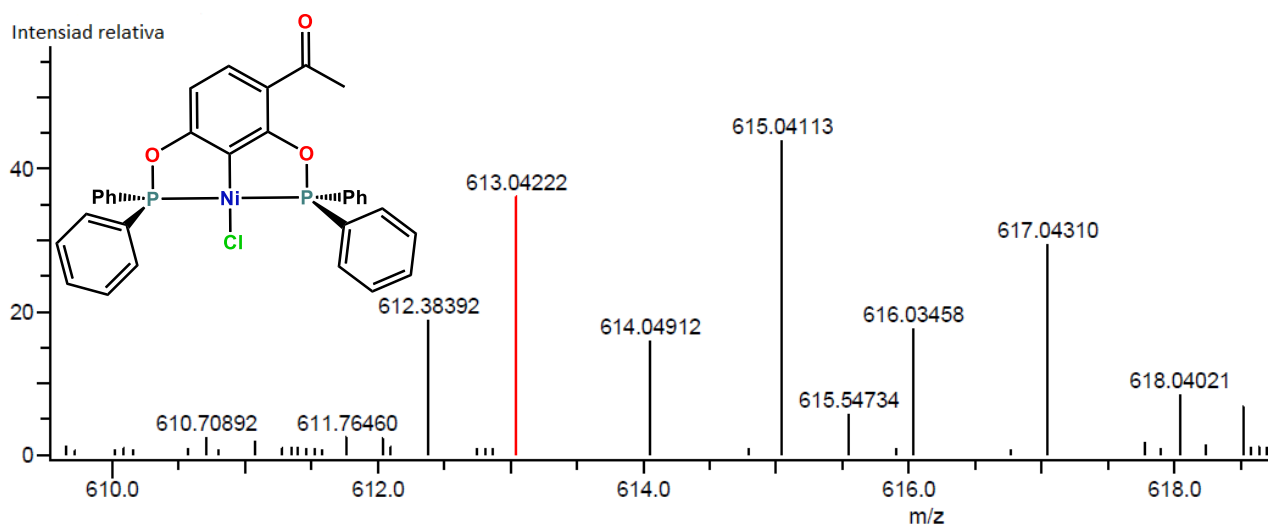
IR (cm<sup>-1</sup>, KBr) 2957 (m), 2925(m), 2869 (m), 1668 (s), 1616 (m), 1570 (s), 1479 (s), 1466 (s), 1420 (m), 1369 (s), 1245 (s), 1178 (m), 1114 (m), 1070 (w), 1027 (s), 1005 (s), 908 (s), 884 (s), 839 (s), 809 (s), 740 (w), 705 (s), 621 (s), 524 (m), 480 (m), 444 (m).

Masas Exactas (m/z, DART+) Teórico: 679.16977 Experimental: 679.16968

Análisis Elem. Teórico: [C] 53.04%, [H] 6.23% Exp: [C] 55.77%, [H] 6.50%, [S] 4.72% [S] 3.69%

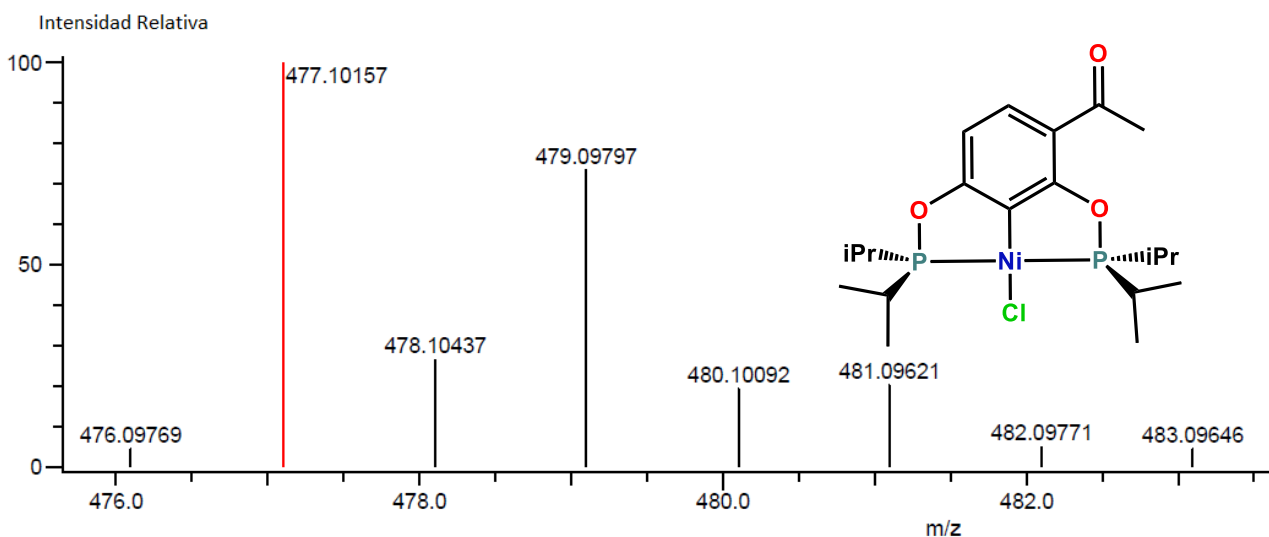
P. de fusión (°C) 229.6 – 230.4

## APÉNDICE 2. COLECCIÓN DE ESPECTROS: ESPECTROMETRÍA DE MASAS DART<sup>+</sup>



Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
613.04222	613.03992	2.31	3.76	$^{12}\text{C}_{32}^{1}\text{H}_{26}^{35}\text{Cl}_1^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2$

Figura 46. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2)_2\}]$  (1)



Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
477.10157	477.10252	-0.95	-1.99	$^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{34}^{35}\text{Cl}_1^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2$

Figura 47. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (2)

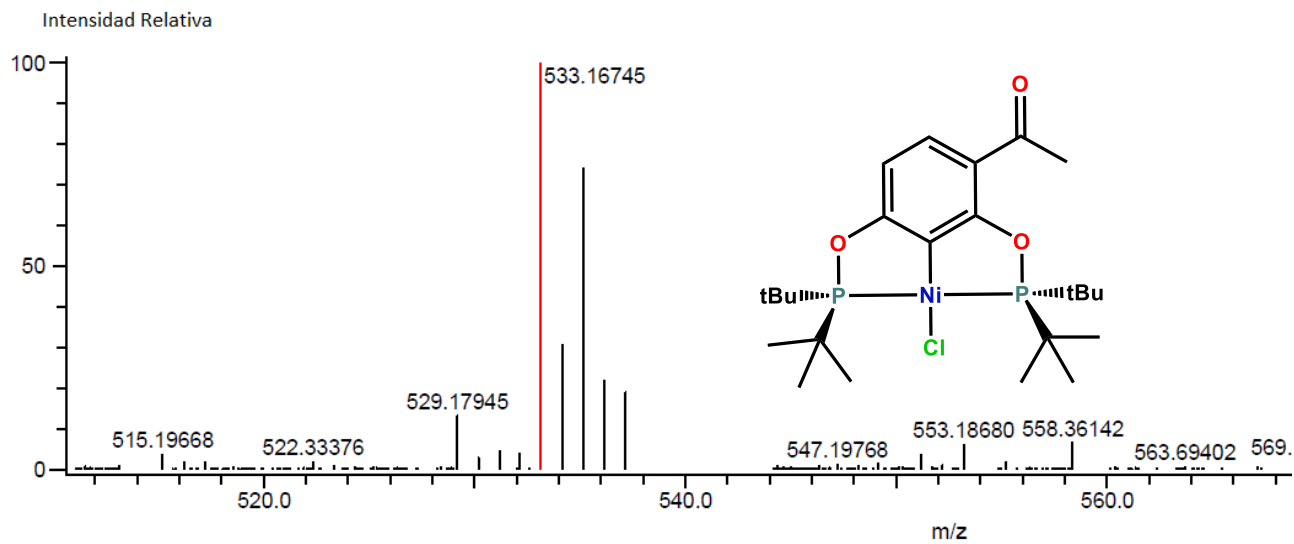


Figura 48. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu)}_2\}]$  (3)

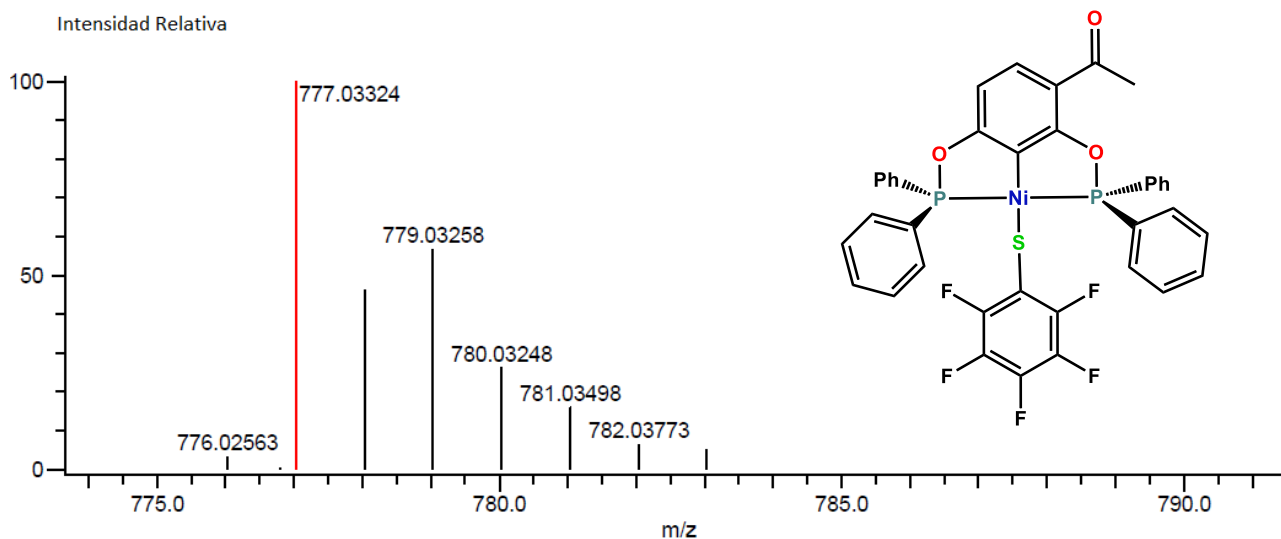
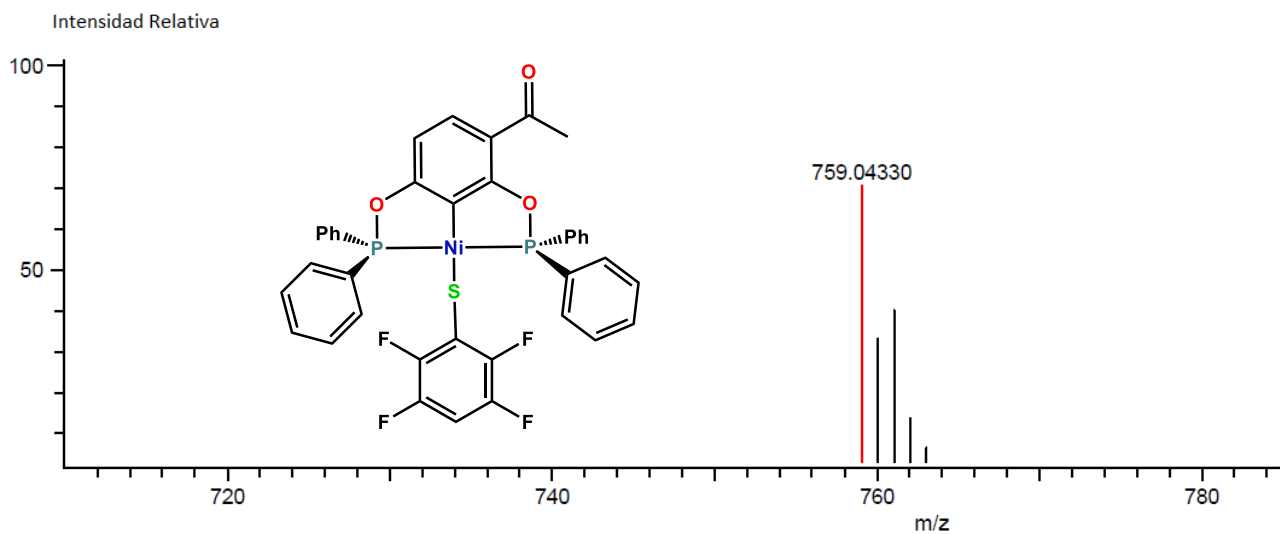


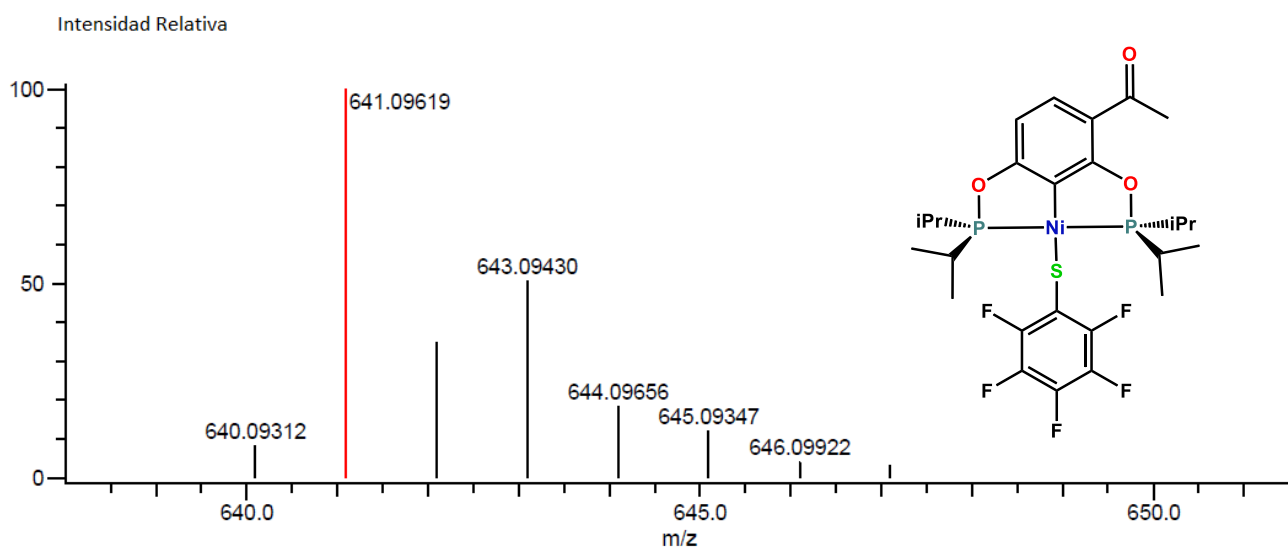
Figura 49. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPh)}_2\}]$  (4)





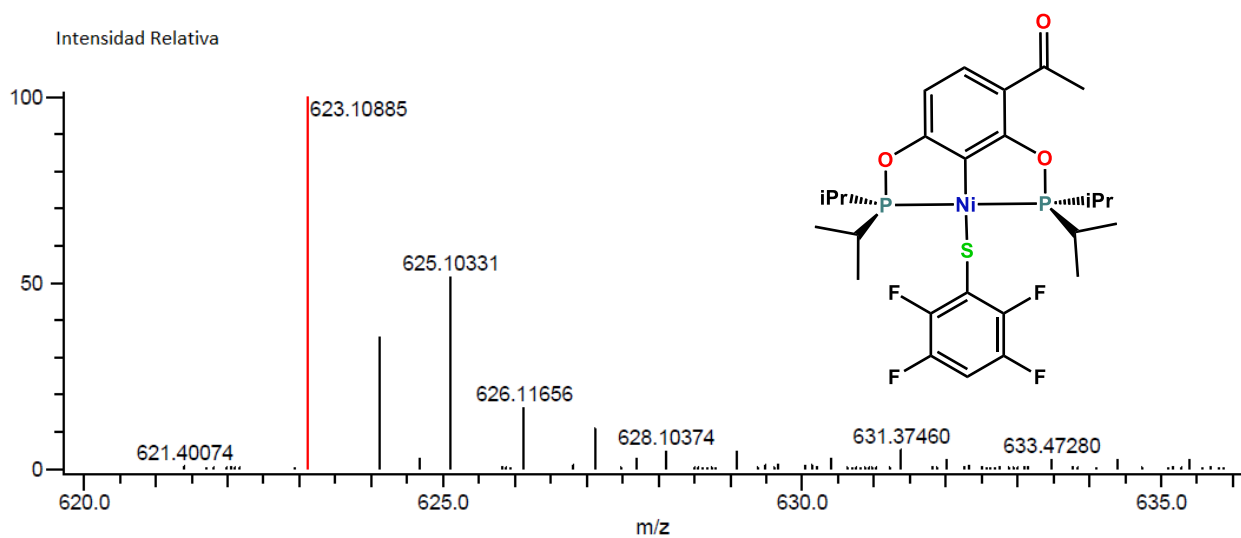
Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
759.04330	759.04457	-1.27	-1.67	$^{12}\text{C}_{38}^{1}\text{H}_{27}^{19}\text{F}_4^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2^{32}\text{S}_1$

Figura 50. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (5)



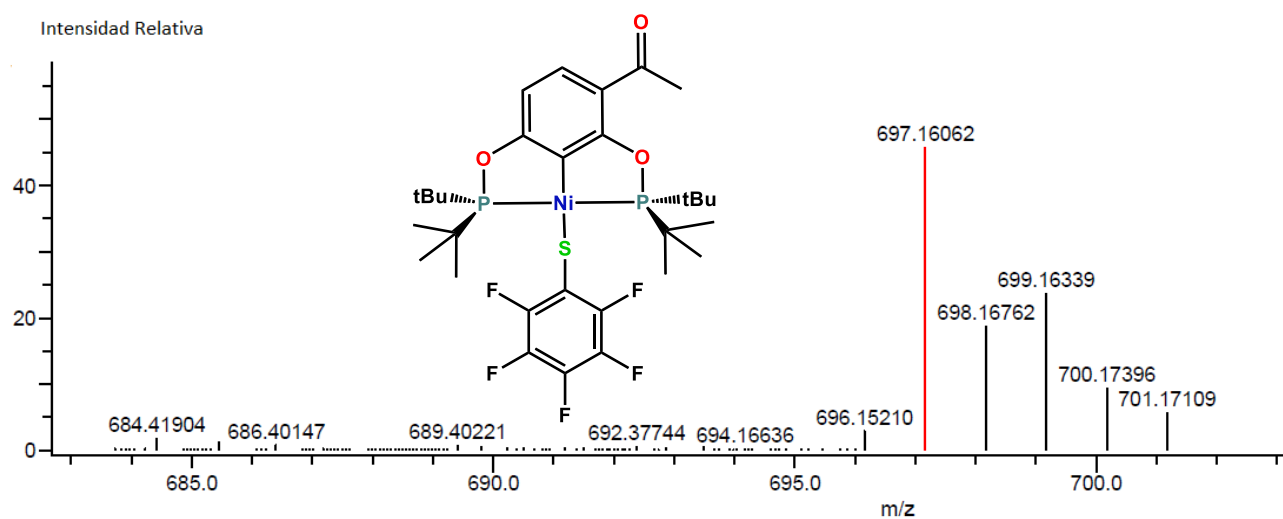
Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
641.09619	641.09775	-1.56	-2.44	$^{12}\text{C}_{26}^{1}\text{H}_{34}^{19}\text{F}_5^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2^{32}\text{S}_1$

Figura 51. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPiPr}_2\text{)}_2\}]$  (6)



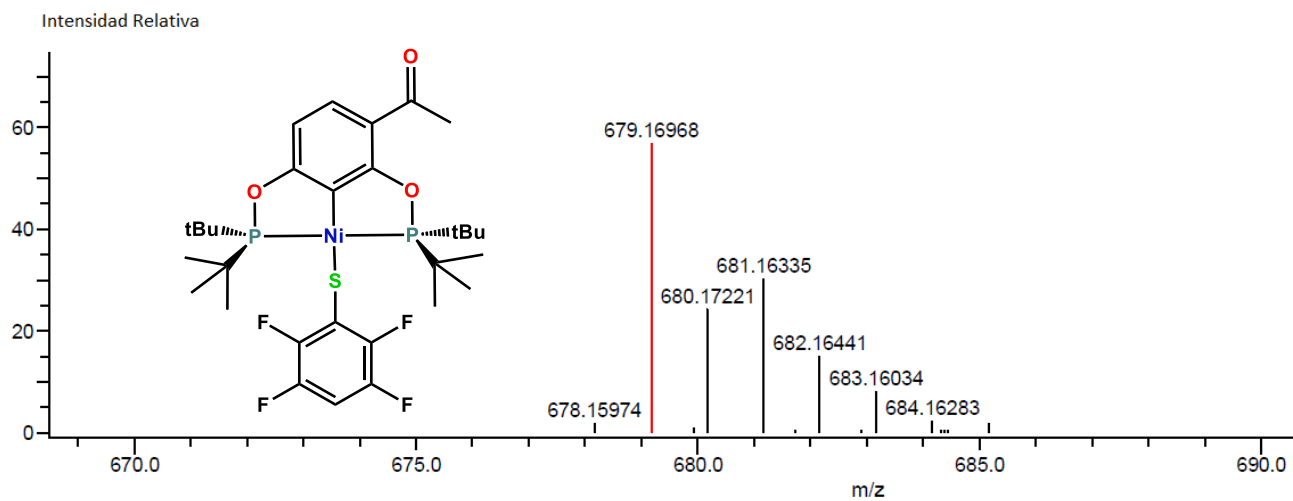
Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
623.10885	623.10717	1.67	2.68	$^{12}\text{C}_{26}^{1}\text{H}_{35}^{19}\text{F}_4^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2^{32}\text{S}_1$

Figura 52. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (7)



Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
697.16062	697.16035	0.27	0.38	$^{12}\text{C}_{30}^{1}\text{H}_{42}^{19}\text{F}_5^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2^{32}\text{S}_1$

Figura 53. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (8)



Masa	Masa Calculada	Diferencia de masa (mmu)	Diferencia de masa (ppm)	Fórmula
679.16968	679.16977	-0.10	-0.14	$^{12}\text{C}_{30}^{1}\text{H}_{43}^{19}\text{F}_4^{58}\text{Ni}_1^{16}\text{O}_3^{31}\text{P}_2^{32}\text{S}_1$

Figura 54. Espectro de masas DART<sup>+</sup> del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (9)

