



Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



Universitat Autònoma de Barcelona

**Síntesis y caracterización de complejos de
Ni(II), Cu(I) y Ag(I) con diferentes ligandos
hemilábiles P,S, y posteriores aplicaciones
en catálisis homogénea**

MARÍA DE LOS ANGELES DÁVILA SULBARÁN

Tesis Doctoral

Programa de Doctorado Química

Directores:

Dra. M^a Teresa Flor Pujadas

Dr. Juli Real Obradors

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

2016

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per

María de Los Angeles Dávila Sulbarán

Vist i plau

M^a Teresa Flor Pujadas

Juli Real Obradors

Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona
Bellaterra 19 / 09 / 2016

Agradecimientos

No veía la hora de estar escribiendo los agradecimientos, porque en el momento que estuviera escribiéndolos, representaría que ya por lo menos el grueso de la tesis estaría escrito. El momento ha llegado y estoy aquí, con los sentimientos a flor de piel, y mientras escribo, escucho las risas de mi pequeño jugando con su padre. Me vienen muchísimas reflexiones a la mente pero me centro en una, y es, que los triunfos no tienen nada de sentido si no son disfrutados al lado de nuestros seres queridos. No existe momento más perfecto que este, para dar por culminada una gran etapa en mi vida, acompañada de mi esposo con su amor y apoyo, de mi pequeñín quien con un beso intenta llamar mi atención cada vez que me encuentra escribiendo (la tesis), y demás familiares y amigos que desde la distancia, han estado presentes en este proceso.

En primer lugar agradecer a Dios por darme la oportunidad de vivir una experiencia tan enriquecedora, tanto a nivel profesional como personal. Gracias Señor por guiarme en todo momento, y por ponerme a las personas correctas para darme apoyo y fortaleza para seguir adelante. Para ti Señor sea toda la Gloria.

Agradecer de todo corazón a mi familia. A mi esposo Ernesto, quien me ha acompañado en todo este proceso, apoyándome desde el primer momento en que pisé la UAB con la ilusión de hacer el doctorado. Quien con su amplia visión de las cosas siempre me ayuda ver todo desde otro punto de vista, haciendo muchas veces que encuentre las respuestas que necesito, buscándolas en mi interior, y no le exterior como solemos hacer. Escuchándome pelearme con la química tantas veces, alentándome a superar mis miedos y obstáculos. Gracias cielo por acompañarme siempre con tu amor y apoyo incondicional. A mi hijo Haziél, mi tesoro, nada más con sonreír se me ilumina el mundo. Gracias a mi nene, porque ha vivido conmigo toda la etapa de escritura de la tesis, desde que estaba en mi vientre, y aunque no ha sido

fácil, estoy super feliz y orgullosa de que tanto tú como tu papá estén viviendo estos logros conmigo. ¡Los amo!

A mi familia de Venezuela. Mi madre Blanca, y mis hermanos José Angel y Lirio Angélica. Son la base de lo que soy ahora, quienes me apoyan y motivan desde siempre. Mi madre, mujer luchadora con una fuerza como jamás he visto en ninguna otra persona, quien ha dado todo lo que ha tenido en sus manos para mi formación, tanto académica como personal, y quien es la primera responsable de mis valores como ser humano, y de que esté aquí hoy.

Agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Teresa Flor Pujadas y el Dr Juli Real Obradors. Gracias Prof. Tere, por creer en mí en su momento, por guiarme a lo largo de todo el doctorado con su soporte no solo a nivel académico, sino también, a nivel personal. Gracias por escucharme, comprenderme y hacer todo lo que estaba en sus manos para ayudarme cuando se lo requería. Gracias Prof. Juli, porque más allá del laboratorio y sus excelentes aportes a nivel de conocimientos de la química, siempre está dispuesto a ayudar en el momento en el que se le requiere. Mil gracias a los dos por todo.

Al Dr. Juan Carlos Bayón, su amplia visión de la química es admirable, pero aún más su gran calidad humana. Gracias Prof. Juan Carlos por sus consejos y orientaciones, siempre queriendo ayudar.

Ángel del servicio de difracción de rayos X, por su orientación a mis dudas con respecto a la cristalografía.

A todos los profesores de la planta de Química Inorgánica, muchos de los cuales he aprendido mucho, ya que he tenido la oportunidad de compartir la docencia, a todos les recordaré con mucho cariño.

También agradecer a la Universidad Autónoma de Barcelona, por otorgarme la beca con la cual he podido llevar a cabo a lo largo de 4 años mis estudios de doctorado.

Dar las gracias a mis compañeros de laboratorio. A Fran por sus orientaciones y consejos al inicio del doctorado. Adu (Compi de laboratorio) y Dani P. (compi del laboratorio vecino), excelentes profesionales y excelentes personas, con una humildad a la hora de enseñar, que se valora en gran manera. A Merche, Dani H., Miriam y José, muy buenos compañeros, sinceros, siempre dispuestos a ayudar, y con sus singulares ocurrencias siempre haciéndonos pasar momentos muy agradables. A todos los recuerdo y los recordaré con mucho cariño.

A mis amigas Katherine, Soledad y Zahilia, que desde que nos conocimos en el Máster de Ciencias y Tecnologías Químicas de la UAB, hemos mantenido la amistad, y de alguna forma u otra nos hemos apoyado en este proceso del doctorado que no ha sido nada fácil. Gracias por su amistad, consejos y apoyo.

A Lina María, mi compañera de campana del laboratorio de cristalografía durante el Máster de Química Inorgánica Molecular en la UAH de Madrid y gran amiga (que recuerdos). Muy agradecida de tu compañía desde la distancia, siempre presente en mis proyectos, tanto profesionales como personales. Gracias por ayudarme cada vez acudía consultándote mis dudas cristalográficas, gracias mi Lina.

También agradecer a mi mejor amiga Lirey, que desde de Venezuela, siempre siempre ha estado presente en todas mis etapas del doctorado y de mi vida personal. Siempre dispuesta a escucharme y aconsejarme cuando hacía falta. Gracias mi mugre! por tu amistad, presencia y apoyo incondicional.

Gracias a mis amigas Andre, Mary, Yoa y Yely, aunque en la distancia, me han acompañado con su apoyo y cariño.

A mi familia por parte de mi padre. A mi abuela Eva que ya no está, pero siempre estuvo presente, intentando procurar mi bienestar. A mis primas Rossana y Elixia, mis grandes compañeras desde la niñez, siempre

acompañándome en todo momento, siempre compartiendo mis alegrías y tristezas. Las quiero!

Gracias a mi querida Coral de la UAB y a su director Joaquim María Vallvé Cordoní, excelente grupo coral que me brindó grandísimas satisfacciones en todos los años de curso del doctorado, me quedo con muy buenos recuerdos. En ella, pude encontrar un excelente complemento al a veces, duro mundo del laboratorio.

¡Gracias a todos!

Índice

Índice de compuestos	1
I. Introducción	3
1. Ligandos hemilábiles. Aspectos generales.....	3
2. Ligandos fosfina.....	6
2.1. Ligandos difosfina con heteroátomos en su esqueleto.....	9
2.2. Ligandostioeter-fosfina y su reactividad con distintos metales de transición.....	10
3. Compuestos de coordinación de Níquel.....	20
4. Catálisis homogénea. Aspectos generales.....	23
5. Reacción de acoplamiento Ullmann.....	25
6. Bibliografía.....	30
II. Objetivos	33
III. Resultados y Discusión	35
1. Síntesis y Caracterización de Ligandos.....	35
1.1. Síntesis del ligando bis-(2-difelfosfino)feniltioeter (DPTphos).....	36
1.2. Síntesis de los ligandos DPTS1 y DPTS2.....	38
1.3. Síntesis del (2-fenilfosfino)-difeniltioeter (MPT).....	41
1.3.1. Ruta 1.....	41
1.3.2. Ruta 2.....	43
1.3.3. Resolución de la estructura del (2-bromofenil)-difeniltioeter (2bdt) por difracción de rayos X de monocristal.....	48
1.3.4. Resolución de la estructura del ligando MPT por difracción de rayos X de monocristal.....	52
1.4. Síntesis y caracterización del ligando DPTm.....	57
1.5. Bibliografía.....	62
2. Síntesis y caracterización de complejos de Cu(I), Ag(I) y Ni(II) con ligandos fosfina.....	65
2.1. Síntesis de complejos de Cu(I) con los ligandos DPTm y MPT.....	65
2.1.1. Síntesis y caracterización del complejo [CuCl(DPTm)] (I).....	65
2.1.1.1. Resolución de la estructura del complejo [CuCl(DPTm)] (I) por difracción de rayos X de monocristal.....	67
2.1.2. Síntesis y caracterización del complejo [Cu(DPTm)I] (II).....	72

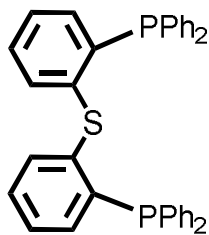
2.1.3. Síntesis y caracterización del complejo de [Cu(DPTm)(CH ₃ CN)][BF ₄](III).....	75
2.1.4. Síntesis y caracterización de los complejos [CuX(MPT) ₂] (X=CF (IV), I ⁻ (V)).....	77
2.2. Síntesis y caracterización de complejos de Ag(I) con los ligandos DPTm y MPT.....	79
2.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [AgCl(DPTm)] (VI).....	79
2.2.1.1. Resolución de la estructura del complejo [AgCl(DPTm)] (VI) por difracción de rayos X de monocristal.....	82
2.2.2. Síntesis y caracterización del complejo [Ag(DPTm)I] (VII).....	87
2.2.2.1. Resolución la estructura del complejo [Ag(DPTm)I] (VII) por difracción de rayos X de monocristal.....	90
2.2.3. Síntesis y caracterización del complejo de [Ag(DPTm)(NO ₃)] (VIII).....	95
2.2.4. Síntesis y caracterización del complejo[AgCl(MPT) ₂] (IX).....	97
2.2.4.1. Resolución de la estructura del complejo [AgCl(MPT) ₂] (IX) por difracción de rayos x de monocristal.....	98
2.2.5. Síntesis y caracterización del complejo [Ag(MPT) ₂] (X).....	103
2.3. Síntesis y caracterización de complejos de Ni(II) con los ligandos DPTphos, DPTS1 y DPTS2.....	104
2.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] (XI).....	105
2.3.1.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] (XI)	107
2.3.1.2. Resolución de la estructura cristalina del compuesto [NiCl ₂ (DPTphos)]·[DPTO ₂] (XII).....	112
2.3.1.3. Modificación del entorno de coordinación del complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] (XI).....	118
2.3.1.3.1. Intercambio de anión en el complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] (XI) usando la sal NaBF ₄	118
2.3.1.3.1.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo [Ni ₃ Cl ₆ (DPTO ₂) ₂](XIII)	119
2.3.1.3.2. Intercambio de anión en el complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] (XI) usando la sal NaI.....	124
2.3.1.3.2.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo <i>fac</i> -[Ni(DPTO ₂) ₂](I ₃) ₂ (XIV).....	125
2.3.2. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O.....	129
2.3.3. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(CF ₃ SO ₃) ₂ ·6H ₂ O.....	131

2.3.4. Resolución cristalina de la estructura del complejo <i>trans</i> -[Ni(<i>PhPS</i>) ₂] (XV).....	132
2.4. Bibliografía.....	137
3. Evaluación catalítica de complejos de Cu(I) y Ni(II) para la obtención de diariltioeteres por medio de acoplamiento C-S.....	139
3.1. Obtención de diariltioeteres utilizando complejos de Cu(I) con el ligando DPTm como sistema catalítico.....	139
3.1.1. Estudio de optimización de las condiciones de reacción del sistema catalítico de Cu(I)+DPTm.....	140
3.2. Evaluación catalítica de complejos de Ni(II) en la síntesis de diariltioeteres.....	143
3.2.1. Evaluación de compuestos de Ni(II) en la obtención catalítica de difeniltioeter. Estudio de optimización de las condiciones de reacción del sistema catalítico de Ni(II)+DPTphos.....	144
3.3. Obtención catalítica de diariltioéteres utilizando NiCl ₂ como catalizador.....	147
3.3.1. Estudios catalíticos con diversos sustratos para obtención de diariltioéteres.....	149
3.4. Obtención catalítica de diariltioeteres a partir de CuI como catalizador.....	160
3.4.1. Optimización de condiciones de reacción.....	160
3.4.2. Estudios catalíticos con diversos sustratos para obtención de diariltioéteres.....	161
3.5. Bibliografía.....	165
IV. Parte Experimental	167
1. Instrumentación	167
1.1. Resonancia Magnética Nuclear.....	167
1.2. Espectrometría de Masas de Alta Resolución.....	167
1.3. Cromatografía de Gases.....	167
1.4. Análisis Elemental.....	168
1.5. Infrarrojo.....	168
1.6. Difracción de rayos X.....	168
2. Descripción de disolventes y reactivos utilizados.....	168
3. Síntesis y caracterización de ligandos.....	169
3.1. Síntesis de bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm).....	169
3.2. Síntesis del (2-fenilfosfino)-difeniltioéter (MPT).....	173
3.2.1. Ruta 1.....	173
3.2.2. Ruta 2.....	175

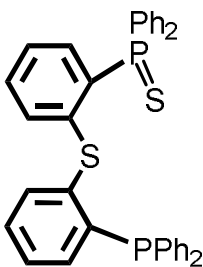
4. Síntesis y caracterización de complejos.....	178
4.1. Síntesis de [CuCl(DPTm)].....	178
4.2. Síntesis de [Cu(DPTm)I].....	179
4.3. Síntesis de [Cu(DPTm)(CH ₃ CN)][BF ₄].....	180
4.4. Síntesis de [CuCl(MPT) ₂].....	181
4.5. Síntesis de [Cu(MPT) ₂].....	181
4.6. Síntesis de [AgCl(DPTm)].....	182
4.7. Síntesis de [Ag(DPTm)I].....	183
4.8. Síntesis de [Ag(DPTm)NO ₃].....	184
4.9. Síntesis de [AgCl(MPT) ₂].....	185
4.10. Síntesis de [Ag(MPT) ₂ I].....	185
4.11. Síntesis de [NiCl ₂ (DPTphos)].....	186
4.12. Modificación del entorno de coordinación del complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] usando la sal NaBF ₄	187
4.13. Modificación del entorno de coordinación del complejo [NiCl ₂ (DPTphos)] usando la sal NaI.....	187
4.14. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O.....	188
4.15. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(CF ₃ SO ₃) ₂ ·6H ₂ O.....	189
5. Reacciones catalíticas.....	189
5.1. Método General de catálisis utilizando como catalizador CuI + DPTm.....	190
5.2. Método General de catálisis utilizando como catalizador NiCl ₂ + DPTphos...	191
5.3. Método General de catálisis utilizando como catalizador sales de Cu(I).....	191
5.4. Método General de catálisis utilizando como catalizador sales de Ni(II).....	192
5.4.1. Obtención de tiofenilbenceno (difenilsulfuro).....	193
5.4.2. Obtención de 1-metoxi-4-(feniltio)-benceno.....	194
5.4.3. Obtención de 1-metil-4-(feniltio)-benceno.....	195
5.4.4. Obtención de 1-metil-2-(feniltio)-benceno.....	195
5.4.5. Obtención de 1-metil-2-(feniltio)-benceno.....	196
5.4.6. Obtención de 1-cloro-3-(feniltio)-benceno.....	197
5.4.7. Obtención de 1-cloro-2-(feniltio)-benceno.....	197
5.4.8. Obtención de 1-bromo-2-(feniltio)-benceno.....	198
5.4.9. Obtención de 1-cloro-4-[(4-clorofenil)tio]-benceno.....	199
5.4.10. Obtención de 1-cloro-4-[(4-metilfenil)tio]-benceno.....	199
5.4.11. Obtención de 1-cloro-4-[(4-metilfenil)tio]-benceno.....	200
5.4.12. Obtención de 1-metoxi-4-[(4-metilfenil)tio]-benceno.....	201
5.4.13. Obtención de 1-metoxi-4-[(4-metoxifenil)tio]-benceno.....	201
5.5. Bibliografía.....	203

V. Resumen y Conclusiones	205
1. Resumen y Conclusiones.....	205

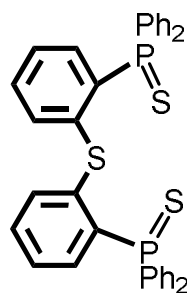
Índice de compuestos



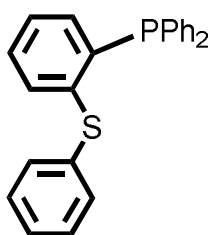
DPTphos



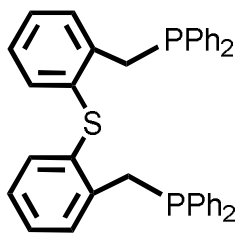
DPTS1



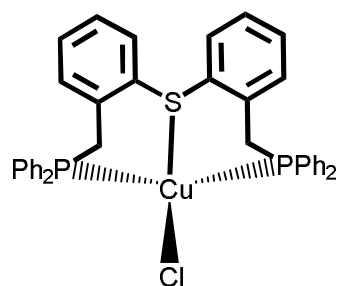
DPTS2



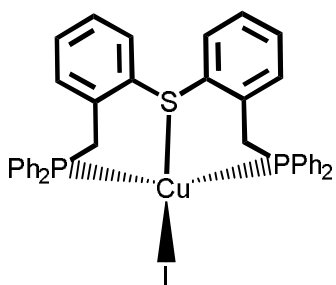
MPT



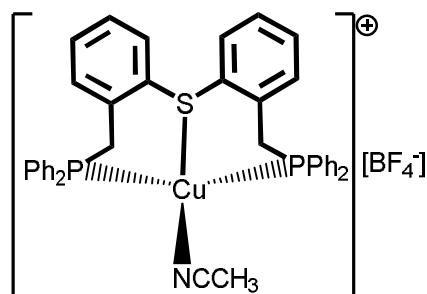
DPTm



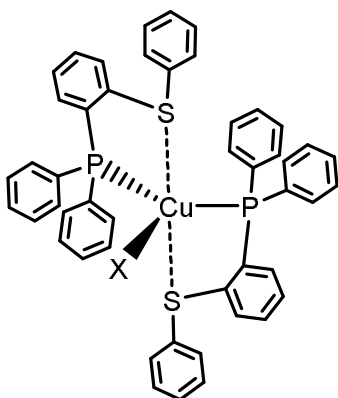
[CuCl(DPTm)] (I)



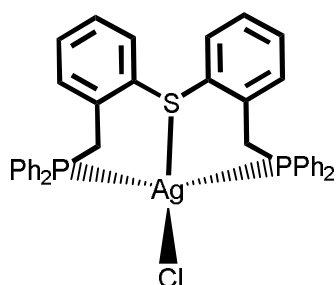
[Cu(DPTm)I] (II)



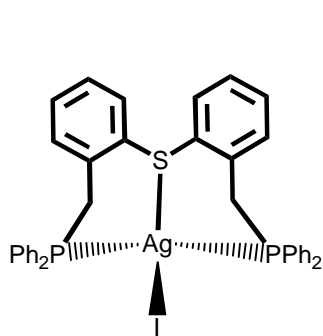
[Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄] (III)



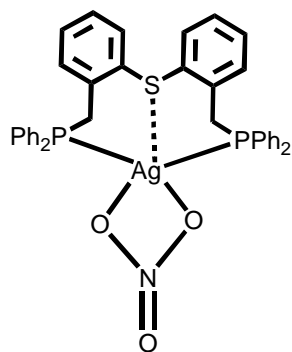
[CuX(DPTm)], X= Cl (IV), I (V)



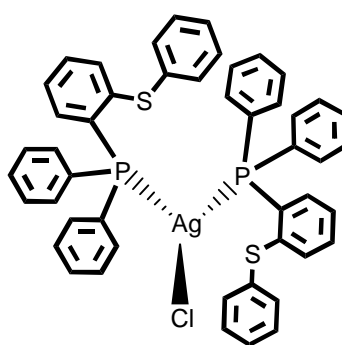
[AgCl(DPTm)] (VI)



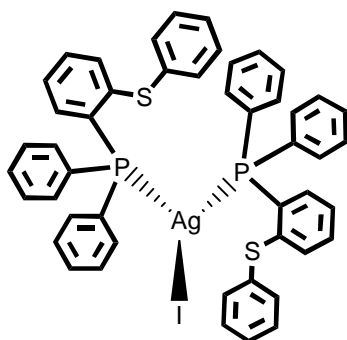
[Ag(DPTm)I] (VII)



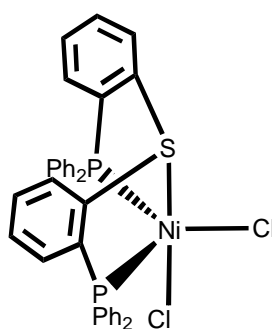
[Ag(DPTm)(NO3)] (VIII)



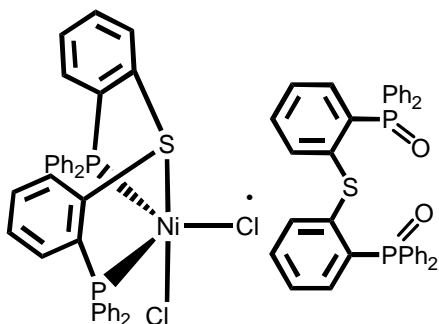
[AgCl(MPT)₂] (IX)



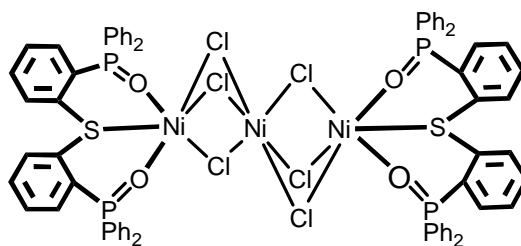
[Ag(MPT)₂I] (X)



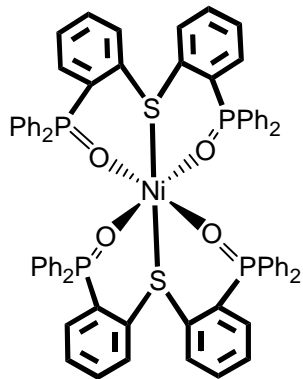
[NiCl₂(DPTphos)] (XI)



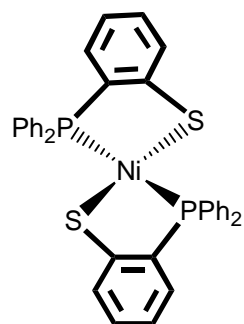
[NiCl₂(DPTphos)]·[DPTO₂] (XII)



[Ni₃Cl₆(DPTO₂)₂] (XIII)



fac-[Ni(DPTO₂)₂](I₃)₂ (XIV)



trans-[Ni(PhPS)₂] (XV)

I. Introducción

1. Ligandos hemilábiles. Aspectos generales.

El concepto de ligando hemilábil fue introducido por primera vez en 1979 por Jeffrey y Rauchfuss, después de sus estudios realizados con ligandos fosfino-amina y fosfino-eter.¹ Estas investigaciones fueron motivadas por la gran expectativa de la bifuncionalidad de estos ligandos, debido a que poseen diferentes átomos en su estructura con distinta capacidad coordinante. Estos ligandos pueden enlazarse lo suficientemente fuerte a un centro metálico para formar complejos quelatos pero, así mismo, efectuar la disociación de aquellos átomos más débilmente enlazados dejando posiciones vacantes, lo que permite que pequeñas moléculas sustratos puedan enlazarse al metal. La capacidad re-coordinación del átomo a la hora de la disociación del sustrato de forma reversible hace que estos ligandos y complejos de coordinación hemilábiles sean ideales candidatos para diversas aplicaciones en catálisis, activación de moléculas, sensores etc.²

La función esencial de los ligandos hemilábiles, es conducir la sustitución al átomo lábil ,*L*, mientras que un átomo ,*E*, permanece firmemente enlazado al centro metálico. Con el objetivo de comprender mejor la hemilabilidad de estos ligandos se ha llegado a especificar las diversas posibilidades de coordinación que pudieran tener. A modo de clasificación, se puede decir que existen diversos tipos³ de hemilabilidad que dependen de diversos factores como la estructura y los átomos que componen el ligando, el centro metálico, así como también de las condiciones de reacción presentes. El *tipo I* (Figura I.1.1) corresponde a una apertura espontánea del quelato *L-E*, que puede ser de un sistema mono-di o polinuclear. En estos casos, es típico encontrar un cambio de número de coordinación en el centro metálico: por ejemplo de 5 a 4 en el

caso de un complejo metálico d^8 (ML_5/ML_4) o en de 6 a 5 en un complejo d^6 (ML_6/ML_5). Como ejemplos podemos ver en la Figura I.1.1 un complejo de níquel⁴ (1) y otro de platino⁵ (2) con hemilabilidad *tipo I*.

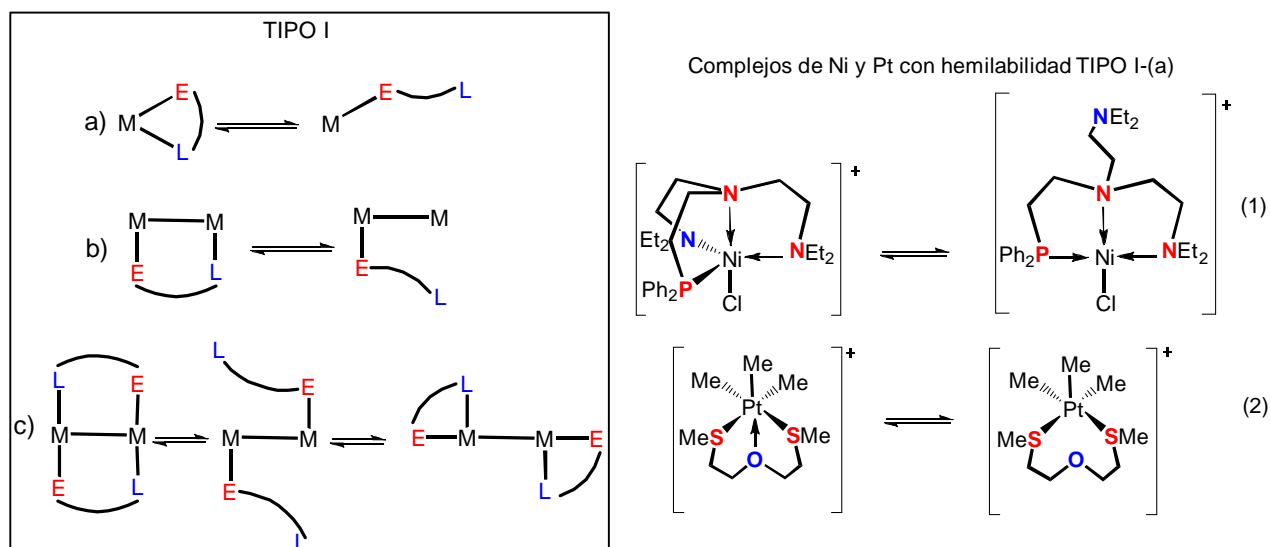


Figura I.1.1 Ligandos hemilábiles del tipo I

En los ligandos hemilábiles del *tipo II* se puede observar una competición intramolecular entre átomos donadores que pueden ser químicamente idénticos o diferentes. Este fenómeno es asociado a un proceso fluxional intramolecular, donde el intercambio de los átomos es muy rápido y puede ser evidenciado llevando el complejo a muy bajas temperaturas. En la Figura I.1.2, se puede observar algunos ejemplos de complejos hemilábiles del tipo II que poseen distintas posibilidades de coordinación. Podemos ver en el complejo de paladio⁶ (3), un intercambio mutuo entre los dos grupos carbonilos pertenecientes al mismo ligando, este intercambio es debido a la cercanía del átomo sin coordinar mientras que el átomo donador de fósforo permanece enlazado al centro metálico, permitiendo así la hemilabilidad entre los dos grupos carbonilos. Este caso puede ser relacionado con el tipo II específicamente el ejemplo general (d). Otro ejemplo es el complejo iónico de cobre⁷ (4) en el que hay dos ligandos tridentados P,N,O independientes interactuando con el centro metálico.

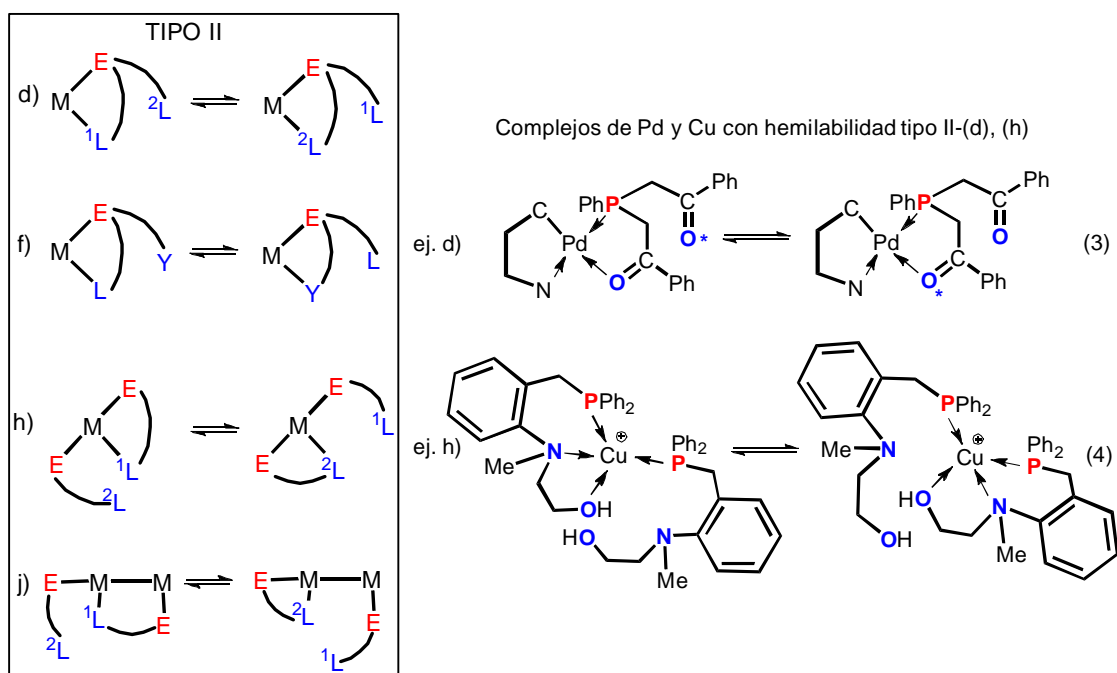


Figura I.1.2. Ligandohemilábiles del tipo II.

La hemilabilidad del *tipo III*, se refiere a la coordinación de un reactivo externo Y, que pueden ser electrones como es el caso de las reacciones redox, en que se produce el rompimiento del enlace del ligando lábil del metal. En la Figura I.1.3 se pueden ver dos posibilidades de este tipo de hemilabilidad, en el ejemplo general (I) dependiendo de la naturaleza de Y se pueden cubrir un rango de posibilidades. En la Ecuación (5) se observa que el reactivo externo Y es una pequeña molécula como CO y, en este caso, depende de la presión parcial del gas para coordinarse reversiblemente con el metal. Por otra parte Y podría representar también un contraión potencialmente coordinante que puede competir con el átomo donador (O) del ligando y desplazarlo reversiblemente del centro metálico (Ecuación 6).

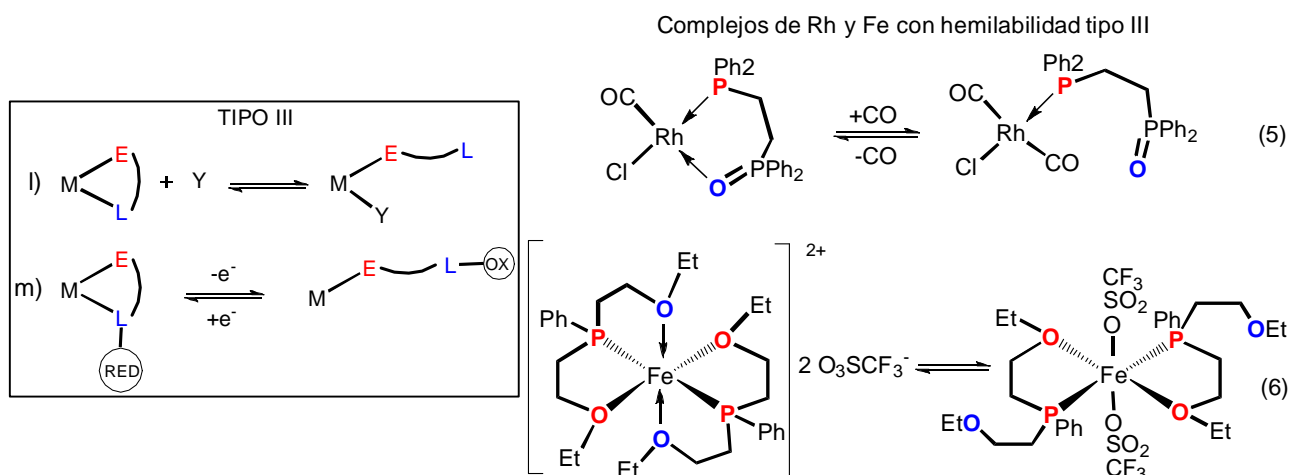


Figura I.1.3. Ligandoshemilábiles del tipo III.

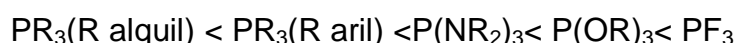
Como se puede observar, existen diversas posibilidades de reacción con los ligandos hemilabiles, que pueden ser utilizados en diferentes procesos químicos. La importancia de la hemilabilidad ha sido estudiada con excelentes resultados en procesos de catálisis, en la actualidad se ha extendido a aplicaciones de sensores moleculares y materiales, por lo que este tipo de ligandos poseen gran cantidad de posibilidades desde el punto de vista químico.

2. Ligandos fosfina.

Los ligandos fosfinas son de gran interés en catálisis homogénea y demás áreas, debido a que constituyen una familia de ligandos (PR_3 , fosfitos, fosfamidas, etc) en la que sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser modificadas de manera predecible y sistemática para un propósito concreto, mediante variaciones en los sustituyentes del átomo de fósforo⁸ y así mismo poder modular el entorno estérico y electrónico del metal.

Las fosfinas son ligandos σ -donadores ya que el átomo de fósforo posee un par de electrones libres, y π - aceptores debido a que poseen orbitales vacíos por lo que puede aceptarla densidad electrónica del metal. Los sustituyentes que contenga el átomo de fósforo serán los que indiquen el grado de capacidad σ -

donadora y π - aceptora, ya que según sus características electrónicas, los electrones libres del fósforo estarán mejor o peor localizados, y la energía del orbital antienlazante σ^* del enlace P-R será mayor o menor. Normalmente la energía de este orbital será menor cuanto más electronegativo sea el átomo sustituyente R, lo que lleva a que el orbital sea más accesible a la retrodonación del metal.⁹ De esta manera la capacidad π - aceptora de los compuestos trivalentes sigue el orden que se presenta a continuación:



Otra característica muy importante de tener en cuenta con los ligandos fosfinas es su tamaño y por ende, el impedimento estérico que se genera en la esfera del metal. Tolmann¹⁰ propuso la medida del ángulo cónico o ángulo de Tolmann (Figura I.1.4) que cuantifica el efecto estérico de los ligandos monodentados. Según Tolmann el incremento del tamaño de los sustituyentes del fósforo influyen de la siguiente manera en un complejo:

- Aumenta los ángulos de los sustituyentes, así como el ángulo entre el ligando y otros ligandos del metal.
- Se incrementa la distancia de enlace M-P (metal- átomo de fósforo).
- Disminuye el carácter "s" del par de electrones libres del átomo de fósforo.
- Se favorece número de coordinación menores, así como la coordinación de otros ligandos competitivos.
- Favorece reacciones de adición oxidante intramoleculares.
- Incrementa la velocidad de reacciones disociativas y disminuye las de reacciones asociativas.

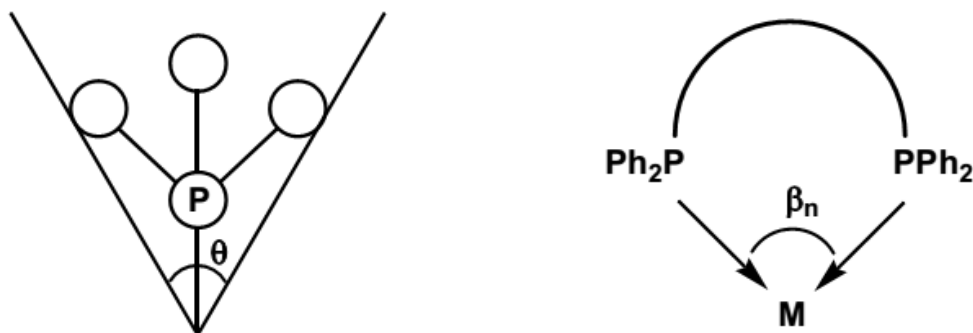


Figura I.1.4. Angulo cónico y ángulo quelato.

Para el caso de ligandos difosfina, Casie et al¹¹ han definido el concepto de ángulo quelato natural (β_n) como el ángulo preferido para el ligando en donde se mide el ángulo como una cuantificación del efecto estérico y está determinado por las restricciones del esqueleto del ligando. Este ángulo puede ser calculado mediante mecánica molecular. Algunas difosfinas como bis(difenilfosfinaetano) (dppe) o la bis(difenilfosfanopropano) (dppp) poseen ángulos quelatos próximos a 90° que le ayudan a tener geometrías de coordinación como por ejemplo, plano cuadradas, octaédricas o bipiramidetrigonal (posición axial-ecuatorial), por otra parte se conocen ligandos como la xantphos con un ángulo quelato cercano a 120° que también da lugar a coordinaciones con geometrías bipirámide trigonal (posición ecuatorial-ecuatorial). Hay pocos ligandos que muestran ángulos de 180° , como es el caso de la Spanphos, en estos se pueden observar geometrías planas cuadradas en posición *trans* (Figural.1.5).

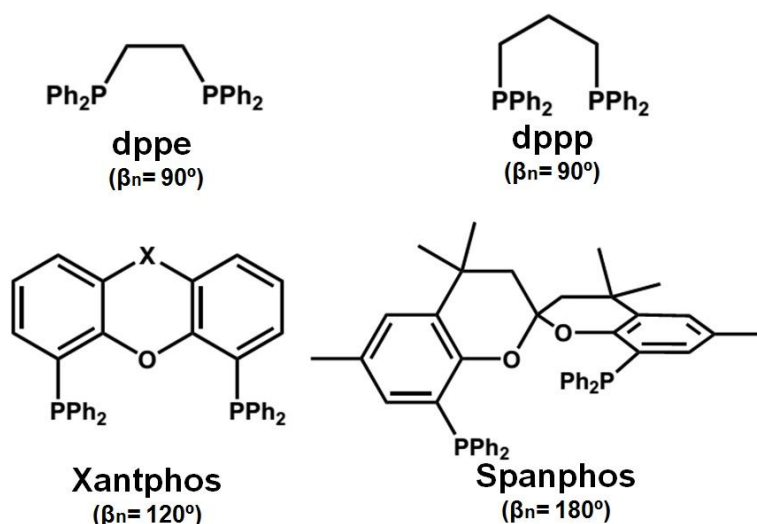


Figura I.1.5. Difosfinas con distintos ángulos de quelación

2.1. Ligandos difosfina con heteroátomos en su esqueleto.

Con el fin de obtener distintas propiedades en un mismo ligando fosfina se han creado ligandos que incorporan en su estructura diversos heteroátomos con distinta capacidad coordinante, para generar así, en el complejo resultante, unos átomos fuertemente dadores y otros más débiles, permitiendo la entrada de ligandos con características tales que potencian los procesos de catalíticos. Son ejemplos de este tipo de ligandos llamados hemilábiles, éter-fosfinas, amino-fosfinas, y tioéter-fosfinas, en donde se puede destacar el ligando éter-fosfina DPEphos que ha sido ampliamente estudiado por sus destacadas características de coordinación y participación clave en procesos catalíticos como, alquilación¹², hidrogenación¹³, hidroacilación¹⁴, hidrocarboxilación, etc. En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la reactividad el ligando DPEphos con metales de transición como W y Mo.¹³

Del tipo amino-fosfinas se puede mencionar el ligando 2-(difenilfosfino)anilina (Pan), sintetizado en nuestro grupo de investigación por Abdoulie Njie Jimenez¹⁵ y el cual se ha utilizado para estudiar la transferencia de hidrogeno en reacciones de hidrogenación catalizadas por rutenio.

Otro tipo de ligando que también se ha estudiado en nuestro grupo es la DPTphos del tipo tioeter-fosfina, con metales como Pt, Pd, y Rh cuyos complejos han sido utilizados en reacciones de catálisis de hidroformilación e hidrocarboxilación.¹⁶ También se ha estudiado la reactividad del ligando DPTphos con metales Cr, Mo, W, Cu y Ag¹⁷ obteniéndose excelentes resultados catalíticos en la formación de diariltieteres en reacciones de condensación de Ullmann específicamente con los complejos de Cu(I). En la Figura I.1.6, se muestran los ligandos antes mencionados.

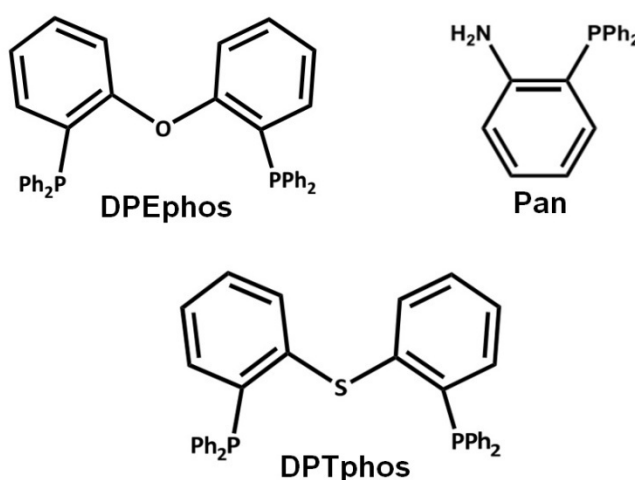


Figura I.1.6. Ligandos difosfina con heteroátomos.

2.2. Ligandostioeter-fosfina y su reactividad con distintos metales de transición.

En nuestro grupo de investigación se han estudiado diferentes ligandos tioeter-fosfina como los que se muestran en la figura I.2.7. Todos tienen como base en su esqueleto un diariltioeter, y a partir de allí se obtienen distintas fosfinas como lo es la monofosfina MPT, la difosfina DPTphos, la DPTm una difosfina con un carbono metílico adicional con respecto a la DPTphos que alarga la cadena, o las difosfinas mono y disulfuradas obtenidas a partir de la DPTphos.^{16,17} Todos estos ligandos se han hecho reaccionar con distintos metales de transición para estudiar la reactividad de los mismos.

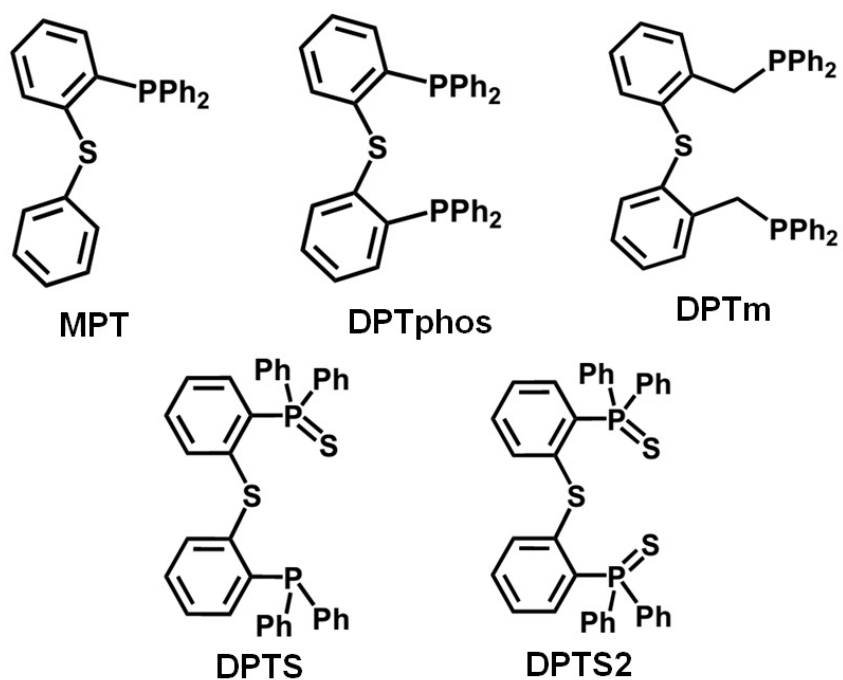
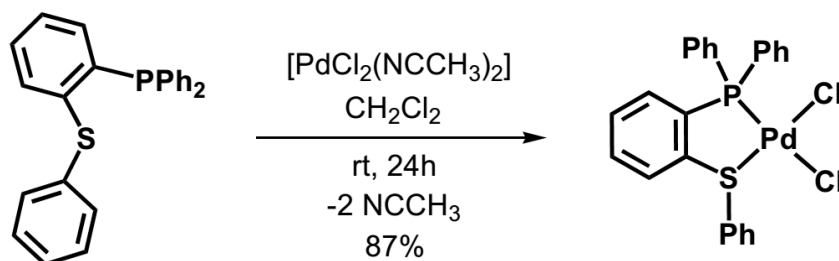


Figura I.1.7. Ligandostioéterfosfinas.

Ligando MPT

Se ha estudiado la química de la coordinación del ligando MPT con el metal Pd, en donde se ha llevado a cabo una reacción directa entre el precursor de Pd (II) PdCl₂(NCCH₃)₂ y la MPT, obteniendo un complejo plano cuadrado, en el que el ligando se coordina al centro metálico, a través de los grupo fosfina y tioéter formando un quelato estable de cinco miembros (Figura I.1.8).¹⁷

Figura I.1.8. Síntesis de PdCl₂(MPT).

Otros metales utilizados para estudiar la reactividad del Ligando MPT son el Pt y el Rh, en la Figura I.1.9 se puede observar los distintos complejos obtenidos en cada caso, en el que se observa un compuesto de Pt (II) muy similar al descrito para Pd en el que se obtiene un complejo plano cuadrado con un anillo quelato de cinco miembros.¹⁶

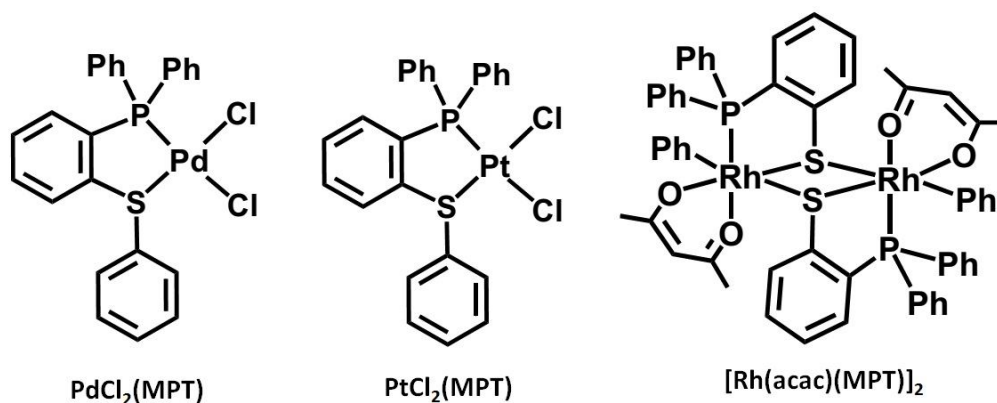


Figura I.1.9. Complejos de Pd, Pt y Rh con el ligando MPT.

En el caso de Rh se obtiene un complejo dinuclear de Rh(III) en el cual el ligando MPT se ha roto en dos partes. La ruptura del ligando tiene lugar a través de un proceso de activación del enlace C(sp²)-S del grupo difenileter, y las activaciones del enlace C-S descritas en la literatura indican que pueden estar llevadas a cabo mediante complejos hidruros de rodio e iridio. Este tipo de procesos están relacionados con la hidrosulfuración, que es muy usada en la industria petroquímica para retirar compuestos organosulfurados de las naftas.

El mecanismo propuesto para la formación de este complejo de Rh (III) se muestra en la Figura I.2.10 y consiste en tres etapas:¹⁶

1. Coordinación del ligando MPT sobre el precursor de Rh(I) $RH(acac)(CO)_2$.
2. Adición oxidante del enlace C(sp²)-S sobre el metal.
3. Formación de la especie dinuclear de Rh (III).

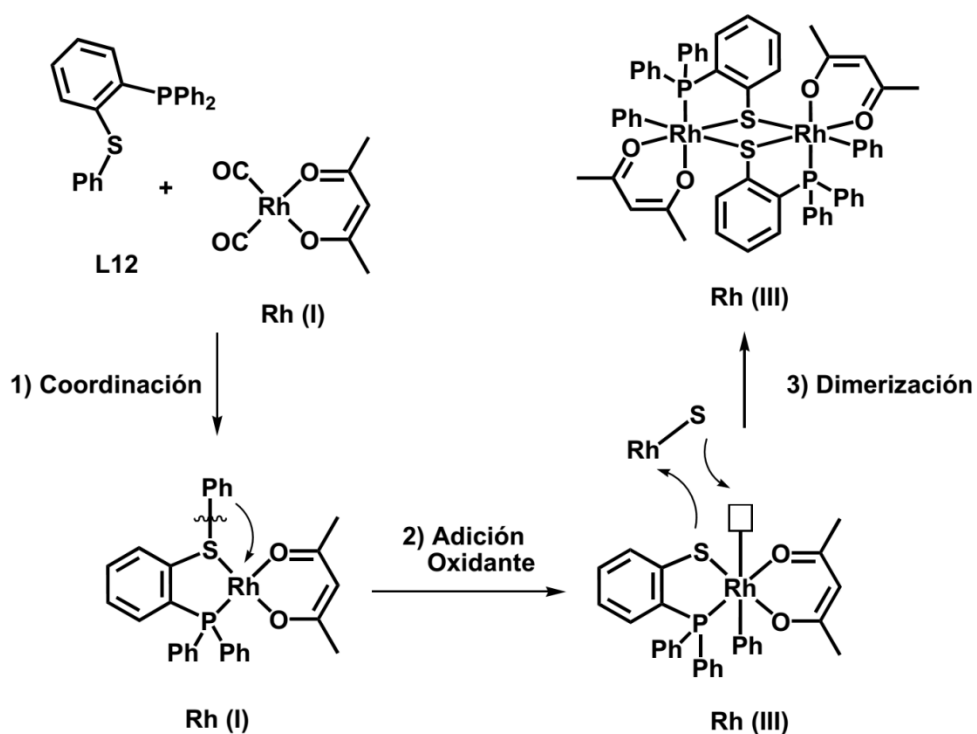


Figura I.1.10. Propuesta de mecanismo para la obtención del complejo de Rh (III).

Ligando DPTphos

El ligando DPTphos ha sido ampliamente estudiado con anterioridad en nuestro grupo, algunos ejemplos de los complejos formados se muestra en la Figura I.2.11, en los que se puede destacar la hemilabilidad de este ligando, ya que da posibilidad de formar complejos bidentado o tridentados dependiendo de la capacidad del azufre (del diariltioeter) en relación con el ión metálico a coordinar y los ligandos competitivos presentes en la reacción, llegando en algunos casos a estar determinado por efectos estéricos como en el caso de la Ag (I).

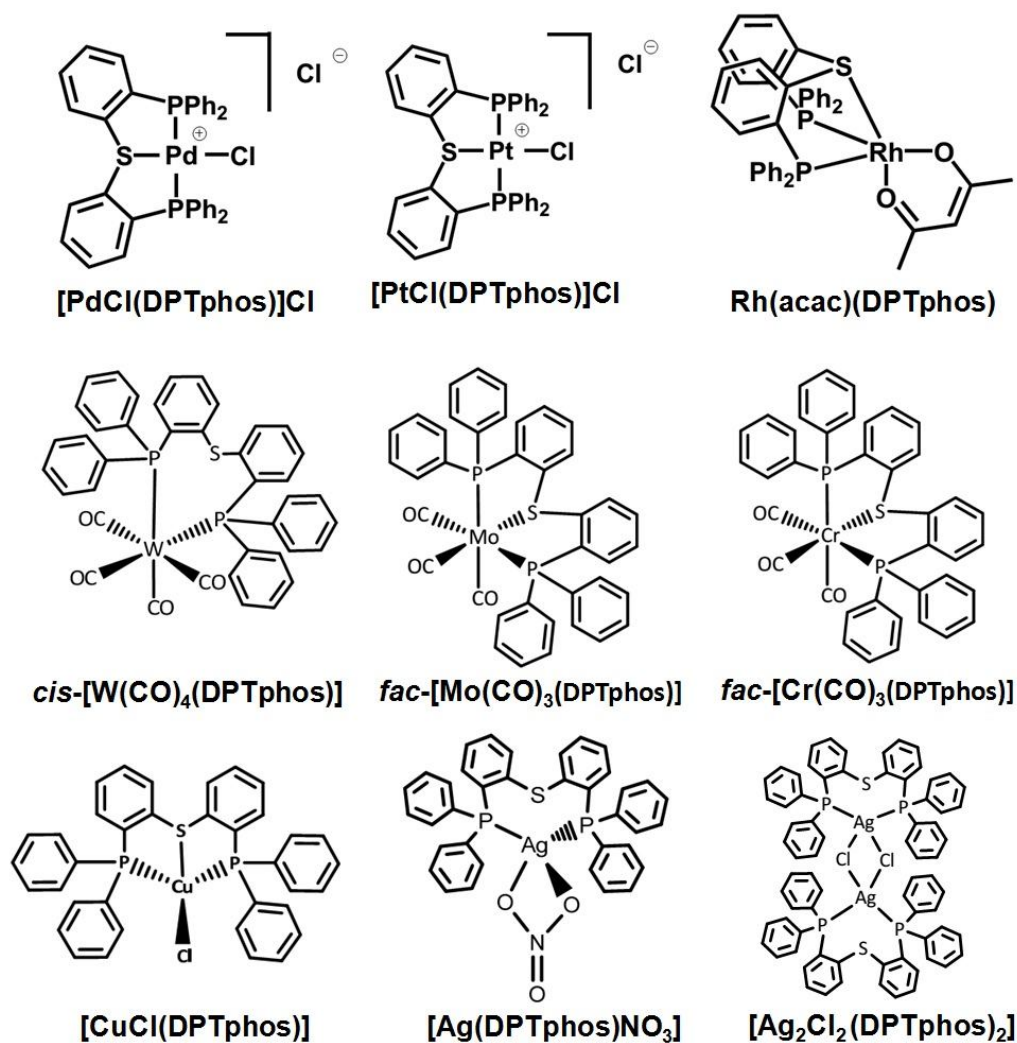


Figura I.1.11. Complejos de distintos metales de transición con el ligando DPTphos.

La disfofina DPTphos forma complejos estables termodinámica y cinéticamente con Pd (II) en la que se ha observado mediante RMN como el complejo $[\text{PdCl}(\text{DPTphos})]\text{Cl}$ en disolución evidencia un complejo catiónico $[\text{PdCl}(\text{DPTphos})]^+$ con el azufre coordinado como se muestra en la figura I.2.12. Mientras el mismo compuesto en estado sólido evidencia la coordinación de los dos iones cloro al centro metálico y el desplazamiento del azufre a posición apical, pero sin coordinar (Figura I.1.12). Es de destacar que los complejos formados por Pd y Pt con el ligando DPTphos son los únicos en el que el ligando se sitúa en el mismo plano.

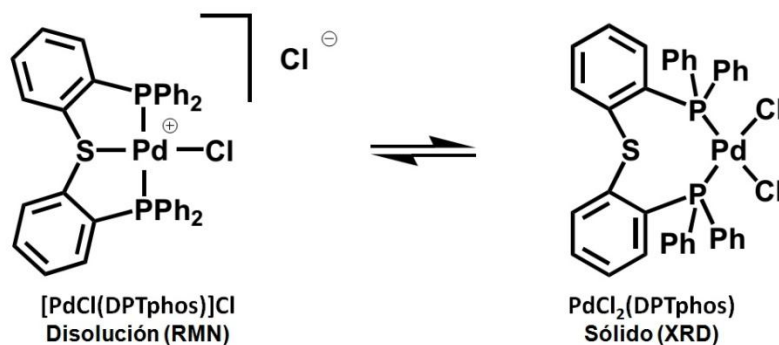


Figura I.1.12. Isómeros de coordinación del complejo $[\text{PdCl}(\text{DPTphos})]\text{Cl}$, en disolución y en estado sólido.

El estudio de reactividad del cobre con el ligando DPTphos muestra la formación de complejos pirámide trigonal, como son los ejemplos de $[\text{CuX}(\text{DPTphos})]$ en los que X puede ser un ión cloruro o yoduro. El complejo de Cu(I) es tetracoordinado y el ligando DPTphos ocupa tres de las cuatro posiciones de coordinación, enlazándose por medio de los dos átomos de fósforo y el azufre del tioeter (Figura I.1.13). En esta estructura el plano está formado por los dos átomos de fósforo y el haluro, el centro metálico se encuentra 0.17 Å por encima del mismo. Los ángulos formados por los átomos de fósforo y el haluro con respecto al cobre es cercano a 120° .¹⁷ Este tipo de coordinación es muy poco corriente en la bibliografía la denominan plana trigonal con átomo apical sobre el plano.¹⁸

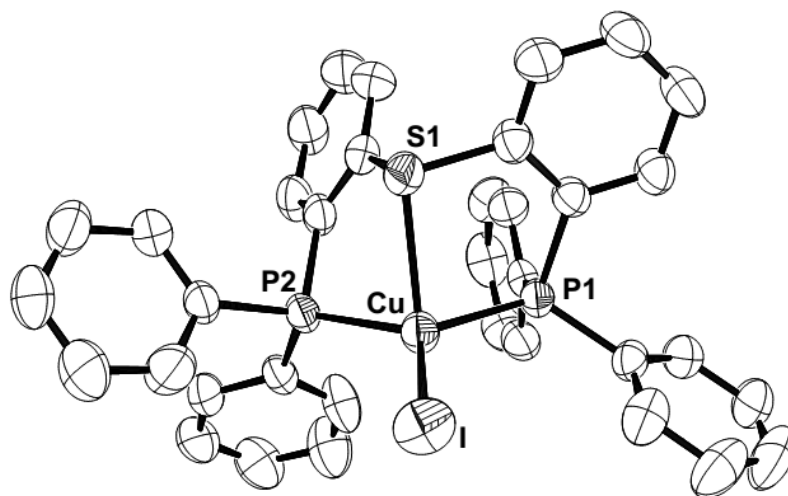


Figura I.1.13. Representación ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTphos})\text{I}]$.

La reactividad del ligando DPTphos con los metales del grupo VI de la tabla periódica (W(0), Cr(0), Mo(0)), muestra que por lo general se obtienen compuestos de coordinación formado por un átomo metálico central, unido a tres carbonilos y a un ligando DPTphos. El centro metálico se encuentra hexacoordinado, con un entorno octaédrico ligeramente distorsionado. El ligando DPTphos coordina de forma facial al átomo central mediante los dos fósforos y el azufre, dando lugar, por lo tanto, a dos metalociclos de 5 miembros, como se puede observar en la Figura I.1.14.¹⁷

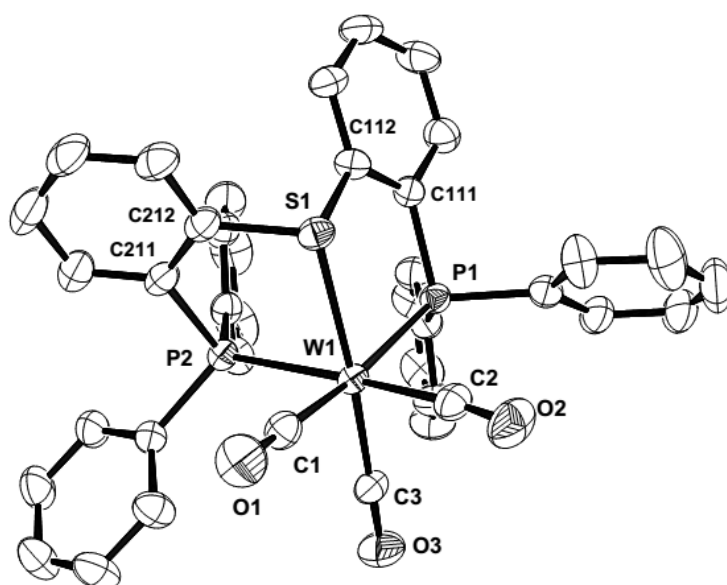


Figura I.1.14. Representación ORTEP de la estructura molecular del complejo *fac*-[W(CO₃)(DPTphos)].

Ligando DPTm

El ligando DPTm posee un carbono metílico adicional con respecto a la DPTphos lo cual le da más flexibilidad a la hora de formar los complejos. Se han encontrado que el ligando DPTm se coordina al Pd de forma tridentada mediante los átomos de fósforo y el átomo de azufre, la cuarta posición la ocupa un átomo de cloro, generando una geometría plano cuadrada sin apenas distorsión (Figura I.1.15). La coordinación del ligando al metal produce la

formación de dos anillos quelatos de seis miembros (Figura I.1.13) en la que se definen los anillos como anillo1 y anillo 2, en el cual el anillo 1 presenta una conformación de silla distorsionada y el anillo 2 presenta una conformación de bote.¹⁶

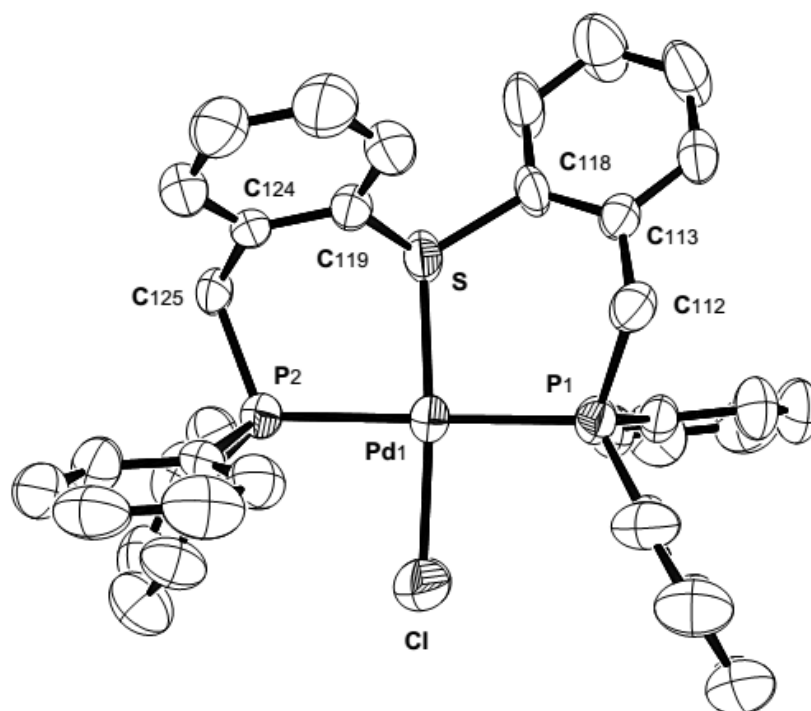


Figura I.1.15. Representación ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\text{PdCl}(\text{DPTm})]\text{B}(\text{Ph})_4$.

Una estructura silimilar se describe para los complejos de Pt, complejo tetracordinado con geometría plano cuadrada.¹⁶

Ligandos DPTS y DPTS2

Existen diversas modificaciones, a las que son sometidos los ligando fosfinas, en la que podemos mencionar la sulfuración de uno de los átomos de fosforo, de esta forma se provee al ligando de distinta capacidad coordinante en cada una de sus posiciones, como es el caso de el ligando DPTS (Figura I.1.7).

Algunos ejemplos de la coordinación de este ligando con distintos metales de transición se muestra en la Figura I.1.16.

El ligando DPTS posee distintas posibilidades de coordinación, por ejemplo con los metales W(0), Mo(0) y Cr(0), el ligando DPTS forma complejos octaédricos de M(0) (M= W, Mo, Cr) ligeramente distorsionados, en el que el ligando se coordina al centro metálico por medio de dos de sus posiciones, el átomo de fósforo del grupo fosfina y el azufre del tioeter, no presentando coordinación del grupo fosfina sulfurado P=S, y completando la coordinación con cuatro grupos carbonilos, dos de ellos situados en *trans*. La coordinación del ligando da lugar a metálociclos de cinco miembros.¹⁷

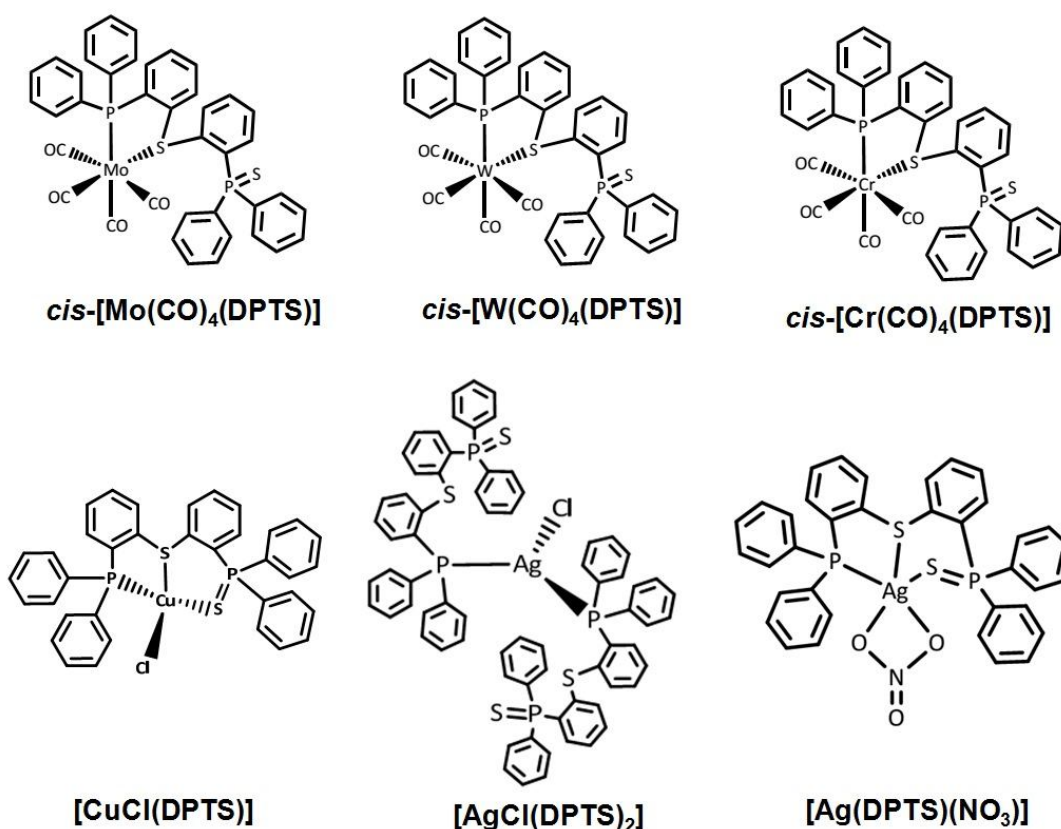


Figura I.1.16. Complejos formados por el ligando DPTS con distintos metales de transición.

La química de coordinación del ligando DPTS con el cobre es distinta a la descrita anteriormente para W(0), Mo(0) y Cr(0), ya que en esta oportunidad el

ligando se coordina al metal formando un complejo tetracoordinado con geometría de pirámide trigonal. El ligando se enlaza al metal por medio de sus tres posiciones potenciales, mediante el fósforo del grupo fosfina, el azufre del tioeter y el azufre del grupo P=S, con una cuarta posición ocupada por un haluro, que puede ser cloro o yodo según sea el caso.¹⁷

Un complejo bastante interesante es el formado por el ligando DPTS y la Ag ya que en esta oportunidad se evidencia una especie molecular de Ag(I) unida a dos ligandos DPTS y a un átomo de cloro generando una geometría plano trigonal. Dos de las posiciones están ocupadas por los fósforos del grupo fosfina de cada ligando DPTS y la tercera posición la ocupa el átomo de cloro. En este caso el ligando DPTS actúa de manera monodentada, sin coordinación del azufre del grupo tioeter ni del grupo sulfuro de fosfina.

En la química de coordinación de la plata con el ligando DPTS, se evidencia una gran influencia del contraión presente, ya que en otro caso con contraión nitrato, el complejo obtenido posee una geometría distinta a la mencionada anteriormente, aquí se observa un complejo molecular de Ag(I) pentacoordinado, en las que tres de sus posiciones de coordinación están ocupadas por el ligando DPTS y dos de ellas por el ligando NO₃⁻ que actúa como didentado. El ligando DPTS muestra por tanto, en este caso, una capacidad coordinante con la Ag(I) muy distinta a la observada en el complejo anterior (con contraión cloro), ya que se une al átomo metálico por sus tres posiciones potencialmente coordinantes: el fósforo del grupo fosfina, el azufre del sulfuro de fósforo (S=P) y el tioéter.¹⁷

Como se puede observar estos ligandos hemilábiles (MPT, DPTphos, DPTm, DPTS y DPTS2) antes mencionados generan gran juego a la hora de estudiar su química de coordinación con distintos metales de transición. En la presente investigación hemos querido seguir el estudio de estos ligandos tioeter fosfina para ampliar dicho estudio, de esta manera intentar completar el análisis de reactividad con los metales Cu y Ag para conseguir distintos complejos con los ligandos que faltan por estudiar, así como también incluir al análisis el Ni que aún no se ha estudiado con estos ligandos hemilábiles.

3. Compuestos de coordinación de Níquel

La química de coordinación del níquel es bastante amplia, obteniéndose diversidad de geometrías estables en sus complejos. También es conocido que los complejos de Ni(II) son cinéticamente más lábiles y que poseen gran actividad en el área de medicina.¹⁹

Los complejos de níquel presentan gran variedad de ejemplos de termocromismo en estado sólido, los cuales son atribuidos a cambios en su geometría de coordinación. Pequeñas diferencias en las propiedades electrónicas y requerimientos estéricos del ligando, son evidenciadas en la estructura cuando se les añade calor o se enfrían.²⁰

Los cambios termocromicos de los compuestos de Ni(II) se han clasificado en cinco distintos tipos, basados en las transformaciones isoméricas:²¹ de dímero a monómero, ²² plano cuadrado a plano cuadrado distorsionado,²³ octaedro distorsionado tetragonalmente a tetraedro distorsionado,²⁴ octaedro a tetraedro²⁵ y plano cuadrado a tetraedro. ²⁶

Mirkin Chad y colaboradores,²⁷ han descrito una serie de complejos de Ni(II) con ligandos hemilábiles PS, concretamente fosfinoetil-tioeter, dichos complejos muestran distintos tipos de coordinación que pueden ser reversibles, cambian de geometrías octaédricas, pirámide base cuadrada y plano cuadradas, con la introducción y eliminación controlada de haluros iónicos (Figura I.1.1).

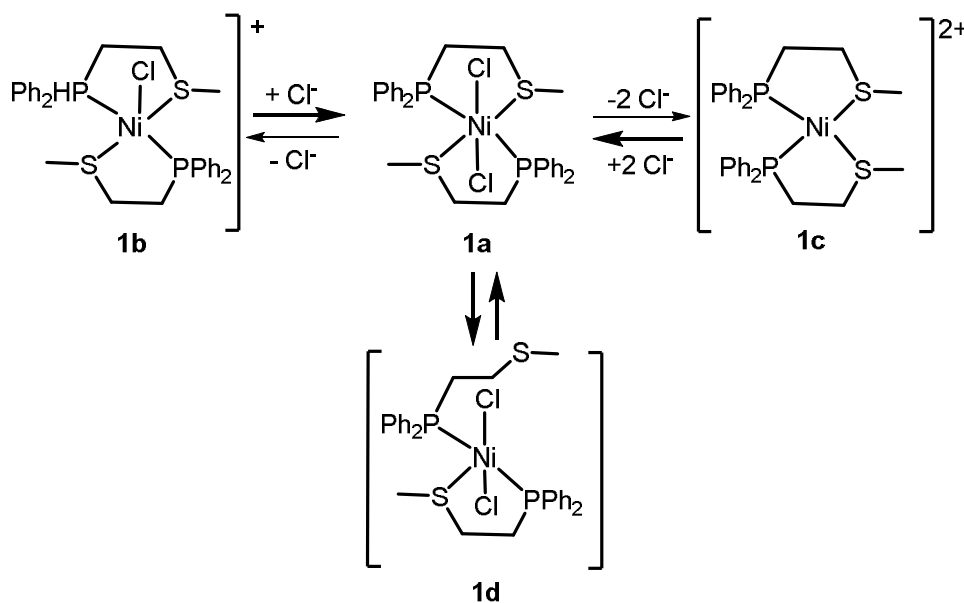


Figura I.1.17. Esquema de reacción de complejos de Ni(II) con ligandos hemilábiles PS.²⁸

El compuesto 1a de la Figura I.1.15, un sólido rojo fuerte, fue analizado por las técnicas habituales de caracterización, en donde se puede destacar que el RMN- ³¹P en medio CDCl₂ evidencia una señal ancha a 32 ppm, la cual aparece desplazada 50 ppm con respecto al ligando libre. También encontraron monocristales del compuesto, los cuales evidenciaron un complejo octaédrico de níquel como se muestra en la figura I.1.15.

Mirkin Chad y colaboradores, destacan que la labilidad de los enlaces N-S y N-Cl es bastante ambigua en disolución, lo cual indica que la estructura en estado sólido no es representativa de las especies en disolución.

El obtener una señal ancha en RMN- ³¹P, les llevó a variar la temperatura (de 213 K a temperatura ambiente). La señal obtenida a 32 ppm a temperatura ambiente, se resolvió en dos señales a 253 K con un pico mayor a 57 ppm, un pico menor a 30 ppm. Este proceso es completamente reversible.

Explican que la razón de que aparecieran dos señales en el espectro de RMN- ³¹P al bajar la temperatura, puede ser atribuido a la labilidad del ligando Cl⁻ y su intercambio del interior al exterior de la esfera de

coordinación. Este intercambio ocurre en una escala de tiempo muy rápida para ser observada por RMN-³¹P a temperatura ambiente.

Por otra parte cuando el compuesto 1a es disuelto en disolventes más polares como etanol, en el RMN-³¹P son evidenciadas tres señales anchas a 54, 32, y -14 ppm, dos señales adicionales a la observada en medio CDCl₂. La señal a -14 ppm es del complejo de níquel con el ligando en versión monodentada (compuesto 1d Figura I.1.15) que aparece a 2 ppm campo bajo del ligando libre en etanol que es -16 ppm. La señal de 54 ppm es atribuida al compuesto 1b de la Figura I.1.15 y la de 32 ppm coincide con la obtenida en CDCl₂ que corresponde al compuesto 1a.