### APÉNDICE 3. COLECCIÓN DE ESPECTROS: RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

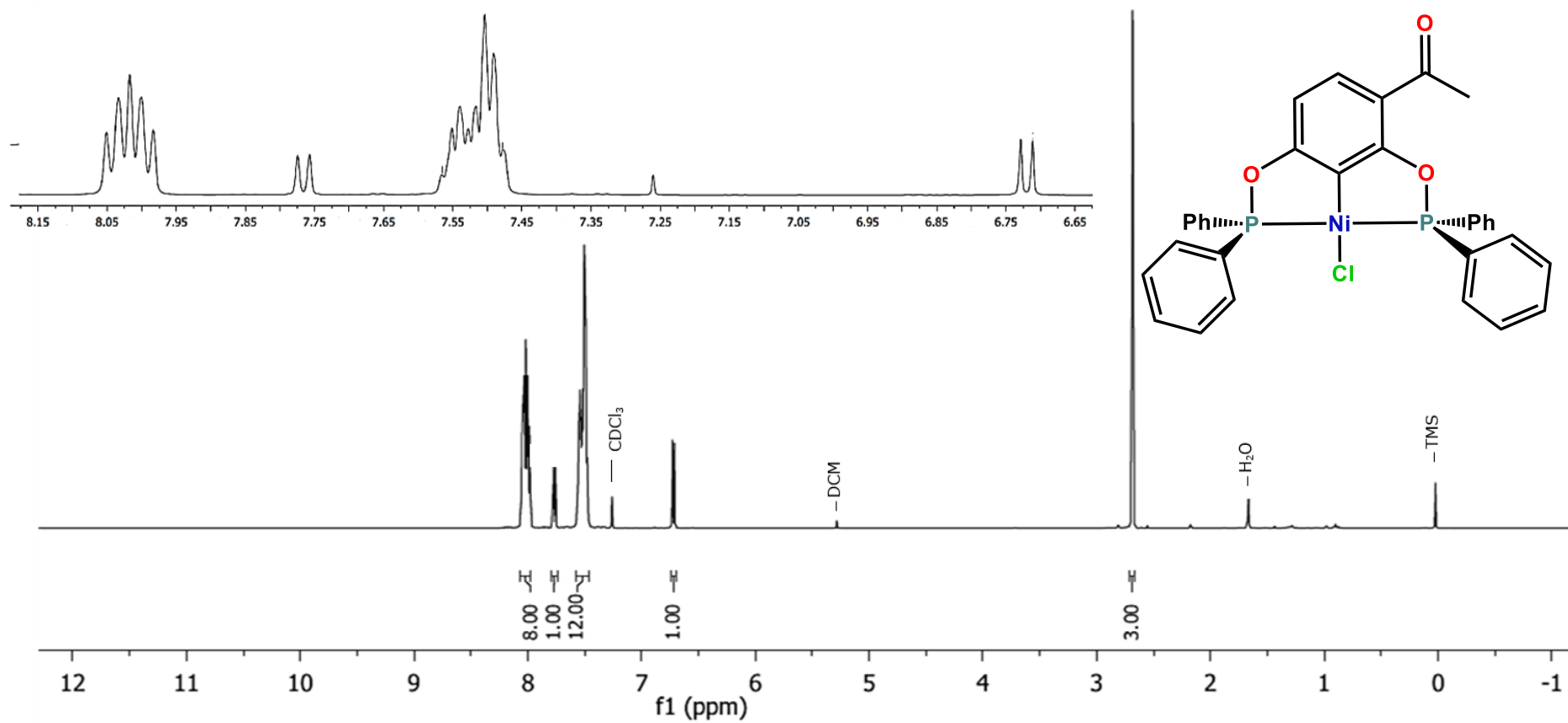


Figura 55. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (1)

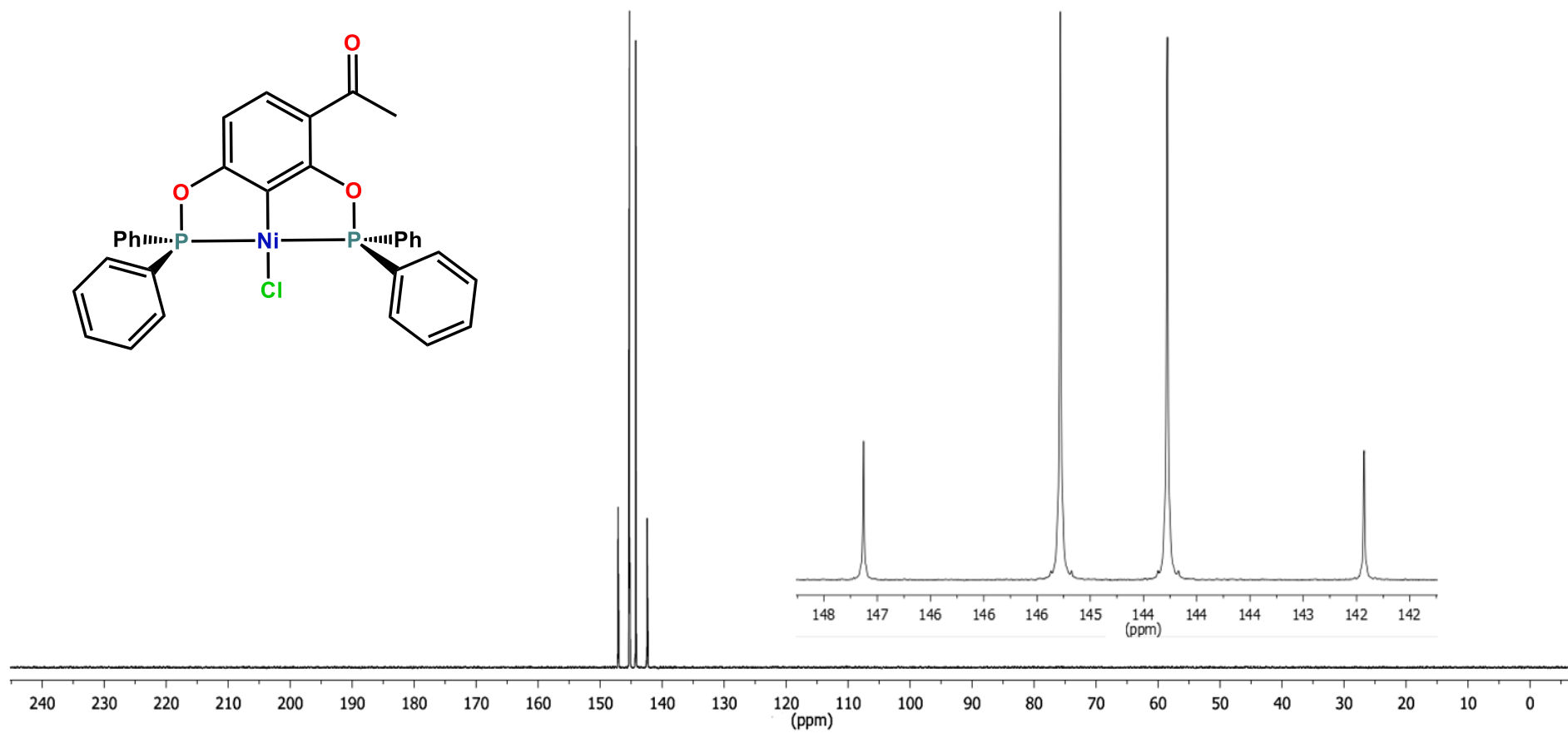


Figura 56. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (1)

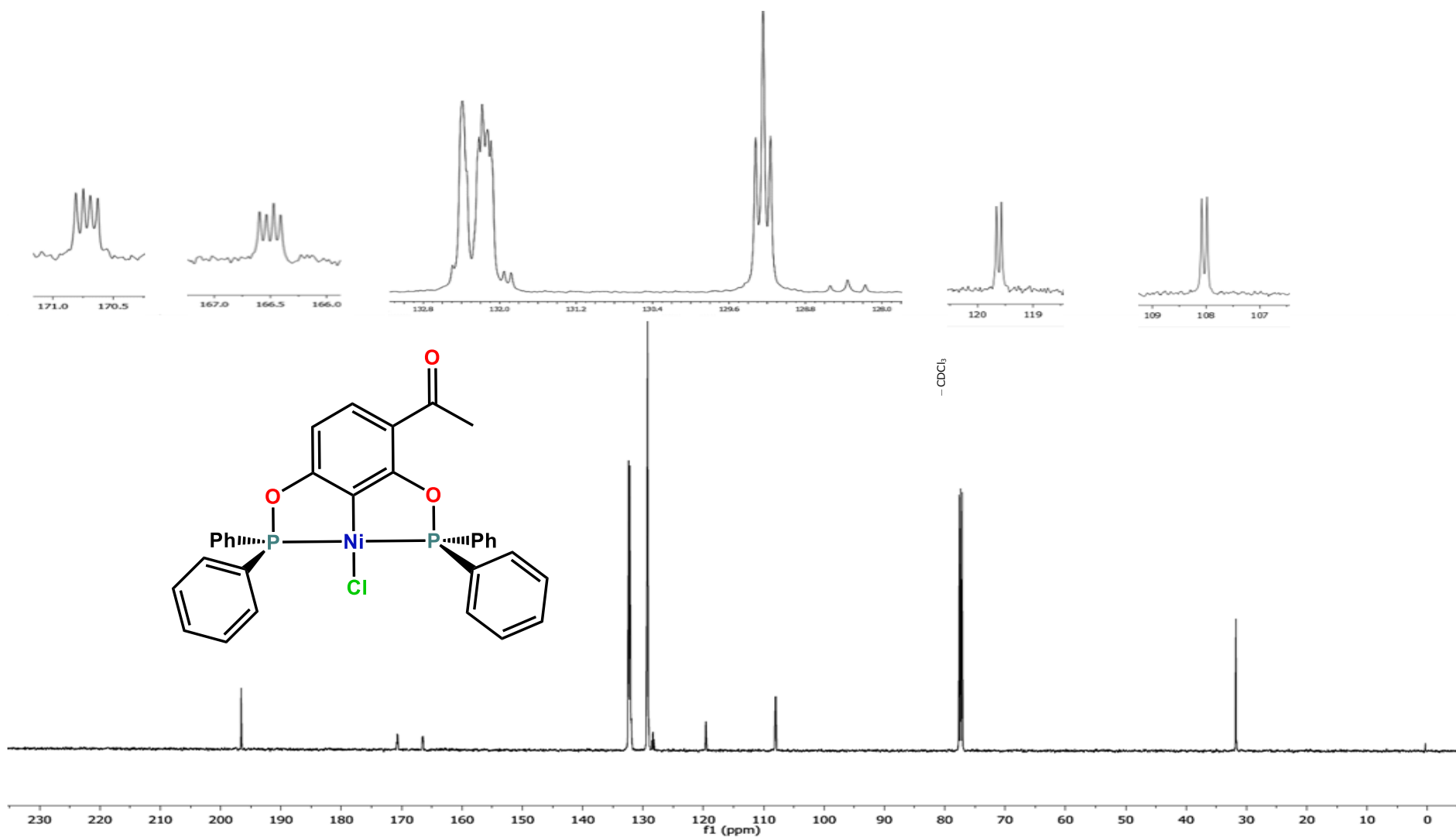


Figura 57. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (1)

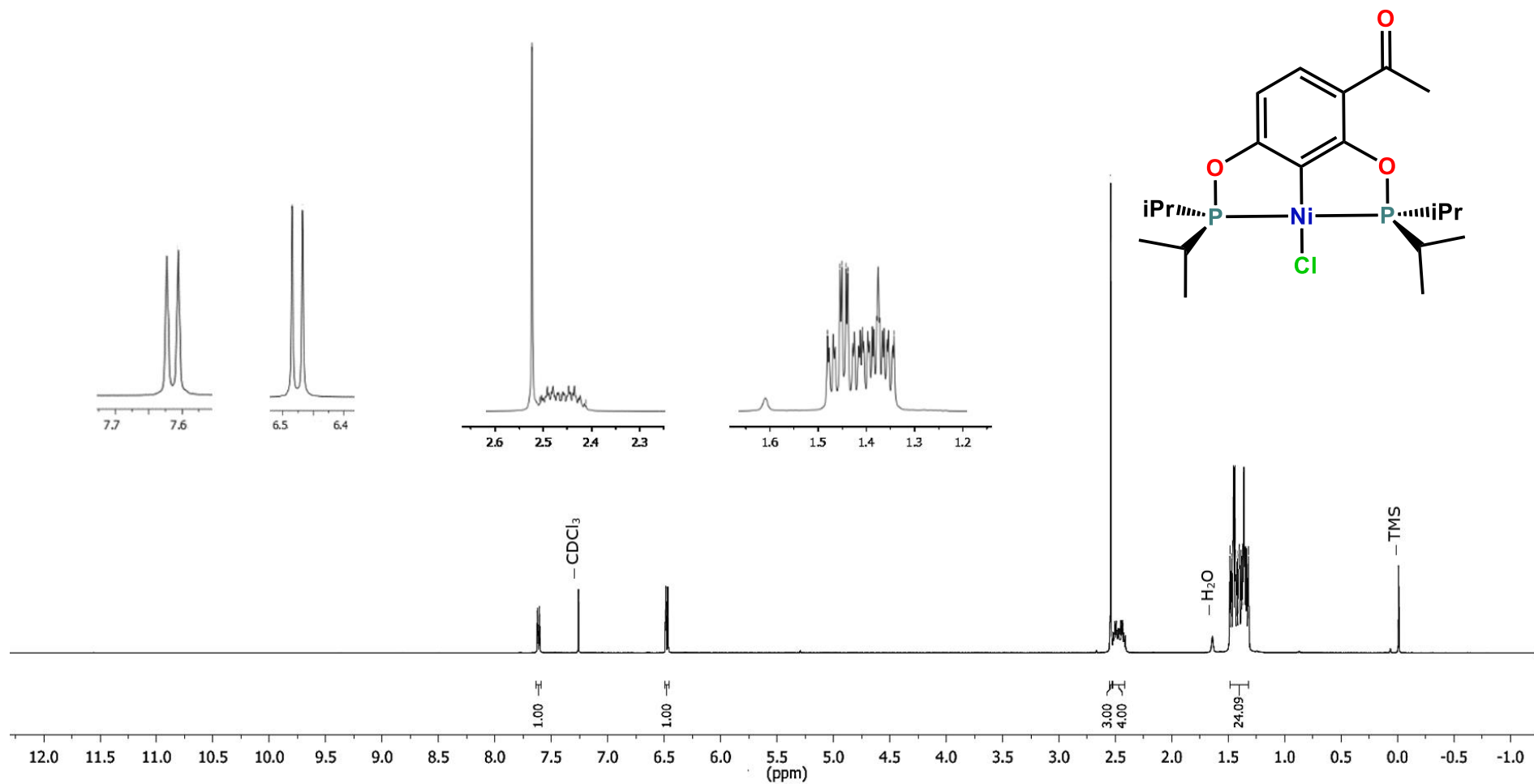


Figura 58. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (2)

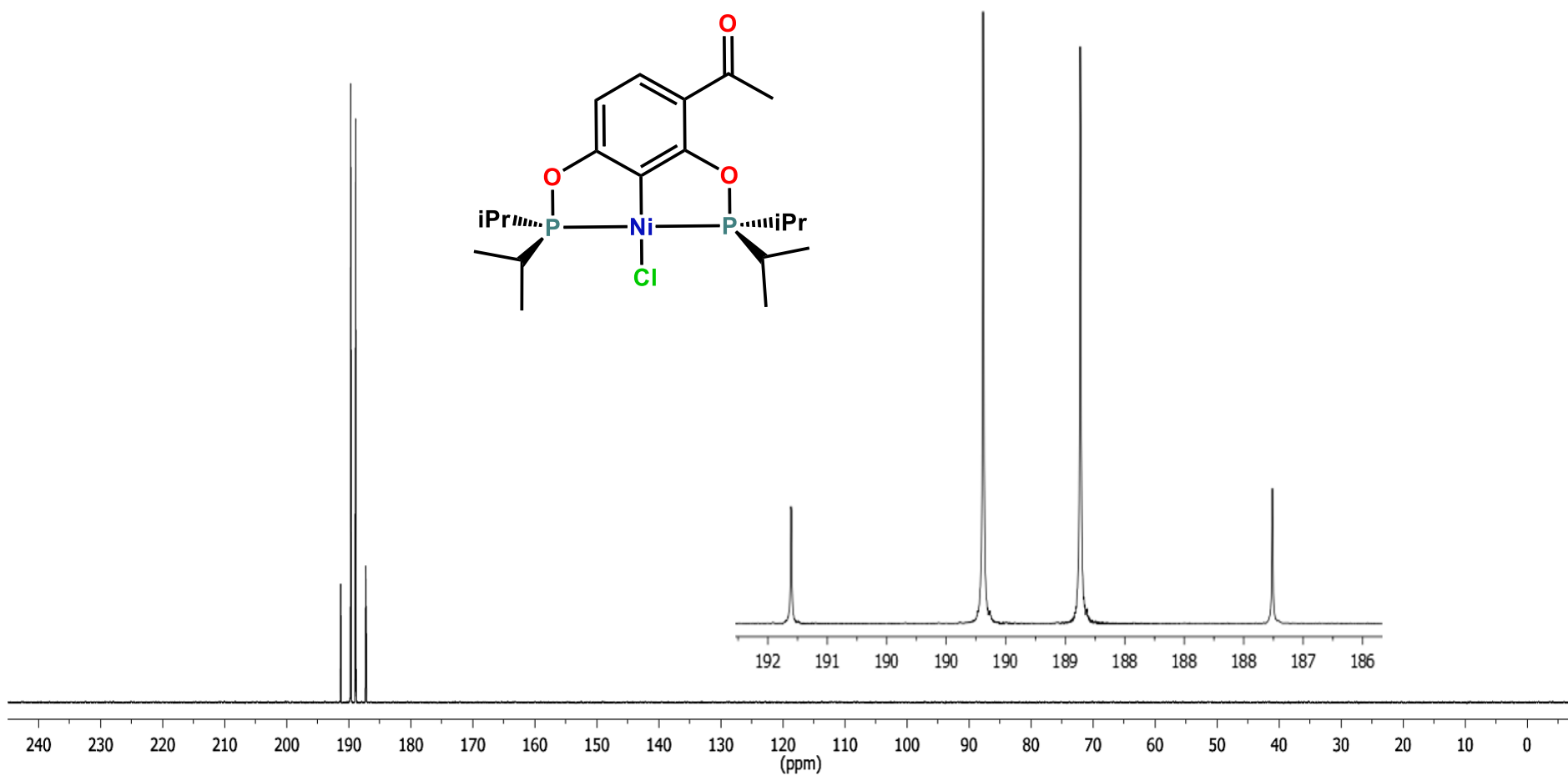


Figura 59. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_5\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (2)



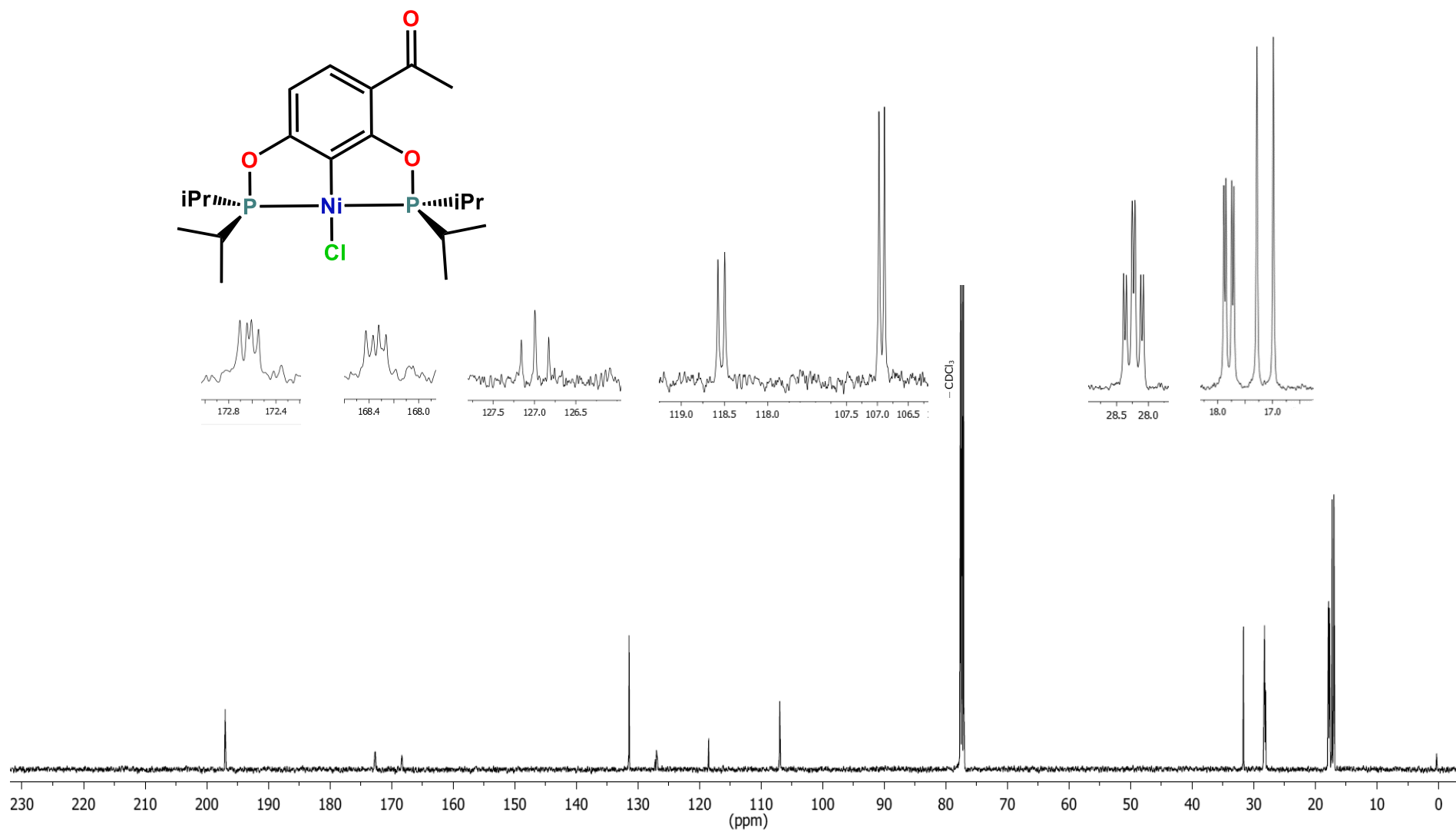


Figura 60. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (2)

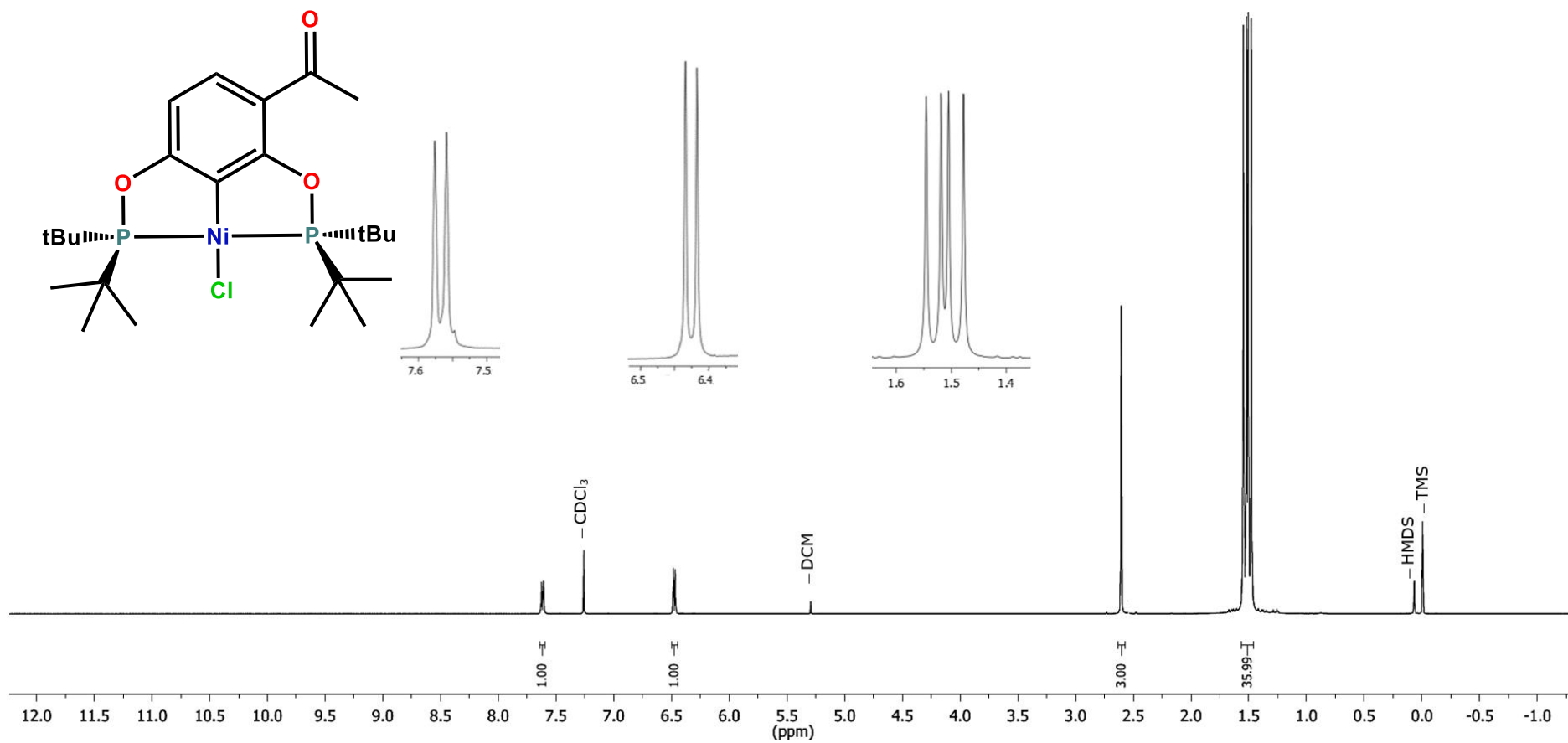


Figura 61. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 25°C) del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (3)

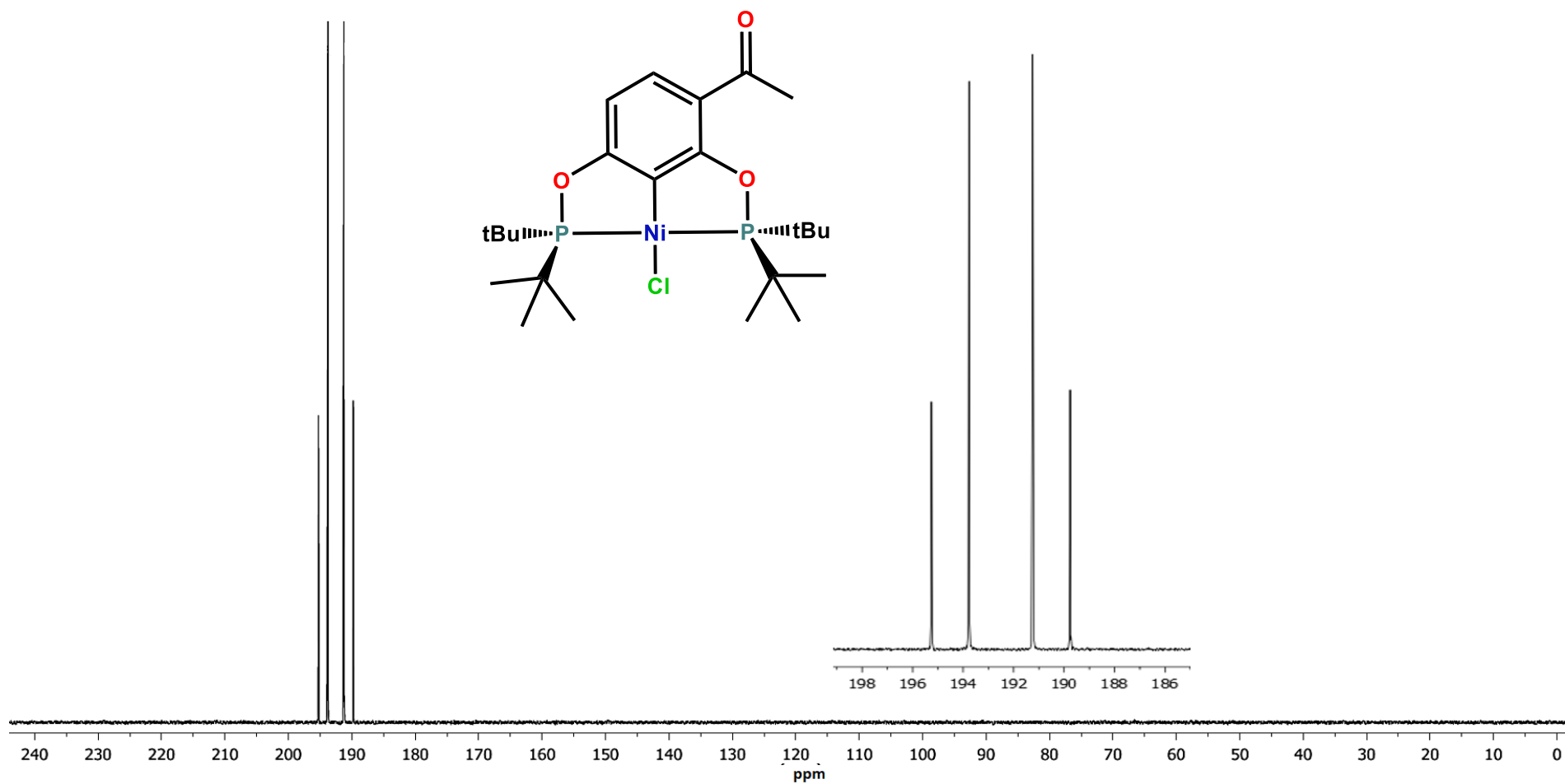


Figura 62. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (3)

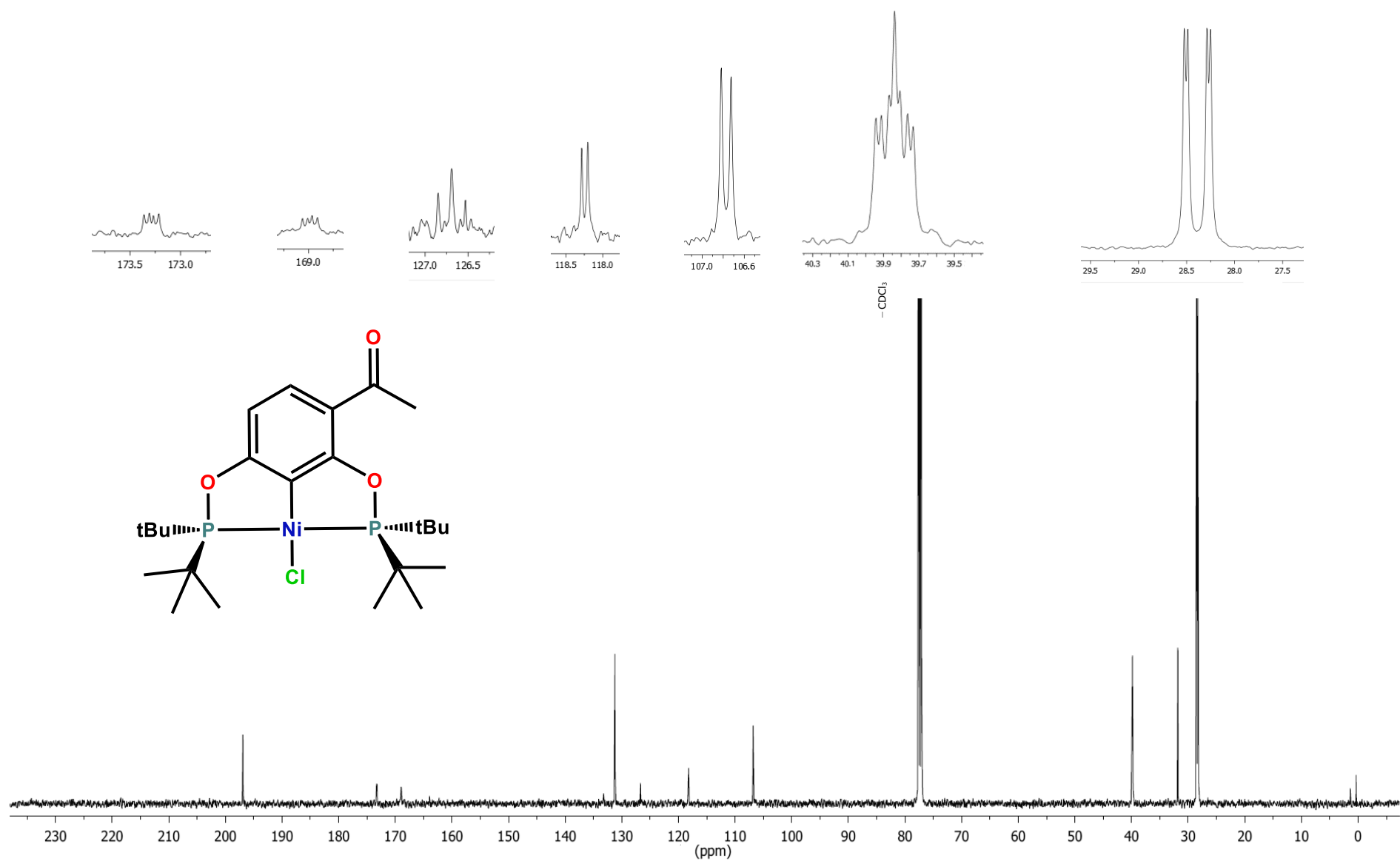


Figura 63. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OP}^t\text{Bu)}_2\}]$  (3)

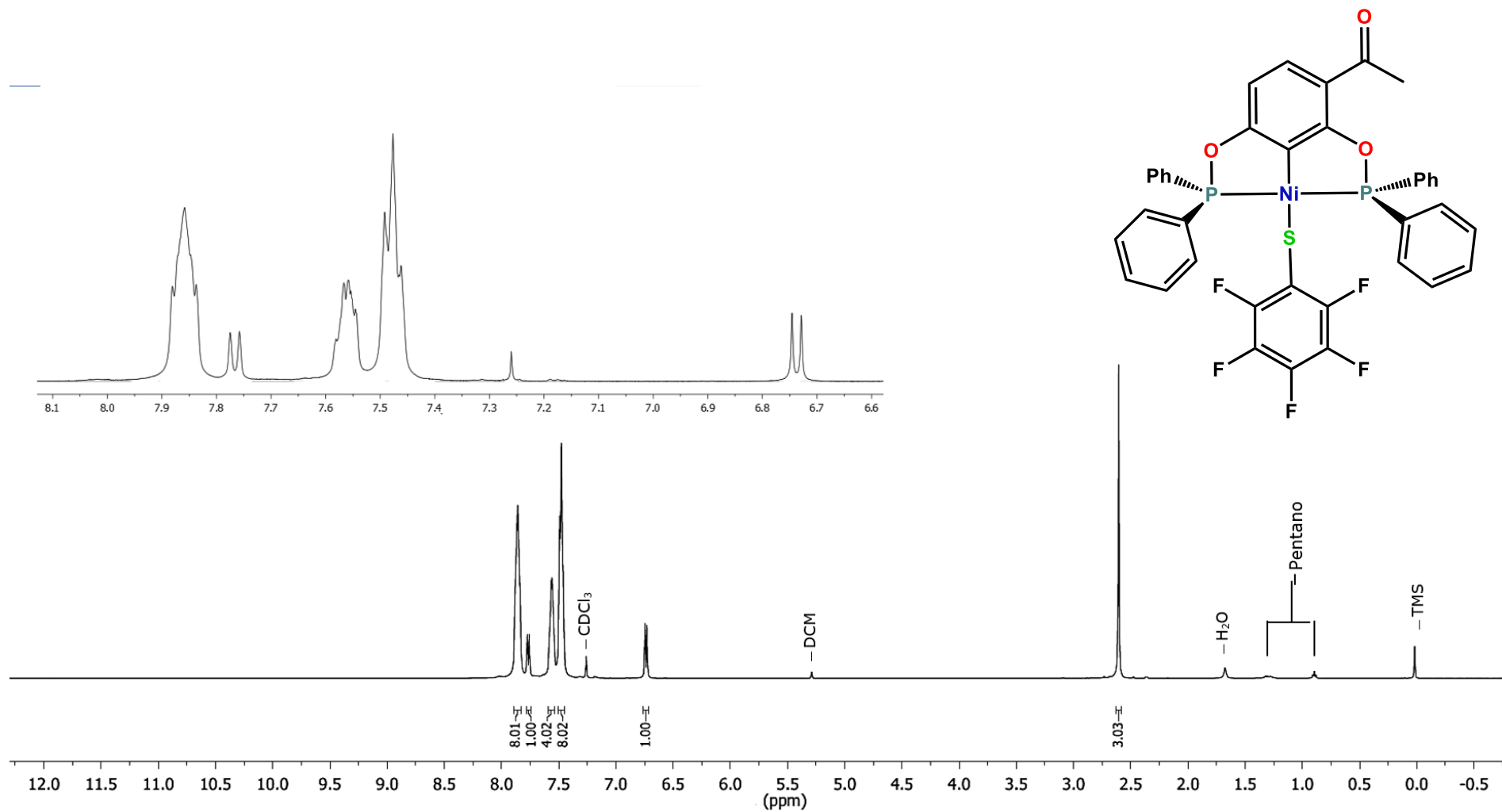


Figura 64. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-(OPPh)}_2\}]$  (4)

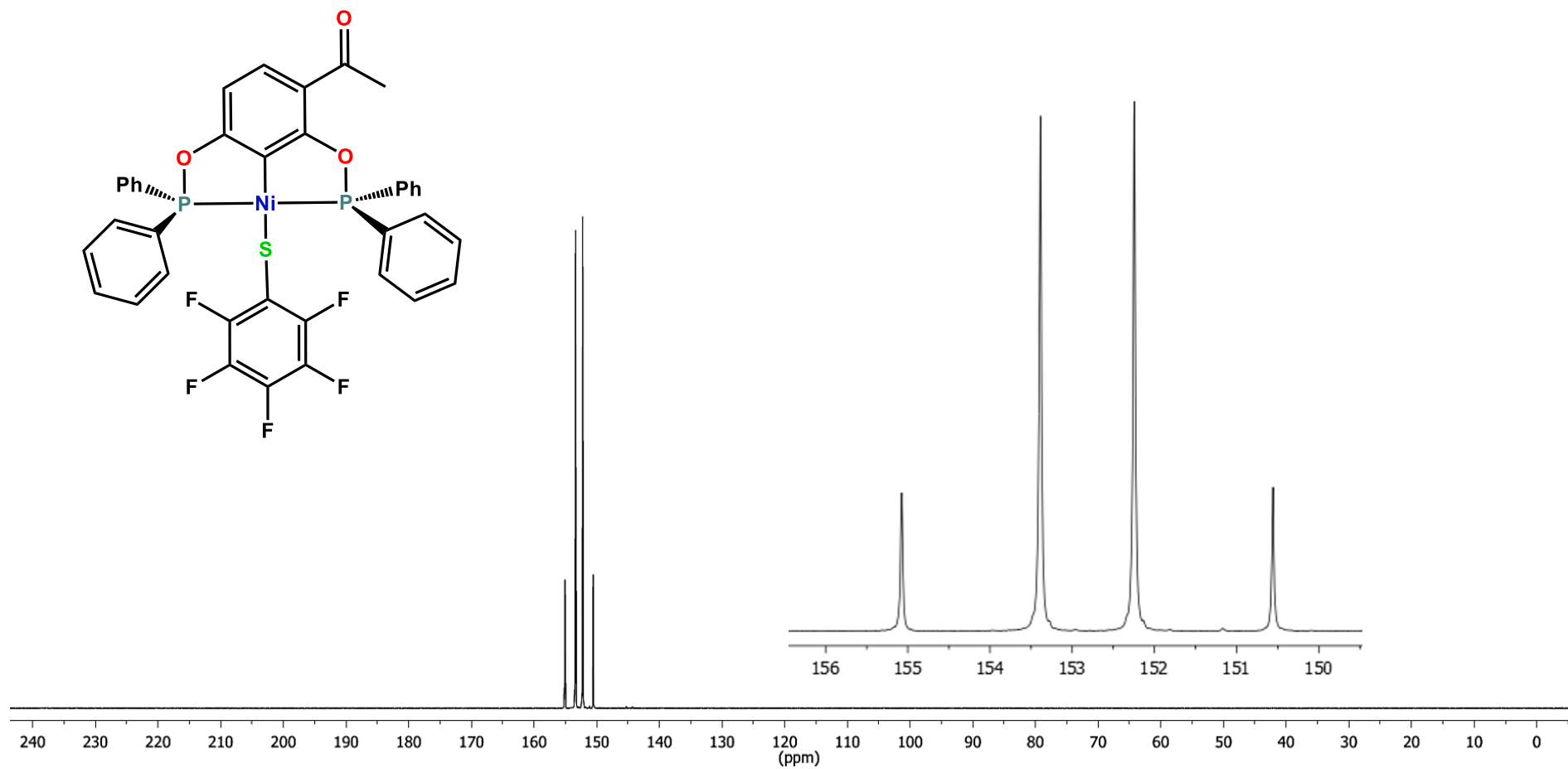


Figura 65. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>, 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2-3-(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})-2,6-(\text{OPPh}_2)_2\}]$  (4)

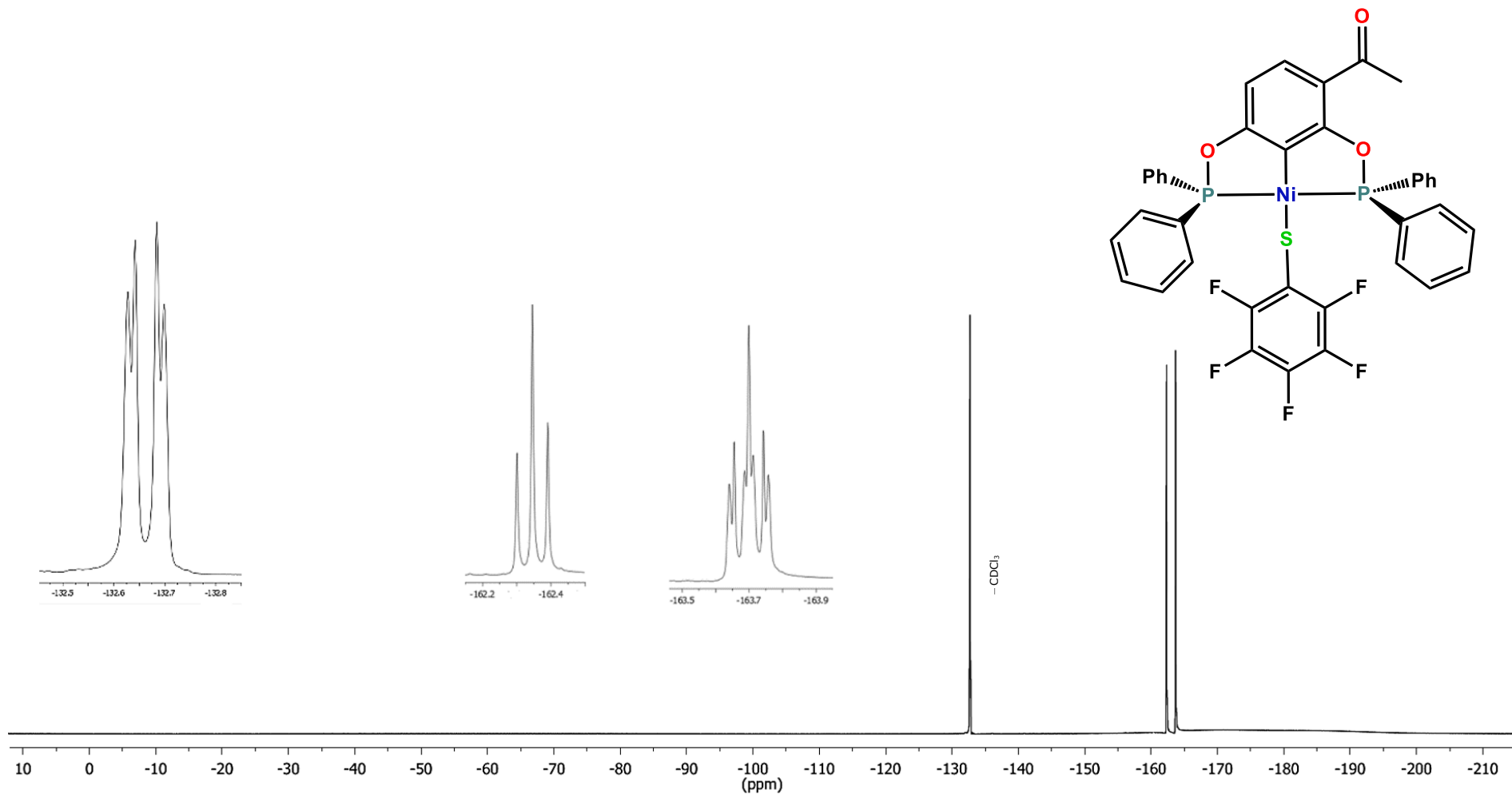


Figura 66. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2-3-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-2,6-(\text{OPPh}_2)_2\}]$  (4)

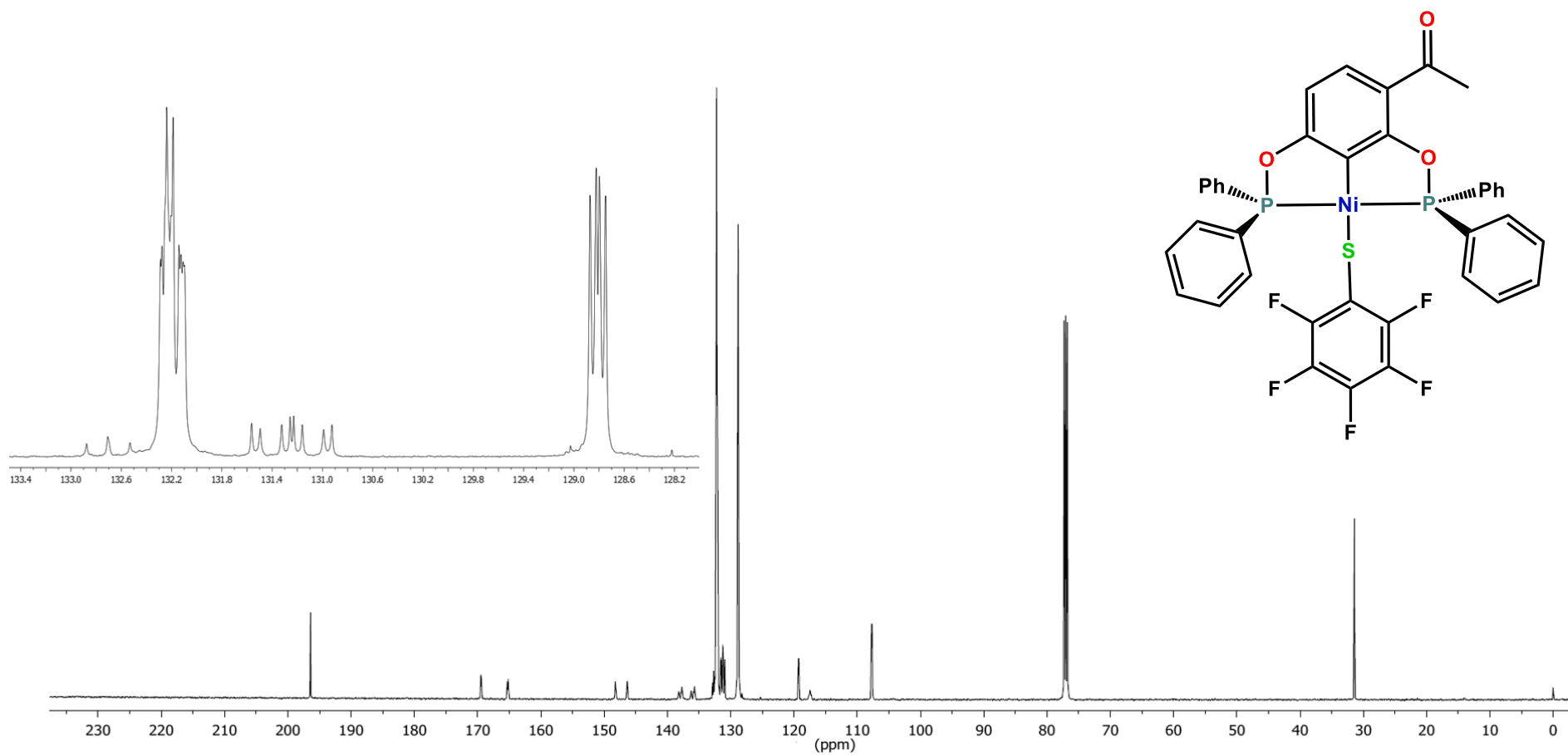


Figura 67. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPh}_2\text{)}_2\}]$  (4)