También realizaron estudios en disolventes menos polares como clorociclohexano, y observaron que estabiliza mucho menos el cambio de las especies intermedias que los disolventes polares. El intercambio entre los compuestos 1a, 1b y 1d es impedido, evidenciándose una señal bien resuelta a 27 ppm.

En la literatura,²⁸ existen varios ejemplos como el antes mencionado, en los cuales se evidencian complejos de níquel con diversos cambios en su estructura a nivel de disolución y estado sólido que muy pocos han podido analizar detalladamente. Se evidencia la labilidad de estos compuestos en los cambios de color en las disoluciones, al cambiar de un disolvente de determinada polaridad a otro.

En la mayoría de casos se hace necesario obtener un monocristal de calidad adecuada para conocer a ciencia cierta la estructura del compuesto, y poder respaldar los resultados de caracterización obtenidos. Sin embargo como dicen Mirkin y colaboradores, aún y cuando se tenga una estructura del compuesto en estado sólido, no significa que ésta sea representativa del compuesto en disolución.

4. Catálisis homogénea. Aspectos generales

La catálisis es un proceso mediante el cual se acelera la velocidad de una reacción química con la ayuda de un compuesto químico llamado catalizador. El catalizador debe aumentar la velocidad de reacción llevándola al equilibrio sin consumirse en el proceso, para esto se combina con los reactivos con el fin de generar compuestos intermedios los cuales facilitará la formación final de los productos, a través de etapas que constituyen un ciclo catalítico.

La catálisis es una ciencia crucial para el desarrollo de la industria química. Más del 80 % de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de por lo menos una etapa en la que se utiliza un catalizador. Los productos sintetizados mediante procesos catalíticos son muy variados, tanto en su naturaleza química como en la cantidad producida y su coste por unidad de peso. Desde los combustibles líquidos o el ácido sulfúrico, que son sustancias que estructura química simple y se producen en cantidades enormes, a un precio relativamente bajo, hasta diferentes tipos de polímeros, disolventes, productos agroquímicos, aditivos, fragancias, fármacos, algunos de los cuales presentan estructuras químicas extremadamente complejas y que, en general, se producen en cantidades relativamente pequeñas, pero cuyo precio por unidad de peso es en algunos casos muy elevado

Los catalizadores pueden ser *homogéneos* si se encuentran en la misma fase que los reactivos. Esto generalmente quiere decir que el catalizador está presente como soluto en una mezcla de reacción líquida. Es importante entender que el catalizador es una entidad discreta, lo que significa que para los catalizadores homogéneos de metales de transición, el catalizador es un complejo o la combinación discreta de complejos.

Por otra parte los catalizadores también pueden ser *heterogéneos*, y esto ocurre cuando el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos. Generalmente en procesos de catálisis heterogénea el catalizador

está en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa. La reacción ocurre en la interfase, es decir, en la superficie del catalizador. Ambos procesos, homogéneos y heterogéneos poseen sus ventajas y desventajas las cuales se muestran en la Tabla X.

Tabla I.1.1. Comparativa de las ventajas y desventajas de los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos

	Homogénea	Heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Caro	No requiere
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variables	Alta
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Menor
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Posible	Muy difícil
Determinación del mecanismo	Frecuente	Muy difícil
Problemas de difusión	Bajo	Importantes

Las ventajas más destacadas de la catálisis homogénea son la selectividad, la alta actividad, y las suaves condiciones de reacción. En cuanto a las desventajas se puede destacar la dificultad a la hora de separar del catalizador de los productos que se forman en la misma fase esto desde el punto de vista industrial es una gran desventaja.

Como podemos ver un proceso catalítico está constituido por un conjunto de reacciones que consumen a los reactivos, forman productos y regeneran las especies catalíticas activas. Al conjunto de todas estas reacciones se les llama ciclo catalítico y normalmente se representa un ciclo con las reacciones químicas fundamentales del proceso catalítico y también pueden contener

intermedios claves que supongan un acercamiento racional al proceso catalítico con sus respectivas bases experimentales.

La mayor parte de catalizadores utilizados en catálisis homogénea son complejos de metales de transición. Este tipo de compuestos son de gran interés en catálisis debido a que poseen capas electrónicas parcialmente llenas, esto le confiere propiedades significativas en las que se pueden destacar la flexibilidad al cambio de estado de oxidación y número de coordinación, así como también la versatilidad en la coordinación de moléculas (ligandos). Estas propiedades dependen en gran manera de la naturaleza del átomo metálico, pero son sensibles a los efectos de los ligandos.

Con el fin de obtener una especie catalítica, el complejo debe ser capaz de generar vacantes coordinativas que hagan posible coordinación y posterior activación de los reactivos. Que haya una vacante en la esfera de coordinación de un metal significa por un lado la existencia de un orbital vacío, para la formación de un enlace con la molécula de reactivo, y por otro lado la disponibilidad suficiente para alojar a la molécula.

5. Reacción de acoplamiento Ullmann

Las reacciones de condensación de Ullmann han sido ampliamente estudiadas desde que fueron desarrolladas por Fritz Ullmann a principio del siglo XX.²⁹ Este proceso se caracteriza por la formación de enlaces C-C a partir de haluros de arilo en presencia de cobre (Figura I.1.18).

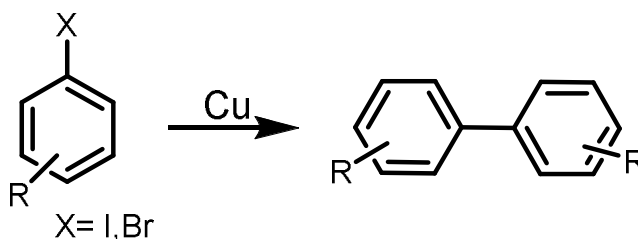


Figura I.1.18. Reacción general del formación de enlaces C-C.

Esta reacción también se utiliza actualmente para la formación de enlaces C-S, C-O y C-N, en la cual se hace reaccionar un yoduro de arilo con un tiol, alcohol o amino derivado R-YH (Y= O, S) o R-NH₂ (Figura I.1.19). En medio de la reacción se añade un exceso de base y una cierta cantidad de catalizador,³⁰ para dar en cada caso el acoplamiento correspondiente, obteniéndose éter, tioeter o aminos derivados, con altos porcentajes de conversión, siendo la formación C-S mas eficaz² que las de C-O³¹ y C-N³², destacando que las de C-N³³ conllevan mayor dificultad debido a que posee una menor quimioselectividad por la posible sustitución de aminas di y trisubstuidas.

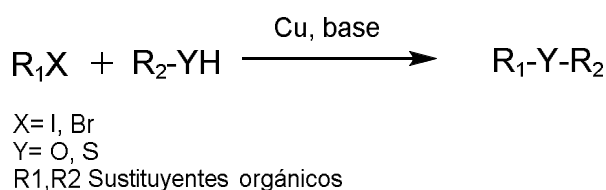


Figura I.1.19. Reacción general para la formación de enlaces C-Y, Y= O, S.

Nuestro enfoque estará orientado a la formación de enlaces R₁-S-R₂. La formación de enlaces C-S ha sido de gran interés en los últimos años debido a sus aplicaciones en síntesis orgánicas como importantes auxiliares en síntesis orgánica de secuencia,³⁴ en donde se puede mencionar la mejora de la acidez del enlace C-H así como también la transferencia de quiralidad del sulfuro al carbono.³⁵ Así mismo por su alta funcionalidad son comúnmente utilizados en la industria farmacéutica para tratamientos de enfermedades de diabetes, alzheimer y parkinson.³⁶

Los catalizadores utilizados para este tipo de sistema catalíticos reportados por la bibliografía son compuestos de Pd³⁷, Cu³⁸, Ni.³⁹ Se conoce que los compuestos de paladio resultan ser más eficaces que los de Cu y Ni, con altas conversiones, menor cantidad de catalizador, tiempos de reacción cortos y bajas temperaturas (70 y 80 °C),³⁸ pero con un alto coste económico, lo que ha llevado al creciente interés del estudio y optimización de los sistemas catalíticos de este tipo con compuesto de Cu y Ni como catalizador debido a su bajo coste económico.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la reacción de acoplamiento Ullmann para la formación de enlaces C-S, usando como catalizador una especie compuesta por CuI+DPTphos. Se ha llevado a cabo la reacción base para la formación de difeniltioeter en la cual se hecho reaccionar yodobenceno y tioeter con K_2CO_3 como base y tolueno como medio de reacción (Figura I.1.20), obteniendo un porcentaje de rendimiento mayor al 99 % en 2 horas. También se ha estudiado la misma reacción con distintos sustratos, arrojando en general excelentes resultados, en los que se evidencian rendimientos por encima del 99 % con tiempos de reacción que van de 1 a 3 horas de reacción y con un procedimiento de extracción bastante eficiente. Los aspectos más destacables de este procedimiento son: la alta conversión y alta velocidad de reacción, sumado a las cantidades relativamente bajas de catalizador.¹⁸

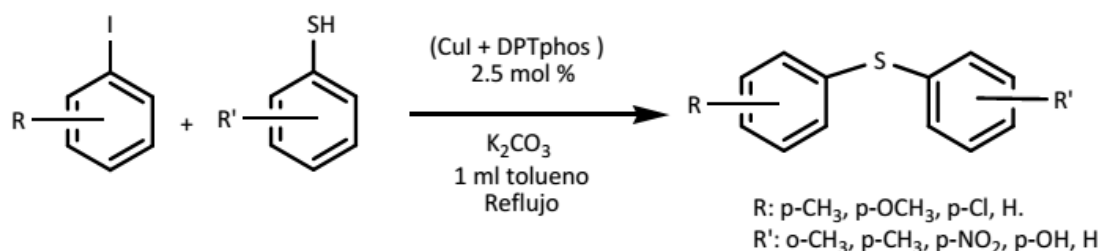


Figura I.1.20. Reacción general para la formación de enlaces C-S en un sistema catalítico de Cu(I).¹⁸

En la literatura, se encuentran distintas propuestas de mecanismos de reacción para la condensación de Ullmann y la formación de tioéteres.⁴⁰ La mayoría de estas referencias bibliográficas proponen un mecanismo de reacción, basado en el descrito para el Pd, como el que se muestra en la Figura I.1.21, en donde se ha adaptado el mecanismo de Pd para un sistema catalítico de níquel.⁴¹

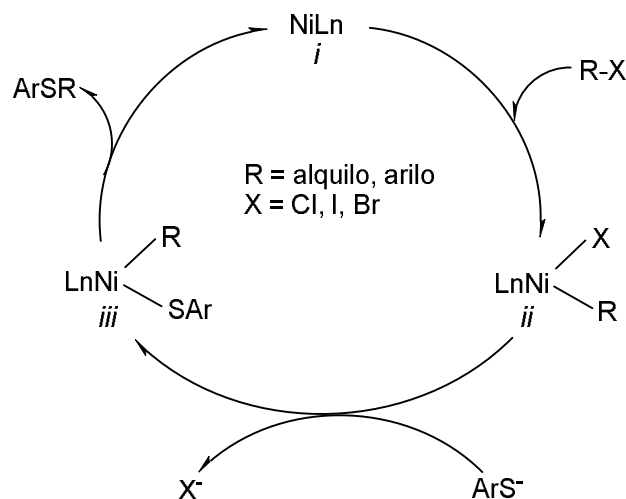


Figura I.1.21. Mecanismo de reacción para la formación de enlaces C-S en un sistema catalítico de Ni(II).

Los compuestos de níquel podrían proveer una buena alternativa para las reacciones catalíticas de acoplamiento C-S, debido a su similitud con los compuestos de paladio, además es un metal relativamente económico, no tóxico y fácilmente disponible.

Gran variedad de compuestos de níquel han presentado en la última década visibles mejoras en la actividad catalítica en numerosas reacciones de acoplamiento, como es el caso de los complejos de níquel con una amplia cantidad de ligandos en los que se incluye pinzas,⁴² Carbenos N-heterocíclicos⁴³, fosfinas⁴⁴, fenantrolina⁴⁵, etc. Así como también en algunos casos se ha utilizado una sal de níquel tal como $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sin presencia de ligando³³. Cabe destacar que estos sistemas catalíticos de níquel poseen ciertas limitaciones, ya que normalmente requieren altas temperaturas, tiempos de reacción largos, y mayor cantidad de catalizador, llegándose a obtener en algunos casos rendimientos bajos.

Los resultados hasta ahora más destacados encontrados en la bibliografía son los de Hairong Guan y colaboradores,⁴³ en donde han utilizado un sistema catalítico de níquel, cuyo catalizador es un complejo con ligando POCOP tipo pincer (Figura I.1.22). Han obtenido 98 % de conversión del producto en 2

horas de reacción, en un medio base/disolvente de NaOH/DMF, con temperaturas relativamente bajas (80°C) y 1 mol % de catalizador.

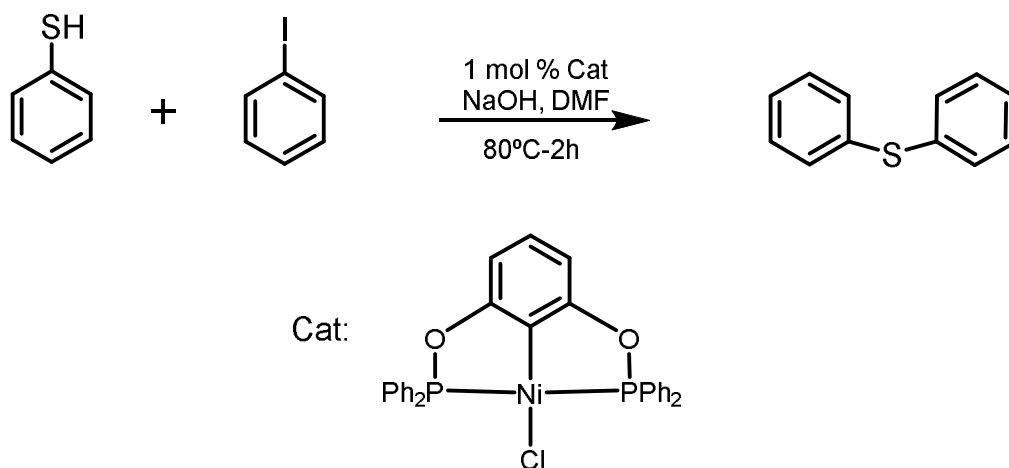


Figura III.1. 22. Sistema catalítico de níquel con ligando tipo pincer.⁴³

6. Bibliografía

1. Jefery, J.; Rauchfuss, T. *Inorg.Chem.* **1979**, *18*, 10.
2. Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 680
3. Lugan, N.; Laurent, F.; Lavigne G.; Newcomb, T. P.; Liimatta, E. W.; Bonnet, J.-J. *J. Am. Chem. Soc.***1990**, *112*, 8607.
4. Bertini, I.; Dapporto, P.; Fallani, G.; Sacconi, L. *Inorg. Chem.***1971**, *10*, 1703.
5. a) Abel, E. W.; Kite, K.; Perkins, P. S. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1459. b) Abel, E. W.; Kite, K.; Perkins, P. S.; *Polyhedron* **1987**, *6*, 549.
6. a) Gomes Carneiro, T. M.; *PhD Thesis; Université À Louis Pasteur* **1988**. b) Braunstein, P.; Gomes-Carneiro,, T. M.; unpublished results,**1988**.
7. Andrieu, J.; Steele, B. R.; Screttas, C. G.; Cardin, C. J.; Fornies, J. *Organometallics* **1998**, *17*, 839
8. Cabtree, R. H. en *The organometallic chemistry of transition metals*, 4^a ed.; New Jersey, Wiley, **2005**, pág. 235.
9. Orpen, A. G. *Chem. Commun.***1985**, 1310.
10. Tolman, C. A. *Chem. Rev.***1977**, *77*, 313.
11. Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.***1992**, *30*, 299.
12. Shi, J. C.; Zeng, X.; Negishi, E. I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1825.
13. Venkateswaran, R.; Mague, J. T.; Balakrishna, M. S. *Inorg.Chem.* **2007**, *46*, 809.
14. Moxham, G. L.; Randell-Sly, H. E. *Angew.Chem. Int.* **2006**, *45*, 7618.
15. Njie-J, A.; *Tesis Doctoral; Universidad Autónoma de Barcelona* **2015**.
16. Tello-Lopez, I.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* **2010**.
17. Martinez, F.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* **2011**.
18. Fackler, J. P.; Forward, J. M.; Grant, T. J. *Molecular Structure* **1998**, *470*, 151.
19. Penelope S. J.; Sadler P.J. *Inorg.Chem.* **1991**, *31*, 2098.
20. a) Sone, K.; Fukuda Y, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 465. b) Sone, K.; Fukuda, Y, *Inorganic thermochromism*, Springer, Heidelberg, **1987**. c) Soukup, R. W.; Sone, K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.***1987**, *60*, 2286. d) Sone,

- K.; Fukuda, Y.; *Rev. Inorg. Chem.* **1991**, *47*, 125.e) Linert, W.; Gutmann, V. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 159.
21. Bloomquist, D. R.; Willett, R.D. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *47*, 125.
22. Laskowski, E.J.; Felthouse, T.R.; Hendrickson, D.N.; Long, G. J. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2908.
23. Fabbrizzi, L.; Micheloni, M.; Paoletti, P. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 3019.
24. Goedkem, V. L.; Vallarino, L. M.; Quaglinao, J. V. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2682.
25. Ferraro, J. R.; Sherren, A. T. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2498.
26. Sacconi L.; Paoletti, P.; Cini, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3583.
27. Machan, C.W.; Spokoyny, A. M.; Jones, M.R.; Sarjeant, A. A.; Stern, C. L.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3023.
28. a) Machan, c. W.; Lifschitz, A. M.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Ed.* **2012**, *51*, 1469. b) Gwynne, E. A.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 4128. c) Sgro, M. J.; Stephan, D. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 1584. d) Gong, Y.; Zhou, Y.; Li, J.; Cao, R.; Qin, J.; Li, J. *Dalton Trans* **2010**, *39*, 9923.
29. Ullmann, F.; Bielecki, J. *Chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 2174.
30. Ley, S. V.; Thomas, A. W. *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 5400.
31. Ma, D.; Cai, Q. *Organic Letters* **2003**, *5*, 3799.
32. Kwong, F. Y.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *Organic Letters* **2002**, *4*, 581.
33. Haider, J.; Kunz, K.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 717.
34. Thuillier, A.; Metzner, P. *Sulfur Reagents in organic Synthesis*; Academic Press: New York, 1994.
35. Zwanenburg, B.; Klunder, A. J. H. en *Perpectives in Organic Synthesis of Sulfur*, Elsevier: Amsterdam, 1987.
36. Liu, L.; Stelmach, J. E.; Natarjan, S. R.; Chen, M. H.; Singh, S. B.; Schwartz, C. D.; Fitzgerald, C. E.; O'Keefe, S. J.; Zaller, D. M.; Schmatz, D. M.; Doherty, J. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3979.
37. (a) Mispelaere-Canivet, C.; Spindler, J.-F.; Perrio, S.; Beslin, P. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5253. (b) Li, G. Y. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2001**, *40*, 153. (c) Schopfer, U.; Schlapbach, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3069.

-
38. a) Rout, L.; Sen, T. K.; Punniyamurthy, T. *Angew. Chem, Int. Ed.* 2007, 37, 2046. (b)Wu, Y.-J.; He, H. *Synlett* **2003**, 1789.(c) Chen, Y.-J; Chen, H.-H.*Org.Lett.* **2006**, 8, 5609.
39. Cristau, H.J.; Chabaud, B.; Chene,A.; Christo, H. *Synthese* **1981**, 892; (b) Takagi, K. *Chem. Lett.* **1987**, 2221; (c) Millois, C.; Diaz, P. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1705.
40. Sperotto, E.; van Klink, G. P.M.; van Koten, G. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10338.
41. Jammi, S.; Baura, P.; Rout, L.; Saha, P.; Punniyamurthy, T. *Tetradron* **2008**, 49, 1484.
42. Zhang, J.; Medley, C. M.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, 29, 6396.
43. a) Guan, P.; Cao, C.; Li, Y.; He, P.; Chen, Q.; Liu G.; Shi, Y. *Tetrahedron* **2012**, 53, 5987. b) Martin, A. R.; Nelson, D. J.; Meiries, S.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1.
44. Gillespie, J. A.; Dodds, D.L.; Kamer, P. C. J. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2751.
45. Bencini, A.; Lippolis, V. *Coord.Chem..Rev.* **2010**, 254, 2096.

II. Objetivos

1. Objetivos

Estudiar el comportamiento de coordinación de ligandos hemilábiles tioéter-fosfina con metales de transición y su posterior aplicación en procesos catalíticos. Para ello y más concretamente, se pretende estudiar la reactividad de los ligandos DPTphos, DPTS1, DPTS2, DPTm y MPT con Ni(II) y los ligandos DPTm y MPT con Cu(I), Ag(I) (Figura II.1.).

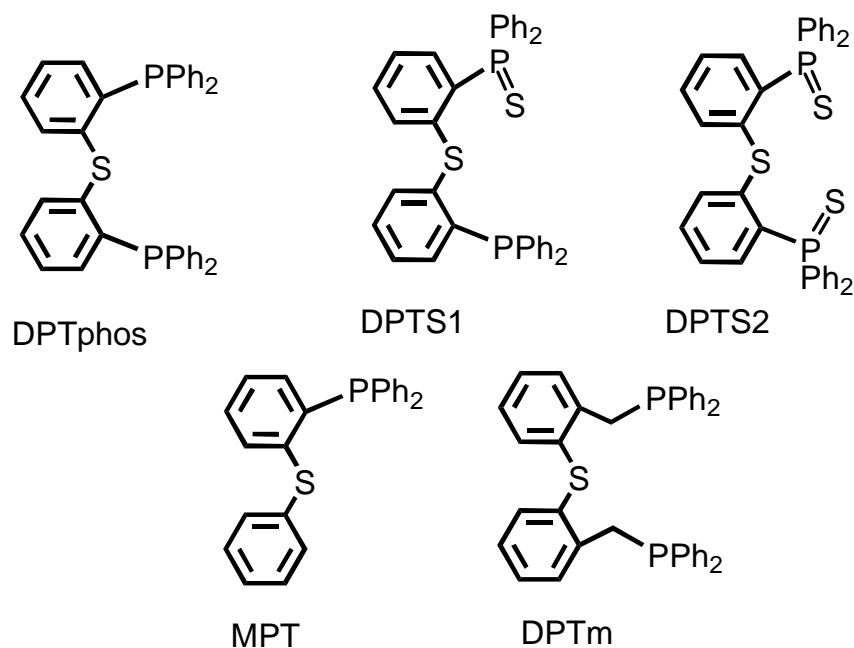


Figura II.1. Ligandos tioéter-fosfina objeto de estudio de esta tesis.

Sintetizar los ligandos antes mencionados (Figura II.1), usando rutas sintéticas descritas con anterioridad en nuestro grupo de investigación. En el caso de los ligandos DPTm y MPT intentar buscar rutas sintéticas alternativas, con el fin de mejorar las ya existentes.

Estudiar la capacidad coordinante de los ligandos sintetizados con los metales de transición Cu(I), Ag(I) y Ni(II). Los estudios de coordinación con estos

II. Objetivos

metales se llevarán a cabo tanto en presencia de iones coordinantes como de no coordinantes, introducidos en el medio de reacción a partir de las respectivas sales de los correspondientes metales y en diferentes medios de reacción.

Los compuestos de Cu(I) y Ni(II) serán evaluados como agentes catalíticos para la formación de diariltioéteres por medio de reacciones de condensación de Ullmann.

Los compuestos aislados en este trabajo se caracterizarán por las técnicas habituales de espectroscopía IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, microanálisis elemental y espectrometría de masas de alta resolución. Se intentará, a su vez, la obtención de monocristales de calidad adecuada para la resolución de la estructura cristalina de dichos compuestos mediante difracción de rayos X.

III. Resultados y Discusión

1. Síntesis y Caracterización de Ligandos.

Como se ha expresado anteriormente nuestro objetivo ha sido el estudio de compuestos de coordinación de ligandos hemilábiles tioéter-fosfina con metales de transición y su posterior aplicación en catálisis homogénea. Los ligandos MPT, DPTphos, DPTS1, DPTS2 y DPTm que se muestran en la Figura III.1.1 se han obtenido siguiendo el método sintético desarrollado anteriormente en nuestro grupo de investigación.^{1, 2} A su vez, en el caso del ligando DPTm se han realizado modificaciones del procedimiento, para intentar mejorar el rendimiento de la reacción, y para MPT se han desarrollado rutas sintéticas alternativas.

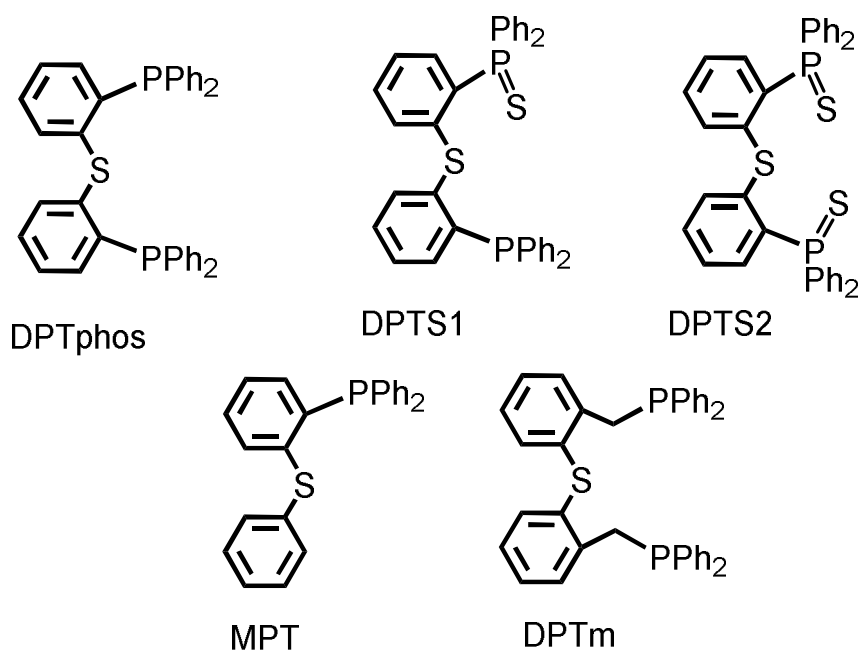


Figura III.1.1. Ligandos bajo estudio.

1.1. Síntesis del ligando bis-(2-difelfosfino)feniltioeter (DPTphos)

La metodología de obtención del ligando DPTphos^{1,1} consiste en dos pasos sintéticos realizados bajo condiciones de atmosfera inerte (Figura I.1.2). En primer lugar, la desprotonación y litiación selectiva del esqueleto aromático del difenil sulfuro en las posiciones 2 y 2'. Esta litiación es realizada mediante adición de *n*-BuLi a una disolución de difenil sulfuro en hexano y como activante del proceso es agregado N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA). La TMEDA estabiliza el compuesto organometálico intermedio formado, comportándose como un ligando quelante, lo que se ve reflejado en el rendimiento final de la reacción. En segundo lugar, se lleva a cabo la adición de la clorodifenilfosfina para así obtener la difosfina deseada. Es importante tener en cuenta que tanto la adición del *n*-BuLi como la de la clorodifenilfosfina deben hacerse a baja temperatura debido a su alta reactividad. Finalmente, el cloruro de litio formado se separa del crudo de reacción por extracción con una disolución acuosa ácida. El sólido obtenido es filtrado y lavado varias veces con agua destilada así como también con éter a 0°C. Se obtiene un sólido blanco que es secado por medio de vacío con un rendimiento superior al 80 %.

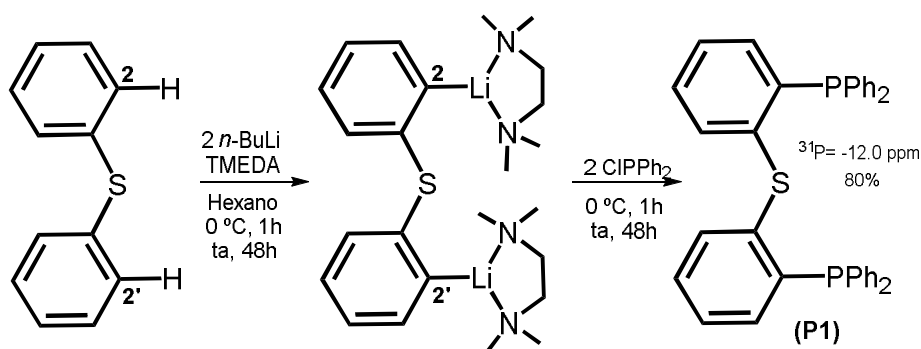


Figura III.1.2. Método de obtención del ligando DPTphos

El ligando DPTphos ha sido caracterizado por las técnicas habituales de IR, RMN de ¹H, ¹³C, ³¹P{¹H} y difracción de rayos X de monocristal¹.

¹Martinez, F.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* 2011.

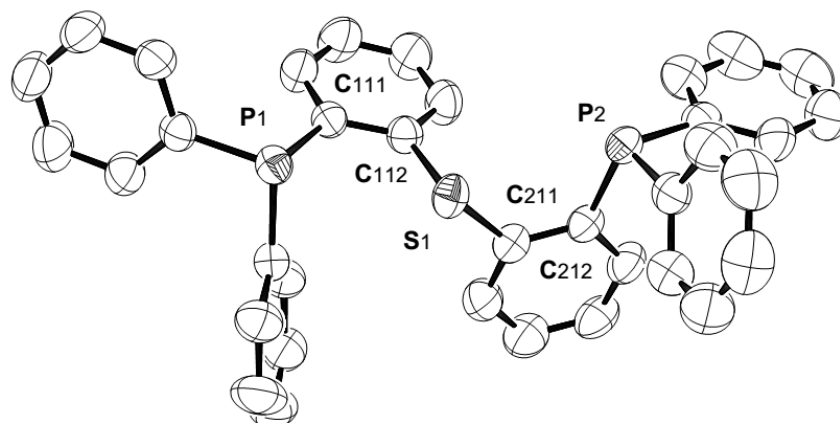
El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de este ligando muestra una única señal, correspondiente a los dos fósforos equivalentes, situada a -12.0 ppm.

Por medio de espectroscopia infrarroja (IR) se observan diversas bandas correspondientes al ligando DPTphos, como se muestra en la Tabla III.1.1.

Tabla III.1.1. Frecuencias asignables a las vibraciones del ligando DPTphos en cm^{-1}

C-H (Vibración de tensión)	3050-2980
C-C (Vibración de tensión)	1582-1475
C-H (Vibración de deformación dentro del plano)	1433-1090
C-H (Vibración de deformación fuera del plano)	742
P-C (Vibración de tensión)	694
C-S (Vibración de tensión)	502

Anteriormente¹, la estructura del ligando también pudo ser elucidada por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura III.1.3 se muestra una representación ORTEP junto con los valores más significativos de distancia de enlace y ángulos de la molécula.



Distancias seleccionadas (Å)		Ángulos seleccionados (°)	
P1 C111	1.839 (2)	C121 P1 C111	102.71 (8)
P1 C121	1.8325 (18)	C131 P1 C111	101.06 (8)
P1 C131	1.8242 (18)	C112 S1 C212	101.22 (9)
S1 C112	1.7892 (18)	C221 P2 C211	101.77 (8)
S1 C212	1.7824 (19)	C231 P2 C211	100.78 (8)
P2 C211	1.8357 (19)		
P2 C221	1.835 (2)		
P2 C231	1.829 (2)		

Figura III.1.3. Proyección ORTEP y valores más significativos de distancia y ángulos de enlace Del ligando DPTphos.¹

1.2. Síntesis de los ligandos DPTS1 y DPTS2:

El método sintético utilizado² para la obtención de los ligandos DPTS1 y DPTS2 consiste en sulfurar una de las dos posiciones fosfina del ligando DPTphos para dar el ligando monosulfurado DPTS1 o las dos posiciones fosfina para dar el ligando disulfurado DPTS2 (Figura III.1.4).

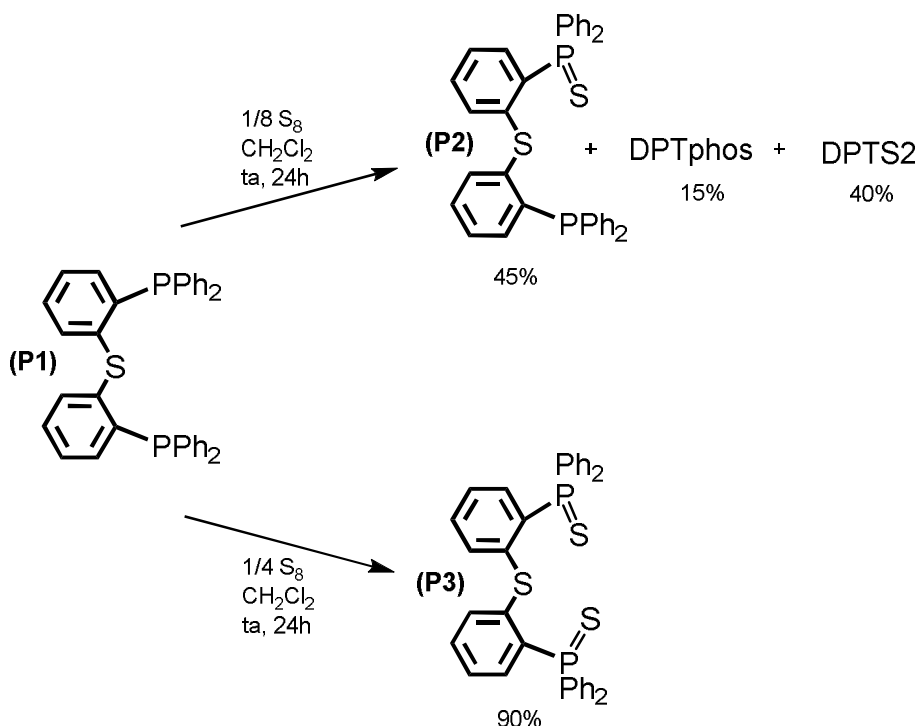


Figura III.1.4. Esquema de síntesis de los ligandos DPTS1 y DPTS2

La síntesis del ligando monosulfurado consiste en hacer reaccionar el ligando DPTphos con azufre, en una relación estequiométrica 1:1 en CH₂Cl₂ y a temperatura ambiente, durante 24h. De esta manera, se obtiene una mezcla de tres productos, el ligando DPTS1 en un 45 %, el DPTS2 en 40% y un 15% de ligando DPTphos sin reaccionar. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla obtenida se separa por columna cromatográfica de sílica gel, utilizando como eluyente CH₂Cl₂/hexano (3:1) y con un rendimiento final de obtención de DPTS1 superior al 40%. A su vez, es posible recuperar el ligando DPTphos sin reaccionar y el ligando DPTS2 formado.

Por su parte, el ligando disulfurado DPTS2 se obtiene a partir de una relación estequiométrica entre DPTPhos y azufre de 1:2 en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, durante 24h. Tras la reacción, el producto es recrystalizado en CHCl₃ y acetona obteniéndose un rendimiento final del 90%.

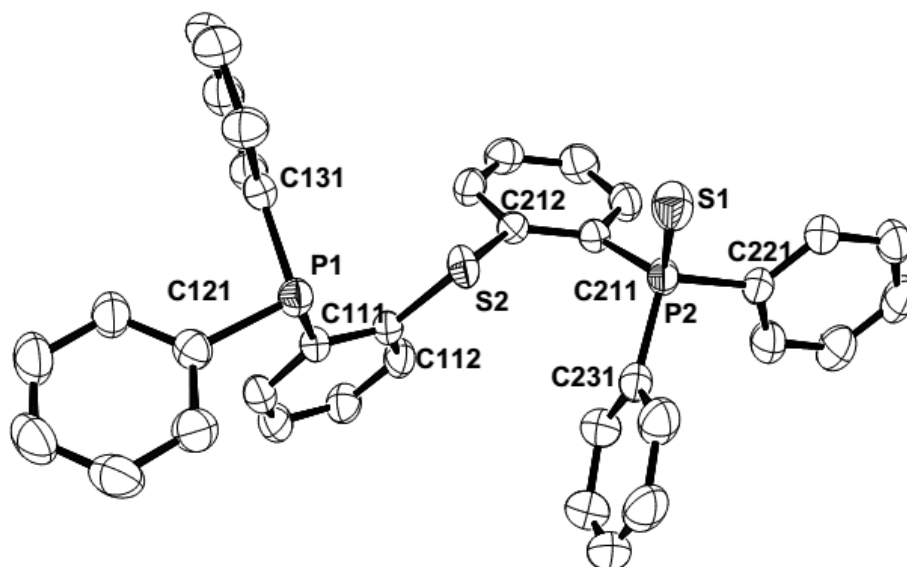
Tanto el ligando DPTS1 como el DPTS2 han sido caracterizados por las técnicas habituales de IR, RMN ³¹P{¹H}, análisis elemental, y difracción de

rayos X de monocristal.² A modo de comparación se puede observar en la Tabla III.1.2 las diferentes señales de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, pertenecientes al reactivo de partida con una sola señal debido a los dos átomos de fósforos equivalentes, el ligando DPTS1 en donde se encuentran dos señales asignables a dos tipos de átomos de fósforo distintos, uno que está sulfurado y el otro no sulfurado, y al ligando DPTS2 en el que se evidencia una señal atribuida a los dos fósforos equivalente, en este caso disulfurados.

Tabla III.1.2. Señales de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, de los ligandos DPTphos, DPTS1 y DPTS2.

Ligando	Señal RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)
DPTphos	-12
DPTS1	-11.1 y 43.0
DPTS2	43.3

Anteriormente², la estructura del ligando DPTS1 pudo ser elucidada por difracción de rayos X de monocristal. La Figura III.1.5 muestra una representación ORTEP de la estructura del ligando junto con los valores más significativos de distancia de enlace y ángulos.



Distancias de enlace Å

P(2) - S(1)	1.9502(13)
C(211) - P(2)	1.823(3)
C(111) - P(1)	1.843(3)
C(112) - S(2)	1.789(3)
C(212) - S(2)	1.783(3)

Ángulos de interés (°)

C(112)-S(2)-C(212)	101.89(15)
C(211)-P(2)-S(1)	112.23(11)
C(131)-P(1)-C(121)	101.95(15)
C(131)-P(1)-C(111)	101.89(14)
C(121)-P(1)-C(111)	101.04(15)
C(221)-P(2)-C(211)	109.29(15)
C(221)-P(2)-C(231)	102.67(15)
C(211)-P(2)-C(231)	105.36(15)

Figura III.1.5. Proyección ORTEP, distancias y ángulos de enlace del ligando DPTS1.²

1.3. Síntesis del (2-fenilfosfino)-difeniltioeter (MPT):

Se ha sintetizado el ligando MPT siguiendo dos rutas sintéticas distintas.

1.3.1. Ruta 1:

Esta síntesis¹ se lleva a cabo siguiendo el mismo método descrito para la obtención de la DPTphos en el que se realiza la orto-litiación del difenil sulfuro y luego el correspondiente acoplamiento con la clorodifenilfosfina (Figura III.1.6).

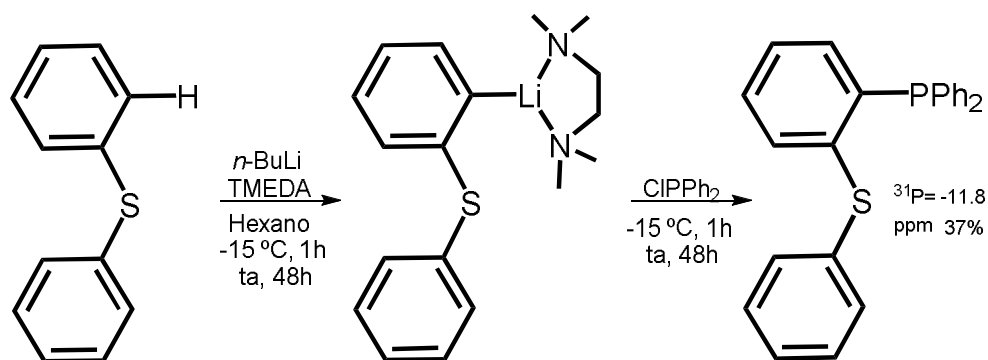


Figura III.1.6. Ruta 1: obtención del compuesto MPT.

Para lograr obtener la monofosfina es preciso tener en cuenta varios factores determinantes:

- 1) La estequiometría de la reacción; se debe agregar un solo equivalente tanto de *n*-BuLi como de clorodifenilfosfina, y mantener la temperatura alrededor de los -15 °C.
- 2) Se debe agregar muy lentamente la clorodifenilfosfina al tiempo que se controla cuidadosamente la temperatura de la reacción, de lo contrario se corre el riesgo de obtener como producto único la DTPphos.
- 3) Se han de mantener condiciones estrictas de atmósfera inerte en el transcurso de la reacción, así como también al momento de la purificación, ya que la MPT es muy susceptible a la oxidación y una vez obtenida debe ser almacenada en atmósfera inerte.

Es importante destacar que por medio de este método se ha logrado obtener sólo un 37% de rendimiento del ligando MPT siendo el 63% restante producto de partida.

El compuesto MPT obtenido mediante esta ruta, se ha caracterizado por medio de las técnicas habituales como lo es RMN de ^1H , ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental y espectrometría de masa de alta resolución (HRMS-ESI⁺).

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C evidencian las señales características de los anillos aromáticos, en cuanto al RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una banda

singlete situada a -11.88 ppm, señal atribuida al único átomo de fósforo presente en la estructura.

1.3.2. Ruta 2:

Con el fin de mejorar el rendimiento del ligando MPT obtenido en la ruta 1 se procedió a diseñar una ruta sintética alternativa, la cual consta de las dos etapas mostradas en la Figura III.1.7.

a) Obtención del (2-bromofenil)-difeníltioeter (2bdt): esta primera etapa consiste en una reacción catalítica de acoplamiento C-S en la que se han utilizado tres sistemas catalíticos, (i) CuI+DPTphos, (ii) CuI y (iii) NiCl₂·6H₂O.

b) Obtención de la monofosfina por medio de litiación selectiva del (2-bromofenil)-difeníltioeter y posterior acoplamiento de la clorodifenilfosfina.

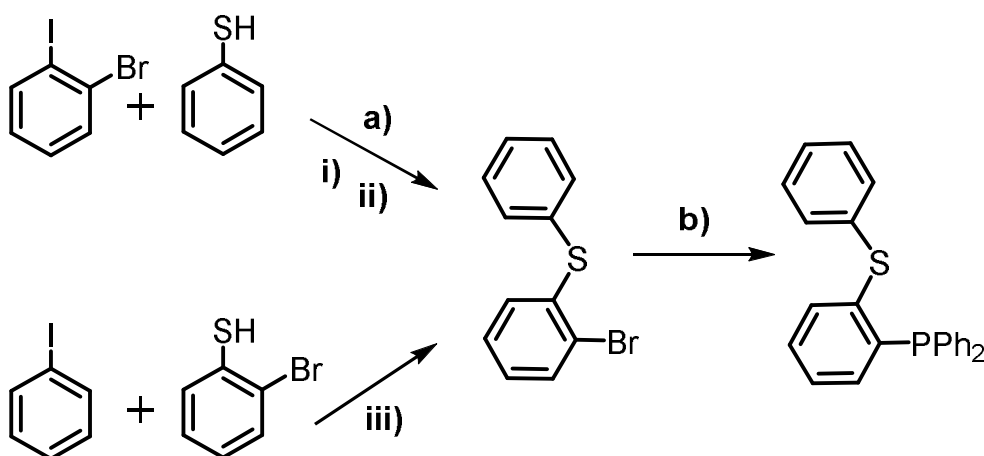


Figura III.1.7. Ruta 2: Esquema de obtención de ligando MPT.

i) Obtención del (2-bromofenil)-difeníltioeter (2bdt); sistema catalítico CuI+DPTphos

La reacción de Ullmann se lleva a cabo como primer paso para obtención del (2-bromofenil)-difeníltioeter por medio de un acoplamiento C-S entre el 2-bromoyodobenceno (2-BrPhI) y el tiol (PhSH), utilizando un sistema catalítico

de cobre desarrollado anteriormente en nuestro grupo de investigación². Esta reacción catalítica consiste en agregar en un schlenk 10 mmoles de 2-BrPhI y 10 mmoles de PhSH en presencia de 20 mmoles de K₂CO₃, 1 ml de tolueno y 2.5% de catalizador (CuI+DPTphos), se coloca todo a reflujo durante 5 horas(Figura III.1.8). Una vez obtenido el producto se extrae del crudo de reacción realizando 4 extracciones con diclorometano y, posteriormente, se filtra por medio de una pequeña columna de silica gel, con el fin de eliminar los restos de catalizador que pudieran quedar retenidos en el medio. Finalmente se obtiene un sólido incoloro con un rendimiento del 98%.

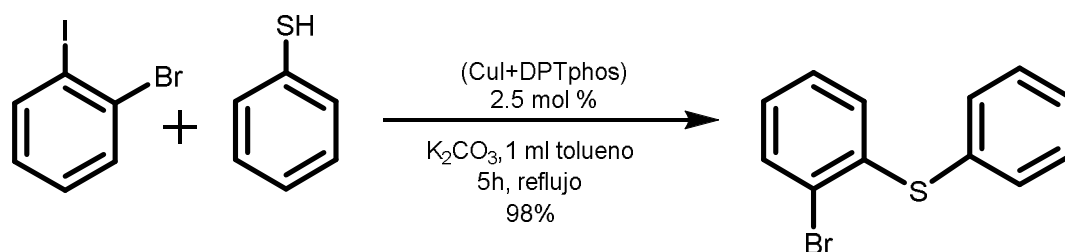


Figura III.1.8. Método de obtención del (2-bromofenil)-difeniltioeter, por medio de un sistema catalítico CuI+DPTphos

Para la caracterización del producto se utilizaron las técnicas deRMN de ¹H, ¹³C, análisis elemental, espectrometría de masa de alta resolución (HRMS-ESI⁺), así como también difracción de rayos X de monocristal

ii) Obtención del (2-bromofenil)-difeniltioeter (2bdt); sistema catalítico CuI

Para obtener el (2-bromofenil)-difeniltioeter, por medio del acoplamiento de C-S, aquí se propone un sistema catalítico distinto, el cual consiste en hacer reaccionar el 2-bromoyodobenceno (2-BrPhI) y el tiol (PhSH) en presencia de un 2.5% de catalizador de CuI, 20 mmoles de NaOH y 1 ml de DMF como disolvente, todo es llevado a temperatura de reflujo como se muestra en la Figura III.1.9. Es importante destacar que el catalizador utilizado en este sistema es sencillamente la sal de yoduro de cobre (CuI), sin añadir ligando adicional. El producto en estas condiciones es obtenido en un 98% al cabo de 1 hora de reacción. La extracción del producto y la purificación es realizada siguiendo el mismo procedimiento del apartado i).

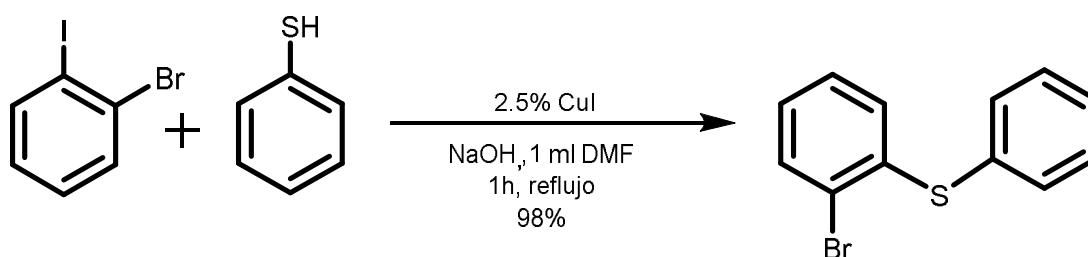


Figura III.1.9. Método de obtención del (2-bromofenil)-difeniltioeter, por medio de un sistema catalítico de cobre CuI.

iii) Obtención del (2-bromofenil)-difeniltioeter (2bdt); sistema catalítico $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Una tercera propuesta para la obtención del producto (2-bromofenil)-difeniltioeter, se lleva a cabo con un sistema catalítico de níquel, las condiciones de reacción consiste en agregar en un schlenk 10 mmoles de PhI y 10 mmoles de 2-BrPhSH en presencia de 20 mmoles de K_2CO_3 , 1 ml de DMF y 2.5% de catalizador ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Figura III.1.10). Por medio de esta reacción el producto es obtenido en 90 % de rendimiento en media hora de reacción. También observa la formación del 10% de un subproducto proveniente de una reacción paralela en donde compiten tanto el átomo de yodo como de bromo del reactivo 2-BrPhI.

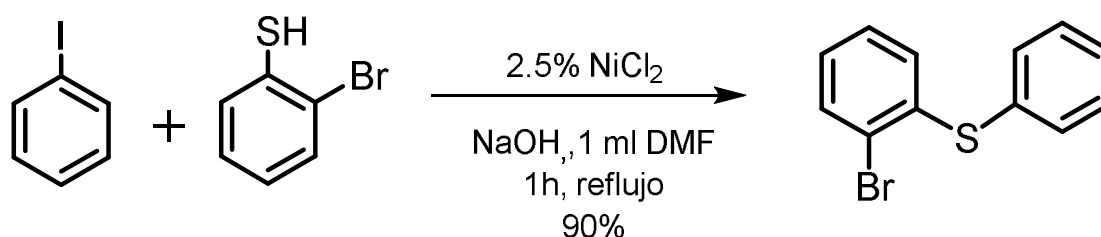


Figura III.1.10. Método de obtención del (2-bromofenil)-difeniltioeter, por medio de un sistema catalítico de níquel (NiCl_2 2.5 mol%).

Finalmente tras estudiar los tres métodos de síntesis desarrollados para la obtención del 2bdt (Tabla III.1.3), se decidió utilizar el método (ii) debido a que resultó ser más eficiente frente a los dos otros métodos (i) y (iii). Con el método (ii) se utiliza un sistema catalítico de CuI, el cual no requiere gasto de ligando

adicional, obteniéndose el 98% del producto en tan sólo 1 hora de reacción, en contraste por ejemplo con el método (i) en el que el sistema catalítico utilizado (CuI+DPTphos) requiere presencia de ligando y aunque se obtiene un rendimiento similar(98%) del producto, este sistema requiere cinco veces más el tiempo para obtener el producto. En el sistema catalítico (iii) se usa como catalizador la sal de NiCl₂, y a diferencia de las reacciones (i) y (ii) los reactivos son PhI y 2-BrPhSH. En este caso tanto la disminución del rendimiento del producto a un 90 % como la formación de un subproducto hace que este método sea claramente menos ventajoso que el sistema catalítico de CuI.

Tabla III.1.3. Resumen de resultados de los tres sistemas catalíticos desarrollados para la obtención del 2bdt

Catalizador	% de Rendimiento	Tiempo de reacción (h)
CuI+DPTphos (i)	98	5
CuI (ii)	98	1
NiCl ₂ ·H ₂ O (iii)	90	1

2) Obtención del (2-fenilfosfino)-difeniltioeter (MPT):

La monofosfina ha sido preparada a partir del (2-bromofenil)-difeniltioeter, compuesto sintetizado en el apartado (ii). En esta segunda etapa se lleva a cabo una litiación del (2-bromofenil)-difeniltioeter, y su correspondiente acoplamiento *in-situ* con diclorofenilfosfina (Figura III.1.11). Debido a la reactividad del compuesto bromado, la adición del *n*-BuLi es realizada muy lentamente, controlando la temperatura a -118°C y en condiciones de alta dilución, durante 1 hora. La elección del disolvente para esta reacción es fundamental debido a que debe estabilizar el litiado resultante. En este caso los mejores resultados han sido obtenidos con THF.

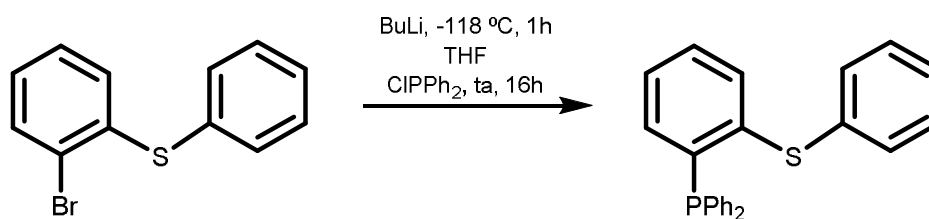


Figura III.1.11. Método de obtención del ligando MPT.

En el siguiente paso, la adición de la clorodifenilfosfina se realiza manteniendo la temperatura controlada a -118°C , para garantizar la selectividad del organolítico y la formación de la monofosfina deseada, ya que con temperaturas más altas se forman diversos subproductos.

El tratamiento extracción con NH_4Cl (aq) se lleva a cabo a -78°C y los lavados con éter dietílico, en condiciones estrictas de atmosfera inerte.

La MPT es muy susceptible a la oxidación por lo que el producto es obtenido con, al menos, un 10% de óxido de fosfina, el cual es eliminado completamente por medio de una columna sílica gel, utilizando como eluyente acetato de etilo:hexano (3:1). Finalmente el producto es obtenido como un sólido blanco con un rendimiento del 88%.

Es importante destacar que con esta ruta sintética se ha logrado mejorar considerablemente el rendimiento del producto con un 88%, en comparación con la ruta 1 en el que sólo se llegó a obtener un 37%, desarrollando así una muy buena ruta alternativa para la síntesis del ligando MPT.

Para la caracterización del producto se utilizaron las técnicas de RMN de ^1H , ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental, espectrometría de masa de alta resolución (HRMS-ESI⁺), así como también difracción de rayos X de monocristal

1.3.3. Resolución de la estructura del (2-bromofenil)-difeniltioéter (2bdt) por difracción de rayos X de monocristal.

Por medio de evaporación lenta del disolvente diclorometano se han logrado obtener cristales del compuesto con calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura III.1.12 se puede observar un diagrama de ORTEP de la estructura del ligando MPT, en donde se destacan los átomos más relevantes.

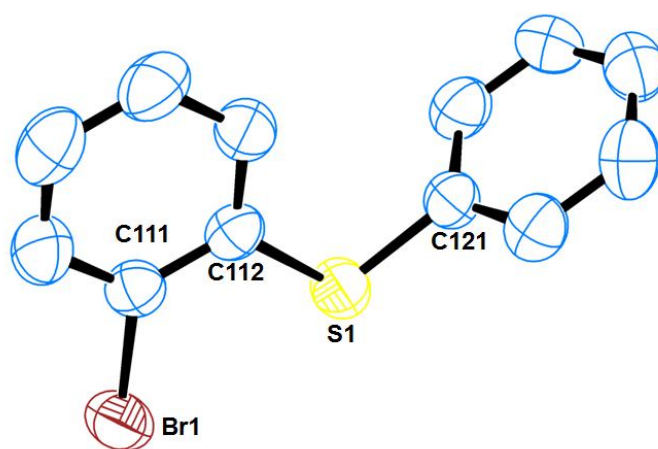


Figura III.1.12. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando MPT mostrando un 50% de probabilidad térmica elipsoidal.

Tabla III.1.4. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes.

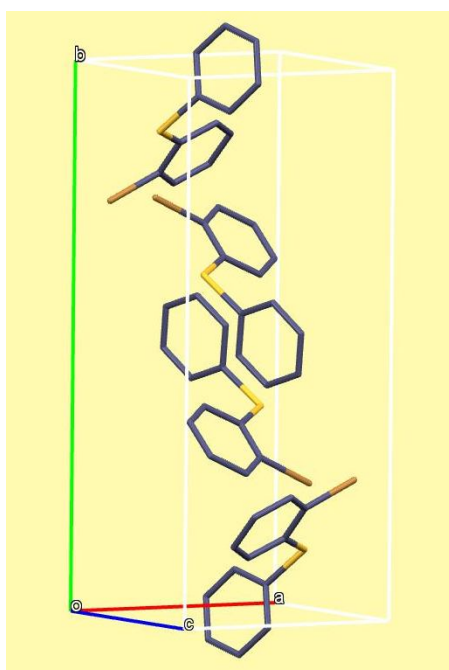
Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
C112-S1	1.768(1)	C112-S1-C121	102.99(10)
C121-S1	1.782(1)		
C111-Br1	1.908(1)		

Se puede observar que la estructura molecular de 2bdt está compuesta de dos anillos aromáticos unidos por un grupo tioéter, así mismo en uno de sus anillos aromáticos se observa un átomo de bromo en posición orto al grupo tioéter.

Los anillos aromáticos están ubicados perpendicularmente uno respecto del otro. En la Tabla III.1.4 se muestran las longitudes de enlace y el ángulo de enlace más relevante de la molécula.

La longitud de enlace promedio C-S de nuestro compuesto es de 1.77Å, muy similar a las reportadas en la bibliografía,^{1,2} El ángulo formado por C112-S1-C121 es de 103°, algo inferior al esperado para una hibridación sp³ que es de 109°.

En la Figura III.1.13 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto 2bdt junto con sus parámetros de celda. Este producto cristaliza en el grupo espacial monoclinico P2₁/n, y su celda unidad característica es, *a*: 7.7643(6)Å, *b*: 17.4180(14), *c*: 8.2237(6); α: 90, β: 98(1)°, γ: 90°, con cuatro moléculas por celda.



<i>a</i> (Å)	7.7643(6)
<i>b</i> (Å)	17.4180(14)
<i>c</i> (Å)	8.2237(6)
α(°)	90
β(°)	98(1)
γ(°)	90
<i>V</i> (Å) ³	1101.34
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Moléculas por celda (Z)	4

Figura III.1.13. Representación Mercury de la celda cristalina del ligando MPT y sus parámetros de celda.

En la Figura III.1.14 se ha representado la disposición de los átomos en la molécula por medio de tres diagramas; el diagrama (a) que define un primer plano formado por los átomos Br1 y S1 junto con el anillo aromático que integra

a los átomos C111, C112, C113, C114, C115 y C116, el diagrama (b) que muestra un segundo plano definido por los átomos del anillo aromático, C121, C122, C123, C124, C125 y C126. y el (c) en que se representa la intersección de ambos planos mostrando que los anillos aromáticos son casi perpendiculares con un ángulo de 82.5° . Esta organización de la molécula en el espacio es característica de los compuestos aromáticos y es debido a interacciones débiles del tipo $\text{CH}\cdots\pi$.³

La forma de un compuesto está determinada por interacciones moleculares débiles tales como fuerzas de van der Waals, electrostáticas, y enlaces de hidrógeno incluyendo las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$. Existen interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ en donde el ácido débil puede representar diversos grupos como CH, OH, NH_4^+ etc, y el sistema π puede ser el sistema de un anillo aromático o cualquier otro grupo funcional con dobles o triples enlaces.

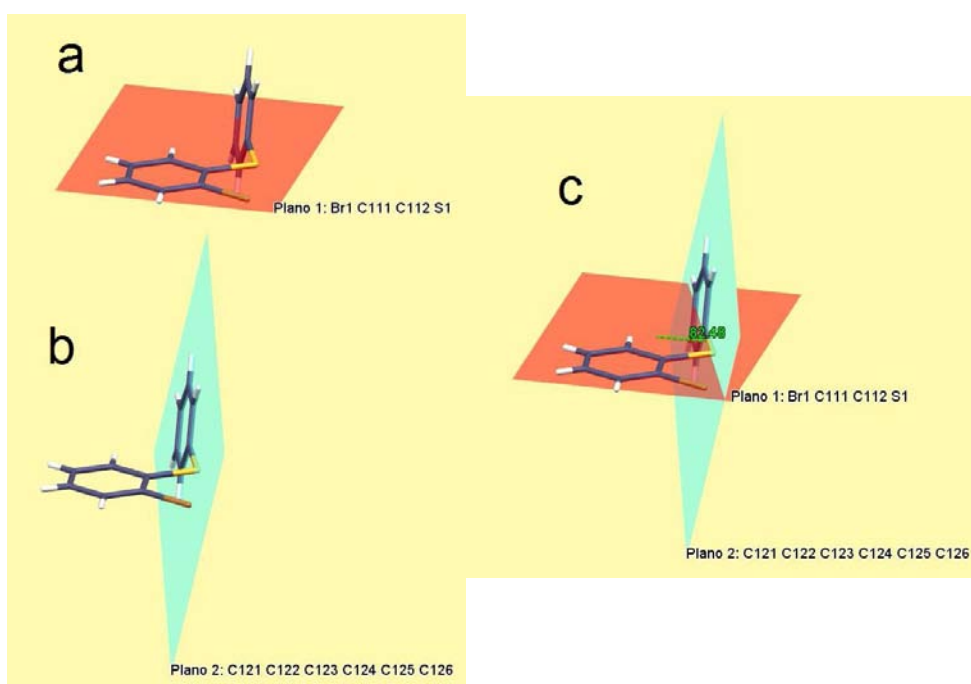


Figura III.1.14. **a.** Plano 1 formado por los átomos Br1, C111, C112 y S1. **b.** Plano 2 formado por los átomos C121, C122, C123, C124, C125, C126 del anillo aromático. **c.** Intersección del plano 1 y el plano 2.

Motohiro Nishio y colaboradores,⁵ han estudiado ampliamente las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$, que son definidas como interacciones moleculares débiles pero muy

importantes en el control de la forma de los compuestos orgánicos y que juegan un papel vital en diversos fenómenos químicos y biológicos, ya que, aunque son débiles individualmente, al combinarse, su efecto cooperativo puede ser muy significativo. La existencia de las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ se manifiesta notablemente en puntos de fusión y la fácil cristalización de los compuestos aromáticos, en comparación con los compuestos alifáticos de peso molecular similar.

Existen una gran cantidad de compuestos químicos y biológicos, con este tipo de interacciones y en la Figura III.1.15 se pueden observar algunos ejemplos. El compuesto 1 es la estructura cristalina del 2-bencil-5bencilideneciclopentanona, en la que existe una interacción $\text{CH}\cdots\pi$ entre el CH proveniente de un CH_2 de una de las moléculas y el sistema π del anillo aromático de la otra molécula. El diagrama 2 muestra el empaquetamiento de un compuesto en el se observan interacciones del CH de un anillo aromático al sistema π de un anillo aromático contiguo. El compuesto 3 muestra un complejo de un macrociclo con una p-benzoquinona de huésped en la que se observan enlaces de hidrogeno e interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ aromáticas. Los compuestos 4 y 5 muestran interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ intramoleculares.

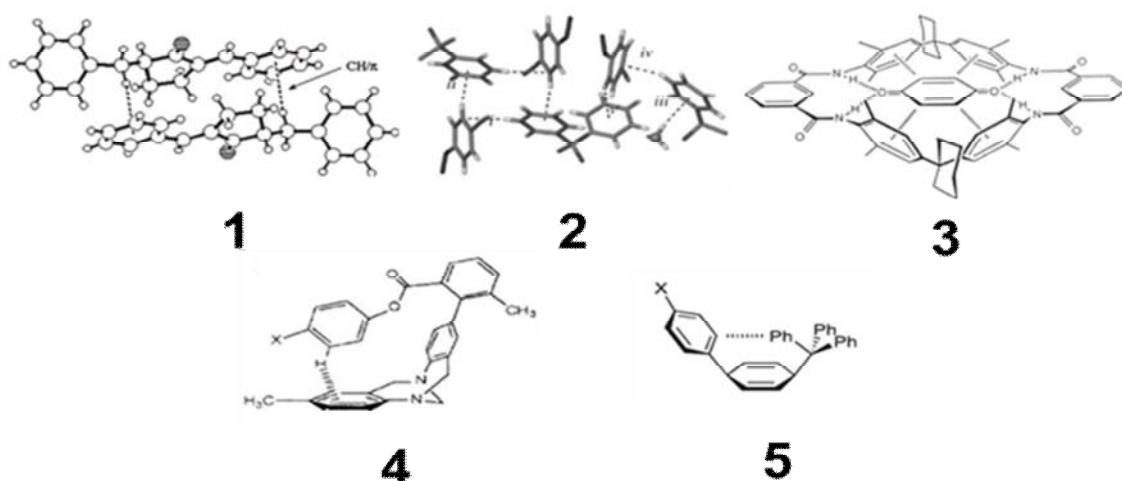


Figura III.1.15. Diferentes ejemplos de interacciones $\text{CH}\cdots\pi$. 1⁶, 2⁷, 3⁸, 4⁹ y 5¹⁰.

En la literatura¹¹: se han descrito tres parámetros geométricos que ayudan a la identificación de las interacciones CH... π

- 1) La distancia entre el átomo de carbono y el punto centroide (ct, centro de masa) del sistema π que ha de ser inferior a 4.5 Å ($d_{C-ct} < 4.5 \text{ \AA}$).
- 2) El ángulo CH...centroide superior a 120° ($\alpha > 120^\circ$)
- 3) La distancia de la proyección vertical del átomo de hidrógeno sobre el centroide del sistema π , inferior a 1.2 Å ($d_{Hp-ct} < 1.2 \text{ \AA}$).

En la Figura III.1.16 se representa el caso de nuestro compuesto (2bdt) en el que podemos distinguir interacciones débiles del tipo CH... π que están formadas entre el CH (ácido débil) de uno de los anillos aromáticos y el sistema π (base débil) del anillo aromático contiguo de la misma molécula. Así mismo, se representan algunos de los parámetros geométricos mencionados anteriormente con sus respectivos valores, los cuales entran en los rangos descritos en la bibliografía.

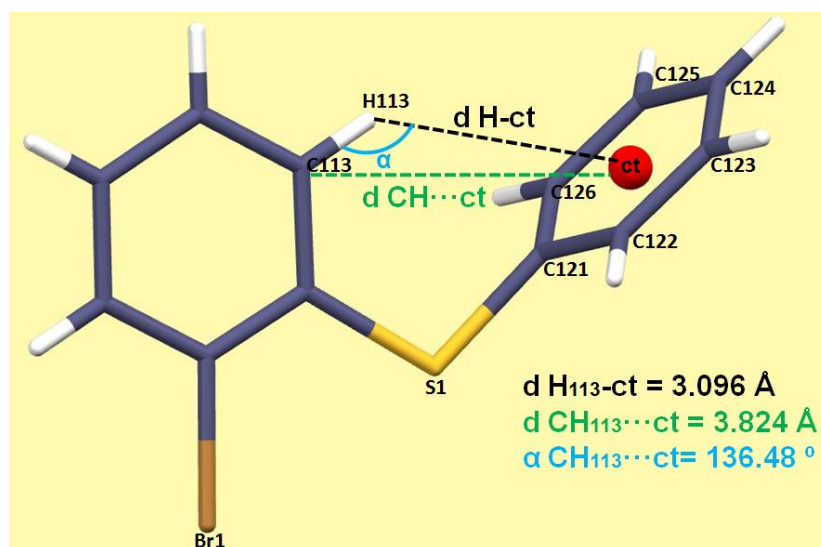


Figura III.1.16. Interacción débil CH... π del compuesto 2bdt.

1.3.4. Resolución de la estructura del ligando MPT por difracción de rayos X de monocristal.

Por medio de técnicas de difusión de vapor con diclorometano/hexano se han podido obtener cristales de calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos x de monocristal. En la Figura III.1.17 se puede observar un diagrama de ORTEP de la estructura del ligando MPT, en donde se destacan los átomos más relevantes.

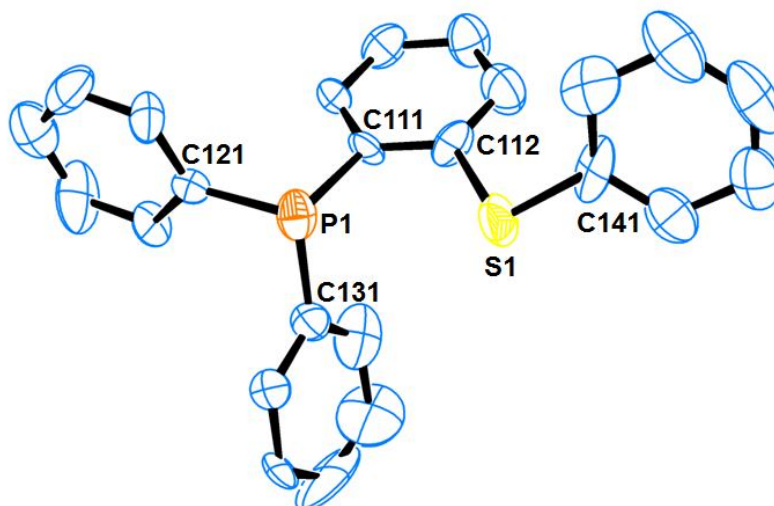


Figura I.1.17. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando MPT mostrando un 50% de probabilidad térmica elipsoidal.

En la estructura molecular del ligando MPT se puede observar cuatro anillos aromáticos y dos posiciones con capacidad coordinantes, un fósforo de fosfina, y un grupo tioéter conectado a dicho fósforo por medio de uno de los anillos aromáticos en posición orto.

Tabla III.1.5. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes.

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
C121-P1	1.833(2)	C121-P1-C131	101.37(7)
C131-P1	1.846(2)	C121-P1-C111	102.48(3)
C111-P1	1.842(2)	C131-P1-C111	103.56(10)
C112-S1	1.773(1)	C112-S1-C141	104.56(10)
C141-S1	1.761(2)		

En la Tabla III.1.5 se encuentran representados las distancias y ángulos más relevantes de la molécula. Es de destacar, que las distancias promedio C-P y C-S, de 1.84 Å y 1.77 Å, respectivamente, son comparables a las distancias registradas para el ligando DPTphos¹ que son de 1.83 Å y 1.79 Å y, a su vez, similares a diversos casos encontrados en la literatura^{12, 13,14, 15}. Así mismo, el ángulo de enlace C112-S1-C141 es de 105°, valor algo mayor al registrado para el ligando DPTphos.¹

En la Figura III.1.18, se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del ligando MPT. Este ligando cristaliza en el grupo espacial monoclinico P2₁, con los parámetros de celda a: 9.2420(1)Å, b: 20.3960(3)Å, c: 11.0000(2)Å; α: 90°, β: 103(2)°, γ: 90°, y cuatro moléculas por celda.

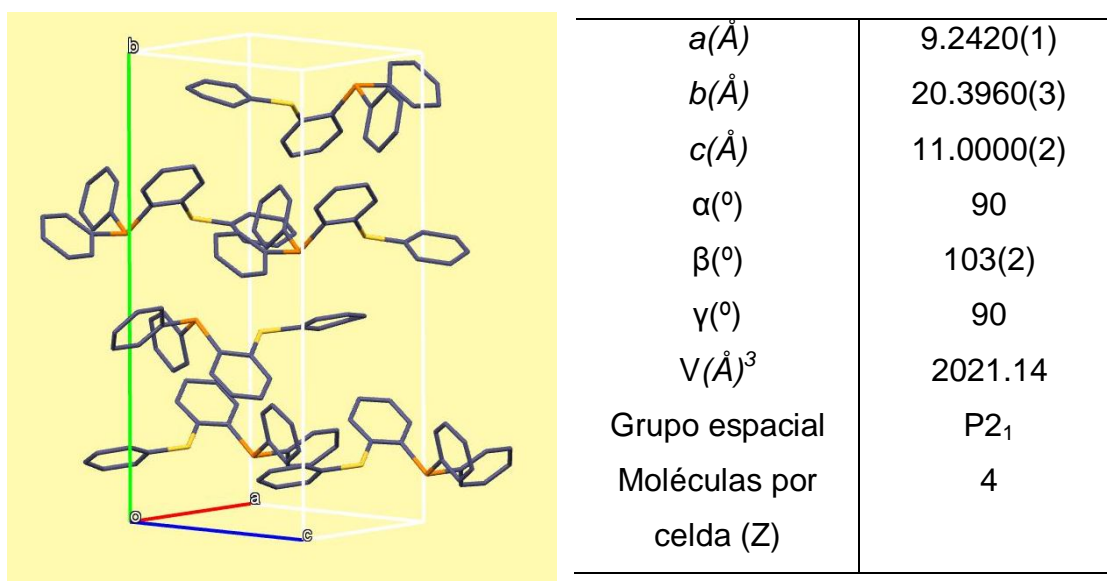


Figura III.1.18. Representación Mercury de la celda cristalina del ligando MPT y sus parámetros de celda.

Para la obtención del ligando MPT se ha utilizado como precursor el compuesto 2bdt, en el que se sustituye un átomo de bromo por un grupo difenilfosfina PPh₂ para así dar el ligando MPT. Partiendo de la estructura base del compuesto 2bdt (Figura III.1.12) se han definido de igual manera los planos

principales del ligando MPT para realizar una comparación de las modificaciones que ha sufrido la estructura al momento de pasar de una estructura (2bdt) a la otra (MPT). En la Figura III.1.19 se observa la disposición de esta molécula en el espacio definiendo principalmente dos planos, el plano 1 (a) formado por los átomos P100, S100, y el anillo aromático conformado por los átomos C111, C112, C113, C114, C115, C116, así como también el plano 2 (b) formado por los átomos S100 y C141, C142, C143, C144, C145, C146 del anillo aromático. Como se puede observar se han definido los mismos planos que en su momento se definieron para el compuesto 2bdt. El producto de la intersección del plano 1 y el plano 2 (c) da como resultado un ángulo de 69.2° , un valor bastante menor que el encontrado para el compuesto 2bdt ($82,5^\circ$).

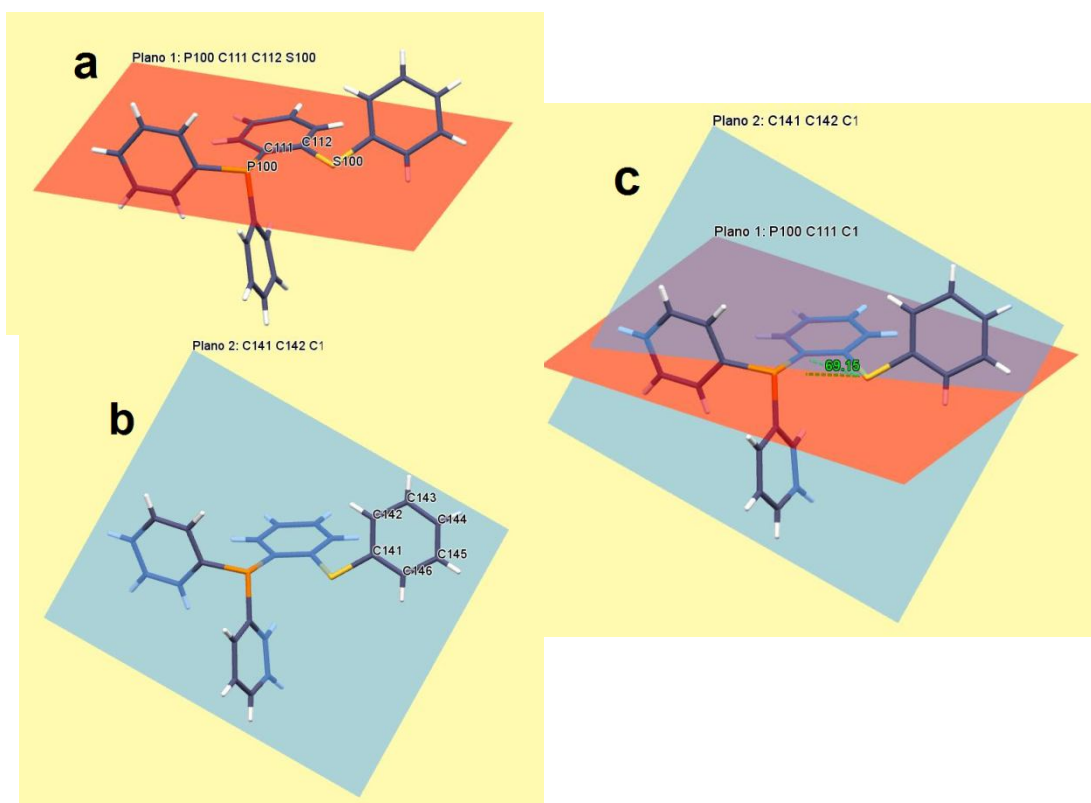


Figura III.1.19. **a.** Plano 1 formado por los átomos P100, C111, C112 y S100. **b.** Plano 2 formado por los átomos S100 y C141, C142, C143, C144, C145, C146 del anillo aromático. **c.** Intersección del plano 1 y el plano 2.