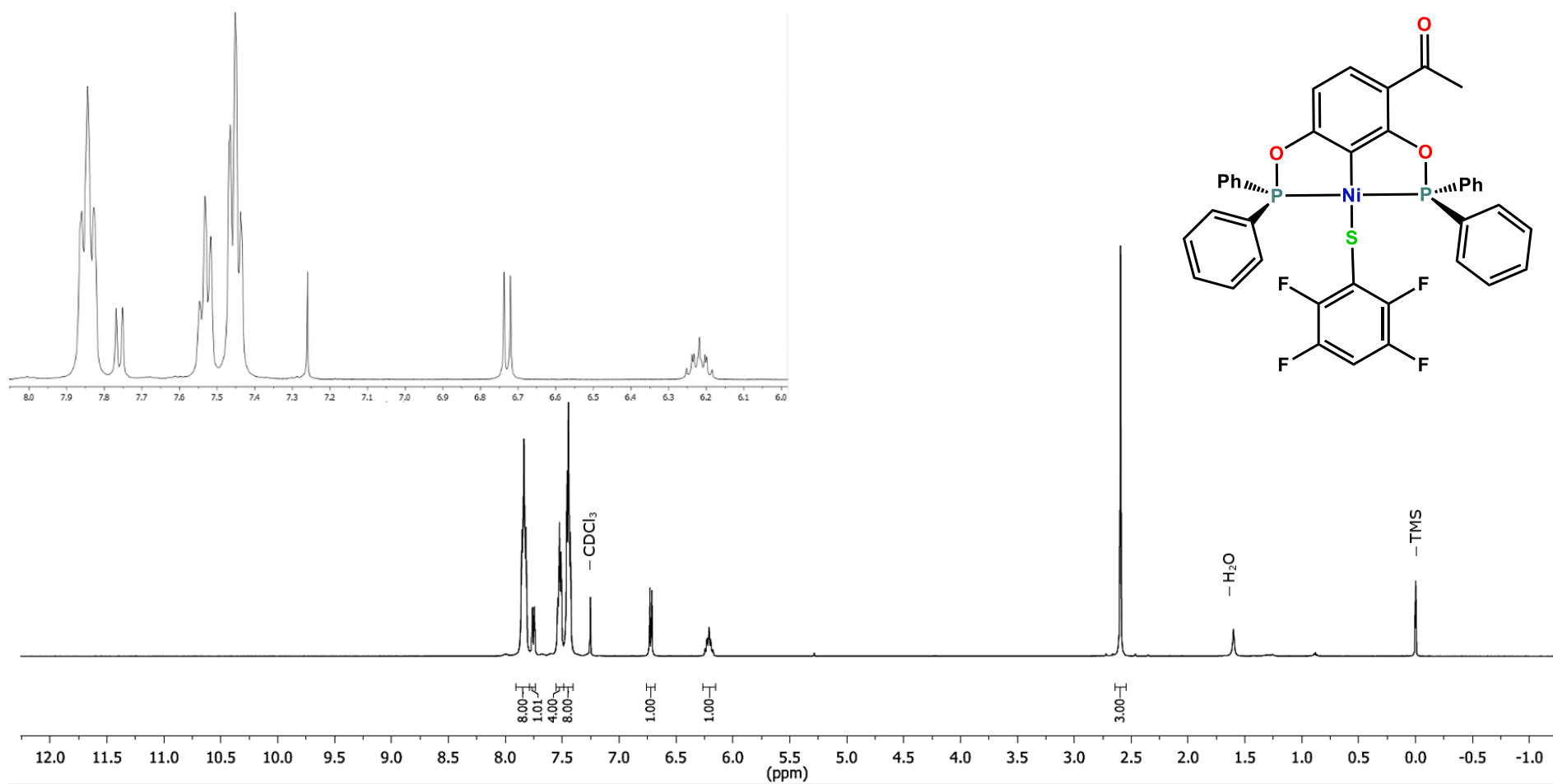


Figura 68. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPh}_2\text{)}_2\}]$  (5)

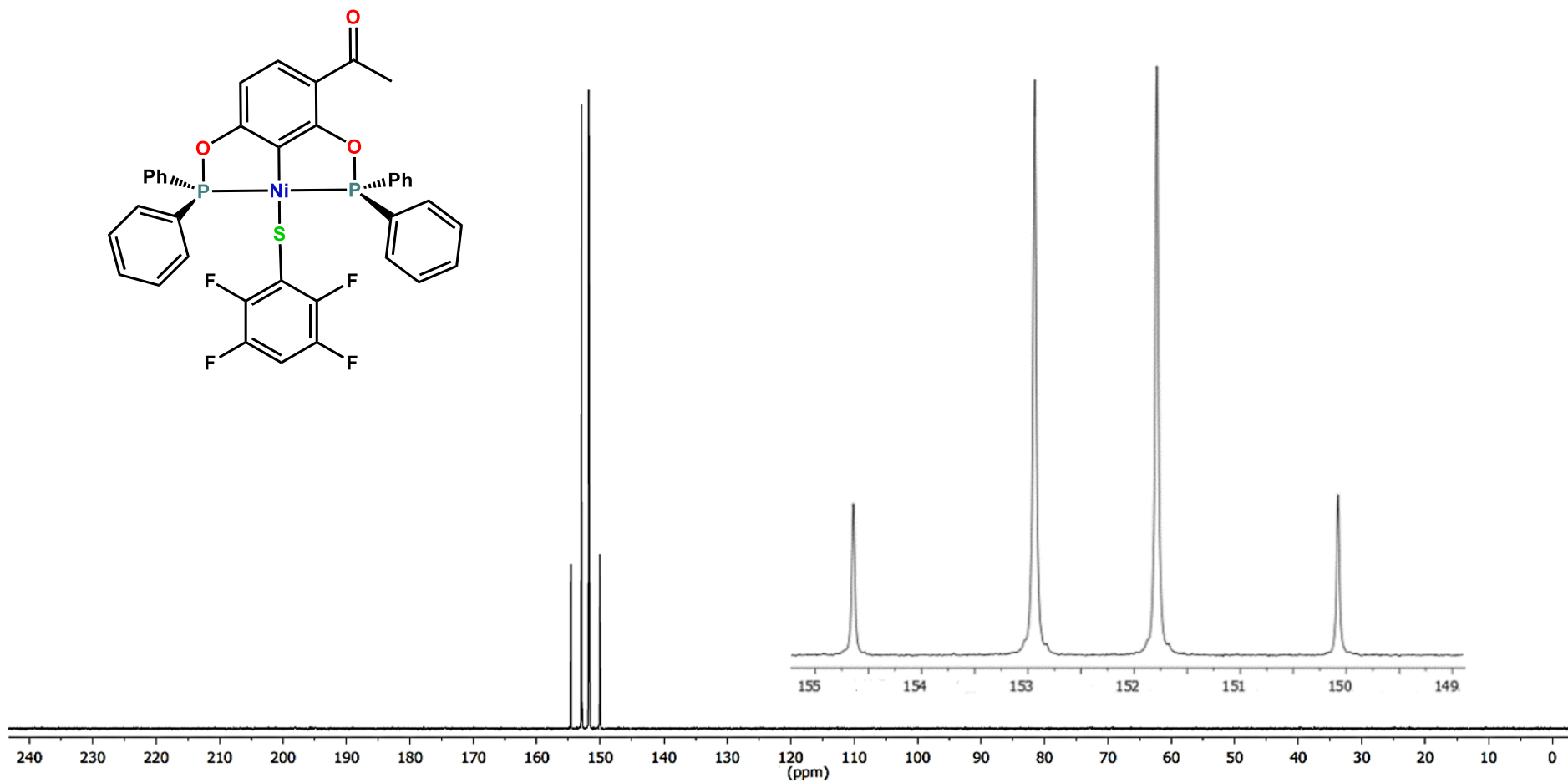


Figura 69. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (5)

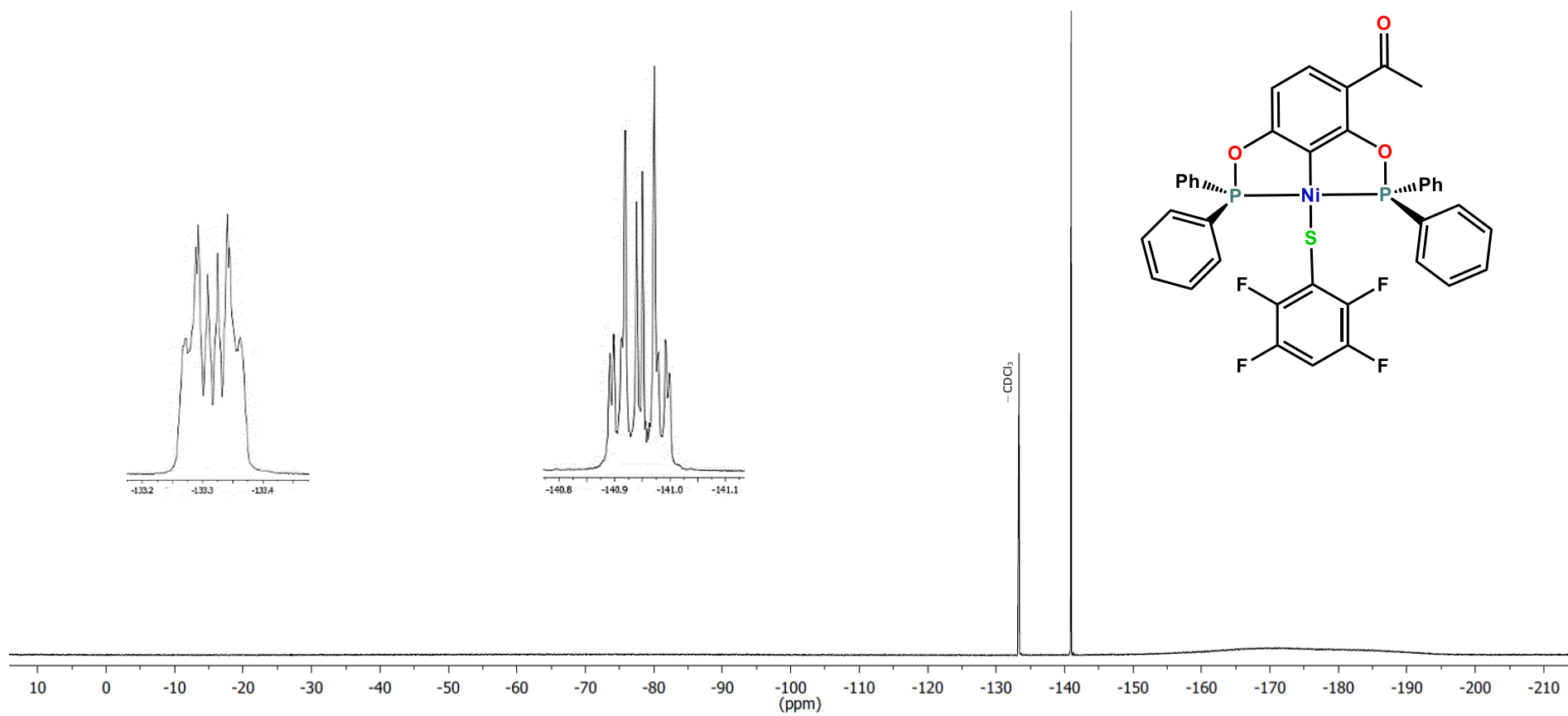


Figura 70. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$  (**5**)

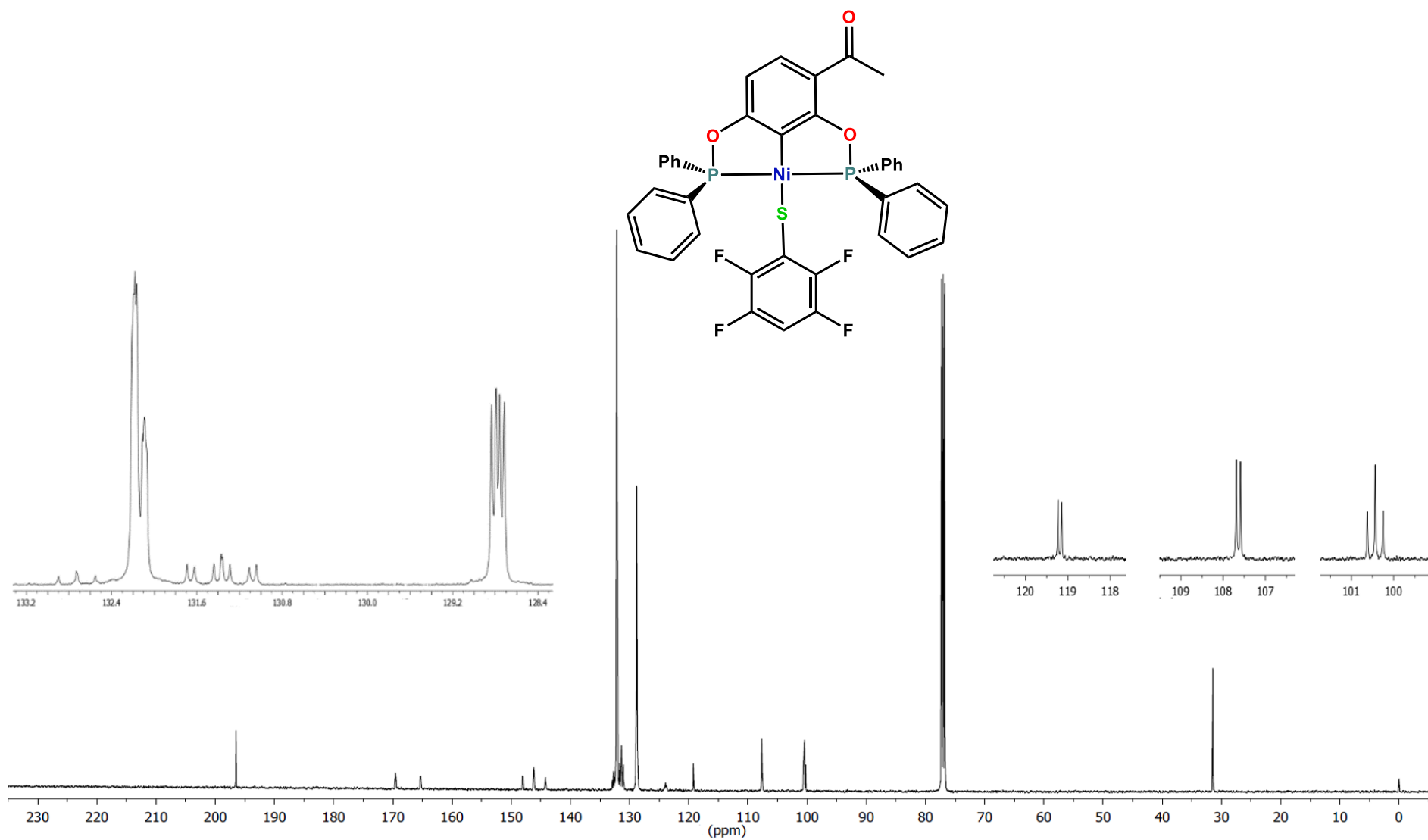


Figura 71. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (5)

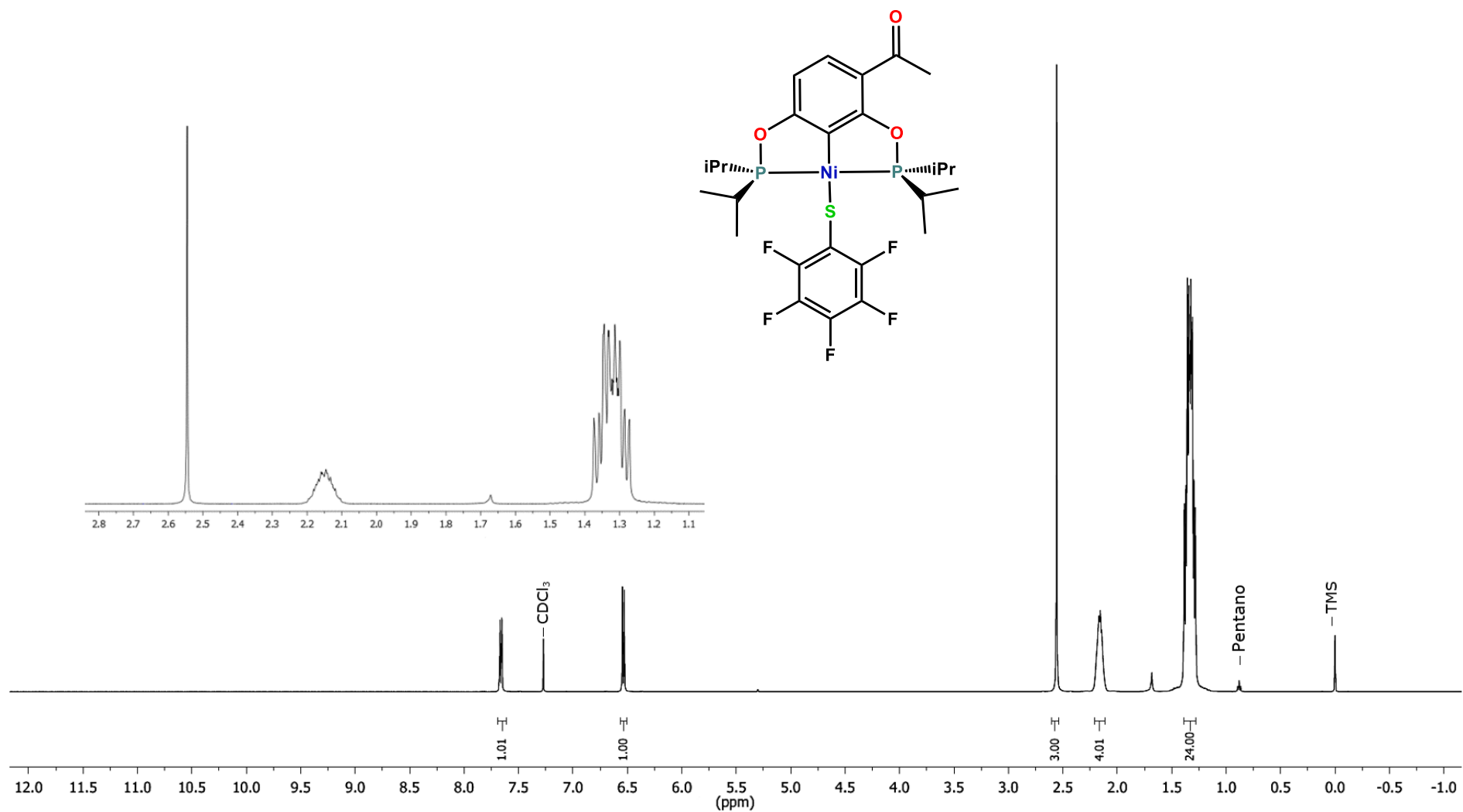


Figura 72. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)-}2,6\text{-(OP}^i\text{Pr)}_2\}]$  (6)

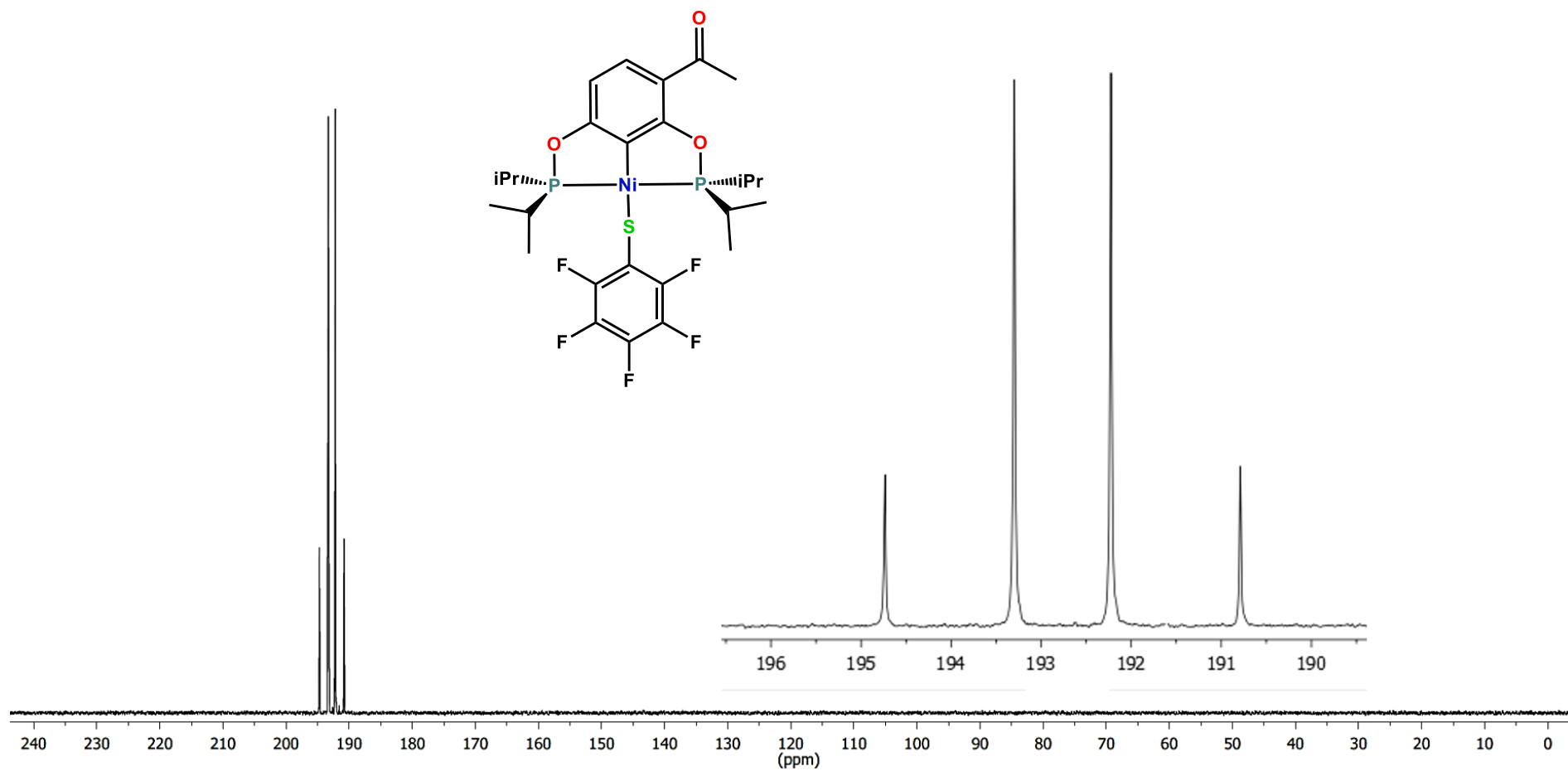


Figura 73. Espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 202.5 MHz, 25°C) del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>}] (6)

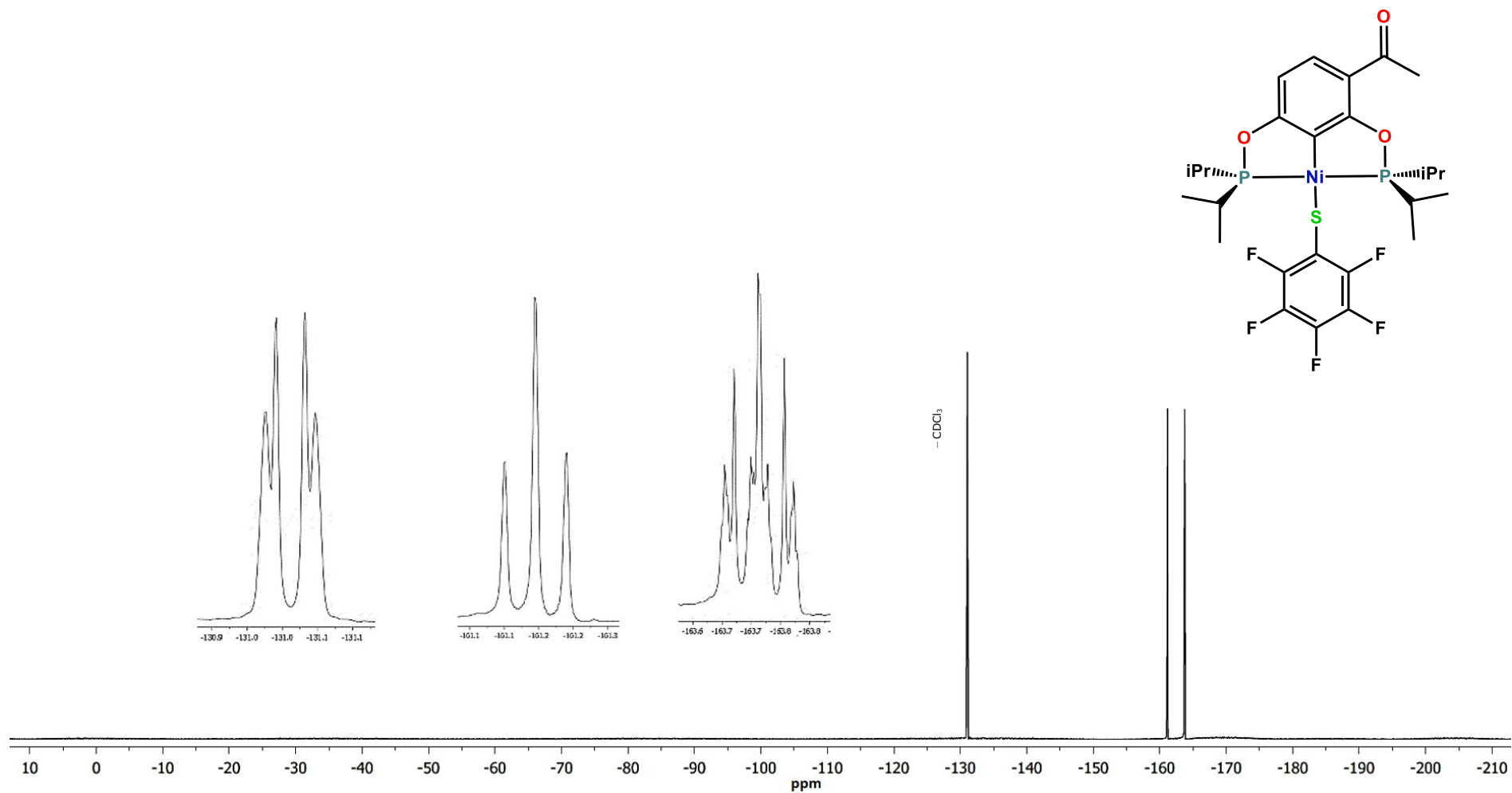


Figura 74. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2-3-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-2,6-(\text{O}^i\text{Pr})_2\}]$  (**6**)

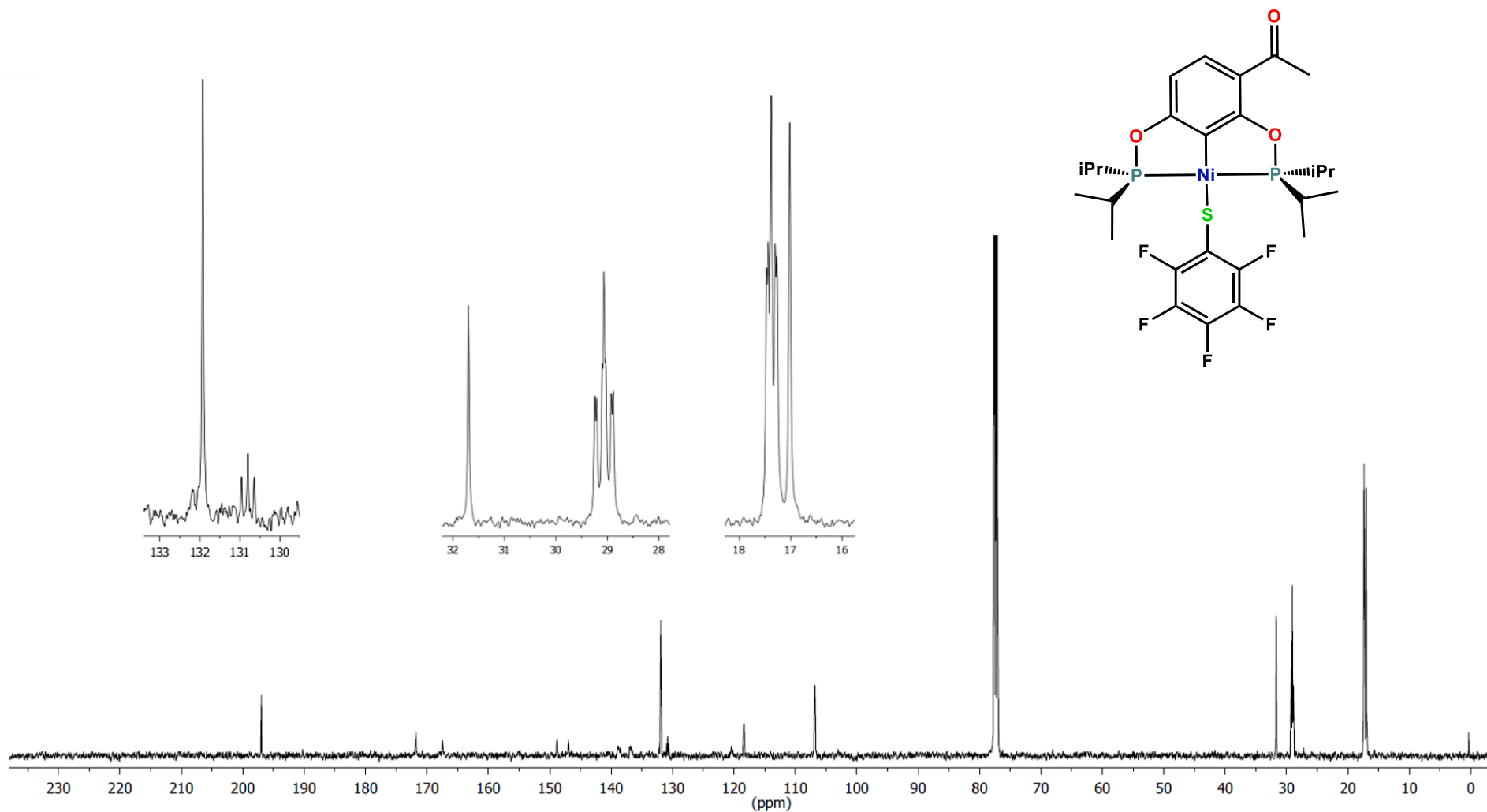


Figura 75. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2-3-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-2,6-(\text{OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (6)



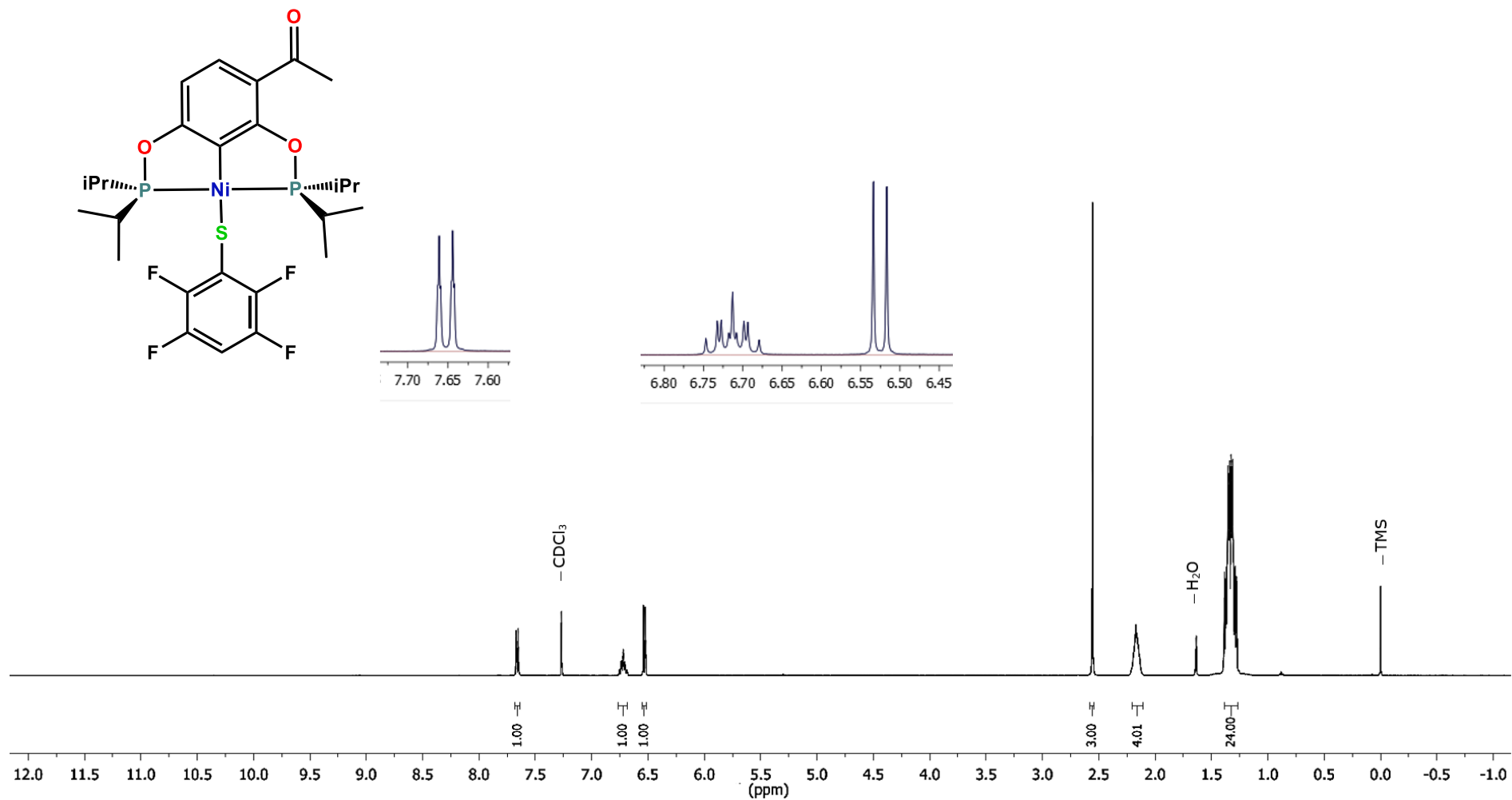


Figura 76. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_5\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr)}_2\}]$  (7)

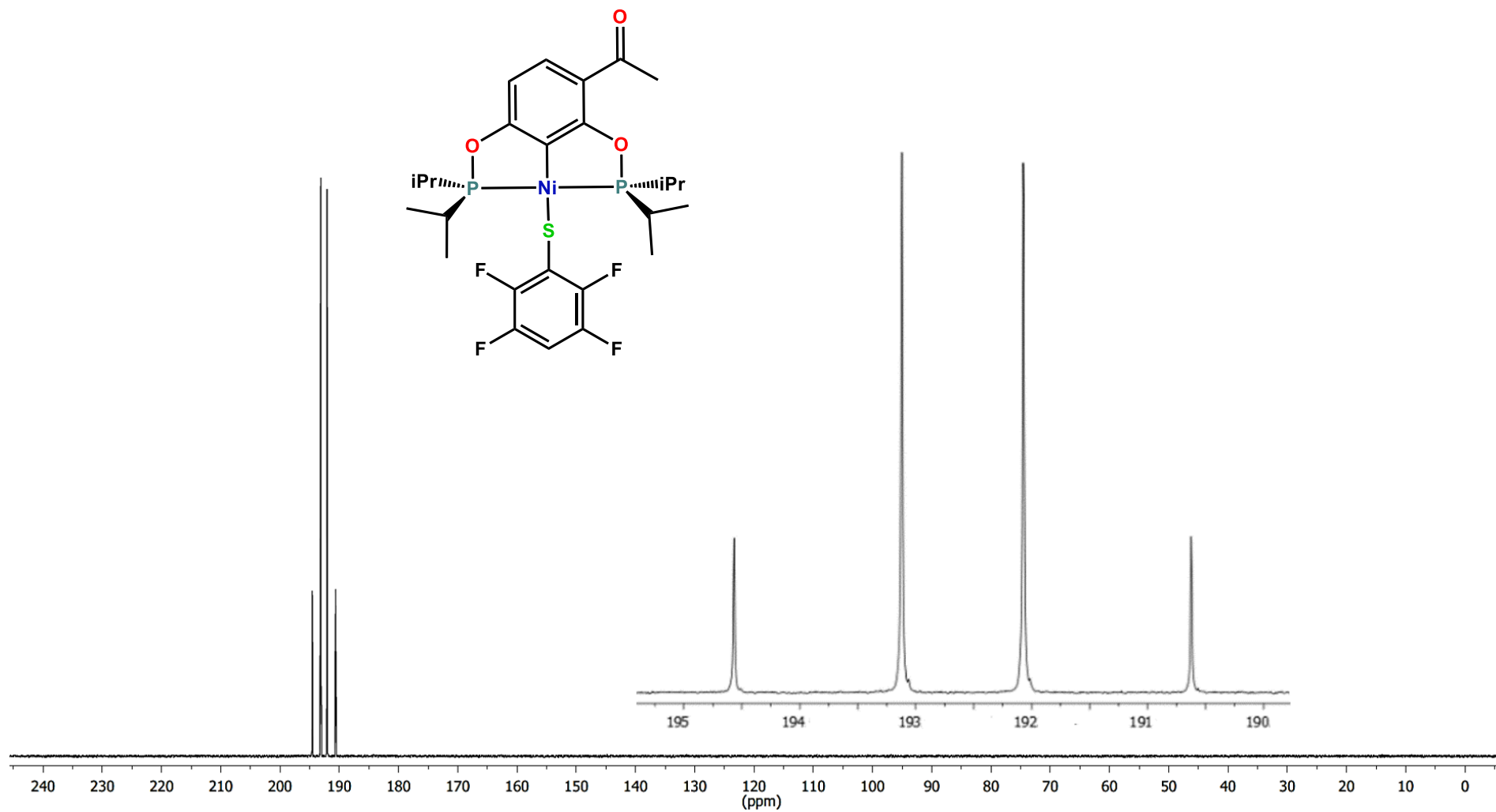


Figura 77. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (7)

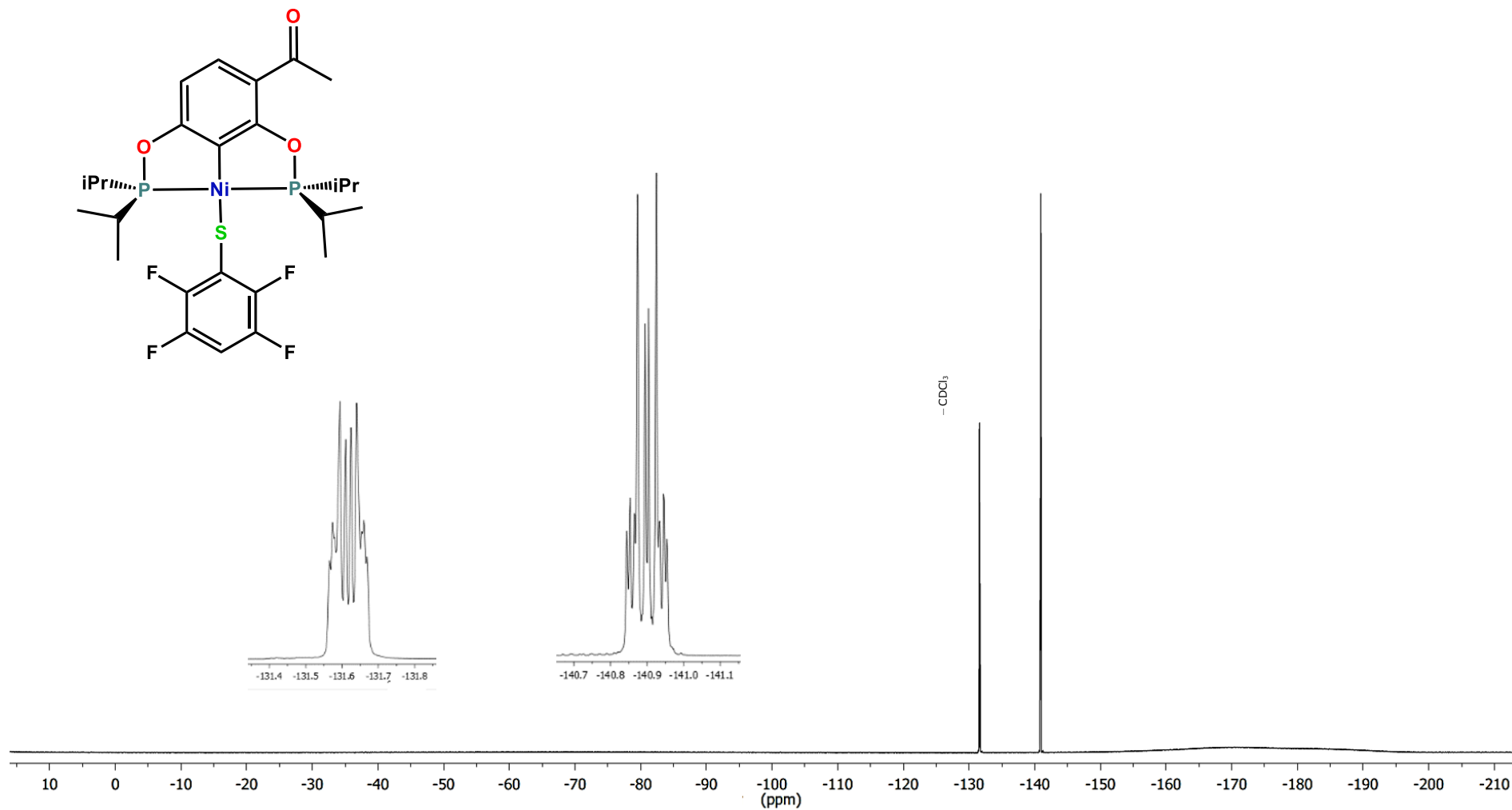


Figura 78. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (7)

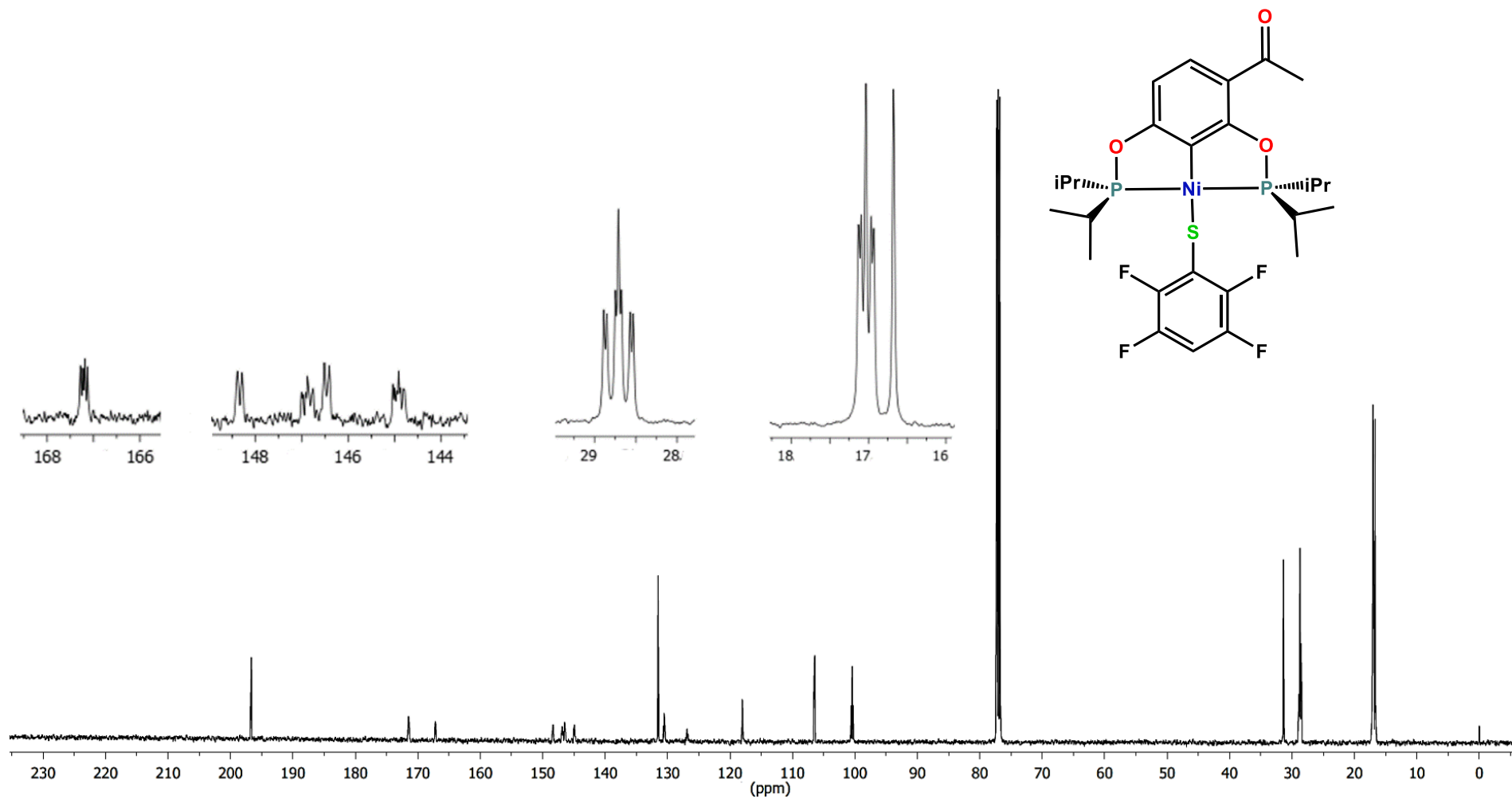


Figura 79. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (7)

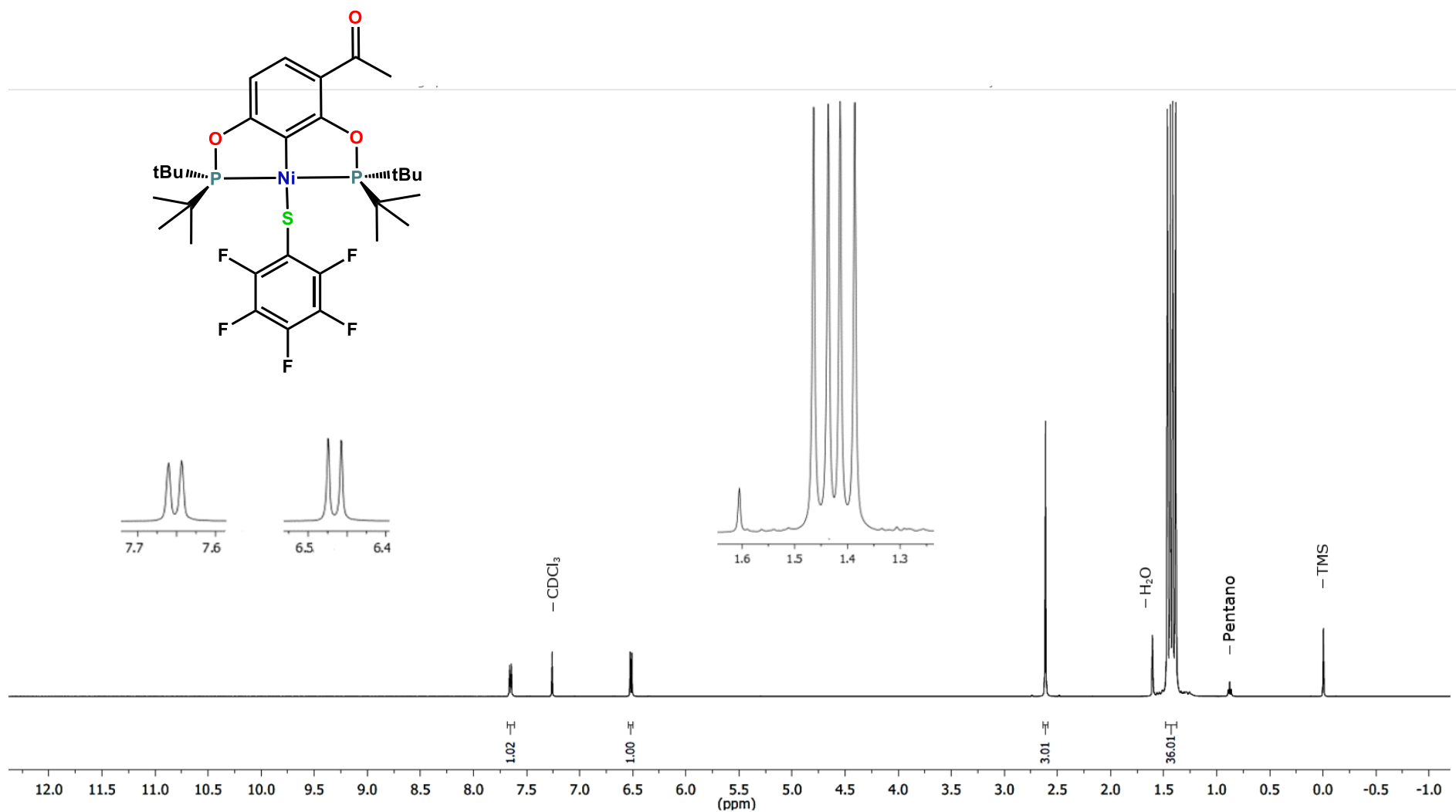


Figura 80. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)\}_2]$  (8)