El ligando MPT a diferencia del compuesto 2bdt posee una estructura más grande ya que tiene incorporado dos anillos aromáticos adicionales, lo que hace que tengan diferencias notables en su estructura con respecto al compuesto 2bdt como es el caso del ángulo de intersección de los dos planos definidos, sin embargo se puede observar un comportamiento similar de los anillos aromáticos que buscan estabilizar la estructura por medio de interacciones débiles del tipo $\text{CH}\cdots\pi$. En el caso de ligando MPT hay 4 anillos aromáticos y la forma final de la estructura viene dada en parte por las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ existentes entre el CH de un anillo aromático con el sistema π del anillo aromático contiguo, como se puede ver en la Figura III.1.20 donde también se muestran las longitudes de cada interacción. Estas interacciones se van dando de un anillo aromático al otro a través de toda la estructura en forma de cadena lo que hace que los anillos se coloquen de manera intercalada uno de otro.

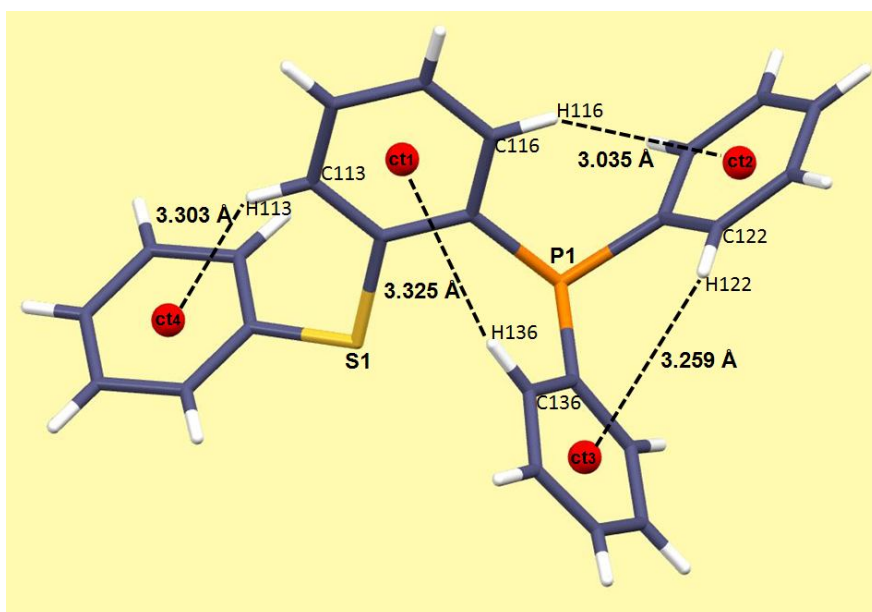


Figura III.1.20. Interacción débil $\text{CH}\cdots\pi$ encontradas en el ligando MPT

A manera de resumen se puede observar en la Tabla I.1.6 cada una de las interacciones $\text{CH}\cdots\pi$ encontradas juntos con algunos de los parámetros característicos como lo son distancia del hidrógeno al centroide del sistema π

del anillo aromático(d H-ct), distancia del carbono del CH al centroide del sistema π (d C-ct), y el ángulo formado por el carbono, el hidrógeno y el centroide del sistema π del anillo aromático (α C-H...ct)

Tabla III.1.6. Parámetros característicos de las interacciones C-H... π

Interacción C-H... π (ct ¹)	Distancia (Å) d H-ct	Distancia (Å) d C-ct	Ángulo (°) α C-H...ct
C116-H116...ct2	3.035	3.803	140.99
C122-H122...ct3	3.259	3.944	132.20
C136-H136...ct1	3.325	4.039	135.24
C113-H113...ct4	3.303	3.952	128.69

¹ct: Centroide del sistema π del anillo aromático

1.4. Síntesis y caracterización de bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm):

La obtención de la difosfina bencílica DPTm consta de cuatro pasos sintéticos¹ representados en la Figura III.1.21: **I.** Formilación del difenilsulfuro, **II.** Reducción de los grupos aldehídos a alcohol, **III.** Bromación de las posiciones bencílicas y **IV.** Ataque nucleofílico del difenil sulfuro sobre el bromo derivado. En este trabajo, con el fin de mejorar rendimiento del proceso, se han realizado algunas modificaciones sobre el procedimiento general.¹

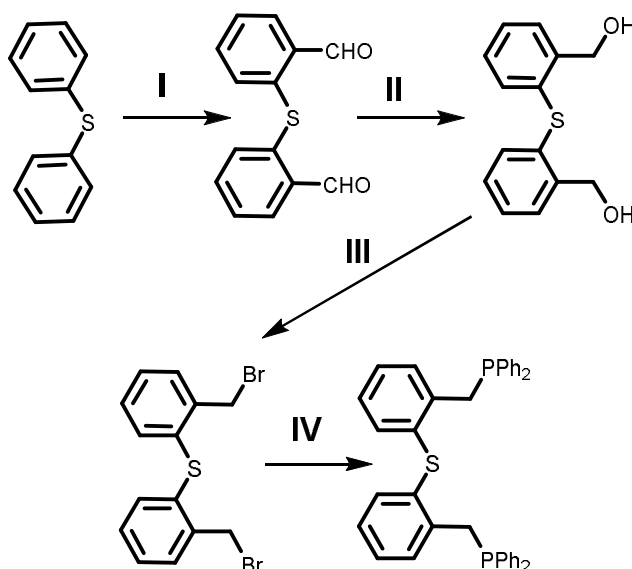


Figura I.1.21. Esquema de obtención del ligando DPTm

I. Síntesis de 2,2'-tiodibenzaldehído

Se ha llevado a cabo la formilación del difenil sulfuro, donde se incorporan de manera selectiva dos carbonos funcionalizados en las posiciones 2 y 2' del difenilsulfuro (Figura III.1.22). Para ello, se realiza una litiación en las posiciones orto del difenilsulfuro, seguido del acoplamiento con *N,N*-dimetilformamida (DMF). Este paso determinante debe realizarse a baja temperatura (-78 °C), ya que la DMF descompone en el medio de reacción. Finalmente, el aldehído obtenido es estable y es posible su purificación por recristalización con éter dietílico a 0°C, obteniéndose un sólido de color amarillo con un 75% de rendimiento.

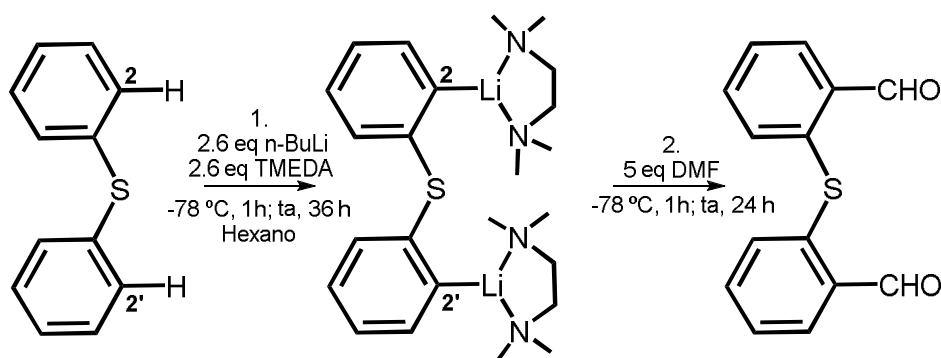


Figura III.1.22. Síntesis de 2,2'-tiodibenzaldehído

II. Síntesis de 2,2'-ditio(2,1-fenilen)dimetanol

El diol se obtiene por medio de la reducción del dialdehído, esto se lleva a cabo en presencia de tetrahidrobórato de sodio¹⁶ y favoreciendo la solubilidad del mismo con un medio alcohólico¹⁷ (Figura III.1.23).

El seguimiento de la reacción se hace de manera sencilla observando por RMN de ¹H la desaparición de los dos protones aldehídicos (10.4 ppm) y la aparición

de los cuatro protones bencílicos del diol resultante (singlete 4.8 ppm). La reacción se logra completar al cabo de 36h con un rendimiento del 80%.

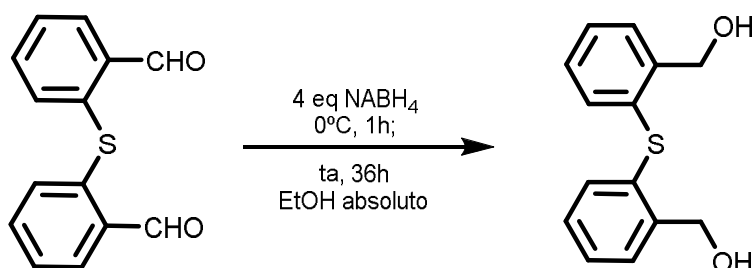


Figura III.1.23. Síntesis de 2,2'-ditio(2,1-fenilen)dimetanol

III. Síntesis del bis (2-((bromometil)difenilfosfino)feniltioéter

El objetivo de esta síntesis es colocar dos buenos grupos salientes (bromuros) en las posiciones bencílicas para la posterior obtención de la fosfina. Para ello se lleva a cabo una reacción directa y selectiva del PBr_3 con el diol bencílico agregando un exceso de tribromuro de fósforo (3 eq.) con respecto al alcohol de partida (Figura III.1.24). La adición del PBr_3 debe hacerse muy lentamente y controlando la temperatura (0°C). Seguidamente, la reacción transcurre durante 24 horas a temperatura ambiente obteniéndose, finalmente, un sólido de color blanco con un 83% de rendimiento.

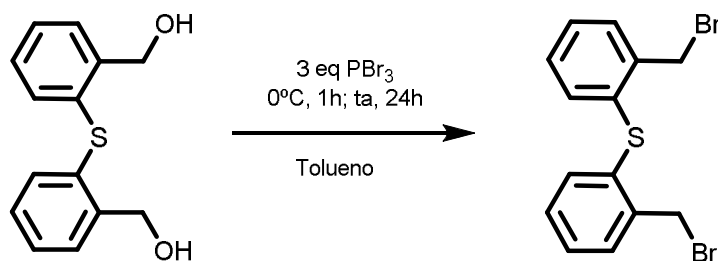


Figura III.1.24. Síntesis del bis (2-((bromometil)difenilfosfino)feniltioéter.

IV. Síntesis del bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm)

Por medio de un ataque nucleofílico del difenilfosfuro de potasio sobre el bromo derivado se obtiene la difosfina deseada. El difenilfosfuro es agregado en exceso (3 eq.) para favorecer la sustitución de ambas posiciones bencílicas, y así mismo la adición debe ser gota a gota y con control de la temperatura (-78°C) (Figura III.1.25). Posteriormente, se deja alcanzar temperatura ambiente, y al cabo de 24 horas se detiene mediante una hidrólisis acida lo que ayuda a prevenir la oxidación de la fosfina.

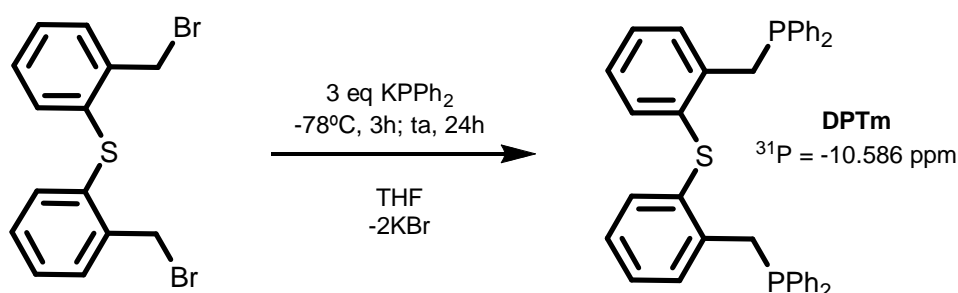


Figura 1.25. Síntesis del bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm).

Tabla 1.6. Frecuencias asignables a las vibraciones del ligando DPTmen cm^{-1}

C-H (Vibración de tensión)	3045
C-C (Vibración de tensión)	1627-1565
CH ₂ -C=C	1467
CH ₂ -P	1431
C-H (Vibración de deformación dentro del plano)	1331-1088
C-H (Vibración de deformación fuera del plano)	745
P-C (Vibración de tensión)	692

Los principales subproductos de la reacción son cloruro y bromuro potásico, así como también los subproductos derivados del exceso de difenilfosfuro, hidruro de difenilfosfina y oxido de difenilfosfina. También se observa formación de monóxido y dióxido de la difosfina final. El tratamiento y purificación del

producto debe hacerse en estrictas condiciones de atmosfera inerte. Para la purificación del producto se realizan varios lavados del crudo de reacción los cuales consisten en eliminar las sales inorgánicas por extracción en una solución acuosa de cloruro de amonio, y posteriormente la eliminación de los subproductos orgánicos por medio de extracción con MeOH a reflujo durante 2 horas.

Todos los productos intermedios que han sido sintetizados para la obtención del ligando DPTm se han caracterizado por medio de las técnicas habituales como son la RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P (para el DPTm), análisis elemental y la espectrometría de masa de alta resolución (HRMS-ESI⁺). En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligando DPTm se observa una banda singlete situada a -10.6 ppm, señal atribuida a los dos átomos de fósforo equivalentes presentes en la molécula. En la Tabla III.1.7 se muestra las bandas de IR encontradas para el ligando DPTm.

1.5. Bibliografía

2. Tello-Lopez, I.; *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. 2010*
3. Martinez, F.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona 2011.*
4. a) Nishio, M., Hirota, M., Umezawa, Y. en *The CH/ π interaction. Evidence, Nature, and Consequences*, New York, Wiley-VCH, **1998**. b) Nishio, M., Hirota, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201. c) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665. d) Nishio, M., *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130. e) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Suezawa, H. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757.
5. Suzuki, S.; Honda, K.; Uchimar, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11450.
6. Nishio, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13873.
7. Honda, K.; Nakanishi, F.; Lee, S.-A.; Mikami, M.; Tsuzuki, S.; Yamamoto, T.; Feeder, N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *356*, 413.
8. Tanaka, K.; Asami, M.; Scott, J. L. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 378.
9. Hunter, C. A.; *J. Chem. Soc.* **1991**, *11*, 749.
10. Kim, E.-I.; Paliwal, S.; Wilcox, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11192.
11. Grossel, M. C.; Cheetham, A. K.; Hope, D. A. O.; Weston, S. C. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6654.
12. Brandl, M.; Weiss, M.S.; Jabs, A.; Sühnel, J.; Hilgenfeld, R. *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357.
13. Foces-Foces, C.; Llamas-Saiz, A. L. *Acta Cryst.* **1998**, *C54*.
14. Cameron, T. S.; Dahlèn, D. *J. C.S. Perkin I1* **1975**, 1737.
15. Hayase, S.; Erabi, T.; Wada, M. *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1276.
16. Tooke, D. M.; Wilting, J.; Vogt, D.; Spek, A. L. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o2406.
17. Sayden-Penne, J. *Reductions by de Alumini- and Borohydrides in Organic Chemistry*, New York, VCH Publishers, New York, **1991**.

18. Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Mecanismo de reducción de cetonas del NaBH₄*, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*, Capítulo 5, pag. 265.

2. Síntesis y caracterización de complejos de Cu(I), Ag(I) y Ni(II) con ligandos fosfina.

2.1 Síntesis de complejos de Cu(I) con los ligandos DPTm y MPT

Con el fin de estudiar la reactividad de Cu(I) con los ligandos DPTm y MPT se han llevado a cabo diversas reacciones partiendo de distintas sales de Cu(I) como: CuCl, CuI, y $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$. Todas las síntesis se han realizado en condiciones de atmosfera inerte y los complejos han sido caracterizados mediante técnicas habituales como son la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía IR, espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺), microanálisis elemental y difracción de rayos X de monocristal. A continuación se estudiarán detalladamente cada una de las síntesis de los diferentes complejos obtenidos.

2.1.1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I)

El complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ se ha obtenido con un alto rendimiento, partiendo de la sal CuCl y del ligando DPTm en cantidades equimolar, en un medio $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}(1:1)$ (Figura III.2.1). La reacción transcurre a reflujo durante 4 horas y al cabo de poco tiempo se observa la formación de un sólido blanco. El sólido obtenido se aísla fácilmente filtrando el crudo de reacción vía cánula, y se purifica realizando varios lavados con hexano, obteniéndose un 91 % de rendimiento.

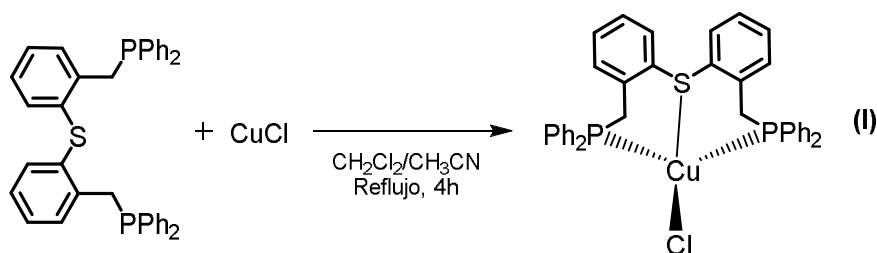


Figura III.2.1. Esquema de la síntesis del complejo [CuCl(DPTm)] (I)

El complejo (I) se ha caracterizado por las técnicas habituales de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, RMN ^1H , RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectrometría de masas de alta resolución (HRESI $^+$) y difracción de rayos X de monocristal.

El espectro de RMN ^{31}P muestra una señal en -12.34 ppm, asignable a los dos átomos de fósforo equivalentes del ligando coordinados al cobre. Se puede observar un desplazamiento de -1.7 ppm con respecto al ligando DPTm libre (-10.6 ppm), el cual es un desplazamiento típico de complejos de cobre con arilfosfinas.^{1,2}

Al analizar el espectro de RMN ^1H , observamos un total de 28 protones aromáticos localizados entre 6.8 y 7.4 ppm, así como también una única señal en la zona alifática que integra para 4 protones localizada en 3.5 ppm. Las señales encontradas coinciden con las señales características del ligando DPTm libre (6.9-7.4)ppm, 28H y 3.6 ppm, 4H).

El espectro de masas de alta resolución(HRESI $^+$) del complejo [CuCl(DPTm)] (I)muestra una serie de fragmentos en el que se identifica una serie de picos entorno a un pico mayoritario, a 645.0990m/z, correspondientes a la distribución isotópica del catión de fórmula [Cu(DPTm)] $^+$, el cual es producto de la pérdida de un ión cloruro del complejo original.

2.1.1.1. Resolución de la estructura del complejo [CuCl(DPTm)] (I) por difracción de rayos X de monocristal.

Por medio de la evaporación lenta de disolvente de una disolución del complejo (I) en diclorometano se han logrado obtener cristales del compuesto con calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura III.2.2 se puede observar un diagrama (o representación) ORTEP de la estructura del complejo (I), en donde se destacan los átomos más relevantes y en la Tabla III.2.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace más significativos del compuesto.

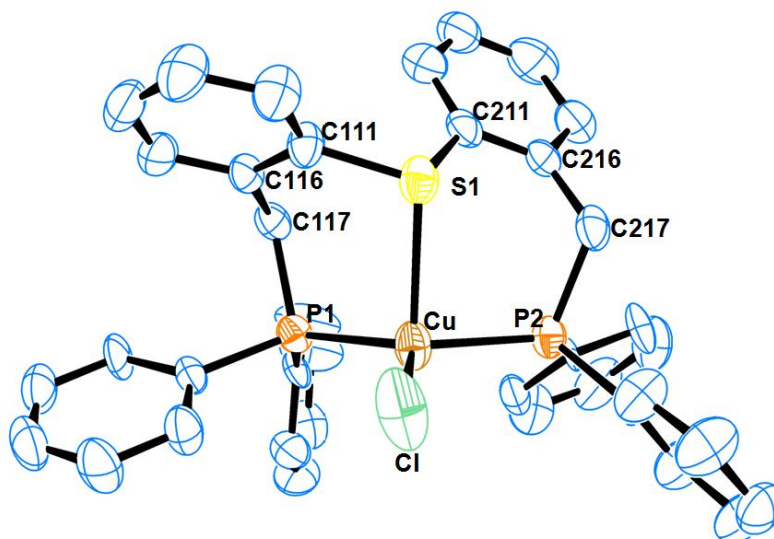


Figura III.2.2. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo[CuCl(DPTm)] (I) mostrando un 50% de probabilidad térmica elipsoidal.

El compuesto (I) es un complejo de Cu(I) tetracoordinado con una geometría de pirámide trigonal.^{1, 3} La estructura molecular del complejo está compuesta por un ligando DPTm, que actúa como tridentado coordinándose al centro metálico por medio de los dos fósforos y el azufre del tioéter, y una cuarta posición de coordinación ocupada por el átomo de cloro. La base de la pirámide trigonal la forman los dos átomos de fósforo y el átomo de cloro, con un ligero desplazamiento del Cu por encima del plano (P1,P2,Cl) de 0.18 Å.

Tabla III.2.1. Distancias y ángulos de enlace más relevantes del complejo (I).

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Cu-S1	2.604(1)	P1-Cu-Cl	117.78(10)
Cu-P1	2.243(1)	P2-Cu-Cl	112.86(10)
Cu-P2	2.254(1)	P1-Cu-P2	127.44(10)
Cu-Cl	2.252(1)	S-Cu-P2	90.45(10)
C211-S1	1.788(1)	S-Cu-Cl	97.19(10)
C111-S1	1.782(1)	S-Cu-P1	96.26(10)
C117-P1	1.839(1)	P1-C117-C116	113.27(10)
C217-P2	1.855(1)	P2-C217-C216	115.50(10)
C216-C217	1.504(1)	C111-S1-C211	106.15(10)
C116-C117	1.503(1)		

En la Figura III.2.3.a se muestran los ángulos quelato formados por los átomos S-Cu-P2, S-Cu-Cl, S-Cu-P1 con valores de 90.45°, 97.19° y 96.26° respectivamente, y en la Figura III.2.3.b los ángulos formados por los átomos P1-Cu-Cl, P2-Cu-Cl, y P1-Cu-P2, que forman la base triangular, cuyos valores son de 117.78°, 112.86° y 127.44°.

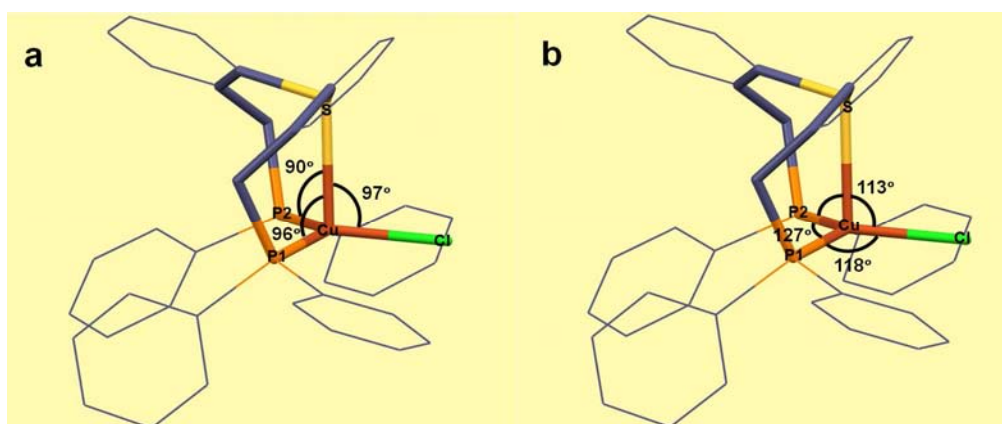


Figura III.2.3. a. Ángulos quelatos. b. Ángulos de la base de la pirámide trigonal.

Las distancias de enlace de Cu-P, Cu-S y Cu-Cl encontradas en el compuesto (I) son bastante similares a las descritas en la bibliografía,⁴ con longitudes de

enlace Cu-P en torno a 2.3 Å, para el enlace Cu-S de 2.6 Å y para Cu-Cl de 2.25Å.

La coordinación PSP formada por el ligando DPTm y el centro metálico de cobre genera dos metalociclos de 6 miembros como se puede ver en la Figura III.2.4, los cuales presentan una conformación del tipo “tejado”. Para estudiar un poco este tipo de conformación del compuesto se han definido los dos metalociclos como: anillo 1 formado por los átomos S, Cu, P₁, C₁₁₇, C₁₁₆, C₁₁₁ y el anillo 2 formado por los átomos S, Cu, P₂, C₂₁₇, C₂₁₆, C₂₁₁. Al concentrar la atención en el anillo 1 (Figura III.2.) podemos ver que el vértice del tejado está formado por los átomos S, C₁₁₇ y desde el punto de vista del observador podemos definir el costado frontal derecho e izquierdo del tejado por los átomos S, Cu, y S, C₁₁₁, respectivamente. Así mismo la zona posterior derecha e izquierda están formadas por los átomos C₁₁₇, P₁ y los átomos C₁₁₇, C₁₁₆, y por último el pie o base del tejado lo conforman los átomos Cu, P₁ (costado derecho) y C₁₁₁, C₁₁₆ (Costado izquierdo).

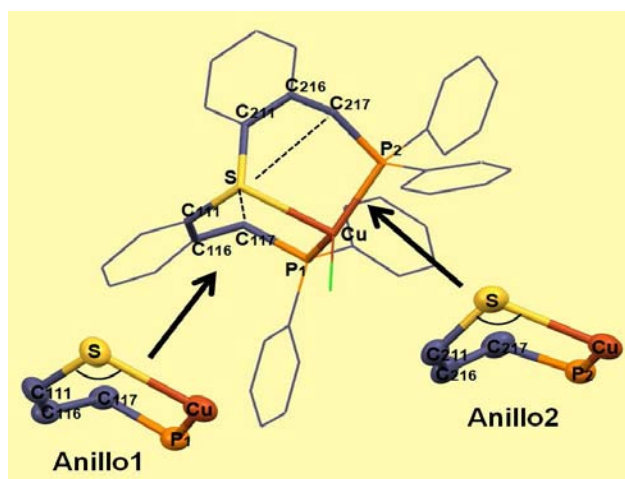


Figura III.2.4. Metalociclos de 6 miembros formado en el compuesto (I).

Los átomos que definen el tipo de conformación de este compuesto son átomos electrónicamente muy diferentes por lo que es de esperar que la conformación tipo “tejado” sea una conformación distorsionadas con distintas longitud de enlace entre los átomos que la forman, destacando visiblemente

que la longitud del costado derecho del tejado es bastante mayor que el izquierdo (costado frontal derecho S-Cu: 2.604Å y costado frontal izquierdo S-C₁₁₁: 1.782Å), este hecho se extiende para la conformación del anillo 2.

La Figura III.2.5 muestra para cada anillo dos planos que describen la conformación “tejado”, utilizando el anillo 2 como ejemplo podemos decir que los átomos S, Cu, P₂ y C₂₁₇ forman el plano 1 (plano rojo) y los átomos S, C₂₁₁-C₂₁₆ (anillo aromático) y C₂₁₇ forman el plano 2 (plano azul), ambos planos se interceptan para dar como resultado la conformación ya descrita, cuyo ángulo diedro es de 122°. Si bien en ambos anillos se describen dos planos semejantes (plano1 y plano2), es preciso destacar que los átomos que forman el plano1-anillo1 son S, Cu y P₁, quedando desplazado del plano el átomo C₁₁₇ en 0.360Å, a diferencia de lo descrito en el anillo 2 en el que los átomos S, Cu, P₂ e incluyendo el C₂₁₇ forman el plano. En el caso del anillo 1 el ángulo diedro formado en la intercepción de los dos planos es de 127°. Por otra parte se puede observar en la Figura III.2.5 a y b desde el punto de vista del observador, como los anillos aromáticos que conforman el esqueleto del tioeter se disponen de forma inversa, los cuales vienen representados por los planos 2 de cada anillo (plano azul). En una visión general del complejo podemos decir que los metalociclos de 6 miembros formados, presentan conformación del tipo “tejado” dispuesta de forma inversa respecto un anillo del otro

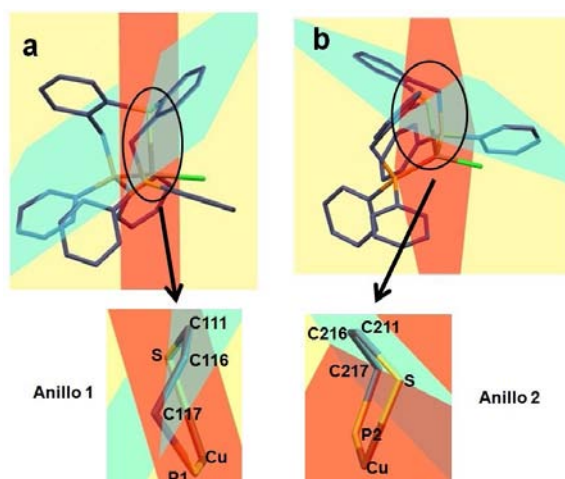
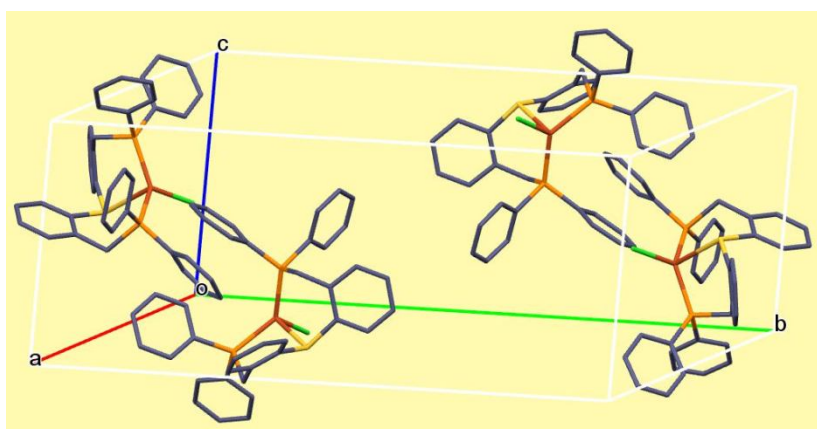


Figura III.2.5. **a. Anillo 1:** plano1 (rojo) formado por los átomos de S,Cu,P1; plano 2 (azul) formado por los átomos S, C111-C116(anillo aromático) y C117 . **b. Anillo 2:** plano 1 (rojo) formado por átomos S, Cu, P2 y C217; plano 2 (azul) formado por los átomos S, C211-C216(anillo aromático) y C217.

En la Figura III.2.6 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda. Este producto cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, y su celda unidad característica es, a : 9.8111Å, b : 34.926Å , c : 10.1801 Å; α : 90, β : 111.9°, γ : 90°, con cuatro moléculas por celda.



$a(\text{Å})$	9.8111(6)
$b(\text{Å})$	34.926(2)
$c(\text{Å})$	10.1801(6)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	111.939(1)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{Å})^3$	3235.72
Grupo espacial	$P2_1/c$
Moléculas por celda (Z)	4

Figura III.2.6.Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (I) y sus parámetros de celda.

En el empaquetamiento de éste compuesto se observan distintas interacciones débiles (Figura III.2.7), interacciones del tipo C-H...Cl, con distancias de 3.621 Å del átomo donador al aceptor ($C_{\text{donor}}\text{-H}\cdots\text{Cl}_{\text{aceptor}}$), y de 2.939 Å del átomo de hidrógeno al aceptor ($\text{H}\cdots\text{Cl}$), similares a las descritas en la bibliografía,⁵ este tipo de interacciones definen la unión de las moléculas en forma de capas. Otro tipo de interacciones que se observan son de tipo $\text{CH}\cdots\pi$, producidas por el CH del anillo aromático de una molécula con el sistemas π del anillo aromático de una moléculas vecina, a una distancia de 3.791 Å (distancia $\text{H}\cdots\pi = 2.897$ Å), en este caso producen el crecimiento en forma de cadenas de las moléculas que posteriormente se unen unas a otras por la interacción C-H...Cl anteriormente descrita. Entre estas capas no se observas más interacciones que las debidas a fuerzas de Van der Waals.

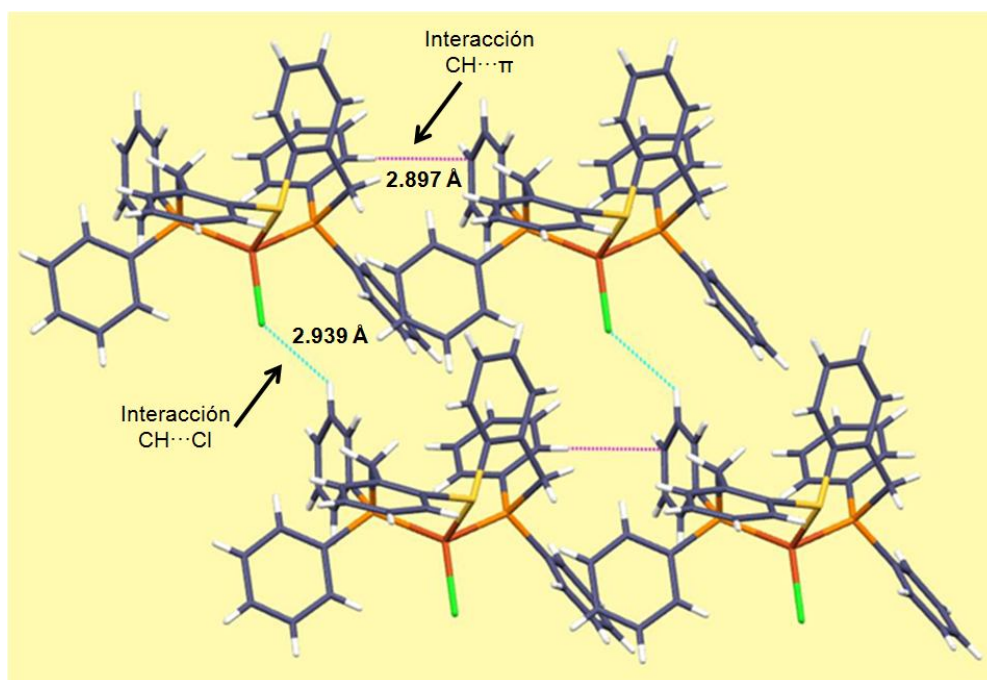


Figura III.2.7. Vista del empaquetamiento cristalino formado por interacciones intermoleculares $\text{CH}\cdots\pi$ y $\text{CH}\cdots\text{Cl}$.

2.1.2. Síntesis y caracterización del complejo [Cu(DPTm)I] (II)

Partiendo de CuI y del ligando DPTm en cantidad equimolar se logra obtener el complejo [Cu(DPTm)I] (II) (Figura III.2.8). Las condiciones de reacción,

semejantes a las usadas para la síntesis del complejo (I), dan como resultado un producto sólido de color blanco con un rendimiento del 89 %.

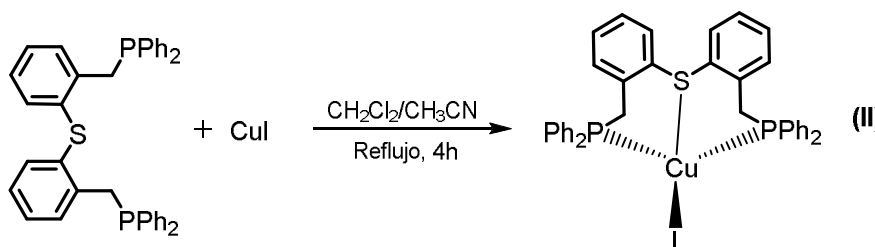


Figura III.2.8. Esquema de Síntesis de $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II)

El complejo (II) se ha caracterizado por las técnicas habituales de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, RMN ^1H , RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia IR, espectrometría de masas de alta resolución (HRESI $^+$).

El espectro de RMN de ^{31}P muestra una señal a -13.03 ppm atribuida a los dos átomos de fósforo equivalentes del ligando, coordinados a un átomo de cobre. Esta posición corresponde a un desplazamiento de, aproximadamente, -2,4 ppm respecto del ligando libre (-10,6 ppm).

En el espectro de RMN de ^1H se distingue un total de 28 protones aromáticos localizados en el rango 6.7-7.3 ppm. En la zona alifática se observa una única señal, que integra por los 4 protones bencílicos, en 3.5 ppm. Como se puede observar son señales que coinciden con las señales del ligando libre.

El espectro de RMN ^{13}C muestra un conjunto de señales en el rango 128-135 ppm, pertenecientes a 36 carbonos aromáticos y un doblete en 35 ppm asignable a los 4 carbonos alifáticos. Este conjunto de señales coinciden, con un ligero desplazamiento, a las correspondientes al ligando DPTm libre.

El análisis de masas de alta resolución (HRESI $^+$) del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II) ha mostrado una serie de picos en torno aun pico mayoritario a 645.0966 m/z,

correspondientes a la distribución isotópica del catión de fórmula $[\text{Cu}(\text{DPTm})]^+$, el cual se deriva de la pérdida de un ion en este caso el ión yoduro.

Los resultados de análisis elemental señala un complejo compuesto por un átomo metálico de cobre, un ligando DPTm y un átomo de yodo y el espectro de IR evidencia las bandas características del ligando DPTm.

Las evidencias encontradas en los anteriores estudios de caracterización nos llevan a proponer que nuestro compuesto se trata de un complejo molecular de cobre (I) unido a un ligando DPTm que actúa como ligando tridentado y a un ligando yodo que completa la esfera de coordinación. Posiblemente, la geometría de dicho complejo es de pirámide trigonal como la hallada para el complejo (I) (Figura III.2.9).

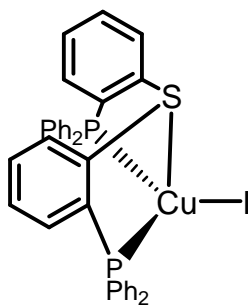


Figura III.2.9. Estructura propuesta para $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II)

2.1.3. Síntesis y caracterización del complejo de [Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄](III)

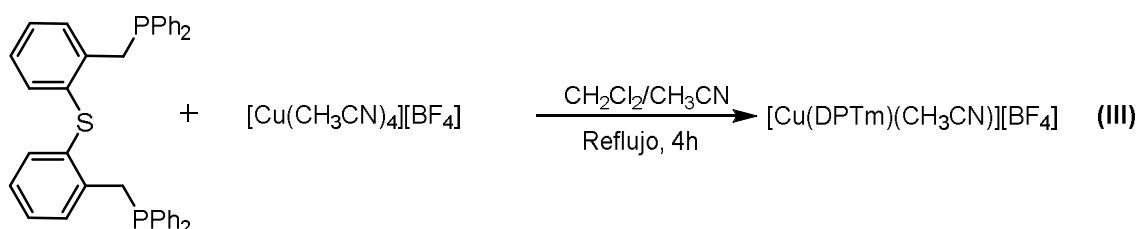


Figura III.2.10. Esquema de Síntesis de [Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄] (III)

Para la obtención del complejo (III) se ha hecho reaccionar al ligando DPTm y la sal [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] en proporción 1:1, en medio CH₂Cl₂:CH₃CN (Figura III.2.10). Tras mantenerse la reacción a reflujo durante un periodo próximo a las 4 horas, se procedió a evaporar la mayor parte del disolvente, logrando precipitar y lavar el producto con hexano. Finalmente se obtiene el complejo como un sólido blanco con un rendimiento del 95%.

El complejo (I) se ha caracterizado por las técnicas habituales de RMN ³¹P {¹H}, RMN ¹H, RMN ¹³C{¹H}, espectroscopia IR, espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺).

Para el complejo (III) se ha encontrado en el espectro de RMN de ³¹P una señal a -5.6 ppm, con un desplazamiento con respecto al ligando libre (-10.6 ppm) de 5 ppm aproximadamente.

El espectro de RMN ¹H muestra un conjunto de señales asignables a 28 protones aromáticos (6.7-7.6 ppm), y un singlete que se atribuye a los 4 protones alifáticos (3.5 ppm). Dichas señales se corresponden a las halladas para ligando DPTm.

El espectro de RMN ¹³C muestra un conjunto de señales en el rango 129-134 ppm, pertenecientes a 36 carbonos aromáticos y un doblete en 35 ppm

asignable a los 4 carbonos alifáticos. Este conjunto de señales coinciden, con un ligero desplazamiento, a las correspondientes al ligando DPTm libre.

En la espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺) se observó la presencia de un pico máximo a 645.0966m/z junto con varios picos situados en torno a éste, que se corresponden con la distribución isotópica del complejo catiónico [Cu(DPTm)]⁺.

En el espectro de IR se muestra las bandas características del complejo (III), en donde se observan diversas señales correspondientes al ligando DPTm, así como también una banda poco intensa situada a 2274 cm⁻¹ asignable al grupo CN del acetonitrilo y otra banda ancha e intensa en 1050 cm⁻¹ característica del grupo BF₄. Debido que la señal del BF₄ absorbe en una amplia zona del espectro, solapa parte de las bandas de vibración de deformación C-H dentro del plano.

Las evidencias encontradas en los anteriores estudios de caracterización nos llevan a proponer que nuestro compuesto se trata de un complejo iónico de cobre (I) unido a un ligando DPTm, que actúa como ligando tridentado, y a una molécula de acetonitrilo que completa la primera esfera de coordinación. El complejo catiónico compensa su carga con un ion tetrafluoroborato. Posiblemente, la geometría del entorno de coordinación de dicho complejo es de pirámide trigonal como la hallada para el complejo (I) (Figura III.2.11).

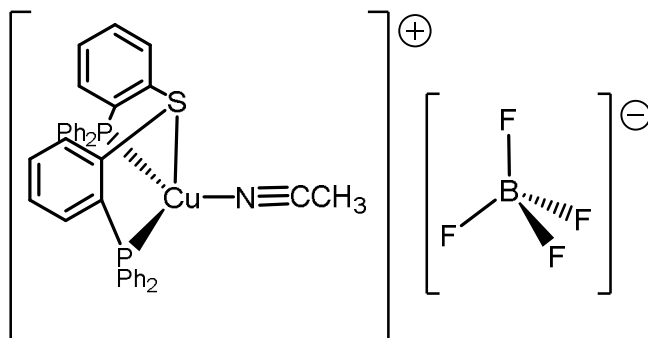


Figura III.2.11. Estructura propuesta para [Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄] (III)

2.1.4. Síntesis y caracterización de los complejos [CuX(MPT)₂] (X=Cl⁻ (IV), I⁻ (V))

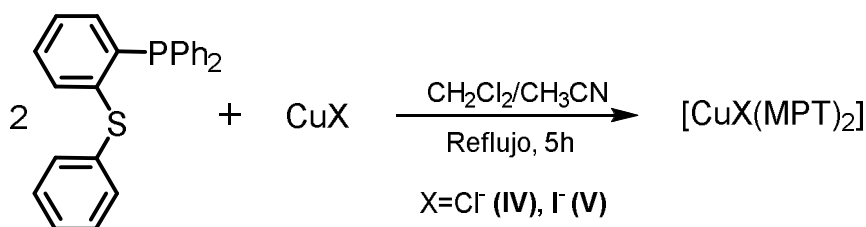


Figura III.2.12. Esquema de síntesis de los complejos [CuX(MPT)₂] X=Cl⁻ (IV), I⁻ (V).

Para la obtención de los complejos (IV) y (V) se parte de las correspondientes sales de Cu y el ligando MPT, en proporción 1:2, en presencia de CH₂Cl₂/CH₃CN (Figura III.2.12). Dejando transcurrir la reacción a reflujo durante 5 horas, los productos se obtienen concentrando el crudo de reacción a un mínimo volumen y haciéndolo precipitar con éter dietílico. Se han obtenido en ambos casos un sólido amarillento, los cuales se purifican lavándolo con éter dietílico con rendimientos de 74% y 68% para CuCl(MPT)₂ y CuI(MPT)₂ respectivamente.

La caracterización los complejos (IV) y (V) ha sido realizada como es habitual por medio de las técnicas de RMN ³¹P {¹H}, RMN ¹H, RMN ¹³C{¹H} y espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺).

Los espectro de RMN de ³¹P han mostrado para cada caso una sola señal situada a, -7.7 ppm para el compuesto cloderivado (IV) y a -14.09 para el iododerivado (V), perteneciente al átomo de fósforo del ligando MPT coordinado al centro metálico. Como se puede observar las señales están algo desplazadas, en cado del compuesto (IV) 4.2 ppm a campo alto, y en el compuesto (V) 2.2 ppm a campo bajo con respecto al ligando MPT libre (11.879ppm).

En los espectros de RMN ^1H se observan las señales características correspondientes a 19 protones aromáticos del ligando MPT(6.92-7.57 ppm). Un grupo de señales situadas a 7-7.74 ppm para el complejo (IV) y a 7.02-7.67 ppm para el complejo (V). En ambos compuestos se observa en el espectro RMN de ^{13}C un conjunto de señales pertenecientes a 24 carbonos aromáticos en un rango de 127-142 ppm.

En la espectrometría de masas de alta resolución (HRESI $^+$) para los dos complejos (IV) y (V) se ha observado la presencia de un pico máximo a 803.1182 m/z junto con varios picos situados en torno a éste, que se corresponde a la distribución isotópica del complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{MPT})_2]^+$

Por otra parte, para el compuesto (IV) el análisis elemental indica que el compuesto lo conforman un átomo de cobre, dos moléculas de ligando MPT y un átomo de cloro, así mismo para el compuesto (V) indica que está constituido por un átomo de cobre, dos moléculas de ligando MPT, un átomo de yodo.

Para los complejos de cobre (IV) y (V) proponemos dos tipos de entorno de coordinación alrededor del Cu(I). Uno de estos entornos estaría formado por dos ligandos MPT enlazados al átomo de cobre, por medio de los átomos de fósforo, y el átomo de cloro o yodo, formando un complejo tricoordinado plano trigonal (Figura III.2.13.a), una estructura semejante a la del complejo de Ag (Figura III.2.31). El otro entorno posible consistiría en la formación de una bipirámide trigonal distorsionada (Figura III.2.13.b) en la que los dos ligandos MPT se enlazarían al centro metálico por el fosforo y, a su vez, por los átomos de azufre del tioéter.

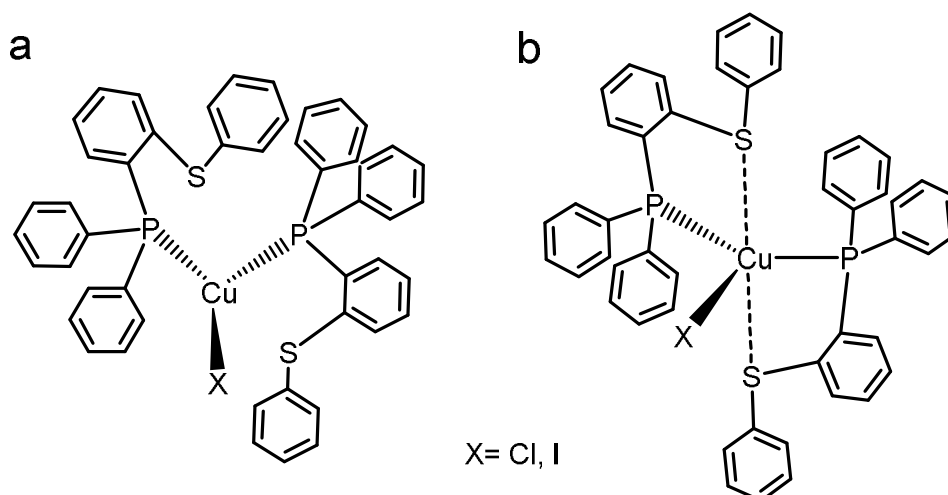


Figura III.2.13. a) Estructura 1 propuesta para los complejos (IV) y (V), b) Estructura 2 propuesta para los complejos (IV) y (V),

2.2. Síntesis y caracterización de complejos de Ag(I) con los ligandos DPTm y MPT

Con la intención de ampliar el estudio de coordinación de los metales del Grupo 11 con los ligandos DPTm y MPT se realizaron diversas preparativas utilizando diferentes sales de plata como: AgCl, AgI, AgNO₃, y AgBF₄. Las síntesis de derivados de Ag(I) muestran la particular dificultad de la sensibilidad del metal a la luz, por lo que todas las reacciones se llevaron a cabo en material de vidrio ámbar inactínico y en condiciones de atmosfera inerte. los complejos han sido caracterizados mediante técnicas habituales como son la RMN ³¹P{¹H}, RMN ¹H, espectroscopía IR, espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺), microanálisis elemental y difracción de rayos X de monocristal. A continuación se estudiarán detalladamente cada una de las síntesis de los diferentes complejos obtenidos.

2.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [AgCl(DPTm)] (VI)

Se ha hecho reaccionar el ligando DPTphos y la sal AgCl en proporción equimolar en un medio de CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Tras mantenerse la reacción a

reflujo durante un periodo próximo a las 5 horas y evaporar la mayor parte del disolvente, el sólido blanco precipitado se ha filtrado y lavado con hexano obteniéndose un rendimiento del 72% (Figura III.2.14).

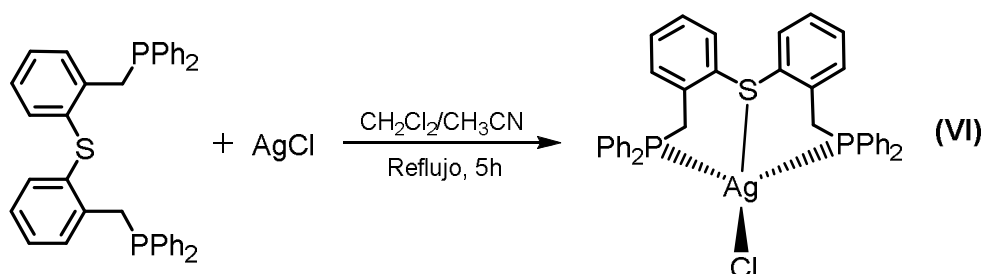


Figura III.2.14. Esquema de Síntesis del complejo[AgCl(DPTm)](VI).

La caracterización del complejo se ha realizado mediante las técnicas de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, RMN ^1H , espectrometría de masas de alta resolución (HRESI+) y difracción de rayos X de monocristal.

Tabla III.2.2. Estudio de RMN-31P a temperatura variable del compuesto [AgCl(DPTm)]

T (K)	Señal	ppm	$J_{\text{P-Ag}}$ (Hz)
323	d	-5.6	405
315	d	-5.7	429
310	d	-5.8	423
298	d	-5.9	409
273	dd	-6.1	392-456
253	dd	-6.2	397-458
243	dd	-6.21	396-459

En el espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, en CDCl_3 , a 298K, se observa la presencia de un doblete centrado en $\delta_{\text{P}} = -5.9$ ppm con $J_{\text{P-Ag}} = 409$ Hz, que corresponden a los dos fósforos equivalentes del ligando, coordinados al centro metálico, y en el que no se llega a resolver los acoplamientos para cada uno de los isótopos de Ag. Por ello, se ha hecho un estudio de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, a temperatura variable, en el que se ha observado el comportamiento de la señal

desde 323 a 243K(Tabla III.2.2.)y del que podemos destacar que, la señal anteriormente mencionada se comienza a resolver a partir de temperaturas inferiores a 273K con $J_{P-107Ag} = 392$ Hz y $J_{P-109Ag} = 456$ Hz (Figura III.2.15).

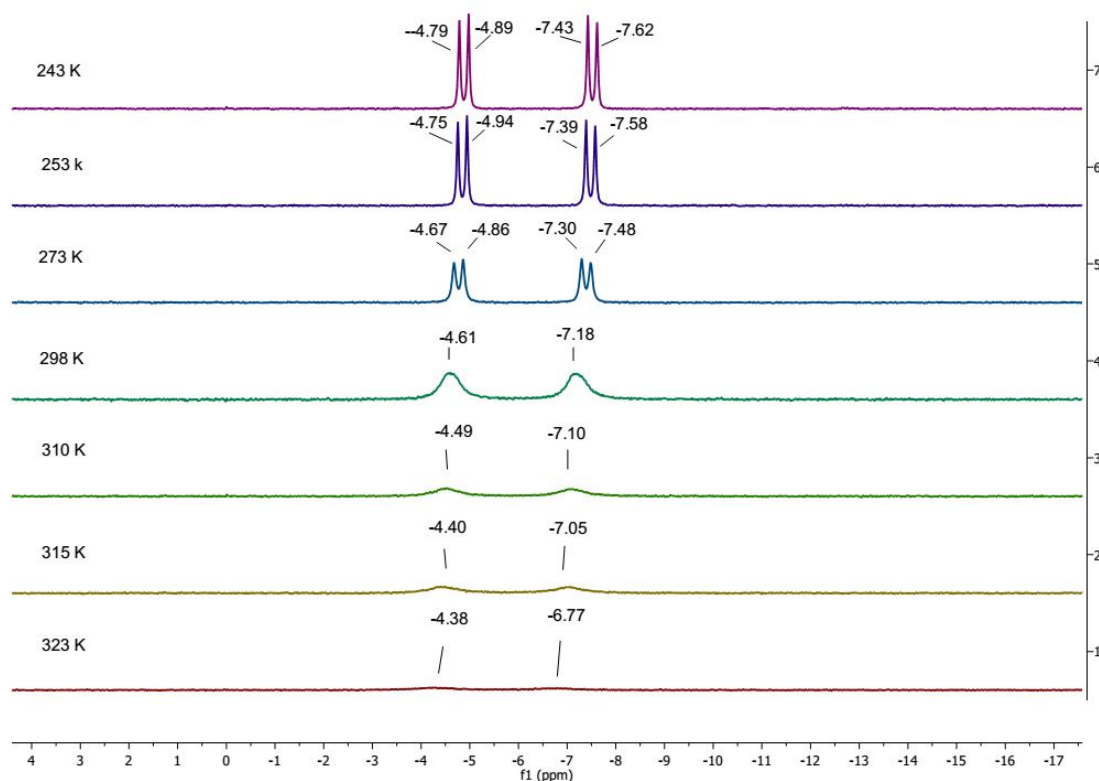


Figura III.2.15. Espectros de RMN-31P del compuesto (VI) a diferentes temperaturas.

En el espectro de masas de alta resolución (HRESI⁺) se observó la presencia de un pico máximo a 691.0741 m/z junto con varios picos situados en torno a éste, que se corresponden con la distribución isotópica del complejo catiónico [Ag(DPTm)]⁺el cual es producto de la pérdida de un ión cloruro del complejo original.

El espectro de RMN ¹H muestra un conjunto de señales asignables a 28 protones aromáticos (6.6-7.7 ppm), y un singlete que se atribuye a los 4 protones alifáticos (3.6 ppm). Dichas señales se corresponden a las halladas para ligando DPTm.

2.2.1.1. Resolución de la estructura del complejo [AgCl(DPTm)] (VI) por difracción de rayos X de monocristal

Por medio de la evaporación lenta de disolvente de una solución del complejo (VI) en diclorometano se han logrado obtener cristales del compuesto con calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura III.2.16 se puede observar un diagrama ORTEP de la estructura del complejo (VI), en donde se destacan los átomos más relevantes, y en la Tabla III.2.3 se muestran sus distancias y los ángulos de enlace más significativos.

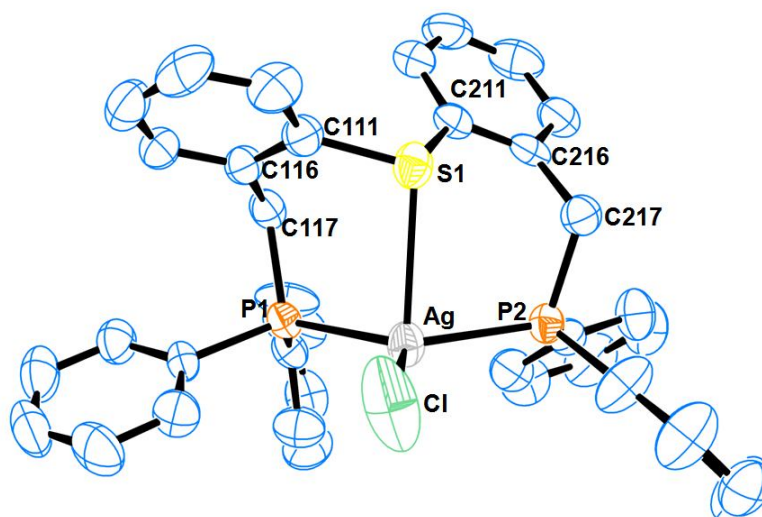


Figura III.2.16. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo [AgCl(DPTm)] (VI) mostrando un 50% de probabilidad térmica elipsoidal.

El compuesto (VI) consiste en un complejo de Ag (I) tetracoordinado con una geometría de pirámide trigonal. La estructura molecular del complejo está compuesta por un ligando DPTm que actúa como tridentado coordinándose al centro metálico por medio de los dos fósforos y el azufre del tioéter, y una cuarta posición de coordinación ocupada por el átomo de cloro. La base de la pirámide trigonal la forman los dos átomos de fósforo y el átomo de cloro, con el átomo de Ag en el centro. Es poco común encontrar este tipo de

coordinación en la plata, sin embargo existen algunos ejemplos en la bibliografía.⁶

Tabla III.2.3. Longitud y ángulos de enlace más relevantes del complejo(VI)

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ag-S1	2.929(1)	P1-Ag-Cl	117.76(10)
Ag-P1	2.418(1)	P2-Ag-Cl	115.26(9)
Ag-P2	2.449(1)	P1-Ag-P2	126.97(8)
Ag-Cl	2.455(2)	S1-Ag-P2	85.92(10)
C211-S1	1.772(1)	S1-Ag-Cl	95.20(10)
C111-S1	1.795(1)	S1-Ag-P1	91.32(8)
C117-P1	1.870(2)	P1-C117-C116	115.31(10)
C217-P2	1.874(2)	P2-C217-C216	115.95(10)
C216-C217	1.523(1)	C111-S1-C211	107.83(10)
C116-C117	1.507(1)		

En la Figura III.2.17.a se destacan los ángulos quelatos formados por los átomos S1-Ag-P2 y S1-Ag-P1 con valores de 85.92° y 91.32° respectivamente, así como también el ángulo formado por S1-Ag-Cl de 95.20°. En la Figura III.2.17.b se muestran los ángulos de la base triangular formados por los átomos P1-Ag-C, P2-Ag-Cl, P1-Ag-P2 cuyos valores son de 117.76°, 115.26°, 126.97° respectivamente.

La distancia Ag-P está en torno a los 2.4 Å, la cual es muy similar a la encontrada para complejos tetraédricos y otras geometries.^{1,7} Por otra parte, la distancia de Ag-S es de 2.929 Å es bastante similar a una coordinación de este tipo descrita en la literatura.¹ La distancia Ag-Cl de 2.455 Å es inferior a la encontrada para los complejos plano trigonal descritos en la literatura para este tipo de coordinación.¹

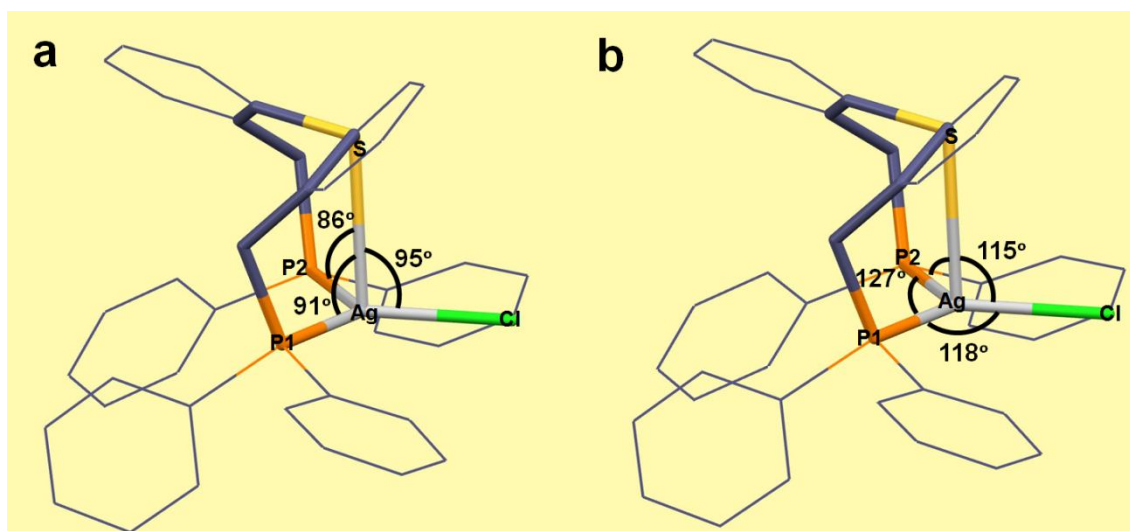


Figura III.2.17. Representación de los ángulos quelatos del ligando DPTm (a) y los ángulos de la base de la pirámide (b) del complejo (VI)

La coordinación PSP del ligando DPTm genera dos metalociclos de 6 miembros y ambos anillos poseen una conformación del tipo “tejado” dispuesta de forma inversa respecto un anillo del otro, de la misma manera que ocurre para el compuesto [CuCl(DPTm)]. Los ángulos diedros formados en este caso son 129° para el anillo 1 y 119° para el anillo 2 (Figura. III.2.18).

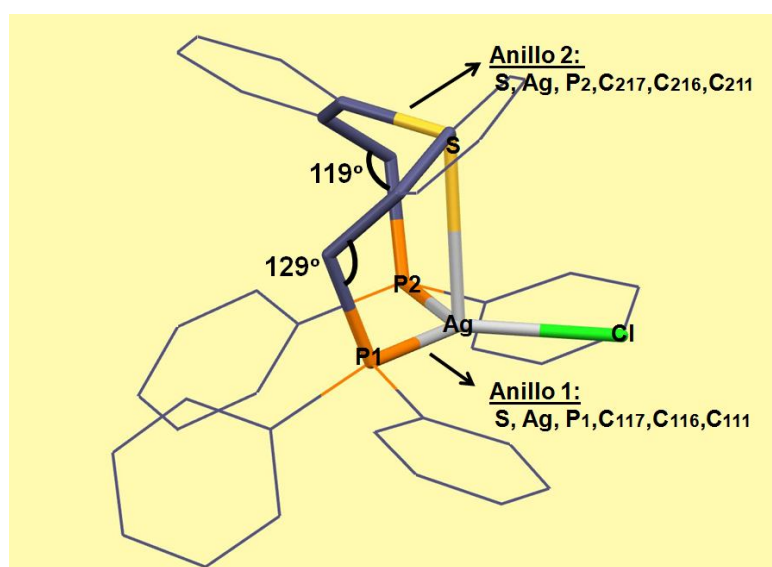


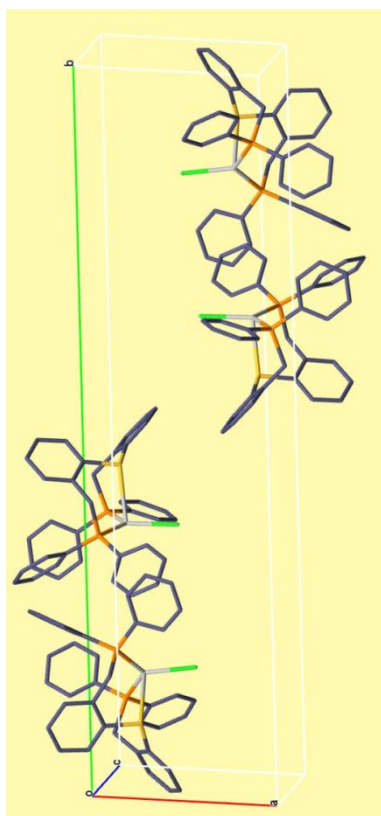
Figura III.2.18. Ángulos diedros de los metalociclos de 6 miembros formados en el compuesto(VI)

En la Figura III.2.19 se observa con más detalle el anillo 1, formado por los átomos S, Ag, P1, C117, C116, C111, y el vértice del tejado está formado por los átomos S, C₁₁₇ y observando el tejado desde el átomo de azufre, podemos definir el costado frontal derecho e izquierdo del tejado por los átomos S, Ag, y S, C₁₁₁, respectivamente. Así mismo la zona posterior derecha e izquierda están formadas por los átomos C₁₁₇, P₁ y los átomos C₁₁₇, C₁₁₆, y por último el pie o base del tejado lo conforman los átomos Ag, P1 (costado derecho) y C₁₁₁, C₁₁₆ (Costado izquierdo). El anillo 2 está constituido por los átomos S, Ag, P2, C217, C216, C211 y la disposición de dichos átomos en la conformación es la misma que para el anillo1, con la diferencia que en el anillo 2 cambian las etiquetas de los átomos (P1 por P2, C117 por C217, etc).



Figura III.2.19. Metalociclos de 6 miembros del complejo (VI).

En la Figura III.2.20 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda. Este producto cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, y su celda unidad característica es, a : 9.9867 Å, b : 34.9390 Å, c : 10.3231 Å; α : 90, β : 111.356°, γ : 90°, con cuatro moléculas por celda.



$a(\text{Å})$	9.9867(8)
$b(\text{Å})$	34.9390(20)
$c(\text{Å})$	10.3231(8)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	111.356(2)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{Å})^3$	3354.66
Grupo espacial	$P2_1/c$
Moléculas por celda (Z)	4

Figura III.2.20. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (VI) y sus parámetros de celda.

Se puede observar en la Figura III.2.21 las interacciones intermoleculares presentes en este compuesto como lo son interacciones del tipo $C-H \cdots Cl$, con distancias de 3.494 Å del átomo donador al aceptor ($C_{\text{donor}}-H \cdots Cl_{\text{aceptor}}$), y de 2.774 Å las interacciones del tipo $CH \cdots \pi$ producidas por el CH del anillo aromático de una molécula con el sistemas π del anillo aromático de una moléculas vecina, a una distancia de 2.889 Å (distancia $H \cdots \pi$). Las interacciones $CH \cdots \pi$ hacen que las moléculas se dispongan en cadena unas con otras, y las interacción $CH \cdots Cl$ producen una organización de las moléculas en capas.

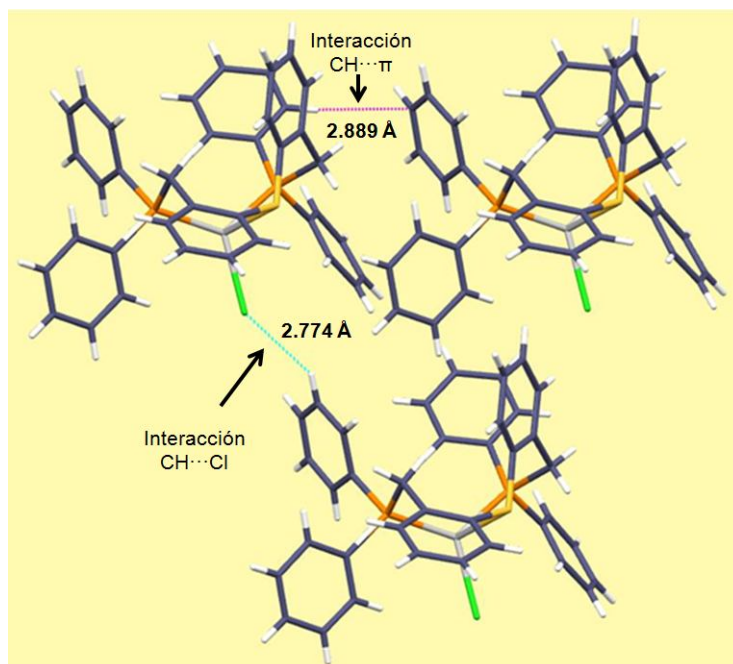


Figura III.2.21. Vista del empaquetamiento cristalino formado por interacciones intermoleculares CH... π y CH...Cl para el complejo (VI)

2.2.2. Síntesis y caracterización del complejo [Ag(DPTm)] (VII)

Partiendo de AgI y del ligando DPTm en cantidades equimolar se logra obtener el complejo [Ag(DPTm)] (VII) (Figura III.2.22). Las condiciones de reacción, semejantes a las usadas para la síntesis del complejo (VI), dan como resultado un producto sólido de color blanco con un rendimiento del 71 %.

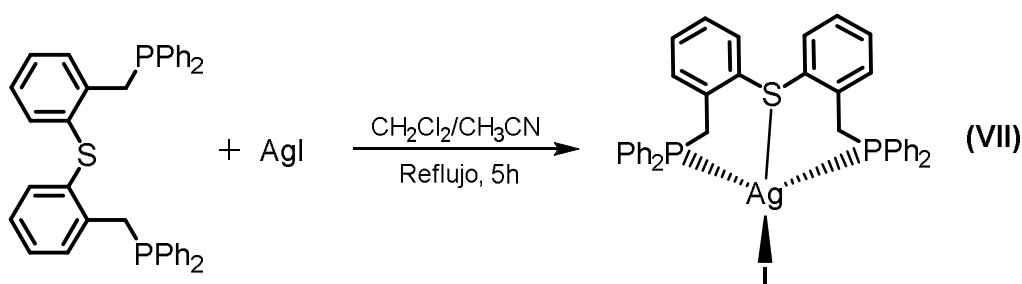


Figura III.2.22. Esquema de síntesis de [Ag(DPTm)](VII).

La caracterización del complejo se ha realizado mediante las técnicas de RMN ^{31}P { ^1H }, RMN ^1H , espectrometría de masas de alta resolución (HRESI+) y difracción de rayos X de monocristal.

En el espectro de RMN ^{31}P { ^1H }, en CDCl_3 , a 298K, se observa la presencia de un doblete centrado en $\delta_{\text{P}} = -7.3$ ppm con $J_{\text{P-Ag}} = 367$ Hz, que corresponden a los dos fósforos equivalentes del ligando, coordinados al centro metálico, y en el que no se llega a resolver los acoplamientos para cada uno de los isótopos de Ag. Se ha hecho un estudio de RMN ^{31}P { ^1H }, a temperatura variable, en el que se ha observado el comportamiento de la señal desde 315 a 233K (Tabla III.2.4.) de lo que podemos destacar que, la señal anteriormente mencionada se comienza a resolver a partir de temperaturas inferiores a 273K con $J_{\text{P-107Ag}} = 378$ Hz y $J_{\text{P-109Ag}} = 421$ Hz. A 253 K. El doblete de doblete se resuelve perfectamente en cada uno de sus isótopos, y además aparece un doblete adicional que no se había observado previamente (Figura III.2.22.), este doblete está centrado en -6.1, el cual se llega a resolverse con claridad a 233K, con $J_{\text{P-107Ag}} = 398$ Hz y $J_{\text{P-109Ag}} = 465$ Hz. El doblete adicional puede deberse a distintas especies que entran en equilibrio en disolución, y que solo puede observarse con claridad a 233K.

Tabla III.2.4. Estudio de RMN- ^{31}P a temperatura variable del compuesto $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$

T (K)	Señal	ppm	$J_{\text{P-Ag}}$ (Hz)
315	d	-7.1	302
310	d	-7.3	316
298	d	-7.3	367
273	dd	-7.4	378-421
253	dd1	-7.4	363-429
	dd2	-6.1	398-466
233	dd1	-7.3	397-458
	dd2	-6.2	399-463

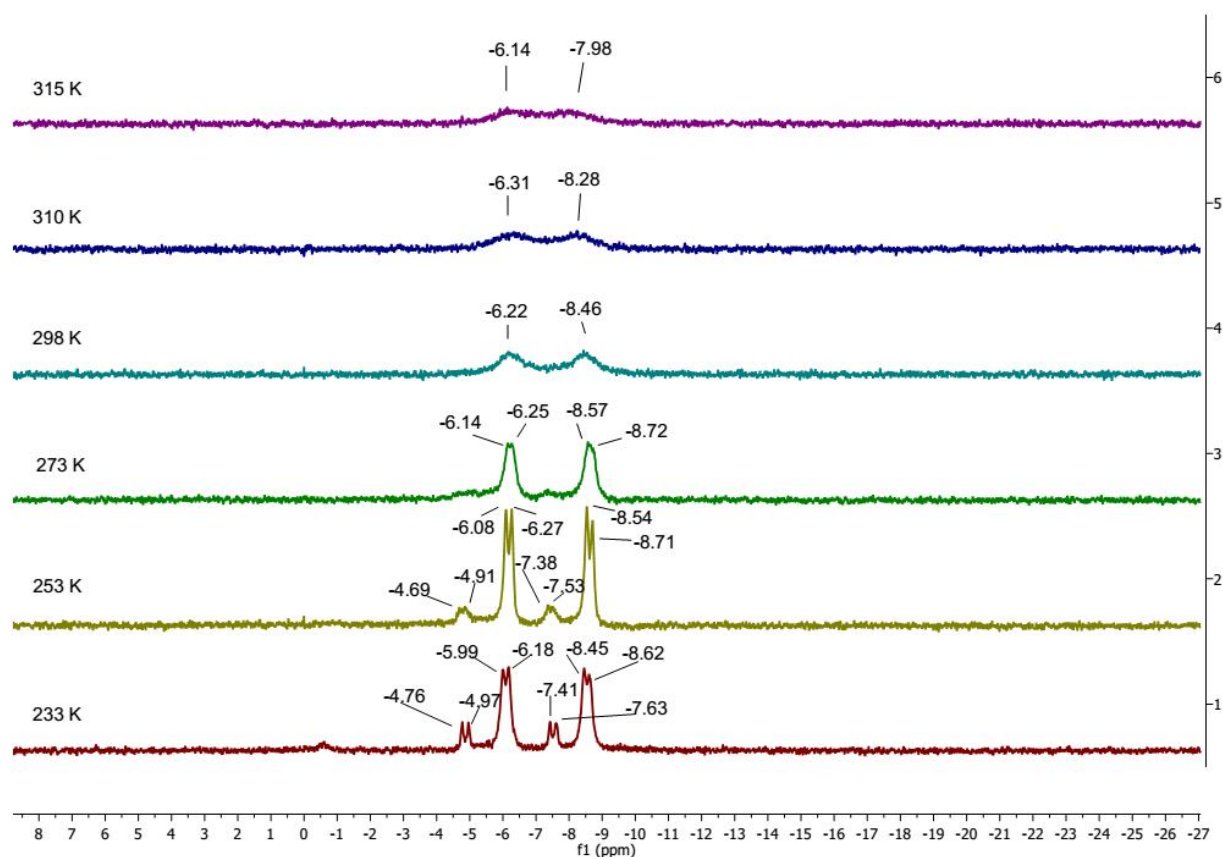


Figura III.2.23. Espectro RMN- ^{31}P variación de la temperatura del compuesto (VII)

El espectro de RMN de ^1H muestra un grupo de señales a 6.62-7.52 ppm correspondientes a 28 protones, así como también una única señal en la zona alifática que integra para 4 protones localizada en 3.63 ppm. Las señales encontradas coinciden con las señales características del ligando DPTm libre ((6.9-7.4)ppm, 28H y 3.6 ppm, 4H). Se observa en el espectro de RMN ^{13}C un conjunto de señales a 128-133 ppm asignables a 36 carbonos aromáticos y un doblete en 35 ppm asignable a los 4 carbonos alifáticos. Este conjunto de señales coinciden, con un ligero desplazamiento, a las correspondientes al ligando DPTm libre.

Por espectrometría de masas de alta resolución (HRESI $^+$) se observó la presencia de un pico máximo a 691.0737 m/z junto con varios picos situados en torno a éste, que se corresponde con la distribución isotópica del complejo

catiónico $[\text{Ag}(\text{DPTm})]^+$ el cual es producto de la pérdida de un anión yoduro del complejo inicial.

El análisis elemental obtenido señala un complejo compuesto por un átomo metálico de plata, un ligando DPTm y un átomo de yodo.

2.2.2.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$ (VII) por difracción de rayos X de monocristal

Se han logrado obtener cristales del compuesto con calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos X de monocristal por medio de evaporación lenta del disolvente de una solución del compuesto (VII) en diclorometano. En la Figura III.2.24 se puede observar un diagrama de ORTEP de la estructura del complejo (VII), en donde se destacan los átomos más relevantes, y en la Tabla III.2.5 se muestran las longitudes y los ángulos de enlace más significativos de la molécula.

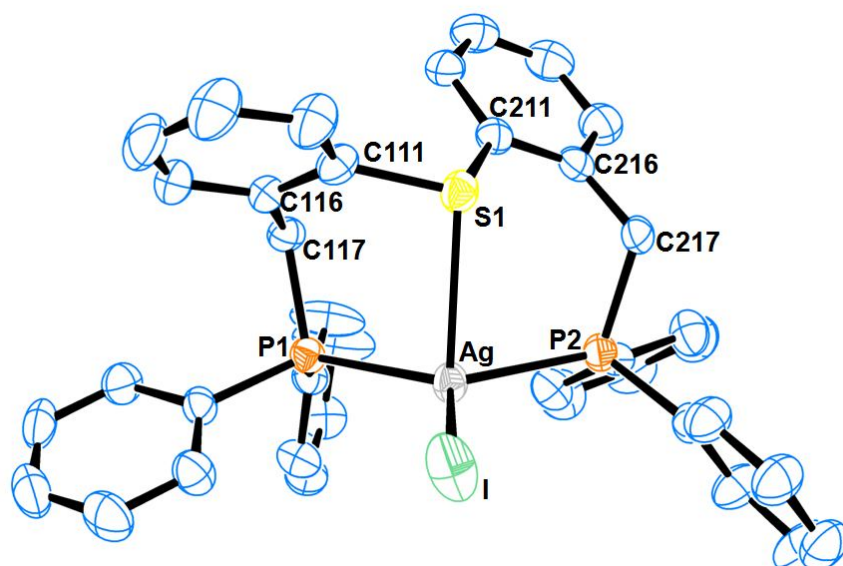


Figura III.2.24. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$ (VII) mostrando un 50% de probabilidad térmica elipsoidal

Tabla III.2.5. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes.

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ag-S1	2.888(1)	P1-Ag-I	118.89(10)
Ag-P1	2.432(1)	P2-Ag-I	114.07(10)
Ag-P2	2.458(1)	P1-Ag-P2	126.01(10)
Ag-I	2.455(1)	S1-Ag-P2	85.00(10)
C211-S1	1.767(1)	S1-Ag-I	94.78(10)
C111-S1	1.784(1)	S1-Ag-P1	92.23(10)
C117-P1	1.843(1)	P1-C117-C116	113.65(10)
C217-P2	1.866(1)	P2-C217-C216	114.35(10)
C216-C217	1.507(1)	C111-S1-C211	108.30(10)
C116-C117	1.511(1)		

El compuesto (VII) consiste en un complejo de Ag (I) tetracoordinado con una geometría de pirámide trigonal. La estructura molecular del complejo está compuesta por un ligando DPTm que actúa como tridentado, coordinándose al centro metálico por medio de los dos fósforos y el azufre del tioéter, y una cuarta posición de coordinación ocupada por el átomo de yodo. La base de la pirámide trigonal la forman los dos átomos de fósforo y el átomo de yodo, con el átomo de Ag en el centro.

En la Figura III.2.25.a se muestran los ángulos quelatos formados por los átomos S1-Ag-P2 y S1-Ag-P1, con valores de 85° y 92.23° respectivamente, así como también el ángulo formado por S1-Ag-I, con 94.78°. En la Figura III.2.25.b se puede observar los ángulos de la base triangular formados por los átomos P1-Ag-I, P2-Ag-I, P1-Ag-P2 cuyos valores son de 118.89°, 114.07°, 126.01° respectivamente. Las distancias de enlace más relevantes son Ag-S, Ag-P, Ag-I las cuales registran valores entorno a 2.9 Å, 2.4 Å y 2.5 Å respectivamente.

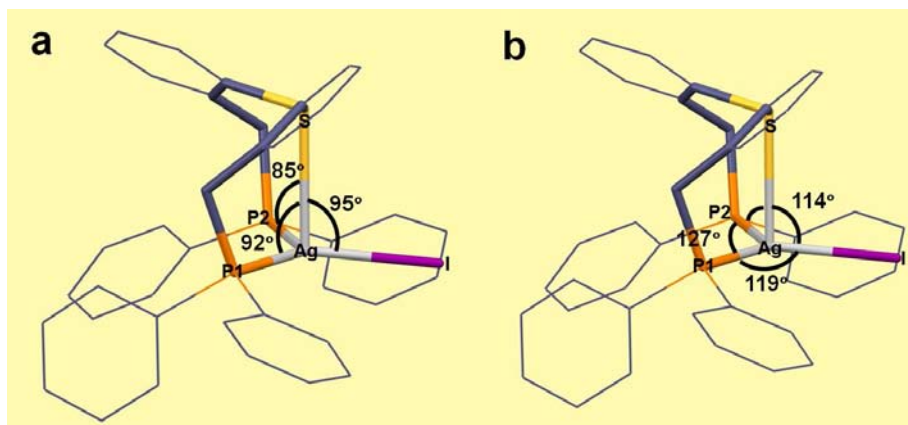


Figura III.2.25. **a.** ángulos quelatos del ligando DPTm y **b.** ángulos de la base de la pirámide del complejo (VII).

La coordinación PSP formada por el ligando DPTm y el centro metálico de cobre genera dos metalociclos de 6 miembros (Figura III.2.26), los cuales presentan una conformación del tipo “tejado”. Para estudiar un poco este tipo de conformación del compuesto se han definido los dos metalociclos como: anillo 1 formado por los átomos S, Ag, P₁, C₁₁₇, C₁₁₆, C₁₁₁, y el anillo 2 formado por los átomos S, Ag, P₂, C₂₁₇, C₂₁₆, C₂₁₁.

El anillo 1, formado por los átomos S, Ag, P₁, C₁₁₇, C₁₁₆, C₁₁₁, y el vértice del tejado está formado por los átomos S, C₁₁₇ y observando el tejado desde el átomo de azufre, podemos definir el costado frontal derecho e izquierdo del tejado por los átomos S, Ag, y S, C₁₁₁, respectivamente. Así mismo la zona posterior derecha e izquierda están formadas por los átomos C₁₁₇, P₁ y los átomos C₁₁₇, C₁₁₆, y por último el pie o base del tejado lo conforman los átomos Ag, P₁ (costado derecho) y C₁₁₁, C₁₁₆ (Costado izquierdo). El anillo 2 está constituido por los átomos S, Ag, P₂, C₂₁₇, C₂₁₆, C₂₁₁ y la disposición de dichos átomos en la conformación es la misma que para el anillo 1, con la diferencia que en el anillo 2 cambian las etiquetas de los átomos (P₁ por P₂, C₁₁₇ por C₂₁₇, etc).

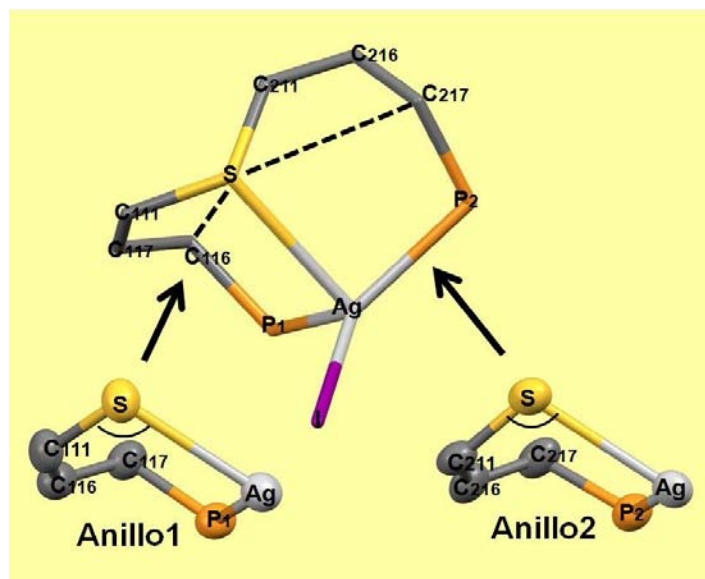
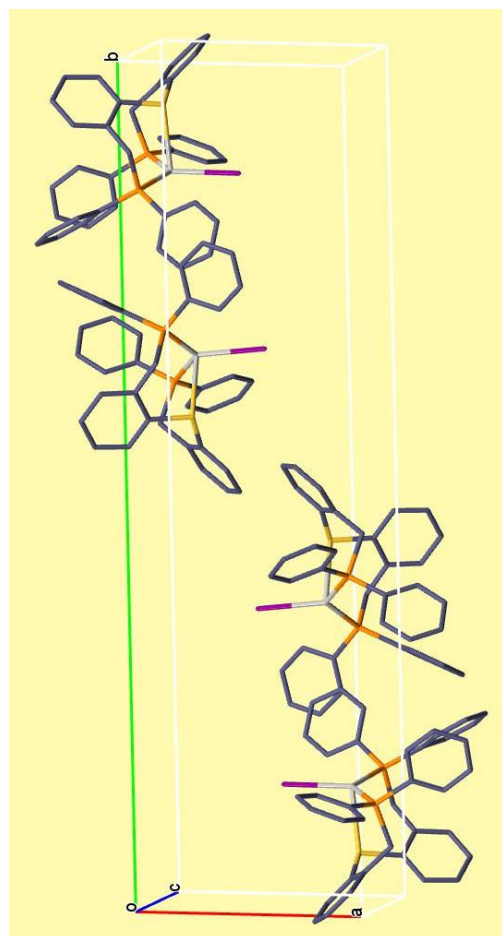


Figura III.2.26. Metalociclos de 6 miembros del complejo (VII).

En la Figura III.2.27 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda. Este producto cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, y su celda unidad característica es, a : 10.3557 Å, b : 33.846 Å, c : 10.4691 Å; α : 90, β : 110.791, γ : 90°, con cuatro moléculas por celda.

Para este compuesto se han encontrado interacciones del tipo $CH\cdots\pi$ únicamente cuya distancia es de 2.861 Å (distancia $H\cdots\pi$) estas interacciones débiles son las que mantienen unidas a las moléculas tanto en forma de capas como en cadenas a lo largo del empaquetamiento cristalino (Figura III.2.28).



$a(\text{Å})$	10.3557(6)
$b(\text{Å})$	33.846(18)
$c(\text{Å})$	10.4691(6)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	110.791(1)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{Å})^3$	3429.91
Grupo espacial	P21/c
Moléculas por celda (Z)	4

Figura III.2.27. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (VII) y sus parámetros de celda.

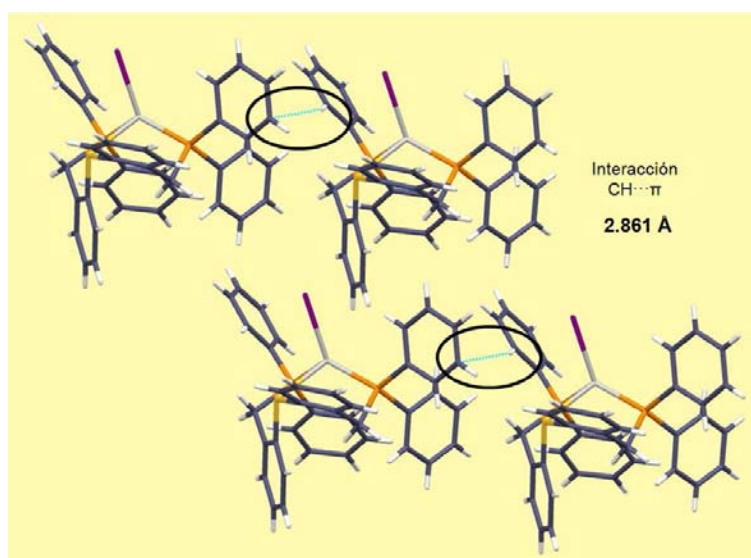


Figura III.2.28. Vista del empaquetamiento cristalino formado por interacciones intermoleculares CH... π . para el complejo (VII)

2.2.3. Síntesis y caracterización del complejo de [Ag(DPTm)(NO₃)] (VIII)

El complejo [Ag(DPTm)(NO₃)] (VIII) se ha obtenido partiendo de una sal de AgNO₃ y el ligando DPTm en cantidades equimolar en una mezcla (1:1) de CH₂Cl₂:CH₃CN. La reacción transcurre a reflujo durante 5 horas (Figura III.2.29). Se lleva la disolución a un mínimo de volumen de 2 ml aproximadamente hasta conseguir precipitar el producto en un sólido blanco amarillento. Se filtra vía cánula y se seca mediante vacío para obtener finalmente un rendimiento de 71 %.

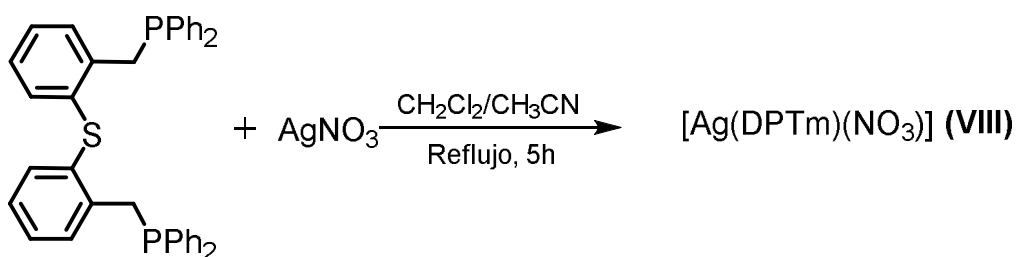


Figura III.2.29. Esquema de Síntesis de [Ag(DPTm)(NO₃)](VIII).

La caracterización del complejo se ha realizado mediante las técnicas de RMN ³¹P {¹H}, RMN ¹H, y espectrometría de masas de alta resolución (HRESI+).

En el espectro de RMN ³¹P {¹H}, en CDCl₃, a 298K, se observó la presencia de dos dobletes centrados en δP= -6 ppm que corresponden a los dos fósforos equivalentes del ligando coordinados al centro metálico, y que se acoplan con los dos isótopos de Ag con spin ½, con JP-107Ag = 449 Hz y JP-109Ag = 519 Hz.

El espectro de RMN de ¹H muestra un grupo de señales a 6.6-7.49 ppm correspondientes a 28 protones, así como también una única señal en la zona alifática que integra para 4 protones localizada en 3.67 ppm. Las señales

encontradas coinciden con las señales características del ligando DPTm libre ((6.9-7.4)ppm, 28H y 3.6 ppm, 4H).

Por espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺) se observó la presencia de un pico máximo a 691.0751m/z junto con varios picos situados en torno a éste, que se corresponde con la distribución isotópica del complejo catiónico [AgDPTm]⁺el cual es producto de la pérdida de un iónNO₃⁻ del complejo inicial.

El análisis elemental obtenido señala un complejo compuesto por un átomo metálico de plata, un ligando DPTm y un anión NO₃⁻ y el espectro de IR evidencia las bandas características del ligando DPTm junto con dos bandas intensas en 1434 y 1295 cm⁻¹(modos vibracionales de tensión) pertenecientes al ligandoNO₃⁻coordinado al centro metálico.

Por los datos obtenidos en la caracterización de este compuesto proponemos dos entornos posibles alrededor de la Ag(I). Uno consistiría en complejo tetracoordinado en el que dos de sus posiciones están ocupadas por los fósforos del ligando y las otras dos posiciones están ocupadas por el nitrato como se muestra en la Figura III.2.30.a. Una segunda propuesta sería una leve variación del complejo anterior en el que el átomo de azufre se encontraría, también, coordinado al centro metálico, dando un complejo pentacoordinado (Figura III.2.30.b).

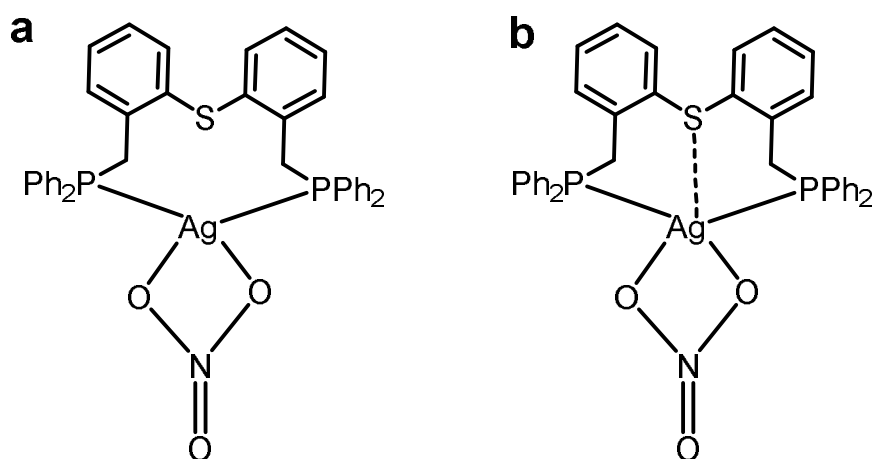


Figura III.2.30. Estructuras propuestas para el complejo $[Ag(DPTm)(NO_3)]$ (VIII).

2.2.4. Síntesis y caracterización del complejo $[AgCl(MPT)_2]$ (IX)

Para obtener el complejo (IX) se hace reaccionar la sal AgCl con el ligando MPT en proporción 1:2 en medio $CH_2Cl_2:CH_3CN$ (1:1) (Figura III.2.31). Al transcurso de 5 horas de reacción se observa la formación de un sólido blanco, el cual se aísla filtrando el crudo de reacción vía cánula. Finalmente se lava con éter dietílico y se seca mediante vacío obteniéndose un rendimiento del 68%.

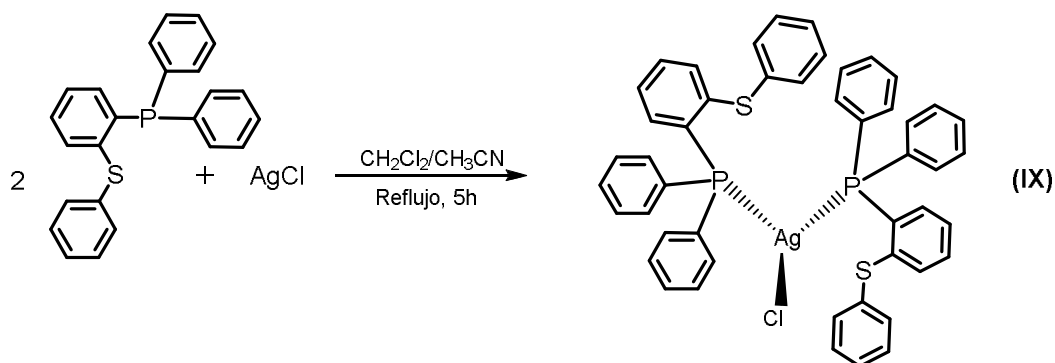


Figura III.2.31. Esquema de Síntesis de $[AgCl(MPT)_2]$ (IX).

La caracterización del complejo se ha realizado mediante las técnicas de RMN ^{31}P $\{^1H\}$, RMN 1H , espectroscopía IR, espectrometría de masas de alta resolución (HRESI+) y difracción de rayos X de monocristal.

En la caracterización del complejo **(IX)** se ha podido observar los siguientes datos: En el espectro de RMN de ^{31}P se muestra una señal a -0.33 ppm perteneciente al átomo de fósforo del ligando MPT desplazado a campo bajo unos ppm con respecto al ligando MPT libre (-11.879 ppm). Para este compuesto se realizó el experimento de variación de la temperatura no lográndose evidenciar acoplamiento de los isótopos de la plata.

En el espectro de RMN ^1H se observa las señales correspondientes a 19 protones del ligando MPT en el compuesto a un rango de 7-7.74 ppm. Se muestra en el espectro de RMN ^{13}C un conjunto de señales pertenecientes a 28 carbonos aromáticos en un rango de 127.32-141.91 ppm

Este compuesto muestra en la espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺) un pico mayoritario a 803.1177 m/z correspondiente al complejo catiónico $[\text{Ag}(\text{MPT})_2]^+$ que se deriva de la pérdida del anión cloruro del compuesto inicial.

2.2.4.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ (IX) por difracción de rayos x de monocristal

Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ por medio de evaporación lenta del disolvente (CH_2Cl_2), por lo que se ha podido elucidar la estructura mediante la técnica de difracción de rayos X. En la Figura III.2.2.32 se muestra la representación ORTEP de la estructura molecular en estado sólido del compuesto $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$, junto con los átomos más relevantes del compuesto y en la Tabla III.2.6 se muestran las distintas distancias y ángulos más resaltantes del complejo.

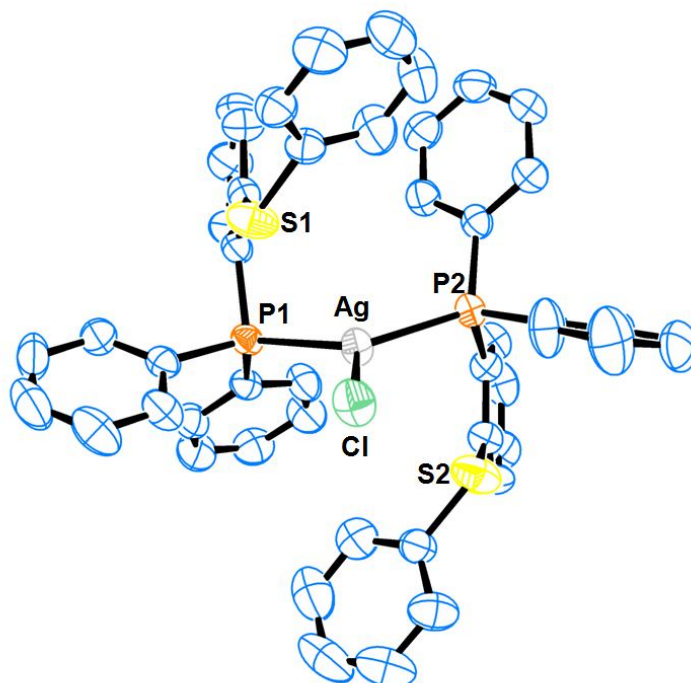


Figura III.2.32. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo $[AgCl(MPT)_2]$ (IX) mostrando un 50% de probabilidad térmica elipsoidal

Tabla III.2.6. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes del complejo (IX)

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ag-P1	2.452(1)	P1-Ag-Cl	118.60(10)
Ag-P2	2.460(1)	P2-Ag-Cl	119.30(10)
Ag-Cl	2.455(1)	P1-Ag-P2	121.99(10)
C112-S1	1.778(1)	C111-S1-C141	103.45(10)
C141-S1	1.770(1)	C211-S2-C241	104.04(10)
C212-S2	1.771(1)		
C241-S2	1.783(1)		
C111-P1	1.835(1)		
C211-P2	1.834(1)		

Este compuesto está constituido por un centro metálico de Ag(I) unido a dos ligandos MPT y a un átomo de cloro, así mismo presenta una geometría plano trigonal en la que dos de las posiciones de coordinación están ocupadas por dos átomos de fósforos cada uno de los cuales pertenecen a los dos ligandos

MPT y la tercera posición de coordinación está ocupada por el ligando cloro. El ligando MPT el cual tiene dos posibles posiciones de coordinación (P, S), en este complejo actúa como monodentado no observándose coordinación por parte del azufre del grupo tioéter.

Las distancias encontradas para Ag-P y Ag-Cl, son similares a las encontradas en la literatura para este tipo de coordinación¹ con valores entorno a los 2.45 Å para el Ag-P y 2.45 Å para el Ag-Cl.

Aunque los átomos de azufre no llegan a formar enlace con el centro metálico, se observa una cierta interacción entre los átomos de azufre y el átomo de Ag (Ag...S1, Ag...S2) colocándose uno por encima del plano y el otro por debajo con valores de distancias de 3.410Å, y 3.219Å respectivamente (Figura III.2.33), como se puede observar estas distancias son menores a los radios de wan der Waals (3.52Å).

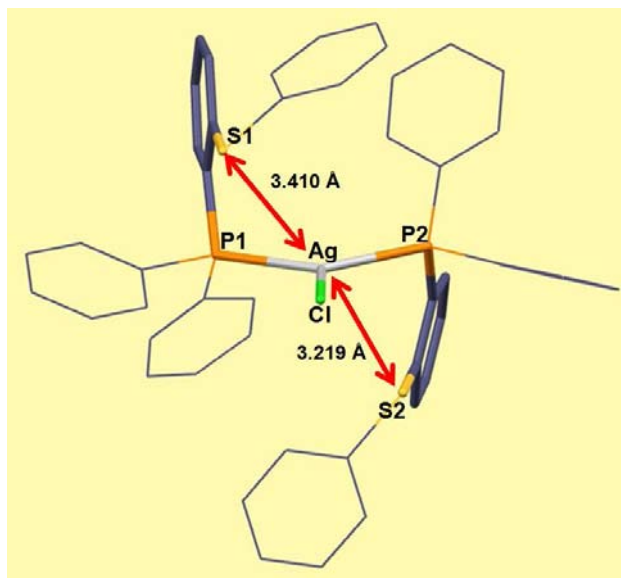


Figura III.2.33. Entorno metálico del complejo y representación de las interacciones Ag...S1 y Ag...S2 del complejo (IX).

En la Figura III.2.34 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda. Este producto

cristaliza en el grupo espacial rómbicoPbca, y su celda unidad característica es, a : 16.2731 Å, b : 21.5126Å , c : 23.5673 Å; $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$, con ocho moléculas por celda.

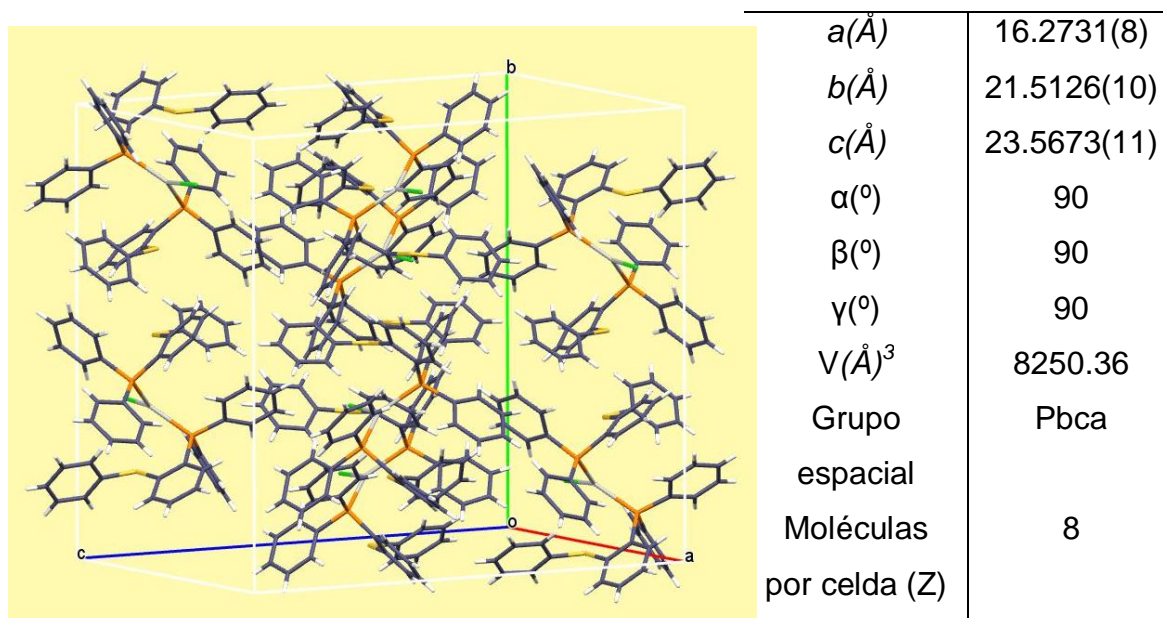


Figura III.2.34.Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (IX) y sus parámetros de celda.

Las interacciones intermoleculares encontradas en este compuesto son interacciones del tipo C-H...Cl y CH-- π .En la Figura III.2.35 se observa como un mismo átomo de cloro produce interacciones débiles con dos grupos CH de anillos aromáticos distintos con distancias en torno a 3.6Å del átomo donador al aceptor ($C_{\text{donor}}\text{-H}\cdots\text{Cl}_{\text{aceptor}}$), y de 2.9 Å ($\text{H}\cdots\text{Cl}_{\text{aceptor}}$).

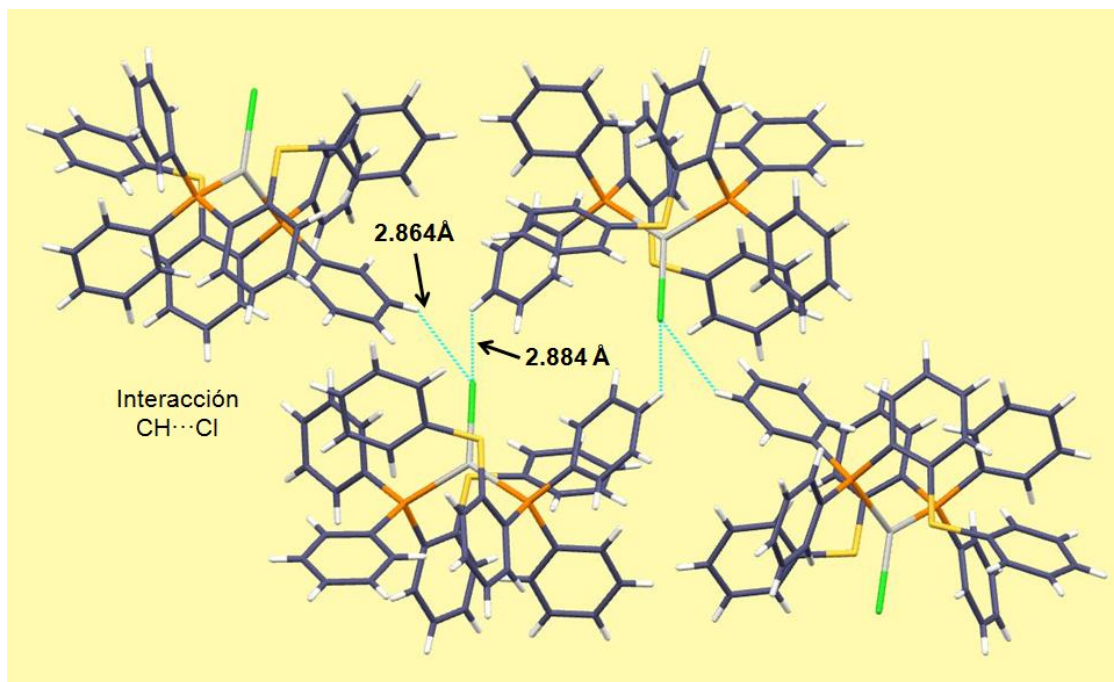


Figura III.2.35. Vista del empaquetamiento cristalino formado por interacciones intermoleculares CH...Cl del complejo (IX).

Por otra parte, en la Figura III.2.36 se observan las interacciones del tipo CH... π , producidas por el CH del anillo aromático de una molécula con el sistemas π del anillo aromático de una moléculas vecina, a una distancia de 2.874 Å (distancia H... π), manteniéndose por medio de estas interacciones unidas unas moléculas con otras en forma de cadenas.



Figura III.2.36. Vista del empaquetamiento cristalino formado por interacciones intermoleculares CH... π del complejo (IX).

2.2.5. Síntesis y caracterización del complejo [Ag(MPT)₂] (X)

Partiendo de una proporción 1:2 de AgI y del ligando MPT en presencia de una mezcla de CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1) se obtiene el complejo [Ag(MPT)₂] después de 5h de reacción. Se obtiene una disolución amarillenta la cual se reduce a 2 ml aproximadamente, posteriormente se añade hexano hasta la aparición de un sólido blanco. Una vez se obtiene el precipitado, se filtra, y se lava con éter dietílico. Finalmente se seca mediante vacío con un rendimiento de 70%(Figura III.2.37)

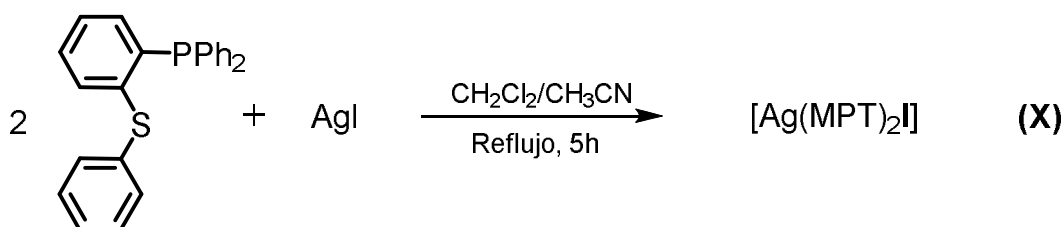


Figura III.2.37. Esquema de síntesis de [Ag(MPT)₂] (X).

La caracterización del complejo se ha realizado mediante las técnicas de RMN ³¹P {¹H}, RMN ¹H y espectrometría de masas de alta resolución (HRESI+).

Se ha podido observar en el espectro de RMN de ³¹P una señal a -5.10 ppm perteneciente al átomo de fósforo del ligando MPT desplazado a campo bajo unos ppm con respecto al ligando MPT libre (-11.879ppm). Se ha hecho un estudio de RMN ³¹P {¹H}, a temperatura variable, en el que no se ha logrado observar el acoplamiento con isotopos de la plata.

En el espectro de RMN ¹H se observa las señales correspondientes a 19 protones del ligando MPT en el compuesto a un rango de 7-7.74 ppm. Se muestra en el espectro de RMN ¹³C un conjunto de señales pertenecientes a 28 carbonos aromáticos en un rango de 127.32-141.91 ppm

Este compuesto muestra en la espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺) un pico mayoritario a 849.0932 m/z junto con correspondientes a la distribución isotópica del complejo catiónico [Ag(MPT)₂]⁺ que se deriva de la pérdida del ión yoduro del compuesto original.

Después de analizar los datos de caracterización obtenidos, proponemos la formación de un complejo tricoordinado en el que dos de sus posiciones están ocupadas por los fósforos del ligando MPT, y una tercera posición la ocupa el átomo de yodo, como se muestra en la Figura III.2.38.

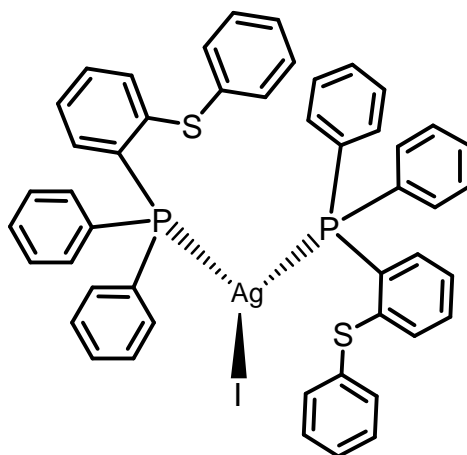


Figura III.2.38. Estructura propuesta para el compuesto (X).

2.3 Síntesis y caracterización de complejos de Ni(II) con los ligandos DPTphos, DPTS1 y DPTS2.

Otro de los metales bajo estudio ha sido el Ni (II), el cual se ha evaluado su reactividad con los ligandos DPTphos, DPTS1 y DPTS2.

En este apartado se presentarán los resultados de reactividad obtenidos con el níquel y el ligando DPTphos, para los cuales se han llevado a cabo diversas reacciones partiendo de NiCl₂ en las cuales se ha variado las condiciones de reacción como: temperatura, disolvente, proporciones y tiempo de reacción. Otro de los ensayos realizados ha consistido en el intento de desplazamiento

de un cloruro del entorno de coordinación del Ni del complejo formado en las experiencias anteriores y para ello se han utilizado sales como: NaBF_4 , NaI y KPF_6 . Siguiendo la línea del estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(II) se ha hecho reaccionar éste con $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en diferentes proporciones.

Todas las síntesis se han realizado en condición de atmosfera inerte, y siempre que ha sido posible, los complejos obtenidos se han caracterizados mediante técnicas habituales como son la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía IR, microanálisis elemental y difracción de rayos X de monocristal. El análisis de masas no fue posible en ningún caso, debido a que los compuesto se descomponen a la hora de realizar el análisis.

Los compuestos de níquel con el ligando DPTS1, han resultado ser muy inestables al contacto con disolventes de distinta polaridades. Dicha inestabilidad ha sido observada mediante cambios bruscos de color, tanto en las reacciones sintéticas para ser obtenidos, como posteriormente al ser disueltos en distintos disolventes para posteriores análisis. Por esta razón, los compuestos que se han obtenido a partir de níquel y DPTS1, han mostrado gran dificultad a la hora de analizarlos por las técnicas habituales de caracterización, no llegando a concretar ningún compuesto obtenido.

También se ha podido evaluar la reactividad del níquel con el ligando DPTS2, encontrándose en este caso ninguna reacción.

A continuación se estudiarán detalladamente cada una de las síntesis de los diferentes complejos obtenidos.

2.3.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI)

Para obtener el complejo (XI) se ha hecho reaccionar la sal NiCl_2 con el ligando DPTphos en proporciones 1:1 en presencia de CH_2Cl_2 (Figura III.2.38). Al transcurso de 4 horas de reacción se reduce la mezcla a un volumen mínimo

de 2 ml, se filtra vía cánula y es secado al vacío dando como resultado un sólido verde oliva con un rendimiento del 75%.

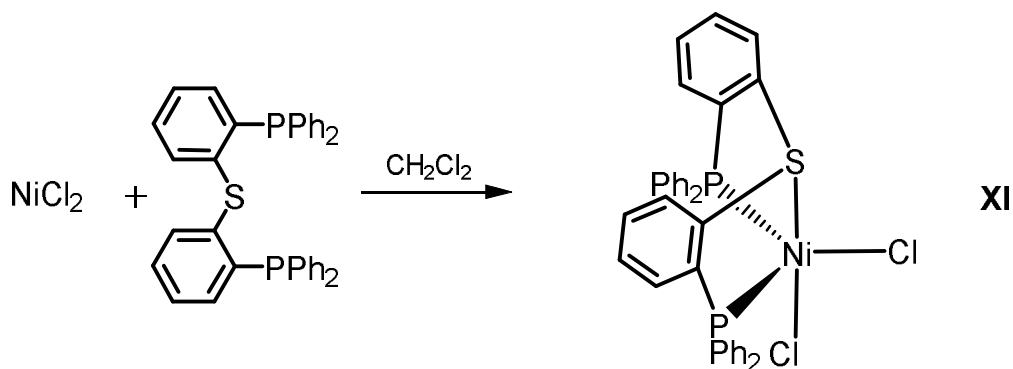


Figura III.2.38. Esquema de síntesis del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI)

Tabla III.2.8. Resultados de los diferentes ensayos realizados para la obtención del complejo (XI)

Rx	Estequiometría	Disolvente	Temperatura	Tiempo De reacción	Características	Observación
1	1:1	MeCN	T amb	4h	Sólido verde	Aguas madres color violeta
2	1:1	MeCN	Refluj	4h	Sólido verde	Aguas madres color violeta
3	1:1	CH_2Cl_2	T amb	4h	Sólido verde	
4	1:1	CH_2Cl_2	Refluj	4h	Sólido verde	
5	1:1	MeCN/ CH_2Cl_2	T amb	3h	Sólido verde	Aguas madres color violeta
6	1:1	MeCN/ CH_2Cl_2	Refluj	3h	Sólido verde	Aguas madres color violeta
7	1:2	MeCN	T amb	3h	Sólido verde	Aguas madres color violeta
8	1:2	CH_2Cl_2	T amb	3h	Sólido verde	
9	1:2	MeCN/ CH_2Cl_2	T amb	3h	Sólido verde	Aguas madres color violeta
10	1:1	EtOH	T amb	3h	Sólido verde	

Adicionalmente se han realizado diferentes experiencias cambiando estequiometría disolventes y temperatura. En la Tabla III.2.8 se muestran los resultados obtenidos, en los que podemos ver que en todos los casos se

obtiene un mismo producto, destacando aquellas reacciones en las que se utiliza como disolvente MeCN o mezcla de MeCN/CH₂Cl₂ en las cuales se obtiene el producto principal y un producto color violeta en las aguas madres que sólo en una oportunidad se pudo aislar pero la cantidad obtenida no permitió su caracterización.

El compuesto **(XI)** se ha podido caracterizar por medio de RMN de ³¹P, análisis elemental, espectroscopía IR y difracción de rayos X de monocristal, en donde se ha podido observar los siguientes datos: En el espectro de RMN de ³¹P se muestra una señal ancha entre 33,95-34,89 ppm perteneciente al átomo de fósforo del ligando DPTphos con un gran desplazamiento de la señal con respecto al ligando libre el cual aparece a -12 ppm. Este compuesto podría ser diamagnético en el que esté ocurriendo un equilibrio entre la geometría bipirámide trigonal y pirámide base cuadrada. Señales con estas características se han encontrado anteriormente en la bibliografía.⁹

En el espectro de IR se observan las señales características del ligando DPTphos.

De todas estas experiencias realizadas se han podido caracterizar por difracción de rayos X de monocristal, la entrada 3 ([NiCl₂(DPTphos)]) y 7 (un cocrystal) de la Tabla III.2.8, estructuras las cuales serán analizadas en breve.

2.3.1.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo [NiCl₂(DPTphos)] (XI) por difracción de rayos X de monocristal.

Se han encontrado cristales de calidad adecuada para su elucidación estructural mediante difracción de rayos X, para esto se utilizó la técnica de cristalización de evaporación lenta de disolventes en medio vapor diclorometano/hexano, en que se obtuvieron cristales de color violeta. En la Figura III.2.39 se puede observar la representación de ORTEP de la estructura molecular en el estado sólido del complejo **(XI)**, destacando los átomos más

relevantes. Es importante resaltar que el empaquetamiento cristalino de esta molécula contiene además del complejo tres moléculas de diclorometano.

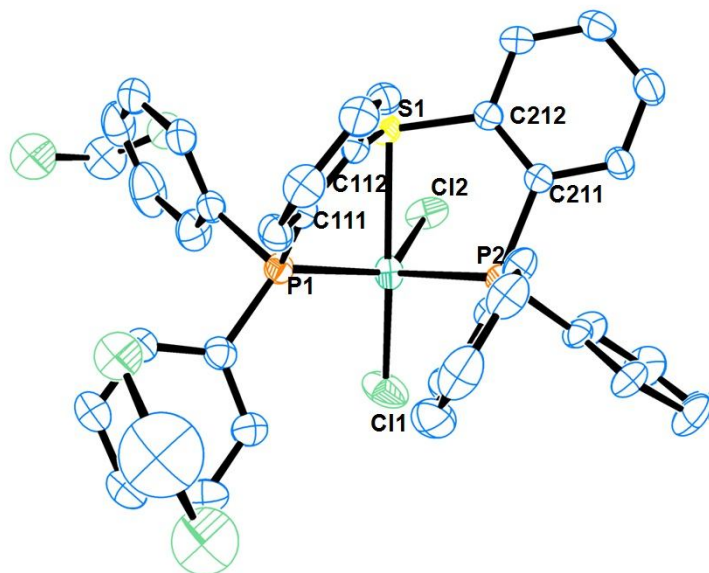


Figura III.2.39. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo $[NiCl_2(DPTphos)]$ (XI) mostrando un 30% de probabilidad térmica elipsoidal

Tabla III.2.8. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes del complejo (XI).

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ni-S1	2.691	P1-Ni-Cl1	101.33
Ni-P1	2.303()	P2-Ni-Cl1	102.54
Ni-P2	2.352	Cl1-Ni-Cl2	100.30
Ni-Cl1	2.264	P1-Ni-P2	107.91
Ni-Cl2	2.242	P1-Ni-Cl2	103.35
C212-S1	1.793	P2-Ni-Cl2	136.34
C112-S1	1.783	S1-Ni-P2	73.32
C111-P1	1.828	S1-Ni-Cl2	83.40
C211-P2	1.820	S1-Ni-Cl1	100.30
C211-C212	1.385	S1-Ni-P1	79.58
C111-C112	1.393	P1-C111-C112	119.03
		P2-C211-C212	117.48
		C112-S1-C212	101.96

El compuesto **(XI)** es un complejo de Ni(II) pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada.⁸ La estructura molecular del complejo está compuesta por un ligando DPTphos que actúa como tridentado coordinándose al centro metálico por medio de los dos fósforos, el azufre del tioéter y dos átomos de cloro. La base de la bipirámide trigonal la forman los dos átomos de fósforo y un átomo de cloro, con un ligero desplazamiento del Ni por debajo del plano (P1,P2,Cl2) de 0.46 Å (Figura III.2.40). Los vértices de la bipirámide están ocupados por un átomo de azufre del tioéter del ligando tridentado y un átomo de cloro (Ver Figura III.2.39). En la Tabla III.2.8 se muestran las longitudes de enlace y ángulos de enlace más relevantes de molécula, en que se puede observar los ángulos quelato formados por los átomos S1-Ni-P1 y S1-Ni-P2 con valores de 79.58° y 73.32° respectivamente. También se observan los ángulos formados por los átomos S1-Ni-Cl2, P1-Ni-Cl2, P2-Ni-Cl2, y P1-Ni-P2, cuyos valores son de 83.40°, 103.35°, 136.34° y 107.91°.

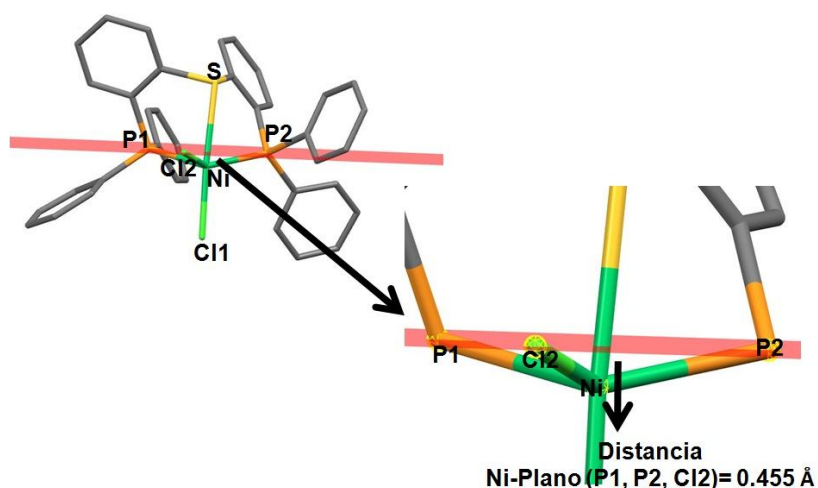


Figura III.2.40. Vista de la base de la pirámide trigonal del complejo **(XI)** en el que se observa que el átomo de níquel está fuera del plano.

Las distancias de enlace de Ni-P, Ni-S y Ni-Cl encontradas en el compuesto **(XI)** son bastante similares a las descritas en la bibliografía⁹ con longitudes de

enlace Ni-P en torno a 2.3 Å, para el enlace Ni-S de 2.7 Å y para Ni-Cl de 2.3Å.

La coordinación PSP formada por el ligando DPTphos y el centro metálico de níquel genera dos metalociclos de 5 miembros como se puede ver en la figura III.2.41, los cuales presentan una conformación del tipo “sobre”. Para estudiar un poco este tipo de conformación del compuesto se han definido los dos metalociclos como: anillo 1 formado por los átomos S, Ni, P₁, C₁₁₁, C₁₁₂ y el anillo 2 formado por los átomos S, Ni, P₂, C₂₁₁, C₂₁₂.

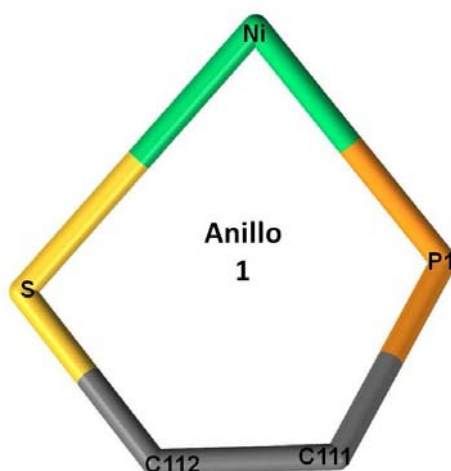


Figura III.2.41. Vista del metalociclo de cinco miembros (anillo 1) del complejo (XI)

Las conformaciones de ambos anillos son bastante similares en las que se puede destacar de manera general lo siguiente para ambos casos (FigIII.2.42): La disposición de ambos anillos dan lugar a dos planos diedros, en donde a manera de ejemplo se representa sólo el anillo 1. Uno de los planos está formado por los átomos S, Ni y P₁, y el otro por dos carbonos aromáticos y sus sustituyentes C₁₁₁, C₁₁₂, S y P₁. El ángulo diedro para el anillo 1 es de 145° un poco menos plegado que el anillo 2 cuyo ángulo diedro es de 137°.

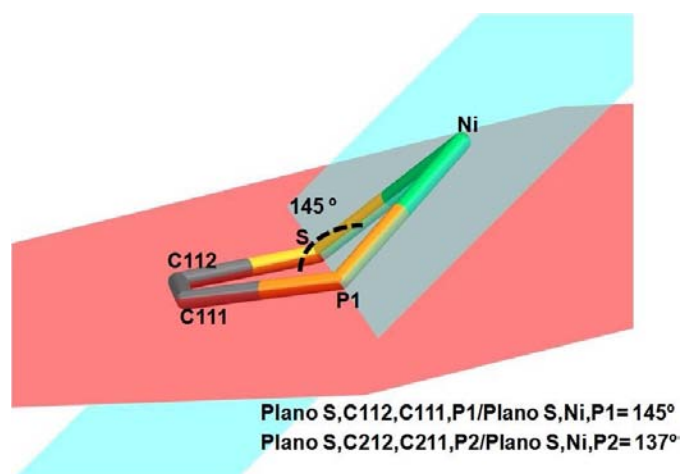
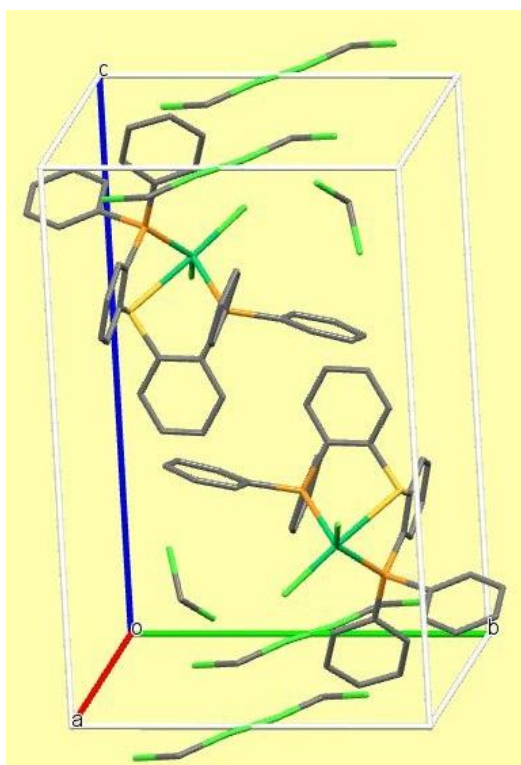


Figura III.2.42. Planos diedros de los metalociclos formados en el complejo (XI)

Este producto cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1, y su celda unidad característica es, a : 100.2369 Å, b : 11.4270 Å, c : 17.8725 Å; α = 93.203° β =106.446° γ = 14.612°. Cada unidad asimétrica está compuesta por dos moléculas del complejo y tres de diclorometano. En la Figura III.2.43 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda.



$a(\text{Å})$	10.2369(7)
$b(\text{Å})$	11.4270(7)
$c(\text{Å})$	17.8725(11)
$\alpha(^{\circ})$	93.203(1)
$\beta(^{\circ})$	106.446(1)
$\gamma(^{\circ})$	104.612(1)
$V(\text{Å})^3$	1921.94
Grupo espacial	P-1
Moléculas por celda (Z)	2

Figura III.2.43. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (XI) y sus parámetros de celda.

2.3.1.2. Resolución de la estructura cristalina del compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]\cdot[\text{DPTO}_2]$ (XII) por difracción de rayos x de monocristal.

Con la intención de obtener cristales de las disoluciones de la entrada 1 (Tabla III.2.7), se realizaron distintos sembrados haciendo uso de la técnica de cristalización de evaporación lenta de disolventes en medio vapor acetonitrilo/hexano, encontrándose aproximadamente 4 meses después de la realización de los sembrados, cristales de calidad adecuada para su elucidación estructural mediante difracción de rayos X, En la Figura III.2.44 se puede observar la representación ORTEP de la estructura molecular en el estado sólido del complejo (XII), destacando los átomos más relevantes, en la que se puede observar que se ha obtenido un cocrystal. Un cocrystal¹⁰ es un complejo cristalino formado por dos o más especies neutras en la misma celda cristalina, y que se mantienen unidas mediante interacciones no covalentes, principalmente por enlaces de hidrogeno.

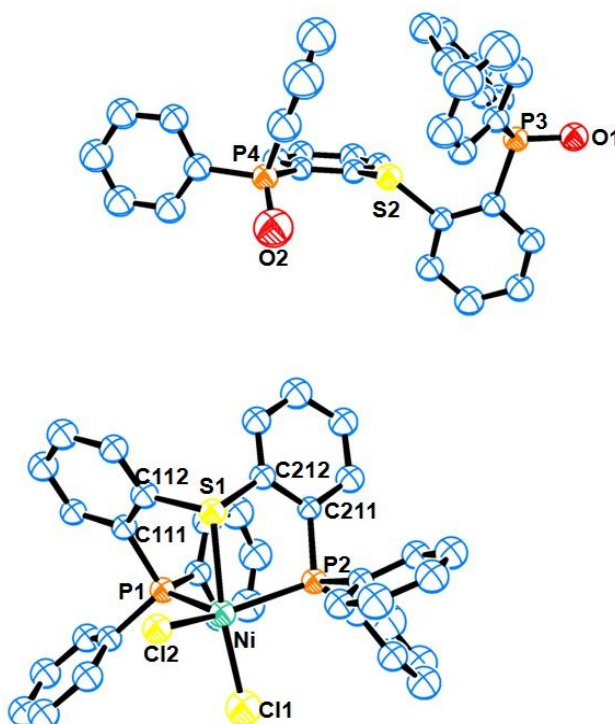


Figura III.2.44. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]\cdot[\text{DPTO}_2]$ (XII) mostrando un 30% de probabilidad térmica elipsoidal

Tabla III.2.9. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes del complejo (XII).

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ni-S1	2.468	P1-Ni-Cl1	103.50
Ni-P1	2.299()	P2-Ni-Cl1	93.94
Ni-P2	2.352	Cl1-Ni-Cl2	98.14
Ni-Cl1	2.316	P1-Ni-P2	108.15
Ni-Cl2	2.302	P1-Ni-Cl2	103.00
C212-S1	1.804	P2-Ni-Cl2	142.79
C112-S1	1.793	S1-Ni-P2	79.79
C111-P1	1.827	S1-Ni-Cl2	83.79
C211-P2	1.791	S1-Ni-Cl1	171.43
C211-C212	1.406	S1-Ni-P1	84.12
C111-C112	1.407	P1-C111-C112	118.45
C312-S2	1.802	P2-C211-C212	118.67
C412-S2	1.796	C112-S1-C212	102.52
C311-P3	1.830	P3-C311-C312	121.68
C411-P4	1.812	P4-C411-C412	126.63
C411-C412	1.395	C311-S2-C411	103.52
C311-C312	1.391	C311-P3-O1	109.20
P3-O1	1.495	C411-P4-O2	112.52
P4-O2	1.437		

Como se observa en la figura III.2.43 el cocrystal está constituido por un complejo de Ni(II) y una molécula de ligando DPTphos doblemente oxidado.

El complejo de Ni(II) es al igual que el compuesto (XI), pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada. La estructura molecular del complejo está compuesta por un ligando DPTphos que actúa como tridentado coordinándose al centro metálico por medio de los dos fósforos, el azufre del tioéter y dos átomos de cloro. La base de la bipirámide trigonal la forman los dos átomos de fósforo y un átomo de cloro, con un ligero desplazamiento del Ni por debajo del plano (P1,P2,Cl2) de 0.31 Å. Los vértices

de la bipirámide están ocupados por un átomo de azufre del tioéter del ligando tridentado y un átomo de cloro (Ver Figura III.2.43).

En la Tabla III.2.9 se muestran las longitudes de enlace y ángulos de enlace más relevantes de molécula, en que se puede observar los ángulos quelato formados por los átomos S1-Ni-P1 y S1-Ni-P2 con valores de 84.12° y 79.79° respectivamente, así como también los ángulos formados por los átomos S1-Ni-Cl2, P1-Ni-Cl2, P2-Ni-Cl2, y P1-Ni-P2, cuyos valores son de 83.79°, 103°, 142.79° y 108.15°. Las diferencias más significativas entre el compuesto (XI) y el complejo del cocrystal (XII), se evidencian en los ángulos quelatos, ya que el compuesto (XII) registra ángulos mayores, aproximadamente 5 a 6 ° por encima del los ángulos quelato del complejo (XI). Los demás ángulos son bastante similares entre los dos compuestos.

Es bastante curioso la obtención en el cocrystal de el ligando DPTphos oxidado ya que, en nuestro grupo de trabajo, en estudios previos se han realizado diferentes pruebas intentado oxidarlo y no se ha logrado, y parece que este ligando en presencia de níquel puede llegar a transformarse en distintas especies que por sí solo no se logran obtener.

Las distancias entre los átomos más destacados del ligando oxidado son bastante similares al ligando sin oxidar con ligeras diferencias, y las distancias P3-O1 y P4-O2 son de 1.495Å y 1.431Å respectivamente.

La coordinación PSP formada por el ligando DPTphos y el centro metálico de níquel genera dos metalociclos de 5 miembros como se puede ver en la Figura III.2.45, los cuales presentan una conformación del tipo “sobre”. Se han definido los dos metalociclos como: anillo 1 formado por los átomos S, Ni, P₁, C₁₁₁, C₁₁₂ y el anillo 2 formado por los átomos S, Ni, P₂, C₂₁₁, C₂₁₂.

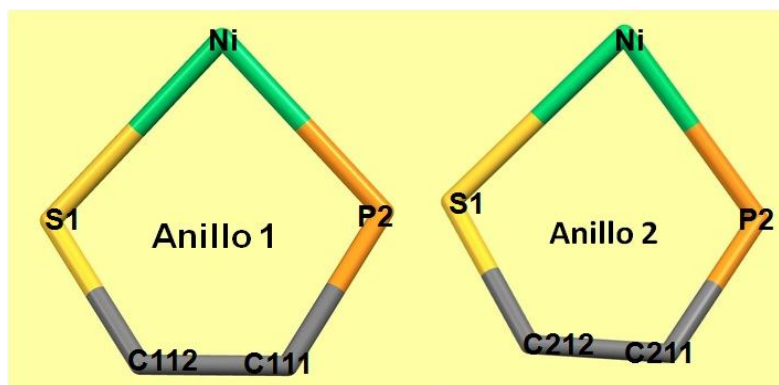


Figura III.2.45. Vista de los metalociclos de cinco miembros del complejo (XII)

En la Figura III.2.46 se muestran las conformaciones de ambos anillos que son bastante similares en las que se puede destacar de manera general lo siguiente para ambos casos: La disposición de ambos anillos dan lugar a dos planos diedros, en donde a manera de ejemplo se representa solo el anillo 1. Uno de los planos está formado por los átomos S, Ni y P1 y el otro por dos carbonos aromáticos y sus sustituyentes C111, C112, S y P1, el ángulo diedro para el anillo 1 es de 156° un poco menos plegado que el anillo 2 cuyo ángulo diedro es de 150° .

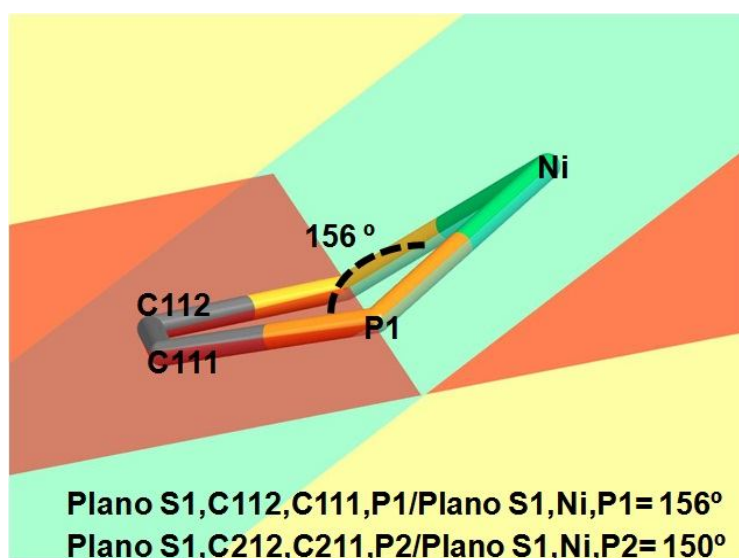
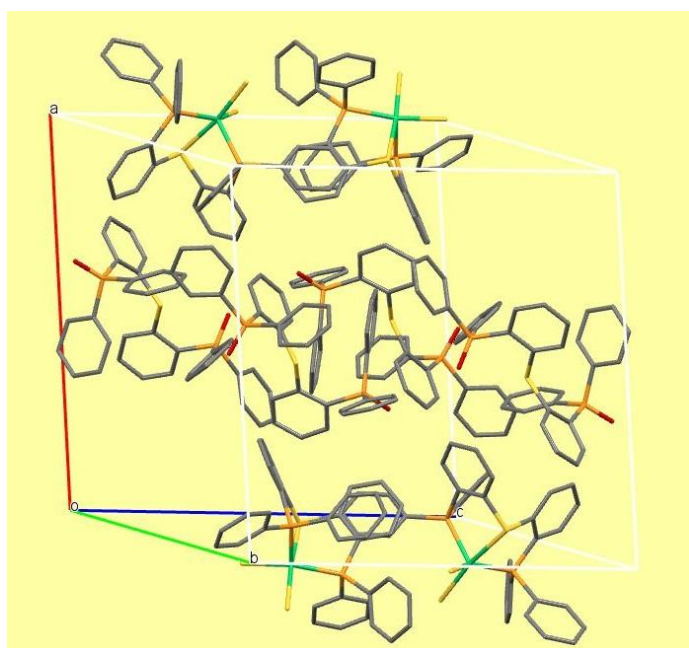


Figura III.2.46. Planos diedros de los metalociclos formados en el complejo (XII)

Este producto cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1, y su celda unidad característica es, a : 17.6210 Å, b : 19.0700 Å, c : 18.6250 Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.207^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. La celda unidad está compuestas por cuatro pares complejo de níquel y ligando oxidado. En la Figura III.2.47 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda.



$a(\text{Å})$	17.6210(20)
$b(\text{Å})$	19.0700(20)
$c(\text{Å})$	18.6250(20)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	97.207(3)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{Å})^3$	6209.16
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Moléculas por celda (Z)	4

Figura III.2.47. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (XII) y sus parámetros de celda.

Como se ha dicho anteriormente, las estructuras de cocrisales se mantienen mediante interacciones débiles y en este cocrystal en particular se han encontrado diversas interacciones que se pueden observar en la Figura III.2.48 en donde se pueden destacar, interacciones C-H... π , C-H...O y C-H...Cl, con distancias que entran en el rango característicos de este tipo de interacciones encontradas en la bibliografía⁵ (Ver Tabla III.2.10).

Tabla III.2.10. Interacciones débiles encontradas en el cocrystal para el complejo (XII)

Tipo de Interacción C-H...X ¹	Distancia (Å) d H-X	Distancia (Å) d C-X	Ángulo (°) α C-H...X
C423-H423...Cl2	2.850	3.629	142.04
C115-H115...O1	2.395	3.136	136.43
C214-H214...O1	2.716	3.585	155.89
C336-H336...O2	2.349	3.152	144.50
C134-H134...Π(C424)	2.894	3.722	149.01
C225-H225... Π(C416)	2.805	3.559	138.91
C332-H332... Π(C114)	2.873	3.722	152.32
C334-H334... Π(C416)	2.783	3.647	155.01

(X¹) corresponde a la interacción con cualquiera de los átomos cloro, oxígeno o interacción Π.

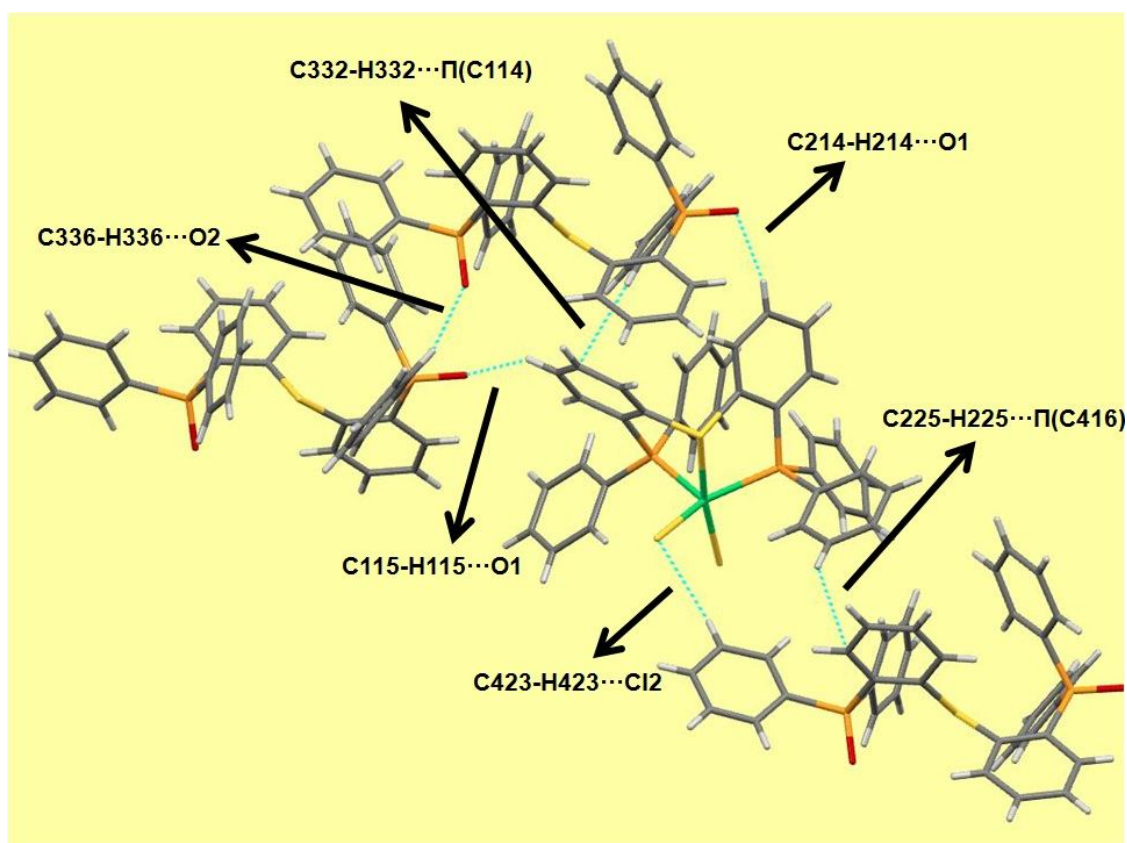


Figura III.2.48. Vista de las interacciones débiles CH...Cl, CH...O y CH...pi, que forman el cocrystal del complejo (XII)

Cabe resaltar, que es la primera vez que se aísla el ligando DPTphos doblemente oxidado. La experiencia ha mostrado que dicho ligando resulta ser

muy estable frente a diversos agentes oxidantes y anteriormente, únicamente se ha obtenido el ligando monooxidado en forma de especie compleja con Mo(IV).

2.3.1.3. Modificación del entorno de coordinación del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI) mediante distintos aniones en el medio de reacción.

Se ha realizado un estudio de modificación del entorno de coordinación del Ni mediante la presencia de diferentes aniones en el medio de reacción.

2.3.1.3.1. Intercambio de anión en el complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI) usando la sal NaBF_4 .

En busca de cambiar el entorno de coordinación del complejo (XI), y con la intención de obtener complejos de níquel planos cuadrados para mejor estudio y caracterización, se ha llevado a cabo un intercambio de anión. Se ha hecho reaccionar el complejo (XI) con NaBF_4 , bajo diferentes condiciones de reacción.

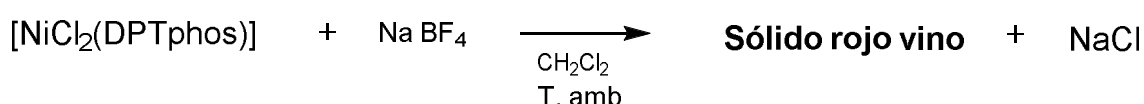


Figura III.2.49. Esquema del 1er ensayo de modificación del entorno de coordinación del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI) con NaBF_4

Se ha partido del compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI) y NaBF_4 en un medio de CH_2Cl_2 , a reflujo durante 3 horas obteniéndose un sólido de color rojo vino, el cual fue aislado del crudo de reacción vía cánula, y secado al vacío el compuesto. (Figura III.2.49).

Se han realizado otro ensayo como es el de la Figura III.2.50, en el que se ha partido de la sal NiCl_2 y el ligando DPTphos dejando que se forme el complejo

“*in situ*”, y posteriormente agregando NaBF₄. Al final de la reacción se obtiene un sólido de color rojo vino con las mismas características del producto del ensayo anterior..

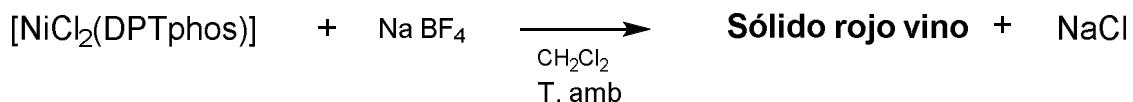


Figura III.2.50. Esquema del 2º ensayo de modificación del entorno de coordinación del complejo [NiCl₂(DPTphos)] (XI) con NaBF₄.

El espectro de IR de este sólido evidencia las señales debidas al ligando DPTphos así como también la señal ancha e intensa correspondiente al ión BF₄⁻ aproximadamente a 1053 cm⁻¹.

No registró señal en RMN ³¹P{¹H}, indicando el paramagnetismo del compuesto obtenido.

Los escasos resultados de caracterización no permiten relacionar el sólido con ningún tipo de compuesto concreto de Ni(II) pudiendo, incluso, tratarse de una mezcla de compuestos.

2.3.1.3.1.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo [Ni₃Cl₆(DPTO₂)₂](XIII) por difracción de rayos X de monocristal.

Debido a que los compuestos de níquel son algo difíciles de caracterizar, se han realizado de cada uno de los experimentos sembrado de cristales, por lo que en algunos casos se han encontrado cristales de compuestos de níquel con el ligando oxidado. En esta reacción después de un par de meses de sembrado de cristales aparecieron pequeños cristales amarillos de forma ortorrómbica provenientes de una disolución del sólido rojo vino mencionado en el apartado anterior en acetona. En la Figura III.2.51 se puede observar la representación ORTEP de la estructura molecular en el estado sólido del

complejo (XIII), destacando los átomos más relevantes. El complejo (XIII) es una molécula centrosimétrica por lo que en la representación ORTEP para mejor visión de la misma se muestra sólo la unidad asimétrica.