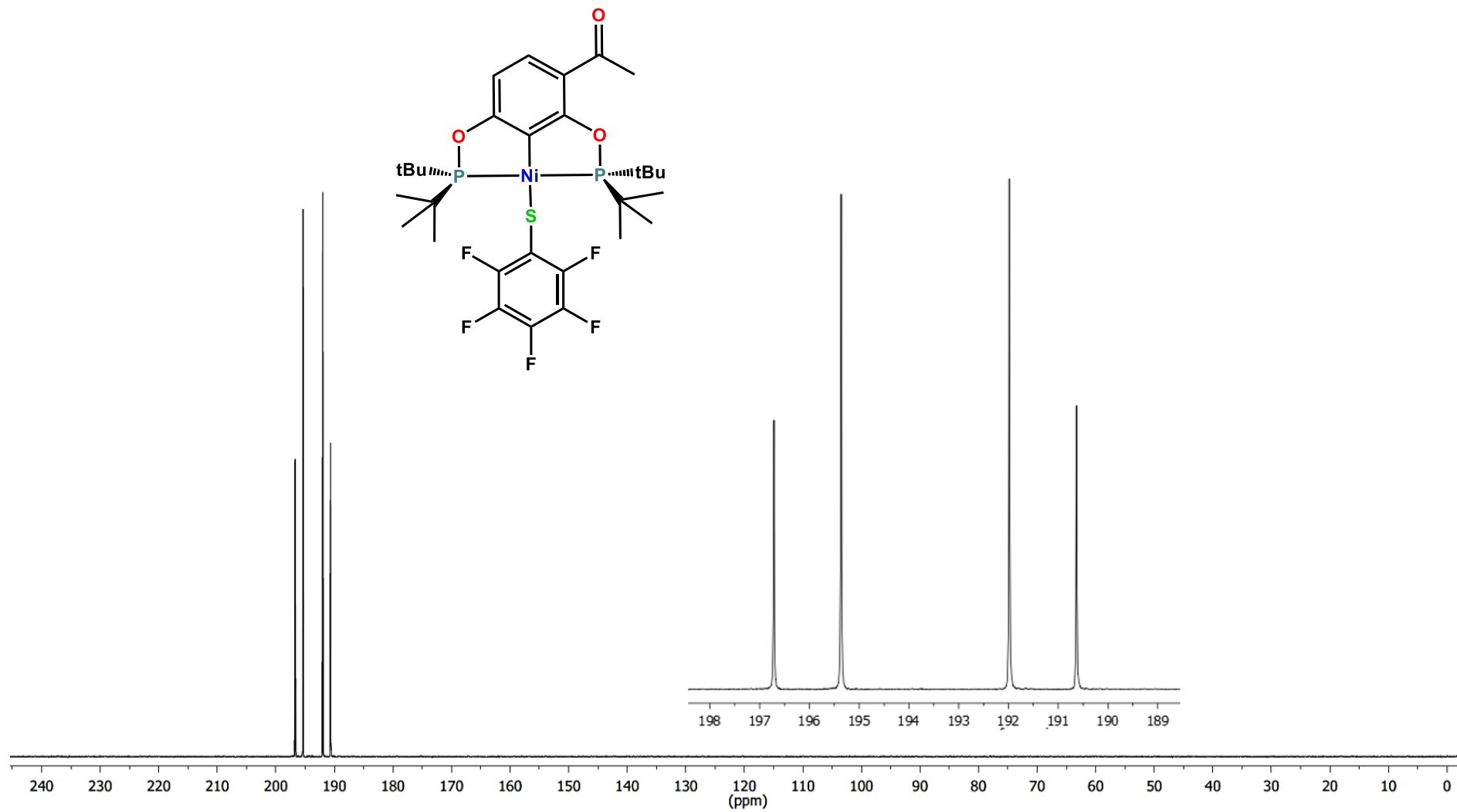


Figura 81. Espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 202.5 MHz, 25°C) del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (8)

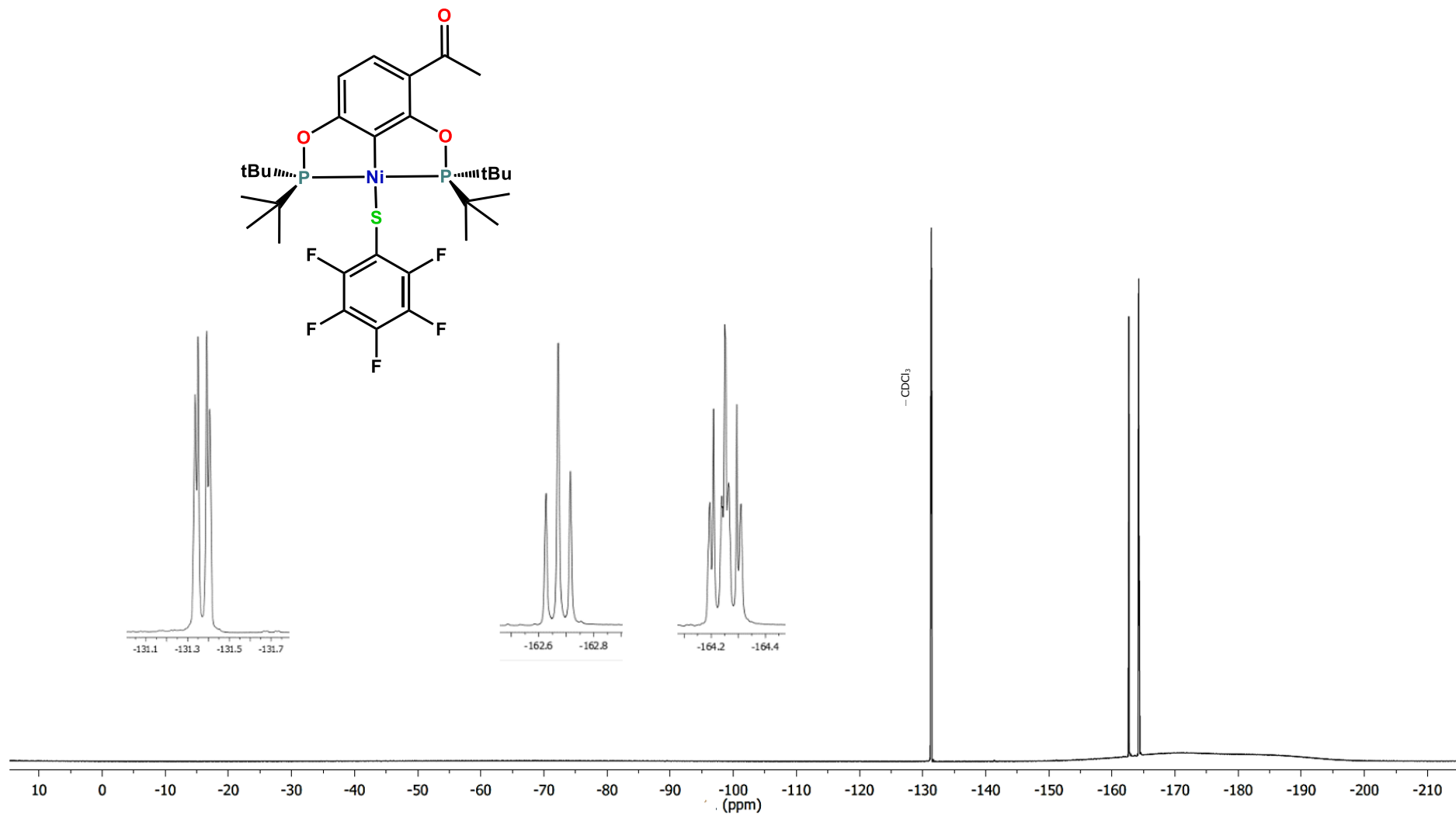


Figura 82. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)\}]$  (**8**)

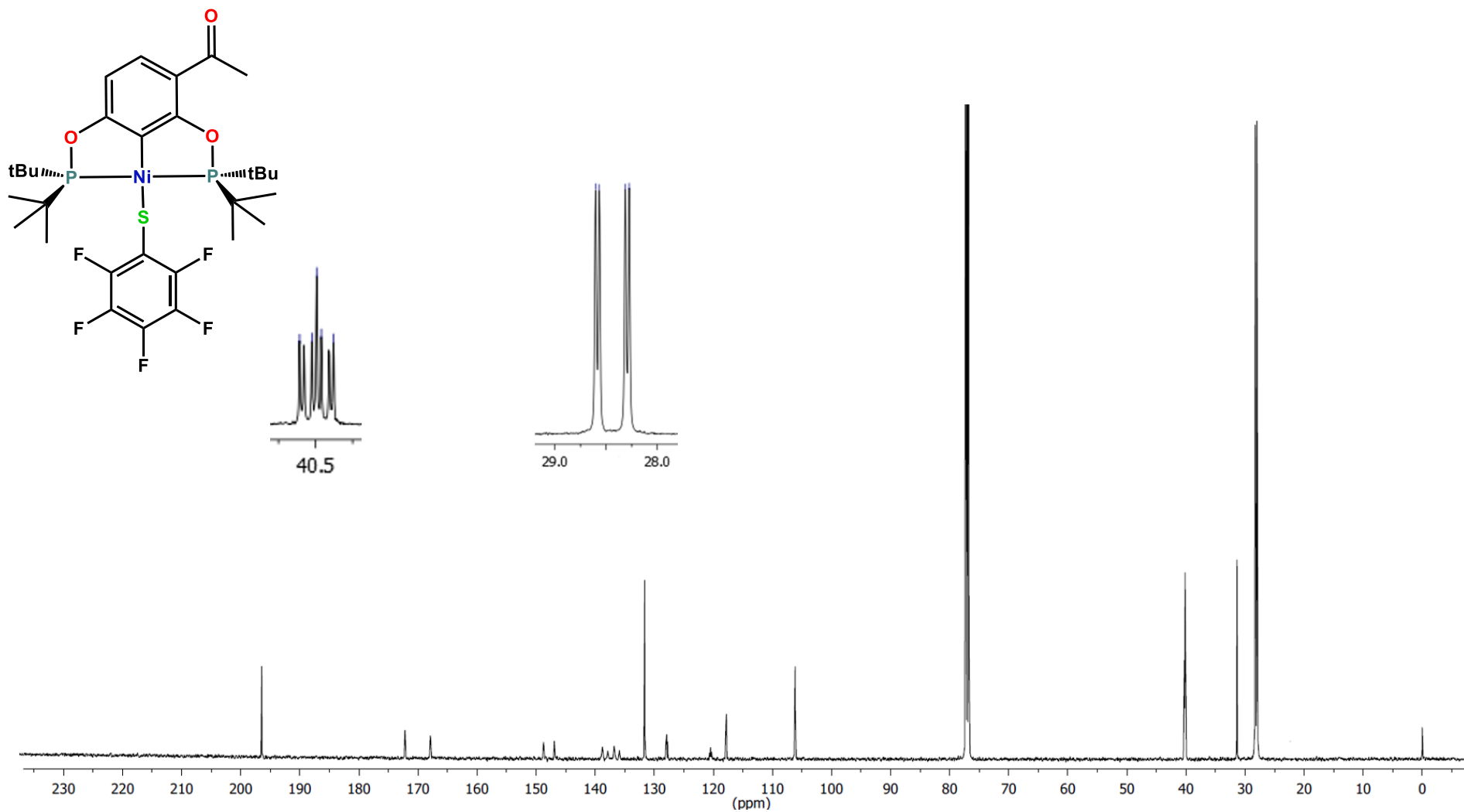


Figura 83. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-}3\text{-(C}_2\text{H}_3\text{O)-}2,6\text{-}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (8)



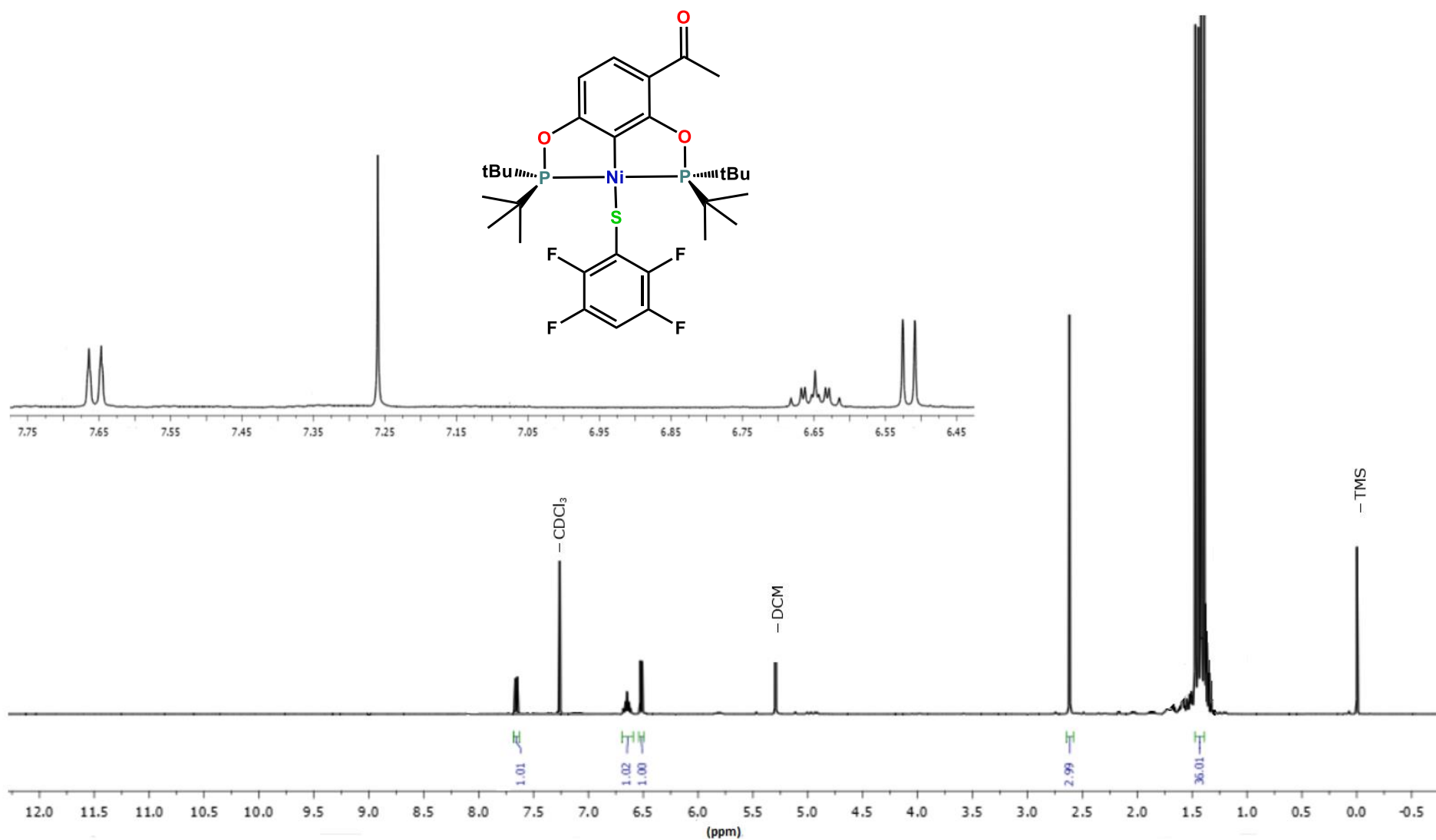


Figura 84. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 25°C) del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (9)

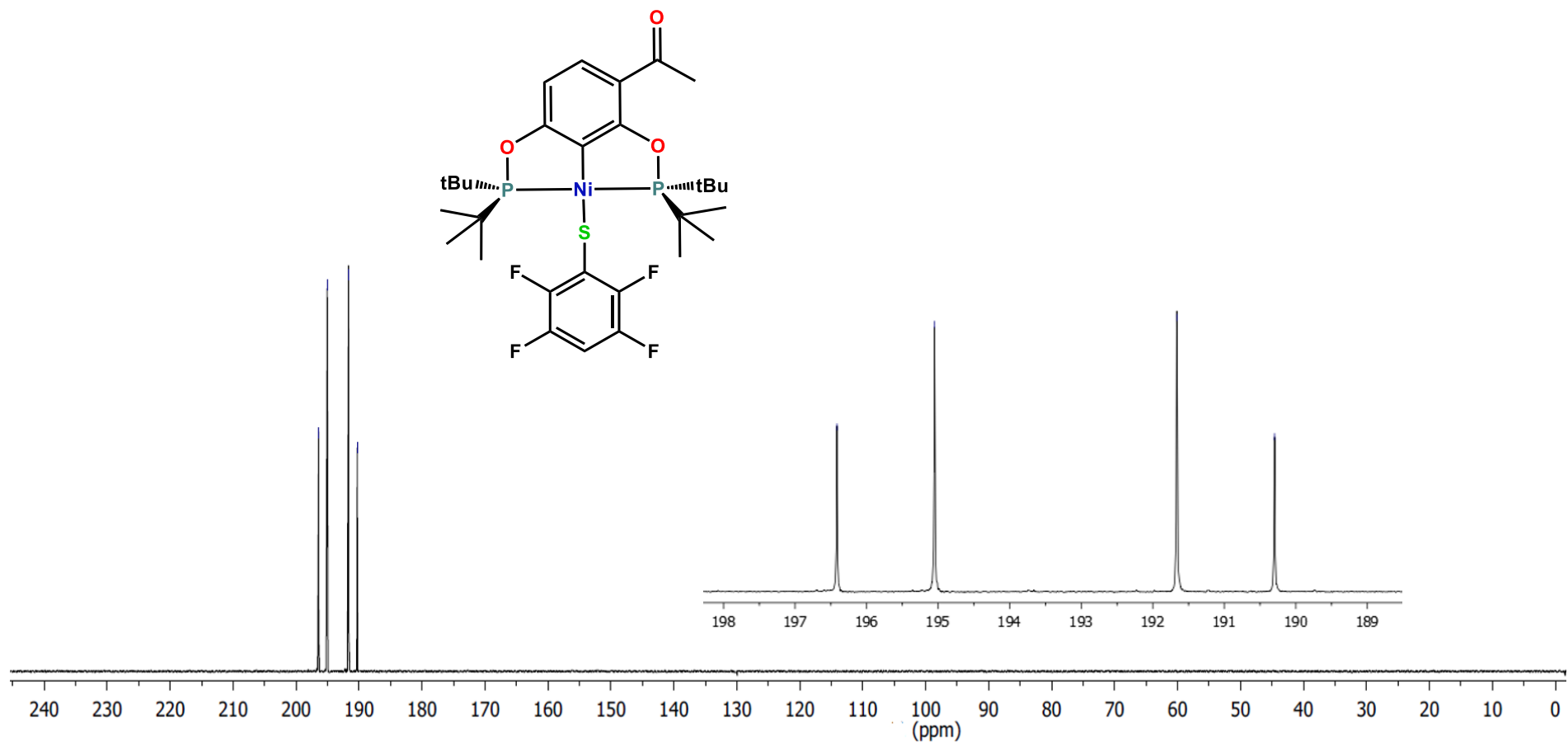


Figura 85. Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 202.5 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (9)

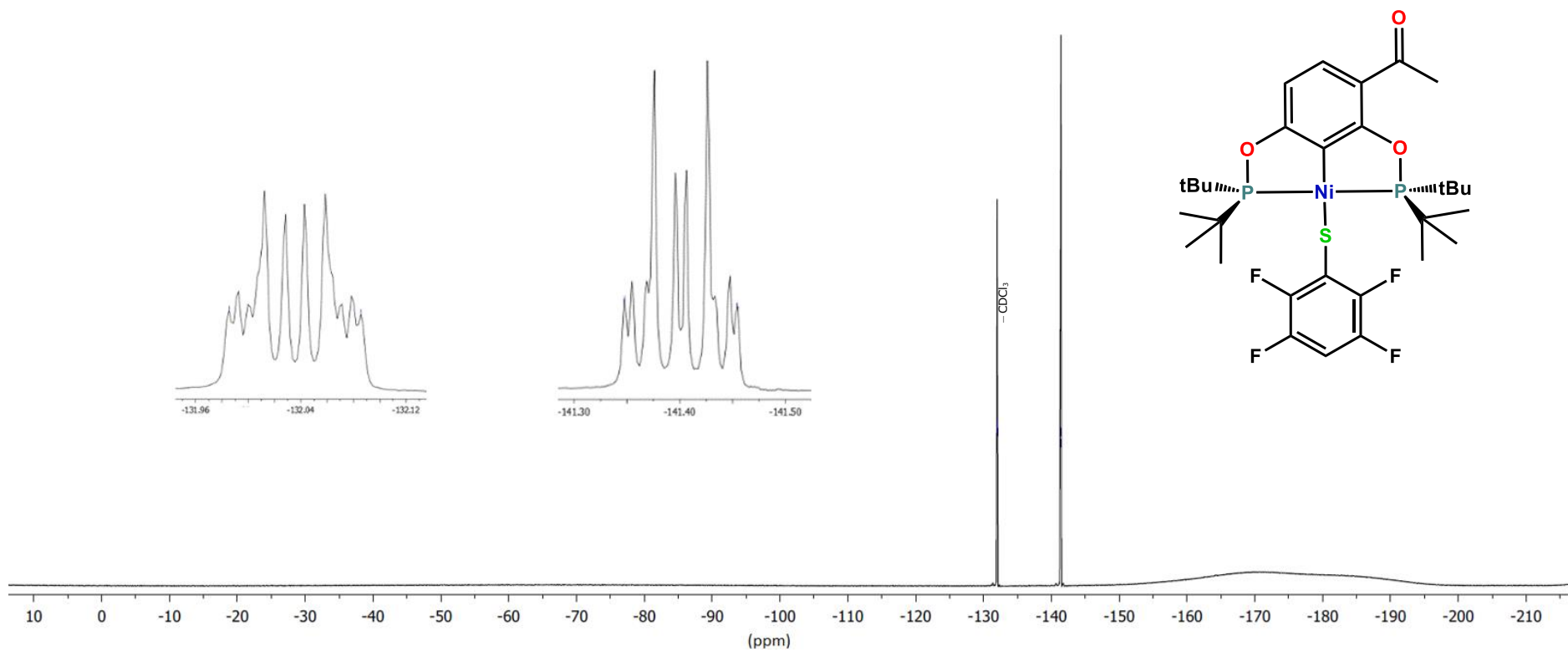


Figura 86. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz, 25°C) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (9)

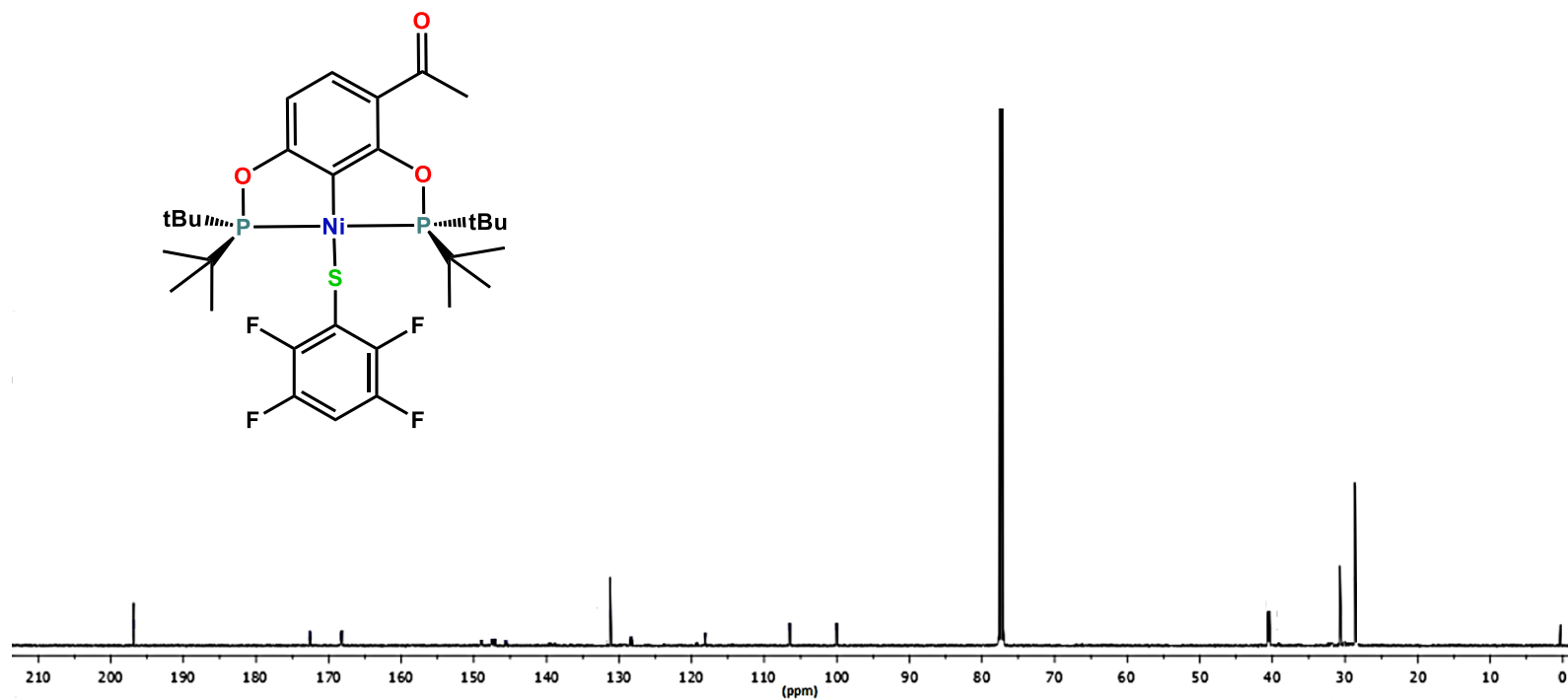


Figura 87. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2\text{)}_2\}]$  (9)

## APÉNDICE 4. COLECCIÓN DE ESPECTROS: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 3055 m	C-H Arom.
v <sub>as</sub> 2997 w	-CH <sub>3</sub>
v <sub>s</sub> 2682 w	-CH <sub>3</sub>
v 1971-1821 w	C-H Arom. sobretonos
v 1665 s	C=O
v 1568 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1480 m	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1370 s	-CH <sub>3</sub>
v 1229 s	O-Ar
v 1001 s	P-O-C
v 842 s	P-O
v 745 m	P-C

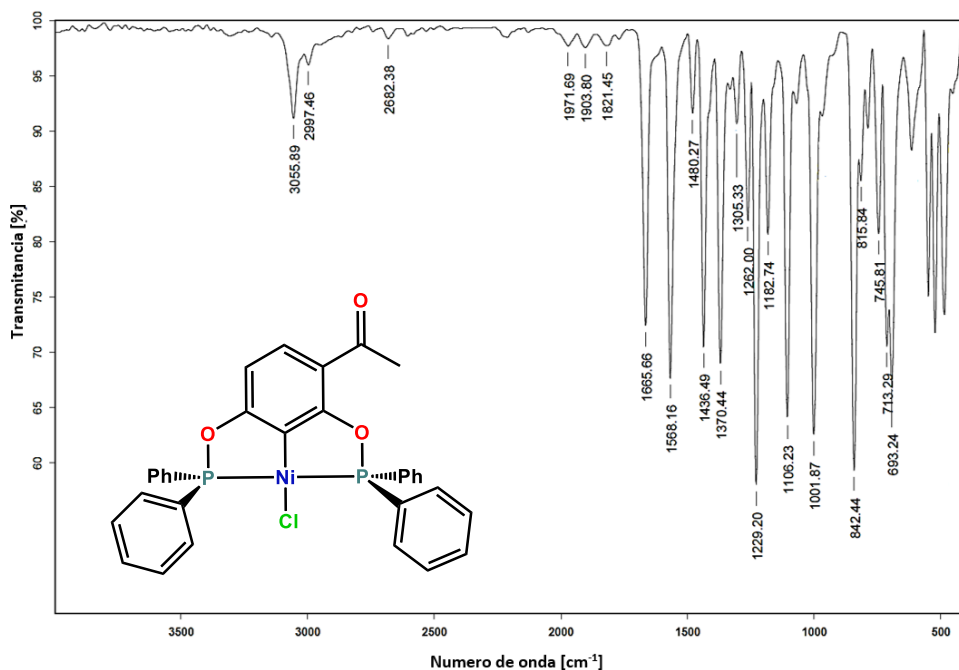


Figura 88. Espectro IR (KBr) del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (1)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 3054 w	C-H Arom.
v 2963-2871 s	-CH <sub>3</sub>
v 1663 s	C=O
v 1566 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1459 m	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1372 s	-CH <sub>3</sub>
v 1228 s	O-Ar
v 1031-993 s	P-O-C
v 836 s	P-O
v 712 m	P-C

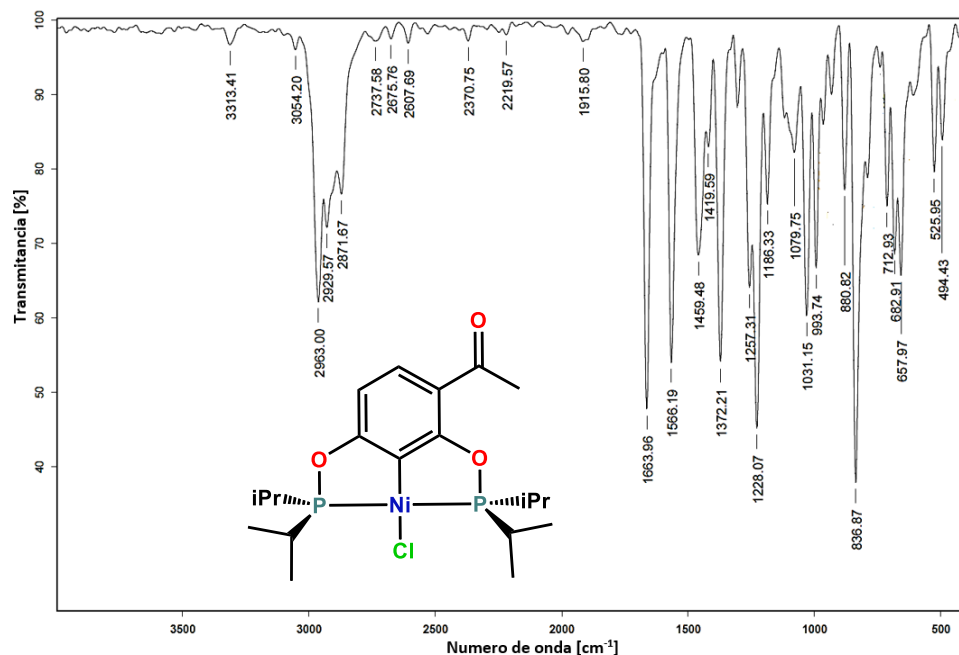


Figura 89. Espectro IR (KBr) del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (2)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
ν 2950-2867 s	-CH <sub>3</sub>
ν 1665 s	C=O
ν 1570 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1470 m	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1370 s	-CH <sub>3</sub>
ν 1262 m	-CH <sub>3</sub> (tBu)
ν 1238 s	O-Ar
ν 1024-1001 s	P-O-C
ν 840 s	P-O
ν 707 w	P-C

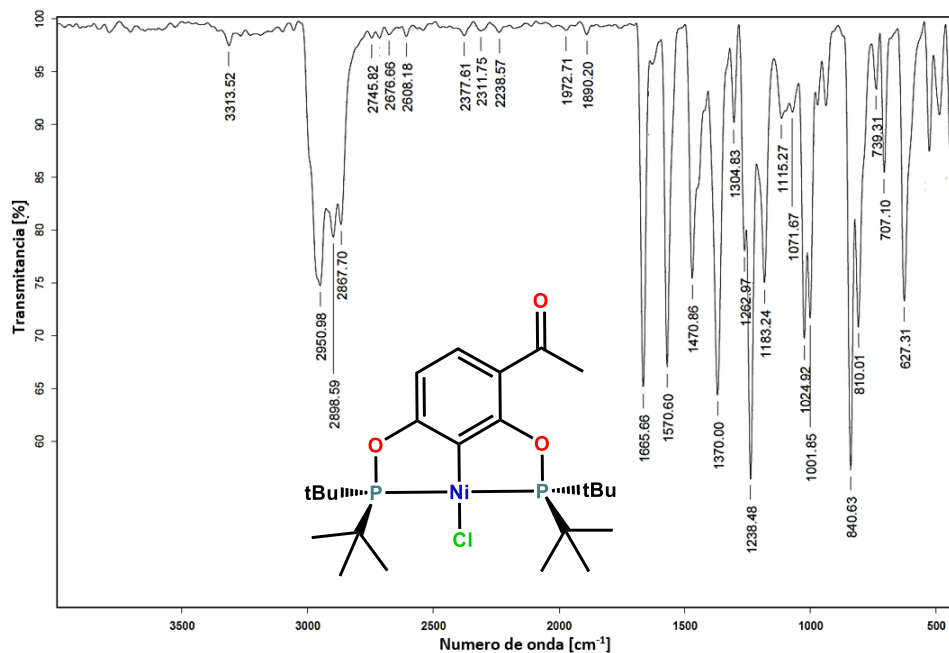


Figura 90. Espectro IR (KBr) del compuesto [NiCl{C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (3)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
ν 3058 w	C-H Arom.
ν <sub>as</sub> 2957 w	-CH <sub>3</sub>
ν <sub>s</sub> 2923 w	-CH <sub>3</sub>
ν 1969-1770 w	C-H Arom. sobretonos
ν 1666 s	C=O
ν 1569, 1506 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1478 s	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1371 s	-CH <sub>3</sub>
ν 1235 s	O-Ar
ν 1007-971 s	P-O-C
ν 843 s	P-O
ν 747 m	P-C

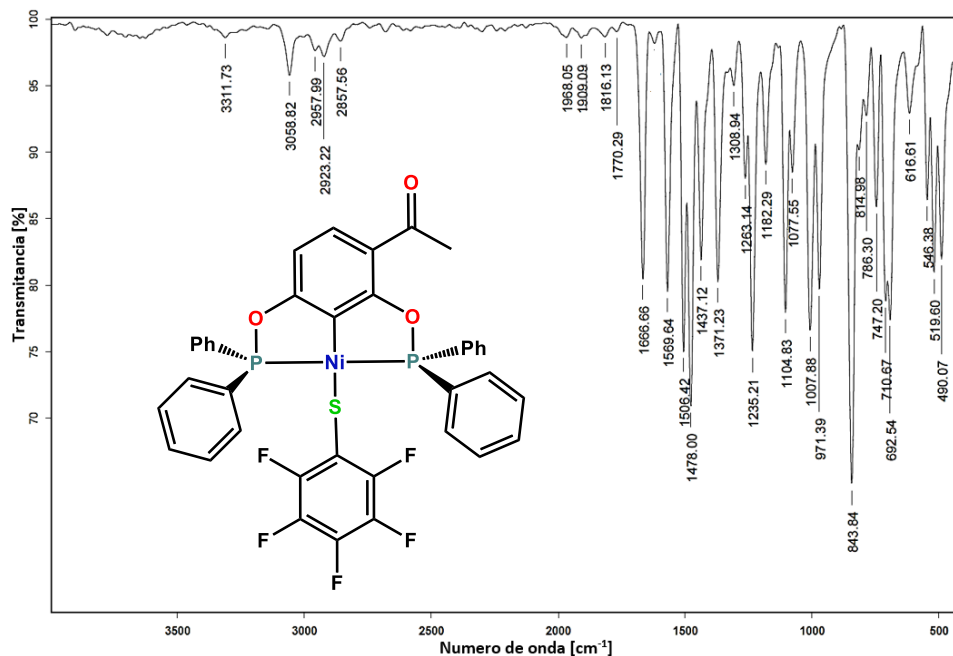


Figura 91. Espectro IR (KBr) del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OPPh)<sub>2</sub>}] (4)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 3057w	C-H Arom.
v <sub>as</sub> 2959 w	-CH <sub>3</sub>
v <sub>s</sub> 2921 w	-CH <sub>3</sub>
v 1967-1770 w	C-H Arom. sobretonos
v 1666 s	C=O
v 1568 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1483 s	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1370 s	-CH <sub>3</sub>
v 1235 s	O-Ar
v 1008 s	P-O-C
v 841 s	P-O
v 747 m	P-C

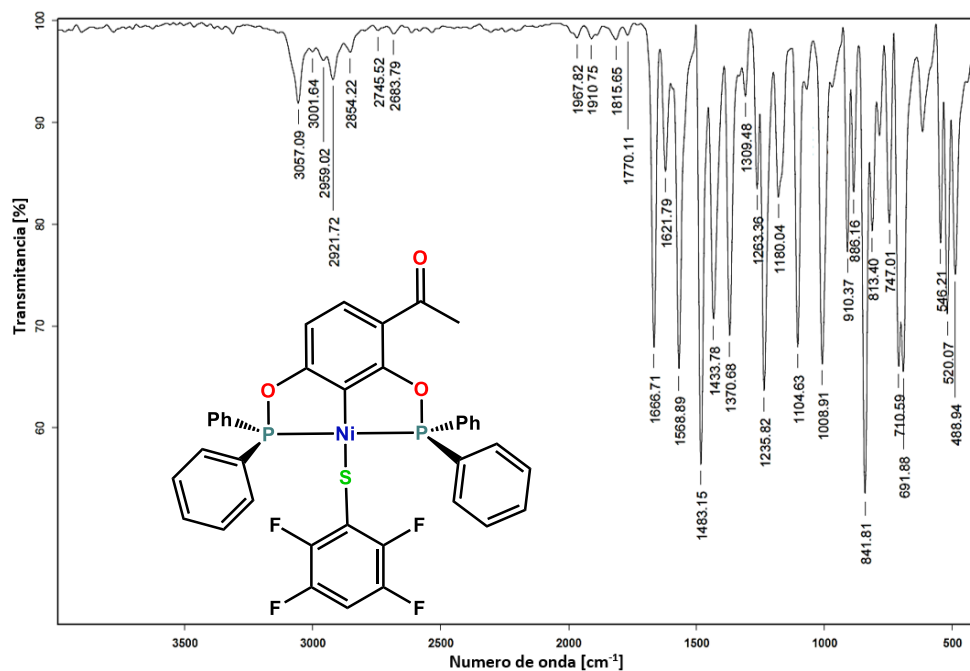


Figura 92. Espectro IR (KBr) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh)}_2\}]$  (5)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 3067 w	C-H Arom.
v 2963-2872 s	-CH <sub>3</sub>
v 1662 s	C=O
v 1571 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1475 s	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1377 s	-CH <sub>3</sub>
v 1233 s	O-Ar
v 969 s	P-O-C
v 839 s	P-O
v 710 m	P-C

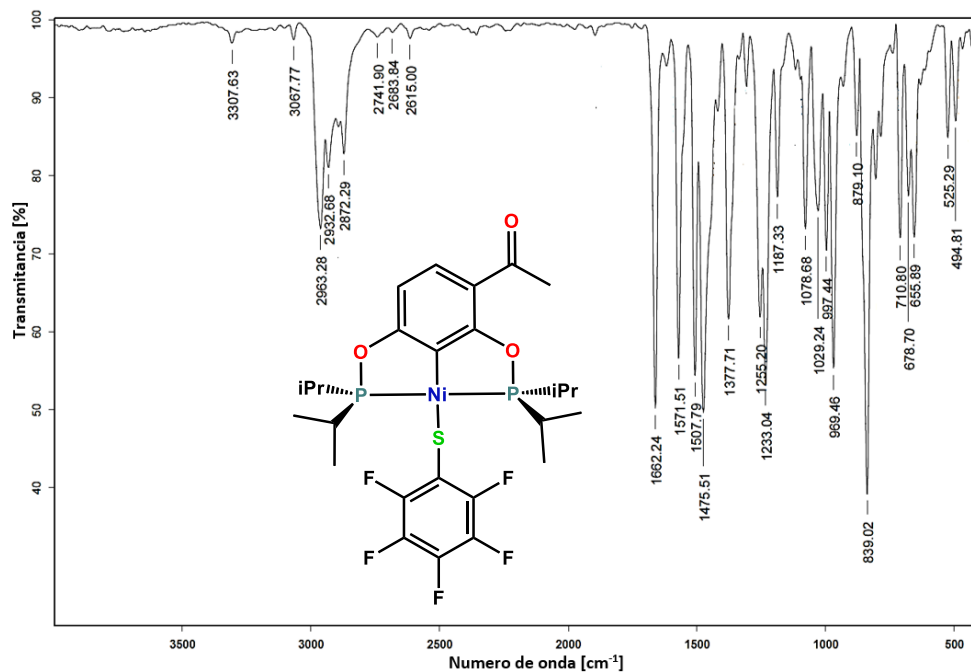


Figura 93. Espectro IR (KBr) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPiPr)}_2\}]$  (6)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 3098-3069 m	C-H Arom.
v 2964-2872 s	-CH <sub>3</sub>
v 1664 s	C=O
v 1571 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1480 s	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1378 s	-CH <sub>3</sub>
v 1233 s	O-Ar
v 997 s	P-O-C
v 839 s	P-O
v 710 s	P-C

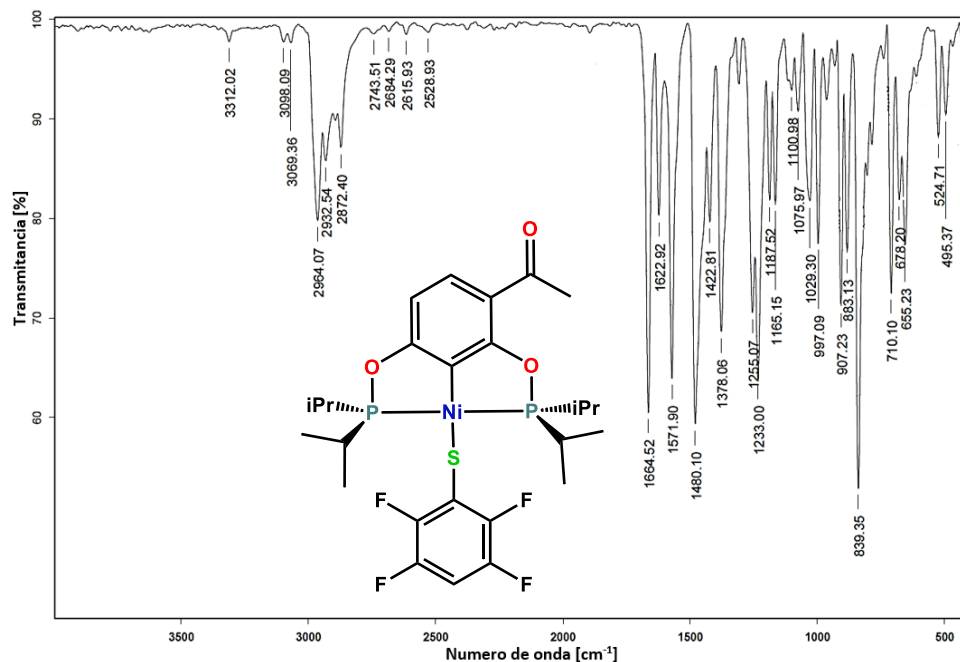


Figura 94. Espectro IR (KBr) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr)}_2\}]$  (7)

[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 2966-2871 s	-CH <sub>3</sub>
v 1669 s	C=O
v 1571,1502 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1473 m	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1373 s	-CH <sub>3</sub>
v 1248 s	O-Ar
v 970 s	P-O-C
v 843 s	P-O
v 705 m	P-C

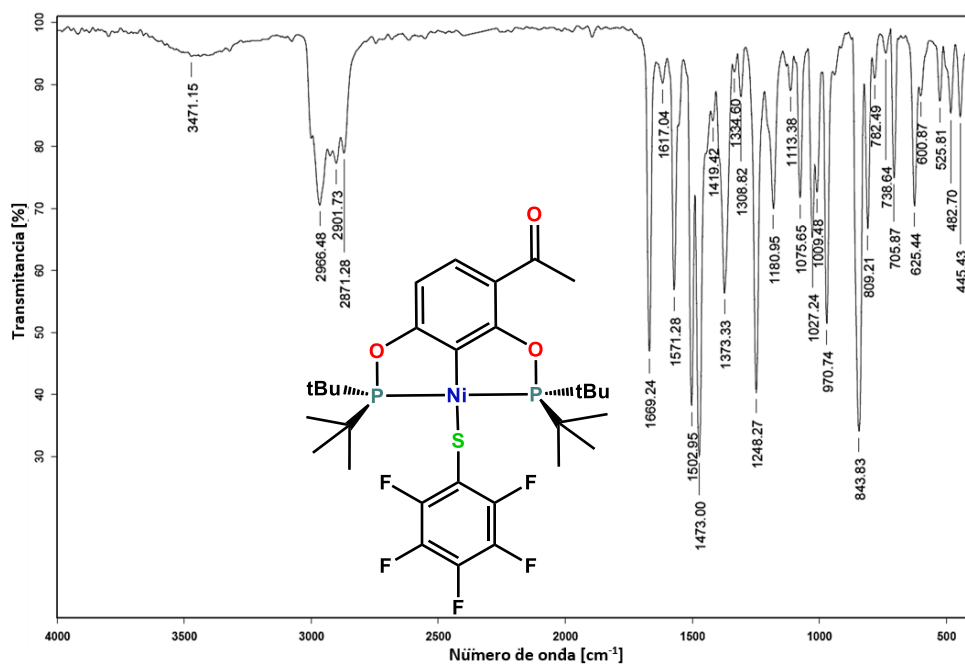


Figura 95. Espectro IR (KBr) del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu)}_2\}]$  (8)



[cm <sup>-1</sup> ]	Vibración
v 2957-2869 s	-CH <sub>3</sub>
v 1668 s	C=O
v 1570 s	C=C Arom.
δ <sub>as</sub> 1479,1466 s	-CH <sub>3</sub>
δ <sub>s</sub> 1369 s	-CH <sub>3</sub>
v 1245 s	O-Ar
v 1027,1005 s	P-O-C
v 839,809 s	P-O
v 740 m	P-C

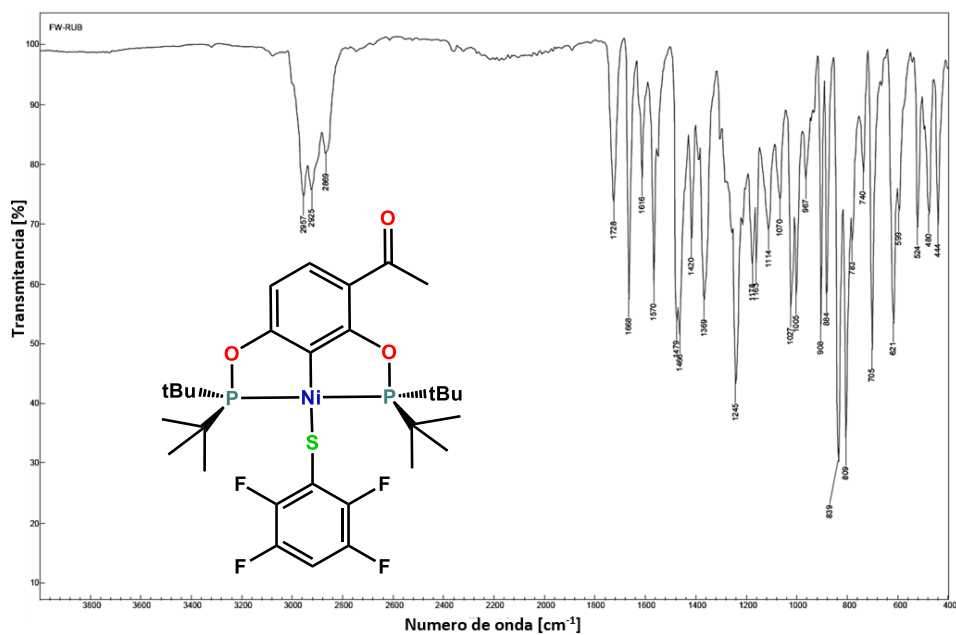


Figura 96. Espectro IR (KBr) del compuesto [Ni(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H){C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-3-(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)-2,6-(OP<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (9)

APÉNDICE 5. ESTRUCTURAS MOLECULARES: DIFRACCIÓN DE  
RAYOS X DE MONOCRISTAL

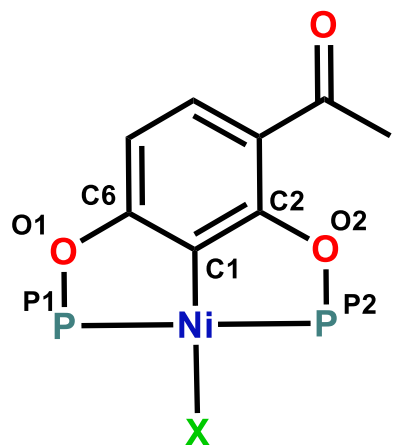
**Tabla 19. Valores de celda para los compuestos 1-9**

<i>Compuesto</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<b>Fórmula</b>	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> Cl Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> Cl Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>41</sub> Cl Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>25</sub> F <sub>5</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
<b>M [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	613.64	477.57	533.68	777.31
<b>Sist. Cristalino</b>	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	P1	Fdd2	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c
<b>a [Å]</b>	8.8709(2)	9.9711(11)	22.545(3)	18.6202(11)
<b>b [Å]</b>	26.4312(7)	15.5110(18)	57.967(7)	16.8512(9)
<b>c [Å]</b>	12.5353(3)	15.7563(17)	8.2658(10)	10.7334(6)
<b>α [°]</b>	90	93.758(4)	90	90
<b>β [°]</b>	104.5060(10)	94.411(4)	90	102.7580(10)
<b>γ [°]</b>	90	93.546(4)	90	90
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2845.44	2418.83	10802.3	3284.7
<b>Z</b>	4	4	16	4
<b>Densidad [mg·m<sup>-3</sup>]</b>	1.432	1.311	1.313	1.572

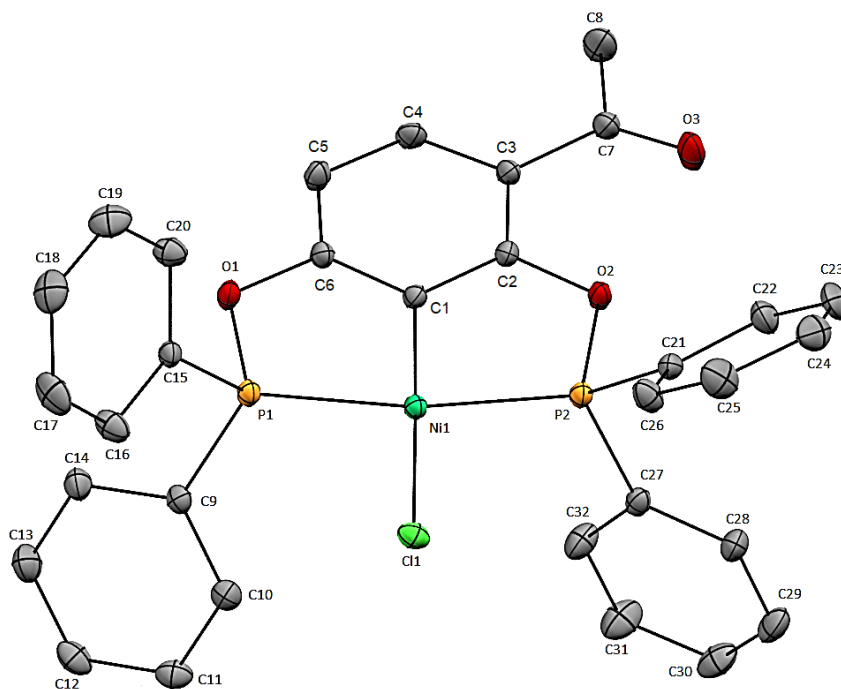
  

<i>Compuesto</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
<b>Fórmula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> F <sub>5</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> F <sub>4</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	C <sub>30</sub> H <sub>41</sub> F <sub>5</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> F <sub>4</sub> Ni O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
<b>M [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	641.24	623.25	697.35	679.36
<b>Sist. Cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n	P1	P1
<b>a [Å]</b>	8.8159(3)	8.8138(11)	10.4285(5)	10.416(3)
<b>b [Å]</b>	10.1816(3)	10.0715(13)	12.9089(6)	12.875(3)
<b>c [Å]</b>	31.9637(12)	31.860(4)	13.0935(6)	13.119(3)
<b>α [°]</b>	90	90	88.2860(15)	87.945(6)
<b>β [°]</b>	96.109(2)	97.397(4)	81.0645(15)	81.044(9)
<b>γ [°]</b>	90	90	69.3699(15)	69.468(10)
<b>V [Å<sup>3</sup>]</b>	2852.77	2804.62	1629.01	1627.16
<b>Z</b>	4	4	2	2
<b>Densidad [mg·m<sup>-3</sup>]</b>	1.493	1.476	1.385	1.423

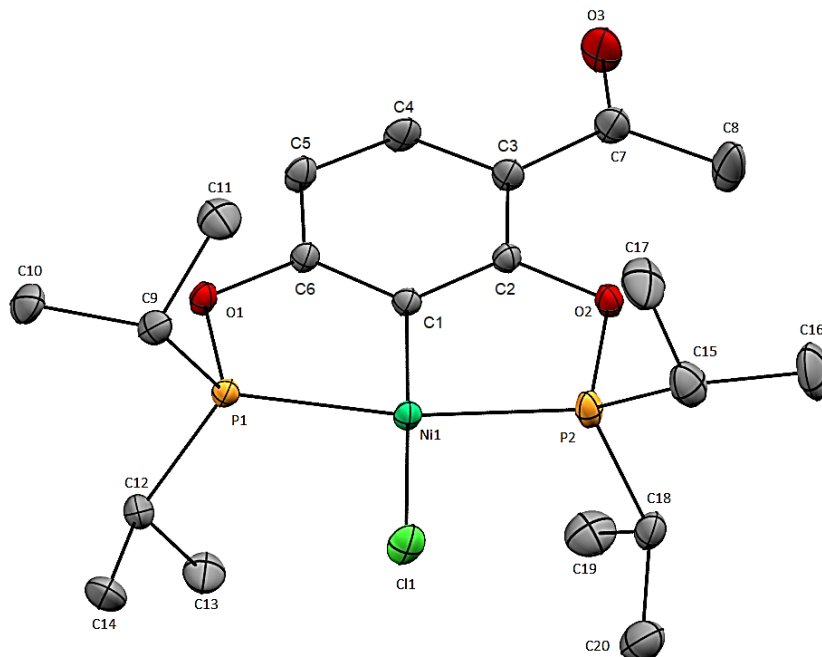
Tabla 20. Distancias y ángulos de enlace representativos para los compuestos 1-9



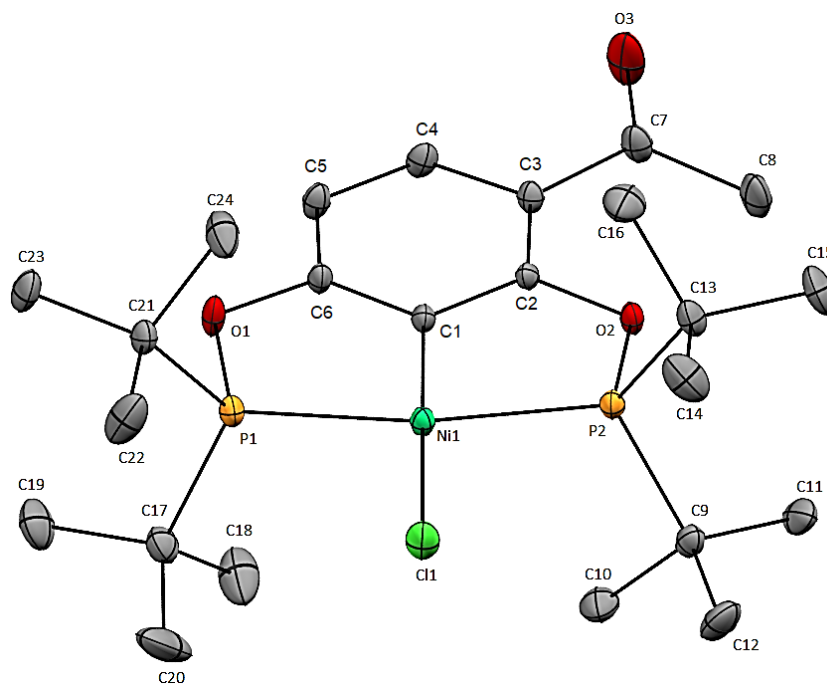
<i>Compuesto</i>	1	2	3	<i>Compuesto</i>	4	6	7	8	9
<b>Enlace</b>	<i>Distancias de enlace [Å]</i>			<b>Enlace</b>	<i>Distancias de enlace [Å]</i>				
<b>Ni1-Cl1</b>	2.192(1)	2.190(1)	2.207(3)	<b>Ni1-S1</b>	2.2118(9)	2.2039(9)	2.205(1)	2.2410(6)	2.2404(9)
<b>Ni1-P1</b>	2.149(1)	2.149(1)	2.190(2)	<b>Ni1-P1</b>	2.1651(9)	2.1545(9)	2.152(1)	2.2158(7)	2.2183(8)
<b>Ni1-P2</b>	2.143(1)	2.152(1)	2.175(2)	<b>Ni1-P2</b>	2.1382(9)	2.1633(9)	2.166(1)	2.1926(6)	2.1924(8)
<b>Ni1-C1</b>	1.886(3)	1.885(4)	1.889(8)	<b>Ni1-C1</b>	1.907(3)	1.902(3)	1.898(4)	1.913(2)	1.910(2)
<b>O1-C6</b>	1.390(5)	1.383(6)	1.393(9)	<b>O1-C6</b>	1.359(4)	1.379(4)	1.379(6)	1.382(2)	1.378(2)
<b>O2-C2</b>	1.377(4)	1.389(5)	1.390(8)	<b>O2-C2</b>	1.385(4)	1.383(3)	1.381(6)	1.380(3)	1.374(3)
<b>P1-O1</b>	1.648(2)	1.649(3)	1.658(6)	<b>P1-O1</b>	1.651(3)	1.656(2)	1.652(3)	1.654(2)	1.654(2)
<b>P2-O2</b>	1.648(2)	1.651(3)	1.654(6)	<b>P2-O2</b>	1.655(2)	1.657(2)	1.651(4)	1.659(1)	1.658(1)
<b>Enlace</b>	<i>Ángulos de enlace [°]</i>			<b>Enlace</b>	<i>Ángulos de enlace [°]</i>				
<b>Cl1-Ni1-P1</b>	96.46(4)	96.59(5)	97.95(9)	<b>S1-Ni1-P1</b>	103.08(4)	90.44(3)	90.55(5)	104.24(2)	104.22(2)
<b>Cl1-Ni1-P2</b>	98.96(4)	98.62(5)	97.60(1)	<b>S1-Ni1-P2</b>	93.26(3)	105.16(3)	104.93(5)	91.75(2)	91.75(2)
<b>Cl1-Ni1-C1</b>	179.1(1)	178.5(1)	179.3(2)	<b>S1-Ni1-C1</b>	174.5(1)	168.88(9)	169.4(1)	170.40(6)	170.22(6)
<b>P1-Ni1-P2</b>	163.99(4)	164.65(5)	164.39(9)	<b>P1-Ni1-P2</b>	163.52(4)	164.09(3)	163.94(5)	162.72(2)	162.60(2)
<b>P1-O1-C6</b>	111.6(2)	111.7(3)	112.4(5)	<b>P1-O1-C6</b>	111.9(2)	111.6(2)	111.9(3)	113.4(1)	113.3(1)
<b>P1-Ni1-C1</b>	82.6(1)	82.6(1)	82.4(2)	<b>P1-Ni1-C1</b>	81.5(1)	82.13(9)	82.1(1)	81.61(6)	81.61(6)
<b>P2-Ni1-C1</b>	81.9(1)	82.3(1)	82.1(2)	<b>P2-Ni1-C1</b>	82.0(1)	81.97(9)	82.0(1)	81.69(6)	81.66(5)
<b>P2-O2-C2</b>	112.1(2)	112.2(3)	113.4(4)	<b>P2-O2-C2</b>	112.6(2)	113.1(2)	113.7(3)	113.8(1)	113.8(1)
<b>Ni1-P1-O1</b>	106.04(9)	106.1(1)	105.0(2)	<b>Ni1-P1-O1</b>	106.4(1)	106.44(7)	106.4(1)	104.52(6)	104.41(6)
<b>Ni1-P2-O2</b>	106.53(9)	105.5(1)	105.4(2)	<b>Ni1-P2-O2</b>	106.46(9)	105.66(7)	105.5(1)	105.13(6)	105.09(5)



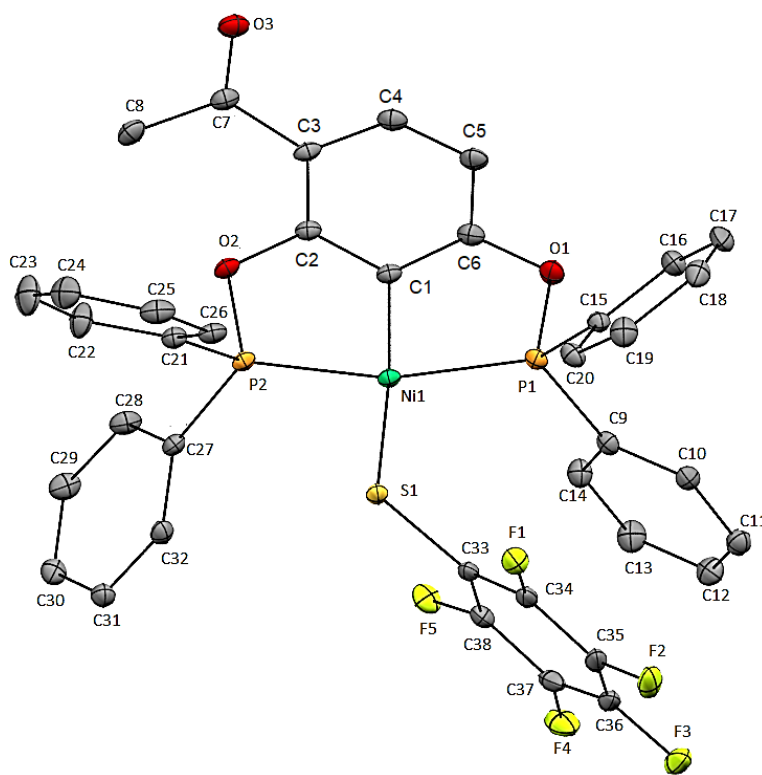
**Figura 97. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\text{)}_2\}]$  (1)**



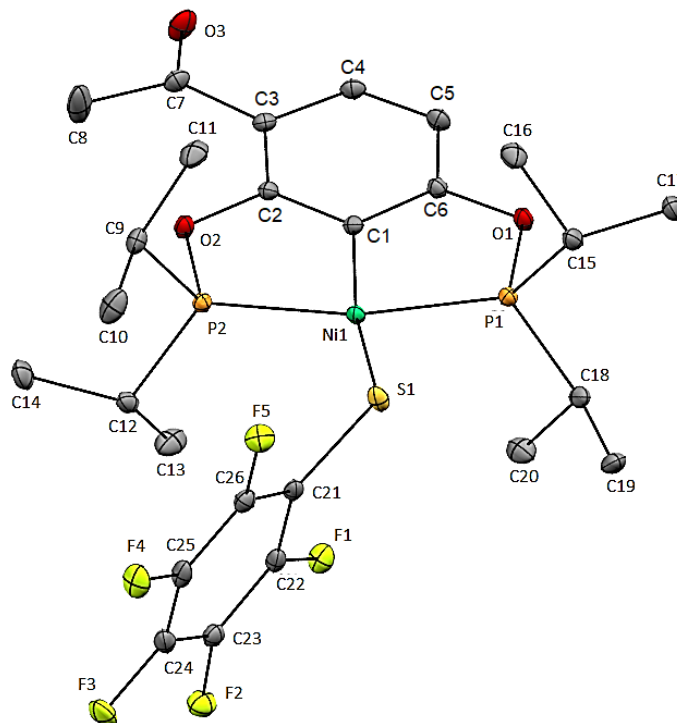
**Figura 98. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2\text{)}_2\}]$  (2)**



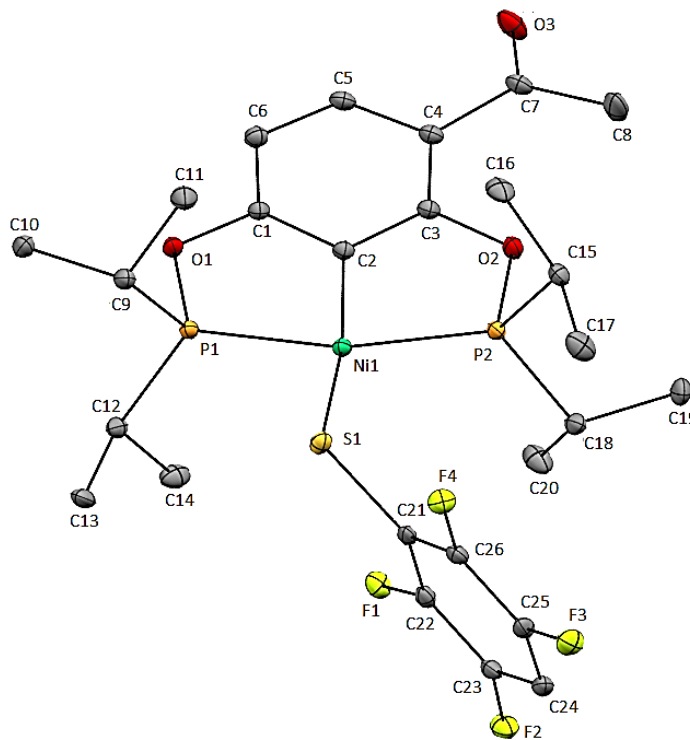
**Figura 99. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2\}\}_2]$  (3)**



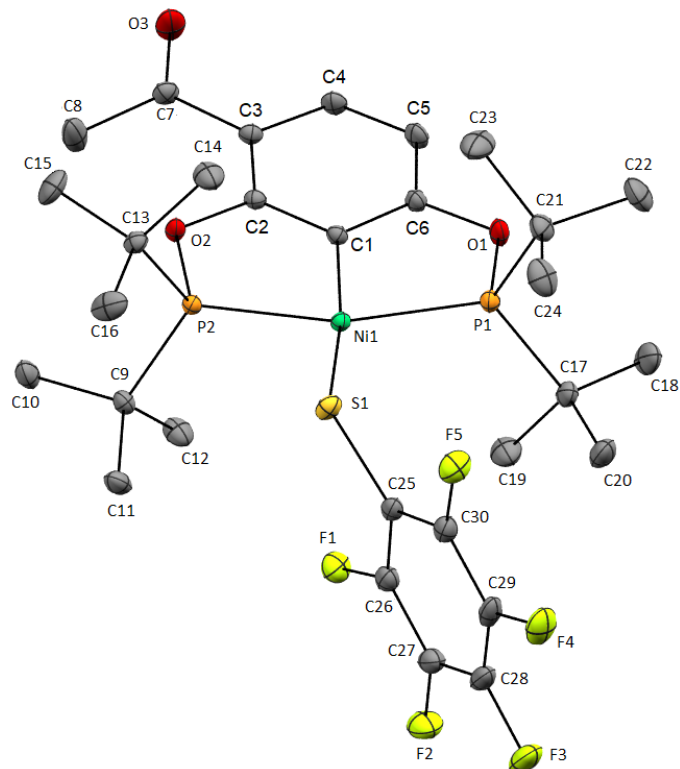
**Figura 100. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OPPh}_2\}\}_2]$  (4)**



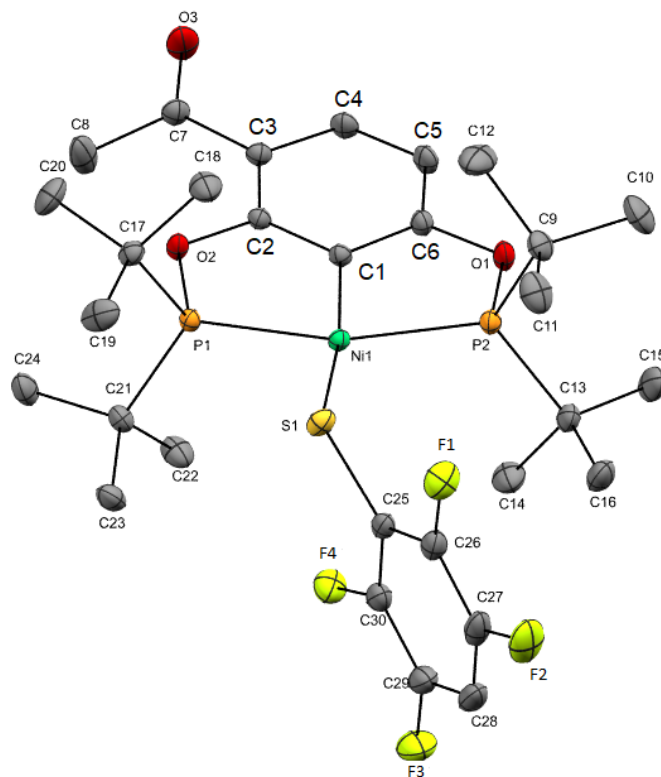
**Figura 101. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (6)**



**Figura 102. Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^i\text{Pr}_2)_2\}]$  (7)**



**Figura 103.** Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_5)\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (8)



**Figura 104.** Representación en elipsoides al 30% de probabilidad de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\{\text{C}_6\text{H}_2\text{-3-(C}_2\text{H}_3\text{O)-2,6-(OP}^t\text{Bu}_2)_2\}]$  (9)