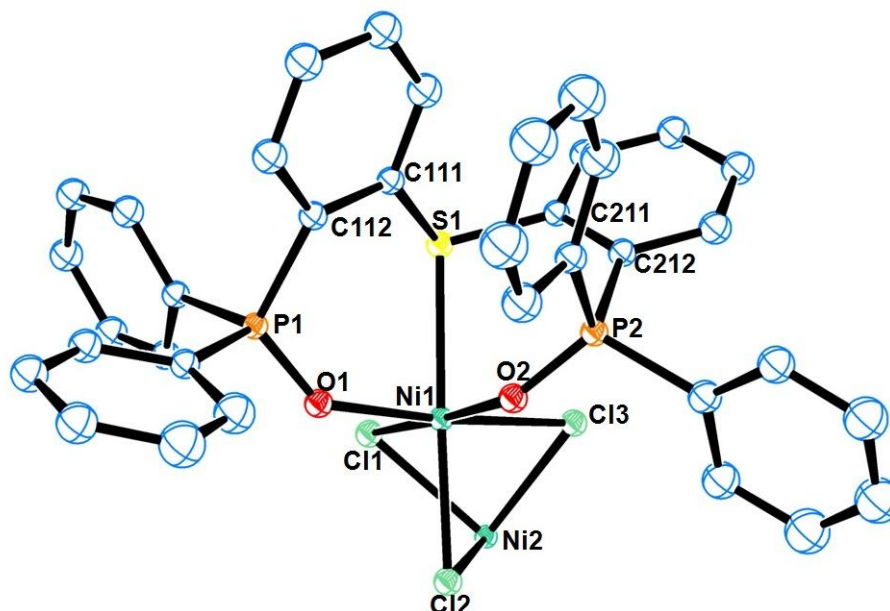


Figura III.2.51. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del complejo $[\text{Ni}_3\text{Cl}_6(\text{DPTO}_2)_2]$ (XIII) mostrando un 20% de probabilidad térmica elipsoidal

El compuesto (XIII) es un compuesto trinuclear centrosimétrico de Ni(II). Esta estructura se torna bastante interesante ya que el trímero está enlazado linealmente. El átomo central de níquel se encuentra coordinado a 6 átomos de cloro, en donde tres átomos de cloro forman puentes con el níquel de un extremo y los otros tres forman puente con el níquel del extremo contrario. La esfera de coordinación de cada uno de estos níquel de los extremos se completa con un ligando DPTphos doblemente oxidado (DPTO_2) por cada uno, que coordina por medio de sus dos posiciones de fosfinas oxidadas y el átomo de azufre del grupo tioéter (Figura III.2.52). La geometría de cada uno de los metales es octaédrica ligeramente distorsionada, con el átomo central de Ni2 un poco más distorsionada que la de los extremos. En la bibliografía se encuentran algunos ejemplos de complejos trinucleares de níquel con distintos ligandos.¹¹

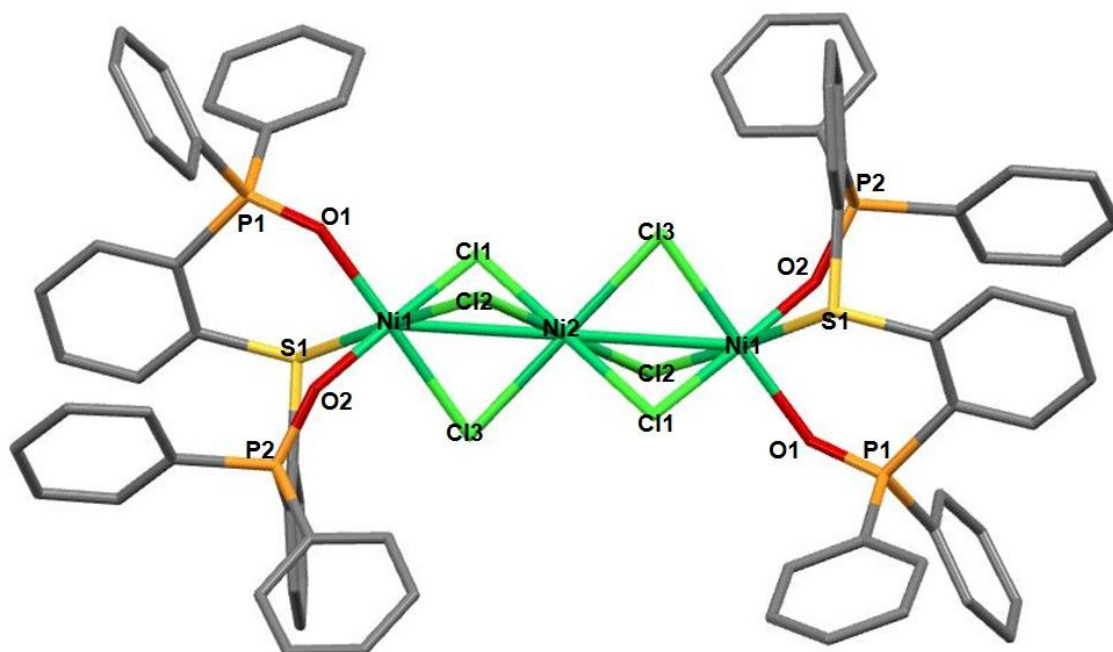


Figura III.2.52. Representación Mercury de la molécula completa del complejo (XIII).

La coordinación de los ligandos DPTO a cada metal da lugar a dos metalociclos de seis miembros en que se puede observar los ángulos quelato formados por los átomos S1-Ni1-O1 y S1-Ni1-O2, con valores de 85.15° y 85.16° respectivamente, así como también los ángulos formados por los átomos S1-Ni1-Cl1, S1-Ni1-Cl3y S1-Ni1-Cl2 con valores de 92.71°, 89.96° y 176.91°. En la Tabla III.2.11 se muestran las longitudes de enlace y ángulos de enlace más relevantes de molécula.

Tabla III.2.11. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes del complejo (XIII)

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ni1-S1	2.583	S1-Ni1-Cl2	176.91
Ni1-O1	2.033	S1-Ni1-O1	85.15
Ni1-O2	2.043	S1-Ni1-O2	85.16
Ni1-Cl1	2.399	S1-Ni1-Cl1	92.17
Ni1-Cl2	2.394	S1-Ni1-Cl3	89.96
Ni1-Cl3	2.380	S1-Ni1-Ni2	124.05
Ni1-Ni2	3.003	P1-O1-Ni1	131.88
P1-O1	1.493	P2-O2-Ni1	139.32
P2-O2	1.498	C111-S1-C211	101.70
C112-S1	1.801	O1-Ni1-Cl1	92.76
C212-S1	1.786	O2-Ni1-Cl3	93.03
C111-P1	1.814	O1-Ni1-O2	89.27
C211-P2	1.808	Cl1-Ni1-Cl3	84.65
C411-P4	1.811	Cl2-Ni1-Cl3	87.08
C111-C112	1.400	Cl2-Ni1-O1	97.77
C211-C212	1.387	Cl2-Ni1-O2	95.86
C311-C312	1.391	Cl2-Ni-Cl1	86.70
C411-C412	1.416	P1-C111-C112	124.17
		P2-C211-C212	124.28
		C111-P1-O1	139.32
		C211-P2-O2	115.38
		Cl1-Ni2-Cl3	84.14
		Cl2-Ni2-Cl3	84.79

Los dos metalociclos de seis miembros formados presentan conformaciones distintas. Como se puede ver en la Figura III.2.53, se ha nombrado como anillo 1 el metalociclo formado por los átomos Ni1, S1, C111, C112, P1, y O1, el cual muestra una conformación tipo bote ligeramente distorsionada. El anillo 2 integrado por los átomos Ni1, S1, C211, C212, P2, y O2 presenta una conformación de media silla ligeramente distorsionada.

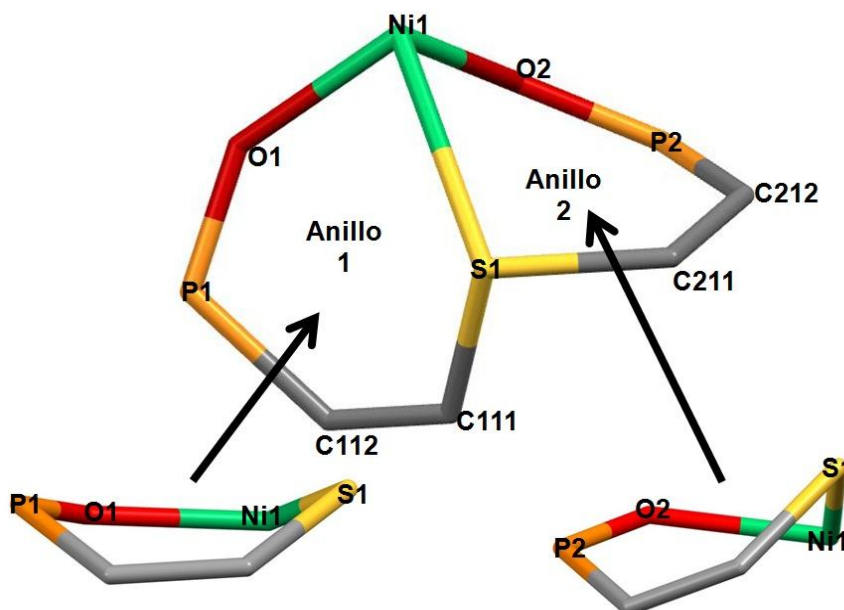


Figura III.2.53. Metalociclos del complejo (XIII) y sus conformaciones.

El anillo 1 posee dos planos diedros, uno formado por los átomos S1, Ni1, O1 y P1 y el otro formado por S1, P1 y los carbonos aromáticos C111 y C112, lo que da como resultado un ángulo diedro con un valor de 142.9° . Los planos diedros del anillo 2 se han formado dejando fuera de uno de los planos el átomo O2, de esta manera un plano está representado por los átomos S1, Ni1 y P2 (sin O2) y el otro plano está integrado por S1, P2 y los carbonos aromáticos C211 y C212, el ángulo diedro obtenido de estos dos planos es de 129.02° (ver Figura III.2.54).

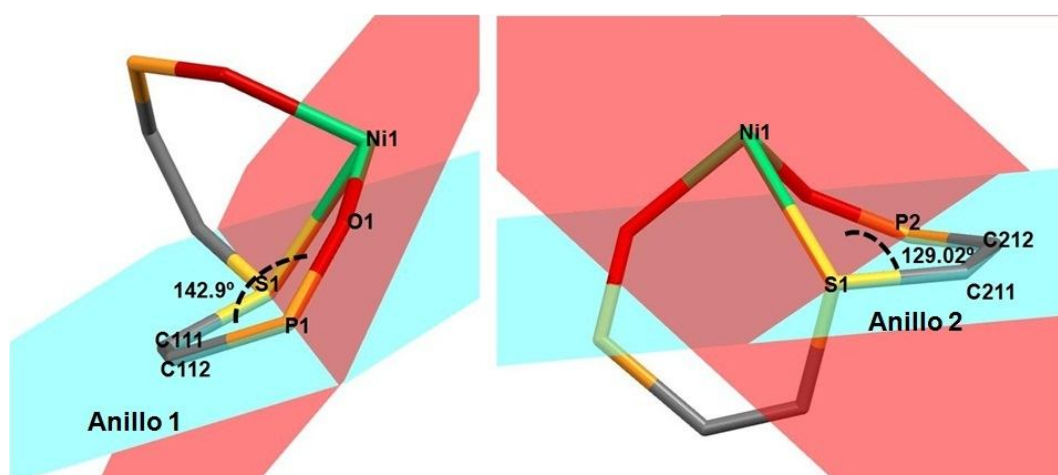
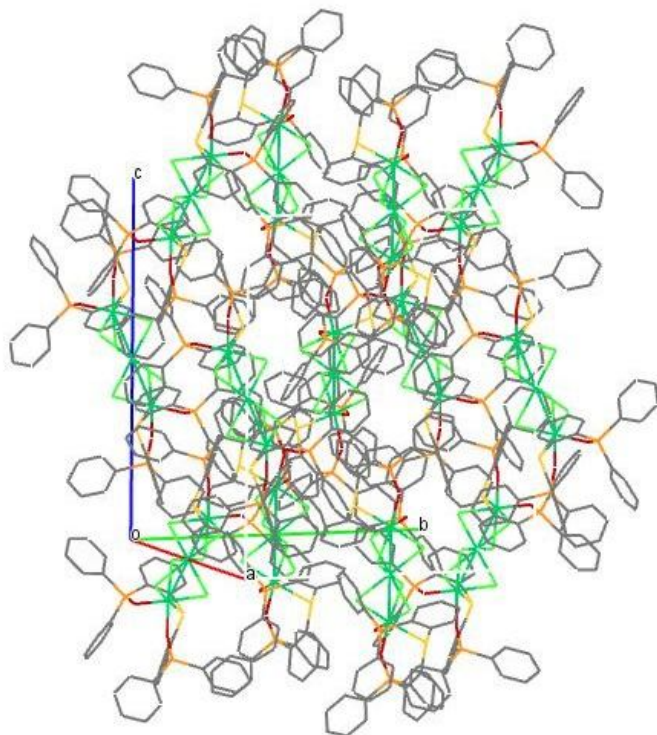


Figura III.2.54. Planos diedros de los metalociclos del complejo (XIII)

El complejo **(XIII)** cristaliza en el grupo espacial triclínico Pbc_a, y su celda unidad característica es, *a*: 18.8761 Å, *b*: 17.1964 Å, *c*: 20.4625 Å; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, con cinco moléculas por celda. En la Figura III.2.55 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda.



<i>a</i> (Å)	18.8761(9)
<i>b</i> (Å)	17.1964(10)
<i>c</i> (Å)	20.4625(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å) ³	6642.15
Grupo espacial	Pbc _a
Moléculas por celda (Z)	5

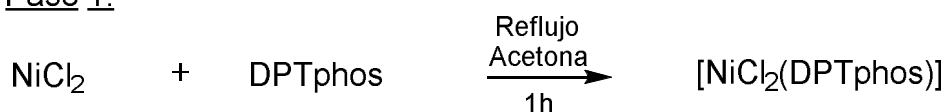
Figura III.2.55. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo **(XIII)** y sus parámetros de celda.

2.3.1.3.2. Intercambio de anión en el complejo [NiCl₂(DPTphos)] **(XI)** usando la sal NaI.

Otro ensayo que se ha realizado ha consistido en el intercambio de anión con el uso de la sal NaI, en la que como en pruebas anteriores se hace reaccionar NiCl₂ y DPTphos. En este caso la reacción se deja avanzar en medio de acetona durante 1 hora aproximadamente, y posteriormente es agregada la sal, manteniendo a reflujo. En esta reacción se observa como al agregar NaI la

disolución cambia del color verde oliva característico del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ a verde oscuro (Figura III.2.56). Al avanzar la reacción cambia por segunda vez a una especie de color negro, que según como se observa en presencia de luz, podía verse de color negro con pinceladas verdes o negro con pinceladas violetas (muy probablemente mezcla de distintas especies en la disolución típica de estos complejos de níquel).

Paso 1:



Paso 2:

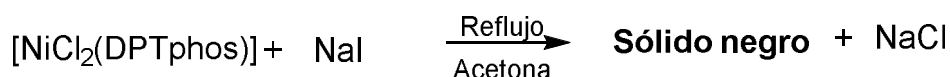


Figura III.2.56. Esquema de síntesis del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ con NaI.

El producto obtenido se intentó caracterizar por medio de las técnicas habituales en las que ha dado muy poca información debido a que no se observa señal en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, indicando paramagnetismo del compuesto obtenido. El compuesto se descompone en el momento de realizar espectrometría de masas de alta resolución (HRESI⁺), en cuanto el espectro de IR se evidencian sólo las señales debidas al ligando DPTphos.

2.3.1.3.2.1. Resolución cristalina de la estructura del complejo

fac- $[\text{Ni}(\text{DPTO}_2)_2](\text{I}_3)_2$ (XIV) por difracción de rayos X de monocristal.

Se han encontrado cristales en forma de bastones verdes, de calidad adecuada para ser analizados por difracción de rayos X. Estos cristales se han obtenido a partir de una disolución del sólido negro, obtenido anteriormente, en CDCl_3 y por medio de evaporación lenta del disolvente. En la Figura III.2.57 se puede observar la representación de ORTEP de la estructura iónica en estado sólido

del complejo **(XIV)**, destacando los átomos más relevantes. Es importante resaltar que el empaquetamiento cristalino de esta molécula contiene además del catión complejo los correspondientes aniones triyoduro que compensan las cargas, los cuales no se han colocado en el diagrama ORTEP para mejor visualización de la molécula.

I

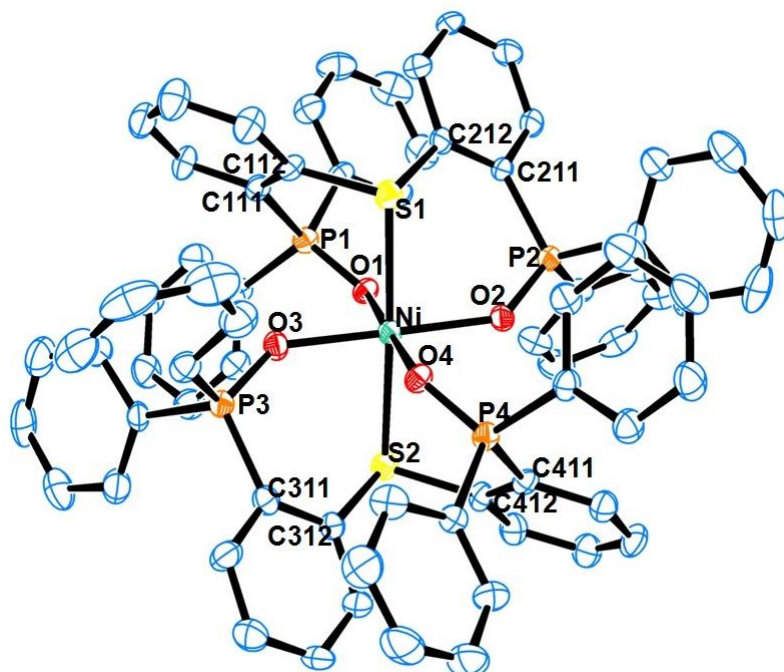


Figura III.2.57. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo *fac*-[Ni(DPTO)₂](I₃)₂ **(XIV)** mostrando un 20% de probabilidad térmica elipsoidal

El compuesto **(XIV)** está formado por un centro metálico de Ni(II) unido a dos ligandos DPTO₂. Este compuesto presenta una geometría octaédrica, en la que dos de las posiciones de coordinación están ocupadas por dos átomos de azufre de los grupos tioeter de los ligando DPTO, y las cuatro posiciones restantes por átomos de oxígeno pertenecientes a los óxidos de fosfina de los ligando DPTO₂, dichos ligandos están dispuestos de forma facial. Existe en la estructura aniones triyoduro, son especies que están muy estudiadas en la bibliografía así como también penta y heptayoduros.¹²

Tabla III.2.12. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes del complejo (XIV)

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ni-S1	2.444	S1-Ni-O1	85
Ni-S2	2.449	S1-Ni-O2	87
Ni-O1	2.051	S1-Ni-O3	93
Ni-O2	2.007	S1-Ni-O4	95
Ni-O3	2.003	S1-Ni-S2	177
Ni-O4	2.054	P1-O1-Ni	130
P1-O1	1.496	P2-O2-Ni	136
P2-O2	1.498	P3-O3-Ni	138
P3-O3	1.495	P4-O4-Ni	129
P4-O4	1.504	C111-S1-C211	100
C112-S1	1.790	C311-S2-C411	102
C212-S1	1.809	P2-Ni-Cl2	136.34
C312-S2	1.795	S1-Ni-P2	73.32
C412-S2	1.786	S1-Ni-Cl2	83.40
C111-P1	1.826	S1-Ni-P1	79.58
C211-P2	1.809	P1-C111-C112	119.03
C311-P3	1.811	P2-C211-C212	117.48
C411-P4	1.811	C112-S1-C212	101.96
C111-C112	1.400		
C211-C212	1.387		
C311-C312	1.391		
C411-C412	1.416		

Las distancias encontradas para Ni-O y Ni-S, son similares a las encontradas en la literatura para este tipo de coordinación^{13, 1} con valores entorno a los 2.03 Å para el Ni-O y 2.44 Å para el Ni-S1. En la Tabla III.2.12 se muestran las distintas distancias y ángulos más resaltantes del complejo.

La coordinación de los dos ligando DPTO₂ dan lugar a cuatro metalociclos de seis miembros con conformaciones de “media silla” ligeramente distorsionada

como se representa en la Figura III.2.58. Cada metalociclo está dispuesto en el espacio de forma alternada uno con respecto al otro.

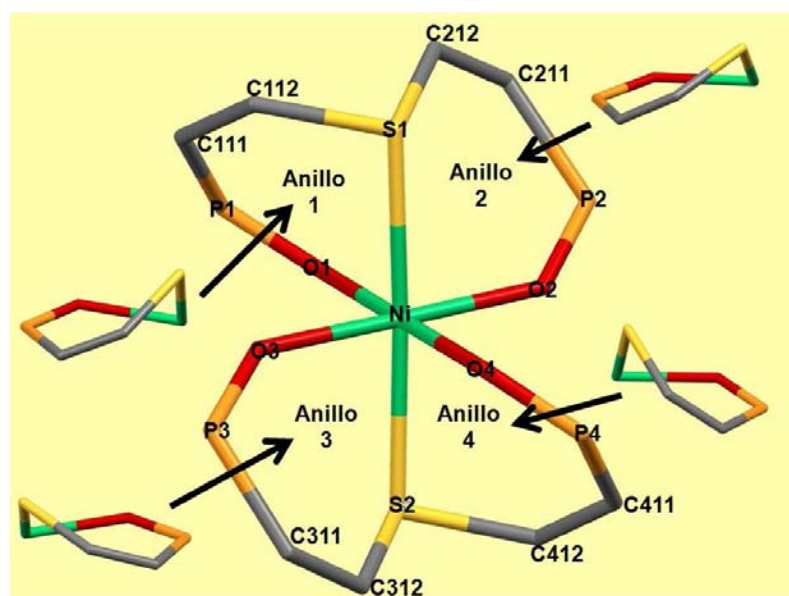
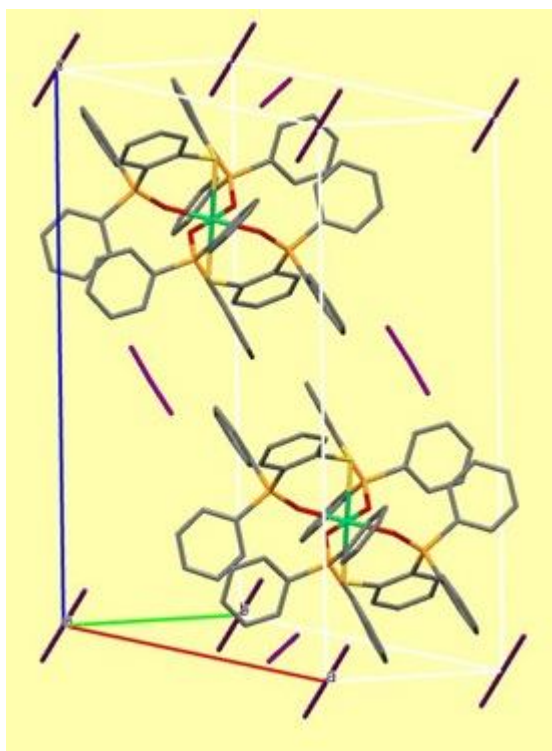


Figura III.2.58. Metalociclos del complejo (XIV)

El compuesto (XIV) cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1, y su celda unidad característica es, a : 12.3229 Å, b : 13.1710 Å, c : 22.8955 Å; $\alpha=104.61^\circ$, $\beta=90.378^\circ$ y $\gamma=91.339^\circ$, con dos moléculas por celda. En la Figura III.2.59 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda.



$a(\text{Å})$	12.3229(8)
$b(\text{Å})$	13.1710(9)
$c(\text{Å})$	22.8955(15)
$\alpha(^{\circ})$	104.611(1)
$\beta(^{\circ})$	90.378(1)
$\gamma(^{\circ})$	91.339(1)
$V(\text{Å})^3$	3594.60
Grupo espacial	P-1
Moléculas por celda (Z)	2

Figura III.2.59. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (XIV) y sus parámetros de celda.

2.3.2. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para estudiar la reactividad del ligando DPTphos con la sal $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ha llevado a cabo la reacción general mostrada en la Figura III.2.60 en donde se han realizado diversos experimentos variando tanto la estequiometría como las condiciones de reacción específicamente realizando cambios a nivel del disolvente y la temperatura (Tabla. III.2.13).

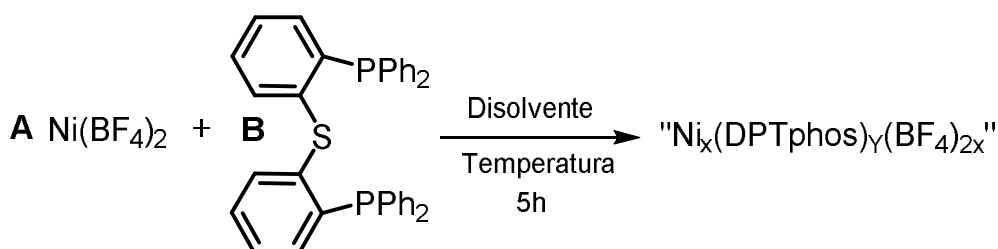


Figura III.2.60. Reacción general llevada a cabo para el estudio de reactividad del ligando DPTphos y la sal $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En todos los casos se ha obtenido una disolución de color verde intenso, la cual se ha evaporado a sequedad dando a lugar un aceite del mismo color. El aceite obtenido se logró disolver en acetona y posteriormente con la ayuda de hexano se obtuvo un precipitado de color verde.

Tabla III.2.13. Experimentos realizados para el estudio de reactividad entre el ligando DPTphos y la sal $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Rx	Estequiometría A:B	Disolvente	Temperatura	Color
1	1:1	MeCN	T amb	Verde intenso
2	1:1	MeCN	Refluj	Verde intenso
3	1:1	CH_2Cl_2	T amb	Verde intenso
4	1:1	CH_2Cl_2	Refluj	Verde intenso
5	1:1	MeCN/ CH_2Cl_2	T amb	Verde intenso
6	1:1	MeCN/ CH_2Cl_2	Refluj	Verde intenso
7	1:2	MeCN/ CH_2Cl_2	T amb	Verde intenso
8	1:2	MeCN/ CH_2Cl_2	Refluj	Verde intenso

El compuesto se ha caracterizado por las técnicas habituales de RMN ^{31}P , espectroscopia IR, UV-visible.

El espectro de RMN ^{31}P no muestra señal y el espectro de masas de alta resolución (HRESI⁺) registra la descomposición del complejo como en todos los casos anteriores.

El espectro de IR muestra las señales correspondientes al ligando DPTphos así como también la señal del ión BF_4^- ancha e intensa aproximadamente a 1051 cm^{-1} . El espectro UV-vis de este compuesto se destaca una señal a 644 nm usando como disolvente CH_2Cl_2 .

Debido a los pocos datos de caracterización obtenidos, no ha sido posible proponer alguna estructura para este compuesto.

2.3.3. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(CF₃SO₃)₂·6H₂O.

Siguiendo la idea de estudiar la reactividad con distintas sales de níquel, en esta oportunidad se ha partido de la sal Ni(CF₃SO₃)₂·6H₂O y el ligando DPTphos, la reacción se ha llevado a cabo en una relación estequiometría (Ni(CF₃SO₃)₂·6H₂O):(DPTphos) de 1:1, en presencia de diclorometano y se ha realizado tanto a temperatura ambiente como a reflujo durante 5 horas de reacción, obteniendo en ambos casos una disolución de color verde intenso . Figura III.2.61. Posteriormente se ha evaporado a sequedad la disolución por medio de línea de vacío obteniéndose una especie de aceite verde el cual se ha disuelto en acetona, y con la ayuda de hexano se ha precipitado un sólido de color verde intenso.

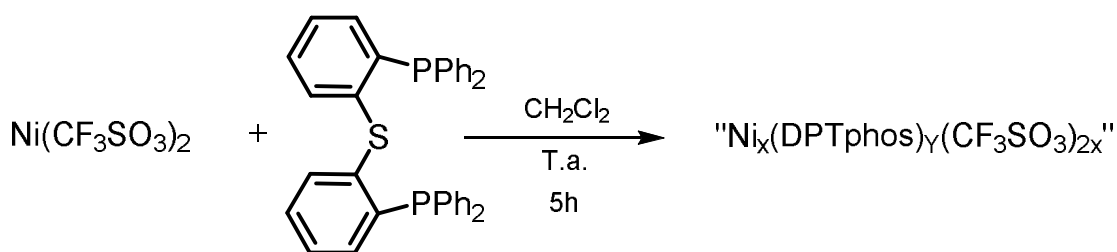


Figura III.2.61. Reacción general llevada a cabo para el estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(CF₃SO₃)₂·6H₂O.

El compuesto se ha caracterizado por las técnicas habituales de RMN ³¹P, espectroscopia IR, UV-visible.

El espectro de RMN ³¹P no muestra señal, indicando el paramagnetismo del compuesto obtenido.

El espectro de IR muestra las señales correspondientes al ligando DPTphos¹ y dos señales algo agudas y anchas en 1150 y 1248 cm⁻¹ pertenecientes al SO₃ (en

esta zona salen también las del CF₃ pero son más débiles). El espectro UV-vis de este compuesto se destaca una señal a 633 nm, usando como disolvente CH₂Cl₂.

Debido a los pocos datos de caracterización obtenidos, no ha sido posible proponer alguna estructura para este compuesto.

2.3.4. Resolución cristalina de la estructura del complejo *trans*-[Ni(*PhPS*)₂] (XV) por difracción de rayos X de monocristal.

La obtención de los cristales de este compuesto es un tanto particular ya que se produjeron después de una serie de reacciones de catálisis, en concreto reacciones de acoplamiento Ullmann para obtención de diariltioeteres representada en la Figura III.2.63. Las condiciones de reacción¹ empleadas han sido: 10 mmoles de PhI y 10 mmoles de PhSH junto a 20 mmoles de NaOH, 2.5% de catalizador (Ni(II)+DPTphos), 1 ml de tolueno en un caso y 1 ml de DMF en otro de los casos, dicha mezcla se ha sometido a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta completarse la reacción. Los cristales de color verde intenso en forma de bastones aparecieron un par de horas después de terminadas las reacciones.



Figura III.2.62. Reacción general llevada a cabo para el estudio de catálisis para la obtención de diariltioeteres.

En Figura III.2.64 se puede observar la representación ORTEP de la estructura molecular en el estado sólido del complejo (XV), destacando los átomos más

relevantes. El complejo **(XV)** es una molécula centrosimétrica por lo que en la representación ORTEP se muestra sólo la unidad asimétrica.

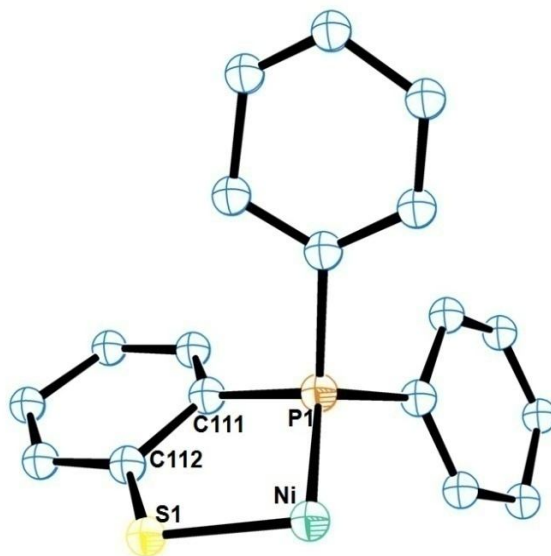


Figura III.2.63. Diagrama ORTEP de la unidad estructural del ligando complejo $[\text{Ni}(\text{PhPS})_2]$ (**XV**), mostrando un 25% de probabilidad térmica elipsoidal

Tabla III.2.14. Longitud de enlaces y ángulos de enlaces más relevantes del complejo **(XV)**

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Ángulo	(°)
Ni1-S1	2.154	P1-Ni-S1	87.46
Ni1-P1	2.230	C112-S1-Ni	110.95
C112-S1	1.767	C111-C112-S1	120.10
C111-P1	1.847	C112-C111-P1	108.98
C111-C112	1.524	P1-Ni-S1'	92.54
C111-P1	1.876		

La molécula entera del complejo **(XV)** se muestra en la Figura III.2.64, como se puede observar es un complejo de Ni(II) con geometría plano cuadrada, en que dos ligandos Ph_2PS^- están coordinados al centro metálico por medio de un átomo de azufre y otro de fósforo.

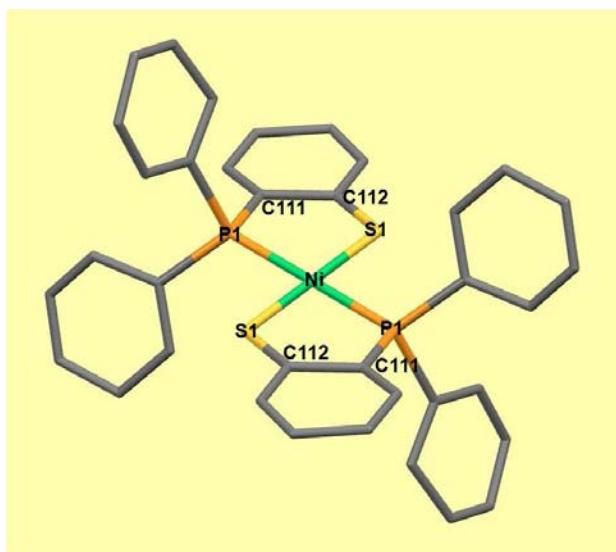


Figura III.2.64. Representación Mercury de la molécula completa del complejo (XV)

La coordinación del ligando $PhPS^-$, da lugar a dos metalociclos de cinco miembros con conformación del tipo “sobre”. En cuanto a la geometría de este complejo no es del todo plana ya que los átomos de fósforo sobresalen del plano uno hacia arriba y el otro en sentido contrario unos 0.298 Å como puede ser observado en la Figura III.2.66.

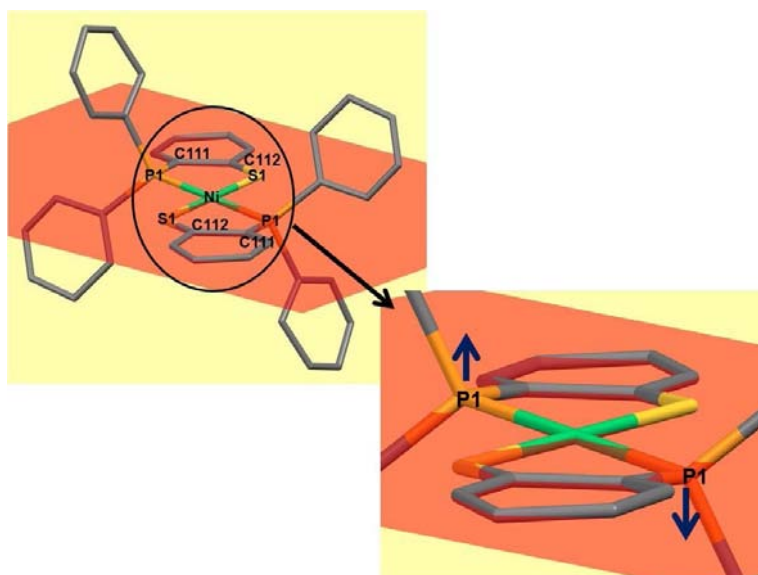
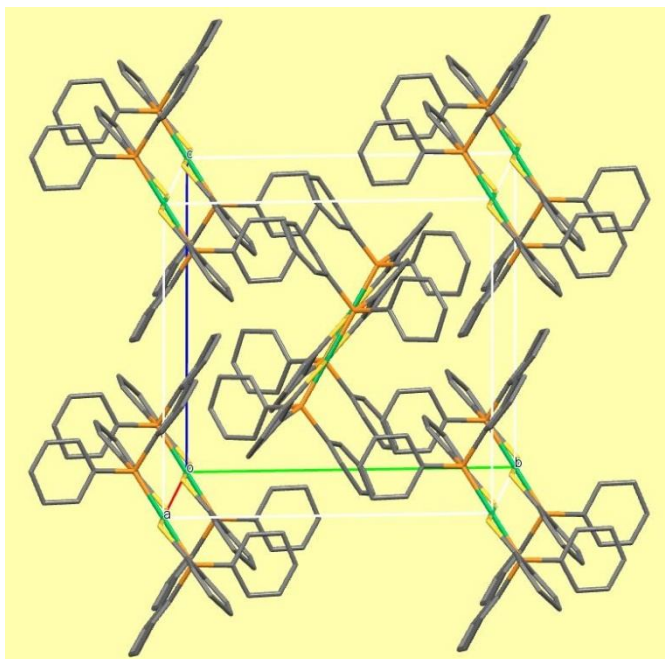


Figura III.2.65. Vista del plano formado por los dos ligandos $PhPS$ y el átomo de níquel en el complejo (XV).

El compuesto (**XV**) cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1, y su celda unidad característica es, a : 9.8478 Å, b : 13.3395 Å, c : 12.8838 Å; $\alpha=90^\circ$, $\beta=110^\circ$ y $\gamma= 90^\circ$, con dos moléculas por celda. En la Figura III.2.67 se puede observar la representación Mercury de la celda cristalina del compuesto junto con sus parámetros de celda.



$a(\text{Å})$	9.8478(6)
$b(\text{Å})$	13.3395(8)
$c(\text{Å})$	12.8838(8)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	110(1)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{Å})^3$	1590.41
Grupo espacial	P21/c
Moléculas por celda (Z)	2

Figura III.2.66. Representación Mercury de la celda cristalina del complejo (**XV**) y sus parámetros de celda.

Como se puede observar este cristal se obtuvo de manera inesperada en una experiencia de catálisis la cual pretendía obtener un producto de acoplamiento C-S. Así mismo de inesperado ha sido el compuesto obtenido, ya que el ligando que se muestra el *PhPS*⁻ (Figura III.3.67), habido ser el resultado de la descomposición del ligando DPTphos. No es sencillo explicar de qué manera se ha obtenido este ligando, ya que se desconoce las proporciones exactas de las demás especies que intervienen en la reacción. Se intentó por varias vías de síntesis obtener este complejo de níquel, en condiciones similares a la reacción de la Figura III.2.63, pero no fue posible.

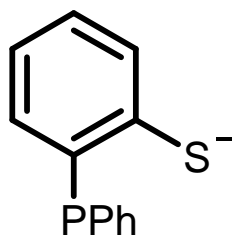


Figura III.2.67. Ligando $PhPS^-$ del complejo (XIX)

Este compuesto de níquel ya ha sido descrito por Darensbourg y colaboradores,¹⁴ quienes obtienen este complejo, haciendo reaccionar NiI_2 con $PhPSMe$ en un medio de etanol, durante 2 horas de reflujo. Tras una demetilación térmica obtienen el complejo $[Ni(PhPSMe)_2]I_2$ (Figura III.2.69).

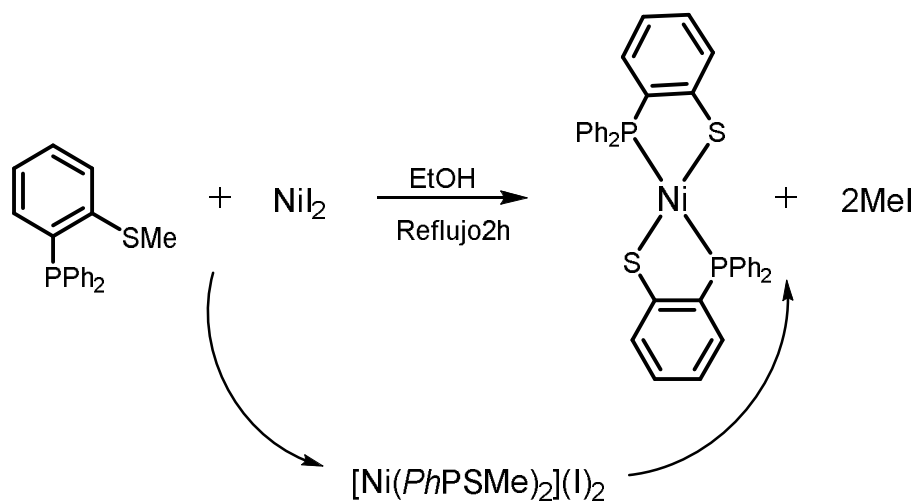


Figura III.2.68. Esquema de síntesis del complejo (XIX) llevada a cabo por Darensbourg y colaboradores¹⁴

A manera de curiosidad, se ha de destacar que Zubieta y colaboradores,¹⁵ encontraron un cristal con entorno de coordinación similar al aquí descrito, pero de distintas características cristalográficas.

2.4. Bibliografía

1. Martinez, F.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* **2011**.
2. a) Altaf, M.; Stoeckli-Evans, H. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2567. b) Cain, M. F.; Hughes, R. P.; S. Glueck, D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7650. c) Venkateswaran, R.; Balakrishna, M. S.; Mobin, S.M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6535.
3. Fackler, J. P.; Forward, J. M.; Grant, T. J. *Molecular Structure* **1998**, *470*, 151.
4. a) Ye, S.; Sarkar, B.; Niemeyer, M. *Europ. J. Inorg. Chem.* **2005**, *23*, 4735. b) Doel, C. L.; Gibson, A. M.; Reid, G. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3139. c) Genge, A. R. J.; Gibson, A. M.; Guymer, N. K. *Dalton Trans.* **1996**, 4099.
5. Spaniel, T.; Görls, H.; Scholz, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1862. b) Dautel, O. J.; Fourmigue, M. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6479. c) Dautel, O. J.; Fourmigue, M.; Canadell, E. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2635.
6. Noshchenko, A. V.; Slyvka, Yu. I.; Pavlyuk, A. V.; Mys'kiv M. G. *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 585
7. a) Balakrishna, M. S.; Venkateswaran, R.; Mobin, S. M. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 271.
8. a) Lukosius, E. J.; Coskran, K. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 8. b) Dai, Q.; Jia, X.; Yang, F.; Bai, C.; Hu, W.; Zhang, X. *Polymers*, **2016**, *8*, 1. c) Katla, V.; Yue, E.; Rajendran, N. M.; Liang, T.; Sun, W. *C. R. Chimie* **2016**, *19*, 604.
9. Machan, C.W.; Spokoyny, A. M.; Jones, M.R.; Sarjeant, A. A.; Stern, C. L.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3023.
10. Schultheiss, N.; Newman, A. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2950.
11. a) Biswas R.; Mukherjee, S.; Kar, P.; Ghosh, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8150. b) Cheng, M.; Liu, I.; Hsu, C.; Lee, G.; Chen, C.; Peng, S. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3166. c) Giri, S.; Biswas, R.; Ghosh A.; Saha, S.K. *Polyhedron*. **2011**, *30*, 2717.
12. a) Pritchard, R. G.; Morelan, L. *Acta Cryst.*, **2006**, *C62*, o656. b) Seppälä, E.; Ruthe, F.; Jeske, J. *Chem. Commun.* **1999**, 1471. c) Cross, W. I.; Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A. *Dalton Trans.* **1999**, 2795.
13. Yoshida, Y.; Inoue, K.; Kirytsakas, N.; Kurmoo, M. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, *362*, 1428.

14. Jang Sub Kim, Joseph H. Reibenspies, and Marcetta Y. Darensbourg J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4115.
15. Block, E.; Ofori-Okai, G.; Kang, H.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *188*, 7.

3. Evaluación catalítica de complejos de Cu(I) y Ni(II) para la obtención de diariltioeteres por medio de acoplamiento C-S.

En este capítulo se muestra el estudio de la actividad catalítica en reacciones de acoplamiento de Ullmann de algunos de los complejos de Cu(I) y Ni(II) caracterizados en nuestro trabajo.

3.1. Obtención de diariltioeteres utilizando complejos de Cu(I) con el ligando DPTm como sistema catalítico.

El especial entorno de coordinación de los complejos de Cu(I) con el ligando DPTm nos ha llevado a estudiar la actividad catalítica de dichos compuestos.

En un primer paso, se han evaluado la actividad catalítica de complejos de CuI, CuCl y Cu(CNMe)₄BF₄ con el ligando DPTm en la obtención de difeniltioeter. Para ello se ha partido de unas condiciones básicas de reacción¹ (Figura III.3.1) que consisten en agregar en un schlenk, 10 mmoles de PhI y 10 mmoles de PhSH junto a 20 mmoles de K₂CO₃, 1 ml de tolueno y 2.5% de catalizador. Esta mezcla se ha sometido a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta completarse la reacción. La evolución de las reacciones ha sido controlada por cromatografía de gases.

Una vez finalizado el proceso, el producto obtenido se ha extraído del crudo de reacción realizando 4 extracciones con diclorometano. Posteriormente, estas fracciones se han filtrado por medio de una pequeña columna de silica-gel, con el fin de eliminar los restos de catalizador que pudieran quedar retenidos aun en el medio.

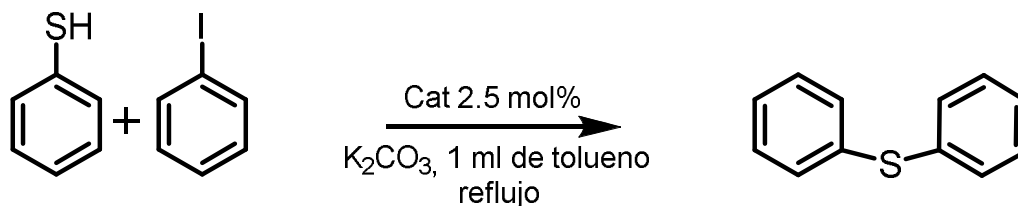


Figura III.3.1. Esquema de reacción para la obtención del difeniltioeter. Reacción catalítica base

En la Tabla III.3.1, se muestran los resultados obtenidos con los diferentes sistemas catalíticos estudiados y en la que se puede observar la eficiencia de todos ellos ya que se logra alcanzar el 99% de rendimiento de formación del producto en 4 horas, tanto utilizando como catalizador el CuCl (Tabla III.3.1. Entrada 2), como el Cu(CNMe)₄BF₄ (Tabla III.3.1 Entrada 3), y un 99% de rendimiento en 5 horas cuando es utilizado el CuI (Tabla III.3.1. Entrada 1).

Tabla III.3.1. Evaluación de la reacción catalítica de la Figura III.3.1 con diversos catalizadores de Cu(I)

Entrada	Catalizador 2.5%	Tiempo (h)	PhSPh (%)
1	CuI+DPTm	5	99
2	CuCl+DPTm	4	99
3	Cu(CNMe) ₄ BF ₄ +DPTm	4	99

3.1.1 Estudio de optimización de las condiciones de reacción del sistema catalítico de Cu(I)+DPTm.

Con el interés de optimizar las condiciones del proceso en estudio se ha evaluado la influencia de diversos parámetros como son el disolvente, la base y la temperatura de reacción.

En primer lugar se muestran las experiencias realizadas variando el medio de reacción y la base. En la Figura III.3.2 se presenta el esquema de la reacción estudiada, en la que se han mantenido las proporciones de reactivos de la reacción inicial (Fig III.3.1) y en la que se ha utilizado el sistema catalítico CuI+DPTm. Se ha escogido la sal de CuI, entre las tres sales estudiadas

anteriormente, debido a que es más fácilmente manejable y que resulta ser menos propensa a la oxidación. En estos experimentos se han utilizado como solventes tolueno, DMSO o DMF y como la base K_2CO_3 o NaOH. Los resultados de los ensayos realizados (Tabla III.3.2) muestran conversiones del producto entre el 94 y 99 %, con tiempos de reacción que van de 3 a 6 horas, siendo el resto de productos reactivos sin reaccionar. Los mejores resultados se encuentran para el sistema K_2CO_3 -Tolueno (Tabla III.3.2.Entrada 1) con un 99% de conversión en 5 horas de reacción y para el sistema NaOH-DMF (Tabla III.3.2.Entrada 6) en la que se obtiene, en 3 horas, un 98% de difenilsulfuro.

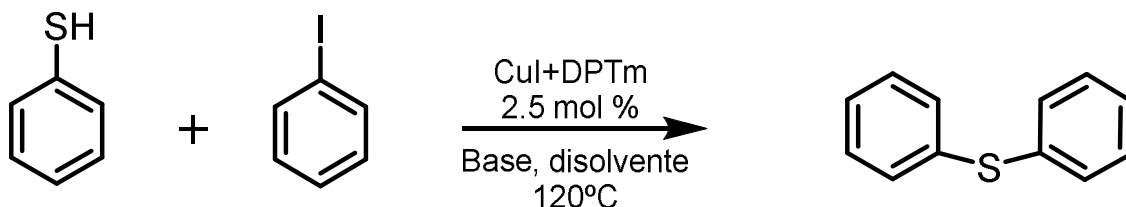


Figura III.3.2. Reacción de obtención de difeniltioeter utilizando diferentes sistemas base-disolvente

Tabla III.3.2. Conversiones y tiempo de reacción obtenidos para la reacción de la Fig. III.3.2 con diferentes sistemas base-disolvente

Entrada	Catalizador 2.5%	Base	Disolvente	Tiempo (h)	PhSPh (%)
1	CuI+DPTm	K_2CO_3	Tolueno	5	99
2	CuI+DPTm	NaOH	Tolueno	6	94
3	CuI+DPTm	K_2CO_3	DMSO	5	94
4	CuI+DPTm	NaOH	DMSO	5	97
5	CuI+DPTm	K_2CO_3	DMF	5	94
6	CuI+DPTm	NaOH	DMF	3	98

Otra variable importante en la cinética de un proceso es la temperatura de trabajo. Son muchas las referencias bibliográficas¹ que muestran los esfuerzos realizados en estos últimos años para encontrar condiciones más suaves de reacción. Por nuestra parte, se han realizado una serie de pruebas disminuyendo la temperatura de reacción de algunos de los sistemas

evaluados con anterioridad. En la Tabla III.3.3 se puede observar que la velocidad de reacción depende, en gran medida, de la temperatura ya que, una disminución de 30 °C implica una bajada importante del rendimiento del proceso. El sistema menos afectado es el del CuI en DMF (Tabla III.3.3, Entradas 3 y 4) en los que el rendimiento pasa del 99 % (120°C) al 65% (90°C). Los peores resultados los encontramos en los sistemas CuI en tolueno (Tabla III.3.3, Entradas 1 y 2) y CuCl en tolueno (Tabla III.3.4, Entradas 7 y 8), en los que se aprecian descensos en el rendimiento del proceso del 72 y del 83 %, respectivamente.

Tabla III.3.3. Conversiones y tiempos de reacción obtenidos a diferentes temperaturas. La base utilizada en todas las reacciones ha sido el K_2CO_3

Entrada	Catalizador 2.5%	Disolvente	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	PhSPh (%)
1	CuI+DPTm	Tolueno	120	5	99
2	CuI+DPTm	Tolueno	90	5	27
3	CuI+DPTm	DMF	120	5	94
4	CuI+DPTm	DMF	90	5	65
5	Cu(CNMe) ₄ BF ₄ + DPTm	Tolueno	120	4	99
6	Cu(CNMe) ₄ BF ₄ + DPTm	Tolueno	90	4	57
7	CuCl+DPTm	Tolueno	120	4	99
8	CuCl+DPTm	Tolueno	90	5	16

De forma general, se puede decir que el descenso de la temperatura, en este tipo de reacciones, afecta considerablemente el rendimiento del producto. En estos ensayos, no solo se observa que al disminuir la temperatura disminuye la velocidad de reacción, si no también se observa la formación de cantidades importantes de difenildisulfuro. Este subproducto alcanza, en algunos casos, valores de hasta el 25% (Tabla III.3.3. Entrada 2) compitiendo con el producto deseado y bajando considerablemente su rendimiento.

En la Tabla III.3.4 se muestra el estudio comparativo, de los resultados obtenidos en este trabajo, con los conseguidos anteriormente en nuestro grupo de investigación con el sistema Cu(I)-DPTphos. En Tabla III.3.4, Entrada 1

podemos ver como el sistema catalítico CuI+DPTphos es el más eficiente, obteniéndose 99% de difenilsulfuro en 2 horas de reacción, mientras que el catalizador CuI+DPTm se obtiene el 99% de rendimiento, pero con un tiempo de duración de la reacción de 5 horas. Por contra, las Entradas 2 y 3 de dicha tabla muestran que los sistemas CuCl y $[\text{Cu}(\text{CNMe})_4]\text{BF}_4$ con DPTm resultan ser más eficientes ya que se obtienen resultados del 99% en 4 horas, mientras que, los sistemas con estas mismas sales y DPTphos no llega a alcanzar estos valores con tiempos de reacción más elevados.

Tabla III.3.4. Estudio comparativo de la eficiencia en la obtención del difeniltioeter de diferentes sistemas catalíticos de Cu(I)

Entrada	Catalizador ^a 2.5%	Tiempo (h)	PhSPh (%)	Catalizador 2.5%	Tiempo (h)	PhSPh (%)
1	CuI+DPTphos	2	99	CuI+DPTm	5	99
2	CuCl+DPTphos	4	92	CuCl+DPTm	4	99
3	$\text{Cu}(\text{CNMe})_4\text{BF}_4$ + DPTphos	5	97	$\text{Cu}(\text{CNMe})_4\text{BF}_4$ + DPTm	4	99

a) Todas las reacciones han tenido lugar en condiciones de reflujo, tolueno como solvente y K_2CO_3 como base.

3.2. Evaluación catalítica de complejos de Ni(II) en la síntesis de diariltioeteres

En vista que los estudios catalíticos desarrollados anteriormente en nuestro grupo de investigación para la obtención de diariltioeteres con el uso de CuI y DPTphos⁷ como catalizador dieron excelentes resultados, en este trabajo se ha querido estudiar la mezcla NiCl_2 +DPTphos como catalizador, partiendo de las mismas condiciones de reacción que en su momento se realizaron para el sistema catalítico de CuI+DPTphos.

3.2.1 Evaluación del compuestos de Ni(II) en la obtención catalítica de difeniltioeter. Estudio de optimización de las condiciones de reacción del sistema catalítico de Ni(II)+DPTphos.

En este apartado se muestran los resultados encontrados en el estudio de la actividad catalítica del NiCl_2 y el ligando DPTphos con diferentes sistemas base-disolvente junto a los correspondientes ensayos en blanco.

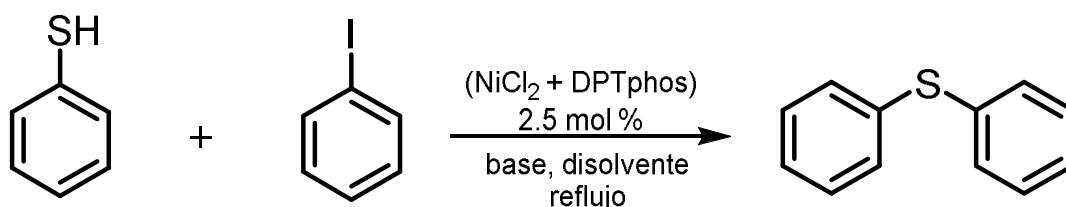


Figura III.3.3. Esquema de reacción para la obtención del difeniltioeter, usando como catalizador NiCl_2 + DPTphos

Las condiciones de reacción escogidas han sido: 10 mmoles de PhI, 10 mmoles de PhSH, 20 mmoles de base, 1 ml de disolvente y 2.5% de catalizador (NiCl_2 +DPTphos) (Figura III.3.3). Paralelamente, se han evaluado los diferentes blancos, con las mismas condiciones anteriormente mencionadas con la diferencia que se ha usado como catalizador únicamente NiCl_2 (Figura III.3.4). En la Tabla III.3.5 Entradas 1-11 se muestran los tiempos de reacción y los rendimientos de formación del difenilsulfuro encontrados en estos ensayos

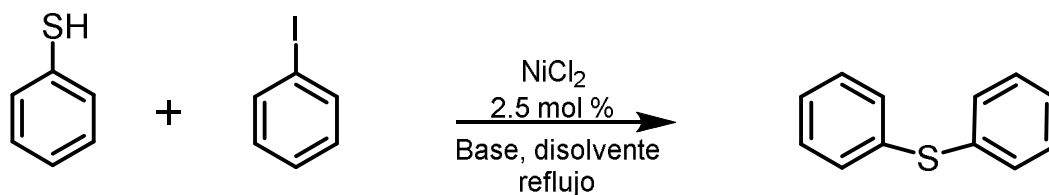


Figura III.3.4. Esquema de reacción para la obtención del difeniltioeter, usando como catalizador la sal de NiCl_2

Tabla.III.3.5. Optimización de las condiciones de reacción para el sistema catalítico de níquel representado en la Figura III.3.4

Entrada	Sistema catalítico	Base	Disolvente	Tiempo (h)	PhSPh (%)
1	NiCl ₂	K ₂ CO ₃	Tolueno	5	5
2	NiCl ₂ +DPTphos	K ₂ CO ₃	Tolueno	6	33
3	NiCl ₂	NaOH	Tolueno	5	37
4	NiCl ₂ +DPTphos	NaOH	Tolueno	6	37
5	NiCl ₂	K ₂ CO ₃	DMF	4	95
6	NiCl ₂ +DPTphos	K ₂ CO ₃	DMF	4	95
7	NiCl ₂	NaOH	DMF	0.5	>99
8	NiCl ₂ +DPTphos	NaOH	DMF	3	97
9	NiCl ₂	K ₂ CO ₃	DMSO	6	70
10	NiCl ₂ +DPTphos	K ₂ CO ₃	DMSO	5	73
11	NiCl ₂ +DPTphos	NaOH	DMSO	4	79
12 ^a	NiCl ₂	NaOH	DMF	6	95
13	Ni(acac) ₂ · 2H ₂ O	NaOH	DMF	1	>99
14	NiNO ₃ · 6H ₂ O	NaOH	DMF	2	99
15	Ni(CF ₃ SO ₃) ₂	NaOH	DMF	0.5	99

a) Este experimento se ha realizado a 100 °C

En la Tabla III.3.5, Entradas 1 y 2 se tienen dos sistemas catalíticos de níquel, uno es un blanco en el que se utiliza como catalizador una sal de níquel en medio K₂CO₃/tolueno a reflujo (1), y otro en el que se utilizan las mismas condiciones en que el catalizador es la mezcla NiCl₂+DPTphos (2). En estas condiciones la Entrada 1 muestra una escasa conversión del difenisulfuro de 5% reflejando así muy poca eficiencia. En contraparte al utilizar la mezcla de NiCl₂+DPTphos como catalizador se observa un aumento de la conversión al 33% (2). Es evidente, que la presencia del ligando DPTphos en la reacción otorga una acción catalítica ya que aumenta el rendimiento del producto, sin embargo los resultados aunque aumentan un poco no son lo suficientemente buenos.

En los siguientes ensayos se observa el comportamiento de la reacción en diversos medios, como por ejemplo el caso de los sistemas de las Entradas 3 y 4, ambas poseen mismas condiciones de reacción, que consta de un medio NaOH/tolueno a reflujo y distinto catalizador, uno es el blanco con la sal de NiCl₂ sin ligando (3) y el otro la mezcla NiCl₂+DPTphos (4). Los resultados

indican que para esta reacción es indiferente realizarla con, o sin ligando ya que se obtiene en ambos casos 37 % de conversión. De la misma manera ocurre para otras reacciones cuyos resultados están reflejados en las Entradas 5 y 6 cuyo medio de reacción es K_2CO_3/DMF o en las Entradas 9 y 10 en medio $K_2CO_3/DMSO$, en las que se obtienen los mismos resultados tanto si es agregado ligando como si no. Sin embargo es importante destacar que con estas condiciones de reacción se obtienen % de conversión bastantes mayores que los mencionados en los primeros ensayos, conversiones de 95%-4h (Entradas 5 y 6) y cerca del 70%-6h (Entradas 9 y 10).

En general se observan en la mayoría de ensayos realizados, que los mejores resultados se han obtenido con disolventes polares como DMF y DMSO. Sin embargo es importante destacar que el resultado más significativo se ve reflejado en la Entrada 7 de la tabla en la que sorprendentemente se obtiene un 99% de conversión de difenilsulfuro en tan sólo 30 minutos de reacción. En este ensayo las condiciones de reacción constan de un medio $NaOH/DMF$ a reflujo y $NiCl_2$ sin ligando. Comparando la Entrada 7 con la 10 se evidencia que la reacción se torna más eficiente cuando se usa como catalizador la sal de $NiCl_2$ sin adición de ligando (99%-0.5h, Entrada 7), que cuando se usa como catalizador la mezcla $NiCl_2+DPTphos$ (97%-3h, Entrada 8), se podría decir que la presencia de ligando hace que la reacción sea claramente más lenta y menos eficiente.

El interés inicial de estos ensayos ha sido estudiar el comportamiento de un sistema catalítico de $Ni(II)+DPTphos$. Pero como se observa en la Tabla III.3.5, no se obtienen resultados muy notables, por lo que el proceso de optimización de condiciones han llevado a nuestra investigación a enfocarse en un sistema catalítico de $Ni(II)$ bastante interesante, en el que se usa como catalizador la sal de $Ni(II)$ ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) sin ligando añadido y medio $NaOH/DMF$.

Teniendo en cuenta que el resultado anterior es claramente bueno (Entrada 7), se ha querido verificar el comportamiento de esta misma reacción pero disminuyendo la temperatura de reflujo (120 °C) a unos 100 °C (Entrada 12a)

observándose que con sólo 20 °C de disminución de la temperatura, se torna considerablemente más lenta la reacción pasando de 99% de conversión del producto en 30 minutos, a 95% de conversión en 6 horas de reacción. Es notable que esta reacción dependa en gran manera de la temperatura para que se lleve a cabo eficientemente, en corto tiempo y altos porcentajes de conversión

Finalmente se decidió evaluar otras sales de Ni(II) como catalizador tales como Ni(acac)₂·2H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O y Ni(CF₃SO₃)₂ en un medio NaOH/DMF a reflujo y en las condiciones anteriormente mencionadas. Los resultados se muestran en la Tabla III.3.5 Entradas 13-15, pudiéndose observar que en todos los casos las sales estudiadas han dado muy buenos resultados con conversiones del 99% con tiempos de reacción entre 0.5 y 2 horas. Aunque los resultados con las diferentes sales de Ni(II) son buenos, en los posteriores estudios nos enfocaremos en la sal de NiCl₂, ya que es una sal fácilmente disponible, manipulable, y de bajo coste económico.

3.3. Obtención catalítica de diariltioéteres utilizando NiCl₂ como catalizador

En la bibliografía existen muy pocos estudios de sistemas catalíticos en los que se usen sales de níquel como catalizador en ausencia de ligando para la obtención de diariltioéteres, por lo que en la Tabla III.3.6 se muestra una comparativa de algunos de los mejores resultados encontrados en la bibliografía de sistemas catalíticos de níquel para este tipo de reacciones, con nuestros resultados

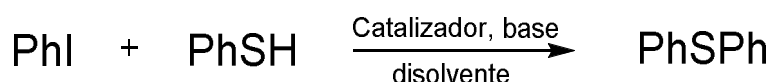


Figura III.3.5. Esquema de reacción general para la obtención del difeniltioéter

En la Tabla comparativa se muestran cuatro sistemas catalíticos, detallando sus condiciones de reacción y los resultados más destacables. Todos los casos

son para obtener difenilsulfuro (Figura III.3.5), dos de ellos requieren la presencia de ligando (Entrada 1 y 2), el primero utiliza como catalizador un complejo de níquel con ligando tipo pincer², y el segundo el catalizador es un complejo de níquel con ligando carbeno N-heterocíclico.⁷

Tabla III.3.6. Tabla comparativa de la bibliografía más relevante y nuestros resultados

	Fuente	Mol % cat	T (°C)	Tiempo (h)	%	Cat	Cond
1	Hairong Guan et al	1	80	2	98	Complejo de níquel con ligando tipo pincer	NaOH, DMF
2	Yugen Zhang et al.	1	100	16	99	Complejo de níquel con ligando carbeno N-heterocíclico	KOtBu, DMF
3	Punniyamurthy et al.	5	110	10	99	NiCl ₂ ·6H ₂ O	KOH, TBAB
4	Resultados obtenidos en el presente trabajo	2.5	120	0.5	>99	NiCl₂·6H₂O	NaOH, DMF

En la Entrada 3 se muestra un sistema catalítico muy parecido al que presentamos en esta investigación ya que está llevado a cabo con la sal de níquel NiCl₂ y en ausencia de ligando, sin embargo las condiciones de reacción son distintas.⁶ Y por último (Entrada 4) se han colocado nuestros resultados que como se ha dicho anteriormente es un sistema catalítico de níquel utilizando como catalizador exclusivamente la sal NiCl₂

Visiblemente los mejores resultados se representan en la Entrada 1, ya que en sentido general de condiciones de reacción han logrado mejorarlas en relación con lo encontrado en la literatura. En esta reacción utilizan como catalizador un complejo de níquel con ligando tipo pincer, el disolvente y base usadas son las mismas que en nuestro caso NaOH/DMF, las temperaturas relativamente bajas

(80°C), y la cantidad de catalizador de las más bajas encontradas para sistemas catalíticos de níquel (1 mol%). Bajo estas condiciones de reacción Hairong Guan y colaboradores han obtenido 98 % de conversión del producto en 2 horas de reacción, si bien obtienen muy buenos resultados. Hay que destacar que el catalizador que utilizan requiere presencia de ligando, que en nuestro caso no es necesario, y aunque ellos usan temperaturas y cantidad de catalizador algo más bajas que las nuestras, nuestra reacción catalítica logra obtener una conversión mayor al 99 % en tan solo media hora, lo cual le da una gran ventaja a nuestro sistema catalítico frente al de ellos.

Por otra parte Punniyamurthy y colaboradores⁶ (Entrada 3) describen un sistema catalítico en donde utilizan como catalizador la sal de NiCl₂ en ausencia de ligando al igual que nosotros, las condiciones son muy distintas ya que usan KOH y TBAB, y aunque la temperatura es relativamente más baja a la que proponemos (110 °C), la cantidad de catalizador que usan es el doble (5 mol %), y el tiempo de reacción es mucho mayor (10 horas) con respecto a nuestros resultados (Entrada 4).

Observando las claras ventajas de nuestro sistema catalítico hemos querido ampliar nuestro estudio utilizando diversos sustratos.

3.3.1. Estudios catalíticos con diversos sustratos para obtención de diariltioéteres.

Aunque en general las diversas sales de Ni(II) presentan excelentes conversiones en muy cortos tiempos para la obtención del difenilsulfuro la sal de NiCl₂·H₂O ha resultado ser la mejor, esta reacción se ha tomado como modelo para ser probada con diversos sustratos, con el interés de ampliar nuestros estudios de dicho sistema catalítico, no sólo para obtener difenilsulfuro sino para la obtención de distintos tioéteres diarílicos.

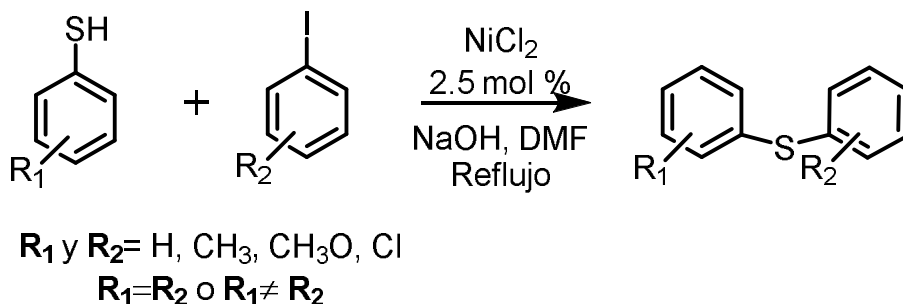


Figura III.3.6. Esquema de reacción para la obtención del diariltioéteres a partir de diversos sustratos.

Para ello se ha partido de unas condiciones básicas de reacción (Figura III.3.6) que consisten en agregar en un schlenk, 10 mmoles de R_2PhI y 10 mmoles de R_1PhSH junto a 20 mmoles de NaOH, 1 ml de DMF y 2.5% de catalizador. Esta mezcla se ha sometido a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno, hasta completarse la reacción. La evolución de las reacciones ha sido controlada por cromatografía de gases.

Una vez finalizado el proceso, el producto obtenido se ha extraído del crudo de reacción realizando 4 extracciones con diclorometano. Posteriormente, estas fracciones se han filtrado por medio de una pequeña columna de sílica-gel, con el fin de eliminar los restos de catalizador que pudieran quedar retenidos aun en el medio.

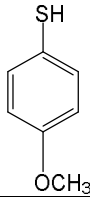
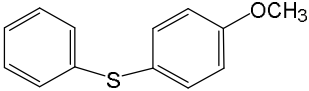
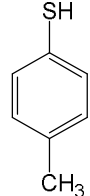
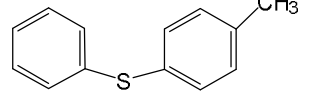
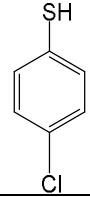
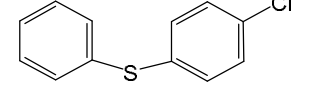
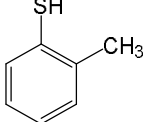
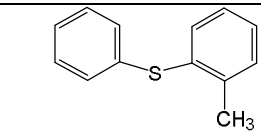
(A) Obtención de diariltioéteres a partir del yodobenceno y distintos derivados del tiofenol



Figura III.3.7. Esquema de reacción para la obtención del diariltioéter a partir de yodobenceno y distintos derivados de tiofenol

Se han desarrollado diversos experimentos con la idea de estudiar el comportamiento de diferentes derivados del tiofenol en nuestro sistema catalítico (Figura III.3.7). Los derivados del tiol utilizados son el 4-Metoxi-tiofenol, 4-Metil-tiofenol, 4-Cloro-tiofenol y el 2-metil-tiofenol.

Tabla III.3.7. Obtención diversos diariltioéteres a partir de yodobenceno y distintos derivados de tiofenol

Entrada	Tiol	Producto	T(h)	% GC ^b	% R ^c
1			0.5	99	97
2			0.5	99	99
3			3	98	96
4			1	95	90

^b Redimiento estimado por GC, ^c Rendimiento del producto aislado.

En la tabla III.3.7 se muestran los resultados de estas reacciones en las que se puede destacar, las Entradas 1 y 2 en las que se usan el 4-Metoxi-tiofenol (1) y el 4-Metil-tiofenol (2), cuyas conversiones son del 99% en media hora en ambos casos y siendo directamente comparable con la reacción modelo (Tabla III.3.6, Entrada 4). Los sustituyentes del tiol que se encuentran en posición *para*, registran excelentes conversiones del producto (99%-0.5h), se podría decir que al estar el sustituyente en esa posición ejerce muy poco o nada de impedimento estérico por lo que hace que la reacción sea muy favorable. Sumado a esto, está el hecho de que el metoxi y el metilo sean grupos

electrodonadores lo cual beneficia aun más la reacción ya que aumenta la basicidad del grupo tiolato haciendo que el acoplamiento C-S sea más efectivo.

En el caso de la Entrada 3 en la que se usa el 4-Cloro- Tiofenol, se observa que la reacción se torna más lenta y la conversión del producto comienza a disminuir (98%-3h). Aunque el sustituyente está en posición *-para*, similar a los sustratos anteriores, en este caso se tiene un grupo electroattractor como lo es el cloro, lo que hace que la reacción se vea menos favorecida, reflejándose en la ligera disminución de la conversión y el aumento del tiempo de reacción.

Finalmente se tiene el 2-metil-tiofenol (Entrada 4) en que se obtienen conversiones del 95%-1h. En este caso se observa un aumento del tiempo de reacción y disminución de la conversión del producto comparado con las Entradas 1 y 2. Esto puede ser atribuido al impedimento estérico que ocasiona que el grupo metilo se encuentre en posición *-orto* al tiol, aunque este grupo es electrodonador y en esta posición favorece la reacción, es de notar que en este caso el impedimento estérico de este grupo posee mayor influencia.

(B) Obtención de diariltioéteres a partir del tiofenol y distintos derivados del yodobenceno

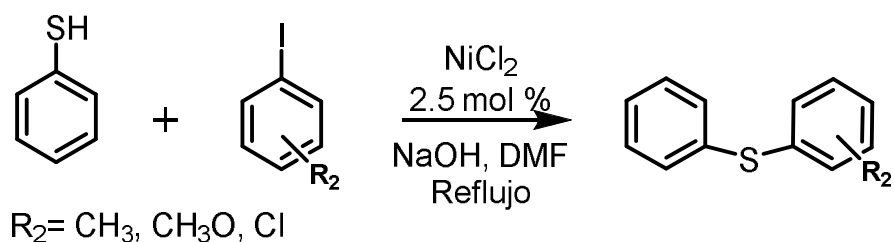


Figura III.3.8. Esquema de reacción para la obtención del diariltioéteres a partir de tiofenol y distintos derivados de yodobenceno

Siguiendo con el estudio del sistema catalítico con diversos sustratos, se ha hecho reaccionar el tiofenol con diversos derivados del yoduro de arilo (Figura III.3.8). En esta oportunidad se muestran los resultados en la Tabla III.3.8, en

los que se puede destacar que las Entradas 1, 3 y 5 en las que se usa, 4-Metil-yodobenceno (1), 4-Metoxi-yodobenceno (2) y 4-Cloro-yodobenceno (3), muestran un detenimiento de la reacción quedando reactivo sin reaccionar, por lo que se ha aumentado el catalizador de de 2.5 mol % a 5 mol %, y de esta manera se ha logrado completar estas reacciones (Entradas 2, 4, 6).

En las Entradas 5, 7, y 8 se muestra el ioduro de arilo con sustituyente cloro en distintas posiciones *p*-ClPhI (5), *m*-ClPhI (7) y *o*-ClPhI(8), se puede ver como los compuestos *m* y *o*-ClPhI, obtienen conversiones del 97%-3h y 75%-4h respectivamente, claramente se observa que se obtiene mejor conversión cuando el sustituyente está en posición meta que en posición orto, muy probablemente puede deberse al impedimento estérico.

Otro caso en el que se ve reflejado el efecto del impedimento estérico son las Entradas 8 y 9 en las que se tienen dos grupos distintos en posición orto al ioduro de arilo uno es un cloro y el otro es un metilo (*o*-ClPhI (8) y *o*-CH₃PhI (9)), ambas reacciones transcurren en 4 horas, y se evidencia que obtiene mayor conversión del producto aquel sustrato con el sustituyente menos voluminoso (cloro) con un 75% de conversión, mientras que el que tiene como sustituyente el metilo obtiene 50% de conversión, una baja de la conversión del producto probablemente influenciado por el impedimento estérico.

Tabla III.3.8. Obtención diversos difeniltioéteres a partir de tiofenol y distintos derivados de yodobenceno

Entrada	Ioduro de arilo	Producto	T(h)	% GC ^b	% R ^c
1			3	83	-
2 ^a			2	97	95
3			3	60	-
4 ^a			1	>99	99
5			2	83	--
6 ^a			1	98	98
7			3	97	95
8			4	75	--
9			4	50	--

^a Se ha utilizado 5% de catalizador, ^b Rendimiento estimado por GC, ^c Rendimiento del producto aislado.

En esta experiencia se puede ver como la presencia del sustituyente en el yoduro de arilo, dificulta en todos los casos la reacción. Sin embargo si se le añade un 5% de catalizador se logra llevar a término las reacciones. Aumentado el catalizador se encuentra en algún caso (Tabla III.3.8 Entrada 6), mejorar el tiempo de reacción y rendimiento del producto con respecto a los experimentos anteriores (Tabla III.3.7, Entrada 3), en que el sustituyente se encuentra en tiofenol, pero que ambos casos se obtiene el mismo producto. También se observa que la presencia del cloro no participa en la reacción ya que no se encuentra ningún subproducto proveniente de los sustratos con sustituyentes cloro.

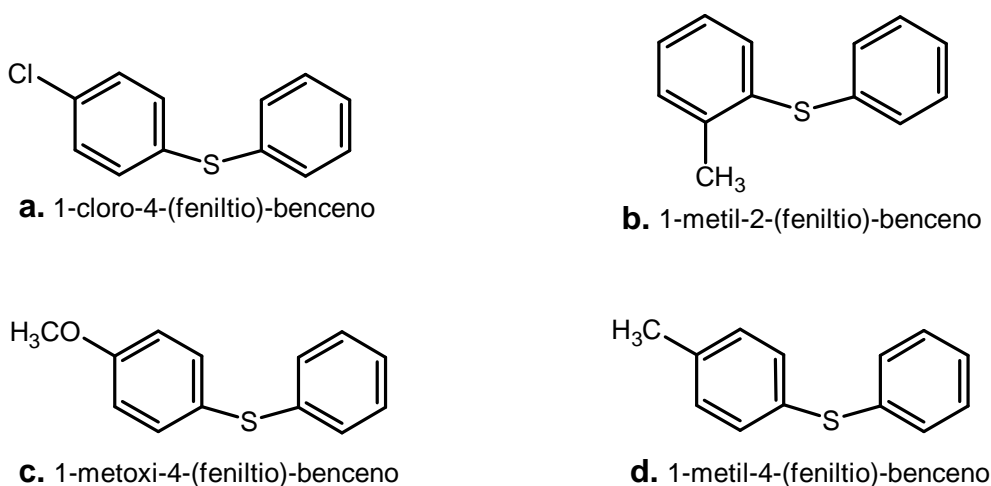


Figura III.3.9. Productos diariltioéteres obtenidos a partir de (A) Yodobenceno y distintos derivados de tiofenol y (B) Tiofenol y distintos derivados de yodobenceno

Existen cuatro productos (Figura III.3.9) que se obtienen por las dos vías catalíticas mencionados anteriormente. Una de las vías es la **(A)** en la que se obtiene el difeniltioeter a partir de yodobenceno y distintos derivados de tiofenol (Figura III.3.7), y la otra vía es la **(B)** en la que se obtiene el difeniltioeter a partir de tiofenol y distintos derivados de yodobenceno (Figura III.3.8). Es importante destacar que dichos productos se obtienen con excelentes rendimientos en cortos tiempos de reacción, cuando el sustituyente se encuentra en el tiofenol (Tabla III.3.7). Sin embargo en algunos casos, cuando el sustituyente está en el yodobencenos los resultados pueden ser mejorados, si el catalizador es aumentado a 5 % mol (Tabla III.3.8, Entradas 2, 4, 6).

Como tendencia general se observa que cuando los sustituyentes están en el tiol, la reacción en la mayoría de los casos avanza con altos porcentajes de conversión por encima de los 98 % en tiempos de reacción que van de 0.5 horas a 3 horas. Por otro lado, cuando los sustituyentes están presentes en el yoduro de arilo se observa un detenimiento de la reacción siendo necesario para que la reacción se complete, agregarle mayor cantidad de catalizador (5 mol % catalizador), sin embargo al aumentar el catalizador estas reacción llegan a ser completas con conversiones por encima de 97% en tiempos máximo de reacción que van de 1 a 2 horas.

(C) Obtención de diariltioeteres a partir de distintos derivados de tiofenol y yodobenceno

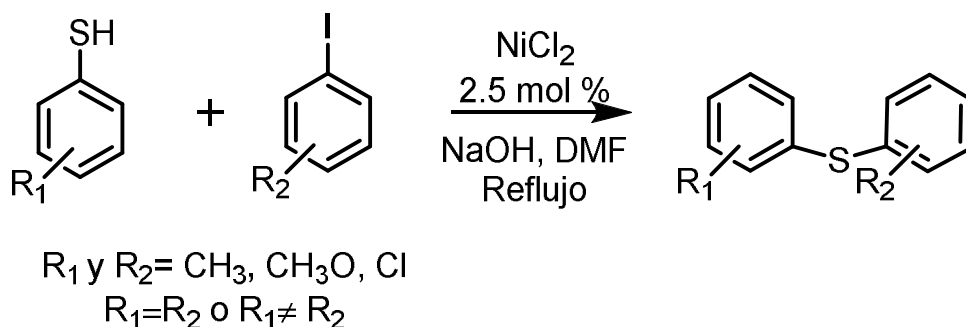
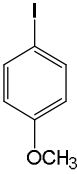
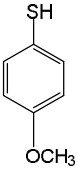
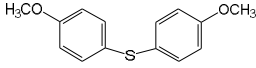
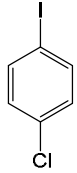
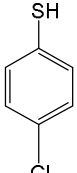
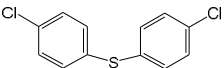
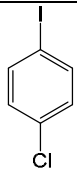
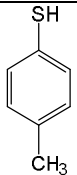
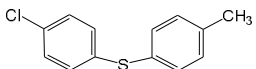
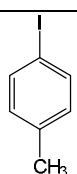
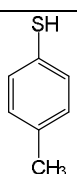
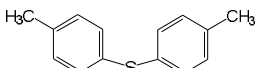
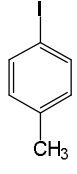
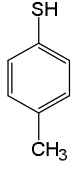
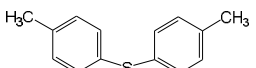
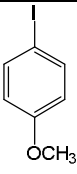
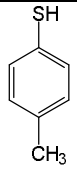
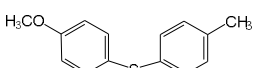


Figura III.3.10. Esquema de reacción para la obtención del diariltioéteres a partir de distintos derivados tiofenol y yodobenceno

Hasta ahora se ha estudiado la reacción base de formación de enlaces C-S en dos casos. *Caso 1:* con distintos sustituyentes presentes en el tiol ($R_1\text{-PhSH}$), y *Caso 2:* con los sustituyentes en el yoduro de arilo ($R_2\text{-PhI}$). Ahora se presenta un tercer caso en la que se lleva a cabo la reacción de acoplamiento C-S, en donde, tanto el tiol como el yoduro de arilo contienen diferentes sustituyentes (Figura III.3.9).

Tabla III.3.9. Obtención diversos diariltioéteres a partir de distintos derivados de tiofenol y yodobenceno

Entrada	Ioduro de arilo	Tiol	Producto	T(h)	% GC ^c
1				0.5	99
2				2	98
3				2	95
4				5	97
5 ^a				2	99
6				0.5	90

^a Se ha utilizado 5% de catalizador

En la Tabla III.3.9 para la Entrada 1, se observa que el tiol y el yoduro de arilo contienen como sustituyente el grupo metoxi, en esta oportunidad se obtiene un 99% de conversión del producto en media hora. Para la demás reacciones se obtienen rendimientos que van del 90 al 99 % en tiempos de reacción de entre media hora y dos horas, con excepción de la Entrada 4, reacción entre el 4-iodotolueno y el 4-metilbenzenetiol, en el que se obtiene un 97% en 5 horas en este caso se hizo una segunda reacción (Entrada 5) en la que se aumentó el catalizador a 5%mol y se logró acortar el tiempo de reacción de 5 a 2 horas obteniéndose un 99% de rendimiento.

(D) Influencia de sustituyentes cloro y bromo en los sustratos

Como tendencia general se observa que, la reacción de acoplamiento C-S no se ve activada por la presencia de cloro en los sustratos (Tabla III.3.8. Entradas 5, 7 y 8), pero en aquellas reacciones donde hay presencia de bromo si es activada (Tabla III.3.10).

Hemos podido observar en la Entrada 3, reacción entre el 2-bromoyodobenceno y el tiofenol, que existe una competencia entre el yodo y el bromo en la reacción catalítica, obteniéndose así un bajo rendimiento del 64% y subproductos derivados de la reacción con el bromo. Se encontraron dos subproductos uno proveniente de la reacción de acoplamiento C-S activada por la presencia del bromo, dando como resultado el PhSPHl (2-tioeter-yodobenceno) (Figura III.3.11.a) y el otro proveniente de la reacción catalítica tanto del bromo como del yodo al mismo tiempo y produciendo PhSPHSPH (Figura III.3.11.b). También se encontró reactivo sin reaccionar y formación de el difenildisulfuro, típico producto de oxidación de este tipo de acoplamientos C-S.

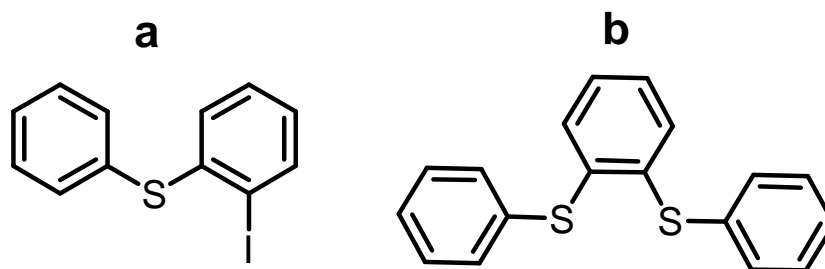


Figura III.3.11. Subproductos provenientes de la reacción 1-bromo-yodobenceno y el tiofenol.

Cuando el sustituyente bromo está en el tiofenol también se observa competencia pero en menor medida ya que se obtiene el 90% del rendimiento del producto en media hora (Entrada 2) y menor cantidad del subproducto derivado del bromo.

Tabla III.3.10. Influencia del sustituyente bromo en los sustratos para la obtención diariltioéteres

Entrada	Ioduro de arilo	Tiol	Producto	T(h)	% GC ^c
1				5	8
2				0.5	90
3				5	64

En general se observa que con el sistema catalítico de níquel se obtienen muy buenos resultados de conversión en poco tiempo de reacción, pero hay que destacar que dependiendo de en que sustrato esté contenido el sustituyente la reacción será más eficiente o menos eficiente.

3.4. Obtención catalítica de diariltioéteres a partir de CuI como catalizador

Existen algunos ejemplos en la bibliografía que muestran la obtención de altas conversiones de producto, utilizando exclusivamente sales de Cu(I) en ausencia de ligando, pero con altas temperaturas y tiempos de conversión.⁹

En vista de que con el sistema catalítico de níquel se han encontrado muy buenos resultados para obtención de difeniltioéteres, se ha ampliado el estudio a sales de cobre, para esto se ha tomado la reacción modelo del níquel (Figura III.3.6).

3.4.1 Optimización de condiciones de reacción

Se han estudiado las condiciones de reacción óptimas de reacción utilizando como catalizador diversas sales de Cu(I) (CuI, CuCl y $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$) (Figura II.3.12). De los resultados obtenidos (Tabla III.3.11) se puede destacar la entrada 1 en que se usa como catalizador el CuI cuya conversión es mayor al 99 % de difenilsulfuro en 1 hora de reacción, siendo uno de los mejores catalizadores en este ensayo, seguido del $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (Entrada 3) con un 95% en 2 horas, y finalmente el CuCl con 97%-4h (Entrada 2).

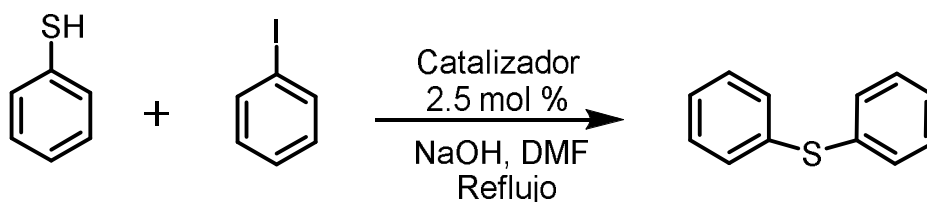


Figura III.3.12. Esquema de reacción para la obtención del diariltioéteres variando el tipo de catalizador

Tabla III.3.11. Evaluación de la reacción catalítica de la Figura III.3.12, con diversos catalizadores de Cu(I)

Entrada	Catálisis	Tiempo (h)	%GC
1	CuI	1	>99
2	CuCl	4	97
3	[Cu(CH ₃ CN) ₄] BF ₄	2	95

Como se puede observar las tres sales de cobre estudiadas dan buenos resultados, siendo claramente la mejor la sal CuI, la cual posteriormente será usada para realizar pruebas adicionales y obtener diversos derivados de difeniltioéteres.

3.4.2. Estudios catalíticos con diversos sustratos para obtención de diariltioéteres.

Se han desarrollado diversos experimentos con la idea de estudiar el comportamiento de diferentes derivados del tiofenol y de yoduro de arilo en el sistema catalítico de cobre (Figura III.3.13).

En la Tabla III.3.12 se muestran pares de ensayos en el que en cada reacción se obtiene el mismo producto pero partiendo de reactivos distintos. Se puede observar en las entradas 1 y 2 se obtiene el mismo producto el 1-metoxi-4-(feniltio)-benceno, en la entrada 1 se parte del derivado del tiofenol (4-Metoxitiofenol) y el yoduro de arilo y en la entrada 2 se parte del tiofenol y el derivado del yoduro de arilo (4-metoxi-yodobenceno). Según con los resultados obtenidos, cuando el sustituyente se encuentra en el tiofenol se obtiene 96% de conversión en 4 horas de reacción, en cambio cuando el sustituyente se encuentra en el yoduro de arilo se obtiene por encima del 98% de conversión del producto en 1 hora de reacción.

Siguiendo los resultados de la Tabla III.3.12, observamos que cuando el sustituyente es metil en la posición *-para* del tiofenol o el yoduro de arilo, se

obtiene una conversión del 95 % (4) y el 93% (5) del producto (1-metil-4-(feniltio)-benceno) en 4 horas de reacción para ambas reacciones.

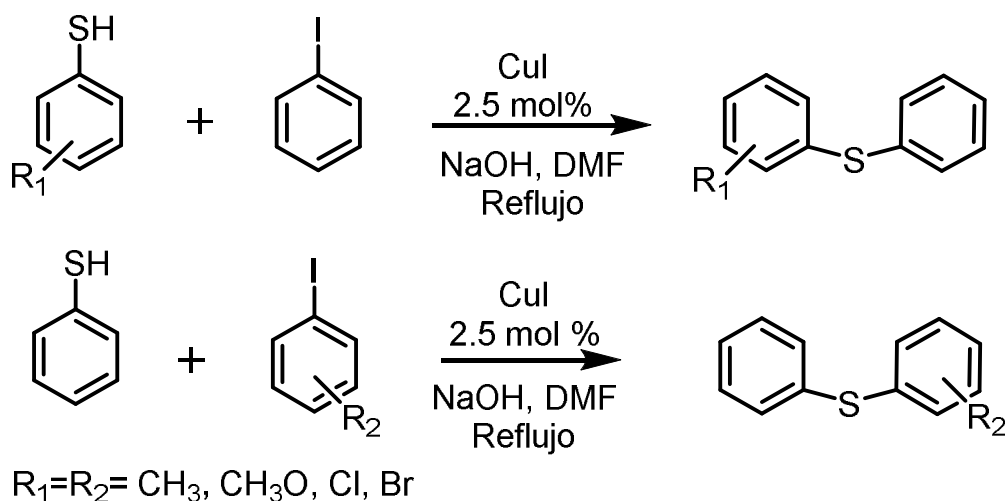
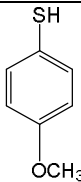
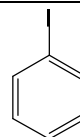
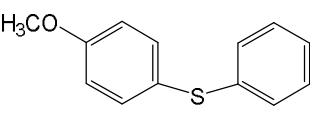
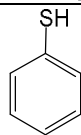
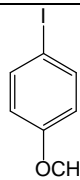
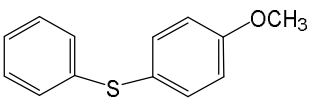
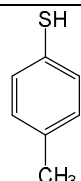
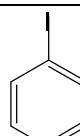
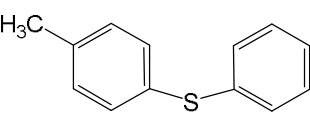
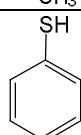
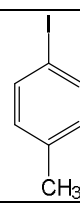
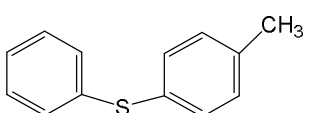
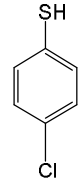
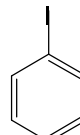
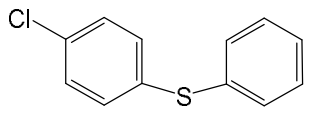
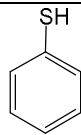
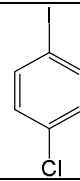
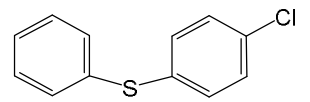
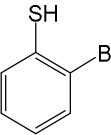
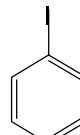
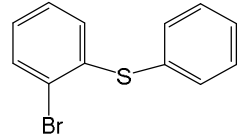
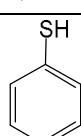
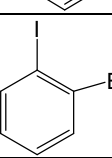
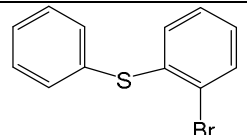
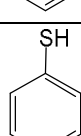
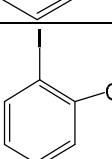
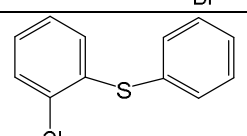
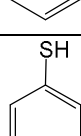
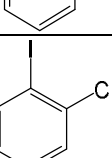
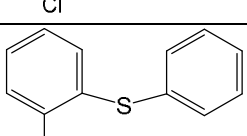


Figura III.3.13. Esquema de reacción para la obtención del diariltioéteres variando el tipo sustrato

Por otra parte con sustituyente cloro en la posición *-para*, ya sea en el derivado del tiofenol o el yoduro de arilo se observa que las dos reacciones transcurren en 1 hora con conversiones de 97% para la entrada 6 (derivado tiofenol) y por encima del 98% para la entrada 7(derivado yoduro de arilo).

En las entradas 8 y 9 con sustituyente bromo en posición *-orto*, cuyas reacciones obtienen conversiones del producto bastante elevadas del 98% en 2 horas de reacción para la entrada 8 y 98% de conversión en tan sólo media hora para la entrada 9. También se han realizado reacciones con sustituyentes cloro y metil en posición *-orto* (10 y 11), las cuales se han probado con el sustituyente en el yoduro de arilo únicamente. El producto (1-cloro-2-(feniltio)-benceno) de la entrada 10 se ha obtenido con una conversión del 97 % en 1 hora de reacción, en cuanto la obtención del 1-metil-2-(feniltio)-benceno (entrada 11), la conversión ha sido algo más baja, con tiempo de reacción más alto (93%-5h).

Tabla III.3.12. Obtención de diariltioéteres con diversos sustratos

Entrada	Tiol	Ioduro de arilo	Producto	T(h)	% GC ^b
1				4	96
2				1	<98
4				4	95
5				4	93
6				1	97
7				1	<99
8				2	98
9				0.5	98
10				1	97
11				5	93

En una vista general de los resultados se puede decir que se obtienen muy buenas conversiones de los productos estudiados, se encuentran conversiones por encima del 93% y con tiempos de reacción que van desde media hora hasta unas 5 horas en algunos casos. Es importante destacar que existen algunas reacciones en el que los sustituyentes se encuentran en el yoduro arilo (2, 7, 9, 10) en las que se obtienen conversiones por encima del 97% con tiempos de reacción bastante cortos que van de media hora a 1 hora de reacción. Existen reacciones que son menos eficientes teniendo el sustituyente en el yoduro de arilo, como es el caso del metilo, ya sea en posición *-orto* (5) o en *-para* (11), para estas reacciones las conversiones han sido del 93% en ambos casos, con tiempos de reacción de 4 y 5 horas respectivamente.

3.5. Bibliografía

1. (a) Patow, R.; Fenske, D. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1279. (b) Bates, C. G.; Gujadhur, R. K.; Venkataraman, D. *Organic Letters* **2002**, *4*, 2803. (c) Jung-Chen, Y.; Hung-Chen, H. *Organic Letters* **2006**, *8*, 5609.
2. Zhang, J.; Medley, C.M.; Krause, J.A.; Guan, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 6393.
3. (a)Guan, P.; Cao, C.; Liu, Y.; Li, Y.; He, P.; Chen, Q.; Liu, G.; Shi, Y. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 5987. (b)Martin, A.R.; Nelson, D. J.; Meiries, S.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *1*.
4. (a) Gillespie, J. A.; Dodds, D. L.; Kamer, P. C. J.; *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2751. (b) Fey, N.; Orpen, A. G.; Harvey, J. N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704. (c) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
5. Bencini, A.; Lippolis, V. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2096.
6. Jammi, S.; Barua, P.; Rout, L.; Saha, P.; Punniyamurthy, T. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1484.
7. Martinez, F.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* **2011**.
8. Zhang, Y.; Ngeow, K. C.; Ying, J. Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3495.
9. Yakamoto, T.; Ro-Sekine, Y. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1544.
10. Shanmugapriya, J.; Rajaguru, K.; Muthusubramanian, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1963.

IV. Parte Experimental

1. Instrumentación.

1.1. Resonancia Magnética Nuclear: Los diferentes productos obtenidos en este trabajo han sido caracterizados en los aparatos de autoservicio del *Servei de RMN* de la universidad Autònoma de Barcelona (UAB), utilizando los siguientes espectrómetros: Bruker AC-250 y Bruker Avance II 400. Los espectros de ^{31}P se han calibrado utilizando una disolución de ácido fosfórico al 85% (o ppm) como referencia externa y para ^{13}C y ^1H se ha utilizado el cloroformo. Los disolventes deuterados para hacer los análisis han sido, cloroformo, diclorometano y acetona. Los desplazamientos químicos δ están dados en ppm.

1.2. Espectrometría de Masas de Alta Resolución: Los productos sintetizados se han analizado mediante la técnica de espectrometría de masas en un aparato *microTOFQ* de Bruker, con fuente electrospray (HRMS-ESI+) *Apollo II*, en el Servicio de Análisis Químico de la UAB.

1.3. Cromatografía de Gases: Los productos obtenidos se han analizado en un aparato HP-G1800A, dotado de un inyector de Split, una columna capilar no polar HP-5 (5% difenilpolisiloxano-95% dimetilpolisiloxano) de 30 m, 0.32mm de diámetro interno y 0.25 μm de grosor de película, con un detector de masas (MS) de impacto electrónico. La cuantificación de los productos se ha hecho con un cromatógrafo de gases HP-5890 equipado de un detector de llama iónica (FID), el inyector y la columna capilar son similares al descrito anteriormente. Para el control de los productos, especialmente los obtenidos en los procesos de catálisis, se ha utilizado como patrón interno el *n*-decano, lo que permite cuantificar la formación progresiva de estos. La rampa de

temperatura optima utilizada para la separación por cromatografía de gases tiene una duración de 19.4 minutos. En principio la temperatura se mantiene en 60°C durante 10 minutos, seguido de un incremento de 50°C cada minuto hasta llegar a 280°C, finalmente se mantiene constante a 280°C por 5 minutos.

1.4. Análisis Elemental: Los análisis elementales de los productos sintetizados, ligandos y complejos, se han hecho en un aparato Carlo Erba CHN EA-1108, en el Servicio de Análisis Químico de la UAB (SAQ).

1.5. Infrarrojo: Los espectros infrarrojo de los productos en modo ATR (Attenuate Total reflection) se han registrado en el Servicio de Análisis Químico de la UAB en un espectrómetro IR Tensor 27 de Bruker equipado con un ATR de diamante de una sola reflexión (ATR Specac Golden Gate).

1.6. Difracción de rayos X: La estructura de aquellos compuestos de los que se han obtenido cristales de calidad adecuada se ha determinado por difracción de rayos X de monocristal, en Servicio de Rayos X de la UAB y el aparato utilizado fue un Bruker SMART APEX y el paquete de programas SHELX y WingX.¹ Para las representaciones gráficas se ha usado el programa ORTEP3v2.² Los cristales han sido difractados en MicroMounts™ y a temperatura ambiente. Las estructuras han sido resueltas por la autora bajo la orientación del Dr Ángel Álvarez-Larena.

2. Descripción de disolventes y reactivos utilizados

El éter dietílico, tolueno n-hexano, y el tetrahidrofurano se han destilado sobre sodio/benzofenona antes de ser usados. El diclorometano ha sido destilado sobre hidruro de calcio. Por otra parte la Dimetilformamida (DMF) se destila sobre hidruro de calcio, se almacena sobre tamiz molecular (4 Å) activado, un

máximo de 30 días, y la N,N,N', N'- tetrametiletilendiamina (TMEDA) se destila sobre KOH. Los reactivos de calidad comercial utilizados como compuestos de partida en algunas síntesis son: NiCl₂·6H₂O (250 gr, Fluka Chemika 98%), AgNO₃ (25 g, Aldrich 99%), AgBF₄ (10 g, ACROS, 99%). Compuestos como: AgCl, AgI, CuCl, CuI,³ [Cu(CNCH₃)₄](BF₄)⁴, y Ni(CF₃SO₃)₂ se han sintetizado según los procedimientos descritos en la bibliografía.

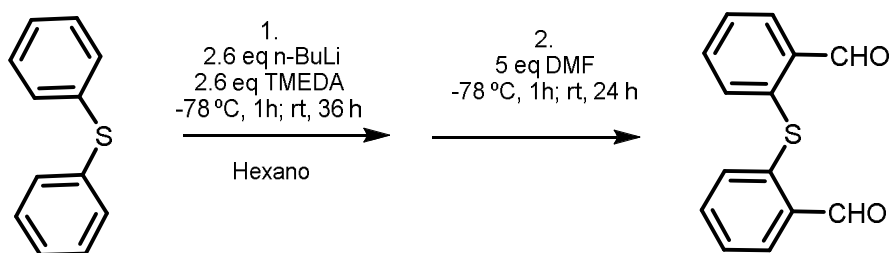
3. Síntesis y caracterización de ligandos:

El ligando DPTphos y una de las rutas sintéticas del ligando MPT han sido desarrollados según el procedimiento descrito en la tesis doctoral del Dr. Ignacio Tello.⁵ Los ligandos DPTS y DPTS2 se han obtenido siguiendo el procedimiento descrito en la tesis doctoral del Dr. Francisco Martínez.⁶

3.1. Síntesis de bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm):

Este ligando ha sido sintetizado en base al procedimiento descrito en la tesis doctoral del Dr. Ignacio Tello⁵, con algunas variaciones que están descritas a continuación.

Paso 1: Síntesis de 2,2'-tiodibenzaldehido



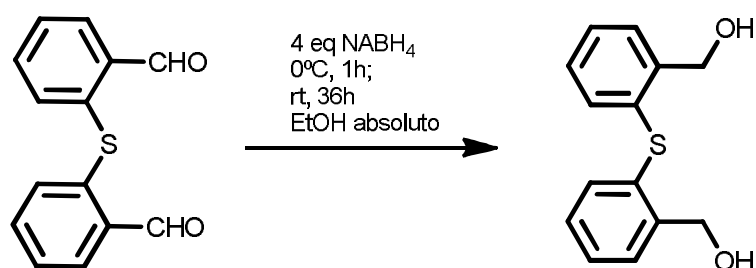
Se agregan 8 ml de difenil sulfuro (47.7 mmol), y 18 ml de N,N,N', N'-tetrametiletilendiamina (120 mmol), en 100 ml de hexano. La disolución se enfría a -78 °C usando acetona/N₂ líquido bajo atmosfera inerte.

Posteriormente se adicionan 48 ml de n-BuLi (2.5 M en hexano, 120 mmol) gota a gota. La disolución resultante de color beige se deja agitar a temperatura ambiente por 36 h. Una vez que transcurre el tiempo estimado se observa la formación de una suspensión beige la cual se enfría a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agregan 18.6 ml de N,N-dimetilformamida (240 mmol) gota a gota. En este punto la disolución obtenida se deja agitar a temperatura ambiente por 24 h. El disolvente de la mezcla resultante se evapora a sequedad por medio de vacío, el producto obtenido se trata con 50 ml de HCl al 5%, se deja agitar durante pocos minutos y se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 40 ml). Se separan las fases y la fase orgánica se lava con HCl al 5% (2 x 25 ml). Nuevamente se extrae la fase orgánica se seca con Na_2SO_4 y se filtra. Para finalizar el solvente es evaporado a sequedad por medio de vacío obteniéndose un aceite amarillo el cual se cristaliza en éter dietílico (10 ml) a 0°C , dando lugar a 8.7 g de 2,2'-tiodibenzaldehído (sólido amarillo), con un 75% de rendimiento.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

7.22 (2H, d), 7.51 (2H, q), 7.53 (2H, q), 8.01 (2H, d), 10.40 (s, 2H).

Paso 2: Síntesis de 2,2'-ditio(2,1-fenilen)dimetanol



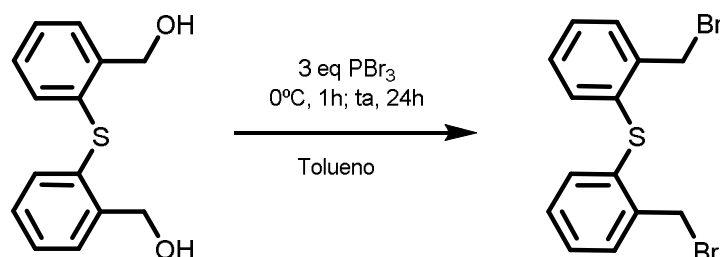
En un Schlenk de 250 ml se añaden 2.3 g de 2,2'-tiodibenzaldehído (10.2 mmol), 1.5 g de NaBH_4 (40 mmol) y 100 ml de EtOH a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. La disolución resultante se deja agitar a temperatura ambiente por 36 h, una vez transcurrido

este tiempo se evapora el disolvente hasta llegar a 30 ml aproximadamente. La mezcla obtenida se enfría a 0 °C y se añade una disolución desgasada de 50 ml de NaOH (3 M) manteniéndose en agitación durante 6 h. El producto se extrae con éter dietílico (3 x 40 ml), la fase orgánica se lava con agua (2 x 40 ml). Se separa nuevamente la fase orgánica, se seca con Na₂SO₄ y se filtra. Finalmente se evapora el disolvente a sequedad, obteniéndose 1.9 g de 2,2'-ditio(2,1-fenilen)dimetanol (sólido blanco) con un 80% de rendimiento.

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

4.80 (4H, s), 7.16-7.36 (6H, m), 7.53 (2H, m).

Paso 3: Síntesis del_bis (2-((bromometil)difenilfosfino)feniltioéter

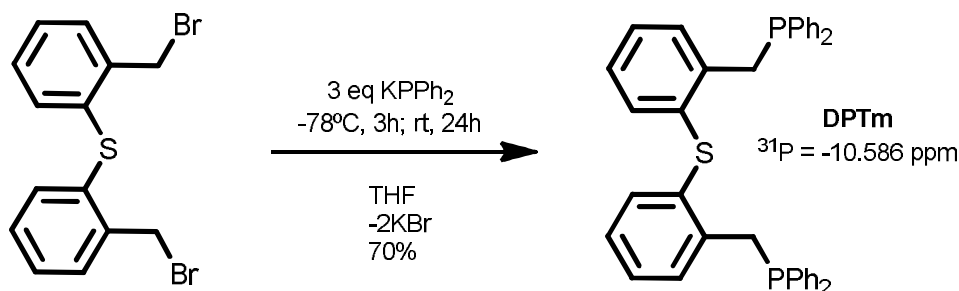


Se añaden 3.3 ml de tribromuro de fósforo (35.2 mmol) y 2.7 g de 2,2'-ditio(2,1-fenilen)dimetanol (11 mmol) en 100 ml tolueno seco a 0 °C. La mezcla obtenida se deja alcanzar la temperatura ambiente agitando por 24 h. Se evapora el disolvente aproximadamente a la mitad del volumen inicial, una vez alcanzado este volumen la disolución se enfría a 0 °C, y se trata con 50 ml de una disolución desgasada de NaOH (1M). El producto se extrae con éter dietílico seco (3 x 40 ml), se separan las fases y la fase orgánica se lava con agua desgasada (2 x 30 ml), se seca con Na₂SO₄ y se filtra. En este punto se evapora el disolvente a sequedad obteniéndose un sólido blanco el cual se lava con 10 ml de éter dietílico, y se filtra a través de cánula. Finalmente el filtrado es secado al vacío obteniéndose 3.4 g del producto con un 83% de rendimiento.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

4.73 (4H, s), 7.17 (2H, d), 7.20 (2H, q), 7.24(2H, q), 7.48 (2H, d)

Paso 4: Síntesis del bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm)



Bajo estrictas condiciones de atmosfera inerte se disuelven 1.2 g de bis(2-((bromometil)difenilfosfino)feniltioéter (3.23 mmol) en 40 ml de THF seco. La disolución se enfría a -78°C con un baño de acetona/nitrógeno líquido. Seguidamente se añaden gota a gota 19.3 ml de difenilfosfuro de potasio (0.5 M en THF, 9.67 mmol) agitando vigorosamente y manteniendo la temperatura de -78°C durante 3 h. Seguidamente se deja alcanzar la temperatura ambiente y se agita durante 24 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla resultante se lleva a 0°C y se trata con 30 ml de una disolución desgasada de HCl 2N. En este punto, se evapora el disolvente de la mezcla por medio de vacío a unos a unos 15 ml de disolución aproximadamente, y se añaden 60 ml de disolución saturada de NH_4Cl previamente desgasada. Teniendo en cuenta las condiciones inertes de reacción, se extrae el producto con CH_2Cl_2 (3 x 40 ml). Una vez extraída la fase orgánica se seca con Na_2SO_4 y se filtra vía cánula. El disolvente es evaporado a sequedad por medio de vacío, obteniéndose un aceite blanquecino. El producto se purifica añadiendo 20 ml de MeOH, manteniéndolo a reflujo y en agitación durante 2 h. Finalmente el

producto (sólido blanco) se filtra vía cánula y se seca al vacío, obteniéndose 1.4 g de bis-(2-(difenilfosfino)metil)feniltioéter (DPTm) con un 84% de rendimiento.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

-10.586(s).

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

3.66 (4H, s), 7-7.48 (18H Ar, m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

34.18 (d), 127.01, 127.07, 127.1, 128.35, 128.45, 128.81, 130.48, 130.58, 132.34, 133.12, 133.33, 135.38, 135.44, 138.10, 138.28, 138.48, 138.56.

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3045, 1627, 1467, 1431, 1331, 745, 692

Análisis Experimental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}$ (%): C, 78.33; H, 5.54; S, 5.50. Experimental(%): C, 77.88; H, 5.58; S, 5.01

3.2. Síntesis del (2-fenilfosfino)-difeniltioéter (MPT):

3.2.1. Ruta 1:

Se agregan 4 ml de difenil sulfuro (23.6 mmol), y 4.5 ml de N,N,N', N'-tetrametiletildiamina (30 mmol), en 50 ml de hexano. La disolución se enfría a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ usando etilenglicol/ N_2 líquido bajo atmósfera inerte. Posteriormente se adicionan 10 ml de n-BuLi (2.5 M en hexano, 25 mmol) gota a gota. La disolución resultante de color beige se deja agitar a temperatura ambiente por 36 h. Una vez que transcurre el tiempo estimado se observa la formación de una suspensión la cual se enfría a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y se agregan 4.7 ml de clorodifenilfosfina (26.4 mmol) gota a gota. En este punto la disolución obtenida se deja agitar a temperatura ambiente por 24 h. El disolvente de la mezcla resultante se evapora a sequedad por medio de vacío, el producto obtenido se

trata con 25 ml de HCl al 5%, se deja agitar durante pocos minutos y se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 10 ml). Se separan las fases y la fase orgánica se lava con agua (2 x 10 ml). Nuevamente se extrae la fase orgánica se seca con Na₂SO₄ y se filtra. Para finalizar el solvente es evaporado a sequedad por medio de vacío obteniéndose un sólido aceitoso de color beige el cual se purifica sobre columna de sílica gel con, utilizando como eluyente CH₂Cl₂:hexano (1:2). Finalmente se obtiene 3.2 g del producto con un rendimiento de 37%.

³¹P{¹H} NMR: 101 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

-11.879(s).

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

6.89-6.92 (1H, m), 7.14-7.57 (18H, m).

¹³C{¹H} NMR: 400 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

126.996, 127.248, 128.507, 128.580, 128.91, 129.011, 129.601, 132.205, 132.309, 133.695, 135.803, 135.849, 135.915, 138.922, 139.011, 141.292, 141.569.

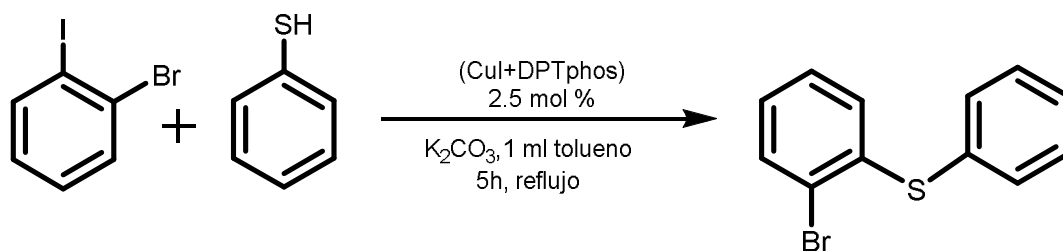
Análisis Elemental:

Calculado para C₃₈H₃₂P₂S (%): C, 77.81; H, 5.17; S, 8.65. Experimental(%): C, 76.74; H, 5.40; S, 8.64.

3.2.2. Ruta 2:

a) Síntesis del (2-bromofenil)-difeniltioeter (2bd):

i) Síntesis de (2-bromofenil)-difeniltioéter. Sistema catalítico de CuI+DPTphos



En un balón de dos bocas, se añaden 1.28 ml de 2-bromoyodobenzeno (10 mmoles), 1.07 ml de tiofenol (10mmol), 2.76 g de K₂CO₃ (20 mmol), 47.5 mg de CuI (0.25 mmoles), 138 mg de DPTphos (0.25 mmol) y 1 ml de tolueno. La mezcla se agita por 5 h a temperatura de reflujo. Seguidamente, se deja alcanzar la temperatura ambiente y el producto se extrae de la mezcla con diclorometano (4x10 ml). La disolución de color amarillo pálido se columna lentamente en una columna de sílica gel, para retener el catalizador y poder eliminarlo de la mezcla. Posteriormente, se hacen eluir otros 10 ml de diclorometano para arrastrar el producto que aun quedara retenido en la columna. Se evapora el disolvente de la disolución por medio de vacío dando lugar a sólido incoloro de 2.6 g con un 98% de rendimiento.

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

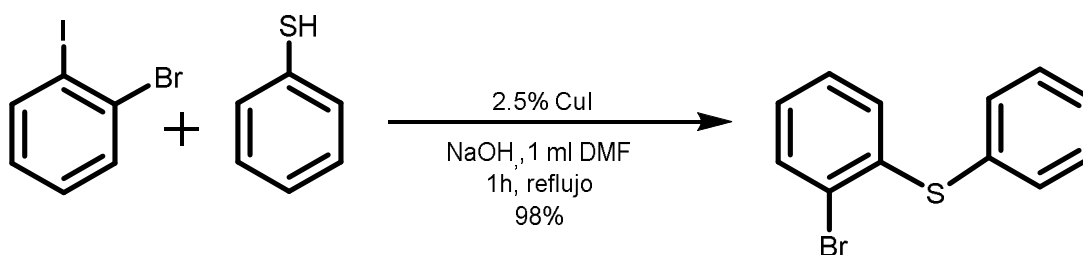
6.94-7.20 (3H, m), 7.39-7.50 (5H, m), 7.57-7.61(1H, m).

¹³C{¹H} NMR: 400 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

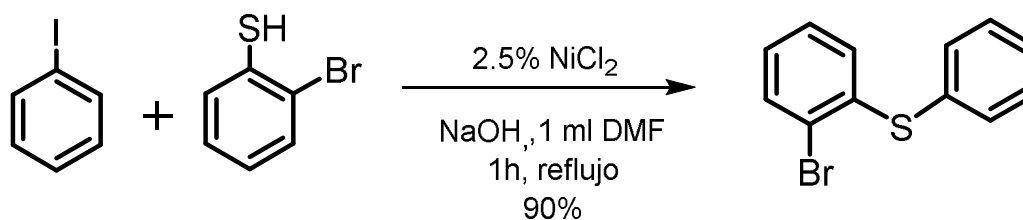
123.06, 127.19, 127.73, 128.36, 129.59, 129.77, 132.96, 133.38, 138.69

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales incoloros de este compuesto a partir de la evaporación lenta de una disolución del producto en tolueno. La calidad de estos cristales ha permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

ii) Síntesis de (2-bromofenil)-difeniltioéter. Sistema catalítico de CuI



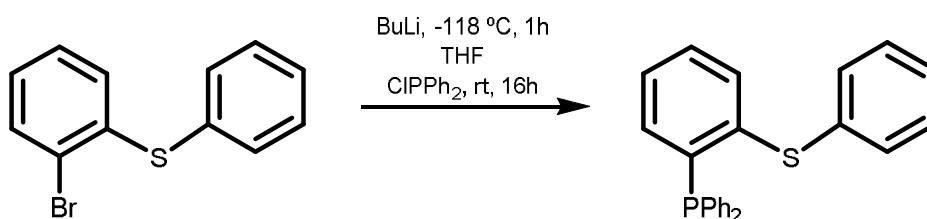
En un balón de dos bocas, se añaden 1.28 ml de 2-bromoyodobenzeno (10 mmoles), 1.07 ml de tiofenol (10mmol), 0.8 g de NaOH (20 mmol), 47.5 mg de CuI (0.25 mmoles), y 1 ml de DMF. La mezcla se agita por 1h a temperatura de reflujo. Seguidamente, se deja alcanzar la temperatura ambiente y el producto se extrae de la mezcla con diclorometano (4x10 ml). La disolución de color amarillo pálido se columna lentamente en una columna de sílica gel, para retener el catalizador y poder eliminarlo de la mezcla. Posteriormente, se hacen eluir otros 10 ml de diclorometano para arrastrar el producto que aun quedara retenido en la columna. Se evapora el disolvente de la disolución por medio de vacío dando lugar a sólido incoloro de 2.6 g con un 98% de rendimiento

iii) Síntesis de (2-bromofenil)-difeniltioéter. Sistema catalítico NiCl₂·H₂O

En un balón de dos bocas, se añaden 1.12 ml de yodobenzeno (10 mmoles), 1.17 ml de 2- bromotiofenol (10mmol), 0.8 g de NaOH (20 mmol), 59.4 mg de NiCl₂·H₂O (0.25 mmoles), y 1 ml de DMF. La mezcla se agita por 1h a temperatura de reflujo. Seguidamente, se deja alcanzar la temperatura ambiente y el producto se extrae de la mezcla con diclorometano (4x10 ml). La disolución de color amarillo pálido se columna lentamente en una columna de sílica gel, para retener el catalizador y poder eliminarlo de la mezcla. Posteriormente, se hacen eluir otros 10 ml de diclorometano para arrastrar el

producto que aun quedara retenido en la columna. Se evapora el disolvente de la disolución por medio de vacío dando lugar a sólido incoloro de 2.4 g con un 90% de rendimiento

b) Síntesis del (2-fenilfosfino)-difeniltioéter:



En un schlenk se disuelven 3.2 g de (2-bromofenil)-difeniltioeter (12mmol), en 70 ml de THF seco, se enfría a $-118\text{ }^\circ\text{C}$ con un baño de éter dietílico/nitrógeno líquido, bajo atmosfera de nitrógeno. Lentamente se agregan 4.9 ml de n-BuLi (12mmol), y se agita la disolución por 1h a $-118\text{ }^\circ\text{C}$. Transcurrida esa hora se añaden 2.2 ml de clorodifenilfosfina (12 mmol) gota a gota y se agita a temperatura ambiente durante 16h más. En este punto, se enfría a -78°C con un baño de acetona/nitrógeno liquido y se añaden, lentamente, 50 ml de NH_4Cl 10% desgasado. La mezcla resultante se mantiene en agitación constante durante 1h a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta las condiciones inertes de reacción, se separan las fases, la fase orgánica se lava con agua (2x15 ml), se seca con Na_2SO_4 y se filtra vía cánula. El disolvente es evaporado a sequedad por medio de vacío, quedando un aceite blanquecino que, finalmente, se lava con éter dietílico obteniéndose un sólido blanco el cual es purificado por medio de una columna sílica gel, utilizando como eluyente acetato de etilo:hexano (3:1). Finalmente se obtiene 3.9 g del producto con un 88% de rendimiento.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

-11.879 (s).

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

6.89-6.92 (1H, m), 7.14-7.57 (18H, m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

126.996, 127.248, 128.507, 128.580, 128.91, 129.011, 129.601, 132.205, 132.309, 133.695, 135.803, 135.849, 135.915, 138.922, 139.011, 141.292, 141.569.

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}$ (%): C, 77.81; H, 5.17; S, 8.65. Experimental(%): C, 76.74; H, 5.40; S, 8.64.

Cristalografía: Se han logrado obtener monocristales incoloros de calidad adecuada a partir de la evaporación lenta de una disolución del producto en tolueno. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del compuesto mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4. Síntesis y caracterización de complejos

4.1. Síntesis de $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$:

En un schlenck de 50 ml se disuelven 34 mg de CuCl (0.35 mmol) y 200 mg de DPTm (0.34 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH_2Cl_2 y 5 ml de CH_3CN , bajo atmosfera de nitrógeno. La disolución se mantiene en agitación y en reflujo durante 4 horas. A medida que avanza la reacción se observa la formación de un sólido blanco. Una vez terminada la reacción, la mezcla resultante se filtra vía cánula, y el sólido blanco formado se lava con hexano. Finalmente el producto se seca al vacío obteniéndose 212 mg con un 91% de rendimiento.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

-12.34

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

6.79-7.43 (28 H, m), 3.46 (4H, s).

HRMS: ESI+ m/z

$[\text{M}+\text{Na}^+]= 645.1003$ exp; 645.0990 calculada para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{SCu}^+$

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{ClCuP}_2\text{S}$ (%): C, 66.96; H, 4.73; S, 4.70. Experimental: C, 65.84; H, 4.77; S, 4.47

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada, a partir de la disolución del complejo en CH_2Cl_2 y por medio técnicas de difusión de vapor CH_2Cl_2 /hexano. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$:

En un schlenck de 50 ml se añaden 66 mg de CuI (0.35 mmol) y 200 mg de DPTm (0.34 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH_2Cl_2 y 5 ml de CH_3CN , bajo atmosfera de nitrógeno. La disolución se mantiene en agitación y reflujo durante 4 horas. Se observa la formación de un sólido blanco en el transcurso de la reacción. Una vez acabada la reacción, la mezcla resultante se filtra vía cánula, y el sólido blanco se lava con hexano. Finalmente el producto es secado mediante vacío obteniéndose 236 mg (89% de rendimiento).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

-13.03

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

6.67-7.29 (28 H, m), 3.49 (4H, s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

127.98 128.05, 128.09, 128.29

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3045, 1627, 1467, 1431, 1331, 745, 692

HRMS: ESI+ m/z

[M+Na⁺]= 645.0980 exp; 645.0966 calculada para C₃₈H₃₂P₂SCu⁺

Análisis Elemental:

Calculado para C₃₈H₃₂ClCuP₂S (%): C, 59.03; H, 4.17; S, 4.15. Experimental: C, 58.39; H, 4.24; S, 4.08.

4.3. Síntesis de [Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄]:

En un schlenck de 50 ml se añaden 113 mg de [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] (0.32 mmol) y DPTm 185 mg (0.32 mmol) en 10 ml de una mezcla al 50% de CH₂Cl₂ y CH₃CN, bajo atmosfera de nitrógeno. En reflujo y agitación durante 4 horas. El disolvente de la disolución obtenida se evapora completamente mediante vacío obteniéndose un sólido blanco. Dicho sólido es filtrado y posteriormente lavado con hexano. Finalmente se seca por medio de vacío obteniéndose 207 mg del producto con un 95% de rendimiento.

³¹P{¹H} NMR: 101 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

-5.62

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

6.68-7.58 (m 28 H), 3.51 (s, 4 H)

¹³C{¹H} NMR: 400 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

129.26, 129.33, 129.41, 129.55, 131.02, 133.71

IR (ATR) [cm^{-1}]: 3045, 2274, 1050, 1627, 1467, 1431, 1331, 745, 692

HRMS: ESI+ m/z

$[M+Na^+]= 645.0981$ exp; 645.0966 calculada para $C_{38}H_{32}P_2SCu^+$

4.4. Síntesis de $[CuCl(MPT)_2]$:

En un schlenck de 50 ml se añaden 17 mg de CuCl (0.18 mmol) y 130 mg de MPT (0.35 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH_2Cl_2 y 5 ml de CH_3CN , bajo atmosfera de nitrógeno. La solución se mantiene en reflujo y agitación durante 5 horas. Se obtiene así una disolución amarillenta la cual se reduce a 2 ml, aproximadamente, y se añade éter dietílico hasta observar la formación de un precipitado blanco amarillento. Una vez se logra precipitar el sólido se filtra vía cánula, y se lava con éter dietílico, finalmente se seca mediante vacío obteniéndose 105 mg del producto con un 74% de rendimiento.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR: 101 MHz, $CDCl_3$, 298K, δ (ppm)

-7.66

1H NMR: 250 MHz, $CDCl_3$, 298K, δ (ppm)

7.02-7.67 (19H, m)

HRMS: ESI+ m/z

$[M+Na^+]= 803.1181$ exp; 803.1182 calculada para $(C_{24}H_{19}PS)_2Cu^+$

Análisis Elemental:

Calculado para $C_{48}H_{38}ClCuP_2S_2$ (%): C, 68.64; H, 4.56; S, 7.63. Experimental: C, 66.39; H, 4.84; S, 6.98.

4.5. Síntesis de $[Cu(MPT)_2]$:

En un schlenck de 50 ml se añaden 44 mg de CuI (0.23 mmol) y 170 mg de MPT (0.46 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH_2Cl_2 y 5 ml de CH_3CN , bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla se mantiene a reflujo y agitación durante 5 horas. La disolución amarillenta resultante se reduce a 2 ml aproximadamente y se le agrega éter dietílico hasta ver la aparición de un sólido amarillento. Una

vez se logra precipitar el sólido, éste se filtra y se lava con éter dietílico. Finalmente el producto se seca mediante vacío obteniéndose 146 mg con un 68% de rendimiento.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

-14.09

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

7-7.74 (9H, m)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

127.32, 127.72, 128.06, 128.28, 128.17, 128.59, 129.57, 130.63, 131.19, 131.63, 131.91, 132.10, 132.27, 133.47, 133.84, 133.98, 134.36, 136.96, 137.31, 137.56, 141.60, 141.91

HRMS: ESI+ m/z

$[\text{M}+\text{Na}^+]= 803.1181$ exp; 803.1177 calculada para $(\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PS})_2\text{Cu}^+$

Análisis Elemental:

Calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{ClCuP}_2\text{S}_2$ (%): C, 61.90; H, 4.11; S, 6.88. Experimental: C, 59.04; H, 3.54; S, 6.02.

4.6. Síntesis de $[\text{AgCl}(\text{DPTm})]$

En un schlenck de 50 ml de vidrio ámbar inactínico se añaden 37 mg de AgCl (0.26 mmol) y 150 mg de DPTm (0.26 mmol) en 10 ml de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), bajo atmosfera de nitrógeno. Se mantiene en reflujo y agitación durante 5 horas. A medida que avanza la reacción se observa la formación de un sólido blanco. La mezcla resultante se filtra vía cánula, y el sólido blanco se lava con hexano, finalmente se seca mediante vacío, obteniéndose 135 mg del producto y un 72% de rendimiento.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

37.23; doblete centrado en 5.6

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

6.6-7.7 (28 H, m), 3.6 (4H, s).

HRMS: ESI+ m/z

$[\text{M}+\text{Na}^+]= 691.0743$ exp; 691.0741 calculada para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}\text{Ag}^+$

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada, a partir de la disolución del complejo en CH_2Cl_2 y por medio de técnicas de difusión de vapor CH_2Cl_2 /hexano. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.7. Síntesis de $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$

En un schlenck de 50 ml de vidrio ámbar inactínico se añaden 61 mg de AgI (0.26 mmol) y 150 mg de DPTm (0.26 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH_2Cl_2 y 5 ml de CH_3CN , bajo atmosfera de nitrógeno. Durante 5 horas se mantiene bajo reflujo y agitación. A medida que avanza la reacción se observa la formación de un sólido blanco. La mezcla resultante se filtra vía cánula, y el sólido blanco se lava con hexano, finalmente se seca obteniéndose 149 mg del producto con un 71% de rendimiento.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

38.79; doblete centrado en -7

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

3.63 (4H, s); 6.62-7.52(18H Ar, m).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

34.76, 127.51, 128.09, 128.39, 128.43, 128.48, 130.06, 130.52, 132.28, 132.32, 132.81, 133.27, 133.35, 133.42

HRMS: ESI+ m/z

[M+Na⁺]= 691.0743 exp; 691.0737 calculada para C₃₈H₃₂P₂SAg⁺

Análisis Elemental: Calculado para C₃₈H₃₂IAgP₂S (%): C, 55.83; H, 3.95; S, 3.92. Experimental: C, 54.36; H, 4.01; S, 3.95.

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada, a partir de la disolución del complejo en CH₂Cl₂ y por medio de técnicas de difusión de vapor CH₂Cl₂/hexano. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.8. Síntesis de [Ag(DPTm)NO₃]

En un schlenck de 50 ml de vidrio ámbar inactínico se añaden 61 mg de AgNO₃ (0.26 mmol) y 150 mg de DPTm (0.26 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH₂Cl₂ y 5 ml de CH₃CN, bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla se mantiene en agitación y en reflujo durante 5 horas. El disolvente de la disolución se evapora hasta al alcanzar aproximadamente 2 ml de volumen y se agrega hexano hasta observar un precipitado blanco amarillento. La mezcla resultante se filtra, y el sólido se lava con hexano, finalmente se seca mediante vacío obteniéndose 92 mg del producto con un 71% de rendimiento.

³¹P{¹H} NMR: 101 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

Doblete de doblete centrados en -1.12- (-5.89)

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

3.67 (4H, s); 6.66-7.49(18H Ar, m).

IR (ATR) [cm⁻¹]: 3045, 1627, 1467, 1434, 1431, 1331,1295, 745, 692

HRMS: ESI+ m/z

[M+Na⁺]= 691.0743 exp; 691.0751 calculada para C₃₈H₃₂P₂SAg⁺

Análisis Elemental: Calculado para C₃₈H₃₂AgP₂SNO₃ (%): C, 60.65; H, 4.29; N, 1.86; S, 4.26. Experimental: C, 59.59; H, 4.26; N, 1.85; S, 3.83.

4.9. Síntesis de [AgCl(MPT)₂]

En un schlenck de 50 ml se añaden 63 mg de AgI (0.27mmol) y 198 mg de MPT (0.54 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH₂Cl₂ y 5 ml de CH₃CN, bajo atmosfera de nitrógeno. Durante 5 horas se mantiene la mezcla a reflujo y con agitación. Tras este tiempo, se obtiene una disolución amarillenta con un sólido blanco amarillento. Esta suspensión se reduce a 2 ml, aproximadamente, y se añade hexano para intentar precipitar la mayor cantidad de producto posible. El sólido resultante se filtra vía cánula, y se lava con éter dietílico. Finalmente, el producto se seca obteniéndose 146 mg con un rendimiento de 68%.

³¹P{¹H} NMR: 101 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

-0.33

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

7-7.74 (9H, m)

HRMS: ESI+ m/z

[M+Na⁺]= 809.0934 exp; 849.0937 calculada para (C₂₄H₁₉PS)₂Ag⁺

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada, a partir de la disolución del complejo en CH₂Cl₂ y por medio de evaporación lenta del disolvente (CH₂Cl₂). Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.10. Síntesis de [Ag(MPT)₂I]

En un schlenck de 50 ml se añaden 63 mg de AgI (0.27mmol) y 198 mg de MPT (0.54 mmol) en una mezcla de 5 ml de CH₂Cl₂ y 5 ml CH₃CN, bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla se mantiene en reflujo y en agitación durante 5 horas. Se obtiene una disolución amarillenta la cual se reduce a 2 ml, aproximadamente, y se añade hexano hasta la aparición de un sólido blanco. Una vez se obtiene el precipitado, se filtra, y se lava con éter dietílico.

Finalmente se seca mediante vacío obteniéndose un rendimiento de 125 mg; 70%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

-5.10

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

7-7.74 (9H, m)

HRMS: ESI+ m/z

$[\text{M}+\text{Na}^+]= 809.0934$ exp; 849.0932 calculada para $(\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PS})_2\text{Ag}^+$

4.11. Síntesis de $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$

En un schlenck de 50 ml se añaden 51 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22mmol) y 120 mg de DPTphos (0.22 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 , bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla se mantiene en reflujo y agitación durante 4 horas. A medida que avanza la reacción se observa la aparición de un sólido verde oliva. Una vez transcurridas las 4 horas la mezcla resultante se reduce a 5 ml, aproximadamente, se filtra vía cánula, y el sólido verde oliva obtenido se lava con hexano. Finalmente, el producto se seca mediante vacío alcanzando un rendimiento de 111 mg; 75%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 101 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

33.95-34.89

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: 1481, 1434, 1259, 1096, 1024, 743, 690

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada, a partir de la disolución del complejo en CH_2Cl_2 y por medio de técnicas de difusión de vapor CH_2Cl_2 /hexano. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

También se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada del compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]\cdot[\text{DPTO}_2]$, provenientes de la disolución del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ en acetonitrilo, usando la técnica de cristalización de evaporación lenta de disolventes en medio vapor acetonitrilo/hexano. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.12. Modificación del entorno de coordinación del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ usando la sal NaBF_4

En un schlenck de 50 ml se añaden 296 mg de $[\text{NiCl}_2\text{DPTphos}]$ (0.43mmol) y 47 mg de NaBF_4 (0.43 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 , bajo atmosfera de nitrógeno. La disolución se mantiene en agitación constante y a temperatura ambiente durante 3 horas. A medida que avanza la reacción se observa como la disolución cambia de color verde oliva a rojo vino. se filtra vía cánula, y el sólido se lava con hexano, finalmente se seca obteniéndose un rendimiento de 202 mg del producto.

IR (ATR) $[\text{cm}^{-1}]$: 1481, 1434, 1253, 1053, 744, 690.

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada del complejo $[\text{Ni}_3\text{Cl}_6(\text{DPTO}_2)_2]$, a partir de la disolución del compuesto anterior (sólido rojo vino) en acetona, y por medio de evaporación lenta del disolvente. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.13. Modificación del entorno de coordinación del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ usando la sal NaI .

En un schlenck de 50 ml se añaden 51 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22mmol), y 120 mg de DPTphos (0.22 mmol) en 10 ml de acetona bajo atmosfera de nitrógeno y se deja reaccionar durante 1 hora, seguidamente se agregan 32 mg de NaI (0.22 mmol). La mezcla se mantiene en reflujo y agitación durante 4 horas. En

seguida que comienza la reacción se evidencia un color verde oliva, a medida que avanza la reacción el color cambia a verde oscuro, y hacia el final de la reacción, la disolución toma un color negro, que según cómo se observe, se pueden notar pinceladas tanto verde como violeta. Una vez trascurridas las 4 horas la mezcla resultante se reduce a 5 ml, aproximadamente, se filtra vía cánula, y el sólido obtenido se lava con hexano. Finalmente, el producto un sólido negro se seca mediante vacío.

IR (ATR) [cm⁻¹]: 1481, 1434, 1250, 1098, 1023, 743, 690

Cristalografía: Se ha logrado obtener monocristales de calidad adecuada del compuesto *fac*-[Ni(DPTO₂)₂](I₃)₂, a partir de la disolución del sólido negro en CDCl₃ y por medio de evaporación lenta del disolvente. Estos cristales han permitido la elucidación de la estructura del complejo mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

4.14. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(BF₄)₂·6H₂O.

Se disuelven 92 mg de NiBF₄ (0.27 mmoles) y 300 mg de DPTphos (0.54 mmoles) en una mezcla de CH₃CN/CH₂Cl₂ (10 ml, 1:1). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 3 horas, en este punto el disolvente de la disolución es evaporado a sequedad por acción del vacío. El producto es obtenido como un líquido oleoso de color verde intenso el cual se disuelve en 5 ml de acetona y posteriormente se agrega pequeñas cantidades de hexano hasta observar la aparición de un sólido verde intenso. Una vez precipitado la mayor cantidad de producto posible, se procede a filtrar el sólido vía cánula, el mismo es lavado con hexano y secado por medio de vacío. Finalmente el producto es obtenido como un sólido verde intenso con un rendimiento del 278 mg.

IR (ATR) [cm⁻¹]: 1480, 1435, 1256, 1052, 743, 693

UV-vis [nm]: 644 nm usando como disolvente CH₂Cl₂.

4.15. Estudio de reactividad del ligando DPTphos con $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

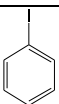
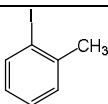
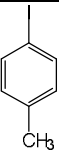
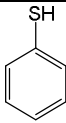
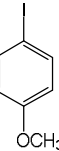
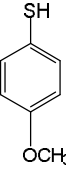
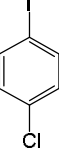
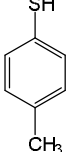
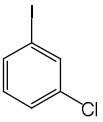
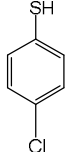
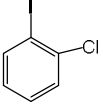
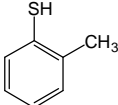
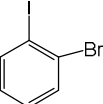
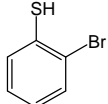
En un schlenck se agregan 77 mg de $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (22 mmoles) y 120 mg de DPTphos (22 mmoles) en 10 ml de CH_2Cl_2 . La suspensión se mantiene en agitación y a temperatura ambiente durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la disolución se concentra a un volumen aproximado de 5 ml, en este punto la mezcla es filtrada vía cánula. El producto de aspecto de sólido verde intenso es lavado con hexano y secado por acción del vacío.

IR (ATR) [cm^{-1}]: 1480, 1435, 1250, 1092, 1029, 744, 694

UV-vis [nm]: 633 nm usando como disolvente CH_2Cl_2 .

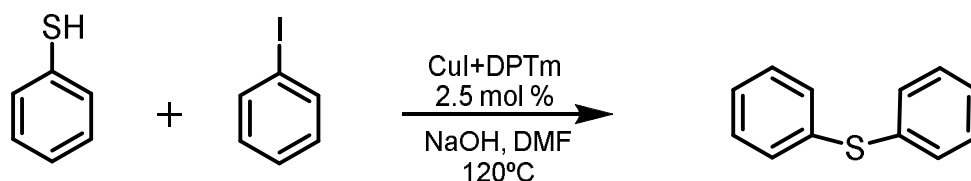
5. Reacciones catalíticas

Para llevar a cabo las reacciones catalíticas de obtención de diariltioéteres, se han utilizado condiciones de atmosfera de nitrógeno en todos los casos y los disolventes utilizados se han purificado previamente. Los sustratos utilizados han sido de calidad comercial, en la siguiente Tabla se puede ver reflejado los diversos tipos de reactivos, con su respectiva casa comercial y su porcentaje de pureza.

Reactivos	Observación	Reactivos	Observación
	500 g, Acros 98%		5 g, Aldrich 98%
	25 g, Aldrich 99%		1 Kg, SAFC 98%
	25 g, Aldrich 99%		5 g, Aldrich 97%
	25 g, Aldrich 99%		100 g, Aldrich 98%
	5 g, Aldrich 98%		100 g, Aldrich 97%
	5 g, Aldrich 99%		5 g, Aldrich 95%
	25 g, TCI 98%		25 g, TCI 98%

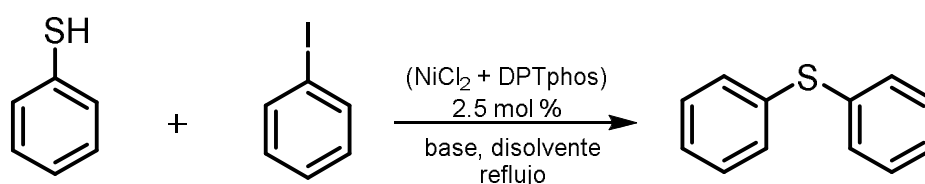
5.1. Método General de catálisis utilizando como catalizador CuI + DPTm

Se han evaluado la actividad catalítica de complejos de CuI, CuCl y Cu(CNMe)₄BF₄ con el ligando DPTm en la obtención de difeniltioeter, aquí solo se especifican las condiciones de reacción para el sistema CuI+DPTm, con NaOH como base y DMF de disolvente.



En un balón de dos bocas se añaden 10 mmoles de PhSH, 10 mmoles de PhI, 800 mg de NaOH (20 mmoles), 48 mg de CuI (0.25 mmoles), 146 mg de DPTm (0.25 mmoles), 1 ml de DMF, 0.1 ml de n-decano (patrón). La mezcla se lleva a temperatura de reflujo y se mantiene en agitación. La reacción es controlada hasta su término por medio de cromatografía de gases. Para la cuantificación de los productos, se toma la relación de áreas entre el yodoarilo correspondiente y los productos formados. Al finalizar la reacción se deja alcanzar temperatura ambiente. El producto se extrae de la mezcla con 4 porciones de diclorometano, la disolución de color amarillo, se columna lentamente por una pequeña columna de sílica para retener el catalizador y poder eliminarlo de la mezcla, posteriormente se hace eluir otros 10 ml de diclorometano para arrastrar el diariltioéter que aún pudiera quedar retenido en la columna. A la disolución resultante se elimina el disolvente por acción del vacío. Finalmente se obtiene el producto y se evalúa su rendimiento.

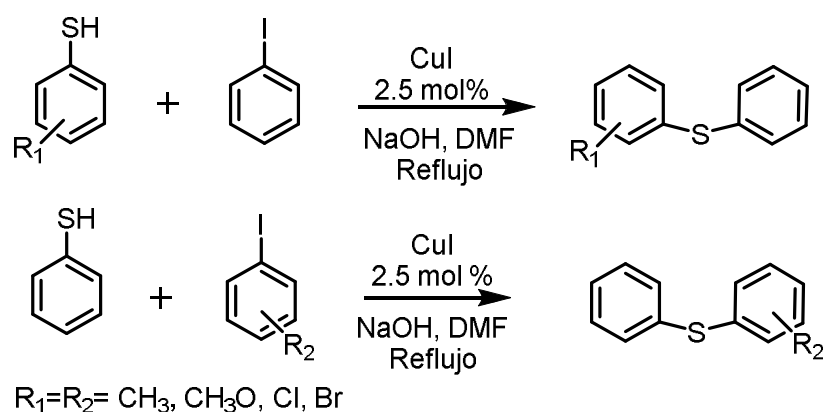
5.2. Método General de catálisis utilizando como catalizador NiCl_2 + DPTphos.



En un balón de dos bocas se añaden 10 mmoles de PhSH, 10 mmoles de PhI, 800 mg de NaOH (20 mmoles), 59 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmoles), 138 mg de DPTphos (0.25 mmoles), 1 ml de DMF, 0.1 ml de n-decano (patrón). La mezcla se lleva a temperatura de reflujo y se mantiene en agitación. La reacción es controlada hasta su término por medio de cromatografía de gases. Para la cuantificación de los productos, se toma la relación de áreas entre el yodoarilo correspondiente y los productos formados. Al finalizar la reacción se

deja alcanzar temperatura ambiente. El producto se extrae de la mezcla con 4 porciones de diclorometano, la disolución de color rojo vino, se columna lentamente por una pequeña columna de sílica para retener el catalizador y poder eliminarlo de la mezcla, posteriormente se hace eluir otros 10 ml de diclorometano para arrastrar el diariltioéter que aún pudiera quedar retenido en la columna. A la disolución resultante se elimina el disolvente por acción del vacío. Finalmente se obtiene el producto y se evalúa su rendimiento.

5.3. Método General de catálisis utilizando como catalizador sales de Cu(I)



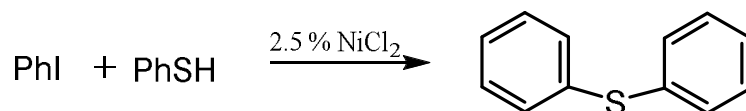
En un balón de dos bocas se añaden 10 mmoles de R-SH, 10 mmoles de R'-I, 800 mg de NaOH (20 mmoles), 48 mg de CuI (0.25 mmoles), 1 ml de DMF, 0.1 ml de n-decano (patrón). La mezcla se lleva a temperatura de reflujo y se mantiene en agitación. La reacción es controlada hasta su término por medio de cromatografía de gases. Para la cuantificación de los productos, se toma la relación de áreas entre el yodoarilo correspondiente y los productos formados. Al finalizar la reacción se deja alcanzar temperatura ambiente. Los productos obtenidos a partir de esta reacción no han sido aislados.

5.4. Método General de catálisis utilizando como catalizador sales de Ni(II)

En un balón de dos bocas se añaden 10 mmoles de R-SH, 10 mmoles de R'-I, 800 mg de NaOH (20 mmoles), 59 mg de NiCl₂·6H₂O (0.25 mmoles), 1 ml de DMF, 0.1 ml de n-decano (patrón). La mezcla se lleva a temperatura de reflujo y se mantiene en agitación. La reacción es controlada hasta su término por medio de cromatografía de gases. Para la cuantificación de los productos, se toma la relación de áreas entre el yodoarilo correspondiente y los productos formados. Al finalizar la reacción se deja alcanzar temperatura ambiente. El producto se extrae de la mezcla con 4 porciones de diclorometano, la disolución de color rojo vino, se columna lentamente por una pequeña columna de sílica para retener el catalizador y poder eliminarlo de la mezcla, posteriormente se hace eluir otros 10 ml de diclorometano para arrastrar el diariltioéter que aún pudiera quedar retenido en la columna. A la disolución resultante se elimina el disolvente por acción del vacío. Finalmente se obtiene el producto y se evalúa su rendimiento. En la mayoría de casos el rendimiento de los productos son superiores a 90 %.

Cabe destacar que en algunas reacciones se ha aumentado la cantidad de catalizador de 0.25 moles a 0.50 moles. Cuando sea el caso será especificado en cada reacción.

5.4.1. Obtención de tiofenilbenceno (difenilsulfuro)



El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioéter es de aspecto líquido acetoso amarillento.

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

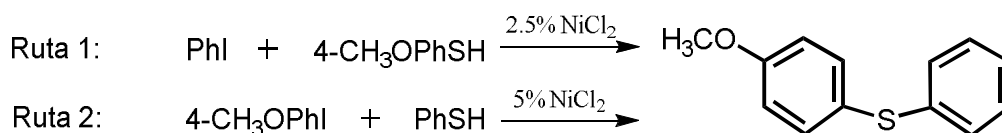
7.25-7.58 (m, 10H)

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

136.4, 131.7, 129.8, 127.6.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]

186.2 [186.05, (M)+].

5.4.2. Obtención de 1-metoxi-4-(feniltio)-benceno

Para la obtención de este producto se han ideado dos rutas sintéticas diferentes. La diferencia radica en el tipo de sustrato del que se parte para llevar a cabo la reacción. En un caso se tiene el grupo sustituyente metoxi en posición *para* al tiol (4- CH_3OPhSH , ruta 1) y en el otro el metoxi en posición *para* al yodoarilo (4- CH_3OPhI , ruta 2). Para ambas rutas el producto obtenido se ha purificado de la misma manera mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto líquido amarillento.

 ^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

6.81-7.73 (m 9H), 3.85 (s 1H)

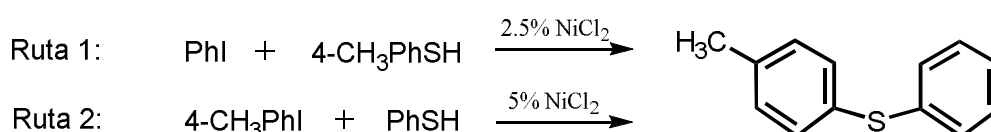
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

160.3, 138.5, 135.7, 129.7, 128.1, 126.1, 115.9, 55.3

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]: 216.2 [216.06, (M)+]; 201.1

[201.04(M-15)+].

5.4.3 Obtención de 1-metil-4-(feniltio)-benceno



Este producto se ha obtenido mediante dos vías distintas, en un primer caso el grupo metilo como sustituyente en posición *para* al tiol (4-CH₃PhSH, ruta 1) y en el otro caso en posición *para* al yodoarilo (4-CH₃PhI, ruta 2). En ambos casos se ha llevado a cabo el mismo procedimiento de purificación que consiste en cromatografiar el producto por medio de una columna con gel de sílice, utilizando diclorometano como eluyente. El producto obtenido finalmente es un líquido aceitoso amarillento.

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

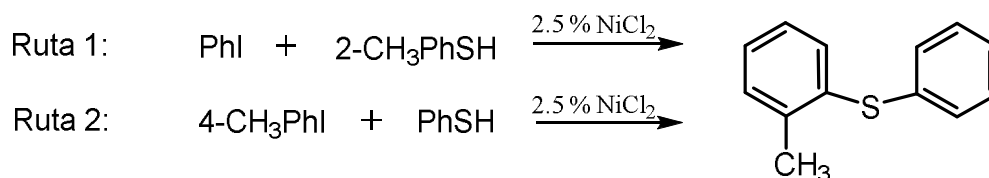
6.87-7.86 (m, 9H), 2.48 (s, 3H)

¹³C{¹H} NMR: 400 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

137.8, 137.6, 132.7, 131.9, 130.7, 130.2, 129.5, 126.8, 21.7.

GC-MS(EI) *m/z* [(calculada(asignación))]: 200.2 [200.07, (M)⁺]; 185.1 [185.01 (M-15)⁺].

5.4.4. Obtención de 1-metil-2-(feniltio)-benceno



Este producto se ha obtenido de dos formas distintas, en un caso el grupo metilo como sustituyente en posición *para* al tiol (2-CH₃PhSH, ruta 1) y en el otro caso en posición *para* al yodoarilo (2-CH₃PhI, ruta 2). En ambos casos se ha llevado a cabo el mismo procedimiento de purificación que consiste en cromatografiar el producto por medio de una columna con gel de sílice, utilizando diclorometano como eluyente. El producto obtenido finalmente es un líquido aceitoso amarillento.

¹H NMR: 250 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

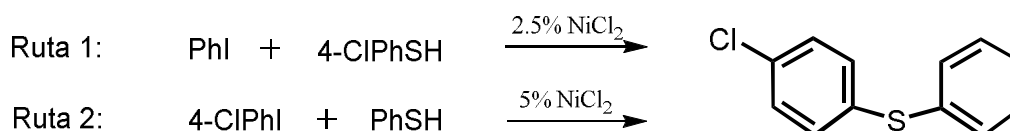
6.8-7.5 (m, 9H), 2.27 (s, 3H)

¹³C{¹H} NMR: 400 MHz, CDCl₃, 298K, δ (ppm)

156.6, 138.9, 138.0, 130.8, 128.0, 126.4, 124.7.

GC-MS(EI) *m/z* [(calculada(asignación))]: 200.2 [200.07, (M)+], 185.1 [185.26, (M-15)+].

5.4.5. Obtención de 1-cloro-4-(feniltio)-benceno



Se han seguido dos rutas distintas para obtener este producto, una ha sido con el cloro como sustituyente en la posición *para* al al tiol (4-ClPhSH, ruta 1) y la otra con el cloro en la posición *para* al yodoarilo (4-ClPhI, ruta 2). En los dos

casos la purificación del producto se ha realizado de la misma forma mediante cromatografía en columna en gel de sílice, con el diclorometano como eluyente. El producto se recoge como un líquido aceitoso levemente amarillo.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

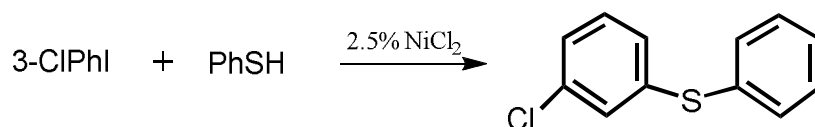
6.9-7.8 (m, 9H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

135.7, 135.2, 133.5, 132.6, 131.9, 129.9, 128.0.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]: 220.1 [220.01, (M)+].

5.4.6. Obtención de 1-cloro-3-(feniltio)-benceno



Una vez obtenido el producto, se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto líquido aceitoso amarillento.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

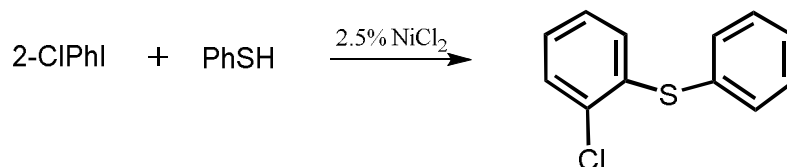
6.9-7.8 (m, 9H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

135.7, 135.2, 133.5, 132.6, 131.9, 129.9, 128.0.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]: 220.1 [220.01, (M)+].

5.4.7. Obtención de 1-cloro-2-(feniltio)-benceno



El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto líquido aceitoso amarillento.

$^1\text{H NMR}$: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

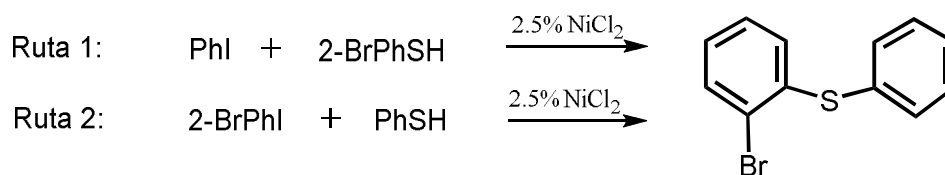
6.9-7.8 (m, 9H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

135.7, 135.2, 133.5, 132.6, 131.9, 129.9, 128.0.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]: 220.1 [220.01, (M)+].

5.4.8. Obtención de 1-bromo-2-(feniltio)-benceno



Se han seguido dos rutas distintas para obtener este producto, una ha sido con el bromo como sustituyente en la posición *para* al al tiol (4-BrPhSH, ruta 1) y la otra con el bromo en la posición *para* al yodoarilo (4-BrPhI, ruta 2). En los dos casos la purificación del producto se ha realizado de la misma forma mediante cromatografía en columna en gel de sílice, con el diclorometano como eluyente. El producto se recoge como un sólido transparente incoloro.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

6.94-7.20 (3H, m), 7.39-7.50 (5H, m), 7.57-7.61(1H, m).

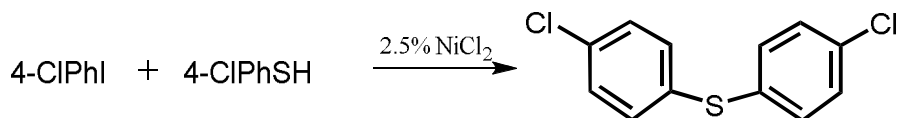
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

123.06, 127.19, 127.73, 128.36, 129.59, 129.77, 132.96, 133.38, 138.69

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]:

266.1 [266.01, (M)+].

5.4.9. Obtención de 1-cloro-4-[(4-clorofenil)tio]-benceno



El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto líquido aceitoso amarillento.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

7.26 (d, 4H), 7.76 (d, 4H).

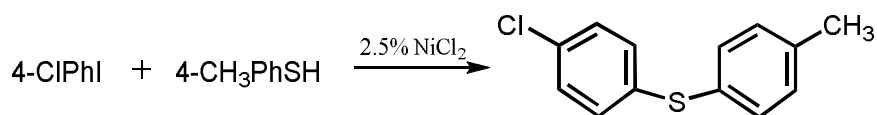
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

129.4, 130.6, 132.8, 133.8,

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]

254.1 [254.01, (M)+].

5.4.10. Obtención de 1-cloro-4-[(4-metilfenil)tio]-benceno



El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto sólido blanco con leve coloración amarilla.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

7.41-7.21 (m, 8H), 2.43 (s, 3H).

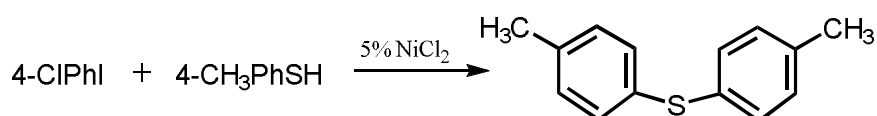
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

138.5, 136.6, 133.0, 132.9, 131.3, 130.9, 129.7, 21.8.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]

234.1 [234.03, (M)+].

5.4.11. Obtención de 1-cloro-4-[(4-metilfenil)tio]-benceno



El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto sólido blanco.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

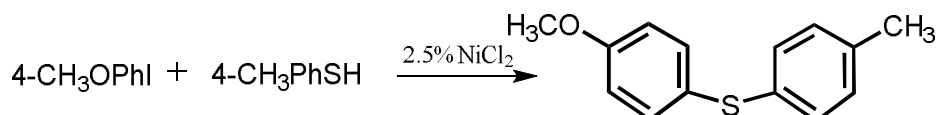
7.39-7.20 (m, 8H), 2.44 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

137.4, 133.3, 131.6, 130.4, 21.6.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]

214.2 [214.08, (M)+]; 199.1 [199.07, (M-15)+]

5.4.12. Obtención de 1-metoxi-4-[(4-metilfenil)tio]-benceno

El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto aceite amarillo.

 ^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

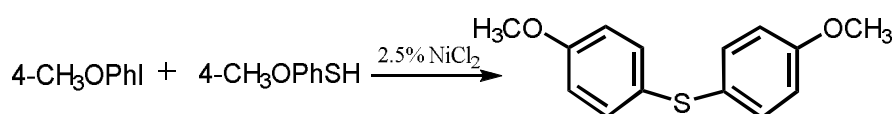
6.70 - 7.70 (8H), 3.86 (s, 3H), 2.41(s, 3H).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

160.0398, 138.6701, 136.3934, 134.8412, 130.3395, 129.9256, 116.9382, 115.4894, 55.7785, 21.5249.

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]

230.1 [230.08, (M)+]; 215.1 [215.07, (M-15)+].

5.4.13. Obtención de 1-metoxi-4-[(4-metoxifenil)tio]-benceno

El producto se ha purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, el diariltioeter es de aspecto líquido oleoso amarillo.

^1H NMR: 250 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

7.16 (d, 4H), 7.38 (d, 4H), 3.81 (s, 6H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 400 MHz, CDCl_3 , 298K, δ (ppm)

55.8, 114.9, 127.9, 128.0, 159.1

GC-MS(EI) m/z [(calculada(asignación))]

246.1 [246.2, (M)+].

6. Bibliografía

1. Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
2. Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
3. Brauer, G.; *Química Inorgánica Preparativa*. Barcelona, Editorial Reverté, **1958**.
4. Kubas, G. J. *Inorganic Syntheses*, **1979**, 19, 90.
5. Tello-Lopez, I.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* **2010**.
6. Martinez, F.; *Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona* **2011**.

V. Resumen y Conclusiones

1. Resumen y Conclusiones

- Se ha desarrollado un nuevo método de obtención del ligando MPT.
- Se han desarrollado tres nuevas vías catalíticas de obtención del compuesto (2-bromofenil)difeniltioéter.
- En dos de estas vías se ha utilizado sistemas catalíticos de Cu(I) para el acoplamiento C-S entre el 2-bromoyodobenceno y el tiofenol.
- En la tercera vía se ha utilizado NiCl₂ como catalizador para el acoplamiento C-S entre el yodobenceno y el 2-bromotiofenol.
- Se ha podido elucidar la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos (2-bromofenil)-difeniltioeter i MPT.
- Se ha estudiado la química de coordinación de los metales del Grupo 11, Cu(I) y Ag(I), con los ligandos DPTm y MPT.
- Con el ligando DPTm se han obtenido y caracterizado los complejos neutros [Cu(DPTm)X] (X= Cl⁻, I⁻) y el complejo catiónico [Cu(DPTphos)(MeCN)]BF₄.
- El estudio de difracción de rayos X del complejo [CuCl(DPTm)] han permitido confirmar la formación de un compuesto tetracoordinado de Cu(I) con geometría de pirámide trigonal. En dicho complejo el ligando DPTm actúa como tridentado PSP.
- Para los complejos [Cu(DPTm)I] y [Cu(DPTphos)(MeCN)]BF₄ se han propuesto geometrías de coordinación alrededor del Cu(I) similares a la hallada para el complejo [CuCl(DPTm)]
- Con el ligando DPTm se han obtenido y caracterizado los complejos neutros [Ag(DPTm)X] (X= Cl⁻, I⁻, NO₃⁻)
- Los estudios de difracción de rayos X de los complejos [Ag(DPTm)X](X = Cl⁻, I⁻) han permitido confirmar la formación de compuestos tetracoordinados de Ag(I) con geometría de pirámide trigonal. En dichos complejos el ligando DPTm actúa como tridentado.

- Para el complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})(\text{NO}_3)]$ se han propuesto dos posibles entornos de coordinación para el metal: un entorno tetracoordinado, en el que el ligando actuaría como bidentado uniéndose únicamente por los dos átomos de fósforo, o un entorno pentacoordinado en el que el DPTm actuaría como ligando tridentado uniéndose por sus tres heteroátomos. En ambos casos, el anión nitrato actuaría como ligando bidentado completando el entorno de coordinación de la plata.
- Con el ligando MPT se han obtenido y caracterizado los complejos neutros $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-$)
- Para los complejos $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-$) se han propuesto dos posibles entornos de coordinación para el metal: un entorno plano trigonal, en el que el ligando MPT actuaría como monodentado, uniéndose por el átomo de fósforo, o una geometría de bipirámide trigonal, en el que el ligando actuaría como bidentado P,S. En ambos casos el entorno de coordinación se completaría con el correspondiente haluro.
- Con el ligando MPT se han obtenido y caracterizado los complejos neutros $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-$)
- El estudio de difracción de rayos X del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ han permitido confirmar la formación de un compuesto molecular tricoordinado de Ag(I) con geometría plano trigonal. En él, los ligandos actúan como monodentados unidos, exclusivamente, por el átomo de fósforo.
- Para el complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}]$ se ha propuesto una geometría de coordinación similar a la hallada para el complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$
- Se ha estudiado la química de coordinación del Ni(II) con los ligandos DPTphos, DPTm, DPTS1 y DPTS2.
- Del estudio de reactividad del ligando DPTphos con Ni(II) se han podido aislar los compuestos neutros, $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$, $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})] \cdot [\text{DPTO}_2]$, $[\text{Ni}_3\text{Cl}_6(\text{DPTO}_2)_2]$ y el complejo iónico, $[\text{Ni}(\text{DPTO}_2)_2](\text{I}_3)_2$
- El estudio de difracción de rayos X del compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ ha permitido confirmar la formación de un complejo pentacoordinado de Ni(II) con geometría de bipirámide trigonal. En dicho complejo el ligando DPTphos actúa como tridentado.

- De la disolución del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$, y tras un tiempo de cristalización en presencia de aire, se han aislado cristales de la especie $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]\cdot[\text{DPTO}_2]$ cuyo estudio de difracción de rayos X ha mostrado la formación de un cocristal constituido por dicho complejo y ligando DPTphos doblemente oxidado (DPTO_2).
- Del estudio de la reactividad del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ con NaBF_4 y tras un tiempo de cristalización se han aislado monocristales del compuesto $[\text{Ni}_3\text{Cl}_6(\text{DPTO}_2)_2]$
- El estudio de difracción de rayos X del complejo $[\text{Ni}_3\text{Cl}_6(\text{DPTO}_2)_2]$ ha podido confirmado la formación de un compuesto de coordinación trímero simétrico de Ni(II) con coordinación octaédrica alrededor de los tres átomos metálicos. Las dos moléculas de DPTO_2 actúan como ligandos tridentados, ocupando una posición facial en cada átomo de Ni de los extremos del trímero. El átomo de Ni central está unido a 6 átomos de cloro que forman puente con los dos otros átomos de Ni.
- Del estudio de la reactividad del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ con NaI , y tras un tiempo de cristalización en presencia de aire, se han aislado monocristales del compuesto de coordinación *fac*- $[\text{Ni}(\text{DPTO}_2)_2](\text{I}_3)_2$
- El estudio de difracción de rayos X del compuesto *fac*- $[\text{Ni}(\text{DPTO}_2)_2](\text{I}_3)_2$ ha confirmado la formación de un complejo iónico hexacoordinado de Ni(II) con geometría octaédrica. Los dos ligandos DPTO_2 actúan como tridentados OSO ocupando la posición facial del octaedro.
- Es la primera vez que se ha obtenido el ligando DPTphos doblemente oxidado. El aumento de la sensibilidad de este ligando a la oxidación se puede atribuir a la interacción de éste en la formación de especies complejas de Ni(II).
- De dos ensayos catalíticos de obtención del difeniltioéter con el sistema $\text{NiCl}_2 + \text{DPTphos}$ como catalizador se han aislado monocristales del complejo *trans*- $[\text{Ni}(\text{PhPS})_2]$.
- Teniendo en cuenta los reactivos usados en estos procesos, podemos concluir que, la obtención de dicho complejo se deriva de la descomposición del ligando DPTphos en las correspondientes condiciones de reacción.
- El estudio de difracción de rayos X del complejo *trans*- $[\text{Ni}(\text{PhPS})_2]$ ha podido confirmar la formación de un complejo tetracoordinado de Ni(II) con

- geometría plano cuadrada distorsionada, en la que los dos ligandos actúan como didentados P,S situándose en posición relativa *trans* alrededor del centro metálico.
- Del estudio de reactividad del ligando DPTS1 con diferentes sales Ni(II) no ha sido posible aislar ningún compuesto. En el caso del ligando DPTS2 no se observa ninguna reacción entre el ligando y las sales de Ni(II)
 - Los compuestos de Cu (I) con el ligando DPTm, obtenidos en este trabajo, han sido evaluados como catalizadores en la reacción de condensación de Ullmann entre yodobenceno y bencenotiol para la formación de difeniltioéter, utilizando tolueno como solvente y a 120°C. En todos los casos, se han obtenido conversiones del 99% con tiempos de reacción entre 4 y 5 horas.
 - El rendimiento de estas reacciones ha mostrado una gran dependencia con la temperatura. La bajada de la temperatura de reacción ha implicado no solo una disminución de la velocidad de los procesos, sino también, el aumento de formación del subproducto difenildisulfuro.
 - Los compuestos de Ni (II) con el ligando DPTphos, obtenidos en este trabajo, han sido evaluados como catalizadores en la reacción de condensación de Ullmann entre yodobenceno y bencenotiol. Los resultados de dichos ensayos no han mostrado, en general, una actividad catalítica muy elevada para este proceso.
 - En el estudio de los blancos correspondientes a los ensayos anteriores, se ha podido observar la elevada efectividad catalítica de los sistemas consistentes en sales de Ni(II) y en ausencia de ligando, en el medio NaOH-DMF. En este caso, es posible obtener rendimientos de más del 99% en media hora de reacción
 - Se han evaluado y optimizado sistemas catalíticos de sales de Cu(I) en medio NaOH- DMF, resultando ser altamente eficientes en la obtención del difeniltioéter.
 - Hemos desarrollado nuevos métodos de obtención de diariltioéteres a partir de los correspondientes ariltiolatos y yodoarilos, utilizando NiCl₂ como catalizador.
 - La principal ventaja de estos procesos, es la ausencia de ligandos añadidos en el sistema catalítico. También podemos destacar, la obtención de altos

rendimientos en cortos tiempos de reacción, a temperaturas no muy elevadas y con proporciones de catalizador inferiores a muchos de los procesos descritos en la bibliografía.

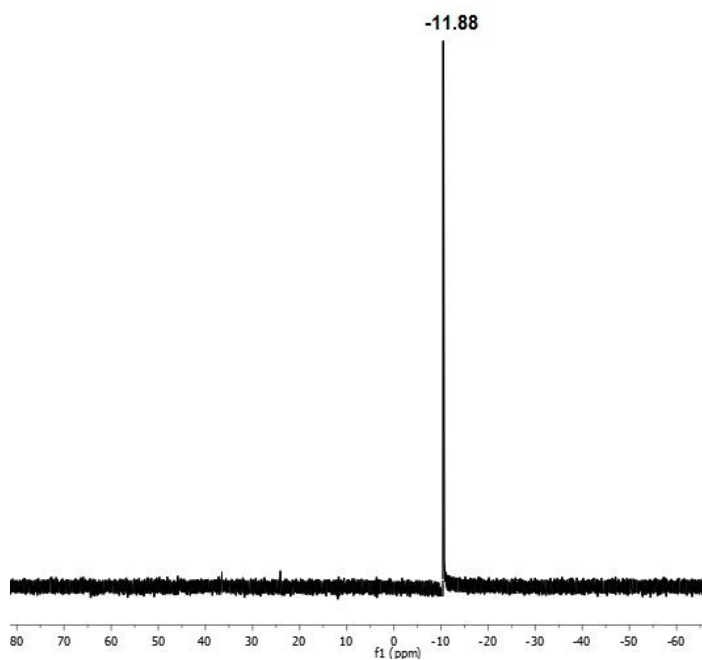
Anexos

Índice de Anexos

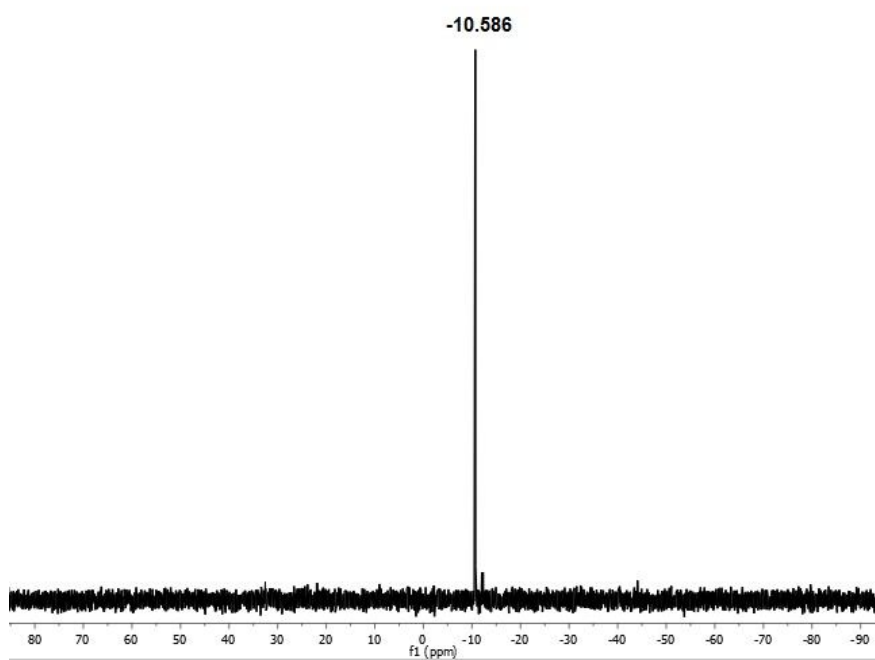
Anexo A-1. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del Ligando MPT en CDCl_3 a 298K	iii
Anexo A-2. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del Ligando DPTm en CDCl_3 a 298K	iii
Anexo A-3. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I) en CDCl_3 a 298K	v
Anexo A-4. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II) en CDCl_3 a 298K	v
Anexo A-5. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ (III) en CDCl_3 a 298K	vi
Anexo A-6. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{CuCl}(\text{MPT})_2]$ (IV) en CDCl_3 a 298K	vi
Anexo A-7. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (V) en CDCl_3 a 298K	vii
Anexo A-8. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{AgCl}(\text{DPTm})]$ (VI) en CDCl_3 a 298K	vii
Anexo A-9. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$ (VII) en CDCl_3 a 298K	viii
Anexo A-10. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})(\text{NO}_3)]$ (VIII) en CDCl_3 a 298K	viii
Anexo A-11. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ (IX) en CDCl_3 a 298K	ix
Anexo A-12. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (X) en CDCl_3 a 298K	ix
Anexo B-1. RMN de ^1H del compuesto 2bdT en CDCl_3 a 298K	x
Anexo B-2. RMN de ^1H del ligando MPT en CDCl_3 a 298K	x
Anexo B-3. RMN de ^1H del 2,2'-tiodibenzaldehído en CDCl_3 a 298K	xi
Anexo B-4. RMN de ^1H del 2,2'-ditio(2,1-fenileno)dimetanol en CDCl_3 a 298K	xi
Anexo B-5. RMN de ^1H del bis-(2-((bromometil)difenilfosfino)fenil)éter en CDCl_3 a 298K	xii
Anexo B-6. RMN de ^1H del ligando DPTm en CDCl_3 a 298K	xii
Anexo B-7. RMN de ^1H del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I) en CDCl_3 a 298K	xiii
Anexo B-8. RMN de ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II) en CDCl_3 a 298K	xiii
Anexo B-9. RMN de ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ (III) en CDCl_3 a 298K	xiv
Anexo B-10. RMN de ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (V) en CDCl_3 a 298K	xiv
Anexo B-11. RMN de ^1H del complejo $[\text{AgCl}(\text{DPTm})]$ (VI) en CDCl_3 a 298K	xv
Anexo B-12. RMN de ^1H del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$ (VII) en CDCl_3 a 298K	xv
Anexo B-13. RMN de ^1H del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{NO}_3]$ (VIII) en CDCl_3 a 298K	xvi
Anexo B-14. RMN de ^1H del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ (IX) en CDCl_3 a 298K	xvi
Anexo B-15. RMN de ^1H del complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (X) en CDCl_3 a 298K	xvii
Anexo C-1. RMN de ^{13}C del ligando MPT en CDCl_3 a 298K	xviii
Anexo C-2. RMN de ^{13}C del ligando DPTm en CDCl_3 a 298K	xviii
Anexo C-3. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I) en CDCl_3 a 298K	xix
Anexo C-4. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{CuCl}(\text{MPT})_2]$ (IV) en CDCl_3 a 298K	xix
Anexo C-5. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (V) en CDCl_3 a 298K	xx
Anexo C-6. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ (IX) en CDCl_3 a 298K	xx
Anexo C-7. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (X) en CDCl_3 a 298K	xxi
Anexo D-1. Espectroscopía de IR del ligando DPTm	xxii
Anexo D-2. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I)	xxii
Anexo D-3. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II)	xxiii
Anexo D-4. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ (III)	xxiii
Anexo D-5. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{AgCl}(\text{DPTm})]$ (VI)	xxiv
Anexo D-6. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$ (VII)	xxiv
Anexo D-7. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{NO}_3]$ (VIII)	xxv
Anexo D-8. Espectroscopía de IR del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{DPTphos})]$ (XI)	xxv
Anexo D-9. Espectroscopía de IR del producto sólido rojo vino	xxvi
Anexo D-10. Espectroscopía de IR del producto " $\text{Ni}_x(\text{DPTphos})_y(\text{BF}_4)_{2x}$ "	xxvi
Anexo D-11. Espectroscopía de IR del producto " $\text{Ni}_x(\text{DPTphos})_y(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{2x}$ "	xxvii
Anexo E-1. Masas de alta resolución del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I)	xxviii

Anexo E-2. Masas de alta resolución del complejo [Cu(DPTm)I] (II).....	xxix
Anexo E-3. Masas de alta resolución del complejo [Cu(DPTm)(CH ₃ CN)][BF ₄] (III).....	xxx
Anexo E-4. Masas de alta resolución del complejo [CuCl(MPT) ₂] (IV).	xxxi
Anexo E-5. Masas de alta resolución del complejo [Cu(MPT) ₂] (V).	xxxii
Anexo E-6. Masas de alta resolución del complejo [AgCl(DPTm)] (VI)	xxxiii
Anexo E-7. Masas de alta resolución del complejo [Ag(DPTm)I] (VII).	xxxiv
Anexo E-8. Masas de alta resolución del complejo [Ag(DPTm)NO ₃] (VIII).	xxxv
Anexo E-9. Masas de alta resolución del complejo [AgCl(MPT) ₂] (VIII).	xxxvi
Anexo E-10. Masas de alta resolución del complejo [Ag(MPT) ₂] (VIII).	xxxvii

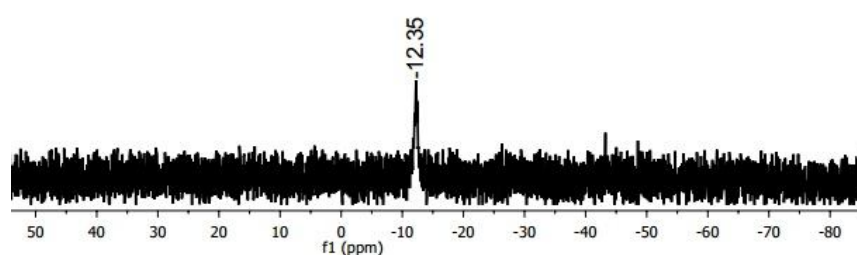
Anexo A-1. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del Ligando MPT en CDCl_3 a 298K



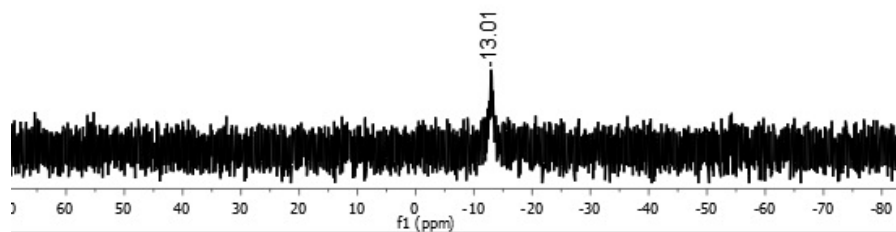
Anexo A-2. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del Ligando DPTm en CDCl_3 a 298K



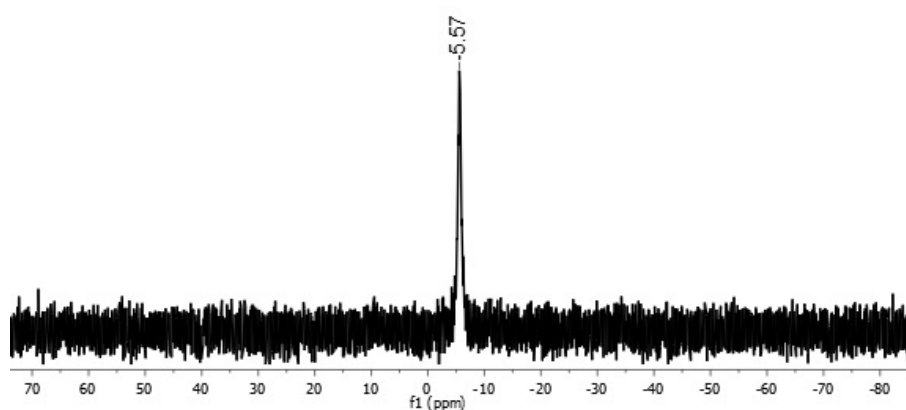
Anexo A-3. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I) en CDCl_3 a 298K



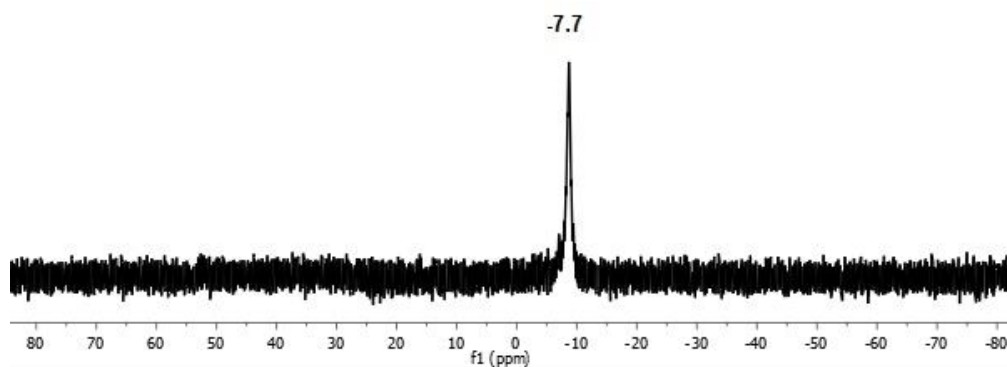
Anexo A-4. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II) en CDCl_3 a 298K



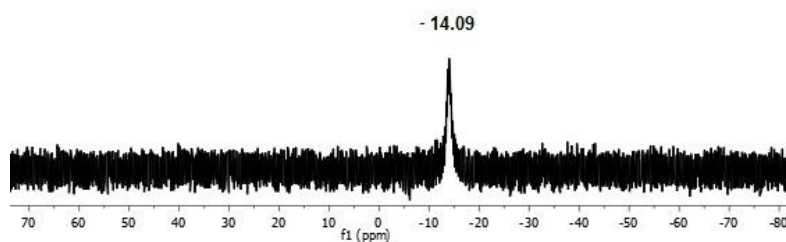
Anexo A-5. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ (III) en CDCl_3 a 298K



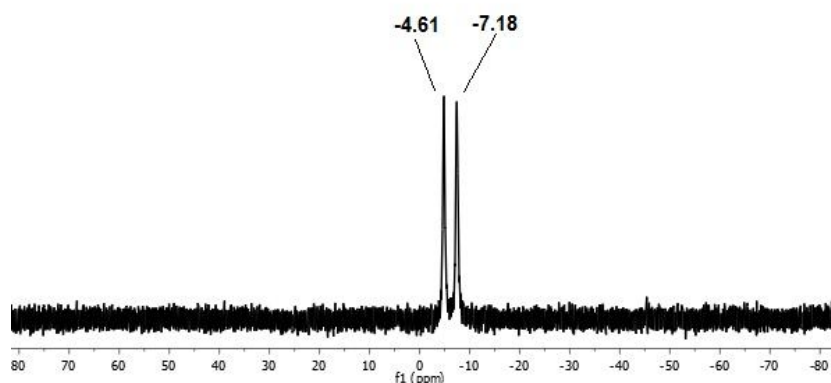
Anexo A-6. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{CuCl}(\text{MPT})_2]$ (IV) en CDCl_3 a 298K



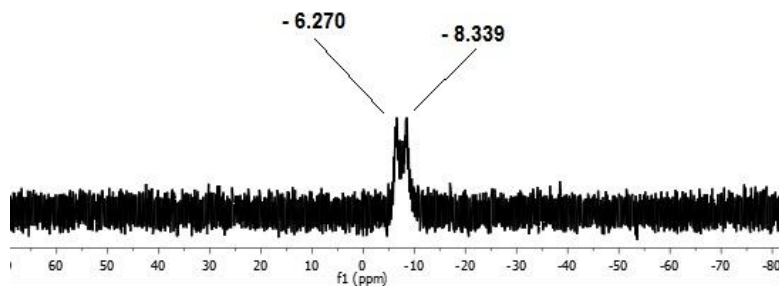
Anexo A-7. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{I}](\text{V})$ en CDCl_3 a 298K



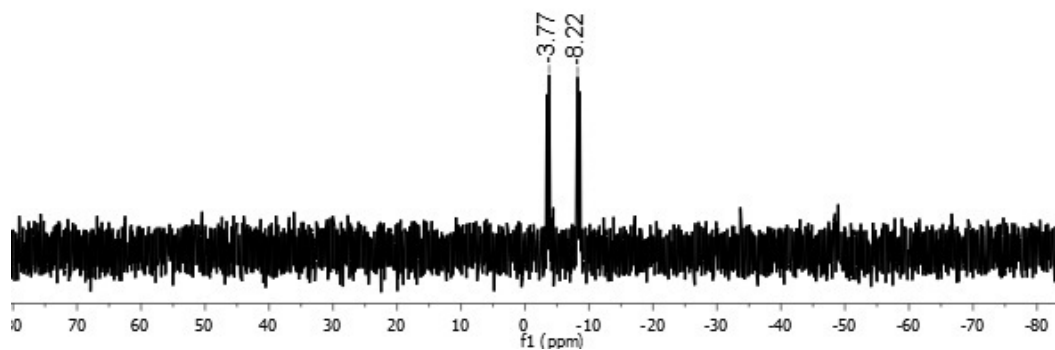
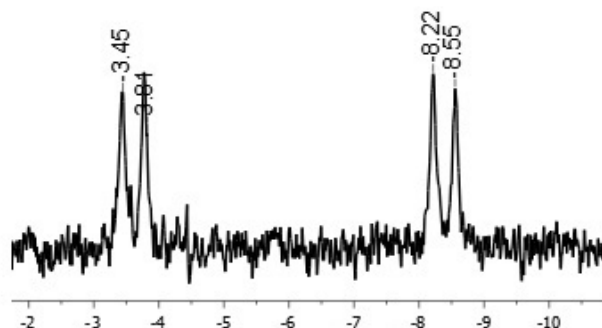
Anexo A-8. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{AgCl}(\text{DPTm})](\text{VI})$ en CDCl_3 a 298K



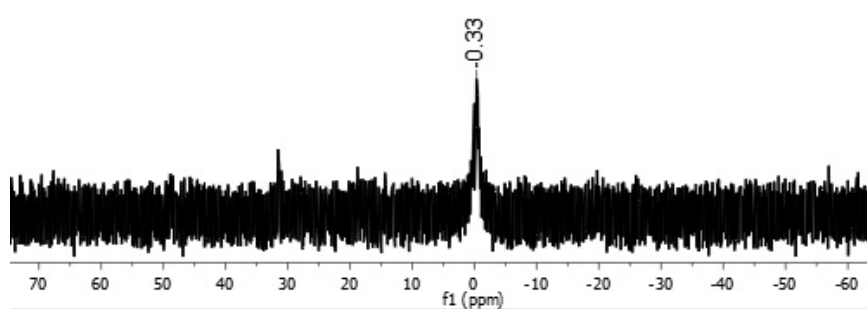
Anexo A-9. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}](\text{VII})$ en CDCl_3 a 298K



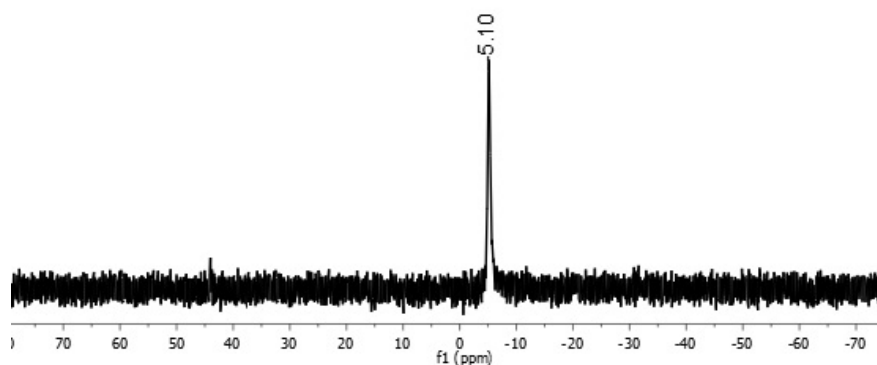
Anexo A-10. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})(\text{NO}_3)](\text{VIII})$ en CDCl_3 a 298K



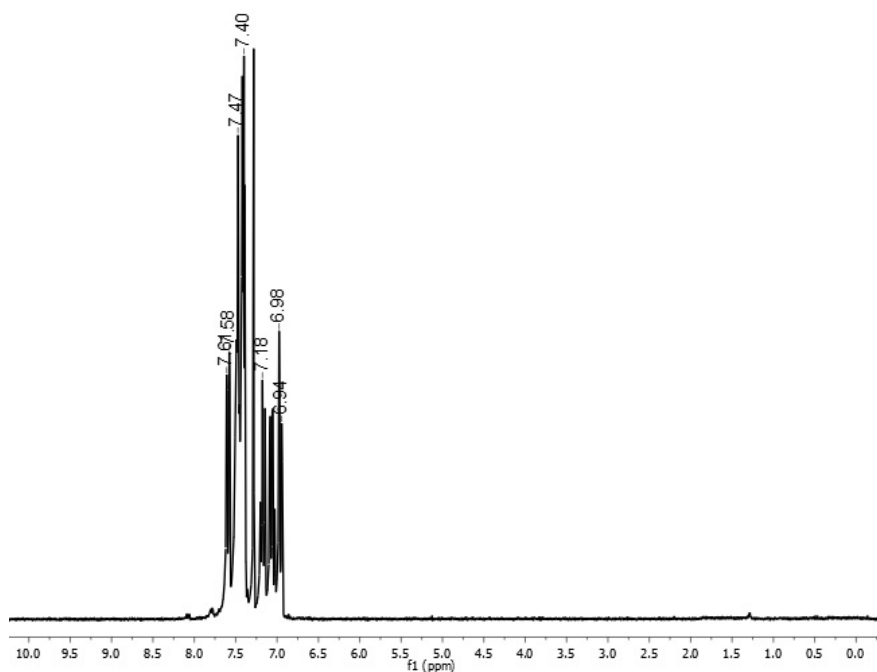
Anexo A-11. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2](\text{IX})$ en CDCl_3 a 298K



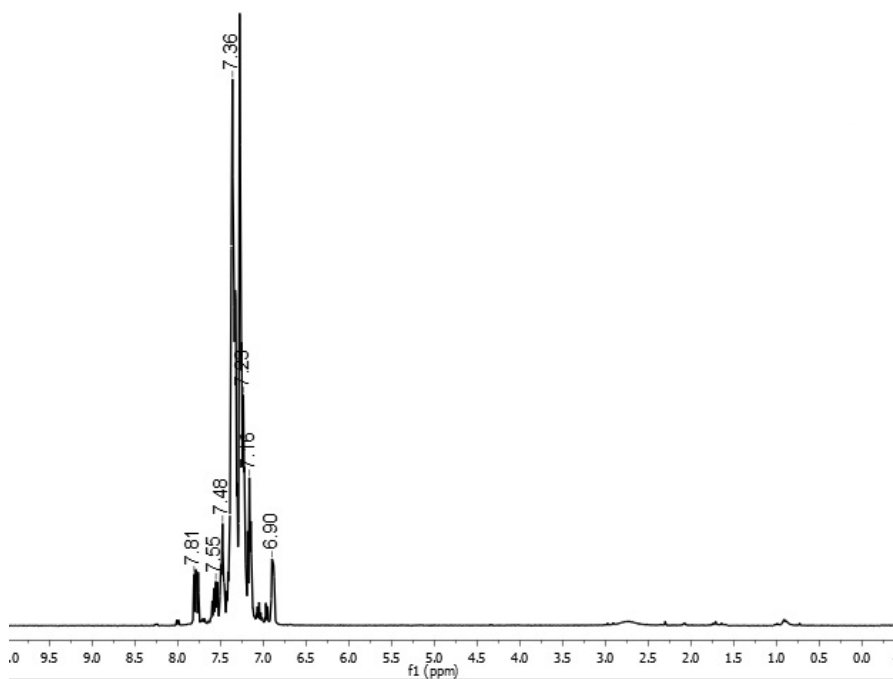
Anexo A-12. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}](\text{X})$ en CDCl_3 a 298K



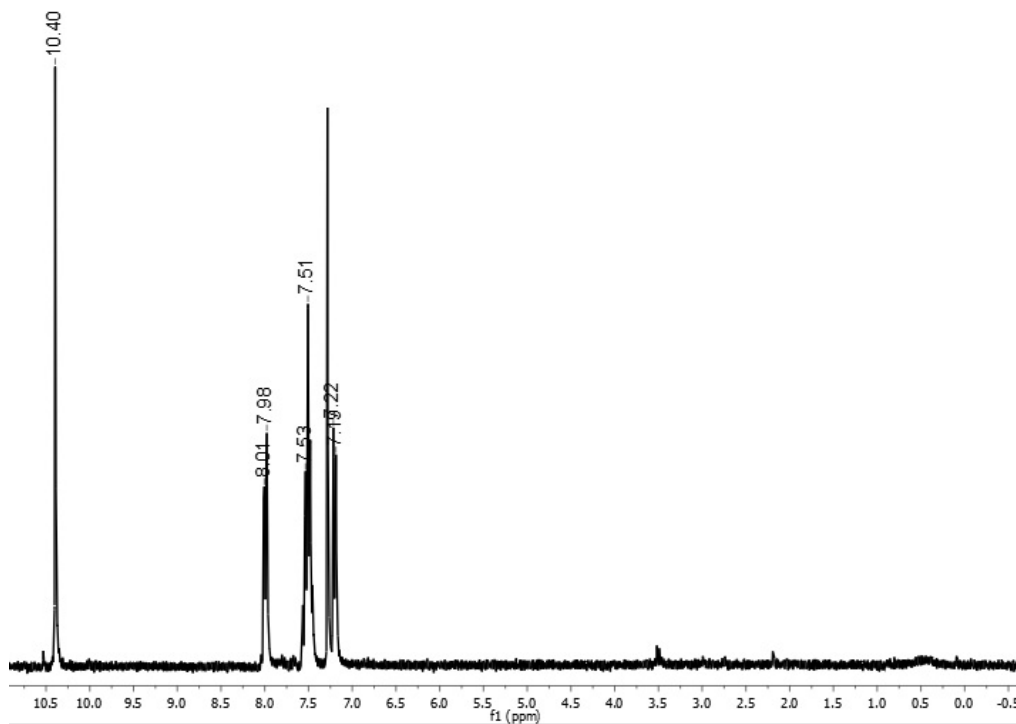
Anexo B-1. RMN de ^1H del compuesto 2bdt en CDCl_3 a 298K



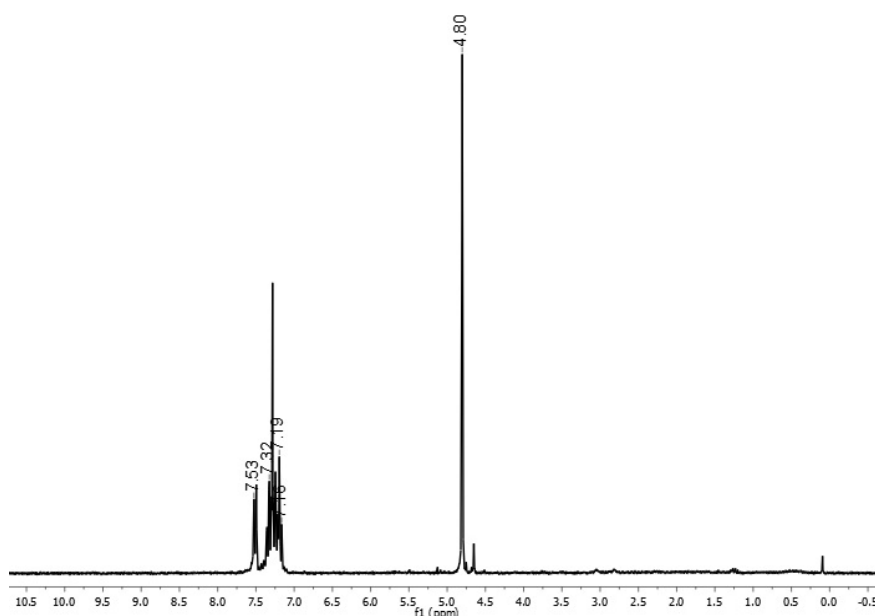
Anexo B-2. RMN de ^1H del ligando MPT en CDCl_3 a 298K



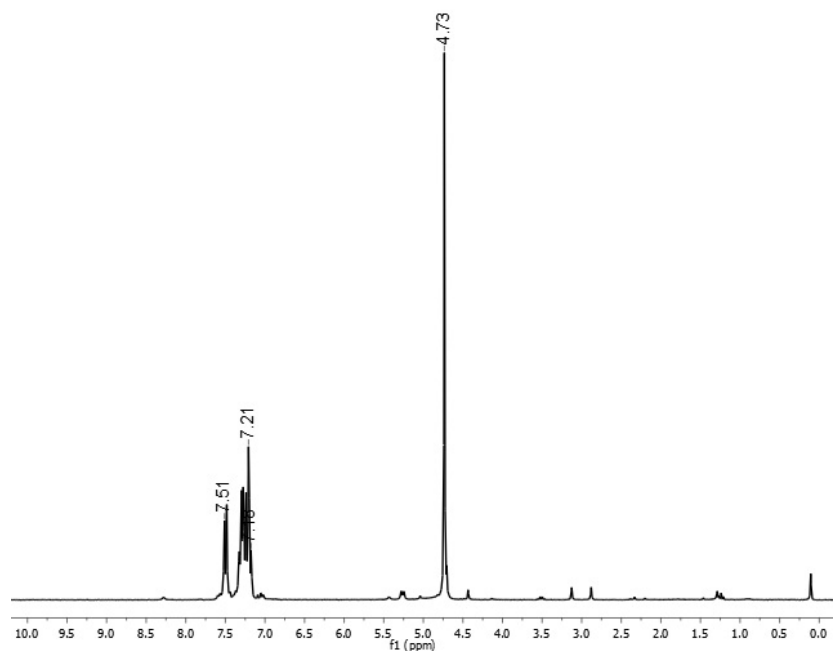
Anexo B-3. RMN de ^1H del 2,2'-tiodibenaldehido en CDCl_3 a 298K



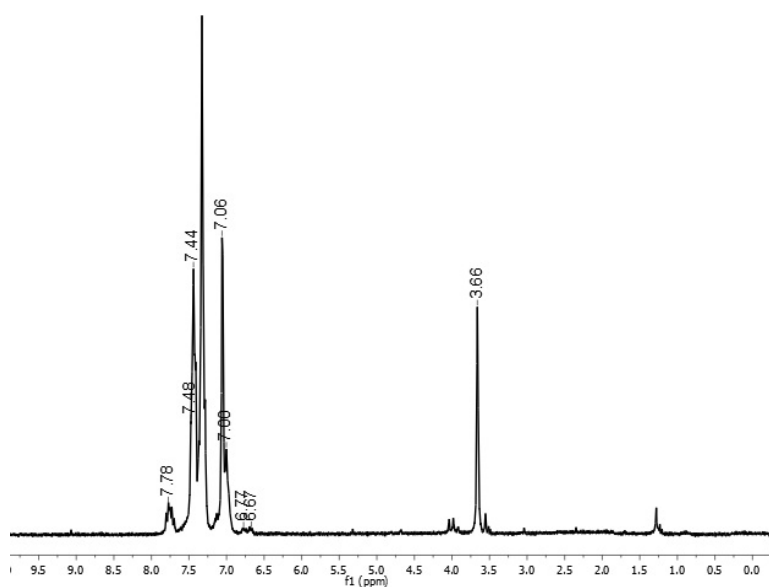
Anexo B-4. RMN de ^1H del 2,2'-ditio(2,1-fenilen)dimentanol en CDCl_3 a 298K



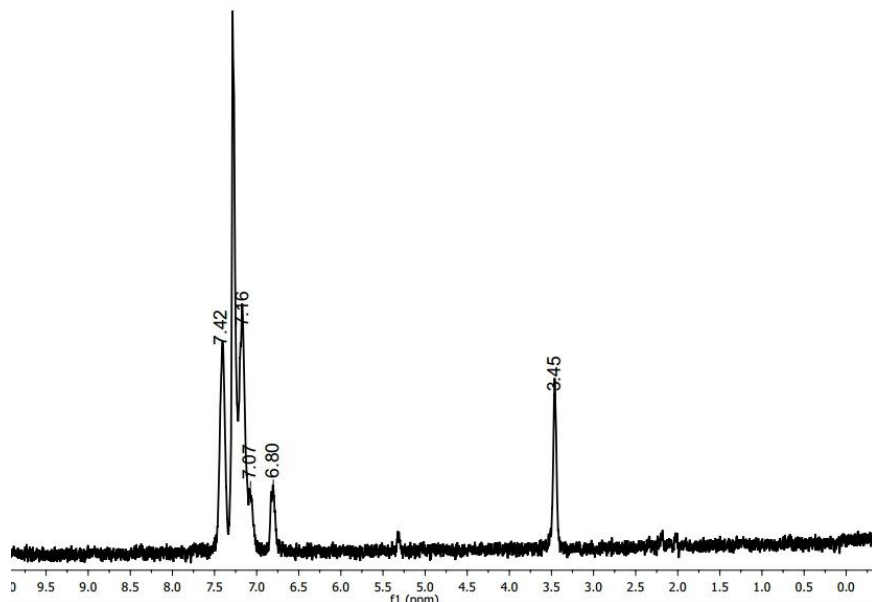
Anexo B-5. RMN de ^1H del bis-(2-((bromometil)difenilfosfino)feniltioéter) en CDCl_3 a 298K



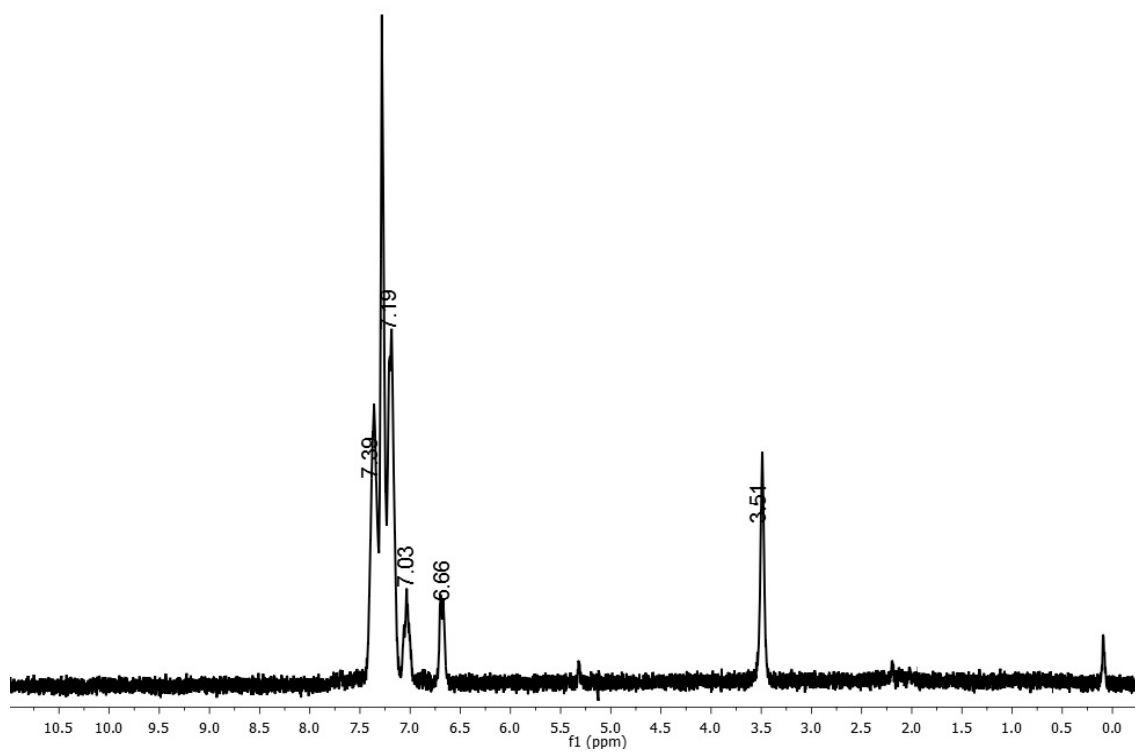
Anexo B-6. RMN de ^1H del ligando DPTm en CDCl_3 a 298K



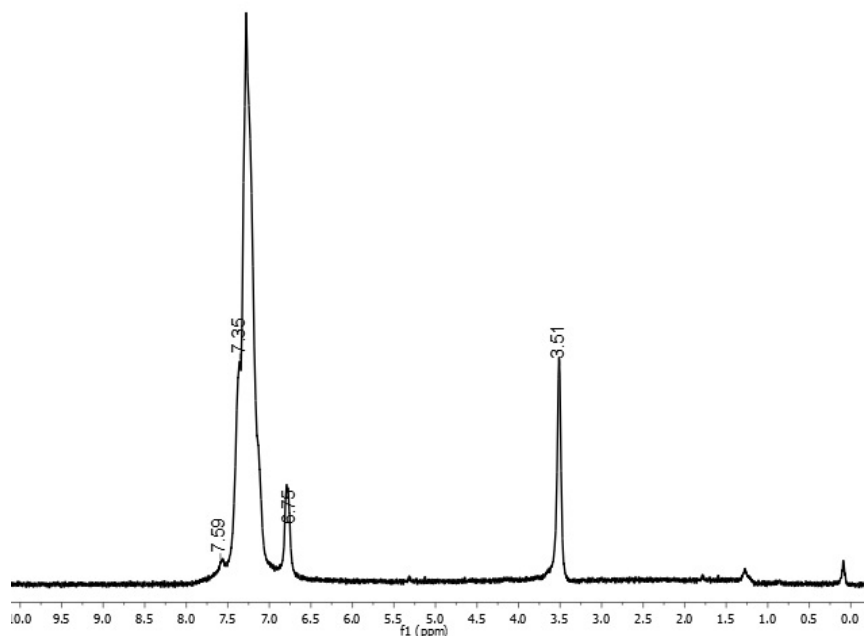
Anexo B-7. RMN de ^1H del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I) en CDCl_3 a 298K



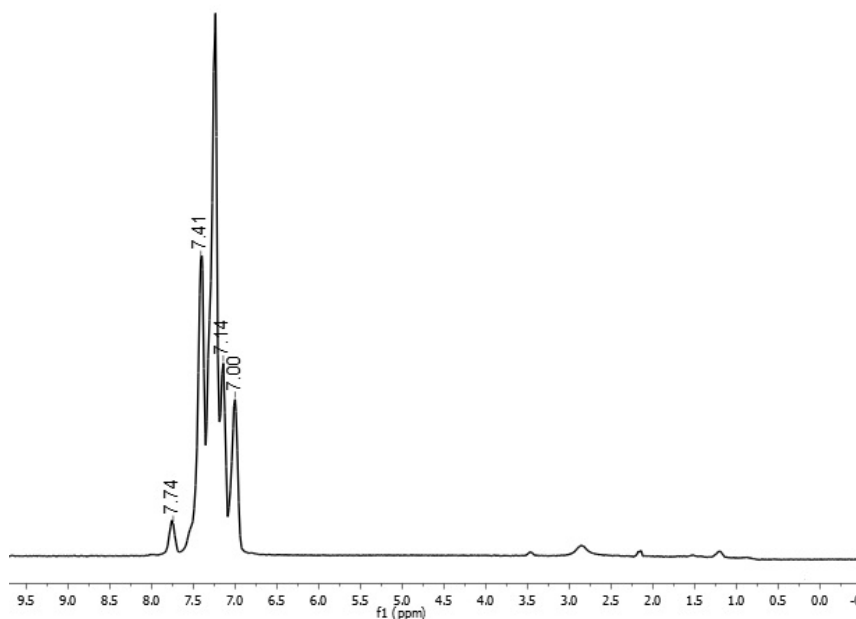
Anexo B-8. RMN de ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})\text{I}]$ (II) en CDCl_3 a 298K



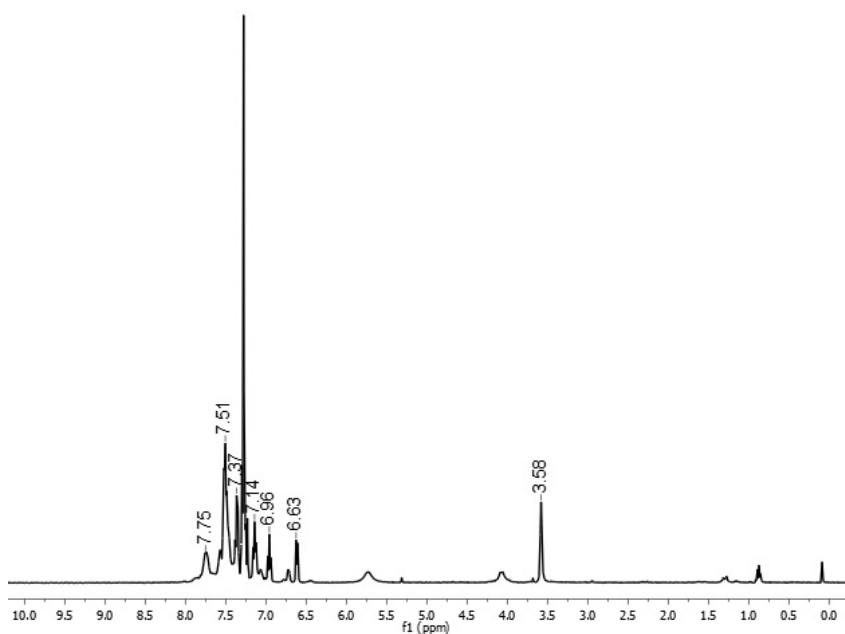
Anexo B-9. RMN de ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{DPTm})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{BF}_4]$ (III) en CDCl_3 a 298K



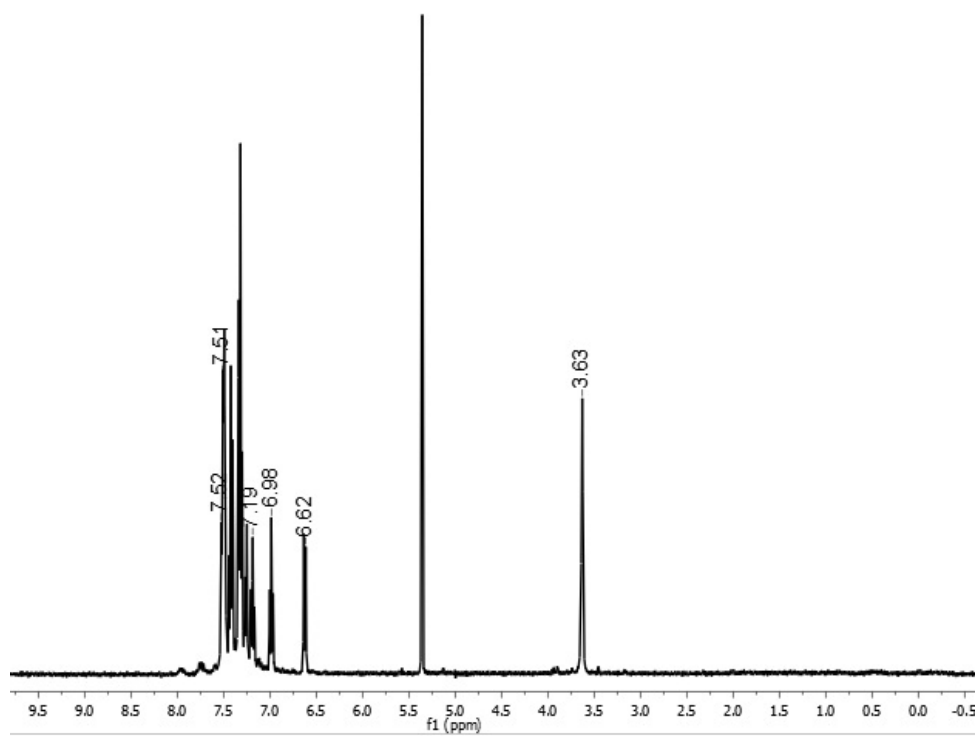
Anexo B-10. RMN de ^1H del complejo $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (V) en CDCl_3 a 298K



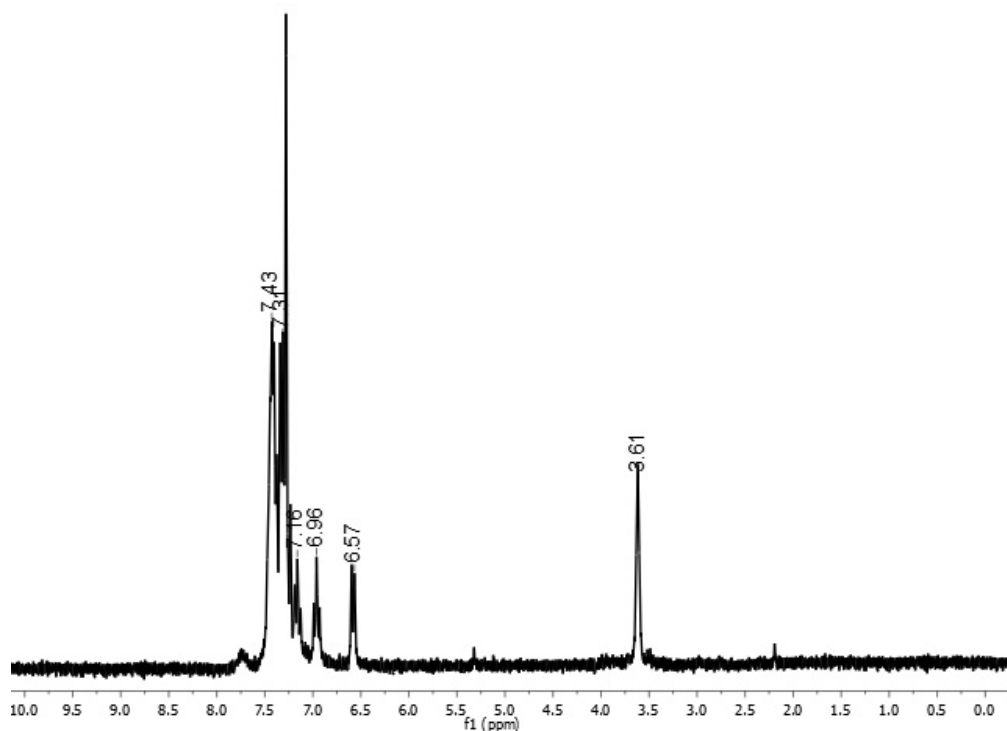
Anexo B-11. RMN de ^1H del complejo $[\text{AgCl}(\text{DPTm})]$ (VI) en CDCl_3 a 298K



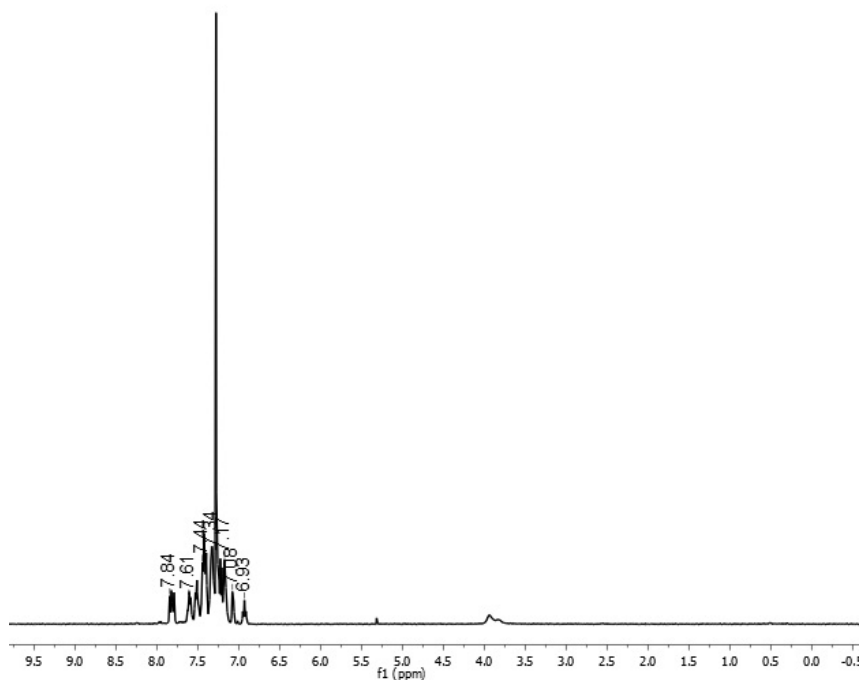
Anexo B-12. RMN de ^1H del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{I}]$ (VII) en CDCl_3 a 298K



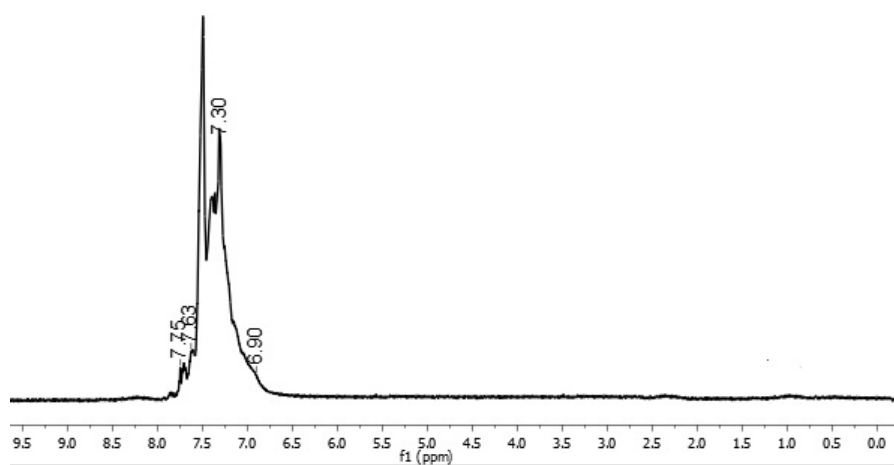
Anexo B-13. RMN de ^1H del complejo $[\text{Ag}(\text{DPTm})\text{NO}_3]$ (VIII) en CDCl_3 a 298K



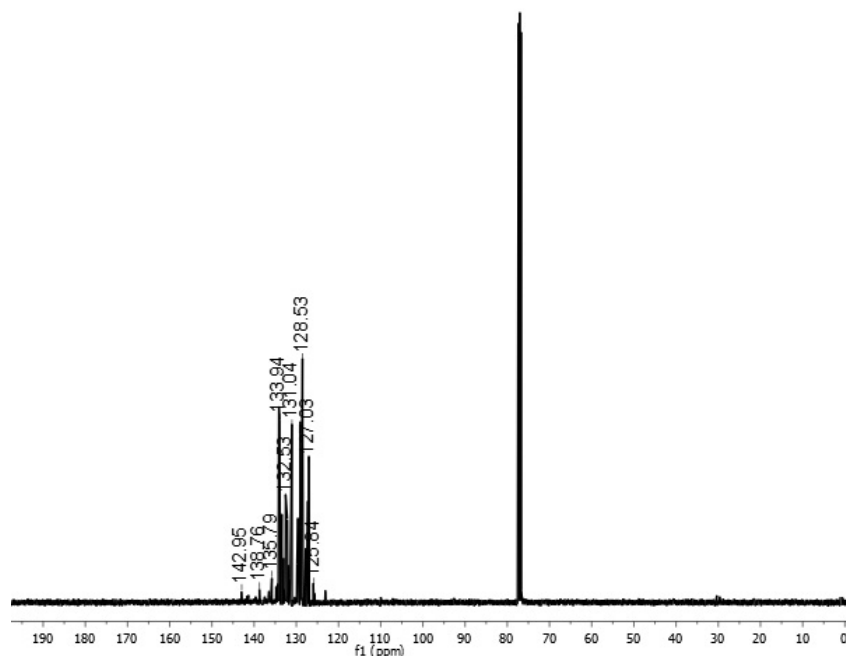
Anexo B-14. RMN de ^1H del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ (IX) en CDCl_3 a 298K



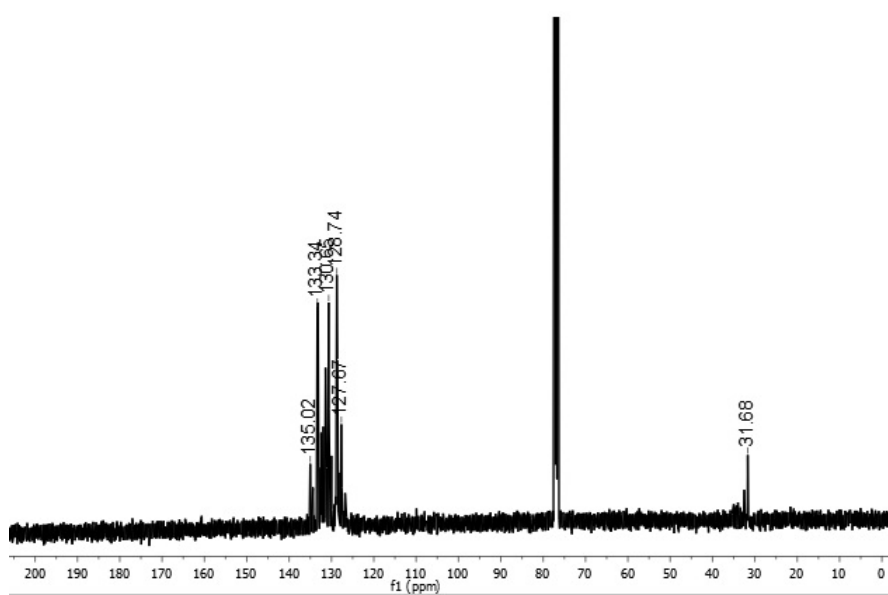
Anexo B-15. RMN de ^1H del complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (X) en CDCl_3 a 298K



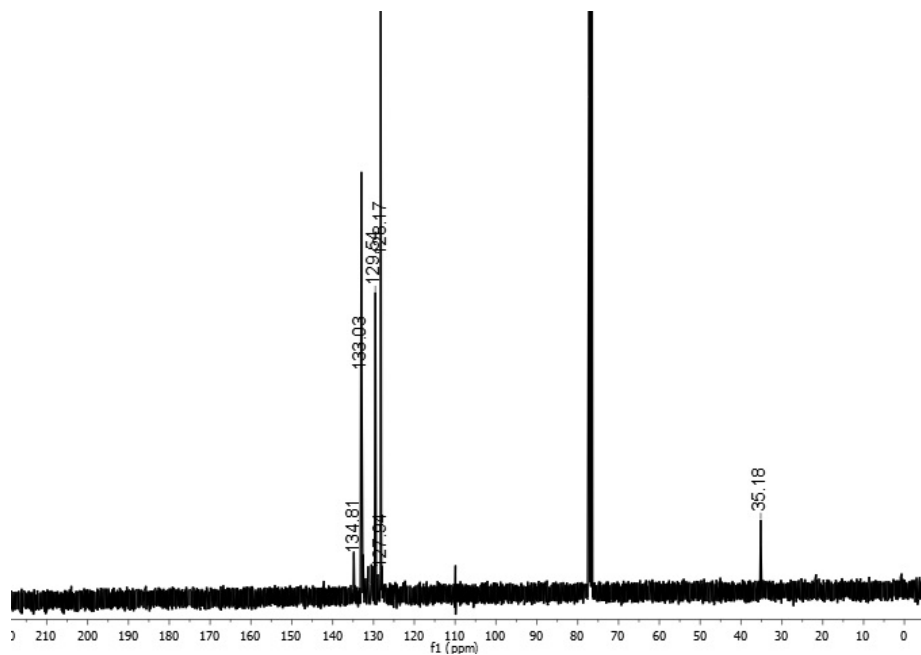
Anexo C-1. RMN de ^{13}C del ligando MPT en CDCl_3 a 298K



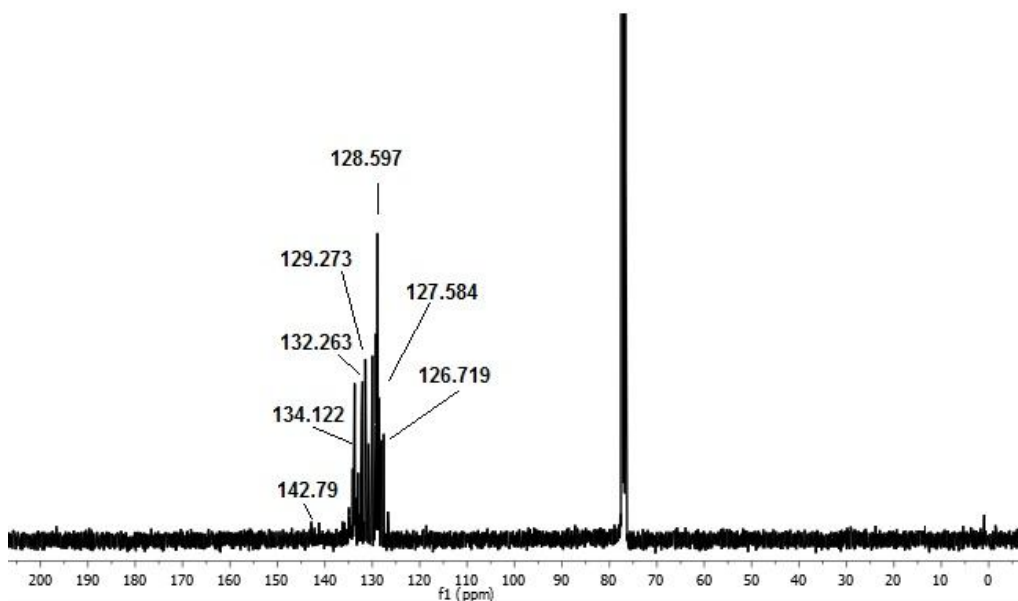
Anexo C-2. RMN de ^{13}C del ligando DPTm en CDCl_3 a 298K



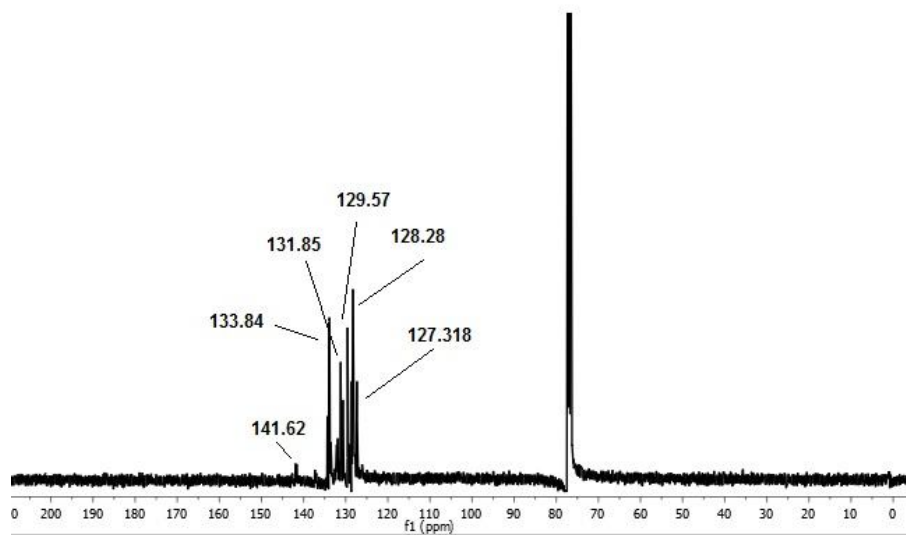
Anexo C-3. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{CuCl}(\text{DPTm})]$ (I) en CDCl_3 a 298K



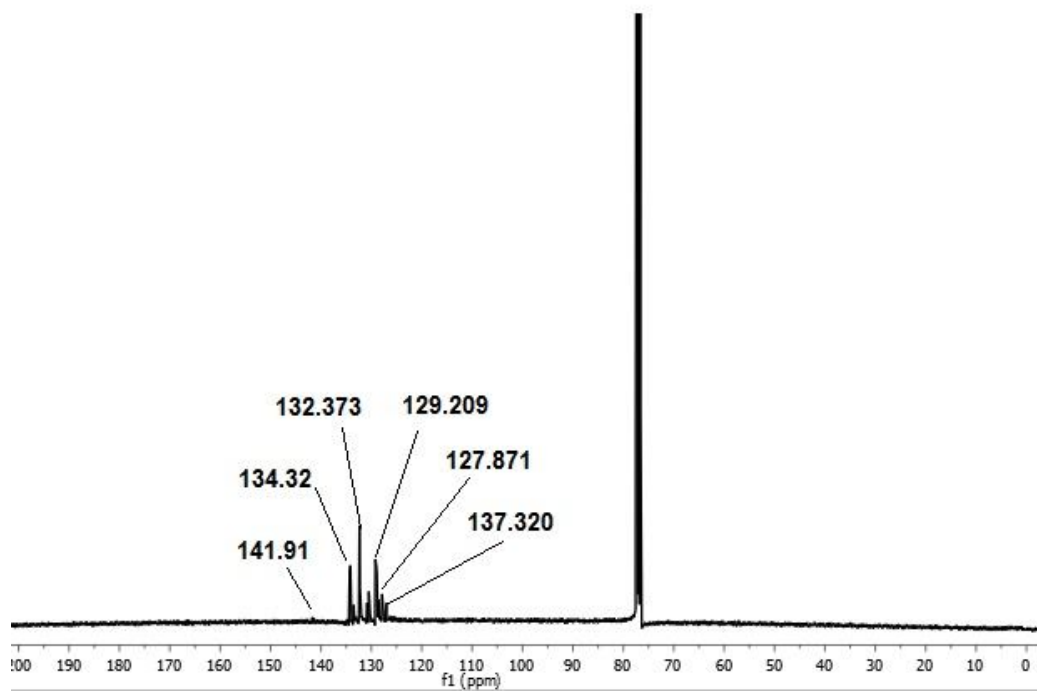
Anexo C-4. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{CuCl}(\text{MPT})_2]$ (IV) en CDCl_3 a 298K



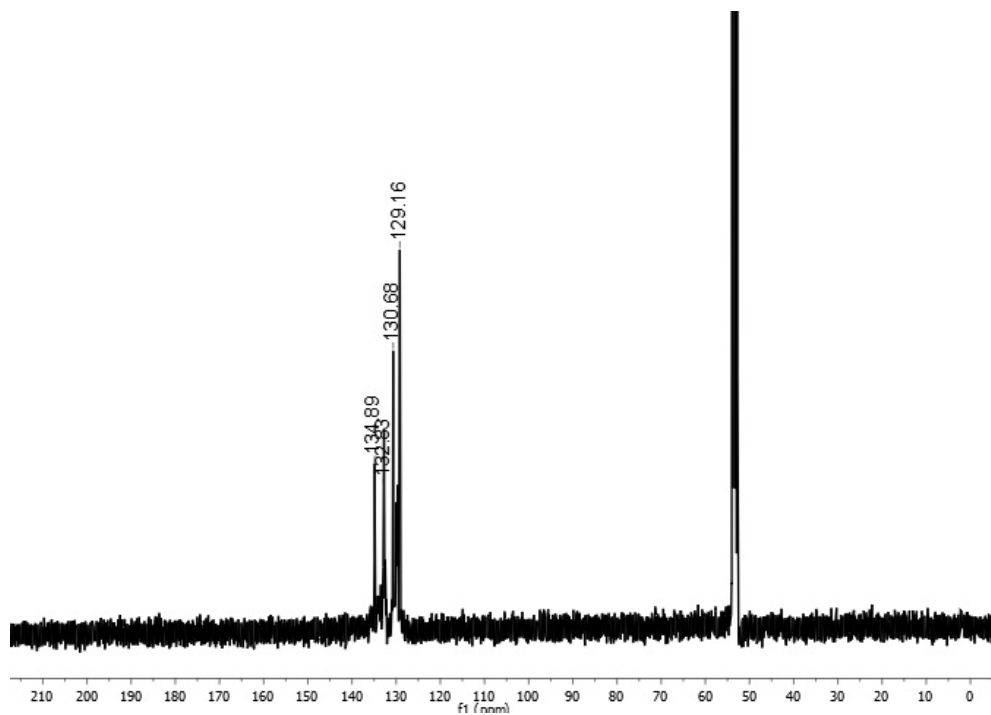
Anexo C-5. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Cu}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (V) en CDCl_3 a 298K



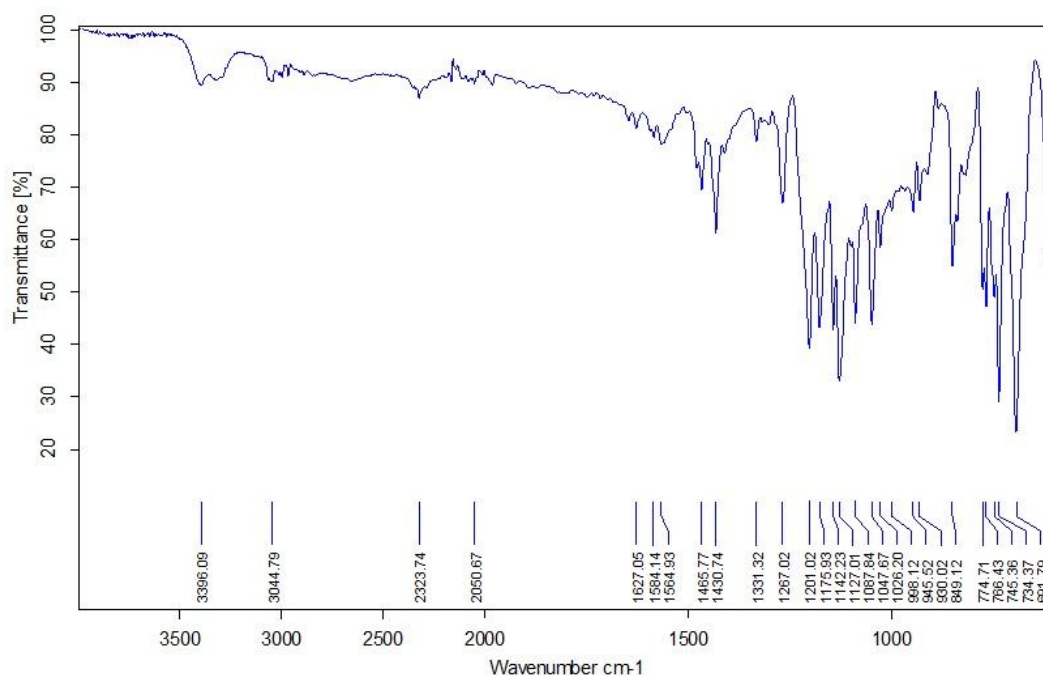
Anexo C-6. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{AgCl}(\text{MPT})_2]$ (IX) en CDCl_3 a 298K



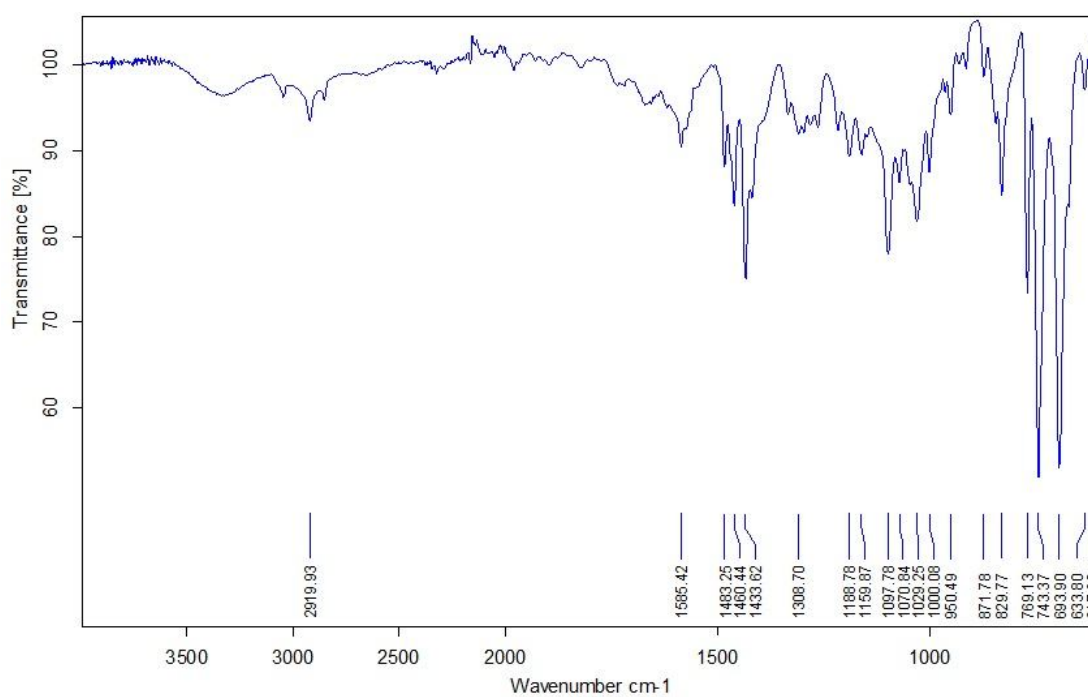
Anexo C-7. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Ag}(\text{MPT})_2\text{I}]$ (X) en CDCl_3 a 298K



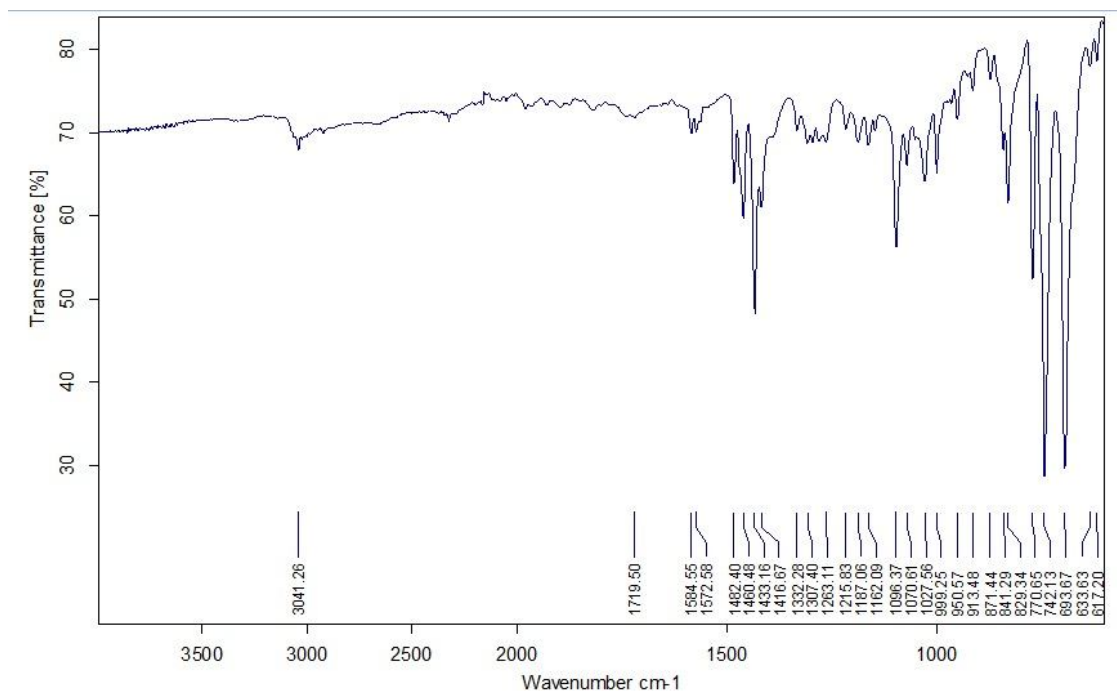
Anexo D-1. Espectroscopía de IR del ligando DPTm



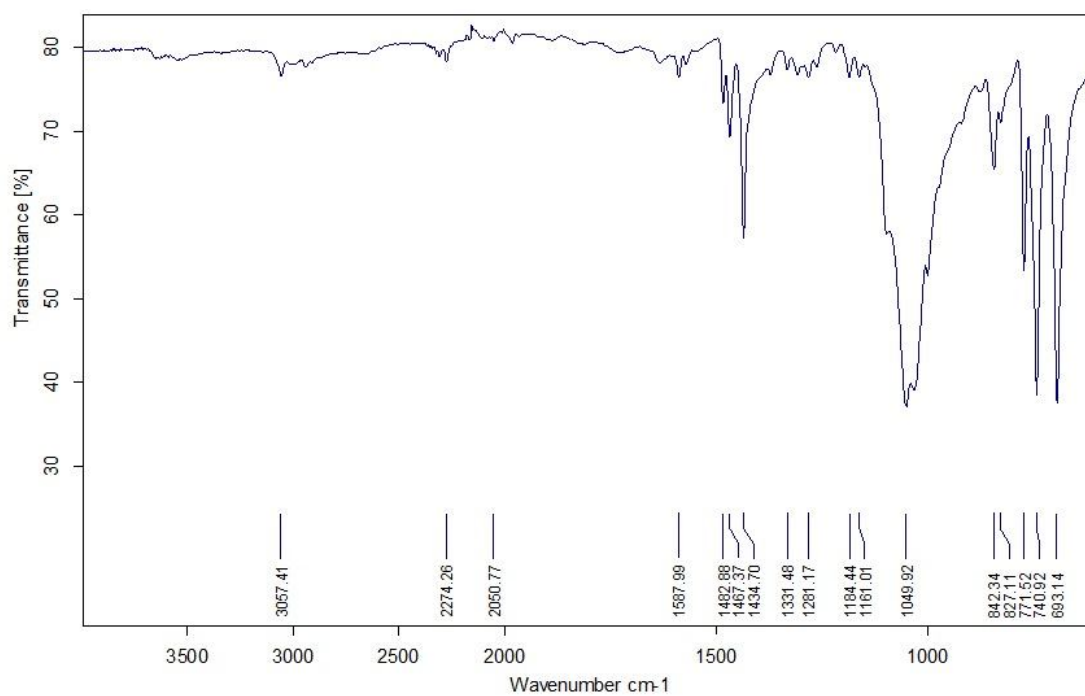
Anexo D-2. Espectroscopía de IR del complejo [CuCl(DPTm)] (I)



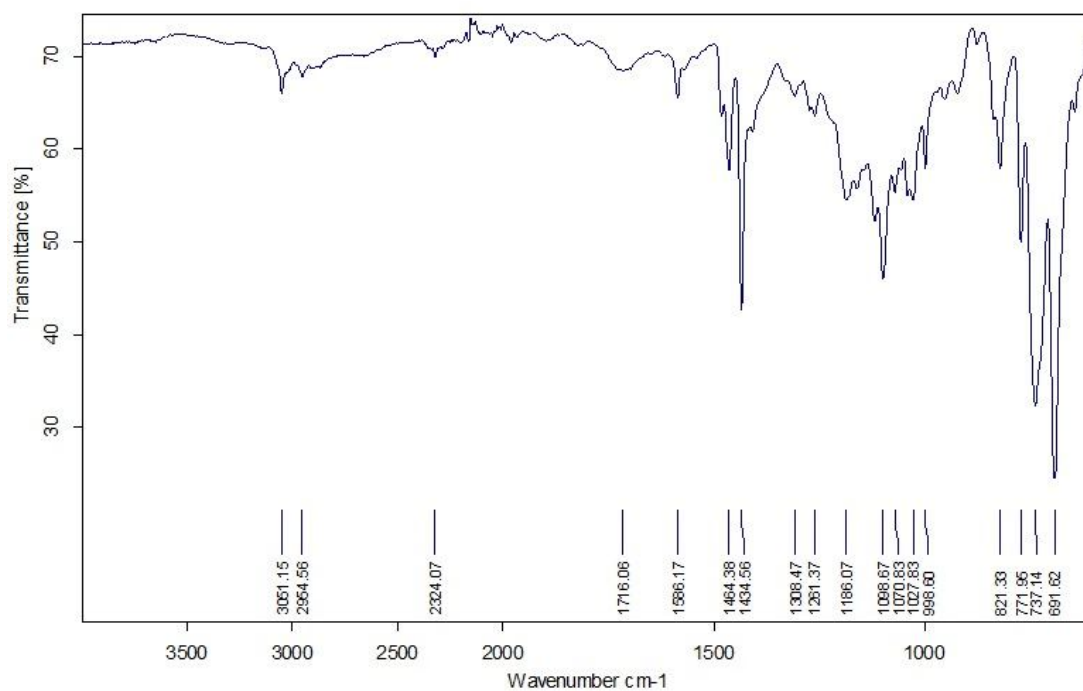
Anexo D-3. Espectroscopía de IR del complejo [Cu(DPTm)I] (II)



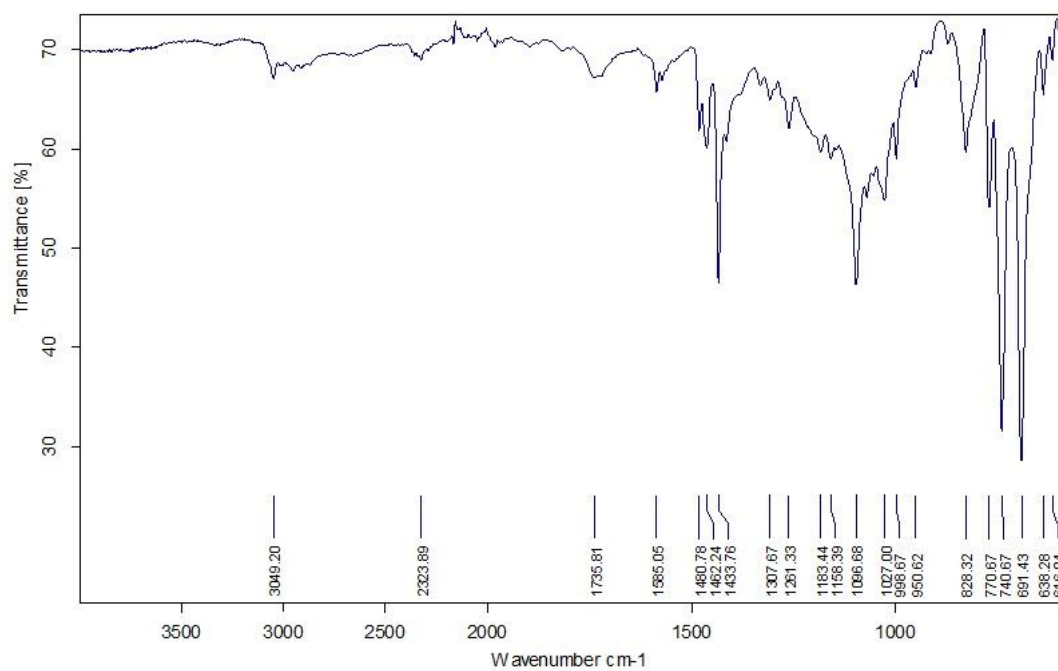
Anexo D-4. Espectroscopía de IR del complejo [Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄] (III)



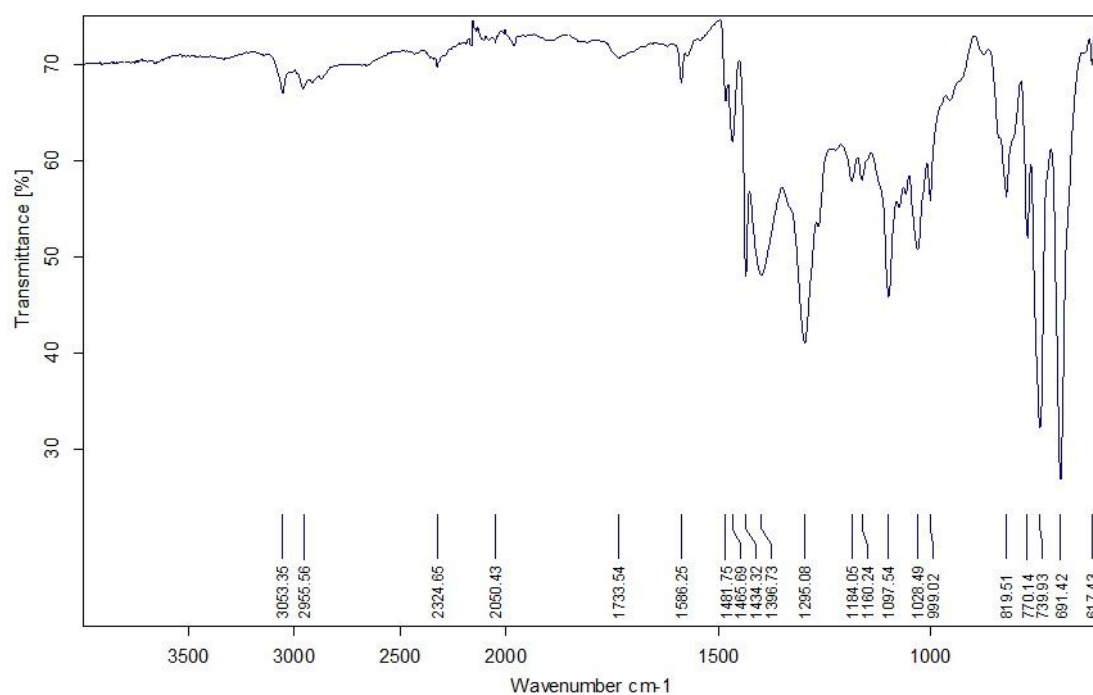
Anexo D-5. Espectroscopía de IR del complejo [AgCl(DPTm)] (VI)



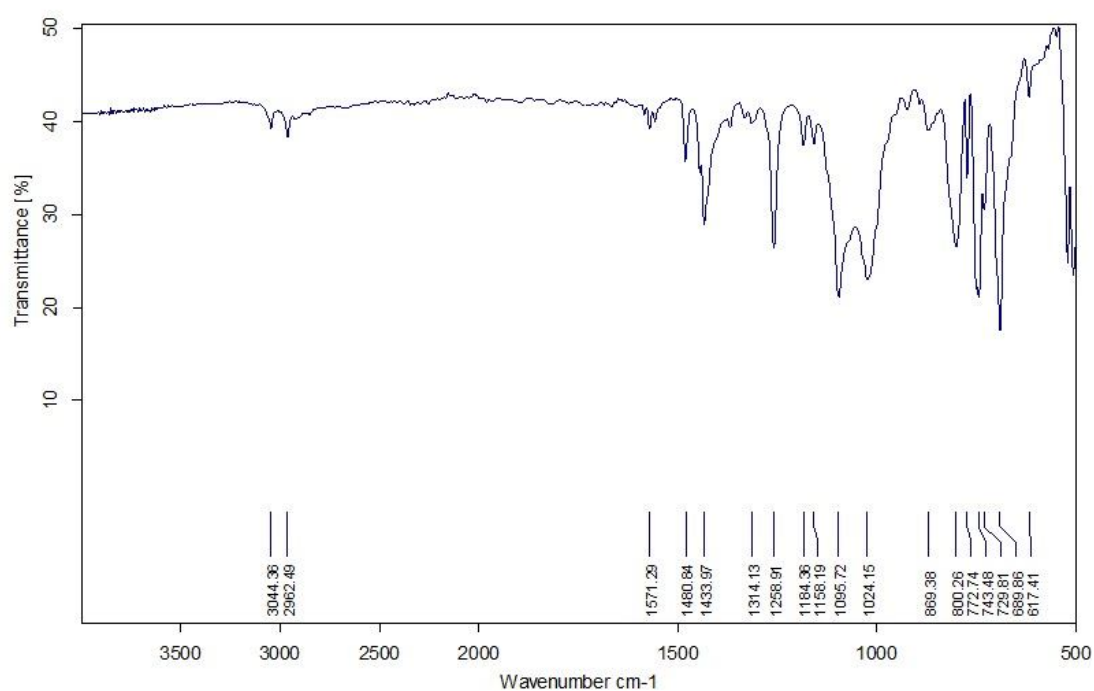
Anexo D-6. Espectroscopía de IR del complejo [Ag(DPTm)I] (VII)



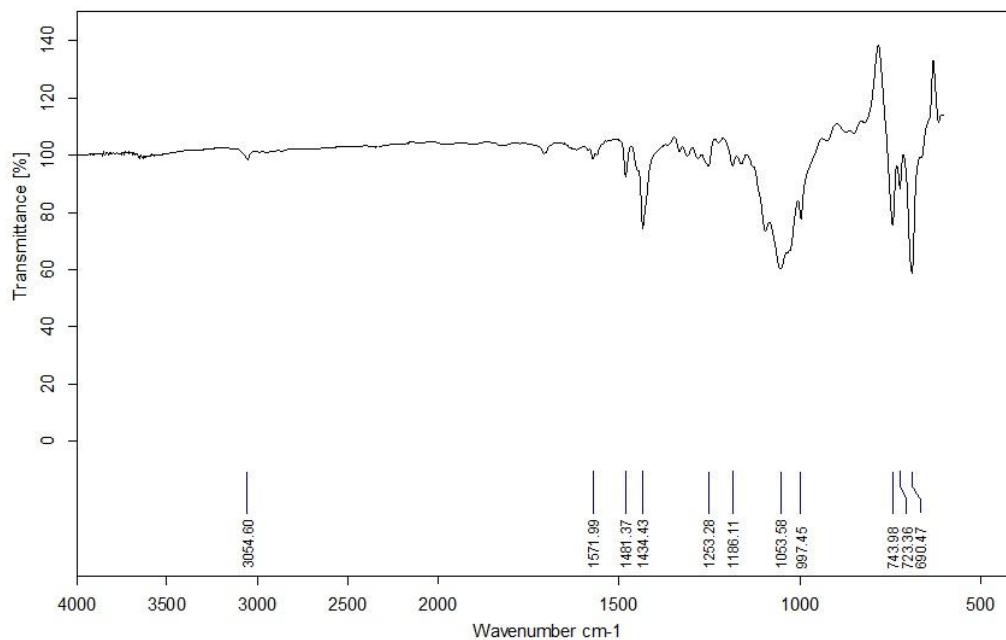
Anexo D-7. Espectroscopía de IR del complejo [Ag(DPTm)NO₃] (VIII)



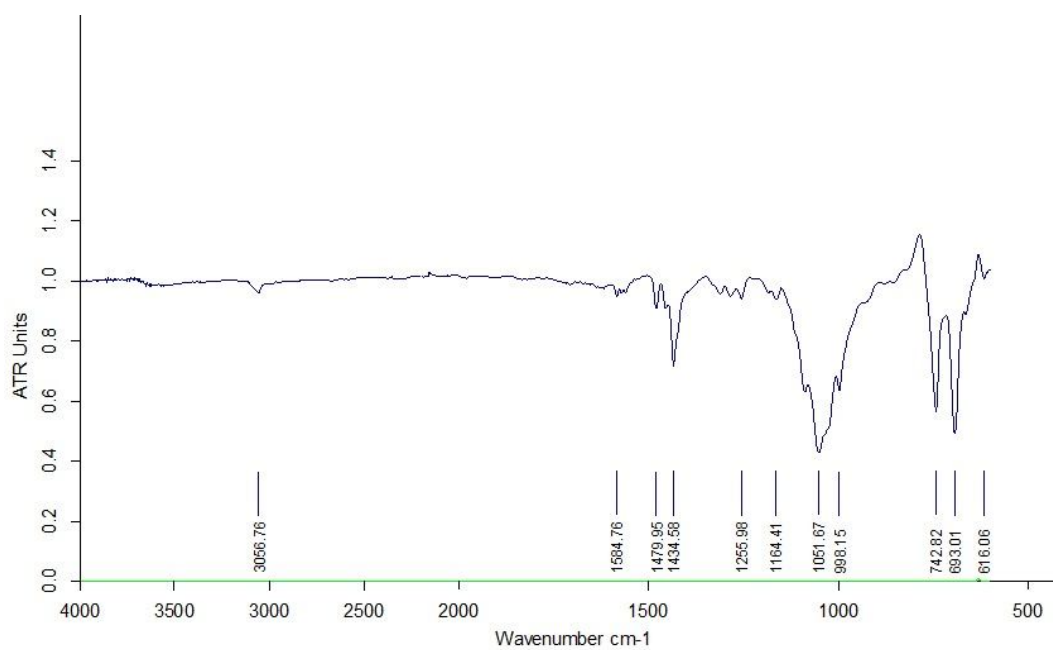
Anexo D-8. Espectroscopía de IR del complejo [NiCl₂(DPTphos)] (XI)



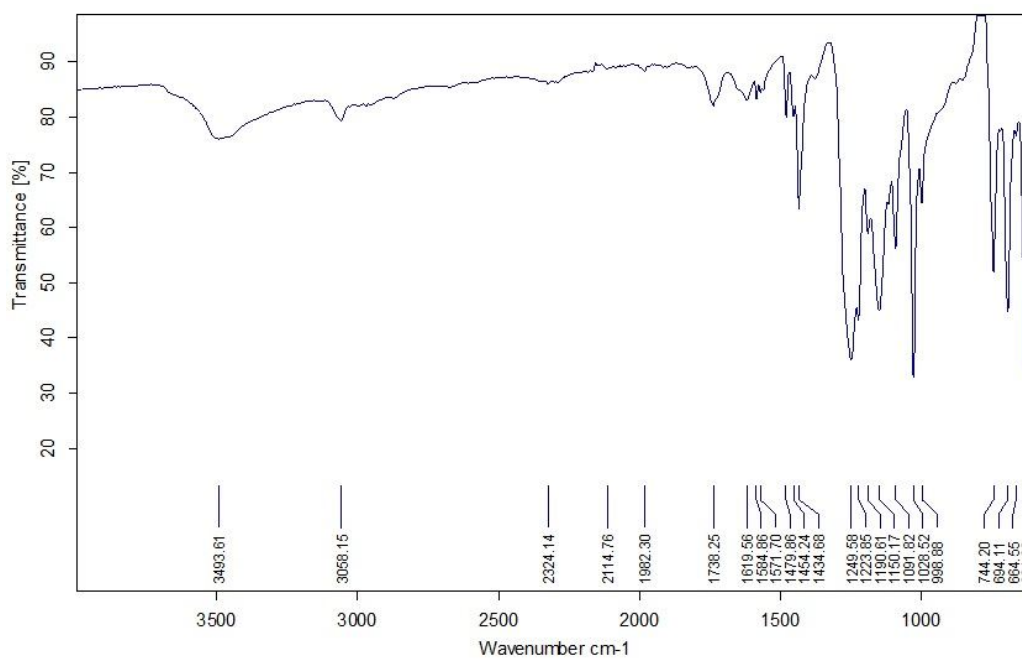
Anexo D-9. Espectroscopía de IR del producto sólido rojo vino.



Anexo D-10. Espectroscopía de IR del producto "Ni_x(DPTphos)_y(BF₄)_{2x}"

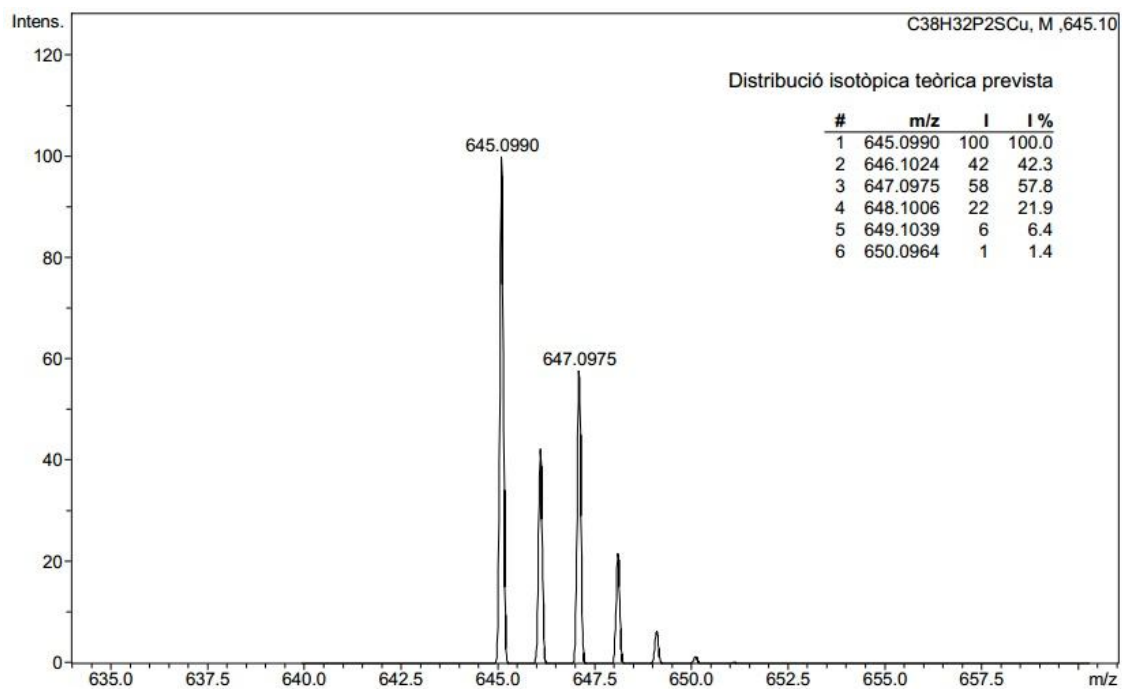


Anexo D-11. Espectroscopía de IR del producto "Ni_x(DPTphos)_y(CF₃SO₃)_{2x}"

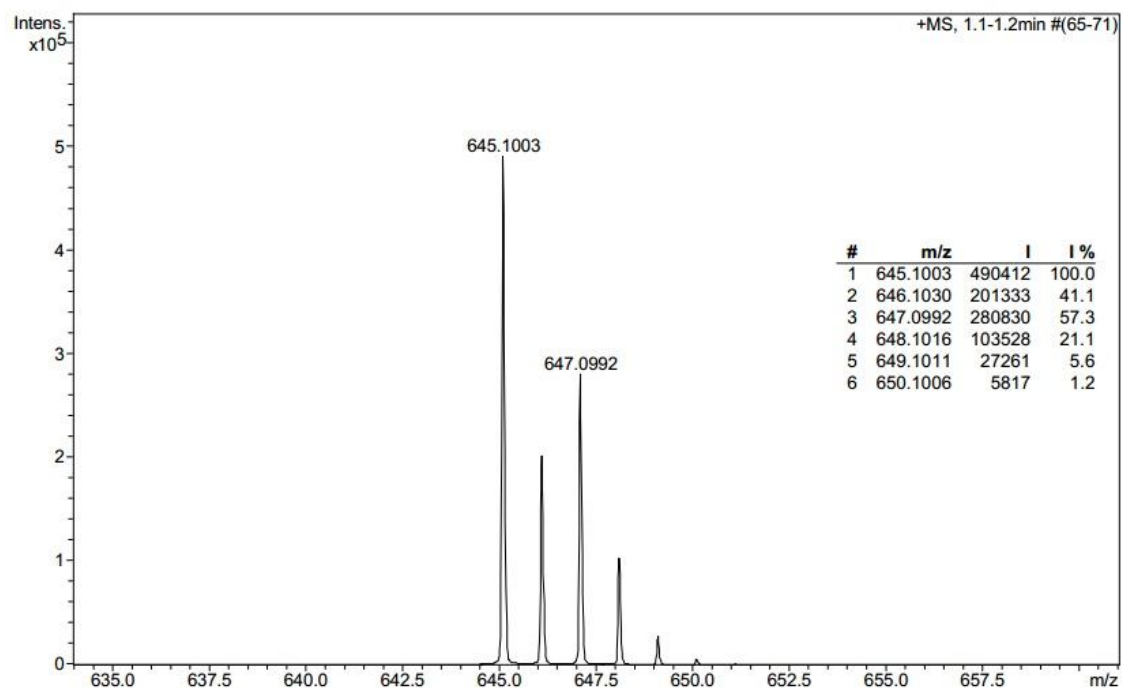


Anexo E-1. Masas de alta resolución del complejo [CuCl(DPTm)] (I).

Calculado:

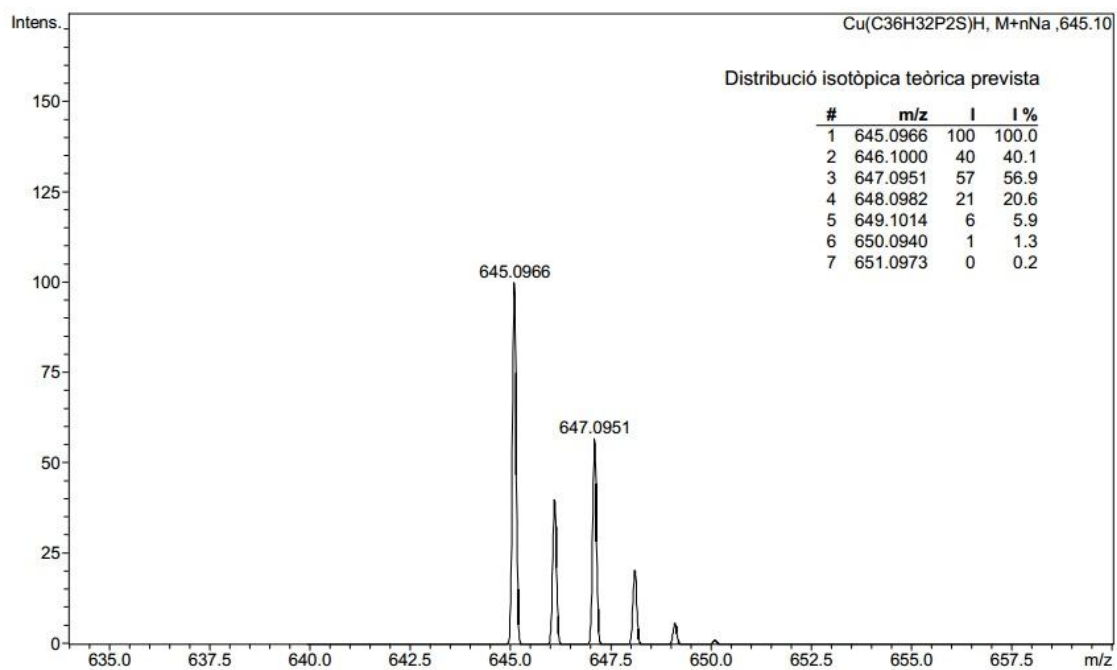


Experimental:

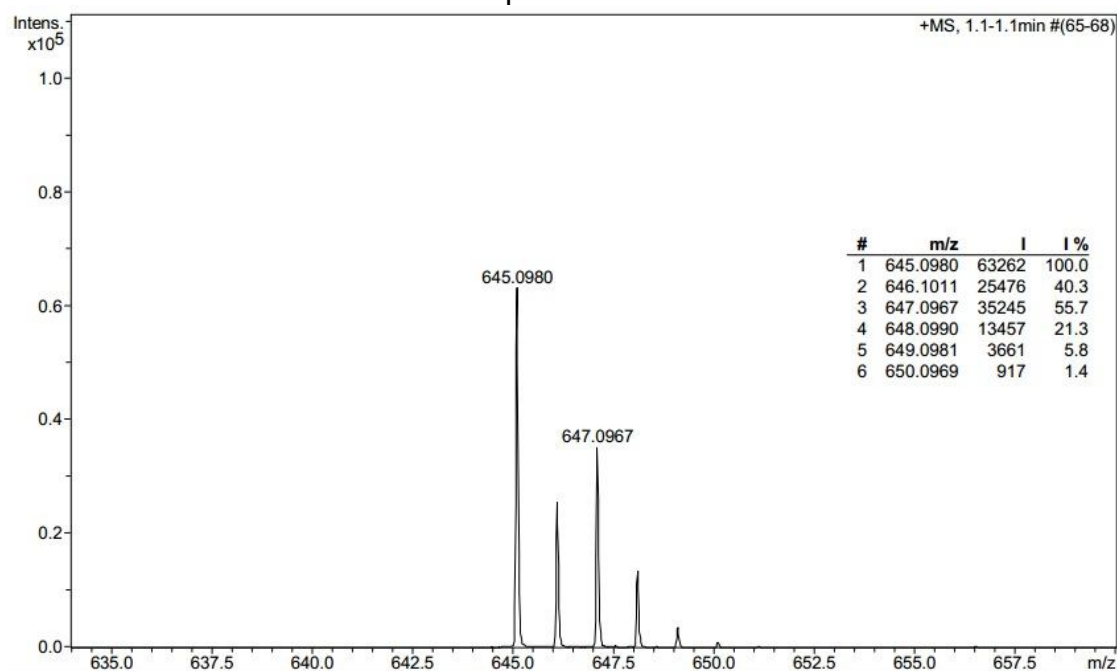


Anexo E-2. Masas de alta resolución del complejo [Cu(DPTm)I] (II).

Calculado:

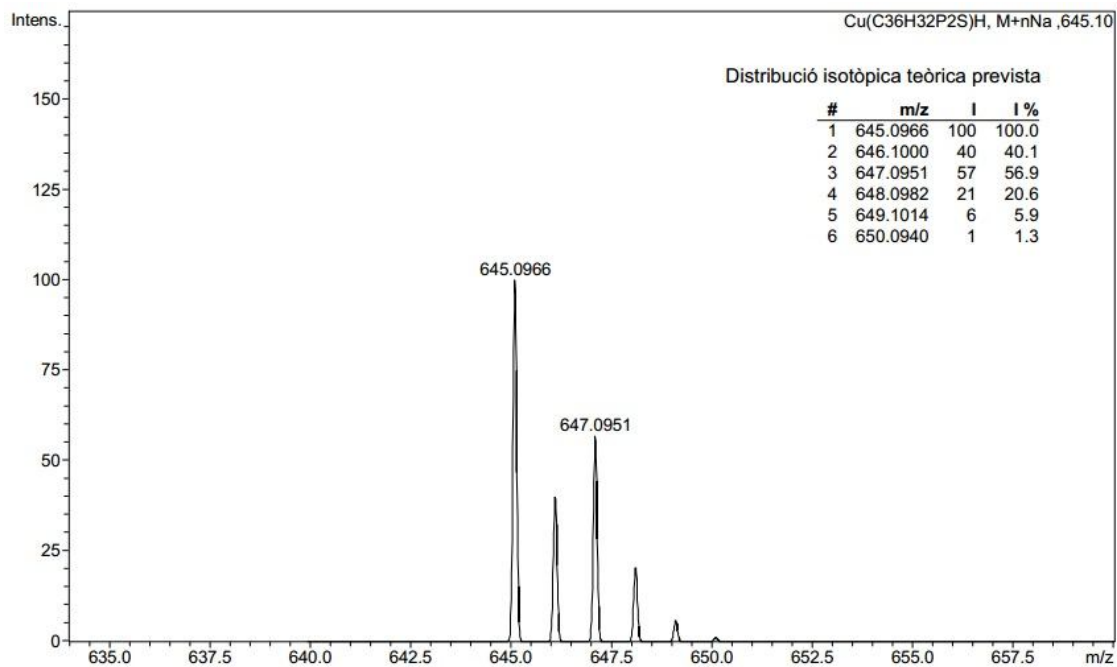


Experimental:

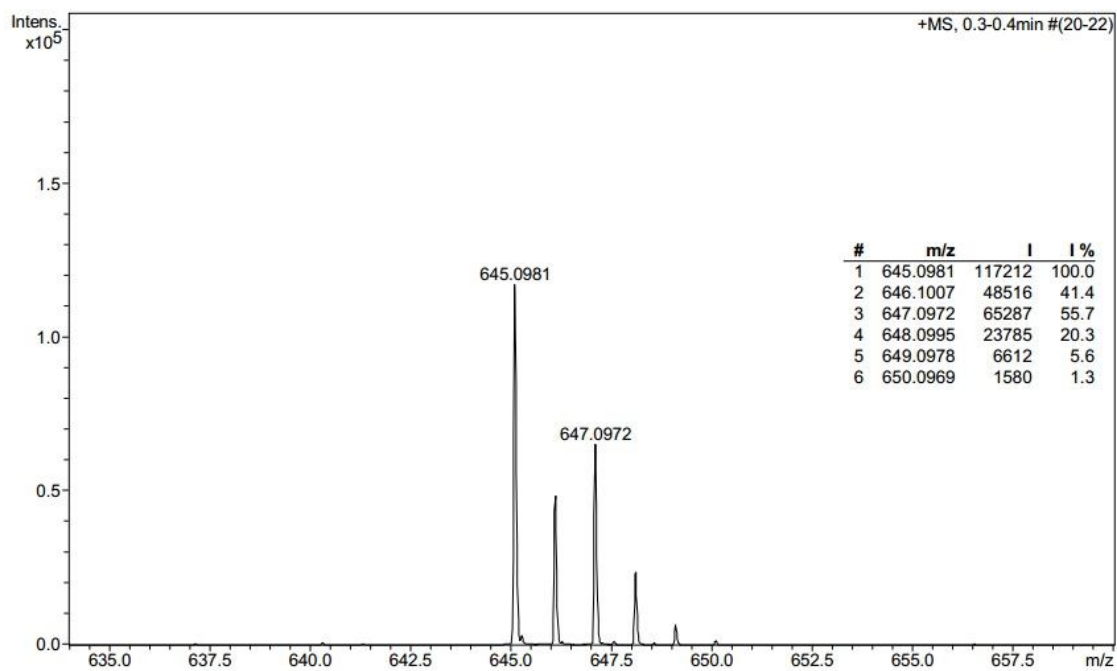


Anexo E-3. Masas de alta resolución del complejo [Cu(DPTm)(CH₃CN)][BF₄ (III).

Calculado:

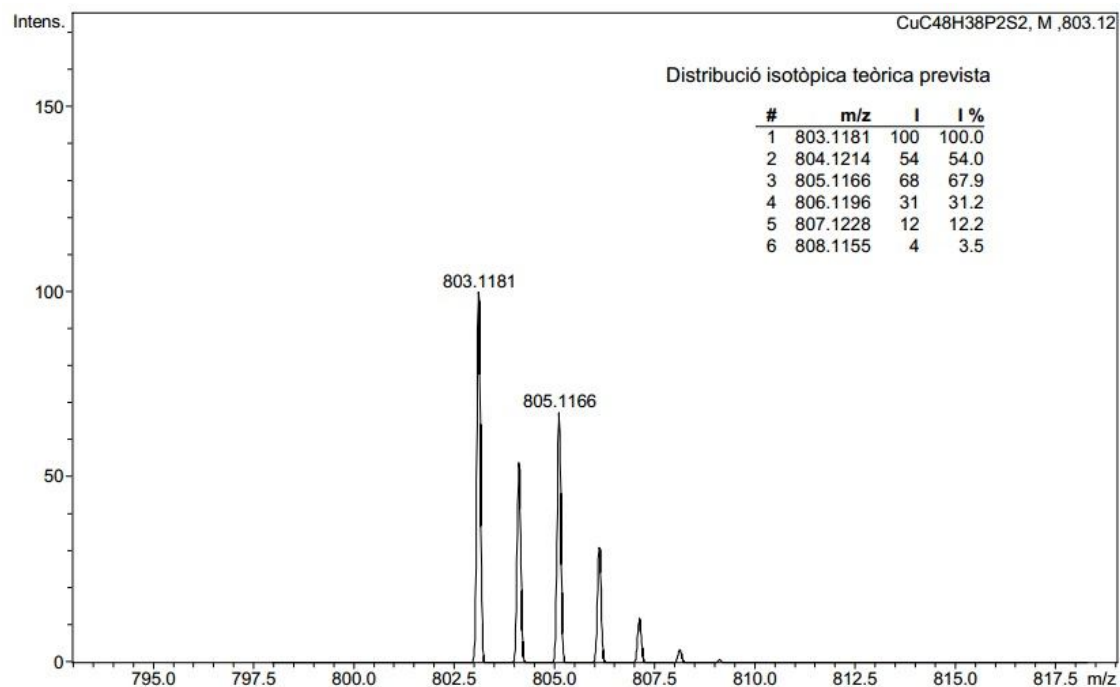


Experimental:

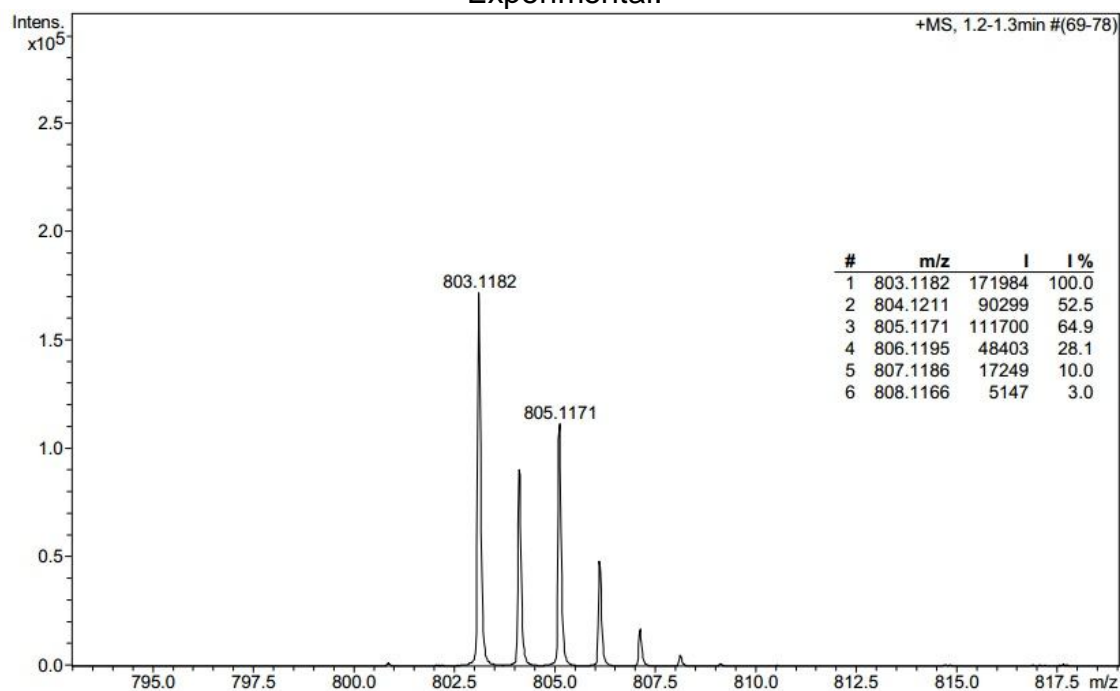


Anexo E-4. Masas de alta resolución del complejo [CuCl(MPT)₂](IV).

Calculado:

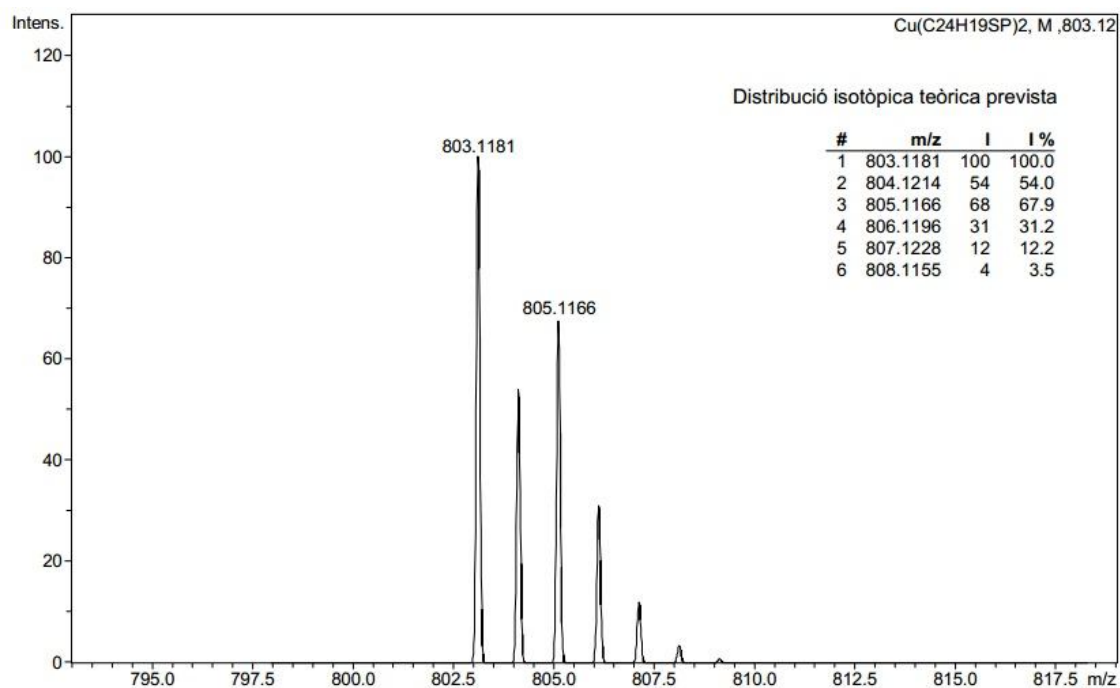


Experimental:

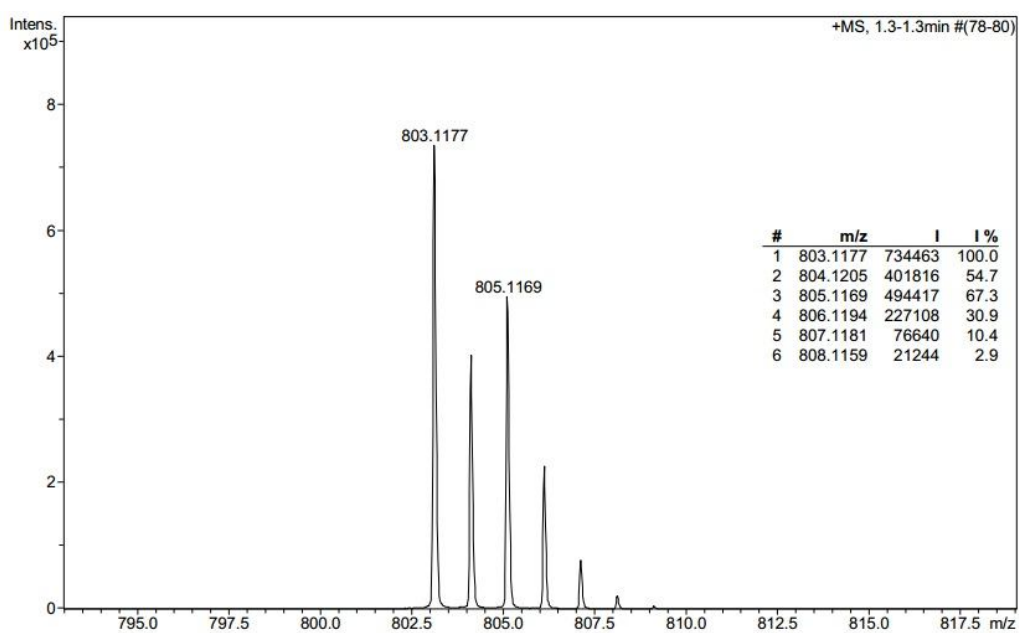


Anexo E-5. Masas de alta resolución del complejo [Cu(MPT)₂I](V).

Calculado:

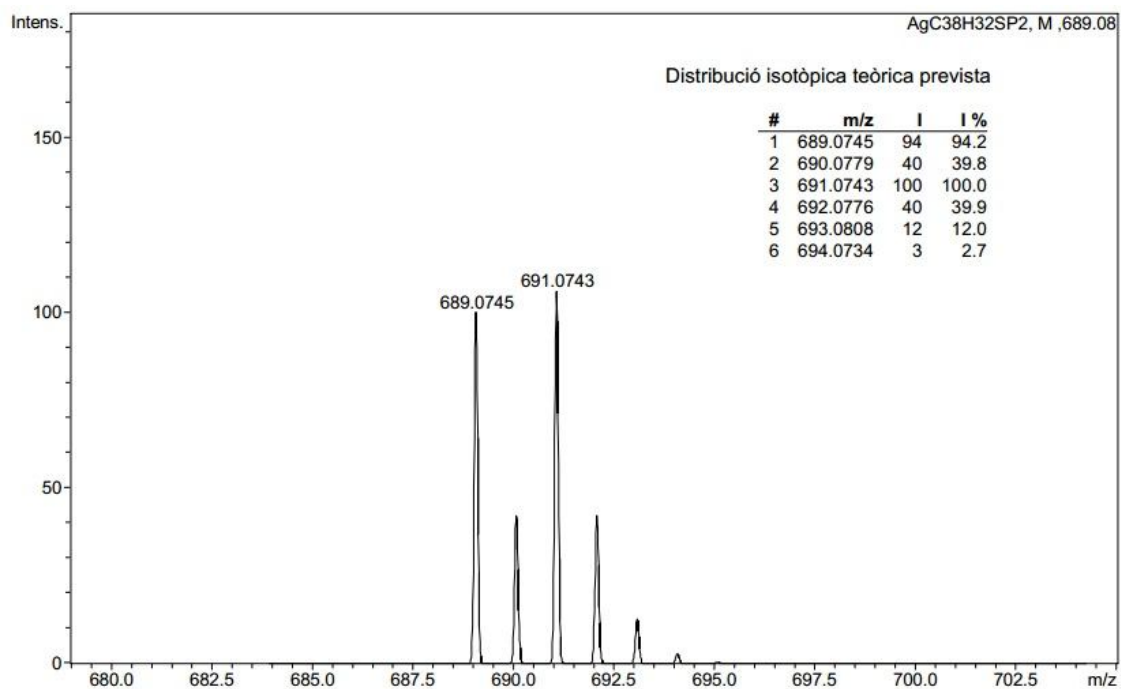


Experimental:

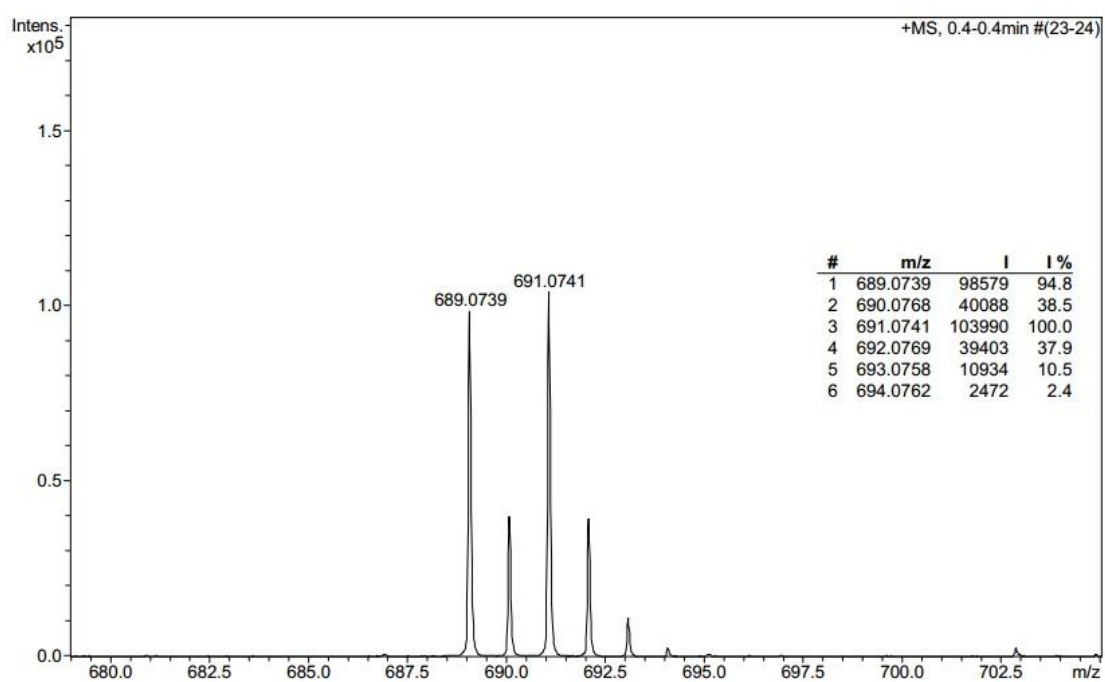


Anexo E-6. Masas de alta resolución del complejo [AgCl(DPTm)](VI).

Calculado:

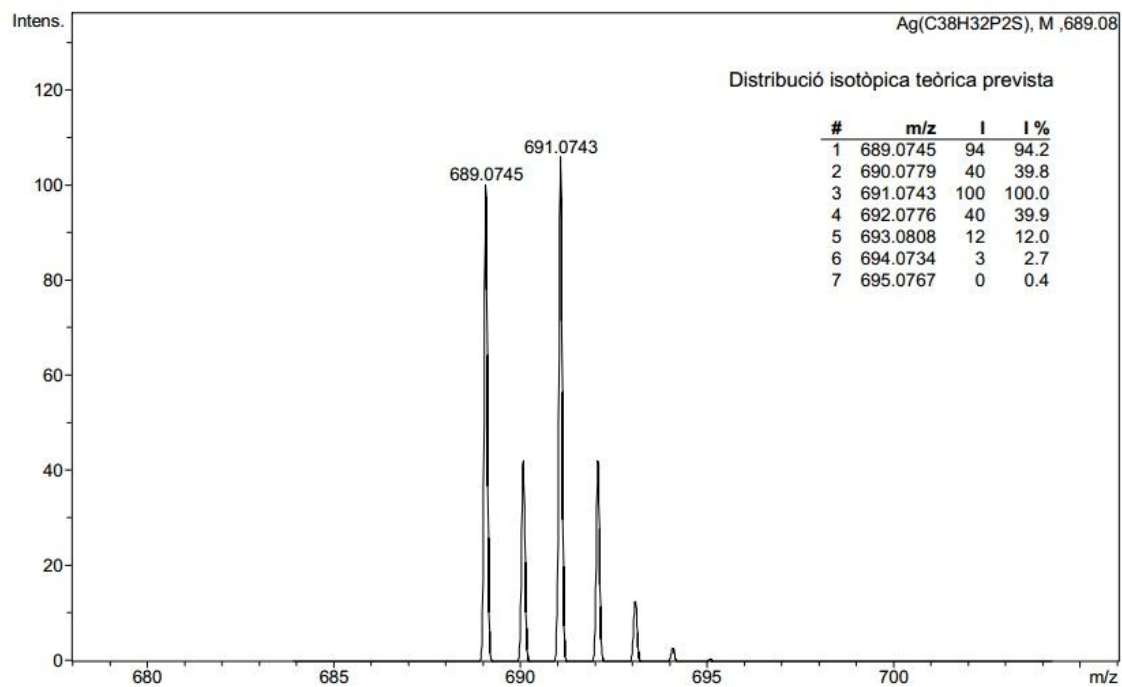


Experimental:

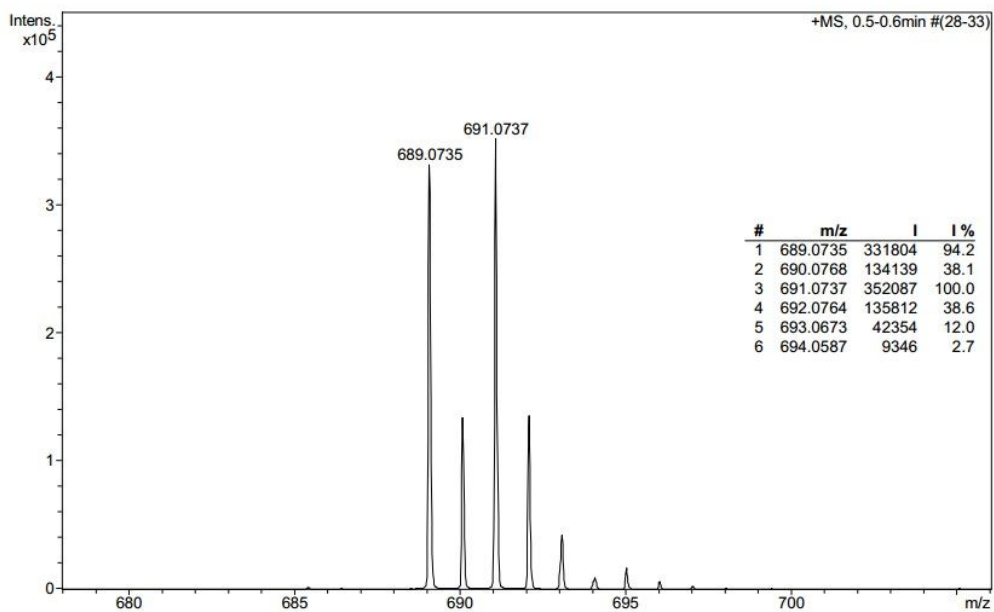


Anexo E-7. Masas de alta resolución del complejo [Ag(DPTm)I](VII).

Calculado:

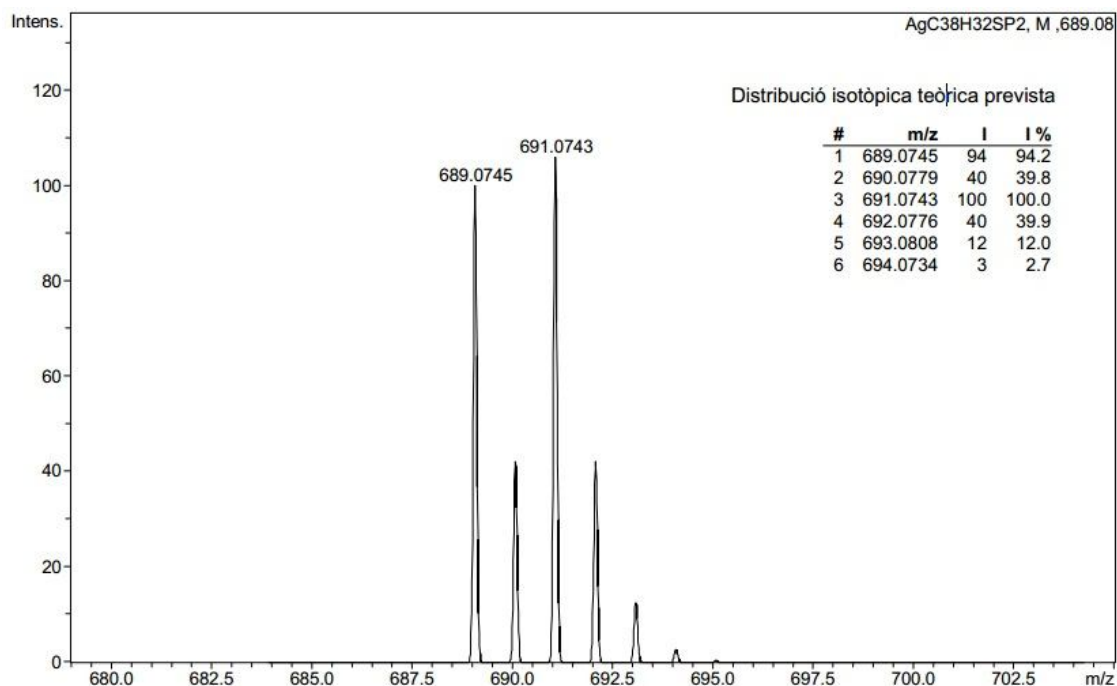


Experimental:

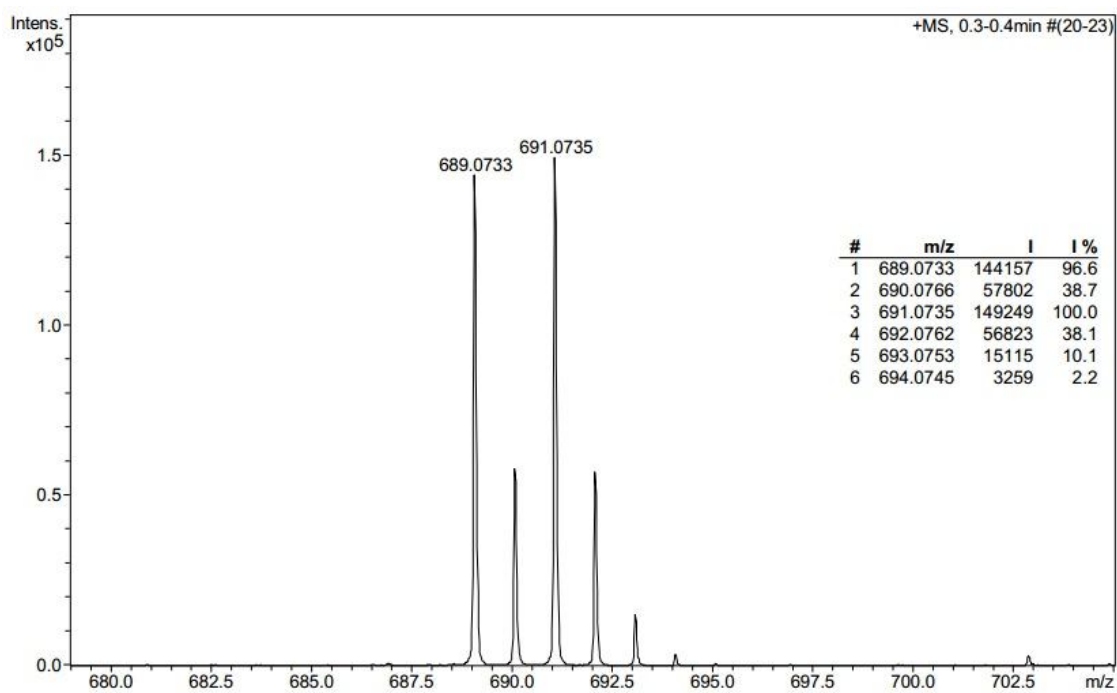


Anexo E-8. Masas de alta resolución del complejo [Ag(DPTm)NO₃](VIII).

Calculado:

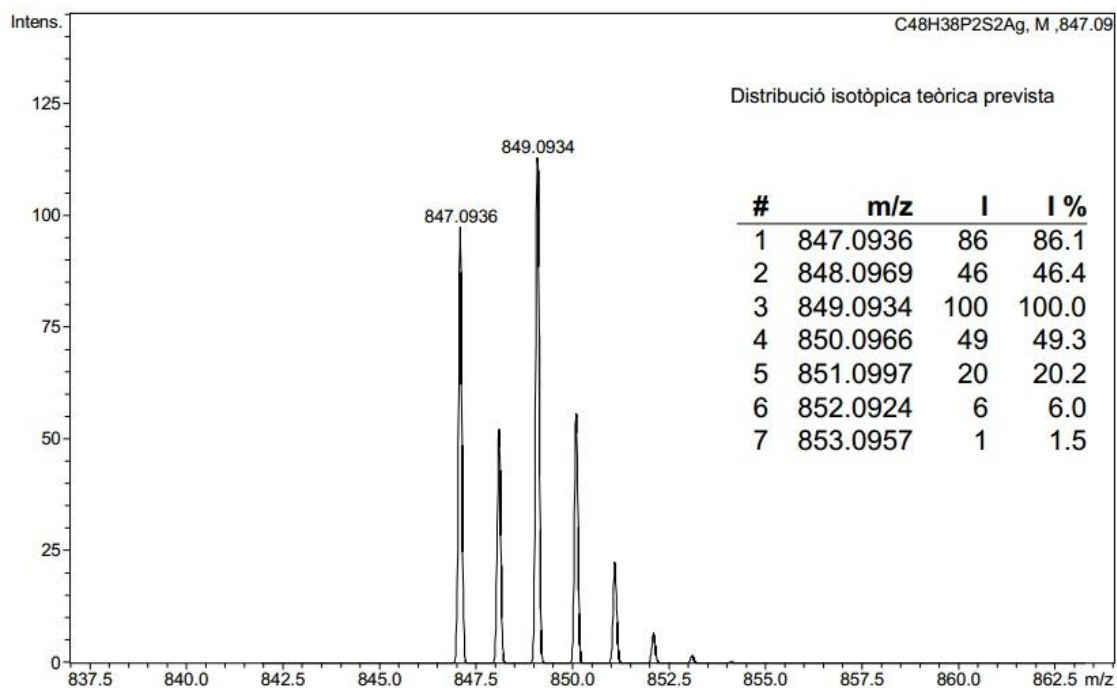


Experimental:

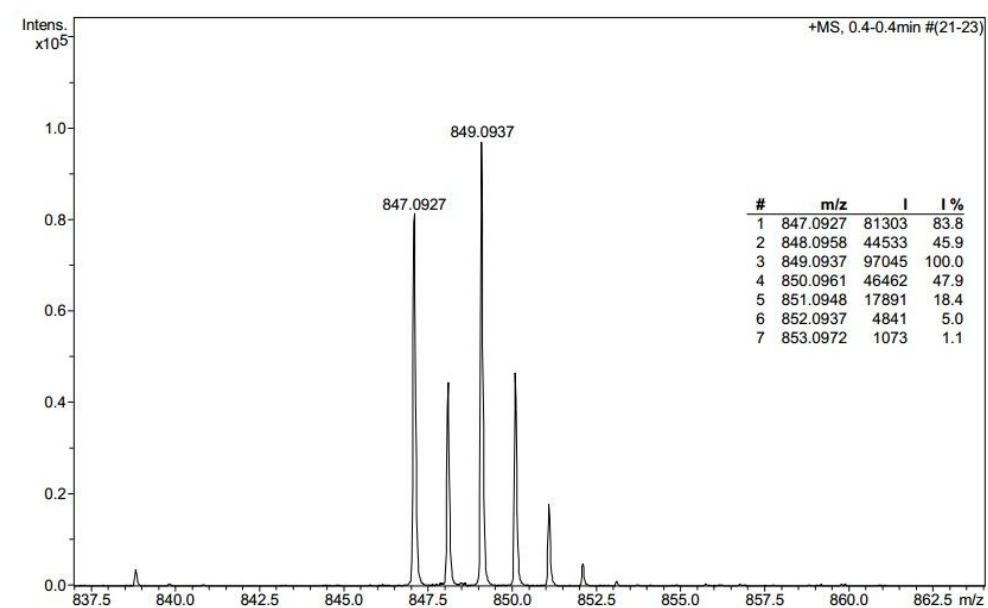


Anexo E-9. Masas de alta resolución del complejo [AgCl(MPT)₂](VIII).

Calculado:

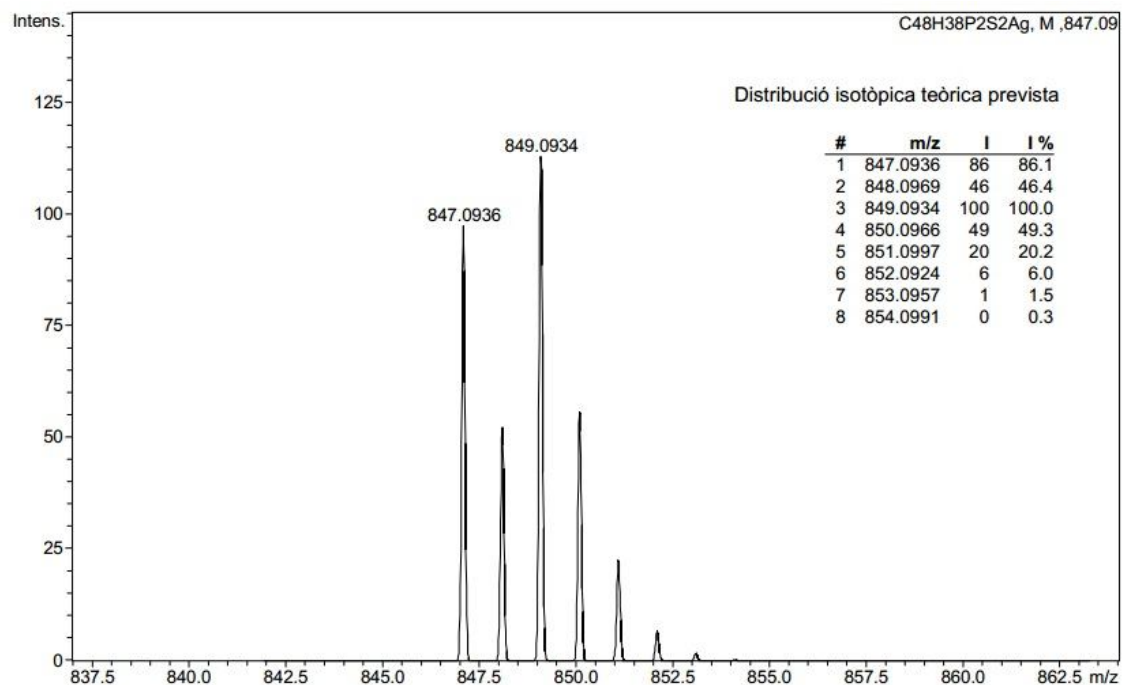


Experimental:



Anexo E-10. Masas de alta resolución del complejo [Ag(MPT)₂I](VIII).

Calculado:



Experimental:

