



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

*“Estudio experimental y teórico de complejos de metales de
transición con ligantes iminofosforano heterotridentados
SNE (E= S, Se)”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. AURORA RODRÍGUEZ ÁLVAREZ

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Jean-Michel Grévy

Dr. Minhuy Hô

CUERNAVACA, MORELOS

MAYO, 2022

El presente trabajo se realizó en el centro de investigaciones químicas (CIQ) de la universidad autónoma del estado de Morelos, bajo la dirección del Dr. Jean-Michel Grévy y el Dr. Minhuy Hô con fondos del proyecto 134528 otorgado por el consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) con numero de becario 292979.



**DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada **Estudio experimental y teórico de complejos de metales de transición con ligantes iminofosforano heterotridentados SNE (E= S, Se)**, que presenta la alumna **Aurora Rodríguez Álvarez (5620130908)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Victor Barba López CIQ-UAEM	APROBADO	
Dra. Elia Marcela López Cardoso CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Ronan Le Lagadec IQ-UNAM	APROBADO	
Dr. Humberto Saint Martin Posada ICF-UNAM	APROBADO	
Dr. Ramón Hernández Lamonedá CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Antonio Gamboa Suárez CIQ-UAEM	APROBADO	
Dra. Cercis Morera Boado CIQ-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2022-05-19 23:15:10 | Firmante

zUxyHwgPMhOTfGf4AHXFemTNSihzwB9wsi8gzBA0naQqjlpEbyY9E0iYuUOheef3vzwXAYKv9qtRBvsLktezU3NVEFjdarAmdz+x1pe0YGIwoHZ1WCPuQ3bq7ducyKHzFfE XioSksnEoAYtBlyLT+lhL2lggxQG5AplcJfijUht/MDH+kXL3nBUBgqx3ob05i1faeCflUxMq5zhHxnT5MaGcC+v+QSpfbM2Wp+AuUOoHFfLKW34j+cm00a406tyxeyWnuznTup Gf5AthaqCHweIDW+7PJB+dAX51zTJURFzliP6eTnEq0xDQYOfleyHhyRKruwFdeqLw==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2022-05-20 08:02:34 | Firmante

YJTCsJiDMFj/J3auka68IHmk2G7k7n7DpG2vh6k19ZJ71MgA2ov7yXJO41dZIR5iRSa5vZ2srLJkEb4iH7Y7TGO1whXPYNn4u5HiOkK5M60rMF0i3loeW54Oq9/kk1R4uCsDe/zTe2 tMmHzOqjAGaS/E8SGMid1MxVnUf5gboLzBNctPNmw/FrglHYo7f5n0yn3B7HaKs+vEuSvz72a/X1Kk6P1mw05uVHBCGpUJx7NroZhJ08Aw6UUsZuZDZON6AoRSXb7J9aEUDK QPIT0n+RK0dy7zciXWPlvsybbB11C4dKiA952MKvPQBfHkAL61O6BpVgQObKP6Ra/+q36w==

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2022-05-20 08:58:31 | Firmante

qWfze32zNiAvhNn/ahPZtmg54f1tAPy1UZ41eONP4DxVoVncYJyJReAHuIBG9xQ5bFfP3jcCWNfP3p/ebHDBF+2WPSJvAc7JSSWBERS5OflI+7HRF4YZHKzPlxBi2PBk2xvtZm DiHE/q5F0zGzYb3aWkSv51+9Az72f4UKqOnsBzlRyln3TKWgcYma7nEN3G6gHGeJwahGLZqz9byM09hLrUXOIxXiy3t9oFY9DZzMHsx53eWxp1YuZ4BtwdZfWfE8u/g+yN32w+f gwakA4hC15PhZ0fytHil/94csTe77YmgHIV5uUk8CLGTT15IzndevlqJoE+WwCE9xnyCA==

HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA | Fecha:2022-05-20 10:07:38 | Firmante

GkS66D4Wlj+NEHQ47XFX3mhsXypkStpF6l3Av7dGRnlBvC7U1toThC1XJBtZNVwYQGGwHFYt/EonXHm9LEMqDz77RRZGxY2wb7F1Heb1wMkEcWbO4wvKiSjMKZIN6Ud YOAVe03CE0s/76fcvIRUo2DmCYPgqZnUlyTcRVX74K4TXTSU4mCk64PfcjmaWG4FEZcd7RENljoWlcXfpANNSQZzvHSi7Jukur61eHewof/Rp6Z1sVrUacMJeYimoN5357hb 0mFkEh5nOLP6Mzk+6ZS2IQ7lpgAKfQ3JC+j9rivj8GODKxOS+k8pnSRCNiQMx8gF0i/FukhUI/hw0UA==

CERCIS MORERA BOADO | Fecha:2022-05-20 10:15:04 | Firmante

VxZW+b02nfhqJOTWUHnREKgl2Nko0VndCVb0dZ59rlocOZOevUhuBZUvcgjenC3bydvHuo7iUhm/ckATeqFgU8wLsAOMcN3hG37fijMviSk6i87GhkWbHryofSAEif23uhkqMupf TMLpMwWsoJcSmNU45lhpTswMN6yCBM/Q7lftU2yTAtiU3u4wvEb476tOXK72V+clwRkCOIRqtqWRYEAaFT10wCwte1NXpx0pMg5KqmwSwDh/inuuroXIAy8P1/PN2QiJUXEs 0IHmKrB5AnPn0I9EYdehehnhClErXlmZi3aVxBYDJTITKLsWYvhX2QqUzfdS98SDMp1law==

ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2022-05-20 10:40:00 | Firmante

i/ASF9e9jOLK2f9SsZ43su7sBOPIQhRzNd/XGM5Btd6y1YQ5j0OrU+3iFpDiMKLFyE6vT101N840PjK8HZpid9owZT+PYxlqeVl38k2vCb0pfc18YV7ons4Oeqn7UKelZujly2D+Vg9Dqn 5JvRUZ1Bai0UkSrePAjY5nEyll5fkMruaTKf6B4wfdV+uYvnZS/aVQCy6NOUZS+nY5Gk1v5lx148G9BvXdhMqoHbvV/af3FE1jUbmNhtDRNfEv+nbkpkZT8+6+43lnUZ/li8dskS5y tQq+8T4xJkU/eCn14Zd/c/0k4hiFXTJsmqXZiUP3+fxZ8TDkwfmenKvsg==

RONAN LE LAGADEC | Fecha:2022-05-22 14:24:18 | Firmante

d1ZLSC7i8UPdLju59i6Rb7axf4CVWnUCeN/BjULZBclyn4GMg95urRjEqRsiKju4eq33rAJ0aPsA6Pq+ZwJ//sIRONQai8CdicPU+QyoLEjruEp1+H5FROHY6mkb5PcgoS0i+5Ze3zZb AUqsTlwfJrFOHu0thFpeWZQ2i11cETm2GkyQ4MgZAluvmaDcgjb4nRUkeELhUmlnjPOLJbRenqouEaAfJx7BUCrsmHY7kNpVGO6LJejTmAT8LTgM6WhRYwxzfdR6lPRku9R N8cpuW2qP3v5XnXylwfmDKebZByALZNAOaa5mPwOkqQvSF0G368pRPk8EMZZdRQvQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



apKkqGJlo

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/1Wh47ICturk8E4gvBq0hmtH2ms2MIQyl>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023

Publicación relacionada con la tesis:

Experimental and theoretical insights into the trans influence of organo-sulfur and -selenium ligands in 5,6-membered palladium(II) cationic pincer complexes based on iminophosphoranes.

Aurora Rodríguez-Álvarez, Cristina E. González-Espinoza, Carla Gabriela Martínez-De-León, Mauricio Carrillo-Tripp, Minhuy Hô and Jean-Michel Grévy, New J. Chem., 2022, 46, 9344. DOI: 10.1039/d2nj00924b

Agradecimientos

INDICE

RESUMEN.....	10
ABSTRACT.....	11
1 INTRODUCCIÓN.....	12
2 ANTECEDENTES	13
2.1 Ligantes pinzas	13
2.2 Ligantes iminofosforanos	15
2.2.1 Generalidades sobre los iminofosforanos	15
2.2.2 Síntesis de Iminofosforanos	16
2.2.3 Descripción del enlace P=N en los iminofosforanos.....	17
2.2.4 Los iminofosforanos como ligantes y su actividad catalítica	18
2.3 Complejos de iminofosforanos tipo pinza con metales del grupo 10 y 11.....	19
2.4 Complejos de iminofosforano azufrados y selenados	21
2.5 La química computacional como herramienta para el estudio de complejos metálicos.....	24
2.5.1 Estudio computacional de complejos pinza.....	26
3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	27
3.1 Hipótesis	27
3.2 Objetivo general.....	28
3.3 Objetivos específicos	28
4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS	29
4.1 Síntesis de ligantes iminofosforano	29
4.2 Estructura de rayos-X de ligantes 3a y 3b.....	33
4.3 Síntesis de complejos tipo pinza SNS y SNSe de Pd(II)	36
4.4 Estructura de rayos-x de los compuestos 4a-d	41
4.5 Estudio de reactividad	44
4.6 Síntesis de complejos tipo pinza CNS y CNSe de Pd(II).....	48
4.7 Caracterización de compuestos 5a y 5d	49
4.8 Estructura de rayos-x de los compuestos 5a y 5d	53
4.9 Caracterización de compuestos 6a	56
4.10 Síntesis de complejos tipo pinza SNS y SNSe de Pt(II)	59
4.11 Síntesis de complejos tipo pinza CNS y CNSe de Pt(II).....	61
4.12 Síntesis de complejos tipo pinza SNS y SNSe de Ru(II)	62
4.13 Estudio computacional de los complejos 4a-d.....	65
4.13.1 Análisis geométrico	66
4.13.2 Análisis de la densidad electrónica	70
4.13.3 Orbitales moleculares frontera	73
4.13.4 Análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO)	74

4.13.5	Análisis de los Orbitales Moleculares	76
5	CONCLUSIONES	82
6	PERSPECTIVAS.....	84
7	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	85
7.1	Materiales y métodos	85
7.2	Procedimiento para la obtención de los ligantes iminofosforanos	85
7.2.1	Compuesto [<i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃)] 3a	85
7.2.2	Compuesto [<i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SC ₆ H ₅)] 3b	86
7.2.3	Compuesto [<i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeCH ₃)] 3c	87
7.2.4	Compuesto [<i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeC ₆ H ₅)] 3d	87
7.3	Procedimiento para la obtención de los complejos SNS y SNSe de Pd(II).....	88
7.3.1	Compuesto [PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -κ ³ -SNS)}]BF ₄ 4a	88
7.3.2	Compuesto [PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SC ₆ H ₅ -κ ³ -SNS)}]BF ₄ 4b	88
7.3.3	Compuesto [PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeCH ₃ -κ ³ -SNSe)}]BF ₄ 4c	89
7.3.4	Compuesto [PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeC ₆ H ₅ -κ ³ -SNSe)}]BF ₄ 4d	90
7.4	Procedimiento para la obtención de los complejos CNS y CNSe de Pd(II)	90
7.4.1	Compuesto PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₃ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -κ ³ -CNS)}] 5a	90
7.4.2	Compuesto PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₃ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeCH ₃ -κ ³ -CNSe)}] 5d	91
7.4.3	Compuesto PdCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ ((C ₆ H ₄)PhP=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -κ ³ -CNS)}] 6a	91
7.5	Procedimiento para la obtención de los complejos SNS y SNSe de Pt(II)	92
7.5.1	Compuesto [PtCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -κ ³ -SNS)}]BF ₄ 7a	92
7.5.2	Compuesto [PtCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SC ₆ H ₅ -κ ³ -SNS)}]BF ₄ 7b	93
7.5.3	Compuesto [PtCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeCH ₃ -κ ³ -SNSe)}]BF ₄ 7c	93
7.5.4	Compuesto [PtCl{ <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeC ₆ H ₅ -κ ³ -SNSe)}]BF ₄ 7d	93
7.6	Procedimiento para la obtención de los complejos SNS y SNSe de Ru(II).....	93
7.6.1	Compuesto [Ru(η ⁶ -p-cimeno) { <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SCH ₃ -κ ³ -SNS)}]BF ₄ 8a	93
7.6.2	Compuesto [Ru(η ⁶ -p-cimeno) { <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SC ₆ H ₅ -κ ³ -SNS)}]BF ₄ 8b	93
7.6.3	Compuesto [Ru(η ⁶ -p-cimeno) { <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeCH ₃ -κ ³ -SNSe)}]BF ₄ 8c	93
7.6.4	Compuesto [Ru(η ⁶ -p-cimeno) { <i>o</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃ (Ph ₂ P=NC ₆ H ₄ SeC ₆ H ₅ -κ ³ -SNSe)}]BF ₄ 8d	93
7.7	Determinación de estructuras cristalinas.....	93
8	BIBLIOGRAFIA	94
9	ANEXOS.....	96

Abreviaturas

Ph	Fenilo
Me	Metilo
MS	Mass Spectrometry
m/z	Relación masa /carga
FAB	Fast Atom Bombardment
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
ν	Frecuencia de vibración
cm^{-1}	Centímetros recíprocos
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
P.f.	Punto de fusión
σ	Enlace sigma
δ	Desplazamiento químico
Å	Angstrom
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	Partes por millón
J	Constante de acoplamiento
MHz	Mega Hertz
s	Singulete
d	Doblete
mmol	Milimol
$m \text{ \AA}$	Miliangstrom
n-BuLi	n-Butilitio
CDCl_3	Cloroformo deuterado
Et_2O	Éter etílico
CH_2Cl_2	Diclorometano
THF	Tetrahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
MeOH	Metanol
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad
QTAIM	Teoría cuántica de átomos en moléculas
PCE	Punto crítico de enlace
ECP	Effective Core Potentials (Pseudopotencial)
NBO	Orbitales naturales de enlace
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
OM	Orbital molecular

RESUMEN

En este proyecto se describe la síntesis de novedosos complejos SNE (E=S, Se) de Pd(II), Pt(II) y Ru(II) derivados de ligantes iminofosforanos. Los compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas clásicas de análisis.

Se presenta la síntesis de cuatro nuevos ligantes iminofosforanos funcionalizados con brazos tio y selenoéter derivados de la *o*-(difenilfosfina) tioanisol. Los ligantes tridentados se obtienen mediante el método de Staudinger que consiste en la reacción entre la fosfina terciaria y la azida de interés.

La síntesis y caracterización de los complejos pinza no simétricas tipo SNE (E=S, Se) de Pd(II) derivados de los ligantes iminofosforano se obtuvieron empleando PdCl₂(MeCN)₂. Los compuestos son establea al aire y a la humedad.

Se comenzaron estudios de reactividad con los complejos catiónicos de Pd(II) con di fosfina (dppe) , trifenilfosfina y piridina para confirmar la hemilabilidad de uno de los ligantes auxiliares

La síntesis y la caracterización parcial de los complejos pinza no simétricas tipo CNE (E=S, Se) de Pd(II) derivados de los ligantes iminofosforano se obtuvo empleando PdCl₂(MeCN)₂. Los compuestos son estables al aire y a la humedad.

Además, se reporta la síntesis de los complejos pinza no simétricas tipo SNE (E=S,Se) de Pt(II), empleando como agente metalante PtCl₂(MeCN)₂ y la síntesis de los complejos dicatiónicos de Ru(II) solubles en agua.

Finalmente, se presenta el estudio teórico de los complejos catiónicos de Pd(II), este estudio consiste en el análisis geométrico, análisis de la densidad electrónica, análisis de los orbitales moleculares frontera, análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO) y análisis de los orbitales moleculares.

ABSTRACT

This project describes the synthesis of novel SNE (E=S, Se) Pd(II), Pt(II) and Ru(II) complexes derived from iminophosphorane ligands. The compounds were characterized by classical analysis techniques.

The synthesis of four new functionalized iminophosphorane ligands with thio and selenoether arms derived from *o*-(diphenylphosphine) thioanisole are presented. The tridentate ligands are obtained by the Staudinger method, which consists in the reaction between the tertiary phosphine and the azide of interest.

The synthesis and characterization of non-symmetric of Pd(II) SNE (E=S, Se) pincer complexes derived from iminophosphorane ligands was obtained using PdCl₂(MeCN)₂. The compounds are stable to air and moisture.

Reactivity studies were started with the cationic complexes of Pd(II) with diphosphine (dppe), triphenylphosphine and pyridine to confirm the hemilability of one of the auxiliary ligands.

The synthesis and partial characterization of non-symmetric Pd(II) CNE(E=S, Se) pincer complexes derived from iminophosphorane ligands was obtained using PdCl₂(MeCN)₂. The compounds are stable to air and moisture.

In addition, the synthesis of non-symmetric Pt(II) SNE (E=S,Se) pincer complexes is reported, using PtCl₂(MeCN)₂ and the synthesis of Ru(II) dicationic complexes soluble in Water.

We presented the theoretical study of Pd(II) cationic complexes. This study consists of: geometric analysis, electron density analysis, frontier molecular orbital analysis, natural bond orbital (NBO) analysis, and molecular analysis. of the molecular orbitals.

Finally, the theoretical study of the non-symmetric clamp complexes of the NNE type (E=S,Se) of Pd(II), already reported by the working group and carried out by the catalytic activity studies, are presented.

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente los catalizadores organometálicos juegan un papel muy importante en química ya que permiten la elaboración de numerosos procesos químicos mejorando rendimientos y disminuyendo costos. Para mejorar la eficiencia y la selectividad del catalizador se puede jugar con las modificaciones estéricas y electrónicas del ligante que interactúa con el centro metálico. Esto requiere de un trabajo significativo en el diseño del ligante para unir una cierta estabilidad con una buena actividad. Lo anterior se puede lograr combinando diferentes tamaños de ciclos quelatos, incluyendo diferentes átomos donadores o agregando grupos electrodonadores o electroattractores.

En el laboratorio estamos interesados en sintetizar ligantes que asocien el grupo iminofosforano ($P=N$), en el cual el N es un donador duro, con heteroelementos donadores blandos como el azufre y el selenio. Esto tiene el propósito de coordinar una gama más amplia de metales, y de obtener en pocos pasos una estructura de complejo tipo pinza no simétrica con características electrónicas y estéricas específicas.

En particular para este proyecto, se contempla desarrollar la síntesis de nuevos ligantes tridentados mixtos iminofosforano-tioéter SNS y -selenoéter SNSe con la meta de estudiar sus propiedades de coordinación al Pd y otros metales. Conjuntamente se empleará la teoría cuántica de átomos en moléculas para estudiar la naturaleza de los enlaces entre el metal y el ligante. Junto con él análisis de las orbitales moleculares frontera, análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO) y análisis de los orbitales moleculares se busca determinar qué grupo donador tendrá mayor influencia trans y por ende que complejo tendrá propiedades hemilábiles.

2 ANTECEDENTES

2.1 Ligantes pinzas

Uno de los objetivos de la química inorgánica y organometálica es el diseño racional de ligantes con el objetivo de poder modificar las propiedades del metal de manera controlada.

Entre la gran variedad de ligantes que se pueden encontrar en la literatura, los ligantes pinzas y sus complejos han llamado mucho la atención debido a su alta estabilidad, actividad y versatilidad estructural.¹ En 1970 Shaw et al reportaron los primeros ligantes y complejos pinza.² Sin embargo, fue hasta finales de los años noventa que se empezaron a explorar las aplicaciones de los complejos pinza en catálisis, reconocimiento molecular, química supramolecular, entre otras aplicaciones; convirtiéndose en un tema muy importante de la química inorgánica.³

Las ligantes pinzas son ligantes tridentados (**DED**) y son nombrados así debido a su modo de coordinar los centros metálicos: exhiben un cuerpo central (generalmente un aromático o un heterociclo) con el átomo central (**E**) que coordina el metal (**M**), y dos brazos laterales con un grupo electrodonador (**D**) cada uno, generalmente grupos como aminas ($-NR_2$), fosfinas ($-PR_2$), fosfitos ($-P(OR)_2$), éteres ($-OR$), tioéter ($-SR$), y selenoéter ($-SeR$).¹ Por lo tanto, se puede sintetizar una amplia variedad de diferentes ligantes pinzas **DED**, modificando uno o más de los parámetros en la estructura general del ligante (Grupos donadores, el cuerpo central y su sustitución; y los grupos espaciadores) (Figura 2.1). Así mismo se pueden obtener ligantes pinzas neutros o aniónicos.

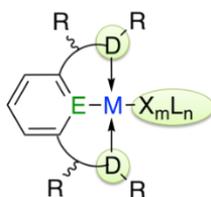


Figura 2.1 Sitios potenciales de modificación en el esqueleto de los compuestos tipo pinza.

La mayoría de los ejemplos reportados en la literatura poseen grupos donadores idénticos con una estructura simétrica, a este tipo de ligante se le conoce como pinza simétrica. No obstante, en los últimos años se han reportado ejemplos de un nuevo tipo

de pinza: pinzas no simétricas, La disimetría de una estructura de pinza se puede lograr a través de diferentes enfoques, incluida la alteración de los grupos donantes, la variación de los sustituyentes en los mismos átomos donadores la variación de los propios átomos donantes, la variación de los enlaces entre la parte central y los átomos donadores al variar su longitud y naturaleza, la modificación del núcleo central.⁴ simetría del anillo aromático o heteroaromático, y finalmente desplazando el núcleo central hacia los lados.^{5,6} Tales alteraciones generalmente requieren una síntesis desafiante y conducen a rendimientos más bajos, lo que explica que las pinzas no simétricas se estudien menos que sus congéneres simétricos. Sin embargo, las pinzas no simétricas metalocicladas o queladas es un tema de creciente interés, ya que permite un control adicional de las propiedades estéricas y electrónicas del sistema en total que han dado lugar a altas actividades catalíticas en varios procesos químicos, a veces incluso superiores a las de los análogos simétricos.⁷

Es importante mencionar que la mayoría de los complejos pinza reportados en la literatura se derivan de ligantes simétricos C_{2v} que dan lugar a complejos con dos metalaciclos de 5 miembros fusionados (es decir, 5,5-metalaciclos) y metalaciclos de 6 miembros fusionados (es decir, 6,6-metalaciclos), estos siendo menos estudiados que los de 5 miembros.^{8,9,10,11} Los complejos pinza que contienen metalaciclos de 6 miembros tienen un ángulo de mordida D-M-D más grande y se prevé que sean más flexibles conformacionalmente. En algunos casos, se ha demostrado que tienen propiedades catalíticas superiores en comparación con los sistemas 5,5-metalacíclicos.

Otro tipo de complejo pinza que han sido reportados, son los complejos pinza con metalaciclos no simétricos de 5 miembros y 6 miembros fusionados (5,6-metalaciclos). La mayoría de los ejemplos reportados hasta la fecha son complejos de Pd(II) ciclometalados, que incluyen un enlace C-Pd de un anillo de arilo o un carbeno, y funcionalizados con una variedad de combinaciones de heteroátomos.^{12,13} Solo unos pocos compuestos con 5,6-metalaciclos son heterotridentados y, en general, se basan en compuestos orgánicos como aminas o iminas funcionalizadas con dos átomos donadores o dos diferentes heteroátomos donadores como ligantes auxiliares.^{14,15,16}

El fósforo y el carbeno son de los grupos donantes más populares utilizados en las pinzas, sin embargo, sus complejos de paladio (II) pueden ser sensibles a la humedad y el aire, lo que limita el alcance de sus aplicaciones en medio acuoso.¹⁷

Esta limitación motivó el desarrollo de complejos de paladio(II) con ligantes organosulfuro y selenio.^{18,19} Se ha descubierto que estos complejos son más resistentes a la humedad, a las condiciones aeróbicas y a las temperaturas elevadas por lo que se han aplicado con éxito en varios procesos catalíticos como, las reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y Heck, entre otras.^{20,21,22,23} Además, los complejos de coordinación con ligantes tridentados con azufre y selenio se han utilizado para modelar los sitios activos de metaloproteínas o biomoléculas que contienen selenio.^{24,25} El grupo de Singh reportó una serie de bases de Schiff tridentadas flexibles y derivados de aminas que incluyen diferentes combinaciones del átomos donadores del grupo 16 (S, Se, Te) y describieron sus complejos asimétricos de Pd (II) que contienen anillos fusionados de 5,6 miembros, que son prometedores como catalizadores para el acoplamiento Suzuki-Miyaura.^{26,27}

2.2 Ligantes iminofosforanos

2.2.1 Generalidades sobre los iminofosforanos

Los iminofosforanos son descritos como compuestos monoméricos o poliméricos que contienen en su estructura por lo menos un enlace doble fósforo–nitrógeno (P=N).^{28,29} Esta definición incluye diferentes tipos de iminofosforanos: Iminofosforanos, especie monomérica (1), λ^5 -fosfacenos lineales (2) o cíclicos (3) y fosfinimidaz (4) (Figura 2.2).

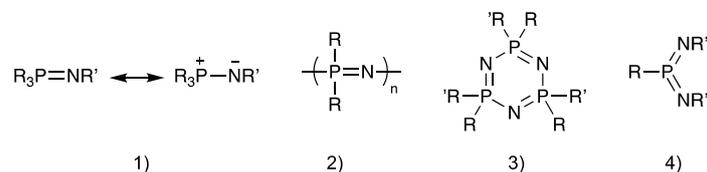


Figura 2.2 Familia de moléculas que contienen el enlace P=N.

En esta sección nos vamos a centrar en los iminofosforanos de tipo 1 ($R_3P=NR'$), que son los iminofosforanos más comúnmente reportados en la literatura. Este tipo de iminofosforanos también son conocidos como monofosfazenos, fosfinimidaz o incluso iminofosfinas. la naturaleza del enlace P=N se describe alternativamente como una

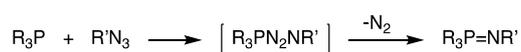
representación neutra, como un análogo de una imina ($R_2C=NR'$), o iónica como un análogo de nitrógeno de un iluro de fósforo ($R_2C^--^+PR_3$) (Figura 2.2, tipo 1).

Aunque estos compuestos fueron descritos hace más de un siglo por Staudinger y Meyer³⁰, fue hasta los años cincuenta que se empezaron a utilizar en la reacción Aza-Witting (formación del enlace C–N).³¹ Estos compuestos también pueden actuar como ligantes de metales de transición a través de la coordinación del par de electrones libres del átomo de nitrógeno. A pesar de que tengan similitud con los iluros su uso como ligantes ha sido menos desarrollado, aunque durante las últimas dos décadas se han reportado varios estudios interesantes basados en las propiedades de coordinación y reactividad de iminofosforanos derivados de mono- y di fosfinas, así como sus aplicaciones en catálisis y como compuestos con actividad anticancerígena.

2.2.2 Síntesis de Iminofosforanos

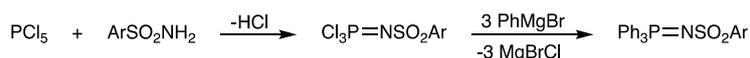
Existen varios métodos sintéticos para la elaboración de iminofosforanos de los cuales podemos resaltar los dos principales: la reacción de Staudinger y la reacción de Horner y Oediger. En ambas la fosfina es la fuente de fósforo y solo varía la fuente de nitrógeno: los azidas en la reacción de Staudinger y las aminas primarias en la reacción de Horner y Oediger.

El método de Staudinger, reportado en 1919, es el método más directo para preparar los iminofosforanos y el más utilizado.^{32,33} Consiste en la condensación de un azida y de una fosfina (Esquema 2.1).³⁰ La ventaja de esta reacción es que el único subproducto es nitrógeno gas y funciona con rendimientos casi cuantitativos. Sin embargo, la utilización de azidas, que suelen ser explosivas, es un inconveniente considerable.

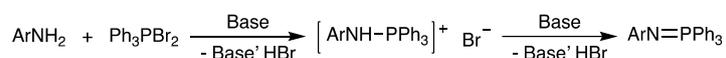


Esquema 2.1 Reacción de Staudinger para la obtención de iminofosforanos.³⁰

El método de Horner y Oediger³⁴, es una adaptación de la reacción de Kirzanov³⁵ (Esquema 2.2) la cual permite obtener iminofosforanos a partir de fosfinas terciarias, que son más fáciles de manipular que el pentacloruro de fósforo y varias son comercialmente disponibles. Horner y Oediger mostraron que la bromación de una fosfina terciaria seguida por la adición de una amina primaria aromática y dos equivalentes de trietilamina permite obtener excelentes rendimientos del *N*-ariliminofosforano (Esquema 2.3).



Esquema 2.2 Reacción de Kirzanov para la obtención de iminofosforanos.³⁵



Esquema 2.3 Reacción de Horner y Oediger para la obtención de iminofosforanos.³⁴

Más tarde Zimmer y Singh que quisieron aplicar la reacción a aminas alquílicas, encontraron que la reacción se detiene en la etapa de la sal del aminofosfonio, probablemente porque la trietilamina no es una base lo suficientemente fuerte como para desprotonar el grupo aminofosfonio.³⁶ De ahí la síntesis de los iminofosforanos ocurre en dos etapas: primero la formación del bromuro de aminofosfonio y luego la desprotonación de éste con una base lo suficientemente fuerte [*n*-BuLi, *t*-BuLi, NaO*t*-Bu, NaH, NaN(SiMe₃)₂].

2.2.3 Descripción del enlace P=N en los iminofosforanos

Los iminofosforanos son análogos de las iminas de carbono, e isoeléctricos con los iluros de fósforo. Existen dos formas resonantes de los iminofosforanos: una forma neutra en la que se ve la unión PN como un enlace doble y una forma zwitteriónica donde la función PN es vista como la de un iluro, con un enlace sencillo P-N con carga positiva sobre el fósforo y carga negativa sobre el nitrógeno.³⁷ Varios estudios se han dedicado a determinar cuál de las dos formas es la más adecuada para representar estos compuestos (Figura 2.3).



Figura 2.3 Formas resonantes de los iminofosforanos.

Basándose en los datos de la literatura, la longitud del enlace de un iminofosforano en estado sólido es de 1.54 Å a 1.64 Å. Tomando en cuenta el hecho de que la suma de los radios covalentes del nitrógeno y del fósforo es de 1.84 Å para un enlace sencillo y 1.26 Å para un enlace doble, estos valores indican que estructuralmente el enlace P-N en un iminofosforano es cercano a un enlace doble.³⁸

Adicionalmente, de acuerdo a la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de Valencia (VSEPR), el ángulo de enlace P-N-R en un iminofosforano sería alrededor de 109° si el enlace P-N es un enlace sencillo y alrededor de 120° si se tratara de un enlace doble. Experimentalmente, este ángulo mide entre 119° y 143° por lo tanto, la teoría VSEPR apoya también al enlace doble. Sin embargo, la hipótesis del doble enlace P-N no es congruente con la energía necesaria calculada para la rotación libre alrededor del enlace P-N que es muy baja (2.1 kcal/ mol).

2.2.4 Los iminofosforanos como ligantes y su actividad catalítica

Los iminofosforanos ($R_3P=NR'$) han recibido gran atención durante las últimas décadas en el campo de química de coordinación de metales de transición. Debido a la presencia del par libre del átomo de nitrógeno se favorece la coordinación a diferentes centros metálicos.^{39,40} Aunque normalmente se comportan como ligantes terminales con un par libre de electrones (ver 1 en Figura 2.4), estos ligantes también pueden actuar como ligantes puentes entre dos centros metálicos compartiendo cuatro electrones (ver ejemplo representativo del complejo $[Mo_2(CO)_6(HN=PPh_3)]$) (ejemplo 2 en Figura 2.4)⁴¹. Las especies aniónicas $R_3P=N^-$ (ligantes fosforanos-iminato) se emplean ampliamente en química de coordinación como ligantes terminales con donación de un solo electrón (ver 3 en Figura 2.4) o ligantes puentes (con donación de tres electrones, 4 en Figura 2.4).⁴²

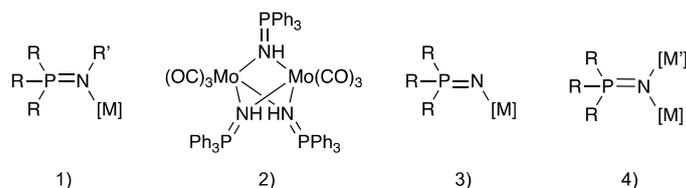


Figura 2.4 Diferentes modos de coordinación de los ligantes iminofosforanos.

Los iminofosforanos neutros del tipo $R_3P=NR'$ son ligantes donadores- σ con muy poca capacidad aceptora- π . La combinación de estas dos características explica porque los iminofosforanos usualmente son considerados como ligantes lábiles. Debido a esta labilidad de coordinación, los iminofosforanos son fácilmente removidos de la esfera de coordinación del centro metálico simplemente usando otros ligantes más fuertes como fosfinas (PR_3), fosfitos ($P(OR)_3$), monóxido de carbono o arcinas (AsR_3), entre otros.^{43,44} Para tratar de reducir la labilidad inherente de estos iminofosforanos σ -coordinados, una metodología muy eficiente e inteligente se basa en la integración de sitios donadores en el esqueleto de los ligantes iminofosforanos, este método ha sido muy estudiado en las últimas décadas.^{45,46} Estos ligantes polidentados que contiene varios sitios de enlace pueden estabilizar una amplia gama de metales (Figura 2.5).

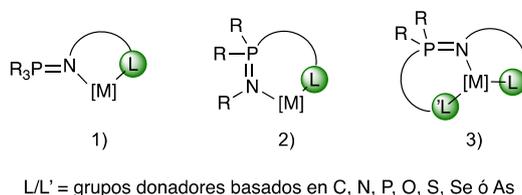


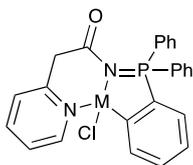
Figura 2.5 Diferentes modos de coordinación de ligantes polidentados iminofosforano

2.3 Complejos de iminofosforanos tipo pinza con metales del grupo 10 y 11

Los ligantes iminofosforanos se han utilizado con éxito en la química de coordinación y catálisis. A continuación, se presentan algunos ejemplos de pinzas simétricas y no simétricas con iminofosforanos.

En el 2005 el complejo tipo pinza CNN de Pd(II) presentado en la Figura 2.6 mostró actividades moderadas como catalizador para el acoplamiento tipo Mizoroki-Heck empleando acrilato de metilo y haluros de benceno p-sustituídos.⁴⁷ Es importante

mencionar que es el primer reporte de un complejo pinza derivada de iminofosforano con actividad catalítica.



M= Pd, Pt

Figura 2.6 Complejos iminofosforanos de Pd(II) y Pt(II) que catalizan la formación del enlace C–C.⁴⁷

En el 2011 el grupo de Stephan mostró que ligantes derivados de iminofosforanos bidentados (derivados de un fenilo meta-disustituido) permiten la generación de complejos pinza vía metalación del fragmento areno central. Describieron la síntesis de complejos de Pd(II) y demostraron que estos ligantes son susceptibles a reacciones de reducción y de abstracción de hidruros dando lugar a una nueva clase de ligantes pinzas no simétricas (Figura 2.7).⁴⁸

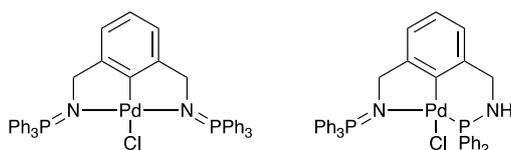
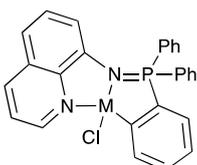


Figura 2.7 Complejos de Pd(II) con 1,3-C₆H₃(CH₂N=PPh₃)⁴⁸

El grupo de Contel que ha enfocado sus estudios en el diseño de obtención de complejos inorgánicos y organometálicos de metales nobles con aplicaciones anticancerígenas, reportaron en el 2014 complejos luminiscentes de Pd(II), Pt(II) derivados de un iminofosforano funcionalizado con la 8-aminoquinolina (Figura 2.8) y evaluaron sus propiedades anti proliferativas contra diferentes líneas celulares tumorales de ovario, pulmón y riñón. Estos compuestos exhibieron importantes efectos citotóxicos en la línea celular de cáncer de ovario, siendo el complejo de Pd(II) el más activo.⁴⁹



M= Pd, Pt

Figura 2.8 Complejos iminofosforano de Pd(II) y Pt(II) con aplicaciones biológicas.⁴⁹

En el 2016 Auffrant y Cheisson reportaron la obtención de complejos pinza NNP neutros, catiónicos y dicatiónicos de Pd(II) (Figura 2.9). Se enfocaron en la reactividad del compuesto al intercambiar el ligante (Cl, piridina, Me) y la abstracción del α a la fosfina.⁵⁰

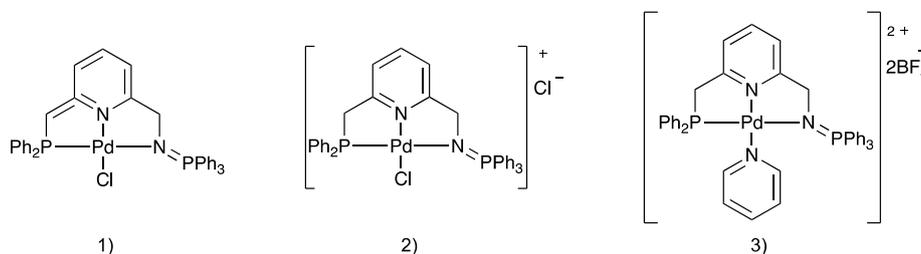
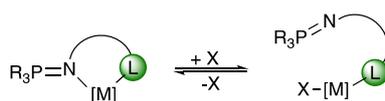


Figura 2.9 Complejos de Pd(II) con el Ligante $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{-Pyr-CH}_2\text{N=PPh}_3$. 1)Neutro, 2) Catiónico, 3) Dicatiónico.⁵⁰

2.4 Complejos de iminofosforano azufrados y selenados

Como se mencionó anteriormente, la introducción de varios átomos donadores (usualmente heteroátomos que contenga pares libres de electrones) en el esqueleto de los ligantes iminofosforanos es el método más conveniente para disminuir su labilidad inherente.^{46,51} Además, la elección correcta de grupos donadores en los ligantes iminofosforanos abre la puerta al diseño de ligantes polidentados potencialmente hemilabiles (Figura 2.10).^{52,53,54} En el diseño de complejos metálicos con aplicaciones en catálisis se buscan ligantes que tengan un comportamiento hemilábil.



L= grupo donador basado en. C, N, P, O, S, Se ó As

Figura 2.10 Comportamiento hemilábil de ligantes iminofosforano bidentados.

En la química de coordinación como en la química organometálica los ligantes conteniendo un átomo donador de azufre o selenio son muy comunes; sin embargo, es raro encontrar sistemas que asocien la función iminofosforano con un átomo de azufre y aún más raro con un átomo de selenio. Buscando complejos iminofosforanos contiendo azufre o selenio, se encontraron pocos ejemplos los cuales son de Fe(II)⁵⁵, Pd(II)^{58,60,62,65}, Pt(II)^{59,63} y Ru(II)^{56,57,64,65}. Hay tres tipos de iminofosforanos funcionalizados con azufre: Los iminofosforanos-tiofosfano ($\text{P}=\text{N}/\text{P}=\text{S}$), los

iminofosforano-tiolato ($P=N/S^-$) y los imiofosforanos-tioéter ($P=N/S-R$, $R= Me, Ph$, entre otros); y también existen los análogos con selenio, pero son escasos los ejemplos.

El grupo de Auffrant, reportó un complejo de hierro (II) con un ligante tetradentado que contiene dos funciones iminofosforano y dos funciones tiofosforano (Figura 2.11)⁵⁵. Este complejo fue eficiente para la catálisis de hidrogenación de cetonas por transferencia de hidruros. Sin embargo, la habilidad coordinativa del grupo $P=S$ es limitada ya que el enlace de coordinación $P=S$ -metal no existe en solución, ni en estado sólido.

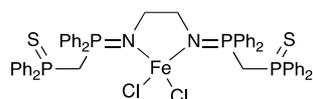


Figura 2.11 Complejo de Fe(II).⁵⁵

Por otro lado, el grupo de Cadierno reportó complejos de rutenio (II) con ligantes SCN que presentan un ciclo quelato de 6 miembros y un ciclo quelato de 4 miembros fusionado (1 en Figura 2.12).⁵⁶ Estos compuestos proporcionan altos porcentajes de conversión durante la hidrogenación de acetofenona y ciclohexanona. El mismo grupo también ha reportado los primeros ejemplos de complejos organometálicos de Ru(II) con ligantes CNSe combinado un función iminofosforano y un selenuro de fósforo (2 y 3 en Figura 2.12).⁵⁷ Todas estas especies experimentan fácilmente la desprotonación del C^* en presencia de KH generando complejos de rutenio.

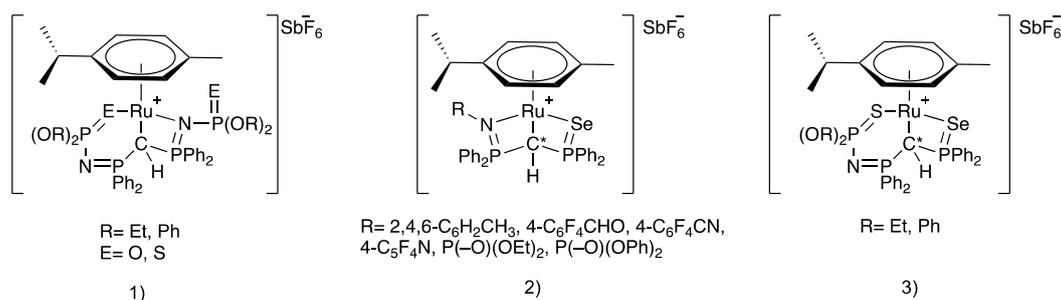


Figura 2.12 Complejos de Ru(II) reportado por el grupo de Cadierno.^{56,57}

Urriolabeitia y colaboradores, reportaron los primeros complejos de paladio (II) con un ligante iminofosforano-tioéter ($Ph_3P=NCH_2CH_2SMe$)⁵⁸ Generaron los complejos quelato y su derivado tipo pinza. El paladaciclo conteniendo el átomo de C en la pinza es descrito como remarcablemente estable hacia la adición de ligantes fosfinas, mientras que el

ciclo formado por el N imínico y el S es menos estable por lo que el complejo resultante se consideró como hemilábil.

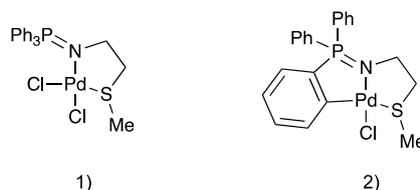


Figura 2.13 Complejos de paladio (II) con el ligante $Ph_3P=NCH_2CH_2SMe$. 1) Quelato 2) Pinza.⁵⁸

El grupo de trabajo reportó nuevos complejos de Pd(II) y Pt(II) con ligantes tipo pinza no simétricos los cuales combinan una función iminofosforano y un grupo tioéter (1 en Figura 2.14). Se estudio la actividad anti proliferativa *in-vitro* contra una serie de líneas celulares tumorales. Los complejos de platino mostraron mejor actividad citotóxica que el cisplatino contra líneas de células tumorales HeLa (carcinoma epiteliode de cuello uterino) y K562 (leucemia humana).⁵⁹ Mientras los complejos de paladio mostraron ser eficientes en catálisis por acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck por micro-ondas.^{60, 61}

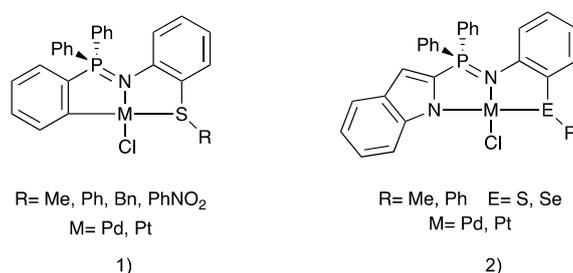


Figura 2.14 Complejos de Pd(II) y Pt(II) sintetizados en nuestro grupo.^{59,60,62,64}

En el grupo de trabajo también reportó la síntesis de complejos de Pd(II) y Ru(II) con nuevos ligantes mixtos imiofosforanos-tioéter/selenoéter derivados de indolfosfina dando pinzas no simétricas NNE (E=S, Se). Se reportó la hemilabilidad de los ligantes auxiliares organosulfuro u organoselenio en los complejos NNE-Pd(II) (2 en Figura 2.14)^{62,63}, mientras para los complejos de Ru(II) se reportó la actividad citotóxica contra líneas de células tumorales MCF-7 (carcinoma de mama), PC-3 (carcinoma de próstata) y SiHa (carcinoma de cuello uterino) (Figura 2.15). El complejo pinza NNSe, [Ru(η^6 -p-cimeno) {Ph₂(indol)P=NC₆H₄SePh}]PF₆ presentó mayor efecto citotóxico y mayor

selectividad para los tres tipos de cáncer, particularmente contra MCF-7 (carcinoma de mama).⁶⁴

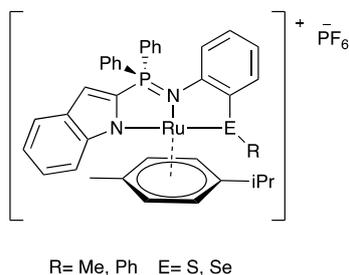


Figura 2.15 Complejos de Ru(II) sintetizados en nuestro grupo.⁶⁴

A parte de estos ligantes iminofosforanos-tiofosfano, iminofosforano-tioeter y sus análogos con selenio, hasta ahora solo se ha reportado en la literatura un ligante iminofosforano-tiolato por el grupo de Le Floch. Este iminofosforano-tiolato (LiSCH₂PPh₂=NPh) mostró buena coordinación hacia el paladio (II) y el rutenio (II) (Figura 2.16).⁶⁵

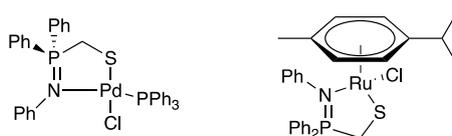


Figura 2.16 Complejos de Pd(II) y Ru(II) derivado de imifosforano-tiolato.⁶⁵

Los ejemplos reportados en la literatura presentados con anterioridad han demostrado que ha sido poco estudiada la coordinación de ligantes iminofosforanos funcionalizados con azufre o selenio al igual que no se han explorado mucho sus aplicaciones. Es importante remarcar que de los pocos complejos reportados de iminofosforanos funcionalizados con tioéter o selenoéter no se encuentra ningún ejemplo de iminofosforanos en la literatura que incluya los dos grupos en una misma molécula.

2.5 La química computacional como herramienta para el estudio de complejos metálicos

Los métodos teóricos como la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y teoría de Hartree-Fock (HF), son herramientas importantes en la química de coordinación.⁶⁶ Sin embargo, la validación de modelos computacionales para sistemas de metales de

transición (MT) es problemática.⁶⁷ En compuestos simples como gases diatómicos y moléculas orgánicas pequeñas se pueden usar energías de los enlaces atómicos y momentos dipolares experimentales para probar y calibrar métodos computacionales. Desafortunadamente estos simples indicadores de estructura electrónica no están disponibles para la mayoría de los sistemas con metales de transición (MT) y por lo tanto otros datos experimentales se deben considerar. Una de las fuentes más abundantes de datos experimentales para los compuestos de metales de transición son los datos estructurales y las geometrías moleculares, los cuales se han utilizado ampliamente para validar los resultados computacionales de los complejos con MT.^{4, 68, 69, 70}

La teoría de los funcionales de la densidad se ha vuelto un método popular para el estudio de la estructura electrónica y propiedades de la superficie de energía potencial para moléculas grandes. Su precisión ha sido ampliamente validada para compuestos orgánicos y sistemas organometálicos, sin embargo, este no es el caso para compuestos inorgánicos clásicos con importantes propiedades biológicas. Los datos estructurales son útiles para probar los límites de DFT, sin embargo, es importante hacer más que simplemente optimizar estructuras de complejos individuales y compararlos con datos cristalográficos. Una manera de observar geoméricamente la energía de los enlaces con metales de transición es a través de analizar cambios estructurales en una serie de compuestos similares y analizar la influencia trans.^{71, 72} Se ha reportado que la influencia trans se reproduce en los cálculos DFT en casos específicos.⁷³ Sin embargo, se ha publicado muy pocos estudios sistemáticos que aborden una serie de compuestos similares.⁵⁷⁴

Los estudios sistemáticos de los complejos con metales de transición se han centrado en complejos metálicos en el cual todos los ligantes unidos al metal son idénticos, que simplifican por simetría debido a la búsqueda de ahorro de tiempo de cálculo.⁶⁸⁻⁷⁵ Existen pocos trabajos reportados en los que se ha evaluado la capacidad de DFT para reproducir sistemas con ligantes mixtos y los efectos geométricos que presentan los ligantes, el grupo de Hambley estudio por DFT una serie de compuestos $[MA_nB_{m-n}]$ (M= Co, Pt, Ni) en el cual analizaron que efecto tiene la influencia trans y el efecto estérico sobre las distancias metal–ligante.⁷⁶

Durante las últimas décadas la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) se ha desarrollado hasta un punto en el que puede proporcionar ayuda invaluable en la interpretación de mediciones experimentales de una amplia gama de propiedades moleculares de los compuestos de coordinación. En este contexto DFT es capaz de calcular incluso propiedades difíciles o imposibles de medir experimentalmente.

Hoy en día DFT se ha convertido en una herramienta para comprender y predecir el comportamiento de una amplia gama de fenómenos químicos, físicos y biológicos.

2.5.1 Estudio computacional de complejos pinza

Ha habido una serie de estudios de mecánica cuántica a nivel DFT de ligantes pinzas con metales de transición, para explorar la estructura, la reactividad y las propiedades espectroscópicas de los compuestos. La mayoría de estudios exploran el mecanismo catalítico de acción de los sistemas ciclometalados de 5,5 miembros simétricos.^{4,5, 77} y menos se centran en las pinzas no simétricas de 5,5 miembros que contienen ligandos auxiliares de flexibilidad variable, y/o la alteración de las propiedades de la base ácida dura/blanda de los átomos donadores. Asimismo, los sistemas de 6 miembros y los que incluyen metalaciclos o anillos quelados de diferente tamaño están menos estudiados.

Los estudios teóricos a nivel de DFT sobre pinzas asimétricas de 5,6 miembros basadas en ligantes heterotridentados son bastante escasos^{78,79} y el efecto de variar la naturaleza de los ligandos auxiliares sobre las propiedades de estos complejos, como la influencia trans sobre la estructura, la unión y la hemilabilidad, aún no han sido muy estudiadas. Por lo tanto, nos interesa sintetizar y estudiar teóricamente complejos metálicos con iminofosforanos funcionalizados con ligandos organocalcogénicos, que presenten anillos quelatos de 5 y 6 miembros fusionados.

3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La asociación del S y/o del Se con el grupo iminofosforano en un ligante tridentado aumentará su carácter donador σ , estabilizará su coordinación a los metales de transición como paladio, platino y rutenio. y al mismo tiempo favorecerá la hemilabilidad de uno de los brazos, proporcionando la oportunidad de modular la actividad catalítica de los complejos en procesos catalíticos y/o biológicos.

3.2 Objetivo general

Obtener complejos metálicos de Pd(II), Pt(II) y Ru(II) con ligantes iminofosforanos tridentados que contengan diferentes grupos tioéter y/o selenoéter. Estudiar teóricamente los efectos de las modificaciones electrónicas del ligante sobre las propiedades del centro metálico.

3.3 Objetivos específicos

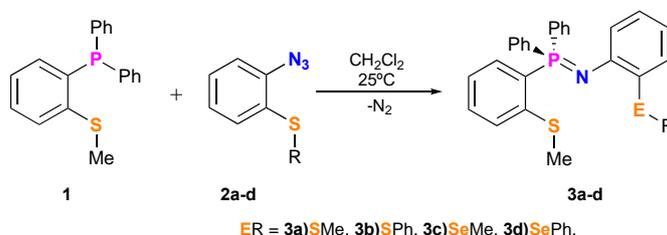
1. Mediante la metodología de Staudinger sintetizar ligantes iminofosforanos SNS y SNSe a partir de la fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})$ y cuarto aril azidas ($\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$, $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SPh}$, y $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SeMe}$ y $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SePh}$).
2. Caracterizar con técnicas clásicas de análisis (RX, RMN, IR, etc.) los nuevos ligantes tridentados mixtos iminofosforano-tioéter SNS' y –selenoéter SNSe.
3. Sintetizar complejos de Pd (II), Pt (II) y Ru (II) que contengan los iminofosforanos SNS y SNSe variando el sustituyente unido al calcógeno (metilo, fenilo).
4. Obtener estructuras de rayos-X para comprobar el modo de coordinación SNS' y SNSe.
5. Determinar la estabilidad y hemilabilidad de los complejos Pd (II) frente a fosfinas y aminas.
6. Modelado molecular a nivel DFT para determinar que combinación de funcional, pseudopotencial y conjunto base es el más adecuado para realizar el estudio teórico de los complejos.
7. Estudiar teóricamente los complejos metálicos por medio de la teoría QTAIM para determinar la fuerza y naturaleza de los enlaces (P=N, S–M, Se–M, M–Cl, M–N; M= metal de transición), la naturaleza del centro metálico y analizar la carga atómica mediante el análisis de la densidad electrónica.
8. Estudiar Teóricamente los complejos metálicos por medio del análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO).
9. Estudiar los orbitales moleculares de los enlaces alrededor del centro metálico.

4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1 Síntesis de ligantes iminofosforano

La síntesis de los ligantes iminofosforanos-tioéter y/o selenoéter se llevó mediante el método de Staudinger, el cual consiste en la reacción directa entre una azida y una fosfina terciaria. Para la síntesis de estos ligantes utilizamos la fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})$ y cuatro diferentes aril azidas calcogenadas ($\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}$, $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SPh}$, $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SePh}$ y $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SeMe}$). Debido a que la fosfina y las azidas no se consiguen de manera comercial fueron sintetizadas empleando metodologías sintéticas ya estandarizadas y dominadas en el laboratorio.^{64,80,81} La reacción entre la fosfina y las diferentes azidas es un procedimiento limpio ya que presenta como único producto secundario $\text{N}_2(\text{g})$ y esta reacción procede en ausencia de disolvente de forma violenta ya que es una reacción muy exotérmica. Con el fin de controlar las condiciones de reacción se llevó a cabo en CH_2Cl_2 (Esquema 4.1).

La purificación de los ligantes solo consiste en lavar con una mezcla de disolventes anhidros Éter/Hexano/Pentano ya que estos compuestos son sensibles al aire y al agua. Todos los ligantes se aíslan como sólidos cristalinos de color crema con un punto de fusión entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ (derivados de organosulfuro, **3a** ($120\text{ }^\circ\text{C}$) y **3b** ($124\text{ }^\circ\text{C}$)) y $140\text{ }^\circ\text{C}$ (derivados de organoselenio, **3c** ($138\text{ }^\circ\text{C}$) y **3d** ($141\text{ }^\circ\text{C}$)) que pueden mantenerse durante meses en estado sólido en atmósfera de nitrógeno sin descomposición, pero se hidrolizan rápidamente en solución al contacto con el aire. Son solubles en disolventes orgánicos anhidros comunes, como disolventes clorados polares (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , 1,2-DCE), DMSO o DMF, así como disolventes no polares, benceno y tolueno. Sin embargo, son insolubles en alcanos, éter dietílico y THF.



Esquema 4.1 Síntesis de ligantes SNS' y SNS.

La estructura de los ligantes tridentados **3a-d** se confirmaron mediante RMN multinuclear (^{31}P , ^1H , ^{13}C , ^{77}Se) y datos espectrales de IR (ver información suplementaria). Su composición fue respaldada por análisis elemental, así como por espectrometría de masas FAB+.

En particular, los espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de todos los ligantes en CDCl_3 muestran solo una señal en la región esperada para todos los iminofosforanos, alrededor de 2 ppm (ver Figura 4.1), el desplazamiento es independientemente del tipo de ligante organocalcogéno ER. La señal en los espectros de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de **3c** (158 ppm) y **3d** (381 ppm) están en el rango normal para un selenoéter de metil-arilo y para un selenoéter de diarilo, respectivamente. El análisis IR muestra señales típicas para la vibración del enlace P=N, $\nu(\text{P}=\text{N})$ alrededor de 1340 cm^{-1} ,⁸² con un ligero cambio de 10 cm^{-1} a una frecuencia más alta cuando se utilizan sustituyentes E-Me (1353 cm^{-1} **3a**, 1347 cm^{-1} **3c**) en el anillo de anilina en comparación con el sustituyente E-Ph (1337 cm^{-1} **3b**, 1335 cm^{-1} **3d**). En la Tabla 4.1 se compilaron las frecuencias de vibración del enlace P=N y los desplazamientos químicos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes **3a-d**.

Tabla 4.1 Principales datos espectroscópicos de **3a-d**: IR ($\nu\text{P}=\text{N}$), y desplazamiento en RMN heteronuclear ($\delta\ ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $\delta\ ^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$) (ppm).

Compuesto (ER)	$\nu(\text{P}=\text{N})\text{ cm}^{-1}$	$\delta\ ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 202 MHz CDCl_3	$\delta\ ^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ 95 MHz CDCl_3
3a (SMe)	1353.13	1.04	-
3b (SPh)	1337.63	1.36	-
3c (SeMe)	1347.37	2.30	158.3
3d (SePh)	1335.06	2.95	380.4

Además de las señales atribuidas a los diferentes grupos de ER (E= S, Se; R= Me, Ph), los análisis de ^1H NMR y ^{13}C muestran datos casi idénticos para los cuatro ligandos (ver Tabla 4.2). El grupo SMe implicado en el anillo quelato de 6 miembros se observa constantemente como un singulete, aproximadamente a 2.1 ppm en los espectros de RMN de ^1H y 18 ppm en los espectros de RMN de ^{13}C , para todos los ligantes. La única diferencia notable se observa para el grupo ER, como un fuerte efecto protector sobre el carbono unido directamente al selenio (Me, 4.23 ppm; Ph, 130.64 ppm) en comparación con el azufre (Me, 14.63 ppm, Ph, 136.99 ppm). Todos los carbonos

aromáticos y protones se encuentran al desplazamiento típicos de los anillos correspondientes. La asignación inequívoca de todos los datos espectrales de RMN para los ligandos **3a-d** pudo lograrse a partir de un análisis meticuloso de los experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, HSQC y HMBC.

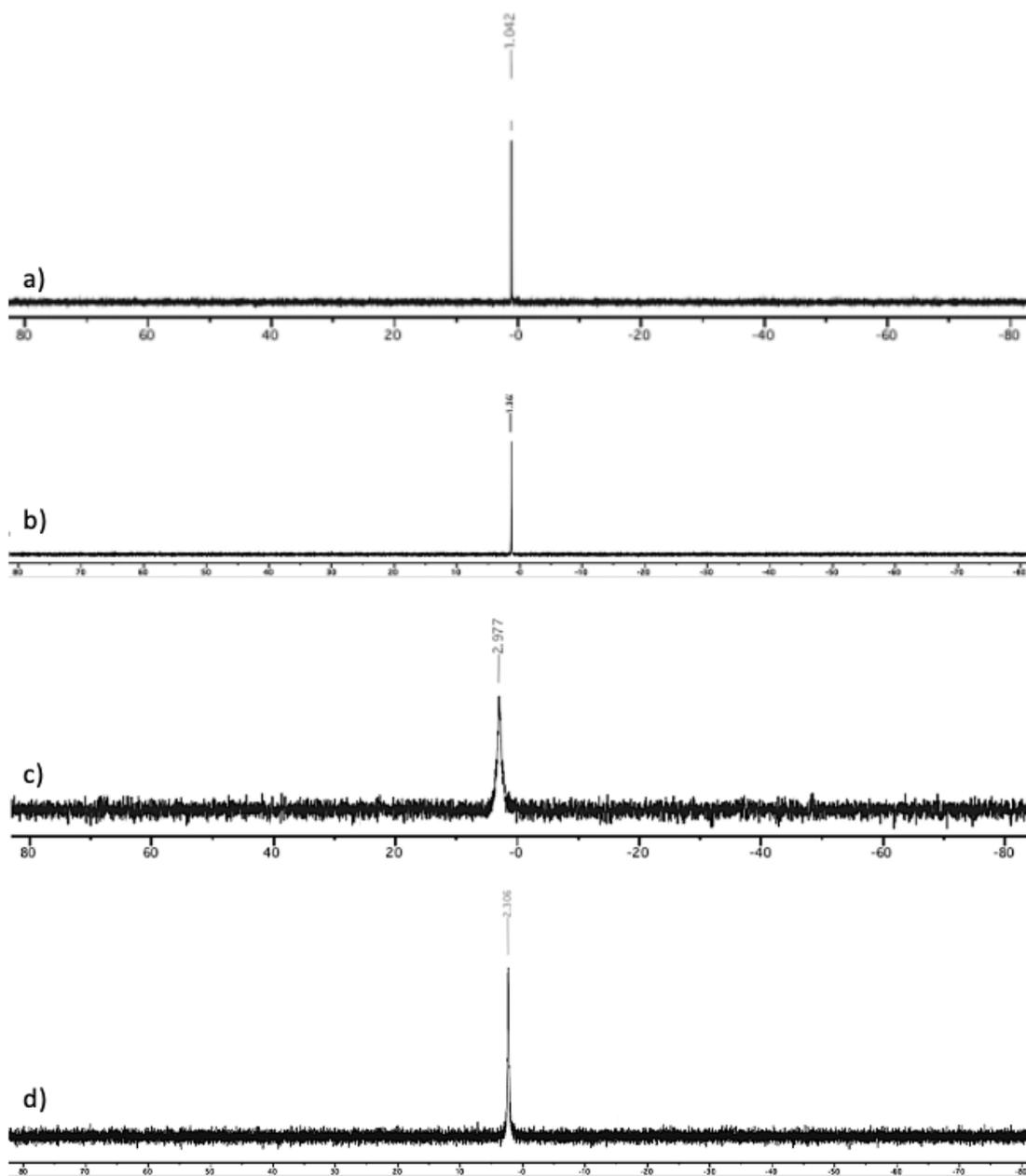


Figura 4.1 Espectros de RMN de ^{31}P para a) **3a**, b) **3b**, c) **3c** y d) **3d** (CDCl_3 , 202 MHz).

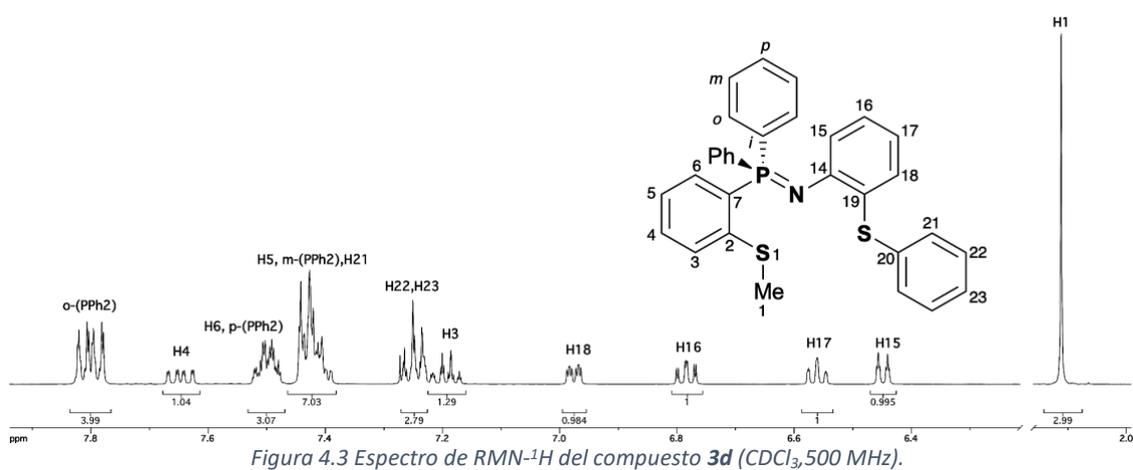
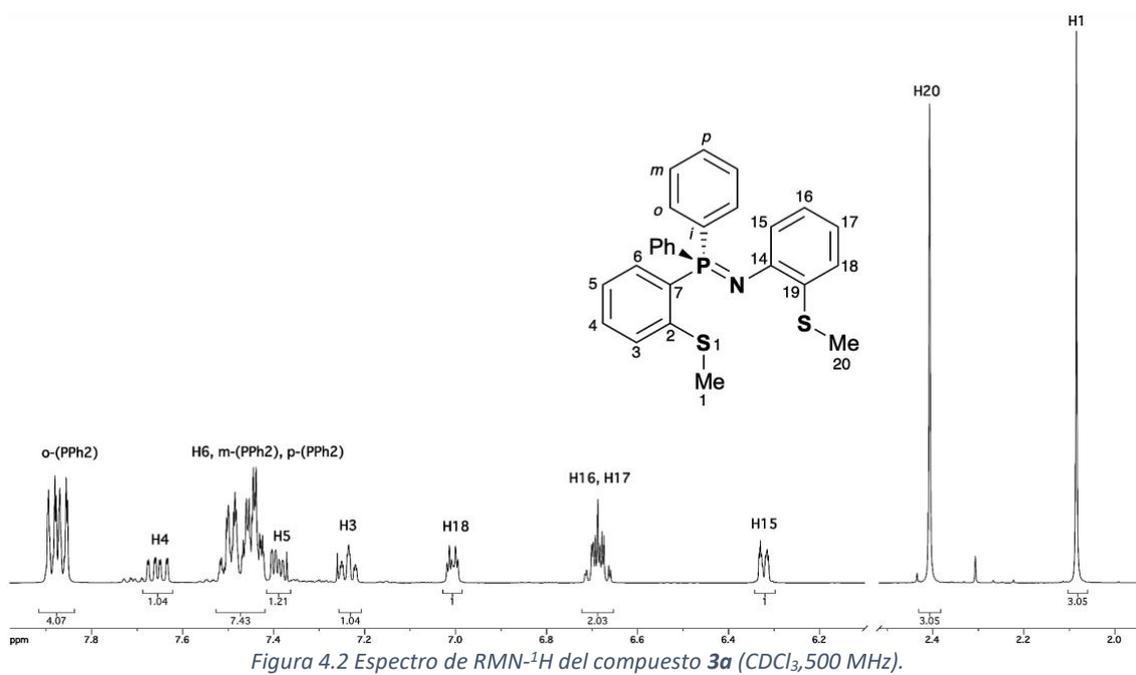


Tabla 4.2 Tabla comparativa de los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **3a-d** (δ en ppm). (* La notación (-) quiere decir que no tienen esta cantidad de carbonos o hidrógenos en su estructura).

	3a		3b		3c		3d	
#	δ ^1H	δ ^{13}C						
1	2.08	18.01	2.1	18.01	2.185	18.06	2.13	18.09
2	-	144.34	-	144.21	-	144.41	-	144.38
3	7.25-7.22	125.38	7.21-7.16	125.41	7.26-7.22	125.4	7.29-7.22	125.45
4	7.65	135.36	7.63	135.46	7.64	135.4	7.72-7.64	135.5
5	7.37	129.52	7.43-7.38	129.44	7.42-7.38	129.57	7.44-7.38	129.61
6	7.52-7.42	132.3	7.51-7.46	132.32	7.52-7.49	132.39	7.58-7.50	132.42
7	-	130.65	-	130.65	-	130.391	-	130.365
<i>i</i> -(PPh ₂)	-	131.76	-	131.14	-	131.53	-	126.515
<i>o</i> -(PPh ₂)	7.90-7.85	132.44	7.81-7.77	132.49	7.87-7.83	132.49	7.92-7.82	132.52
<i>m</i> -(PPh ₂)	7.52-7.42	128.53	7.43-7.38	128.5	7.47-7.42	128.56	7.58-7.38	128.59
<i>p</i> -(PPh ₂)	7.52-7.42	131.43	7.51-7.46	131.44	7.52-7.49	131.52	7.58-7.38	131.55
14	-	147.87	-	149.77	-	148.9	-	148.58
15	6.33-6.31	119.04	6.44	120.49	6.27	118.76	6.33-6.30	119.22
16	6.70-6.66	124.08	6.77	126.71	6.72-6.68	124.86	6.73-6.68	125.72
17	6.70-6.66	117.8	6.57-6.53	117.65	6.66	118.21	6.51-6.45	118.12
18	7.01	123.26	6.96	129.929	7.06	125.52	6.78-6.73	127.76
19	-	133.86	-	130.62	-	130.24	-	131.32
20	2.41	14.63	-	136.99	2.09	4.23	-	130.64
21	-	-	7.43-7.38	132	-	-	7.76-7.72	136.73
22	-	-	7.25-7.22	128.81	-	-	7.58-7.50	129.22
23	-	-	7.25-7.22	126.3	-	-	7.58-7.50	127.75

4.2 Estructura de rayos-X de ligantes **3a** y **3b**

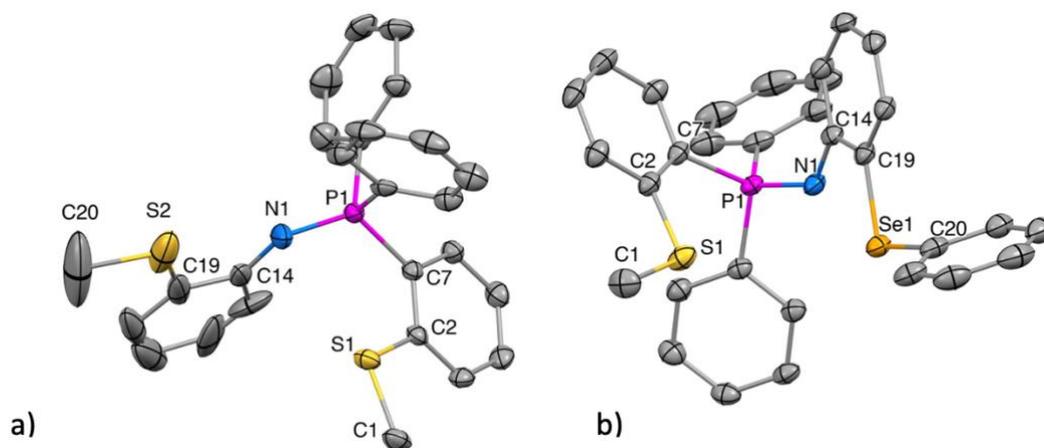


Figura 4.4 Presentaciones tipo ORTEP de las estructuras moleculares de los compuestos a) **3a** y b) **3d**. Los protones se omiten por claridad.

Se obtuvieron cristales de buena calidad de **3a** y **3d**, adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal, se hicieron crecer por evaporación lenta en una solución saturada del compuesto en CDCl_3 en un tubo de RMN cerrado bajo atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$. El compuesto **3a** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{c}$, mientras que el compuesto **3d** cristaliza en el grupo espacial triclinico $\text{P}-1$ (ver Figura 4.4). Los parámetros de recopilación y refinamiento de datos se recopilan en la sección de anexos 9.1 y 9.2. Los compuestos **3a** y **3d** son monomérico y muestran el átomo de P en un entorno tetraédrico distorsionado, rodeado por tres átomos de C y el átomo de N imínico. Como era de esperar, el átomo de N tiene hibridación sp^2 y las distancias $\text{P}=\text{N}$ (1.561(3) Å para **3a** y 1.572(2) Å para **3d**), caen en el rango esperado para los compuestos de iminofosfina (1,54 Å a 1,64 Å).⁸³ En la Tabla 4.3 se registraron longitudes de enlace y ángulos de enlace seleccionados de **3a** y **3d**.

Tabla 4.3 Longitudes de enlace y ángulos de enlace seleccionados de **3a** y **3d**.

Complejo (ER)	3a (SMe)	3d (SePh)
P(1)=N(1) Å	1.561(3)	1.572(3)
P(1)–C(7) Å	1.816(2)	1.819(3)
N(1)–C(14) Å	1.347(5)	1.390(5)
S(1)–C(1) Å	1.803(3)	1.799(4)
S(1)–C(2) Å	1.767(3)	1.759(3)
E–C(20) Å	1.800(8)	1.924(4)
E–C(19) Å	1.818(5)	1.922(3)
N(1)–P(1)–C(7)°	117.5(1)	114.0(2)
P(1)–N(1)–C(14)°	135.1(3)	126.2(2)
C(2)–S(1)–C(1)°	103.3(1)	103.7(2)
C(19)–E–C(20)°	98.6(3)	99.4(1)

En la estructura del compuesto **3a**, el ligante auxiliar organocalcogénico $\text{S}(2)\text{--C}(20)$ está orientado hacia la cara triangular del tetraedro del fósforo y el ligante $\text{S}(1)\text{--C}(1)$ se orienta hacia la cara trigonal plana del nitrógeno (ver Figura 4.5). La desviación máxima del plano definido por $\text{P}(1)\text{S}(1)\text{N}(1)\text{S}(2)$ es de 0.292 Å y se encuentra para el átomo de nitrógeno. Se encuentra una fuerte interacción intramolecular 1,5 entre el átomo de

azufre y el nitrógeno imínico que da como resultado una distancia S(1)⋯N(1) de 2.799 Å, la cual es más corta por 0.54 Å que la suma de los radios de Van der Waals ($\sum_{r_{vdW}} S,N=3.347$ Å) (ver Figura 4.5).

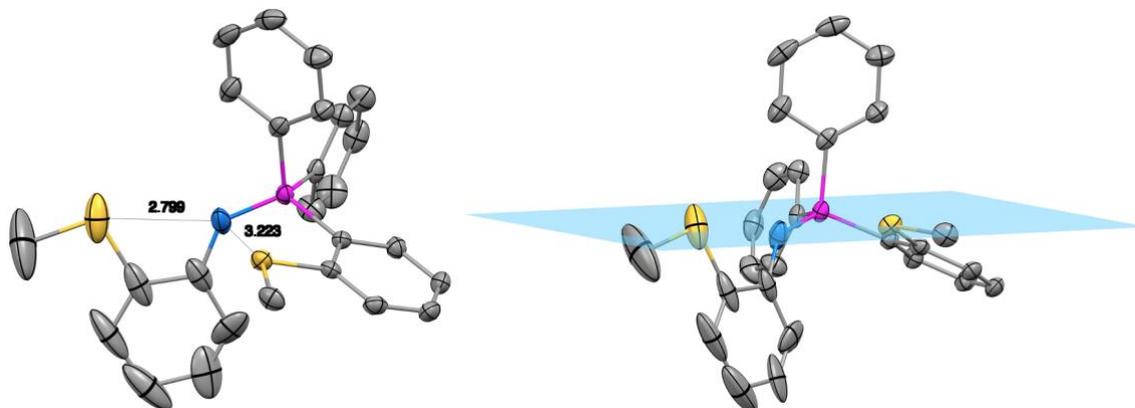


Figura 4.5 Interacciones intramoleculares y plano [P(1)S(1)N(1)S(2)] en el compuesto **3a**.

En la estructura del compuesto **3d** (ver Figura 4.6), ambos ligantes auxiliares organocalcógeno están orientados hacia la misma cara triangular del tetraedro del fósforo. Los cuatro heteroátomos P(1)N(1)S(1)Se(1), se organizan en un polígono de cuatro lados que se desvía ligeramente de la planaridad; la desviación máxima del plano definido por P(1)N(1)S(1)Se(1) es de 0.152 Å y se encuentra para el átomo de nitrógeno. Los dos anillos aromáticos disustituídos en la posición orto se orientan hacia el mismo lado de ese plano. Se encuentra una fuerte interacción intramolecular de tipo 1,4 entre el átomo de selenio y el nitrógeno imínico que da como resultado una distancia Se(1)⋯N(1) bastante corta (2.857 Å) en comparación con compuestos similares informados en la base de datos estructural de Cambridge⁸⁴ y 0.68 Å más corta que la suma de los radio de van der Waals ($\sum_{r_{vdW}} Se,N=3.54$ Å). Estas interacciones se observan comúnmente en una gran cantidad de compuestos organosulfurados y se cree que controlan la conformación de moléculas pequeñas y grandes.^{85,86}

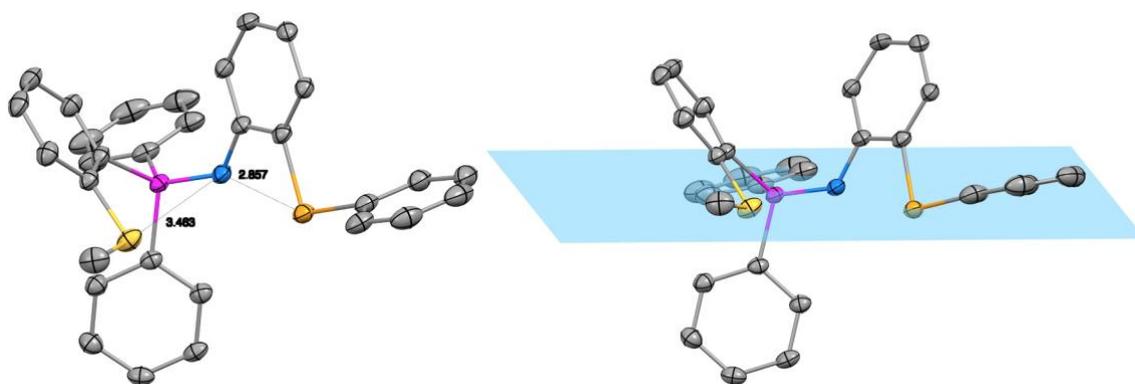
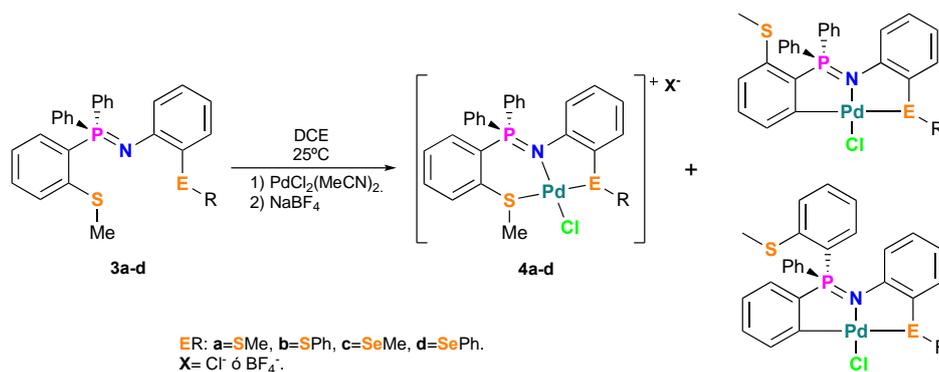


Figura 4.6 Interacciones intramoleculares y Plano [S(1)P(1)N(1)Se(1)] en el compuesto **3d**.

4.3 Síntesis de complejos tipo pinza SNS y SNSe de Pd(II)

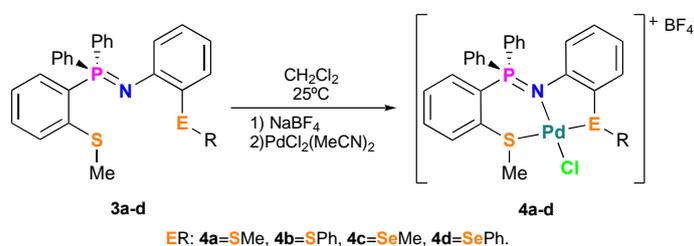
Las pruebas iniciales para sintetizar los complejos $[SNE-Pd(II)]^+$ (E= S, Se) por medio de hacer reaccionar los ligantes pinza SNE con el agente metalante $PdCl_2(MeCN)_2$ en dicloroetano solo tuvieron un éxito parcial, ya que los cationes correspondientes $[SNE-Pd(II)]^+$ con el contraión Cl^- , se formaron como parte de una mezcla de complejos de paladio, los cuales fueron demasiado difíciles de aislar y que se transforman rápidamente en solución, probablemente debido al gran carácter nucleófilo del anión Cl^- . Para resolver este problema se adicionó $NaBF_4$ como abstractor de haluro y así obtener los complejos catiónicos $[SNE-Pd(II)]^+$ con el contraión BF_4^- , el cual es menos nucleofílico y menos básico.

La primera estrategia para la síntesis de los complejos catiónicos $[SNE-Pd(II)]^+ BF_4^-$ consistió en adicionar el agente metalante $PdCl_2(MeCN)_2$ a una solución de **3a** en dicloroetano a temperatura ambiente, seguido por la adición de la sal $NaBF_4$ en exceso (ver Esquema 4.2), esta metodología no fue útil para la síntesis de los complejos catiónicos. Por medio de RMN de ^{31}P del crudo de reacción se observó la presencia de 3 señales diferentes desplazadas a campo bajo alrededor entre 34-51 ppm en comparación con el desplazamiento de los ligantes libres, indicando que es una mezcla de complejos de paladio. En el Esquema 4.2 se presentan los complejos que se sospechamos que se formaron, dos complejos ortometalados y un complejo catiónico.



Esquema 4.2 Primera prueba de síntesis de complejos catiónicos $[\text{SNE-Pd(II)}]^+ \text{BF}_4^-$.

Para evitar la formación de los complejos ortometalados se encontró que el orden en que se agregan los compuestos es muy importante, la mejor ruta sintética con mayores rendimientos para la síntesis de estos compuestos catiónicos consiste en la adición del precursor de paladio $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a una solución de los ligante iminofosforanos **3a-3d** en CH_2Cl_2 bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente con la sal NaBF_4 para realizar el intercambio del anión Cl^- por BF_4^- sin obtener mezcla de compuestos (Esquema 4.3). Por medio de RMN de ^{31}P se observó para todos los complejos la presencia de una sola señal alrededor de los 35 ppm indicando la formación de los complejos catiónicos **4a-d**.



Esquema 4.3 Síntesis de complejos catiónicos $[\text{SNE-Pd(II)}]^+ \text{BF}_4^-$.

La formación de los complejos es evidente por el cambio de coloración del medio relacional. Los ligantes **3a-d** disueltos en CH_2Cl_2 presentan una coloración naranja pálido y al momento de adicionar el agente metalante cambian a color rojo oscuro, lo cual nos indica la formación de los complejos pinza **4a-d**, la reacción se deja en agitación durante dos horas. Una vez que se observó la formación de la pinza por medio de RMN de ^{31}P analizando el medio reaccional, se procedió a su purificación, es importante mencionar que una vez que se han formado los complejos no se necesitan condiciones anhidras. La purificación consiste en filtra el crudo de reacción sobre celita para retirar las sales NaCl y NaBF_4 restante. Una vez que se obtiene una solución de color roja sin

ningún sólido, se evapora el disolvente y el sólido obtenido se lava con una mezcla de Pentano/Hexano/Éter. Estos complejos se obtienen con rendimientos del 80 al 85% después de la purificación como sólidos cristalinos de color rojo oscuro, resistentes al aire y a la humedad, solubles en solventes clorados e isopropanol.

La estructura de los complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) se confirmaron sin ambigüedades mediante RMN multinuclear (^{31}P , ^1H , ^{13}C , ^{77}Se) y datos espectrales de IR. Su composición fue respaldada por análisis elemental y por espectrometría de masas FAB+, así como su caracterización por difracción de rayos-X de monocristal.

Para empezar, la coordinación del grupo órgano calcógeno del ligante iminofosforano se evidencia por un cambio fuerte de campo y constante de la resonancia del fósforo en los espectros de RMN de ^{31}P para todos los complejos pinza en comparación con el ligante libre correspondiente. El valor del cambio del desplazamiento de RMN de ^{31}P ($\delta^{31}\text{P}$) es bastante constante (alrededor de 35 ppm) y no parece depender de una clase particular de ligante auxiliar organocalcógeno ER. Además, la resonancia del núcleo de selenio en el espectro de RMN de ^{77}Se de los complejos **4c-d** parece estar fuertemente desprotegida en comparación con la de los ligandos libres **3c-d** ($\Delta\delta^{77}\text{Se} = + 224$ ppm **4c**, $+ 29$ ppm **4d**), lo que demuestra la coordinación del ligante auxiliar de selenio (Tabla 4.4).

Los espectros IR de los compuestos **4a-d** también dan testimonio inequívoco de la coordinación del grupo donador P=N, ya que la vibración de estiramiento correspondiente a P=N se desplaza notablemente a una frecuencia más baja, típicamente alrededor de 90 cm^{-1} para los donadores EMe ($\Delta\nu\text{ cm}^{-1} = - 91$ **4a**, $- 88$ **4c**) y, en menor medida, para donadores de EPh ($\Delta\nu\text{ cm}^{-1} = - 63$ **4b**, $- 77$ **4d**) (ver Tabla 4.4 e información suplementaria).

Tabla 4.4 Principales datos espectroscópicos de **4a-d**: IR ($\nu\text{P=N}$), y desplazamiento en RMN heteronuclear ($\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $\delta^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (ppm)).

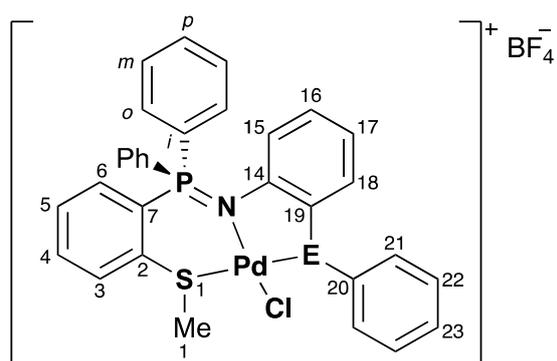
Complejos (ER)	$\nu(\text{P=N})\text{ cm}^{-1}$	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 202 MHz CDCl ₃	$\delta^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ 95 MHz CDCl ₃
4a (SMe)	1262.50	35.47	-
4b (SPh)	1264.84	35.90	-

4c (SeMe)	1259.43	35.25	382.2
4d (SePh)	1258.12	35.86	410.13

La asignación inequívoca de todos los datos espectrales de RMN para los complejos de paladio (II) **4a-d** pudo lograrse a partir de un análisis meticuloso de los experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, HSQC y HMBC (ver Tabla 4.5) y nos permitió esbozar algunas tendencias generales sobre el efecto de la coordinación tridentada SNE en los complejos en comparación con los ligandos libres. El análisis de ^{13}C NMR es particularmente informativo, por lo tanto, la formación del anillo quelato de 6 miembros provoca un cambio hacia campo alto de las señales atribuidas al enlace de carbono cuaternario con el fósforo ($\Delta\delta\text{C} = -4$ ppm) y con ambos átomos de carbono conectados directamente con el azufre. Con un efecto significativamente mayor para el átomo aromático cuaternario ($\Delta\delta\text{C} = -9$ a -11 ppm) que para el carbono Me ($\Delta\delta\text{C} = -1.5$ a -3 ppm). Por el contrario, el átomo de carbono CH en posición orto con respecto al átomo de fósforo muestra una señal desplazada alrededor de 4 ppm a campo abajo. La formación del anillo quelato de 5 miembros también produce efectos recurrentes en las señales de carbono del residuo de anilina. En particular, la señal que pertenece al carbono aromático cuaternario unido directamente al átomo de azufre o selenio también sufre un fuerte desplazamiento hacia campo alto ($\Delta\delta\text{C} = -7$ a -10 ppm). Por el contrario, la resonancia de los carbonos de Me en ese lado sufre un fuerte cambio de campo ($\Delta\delta\text{C} = +13,90$ ppm **4a**, $+26,37$ ppm **4c**), mientras que el carbono cuaternario de los sustituyentes fenilo permanece casi sin cambios en **4b** y **4d**. La comparación de los datos de ^1H RMN entre ligantes libres y complejos también evidencia una coordinación tridentada, aunque los cambios son más sutiles. En general, todas las señales pertenecientes a los anillos aromáticos involucrados en la formación de los anillos quelato de 5,6 miembros fusionados experimentan algún cambio a frecuencias más altas, con la única excepción del cambio a campo alto del protón en posición orto con respecto al fósforo, protón perteneciente al fenilo que forma el anillo quelato de 6 miembros. El cambio más grande de campo, aproximadamente 0.5 ppm, se produce en las resonancias de los protones del metilo y protones orto de los anillos aromáticos unidos directamente a los átomos de azufre y selenio en ambos lados de la pinza.

Tabla 4.5 Tabla comparativa de los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **4a-d** (δ en ppm). (* La notación (-) quiere decir que no tienen esta cantidad de carbonos o hidrógenos en su estructura).

#	4a		4b		4c		4d	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	2.74	16.77	2.80	16.62	2,541	15.21	2.75	16.09
2	-	135.57	-	133.35	-	133.99	-	134.63
3	7.62-7.65	127.0	7.63	126.57	7.372-7.465	125.26	7.64-7.81	126.4
4	7.80-7.87	136.77	7.84-7.86	136.03	7.578-7.691	135.26	7.948	136.59
5	7.47-7.51	129.12	7.49-7.50	129.16	7.268-7.308	127,469	7.45	128.6
6	7.24	136.5	7.18	136.53	6,979	134.79	7.06	135.4
7	-	126.9	-	126.7	-	127.0	-	126.2
<i>i</i> -(PPh ₂)	-	129.12	-	128.6	-	?	-	130.3
<i>o</i> -(PPh ₂)	7.80-7.87	136.01	7.80-7.83	135.93	7.578-7.691	134.5	7.64-7.81	133.76
<i>m</i> -(PPh ₂)	7.62-7.65	136.06	7.674-7.71	133.9	7.46-7.54	129.7	7.64-7.81	130.69
<i>p</i> -(PPh ₂)	7.62-7.65	135.18	7.674-7.71	134.38	7.372-7.465	133.3	7.64-7.81	135.33
14	-	154.7	-	155.0	-	153.62	-	155.1
15	6.36	123.59	6.47	123.06	6,141	122.63	6.42	123.8
16	6,772	131.14	6.87-6.93	131.94	6,571	129.38	6.82-6.89	131.5
17	6,862	124.11	6.87-6.93	123.78	6,646	122.89	6.82-6.89	123.7
18	7.47-7.51	136.67	7.39	134.02	7.268-7.308	134.89	7.77	135.6
19	-	123.79	-	123.79	-	122.35	-	123.1
20	2.84	28.53	-	129.7	2.66	30.6	-	129.63
21	-	-	7.43-7.50	130.9	-	-	7.36-7.40	130.74
22	-	-	7.43-7.50	130.7	-	-	7.48-7.58	130.74
23	-	-	7.43-7.50	130.7	-	-	7.48-7.58	130.56



E=S, Se

4.4 Estructura de rayos-x de los compuestos **4a-d**

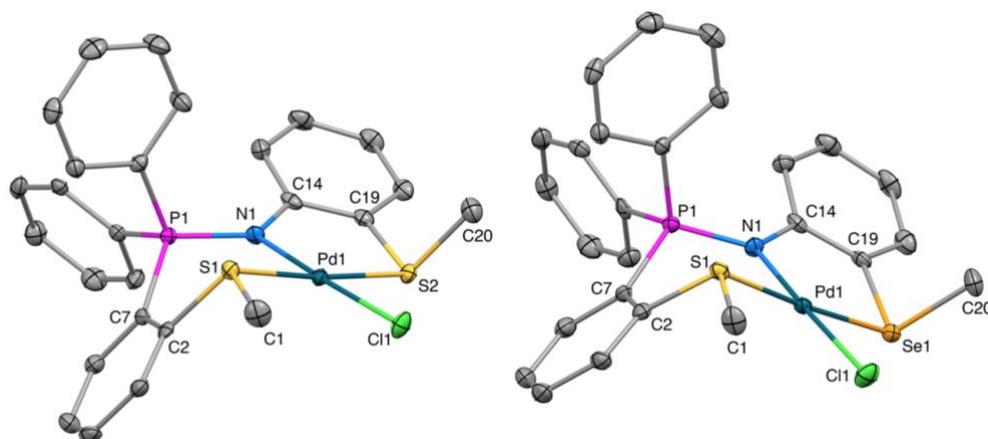


Figura 4.7 Presentaciones tipo ORTEP de las estructuras moleculares de los complejos a) **4a** y b) **4b**. Los protones se omiten por claridad.

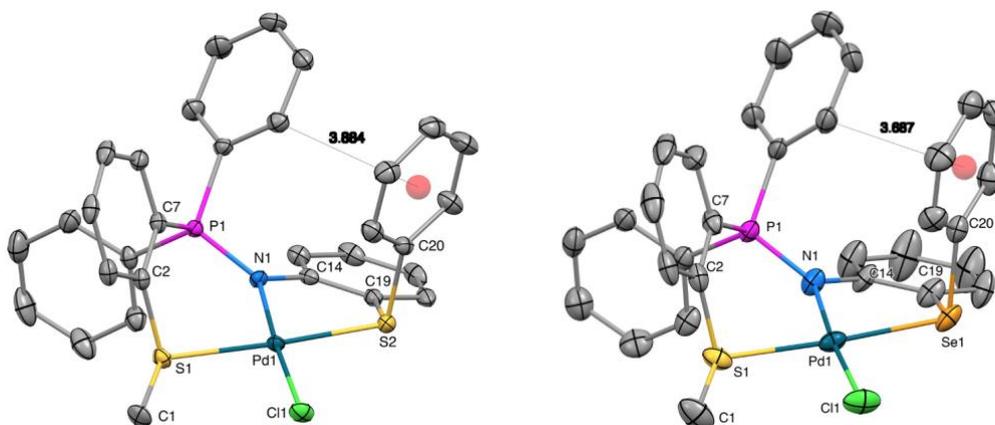


Figura 4.8 Presentaciones tipo ORTEP de las estructuras moleculares de los complejos a) **4c** y b) **4d**. Los protones se omiten por claridad.

A temperatura ambiente se obtuvieron cristales de buena calidad de los complejos **4a-4c** por evaporación lenta de soluciones saturadas de los compuestos en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, o en CDCl_3 para **4d**, y sus estructuras en estado sólido se han establecido por difracción de rayos-X.

4a y **4c** cristalizan en el mismo grupo espacial triclínico P-1, mientras **4b** lo hace en el grupo espacial monoclinico C2/c y finalmente **4d** en el sistema cristalino trigonal P3₂21. Todos los compuestos muestran una estructura monomérica con una molécula por unidad asimétrica. Los cationes **4a-c** cristalizan con una molécula de CH_2Cl_2 en la unidad

asimétrica y, como era de esperar, con el contraión BF_4^- , sin embargo, **4d** cristaliza por casualidad con $1/2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ contraión y una molécula de CDCl_3 .

Los parámetros de recopilación y refinamiento de datos se recopilan en las secciones de anexos 9.3–9.6 y en la Tabla 4.6 se registraron longitudes y ángulos de enlace seleccionados para **4a-d**. Todas las estructuras evidencian los anillos quelato fusionados de 5,6 miembros y muestran el átomo de Pd en un entorno cuadrado plano ligeramente distorsionado, coordinado con los átomos S, N y E (E= S, Se) de los ligantes y un cloruro (ver Figura 4.7 y Figura 4.8). Estos resultados confirman inequívocamente las estructuras de pinzas no simétricas SNE-Pd(II) propuestas anteriormente basadas en evidencia espectroscópica.

Tabla 4.6 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos 4a-d.

Complejos (ER)	4a (SMe)	4b (SPh)	4c (SeMe)	4d (SePh)
P(1)=N(1) Å	1.626(2)	1.629(2)	1.622(3)	1.627(5)
Pd(1)–S(1) Å	2.3323(7)	2.2989(6)	2.3440(10)	2.3183(17)
Pd(1)–E Å	2.2728(7)	2.3040(6)	2.3673(5)	2.3921(9)
Pd(1)–N(1) Å	2.059(2)	2.042(2)	2.064(3)	2.034(5)
Pd(1)–Cl(1) Å	2.2814(8)	2.2919(6)	2.2828(9)	2.2938(16)
N(1)–Pd(1)–S(1)°	93.64(8)	87.92(6)	93.77(8)	87.46(15)
N(1)–Pd(1)–E°	85.21(6)	84.06(6)	85.83(8)	85.40(14)

En los cuatro complejos, la suma de los ángulos alrededor del nitrógeno imínico N(1) [P(1)–N(1)–C(14), C(14)–N(1)–Pd(1) y P(1)–N(1)–Pd(1)] está muy cerca de 360° (359.5° a 359.82°), que indica una geometría trigonal plana para el átomo de nitrógeno con hibridación sp^2 . El anillo quelato de 5 miembros presenta una conformación tipo sobre, con un ángulo pequeño de torción N(1)–C(14)–C(19)–E [E= S(2), Se(1)] y un ángulo grande de torsión C(19)–C(14)–N(1)–Pd(1), debido a la presencia de la anilina una parte del anillo está aplanada mientras que del lado del Pd está elevado. El lado aplanado es más plano con sustituyentes fenilo que con sustituyentes metilo y, en consecuencia, el ángulo entre el plano definido por [N(1)C(14)C(19)E] correspondiente al lado plano del ciclo de 5 miembros y el plano definido por [Pd(1)N(1)S(1)Cl(1)E] (átomos involucrados

en la geometría cuadrado plana del paladio) es menor para ligantes EMe que para ligantes EPh (19.04° **4a**, 27.85° **4b**, 20.47° **4c**, 25.31° **4d**) (ver Figura 4.9).

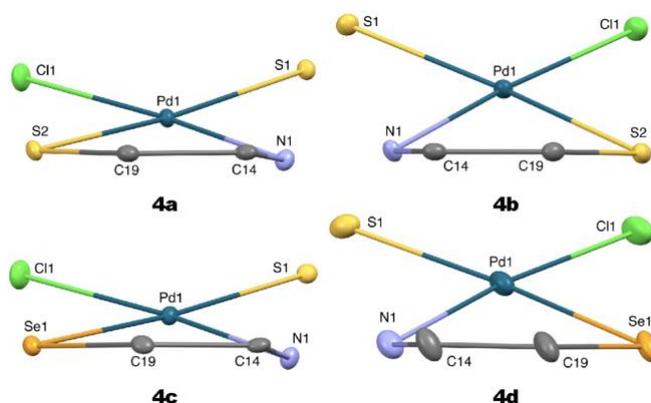


Figura 4.9 Conformación tipo sobre del ciclo quelato de 5 miembros $[Pd(1)N(1)C(14)C(19)E]$; $E = S(2), Se(1)]$ para los complejos **4a-d**.

Las longitudes de enlace Pd–L relevantes y los ángulos de enlace cis L–Pd–L se enumeran en la Tabla 4.6. El ángulo de mordida N(1)–Pd(1)–E [E= S(2), Se(1)] en el anillo quelato de 5 miembros es aproximadamente igual para los complejos **4a-d** [$84.06(6)^\circ$ a $85.87(3)^\circ$], los cuales son algo más pequeño que los encontrados por Singh *et al* para anillos quelato de 5 miembros similares y más flexibles que en complejos pinzas SNS y SNSe-Pd(II) con 5,6-metalociclos basadas en bases de Schiff (alrededor de 87°).²⁷ Por el contrario, el anillo quelato de 6 miembros adopta una conformación de bote torcido y muestra un ángulo de mordida N(1)–Pd(1)–S(1) [E = S(2), Se(1)] más grande cuando el grupo R unido al calcógeno en trans es un metilo [$93.61(8)^\circ$ **4a**, $93.74(10)^\circ$ **4c**], en lugar de un sustituyente fenilo [$87.92(6)^\circ$ **4b**, $87.64(17)^\circ$ **4d**]. El Pd(1)–N(1), Pd(1)–S(1) y Pd(1)–E(1) (E = S, y Se) y estos valores están dentro de los valores esperados para este tipo de complejos. La longitud del enlace P=N, que es casi idéntica para todos los complejos, se alarga ligeramente con la coordinación Pd(II) en comparación con la distancia P=N en la estructura de los ligante **3a** y **3d**, lo cual también concuerda con lo observado en los espectros de IR. También es similar a los encontrados en paladaciclos-C,N,X con P=N que publicamos antes (1.621 a 1.629 Å).⁸⁷ El enlace Pd(1)–Se(1) observado en ambos compuestos **4c** y **4d** es significativamente más largo ($0,09$ Å) que el enlace Pd(1)–S(2) en **4a** y **4b**, respectivamente, como consecuencia del mayor radio atómico del selenio en comparación con el azufre. Aparte de eso, la naturaleza del calcógeno E [E= S(2), Se(1)] tiene poca influencia trans en la distancia de enlace Pd(1)–S(1) involucrado en el anillo quelato de 6 miembros. En particular, la naturaleza del sustituyente orgánico (R= Me,

Ph), que afecta el ángulo de mordida del anillo quelato de 6 miembros, también influye en la distancia del enlace Pd(1)–S(1): un sustituyente metilo en el átomo donador azufre o selenio tiene una mayor influencia trans {d[Pd(1)–S(1)]: 2.3324(8) **4a**, 2.3444(11) **4c**} que un sustituyente fenilo {d[Pd(1)– S(1)]:2,2989(6) **4b**, 2,3198(19) **4d**}.

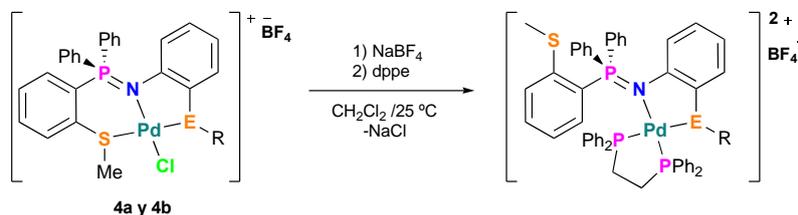
Curiosamente, el anillo fenilo con el átomo donador S(1) y el anillo aromático disustituido (anillo de la anilina) que forma el quelato de 5 miembros se orientan en la misma cara del cuadrado plano de Pd, mientras que los sustituyentes metilo se orientan en la cara opuesta. Esta orientación específica de los sustituyentes fenilo probablemente se deba a un enlace de hidrógeno CH- π entre este sustituyente y uno de los protones aromáticos de un anillo de fenilfosfina {d[C(H)–Cg] Å= 3,884 **4b**, 3,686 **4d**}. En conclusión, de acuerdo con las longitudes de enlace Pd(1)–S(1), podemos ordenar los ligantes auxiliares organocalcógeno por su influencia trans decreciente de la siguiente manera: SeMe (**4c**) > SMe (**4a**) > SePh (**4d**) > SPh (**4b**); por lo tanto, se espera que la coordinación S(1) involucrada en la formación del anillo de 6 miembros sea más hemilábil en **4c**.

4.5 Estudio de reactividad

Con la finalidad de evaluar la estabilidad de la estructura de los complejos de paladio catiónicos y la posible hemilabilidad del brazo tioéter/selenoéter. Se realizaron reacciones de sustitución de ligante con fosfinas (PPh₃ y dppe) y piridina. Las pruebas de reactivada se realizaron a temperatura ambiente en CH₂Cl₂ siguiendo la metodología ya reportada por el grupo de trabajo.⁶² Estas reacciones consistieron en adicionar un equivalente de ligante (PPh₃, dppe ó piridina) a la solución del complejo en presencia de un exceso de NaBF₄.

La primera prueba de reactivada consistió en adicionar bis(difenilfosfino)etano (dppe) a una solución de **4a** con exceso de NaBF₄ en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente en atmósfera inerte (ver Esquema 4.4). Al adicionar la dppe se observó que el color de la solución cambio de naranja oscuro a una solución casi incolora. Por medio de RMN ³¹P se observaron varias señales (ver Figura 4.10). Una señal ancha a 0.9 ppm, la cual indica la presencia del ligante libre **3a** y otras señales a 27.964 ppm, 34.144 ppm (señal

correspondiente a la presencia del complejo **4a** y otra muy intensa desplazada a 63.908 ppm. Debido a que el resultado no fue el que esperábamos se decidió realizar la misma reacción utilizando el complejo **4b**, sin embargo, se obtuvo el mismo resultado.



Esquema 4.4 Prueba de reactividad con dppe.

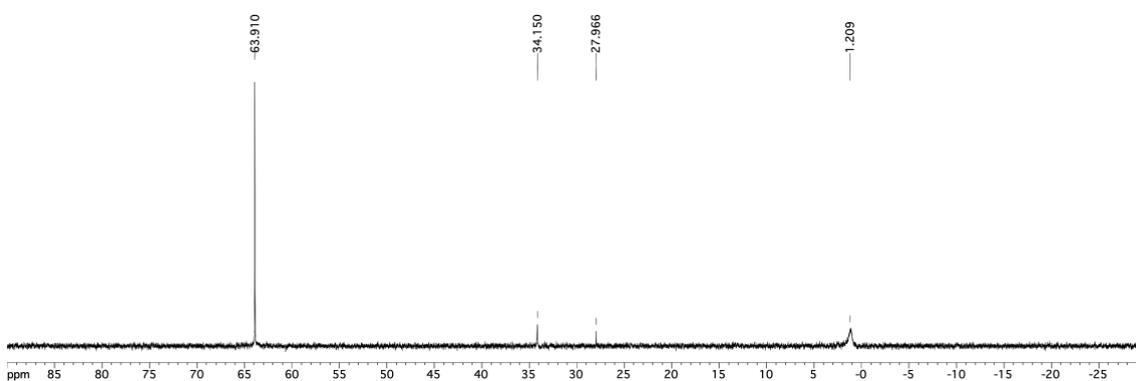


Figura 4.10 Espectro del crudo de reacción de **3a** con dppe de RMN de ^{31}P (CDCl_3 , 202 MHz).

La segunda prueba de reactivada consistió en adicionar un equivalente de PPh_3 a una solución de **3a** con exceso de NaBF_4 en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte (ver Esquema 4.5). Al adicionar la PPh_3 se observó inmediatamente un cambio de color del medio reaccional que paso de naranja oscuro a amarillo brillante, la reacción se dejó en agitación toda la noche, bajo condiciones anhidras. Por medio de RMN ^{31}P se observaron dos señales, una a δ 27.198 ppm, señal probablemente del fósforo de la PPh_3 coordinada y otra ancha a δ 30.059 ppm, señal correspondiente al fósforo del ligante iminofosforano (ver Figura 4.11). El complejo $[\text{PdPPh}_3\{\text{Ph}_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SMe})\text{-o-C}_6\text{H}_4\text{SMe}\} 2\text{BF}_4]$, filtro sobre celita para retirar la sal NaCl y se lavó con pantano. Se obtuvo el complejo en forma de polvo amarillo. Se obtuvieron cristales amarillos en CH_2Cl_2 , los cuales todavía no se analizan por difracción de rayos-X. Se quiso caracterizar con por RMN ^1H , ^{13}C , pero en el espectro de RMN ^{31}P se observó la presencia de una nueva señal a δ 22.721 ppm, por lo que falta continuar con el análisis de este compuesto (ver Figura 4.12).

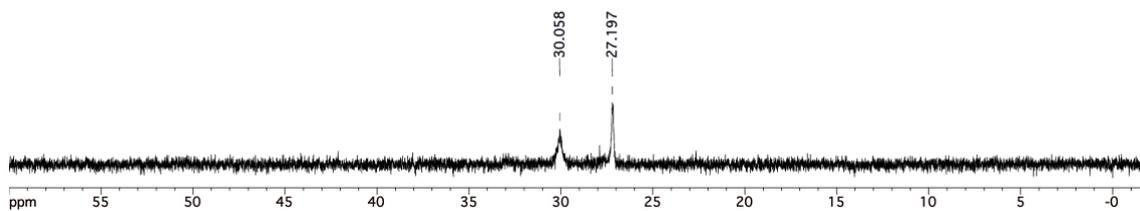


Figura 4.11 Espectro del crudo de reacción de **3a** con 1 equivalente de PPh_3 de RMN de ^{31}P (CH_2Cl_2 , 202 MHz) .

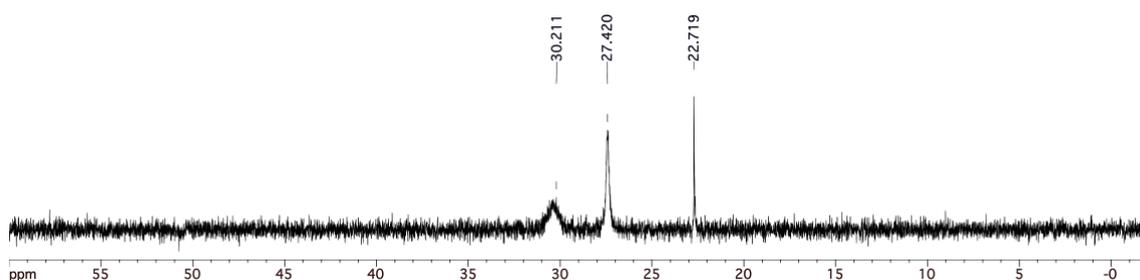
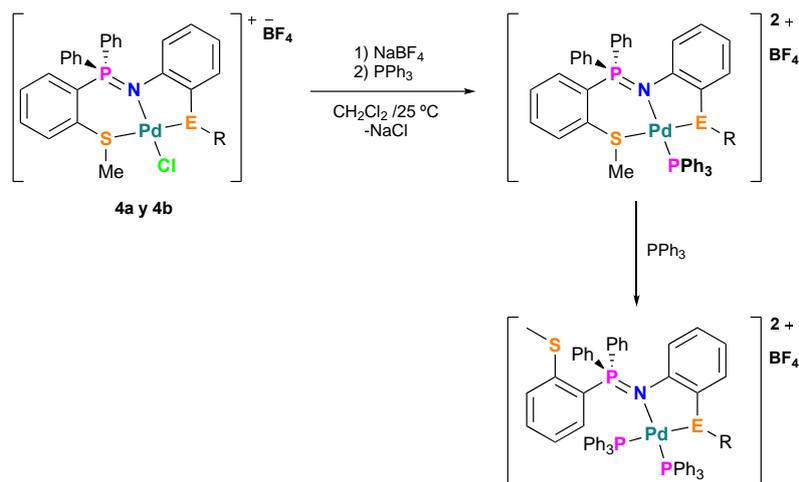


Figura 4.12 Espectro del compuesto aislado de la reacción de **3a** con 1 equivalente de PPh_3 de RMN de ^{31}P (CDCl_3 , 202 MHz) .

Siguiendo con las pruebas de reactivada ahora se adicionaron dos equivalentes de PPh_3 a una solución de complejo **3a** siguiendo la metodología ya mencionada. Primero se agregó un equivalente y se dejó en agitación una noche; y luego se le agregó el segundo equivalente. La solución naranja oscuro cambio a amarillo brillante al agregar el primer equivalente de PPh_3 y al agregar el segundo equivalente la solución cambio a amarillo oscuro, se analizó el crudo de reacción mediante de RMN ^{31}P (ver Esquema 4.5). En el espectro de RMN ^{31}P se observaron muchas señales (ver Figura 4.13), unas muy intensas a δ 26.96, 28.90, 28.97 ppm otras menos intensas a δ 23.024, 28.46 ppm y otras señales anchas a δ 27.519 ,27.547, 30.34, 33.28 ppm. Debido a que no esperábamos tantas señales en el espectro probablemente se necesita mejorar las condiciones de reacción.



Esquema 4.5 Prueba de reactividad con PPh_3 .

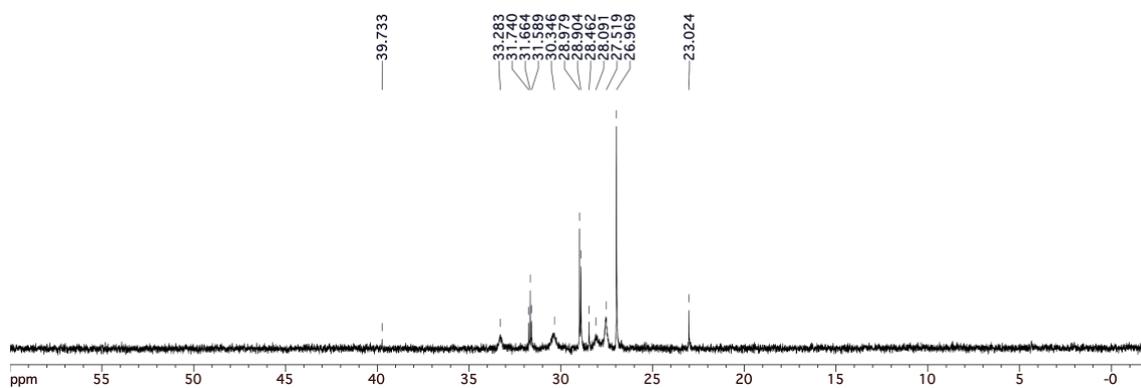
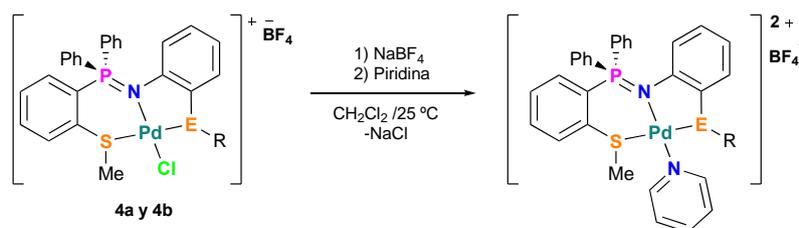


Figura 4.13 Espectro del crudo de reacción de **3a** con 2 equivalente de PPh_3 de RMN de ^{31}P (CH_2Cl_2 , 202 MHz).

Las pruebas de reactivada con aminas, se hizo una reacción preliminar en un tubo vial, el cual contenía una solución **4a-d** en CH_2Cl_2 , y se le adicionaron dos gotas de piridina (el reactivo se utilizó sin previa purificación y en exceso) (ver Esquema 4.6). Se observó un cambio inmediato en el color, la solución paso de ser color naranja oscuro a incolora. Se analizó el crudo de reacción por ^{31}P RMN y se observó una señal ancha al mismo desplazamiento de los ligantes libres **3a-d**. Esta prueba se repitió bajo atmosfera inerte y utilizando la piridina previamente destila, no obstante, para los cuatro complejos se obtuvo el mismo resultado. Por ^{31}P RMN y se observó una señal ancha al mismo al mismo desplazamiento de los ligantes libres **3a-d** respectivamente. Uno de los posibles problemas de esta prueba podría ser el hecho de agregar piridina en exceso. Se repitió la reacción utilizando exactamente un equivalente de piridina, se analizó el crudo de reacción por ^{31}P RMN y se observó una sola señal alrededor de 34 ppm. Falta comprobar por 1H RMN si se formó el complejo esperado.



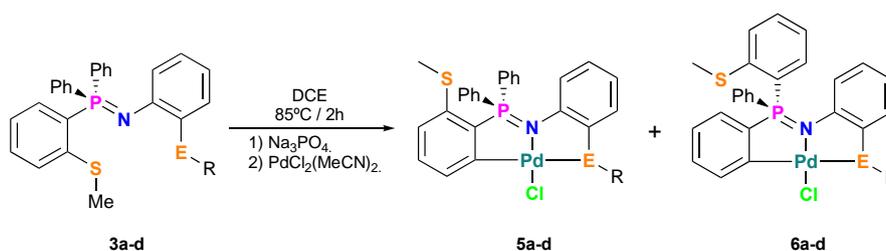
Esquema 4.6 Prueba de reactividad con piridina.

A pesar de haber realizado diferentes pruebas de reactividad en varios casos se observó por ^{31}P RMN una señal al mismo desplazamiento de los ligantes libres, lo que probablemente nos está indicando que los complejos catiónicos son poco estables.

4.6 Síntesis de complejos tipo pinza CNS y CNSe de Pd(II)

Debido a que en la primera prueba de coordinación del paladio a los ligantes **3a-d** se observó la formación de dos complejos de paladio con un desplazamiento en RMN de ^{31}P alrededor de 51 ppm y 42 ppm (ver sección 4.3) se buscó como sintetizarlos para poder determinar que especies se forman.

Los complejos de Pd tipo pinza no simétricas CNS/CNSe se intentaron sintetizar a partir de la reacción de $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ con los ligantes **3a-d**. Esta reacción se llevó a cabo en presencia de Na_3PO_4 como base y en DCE a reflujo a 65°C durante 2 hora. La formación de las pinzas CNS y CNSe se puede identificar por el cambio de color del medio relacional que pasa de rojo oscuro a amarillo oscuro. Por medio de RMN ^{31}P se observan tres diferentes señales, una señal de mayor intensidad a δ 53.0 ppm correspondiente a la pinza CNS/CNSe, otra a δ 42.0 ppm de muy poca intensidad y otra a δ 27 ppm de compuesto que no indentificamos. Una vez que se observó la formación de las pinzas CNS/ CNSe, la solución se filtra sobre celita para retirar el Na_3PO_4 (Esquema 3.6).



Esquema 4.7 Primera prueba para la síntesis de los complejos ortometalados.

Se intentó separar los diferentes complejos por medio de una columna. Con una mezcla de DCE/Tolueno en la primera fracción se obtuvo una solución de color amarilla, y con una mezcla de CH₂Cl₂/THF se obtuvo una solución naranja oscuro. El análisis de la solución amarilla por RMN³¹P mostró la presencia de los dos complejos.

Se busco aislar los compuestos por medio de columna sin mucho éxito, solo se pudieron aislar por medio de cristalización en una mezcla DCE/tolueno. La estructura de los complejos tipo pinza no simétricos de Pd(II) CNE (E=S, Se) **5a** y **5d** se confirmaron sin ambigüedades mediante RMN multinuclear (³¹P, ¹H, ¹³C); y sus estructuras en estado sólido se han establecido por difracción de rayos-x (ver sección 4.7 y 4.8) ; sin embargo faltan datos espectrales debido a la poca cantidad de complejo aislado.

4.7 Caracterización de compuestos **5a** y **5d**

La estructura de los complejos tipo pinza no simétricos CNE (E=S, Se) de Pd(II) **5a** y **5d** se confirmaron sin ambigüedades mediante RMN multinuclear (³¹P, ¹H, ¹³C), así como su caracterización por difracción de rayos-X de monocristal.

Para empezar, la coordinación al carbono en posición orto al fosforo se evidencia por un cambio fuerte de campo de la resonancia del fósforo en los espectros de RMN de ³¹P de los complejos CNS/CNSe pinza en comparación con el complejo catiónico, así como con el ligante libre correspondiente. El valor del cambio de $\delta^{31}\text{P}$ es alrededor de 52 ppm y no parece depender de una clase particular de ligante auxiliar organocalcógeno ER ya que aparecen casi al mismo desplazamiento **5a** y **5d** (ver Figura 4.14).

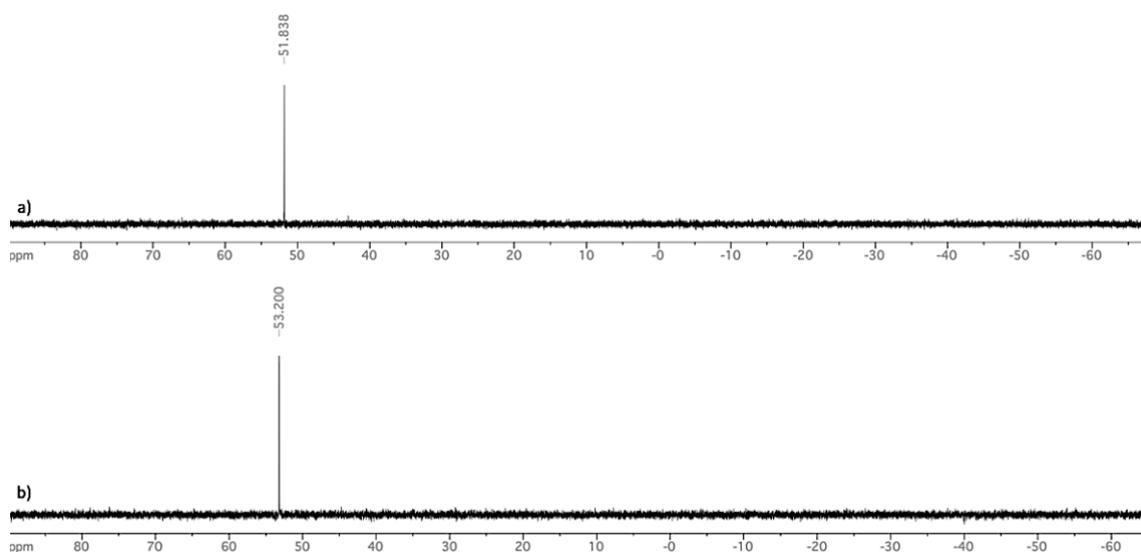


Figura 4.14 Espectros de RMN de ^{31}P para a) **5a** y b) **5d** (CDCl_3 , 202 MHz).

La asignación inequívoca de todos los datos espectrales de RMN para los complejos de paladio (II) **5a** y **5d** pudo lograrse a partir de un análisis meticuloso de los experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, HSQC y HMBC (ver Tabla 4.7, se comparan los desplazamientos químicos de los ligantes **3a** y **3d** con los complejos **5a** y **5d**) y nos permitió esbozar algunas tendencias generales sobre el efecto de la coordinación tridentada CNE (E=S, Se) en los complejos en comparación con los ligantes libres. El análisis de NMR de ^{13}C es especialmente informativo, por lo tanto, la formación del nuevo anillo quelato de 5 miembros provoca un cambio hacia campo bajo de la señal atribuida al carbono C(6) ($\Delta\delta\text{C} = + 27$ ppm) este carbono ahora es el carbono cuaternario unido al paladio, también se observa un cambio hacia campo bajo de las señales atribuidas al enlace del carbono cuaternario (C(7)) unido al fósforo ($\Delta\delta\text{C} = + 12$ ppm) y un cambio en C(5) ($\Delta\delta\text{C} = + 5.7$ ppm). La señal correspondiente al carbono C(2) enlazado directamente con el azufre S(1) sufre un cambio hacia campo alto ($\Delta\delta\text{C} = -6.5$ ppm) mientras que el carbono Me C(1) sufre un ligero cambio hacia campo bajo ($\Delta\delta\text{C} = + 1.4$ ppm). Estos datos confirman la formación del anillo quelato de 5 miembros definido por $[\text{Pd}(1)\text{C}(6)\text{C}(7)\text{P}(1)\text{N}(1)]$ en **5a** y **5d**.

La formación del anillo quelato de 5 miembros también produce efectos en las señales de carbono del residuo de anilina. En particular, la señal que pertenece al carbono aromático cuaternario unido directamente al átomo nitrógeno sufre un desplazamiento

hacia campo bajo ($\Delta\delta C = + 5.3$ ppm) y también la señal perteneciente al carbono C(18) ($\Delta\delta C = + 12$ ppm). Por el contrario, la resonancia del carbono C(19) sufre un cambio hacia campo alto ($\Delta\delta C = - 7.4$ ppm **5a**, $- 11.3$ ppm **5d**), en el compuesto **5a** la señal del carbono del Me (C(20)) se desplaza hacia campo bajo ($\Delta\delta C = +11$ ppm). Para el compuesto **5d** la señal del carbono C(20) se desplaza solo 2 ppm hacia campo bajo, sin embargo se observó un fuerte desplazamiento de la señal del carbono C(21) hacia campo alto ($\Delta\delta C = - 6$ ppm).

La comparación de los datos de ^1H RMN entre ligantes libres y complejos también evidencia una coordinación tridentada, aunque los cambios son más sutiles. En general, todas las señales pertenecientes a los anillos aromáticos involucrados en la formación de los anillos quelato de 5,5 miembros fusionados experimentan algún cambio hacia frecuencias bajas, con la única excepción del cambio a frecuencias altas del protón H(5) que se encuentra posición meta al fósforo. En las señal de los protones del metilo H(1) hubo un ligero cambio hacia campo alto ($\Delta\delta H = 0.25$ ppm) y en **5a** se observa un cambio hacia campo bajo en la señal de los protones del metilo H(20) de $+0.32$ ppm (ver Tabla 4.7, Figura 4.15 y Figura 4.16).

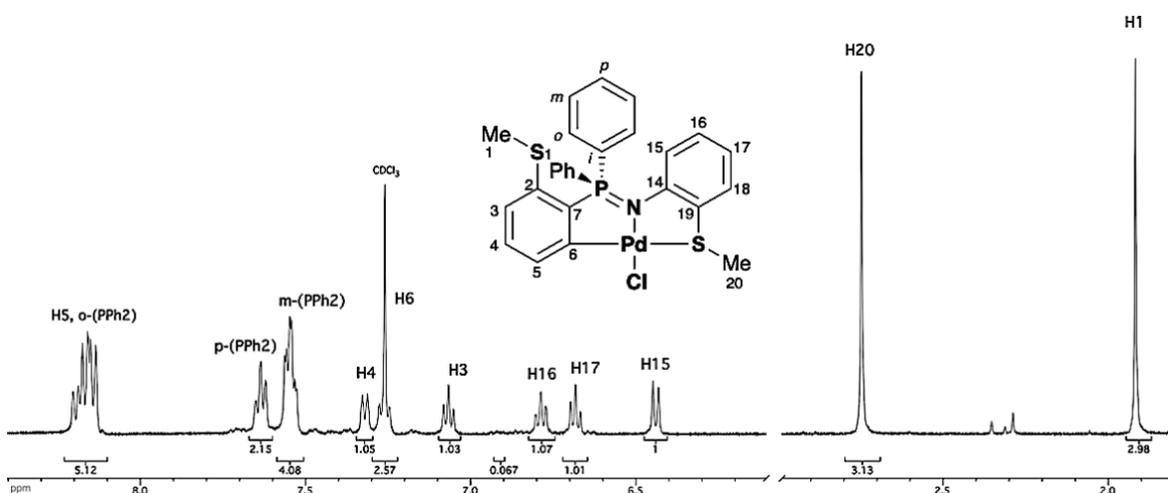


Figura 4.15 Espectro de RMN-1H del compuesto **5a** (CDCl_3 , 500 MHz).

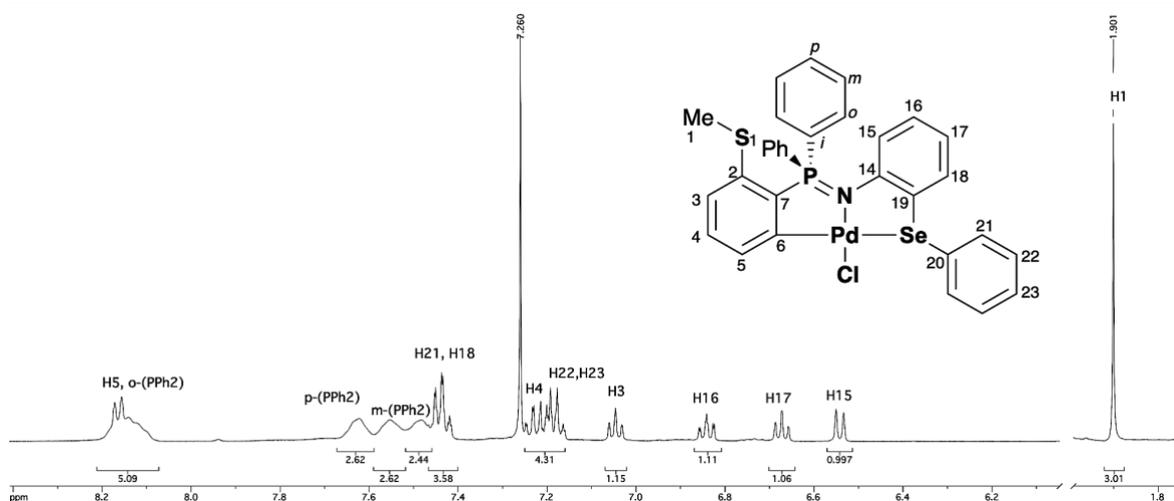


Figura 4.16 Espectro de RMN-1H del compuesto **5d** (CDCl_3 , 500 MHz).

Tabla 4.7 Tabla comparativa de los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **3a**, **5a**, **3d** y **5d** (δ en ppm). (* La notación (-) quiere decir que no tienen esta cantidad de carbonos o hidrógenos en su estructura).

#	3a		5a		3d		5d	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	2.08	18.01	1.90	19.47	2.13	18.09	1.88	19.46
2	-	144.34	-	137.8	-	144.38	-	137.46
3	7.25-7.22	125.38	7.04	128.95	7.29-7.22	125.45	7.02	129.06
4	7.65	135.36	7.24	132.31	7.72-7.64	135.5	7.21	132.2
5	7.37	129.52	8.17	135.29	7.44-7.38	129.61	8.14	135.03
6	7.52-7.42	132.3	-	160.23	7.58-7.50	132.42	-	159.6
7	-	130.65	-	142.64	-	130.365	-	142.28
<i>i</i> -(PPh ₂)	-	131.76	-	125.78	-	126.515	-	119.31
<i>o</i> -(PPh ₂)	7.90-7.85	132.44	8.11-8.18	133.39	7.92-7.82	132.52	8.07-8.17	133.29
<i>m</i> -(PPh ₂)	7.52-7.42	128.53	7.50-7.54	129.405	7.58-7.38	128.59	7.45-7.56	129.37
<i>p</i> -(PPh ₂)	7.52-7.42	131.43	7.61	133.38	7.58-7.38	131.55	7.57-7.63	133.29
14	-	147.87	-	153.18	-	148.58	-	154.31
15	6.33-6.31	119.04	6.42	119.9	6.33-6.30	119.22	6.52	120.9
16	6.70-6.66	124.08	6.77	129.22	6.73-6.68	125.72	6.82	129.82
17	6.70-6.66	117.8	6.66	119.77	6.51-6.45	118.12	6.65	120.08
18	7.01	123.26	7.30	135.43	6.78-6.73	127.76	7.39-7.43	138.57
19	-	133.86	-	126.46	-	131.32	-	119.95
20	2.41	14.63	2.73	25.74	-	130.64	-	132.07
21	-	-	-	-	7.76-7.72	136.73	7.39-7.43	130.57
22	-	-	-	-	7.58-7.50	129.22	7.14-7.17	129.66
23	-	-	-	-	7.58-7.50	127.75	7.14-7.18	128.15

4.8 Estructura de rayos-x de los compuestos **5a** y **5d**

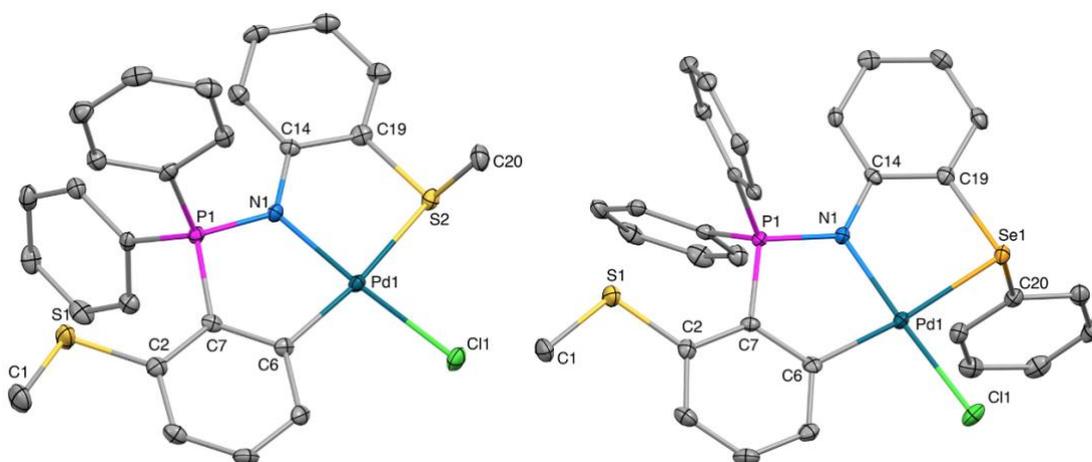


Figura 4.17 presentaciones tipo ORTEP de las estructuras moleculares de los complejos **5a** y **5d**. los hidrógenos y el disolvente (THF (**5a**) y DCM (**5d**)) se omiten por claridad.

Tabla 4.8 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para los compuestos **5a** y **5d**.

Complejo (ER)	5a (SMe)	5d (SePh)
P(1)=N(1) Å	1.629(3)	1.625(2)
Pd(1)–C(6) Å	1.995(3)	2.004(3)
Pd(1)–E Å	2.3432(9)	2.4540(5)
Pd(1)–N(1) Å	2.019(3)	2.031(2)
Pd(1)–Cl(1) Å	2.324(1)	2.3236(6)
N(1)–Pd(1)–C(6)°	87.1(1)	87.2(1)
N(1)–Pd(1)–E°	85.84(8)	86.70(6)
C(6)–Pd(1)–Cl(1)°	96.85(9)	95.92(8)
E–Pd(1)–Cl(1)°	90.20(3)	90.14(2)

A temperatura ambiente se obtuvieron cristales de buena calidad de los complejos **5a** y **5d** por evaporación lenta de soluciones saturadas de las mezclas de compuestos en una mezcla DCE/Tolueno. **5a** cristaliza en el grupo espacial monoclinico C2/c, mientras **5b** lo hace en el grupo espacial triclinico P-1. Los dos compuestos muestran una estructura monomérica con una molécula por unidad asimétrica. El compuesto **5a** cristaliza con una molécula de THF en la unidad asimétrica y el compuesto **5b** cristaliza con una molécula de DCE en la unidad asimétrica.

Los parámetros de recopilación y refinamiento de datos se recopilan en la sección de anexos 9.7 y 9.8. Las estructuras evidencian los dos anillos quelato fusionados de 5,5 miembros y muestran el átomo de Pd en un entorno cuadrado plano ligeramente distorsionado, coordinado con los átomos C(6), N(1) y E (E= S, Se) del ligante y un átomo de cloro (Figura 4.17). Estos resultados confirman inequívocamente las estructuras pinza no simétricas CNE-Pd(II) propuestas anteriormente basadas en evidencia espectroscópica.

En los dos complejos, la suma de los ángulos alrededor del nitrógeno imínico N(1) [P(1)-N(1)-C(14), C(14)-N(1)-Pd(1) y P(1)-N(1)-Pd(1)] está muy cerca de 360° , que indica la geometría trigonal plana de un átomo de nitrógeno con hibridación sp^2 . Los anillos quelato de 5 miembros presenta una conformación tipo sobre. La desviación de la planaridad para **5a**, la máxima desviación del plano de mínimo error cuadrático es de 0.083 \AA para el ciclo definido por [Pd(1) N(1) P(1) C(7) C(6)] y de solo 0.009 \AA para el ciclo definido por [Pd(1) N(1) C(14) C(19) S(1)]. El ángulo entre estos dos planos es de 1.68° . Mientras que para **5d** la máxima desviación del plano de mínimo error cuadrático es de 0.032 \AA para el ciclo definido por [Pd(1) N(1) P(1) C(7) C(6)] y de solo 0.12 \AA para el ciclo definido por [Pd(1) N(1) C(14) C(19) Se(1)]. El ángulo entre estos dos planos es de 2.38° . Los ángulos entre los planos para ambos compuestos son pequeños lo que indican que en **5a** y **5d** los ciclos de cinco miembros se encuentran casi en el mismo plano.

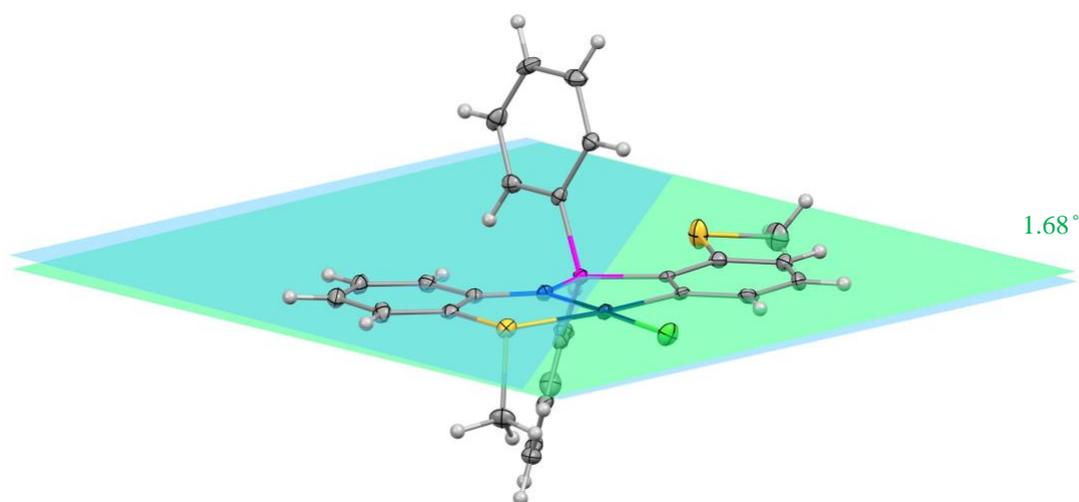


Figura 4.18 Ángulo entre los dos planos de mínimo error cuadrático definidos por los ciclos [C(14)N(1)Pd(1)S(2)C(19)] (azul) y [Pd(1) N(1) P(1) C(7) C(6)] (verde) para el compuesto **5a**.

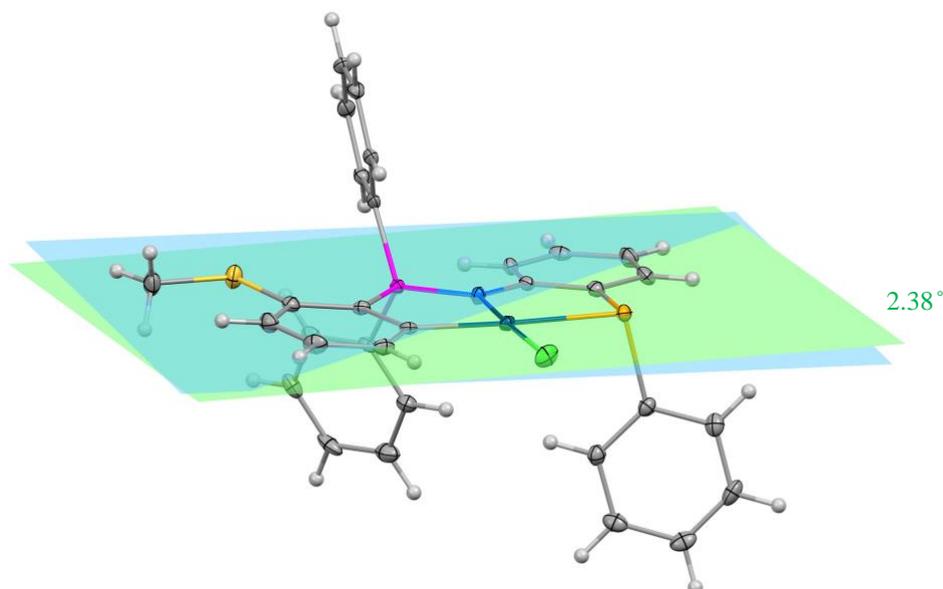


Figura 4.19 Ángulo entre los dos planos de mínimo error cuadrático definidos por los ciclos [Pd(1) N(1) C(14) C(19) Se(1)] (azul) y [Pd(1) N(1) P(1) C(7) C(6)](verde) para el compuesto **5d**.

Las longitudes de enlace Pd–L relevantes y los ángulos de enlace cis L–Pd–L se registraron en la Tabla 4.8. El ángulo de mordida N(1)–Pd(1)–E [E= S(2), Se(1)] en el anillo quelato de 5 miembros de los complejos **5a** [85.84(8)°] y **5d** [86.70(6)°], son ligeramente más grandes que los encontrados en los complejos **4a** [85.21(6)°] y **4d** [85.40(14)°]. Por el contrario, el anillo quelato de 5 miembros del lado de la fosfina muestra un ángulo de mordida N(1)–Pd(1)–C(6) [87.1(1)° (**5a**) y 87.2(1)° (**5d**)], los cuales son un poco más grandes que los del lado de la anilina. Los enlaces Pd(1)–N(1), Pd(1)–C(6), Pd(1)–Cl(1) y Pd(1)–E(1) (E = S, y Se) están dentro de los valores esperados para este tipo de complejos. La longitud del enlace P=N, se alarga ligeramente con la coordinación del Pd(II) en comparación con la distancia P=N en la estructura de los ligandos **3a** y **3d** reportadas en la sección 4.2.

Si comparamos las estructuras de las pinzas **5a** y **5b** con las pinzas [PdCl{C₆H₄(Ph₂P)NC₆H₄SePh-κ-C,N,Se}] sintetizadas en el laboratorio⁸⁸ y CNS [PdCl{C₆H₄(Ph₂P)NC₆H₄SCH₃-κ-C,N,S}]⁶⁰ para las cuales ya se reportó la estructura en estado sólido, los datos son prácticamente idénticos dentro del error de medición, la diferencia más notable para la pinza CNSe es el ángulo de mordida N(1)–Pd(1)–Se(1) 1.0° más grande que el reportado. En el caso de la pinza CNS las longitudes de enlace y ángulos de enlaces son prácticamente iguales.

4.9 Caracterización de compuestos **6a**

Anteriormente en la sección 4.6 se mencionó que por RMN de ^{31}P se observó la presencia de dos complejos pinza CNE (E=S, Se) al hacer reaccionar el ligante iminofosforano con el agente metalante en presencia de Na_3PO_4 se observaba la formación de dos complejos que sospechábamos que eran las pinzas CNS y CNSe.

El favorecer la formación de una de las dos pinzas no ha sido una tarea fácil al igual el poder aislarlas. Hasta el momento solo pudimos aislar la especie **6a**. la reacción para obtener este complejo consistió en adicionar el agente metalante $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a una solución iminofosforano **3a** con exceso de Na_3PO_4 en 5 ml de dicloroetano, al adicionar el agente metalante la solución instantáneamente cambia naranja. La reacción se dejó en calentamiento durante 24h. Después del calentamiento el crudo de reacción es de color amarillo-naranja. El crudo de reacción se filtra sobre celita y se separan el compuesto por una columna de silica utilizando una mezcla Éter/ CH_2Cl_2 /Hexano (50:20:30), después de un día se obtienen cristales, se agrega tolueno y se calienta a 100 °C y se filtra. Se lavó con Éter, Hexano y Pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen solido color amarillo claro establea al aire y a la humedad.

La estructura de complejos tipo pinza no simétricos CNS **6a** se confirmó sin ambigüedades mediante RMN multinuclear (^{31}P , ^1H , ^{13}C). Para empezar, la coordinación al carbono en posición orto al fosforo se evidencia por un cambio fuerte de campo de la resonancia del fósforo en los espectros de RMN de ^{31}P de los complejos CNS pinza en comparación con el ligante libre correspondiente. El valor del cambio de $\delta^{31}\text{P}$ es alrededor de 41 ppm (ver Figura 4.20).

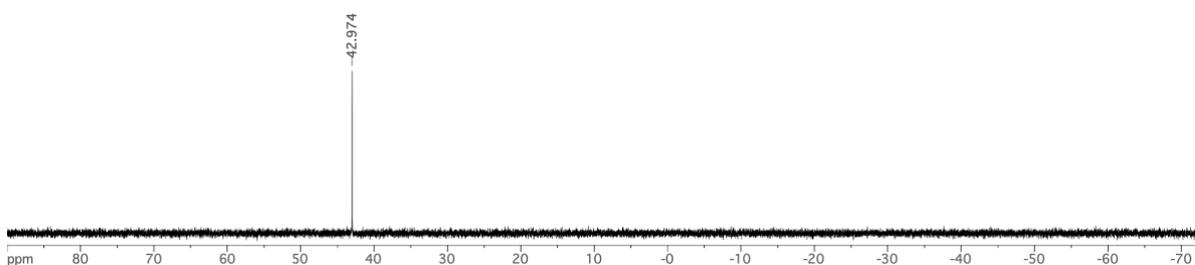


Figura 4.20 Espectros de RMN- ^{31}P para **6a** (CDCl_3 , 202 MHz).

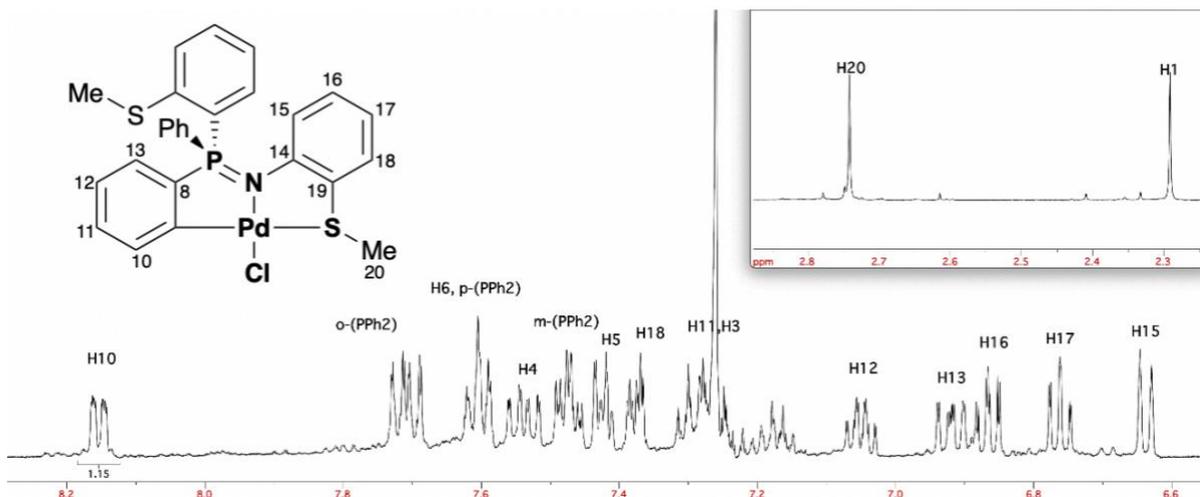


Figura 4.21 Espectro de RMN-1H del compuesto **6a** (CDCl_3 , 500 MHz).

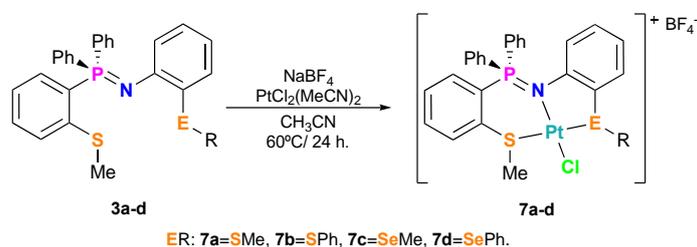
La asignación inequívoca de los datos espectrales de RMN para el complejo de paladio (II) **6a** consiguió lograrse a partir del análisis de los experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, HSQC y HMBC y nos permitió esbozar algunas tendencias generales sobre el efecto de la coordinación tridentada CNS en los complejos en comparación con el ligante libre y el complejo CNS. En la Tabla 4.9 se comparan los desplazamientos químicos del ligantes **3a** y los complejos **5a** y **6a**) El análisis de NMR de ^{13}C es especialmente informativo, ya que se evidencia la formación del nuevo anillo quelato de 5 miembros formado por los átomos $[\text{Pd}(1)\text{N}(1)\text{P}(1)\text{C}(8)\text{C}(9)]$, la señal atribuida al carbono C(8) sufrió un cambio hacia campo bajo ($\Delta\delta\text{C} = +9\text{-}15$ ppm) y ahora el carbono C(9) en un carbono cuaternario unido al paladio, la señal atribuida a este átomo se ha desplazado hacia campo bajo ($\Delta\delta\text{C} = +21$ ppm), mientras la señal atribuida al C(10) se desplaza a campo bajo ($\Delta\delta\text{C} = +9$ ppm). Las señales atribuidas a los carbonos 2, 3, 4, 5, 6 no sufrieron un gran cambio, permanecieron casi al mismo desplazamiento que en el ligante libre **3a**. En el análisis de NMR de ^1H se observa el H(10) muy desplazado a campo bajo +0.66 ppm, todos Estos datos confirman la formación del complejo **6a**.

Tabla 4.9 Tabla comparativa de los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **3a**, **5a** y **6a** (δ en ppm). (* La notación (-) quiere decir que no tienen esta cantidad de carbonos o hidrógenos en su estructura; o que no se pudo asignar).

#	3a		5a		6a	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
1	2.08	18.01	1.90	19.47	2.29	17.19
2	-	144.34	-	137.8	-	147.28
3	7.25-7.22	125.38	7.04	128.95	7.32-7.27	125.03
4	7.65	135.36	7.24	132.31	7.57-7.51	135.49
5	7.37	129.52	8.17	135.29	7.44-7.41	
6	7.52-7.42	132.3	-	160.23	7.63-7.58	132.42
7	-	130.65	-	142.64	-	
8	-	131.76	-	125.78	-	140.14
9	7.90-7.85	132.44	8.11-8.18	133.39	-	153.94
10	7.52-7.42	128.53	7.50-7.54	129.405	8.16-8.14	136.23
11	7.52-7.42	131.43	7.61	133.38	7.32-7.27	135.39
12	7.52-7.42	128.53	7.50-7.54	129.405	7.07-7.03	124.745
13	7.90-7.85	132.44	8.11-8.18	133.39	6.94-6.88	
14	-	147.87	-	153.18	-	158.74
15	6.33-6.31	119.04	6.42	119.9	6.64	118.69
16	6.70-6.66	124.08	6.77	129.22	6.88-6.84	128.18
17	6.70-6.66	117.8	6.66	119.77	6.79-6.74	120.09
18	7.01	123.26	7.30	135.43	7.40-7.36	131.34
19	-	133.86	-	126.46	-	126.34
20	2.41	14.63	2.73	25.74	2.74	25.81
<i>i</i> -(PPh)	-	131.76	-	125.78	-	
<i>o</i> -(PPh)	7.90-7.85	132.44	8.11-8.18	133.39	7.74-7.67	132.57
<i>m</i> -(PPh)	7.52-7.42	128.53	7.50-7.54	129.405	7.50-7.45	129.89
<i>p</i> -(PPh)	7.52-7.42	131.43	7.61	133.38	7.63-7.58	133.96

4.10 Síntesis de complejos tipo pinza SNS y SNSe de Pt(II)

Para la obtención de los complejos de Pt (II) **7a-d** se utilizó como agente metalante el $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ reactivo empleado exitosamente en el laboratorio con anterioridad. A 65°C en CH_3CN y con exceso de NaBF_4 , la reacción se deja en calentamiento durante 24 horas para asegurarse que la reacción llega a término (Esquema 4.8). Al finalizar se retira el disolvente bajo vacío. Para retirar el exceso de NaBF_4 y la sal NaCl se agrega CH_2Cl_2 y luego filtrar la solución sobre celita, luego se lava con una mezcla Et_2O /Pentano. Se obtienen sólidos de color amarillo con rendimientos moderados de 80 %. Es importante mencionar que estos complejos cristalizan en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$.



Esquema 4.8 Síntesis de complejos catiónicos $[\text{SNE-Pt(II)}]^+ \text{BF}_4^-$.

Las reacciones se siguieron por RMN de ^{31}P (600 MHz) y de manera similar a los complejos de Paladio se observó un desplazamiento hacia frecuencias altas respecto al ligante de partida, los desplazamientos están alrededor de 38 ppm para los cuatro complejos [desplazamiento químico: 38.17 (**7a**), 38.11 (**7b**), 38.46 (**7c**), 38.88 (**7d**)] (Figura 3.8), igual que para los complejos del paladio el hecho de cambiar el grupo E (E=S, Se) o el metilo por fenilo no se observa ningún cambio drástico en la RMN de ^{31}P .

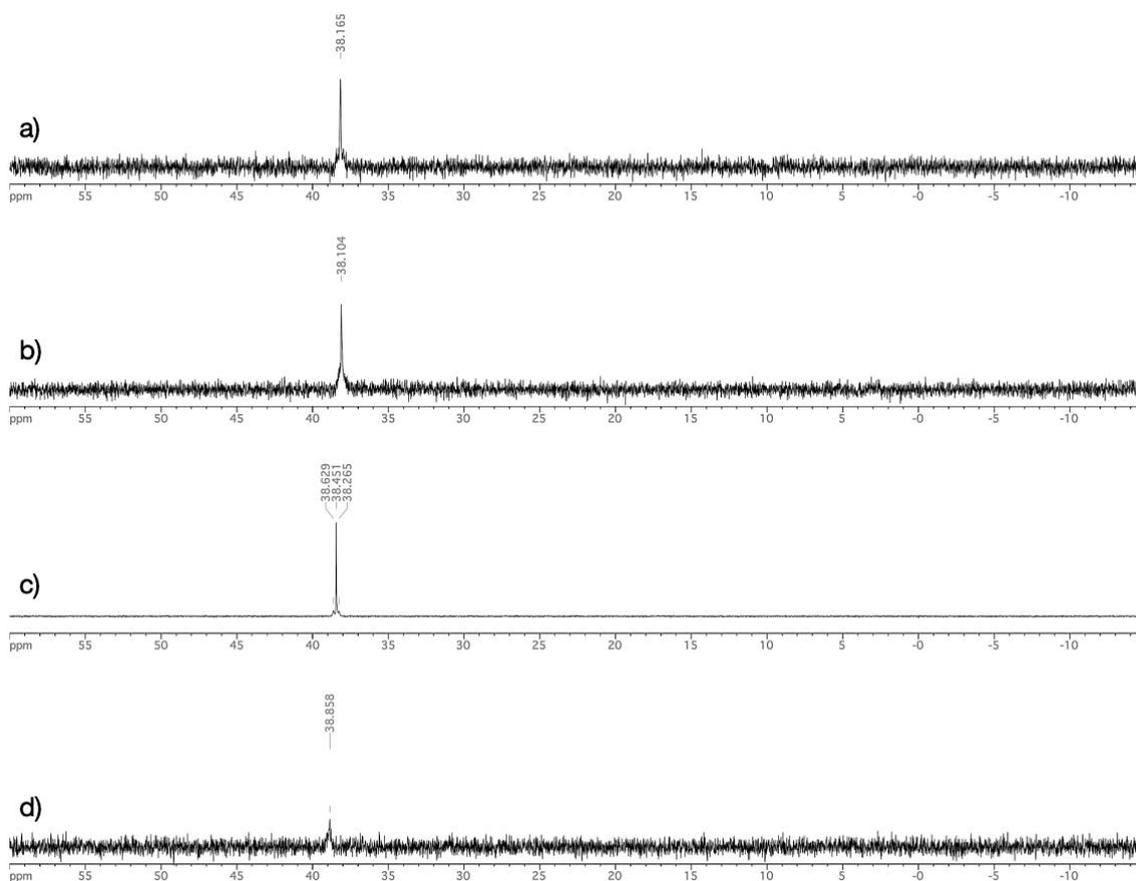


Figura 4.22 Espectros de RMN- ^{31}P (CDCl_3 , 243 MHz) a) compuesto **7a**, b) compuesto **7b**, c) compuesto **7c**, d) compuesto **7d**.

Los análisis espectroscópicos de RMN ^{31}P están concuerdan con la SNE (E=S, Se) del ligante al Pt(II) dando un complejo tipo pinza no simétrica. En la Tabla 4.10 ser registró información sobre los complejos, Todavía falta terminar la caracterización de los complejos por técnicas espectroscópicas.

Tabla 4.10 Principales datos espectroscópicos de **7a-d**: IR (ν P=N), desplazamiento en RMN (δ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y δ ^1H de los metilos (ppm)) y punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)

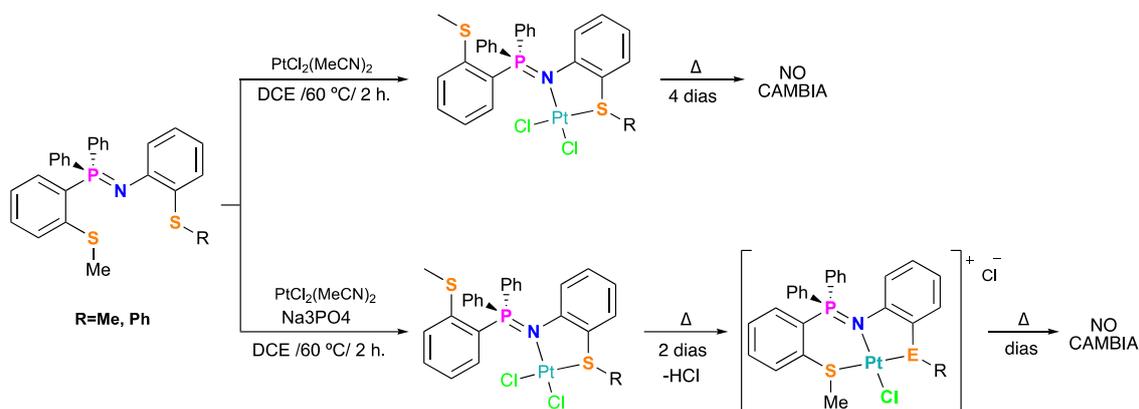
Complejos (ER)	$\nu(\text{P}=\text{N}) \text{ cm}^{-1}$	$\delta^{31}\text{P} \{^1\text{H}\} 202 \text{ MHz}$ CDCl_3	$\delta^1\text{H} 500 \text{ MHz}$ $\text{CDCl}_3(\text{E-Me})$	P.f. ($^{\circ}\text{C}$)
7a (SMe)	1055.12	38.16	2.66, 2.0	230
7b (SPh)	1017.91	38.10	2.88	220
7c (SeMe)	1047.96	38.43	—	240
7d (SePh)	1049.43	38.85	2.78	210

4.11 Síntesis de complejos tipo pinza CNS y CNSe de Pt(II)

Como ya se mencionó en la sección 4.6 se observó la formación de los complejos pinza no simétricas CNS/CNSe de paladio (**5a-d** y **6a-d**), decidimos intentar sintetizar los complejos análogos de platino. Para las primeras pruebas de síntesis se utilizaron los ligantes **3a** y **3b**, la primera reacción se llevó a cabo utilizando $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]$ como agente metalante en DCE seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Transcurridas las dos horas se observó que la solución cambió de color naranja claro a amarillo claro. Se realizó un control del medio reaccional por medio de RMN de ^{31}P y se observaron 3 señales diferentes, una mayoritaria a 0.36 ppm, desplazamiento correspondiente al ligante; una pequeña a 26.37 ppm y otra a 38.1 ppm, indicando que la reacción todavía no había terminado. la señal a 26.37 ppm la asignamos al complejo quelato de platino, mientras la señal de 38.1 ppm confirman la formación del complejo catiónico; sin embargo, no se observó ninguna señal entre 45-60 ppm que pueda sugerir la formación del complejo ortometalados. Debido a lo anterior se decidió seguir calentando a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 hr, por un control del crudo de reacción por RMN de ^{31}P se evidenció la presencia del ligante libre, la presencia del quelato en mayor proporción y el catión. La reacción permaneció en calentamiento 2 días más a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Se volvió a analizar por RMN de ^{31}P y se observó la desaparición de la señal a 0.36 ppm (señal correspondiente al ligante libre), una señal mayoritaria 26.37 ppm y una señal pequeña 38.1 ppm. La reacción se siguió calentando durante 4 días más, sin embargo, ya no se observó ningún cambio, sugiriendo que quelato es el compuesto más estable. En el siguiente Esquema 4.9 se muestra un resumen de las reacciones que se probaron para intentar sintetizar los complejos ortometalados. Debido a que no se tuvieron buenos resultados se está buscando otra forma de sintetizarlos.

La segunda reacción se llevó a cabo utilizando $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]$ como agente metalante en presencia de Na_3PO_4 y en DCE seco a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Transcurridas las dos horas se observó que la solución cambió de color naranja claro a amarillo claro. Se realizó un control del medio reaccional por medio de RMN ^{31}P (500 MHz) y se observaron 3 señales diferentes, una mayoritaria a 0.36 ppm, desplazamiento correspondiente al ligante; una pequeña a 26.37 ppm y otra a 38.1 ppm, indicando que la reacción todavía no había terminado. la señal a 26.37 ppm la asignamos al complejo quelato de platino, mientras la señal de 38.1 ppm confirman la formación del complejo catiónico; sin embargo, no se observó ninguna señal entre 45-60 ppm que pueda sugerir la formación del complejo ortometalados. Debido a lo anterior se decidió seguir calentando a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 h., por un control del crudo de reacción por RMN de ^{31}P se

evidenció la presencia del ligante libre, la presencia del quelato en mayor proporción y el catión. La reacción permaneció en calentamiento 2 días más a 60°C. Se volvió a analizar por RMN de ^{31}P , se observó la desaparición de la señal a 0.36 ppm (señal correspondiente al ligante libre) y una señal pequeña 38.1 ppm. La reacción se siguió calentando durante 4 días más, sin embargo, ya no se observó ningún cambio.



Esquema 4.9 Síntesis de complejo de Pt(II)

4.12 Síntesis de complejos tipo pinza SNS y SNSe de Ru(II)

Se levo acabo el estudio de coordinación de los ligantes iminofosforanos con Ru(II) empleando como agente metalante el dimero $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$. La primera prueba se realizó con el ligante **3a** en solución de CH_2Cl_2 con exceso de NaBF_4 seguido por la adición de la materia prima de Rutenio a temperatura ambiente, el crudo de reacción cambia inmediatamente de color transparente a color naranja, después del transcurso de dos horas la solución se tornó a color verde oscuro. El crudo de reacción se analizó 12 h. después por RMN de ^{31}P , en el espectro se observaron dos señales, una muy pequeña a δ 27.093 ppm y una muy intensa a 30.335 ppm desplazamiento indicando la posible formación de un complejo de rutenio (ver Figura 4.23); sin embargo, este desplazamiento no se esperaba para el complejo tricoordinado $[\text{SNE-Ru(II)}]^{2+} \text{BF}_4^{2-}$.

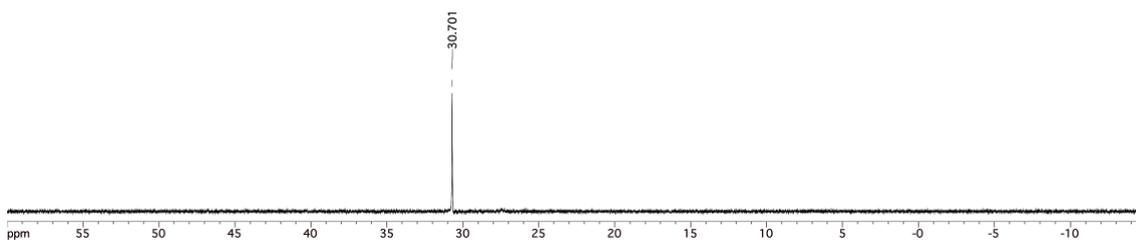
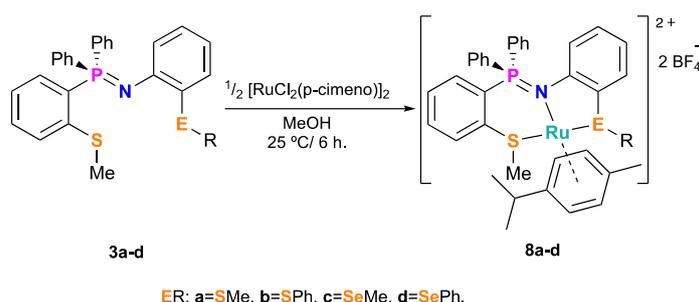


Figura 4.23 Espectro de RMN de ^{31}P de la reacción de **3a** con $\frac{1}{2}$ $\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})$ en CH_2Cl_2 .

Buscando favorecer la formación de la pinza SNS de Ru(II) se realizó una segunda prueba que consistió en la adición del agente metalante a una solución del ligante en CH_2Cl_2 y dejar en agitación durante 30 minutos, una vez transcurrido este tiempo se adicionó el NaBF_4 en exceso. La solución mantuvo un color amarillo anaranjado. Para estar seguros que el compuesto era estable, se dejó en agitación durante 12 horas. Transcurridas las 12 horas se observó que la solución cambió de color amarillo anaranjado a una tonalidad verde. No obstante, el control de crudo de reacción por NMR de ^{31}P mostró una señal a 34 ppm, desplazamiento esperado para el complejo tricoordinado. Con esta prueba se estableció que es importante el orden en que se agregan los reactivos y a diferencia de los complejos catiónicos de paladio **4a-d** en este caso es importante esperar para agregar la sal NaBF_4 . Se intentó purificar el complejo por cromatografía en columna de sílice empleando como eluyente una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF}$ (95:05). Una vez purificado el derivado presentaba un color naranja, con el transcurso del día el compuesto en solución se volvió oscuro y se observó un precipitado negro. Es importante mencionar que los compuestos con el sustituyente metil tienden a descomponerse más fácilmente que los que tienen el sustituyente fenil.

Los resultados anteriores nos hicieron optar por un disolvente no clorado. Por lo tanto, la metodología final para la síntesis de los complejos $\text{SNE-Ru(II)]}^{2+} \text{BF}_4^{2-}$ (ver Esquema 4.10) consiste en agregar el agente metalante a una suspensión del ligante en MeOH, inmediatamente se observa un cambio de color transparente a color naranja/amarillo y la solución se vuelve homogénea. A los 30 minutos de reacción se agrega un exceso de NaBF_4 , la reacción se dejó en agitación durante 24 horas para asegurarnos que no hubiera cambio de color. Transcurridas las 24 horas no se observó ningún cambio de color, un control del crudo de reacción por RMN de ^{31}P confirmó la formación del complejo

pinza de rutenio. La reacción se realizó con los cuatro ligantes antes mencionado y en todos los casos se obtuvieron solidos amarillos-naranjas. En un primer intento para purificarlos sin tener que hacerlo por cromatografía, se probó purificar los compuestos **8a** y **8c** por medio de una extracción agua/ CHCl_3 , sin embargo, estos complejos resultaron ser soluble en agua, por lo que el método para purificar los compuestos **8a-d** solo consiste en filtrar sobre celita los crudos de reacción adicionando acetonitrilo y luego se precipitan con éter. Los sólidos se lavan con una mezcla Et_2O /Hexano/pentano.



Esquema 4.10 Síntesis de complejos catiónicos $[\text{SNE-Ru(II)}]^{2+} 2\text{BF}_4^-$.

En cada uno de los espectros de RMN de ^{31}P que se presentan en la Figura 4.24 se observa una sola señal aproximadamente a 34 ppm, señal desplazada más de 32 ppm hacia campo bajo respecto a la señal de los ligantes de partida y corresponde a la misma región donde aparecen las señales de los complejos SNS/ SNSe de Pd(II) y Pt(II) .

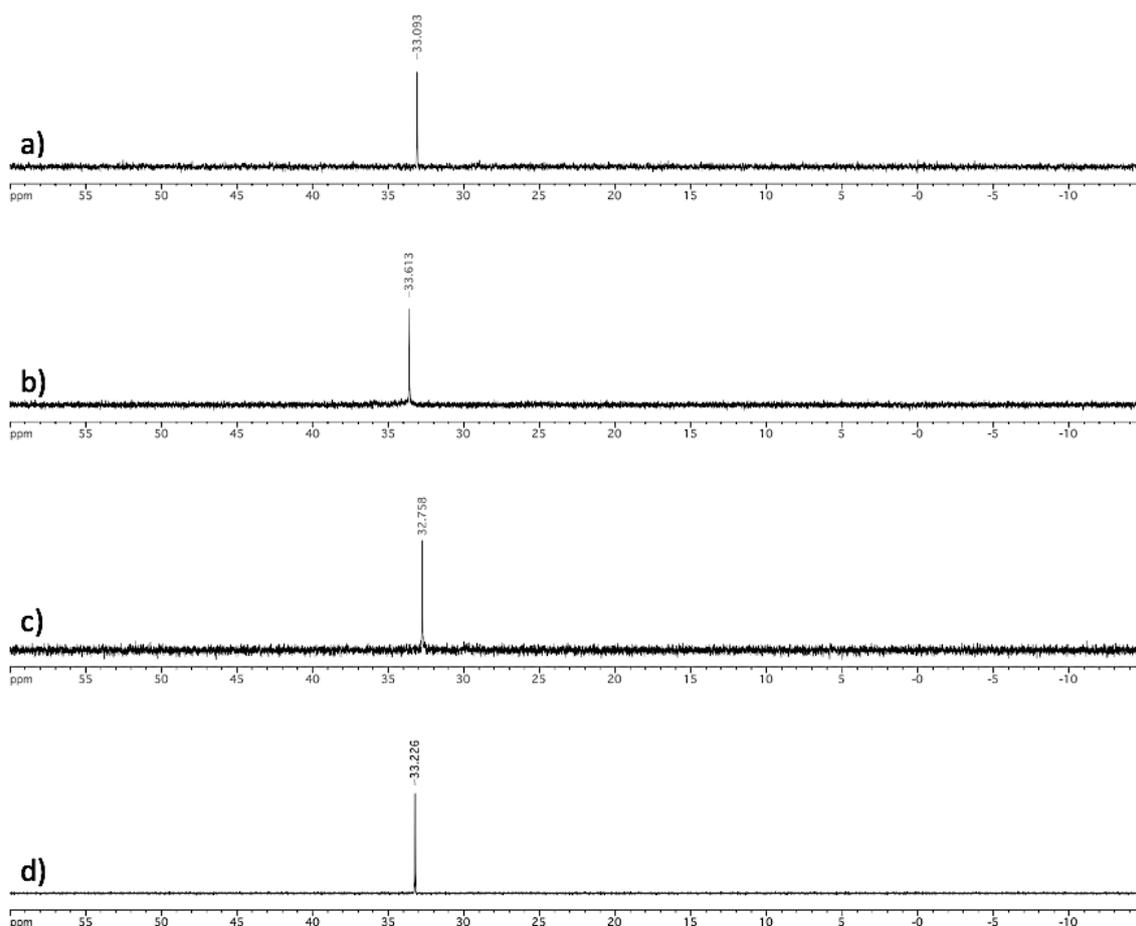


Figura 4.24 Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 para a) **8a**, b) **8b**, c) **8c** y en CDCl_3 para d) **8d**.

Debido a tiempo solo se logró terminar de caracterizar por RMN el complejo de rutenio **8d**, es importante mencionar que este compuesto fue el único que se consiguió purificar por cromatográfica en columna de sílice empleando como eluyente una mezcla CH_2Cl_2 : THF (95:05) y se obtuvo con bajos rendimientos. El análisis por RMN de ^1H y ^{13}C apoya la coordinación tridentada del ligante al centro metálico. [\(falta agregar espectro y tabla\)](#)

4.13 Estudio computacional de los complejos 4a-d

Ha habido una serie de estudios de mecánica cuántica a nivel de DFT de las ligantes pinzas con metales de transición, para explorar la estructura, la reactividad y las propiedades espectroscópicas de los compuestos. Como ya se mencionó antes los estudios teóricos sobre las pinzas no simétricas de 5,6 miembros basadas en ligantes heterotridentados son escasos y el efecto de variar la naturaleza de los ligantes auxiliares sobre las propiedades de estos complejos, como la influencia trans sobre la

estructura, la unión y la hemilabilidad, aún no han sido ampliamente investigado. por lo que nosotros estamos interesados en entender estos efectos en los complejos **4a-d**. A continuación, se presenta el estudio teórico de estos complejos.

4.13.1 Análisis geométrico

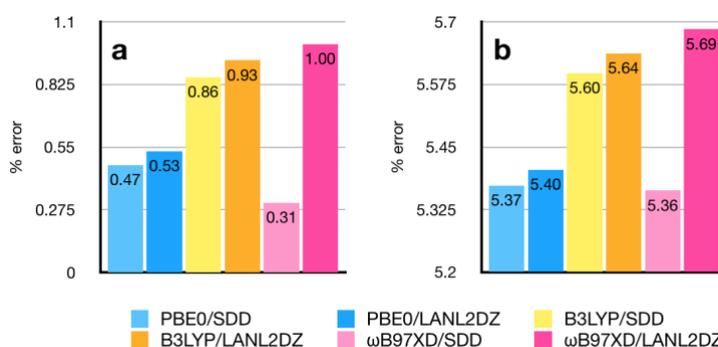
Debido a la calidad de la estructura determinada por difracción de rayos X del complejo tipo pinzas no simétrica **4b**, se decidió utilizarlo como referencia para seleccionar el mejor método computacional para realizar el estudio de los complejos **4a-d**.

Para determinar que metodología era la más adecuada reproduciendo los datos experimentales obtenidos por difracción de rayos-x (longitudes de enlace, ángulos de enlace) primero analizamos las geometrías obtenidas de los cálculos utilizando la base la base 6-31G(d,p), variando el funcional y el ECP; esto con el propósito de determinar que combinación de funcional y ECP son los más adecuados para nuestro estudio. Los cálculos realizados fueron: B3LYP/SDD/6-31G(d,p), B3LYP/LanL2DZ/6-31G(d,p), PBE0/SDD/6-31G(d,p), PBE0/LanL2DZ/6-31G(d,p), ω B97XD/SDD/6-31G(d,p), ω B97XD/LanL2DZ/6-31G(d,p). Todos los cálculos se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09.⁸⁹

Para todas las combinaciones de funcional/ECP/base se realizaron los cálculos de optimización, el cálculo de optimización sirve para encontrar el punto estacionario, sin embargo, para caracterizar que la molécula se encuentra en un punto estacionario es necesario realizar un cálculo de frecuencia, en donde se verifica que todas las frecuencias sean reales. Si se obtiene una y solo una frecuencia imaginaria quiere decir que el sistema se encuentra en un estado de transición. En todos los cálculos se verificó que efectivamente estábamos en un punto estacionario, obteniendo todas las frecuencias con valores reales.

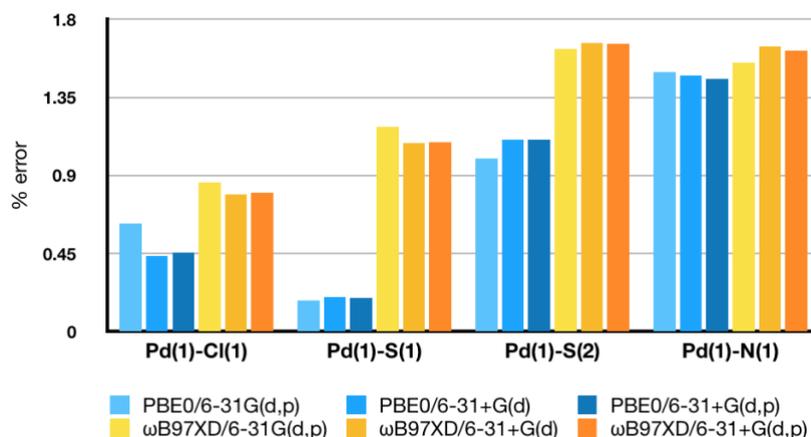
En la Gráfica 4.1 se presenta el error promedio absoluto (%) entre las longitudes de enlace calculadas y las longitudes de enlace experimentales obtenidas por difracción de rayos X, la gráfica de lado izquierdo presenta los porcentajes de error promedio (%) incluyendo todos los protones y el contra ion BF_4^- , y la gráfica de la derecha se considera

la unidad catiónica, ignorando todos los protones, y el contra ion BF_4^- . En ambos casos se observa que el ECP SDD presenta los porcentajes de error más bajos que el ECP LanL2DZ con los tres funcionales. Hasta este punto, los resultados sugieren usar la combinación (funcional/ECP) PBE0/SDD o $\omega\text{B97XD/SDD}$, ya que con estos métodos se obtienen porcentajes de error (%) más pequeños (4.7 mÅ y 3 mÅ respectivamente).

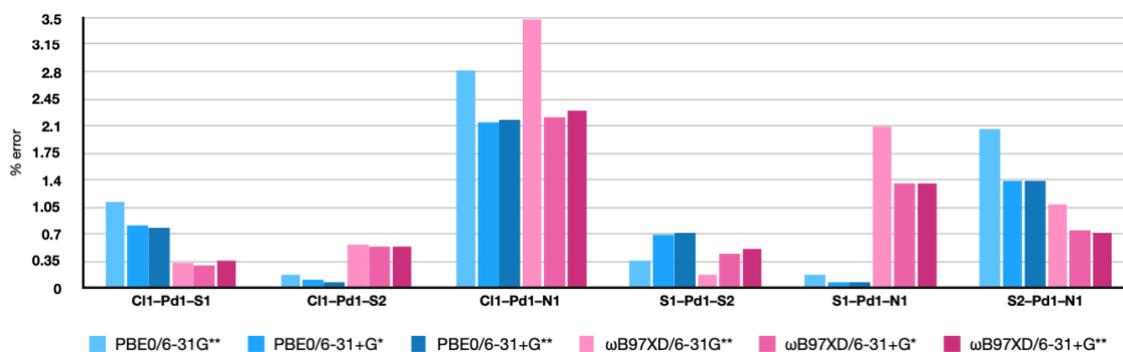


Gráfica 4.1 Porcentaje de error de las distancias de enlace del compuesto **4d** optimizado y los datos estructurales obtenidos por difracción de rayos X. a) considerando los protones y el ion BF_4^- , b) Ignorando el ion BF_4^- y los protones.

Una vez seleccionado SDD como el mejor ECP, luego comparamos los tres diferentes conjuntos base (6-31G(d,p), 6-31+G(d) y 6-31+G(d,p)) con las dos mejores combinaciones de funcionales/ECP, es decir, PBE0/SDD y $\omega\text{B97XD/SDD}$. Los porcentajes de error promedio entre las distancias de enlace calculadas y experimentales [Pd(1)–Cl(1), Pd(1)–S(1), Pd(1)–S(2), Pd(1)–N(1)] y ángulos de enlace [Cl(1)–Pd(1)–S(1), Cl(1)–Pd–S(2), Cl(1)–Pd(1)–N(1), S(1)–Pd–S(2), S(1)–Pd(1)–N(1), S(2)–Pd(1)–N(1)] se presentan en las Gráfica 4.2 y Gráfica 4.3, respectivamente (ver sección anexo 9.14). Encontramos que usar el método PBE0/SDD es la mejor opción, ya que genera los errores más pequeños con todos los conjuntos de bases probados. Con este método, el enlace que presenta el mayor error es invariablemente el enlace Pd(1)–N(1), mientras que la desviación más pequeña la encontramos para el enlace Pd(1)–S(1). Además, el error promedio total obtenido con los tres conjuntos base es muy pequeño y casi idéntico.



Gráfica 4.2 Los porcentajes error entre las distancias de enlace calculadas y experimentales de **4b** comparando tres conjuntos base con el ECP SDD y dos funcionales.



Gráfica 4.3 Los porcentajes de error entre en los ángulos enlace calculados y experimentales de **4b** comparando tres conjuntos base con el ECP SDD y dos funcionales.

Sin embargo, al comparar los diferentes conjuntos base, encontramos que agregar funciones difusas, como es de esperar, produce errores ligeramente menores que el conjunto base 6-31G(d,p), particularmente en los enlaces Pd(1)–Cl(1), Pd(1)–N(1) y en todos los ángulos de enlace, excepto por el ángulo S(1)–Pd(1)–S(2).

Tomando en cuenta que la adición de las funciones difusas es más importante que el segundo conjunto de funciones de polarización en los sistemas donde los enlaces de hidrógeno no son relevantes y considerando todos los datos, concluimos que el método PBE0/SDD/6-31+G(d) reproduce mejor la geometría experimental del complejo **4b**.

Se utilizó el método PBE0/SDD/6-31+G(d) para optimizar las geométricas de los cuatro complejos. El porcentaje de error total encontrado para las longitudes de enlace y los ángulos de enlace entre las estructuras experimentales y optimizadas de los complejos **4a-d** se presentan en la Tabla 4.11 y Tabla 4.12. Cuando se comparan con la estructura

de difracción de rayos X obtenida experimental, la precisión de las longitudes de enlace alrededor de Pd son excelentes y significativamente mejor para los complejos **4a** y **4c** (error total 0.0066 Å y 0.0057 Å, respectivamente) que para **4b** y **4d** (error total 0.0080 Å y 0.0089 Å, respectivamente). Teniendo en cuenta los ángulos L–Pd–L (cis y trans), la optimización geométrica de los complejos **4b-d** produce porcentajes de error muy similares y más pequeños (0.008°- 0.015°) que los encontrados para el complejo **4a** (0.023°). No obstante, la magnitud de estas desviaciones se encuentra dentro de las incertidumbres esperadas para los compuestos de metales de transición, que normalmente son del orden de 0.01 a 0.02 Å para longitudes de enlace M–L y de 1–2° para ángulos de enlace L–M–L.⁹⁰

Tabla 4.11 Porcentaje de error total de las longitudes de enlace y ángulos de enlace alrededor de Pd calculados.

Complejo	Pd–L	L–Pd–L
4a (SMe)	0.66	2.32
4b (SPh)	0.8	0.86
4c (SeMe)	0.57	1.51
4d (SePh)	0.89	1.14

Tabla 4.12 Longitudes de enlace experimentales y calculadas, y porcentaje de error.

Complejo	Enlaces	exp (Å)	calc. (Å)	% error
4a	Pd(1)–Cl(1)	2.2814	2.30203	0.90427
	Pd(1)–S(1)	2.3323	2.32723	0.21738
	Pd(1)–S(2)	2.2728	2.28886	0.70662
	Pd(1)–N(1)	2.059	2.07605	0.82807
4b	Pd(1)–Cl(1)	2.2919	2.3019	0.43632
	Pd(1)–S(1)	2.2989	2.3242	1.10053
	Pd(1)–S(2)	2.304	2.3086	0.19965
	Pd(1)–N(1)	2.042	2.0722	1.47894
4c	Pd(1)–Cl(1)	2.2828	2.3076	1.08639
	Pd(1)–S(1)	2.344	2.3431	0.03712
	Pd(1)–Se(1)	2.3673	2.3912	1.00959
	Pd(1)–N(1)	2.064	2.0673	0.16134
4d	Pd(1)–Cl(1)	2.2938	2.3049	0.48391
	Pd(1)–S(1)	2.3183	2.3381	0.85407
	Pd(1)–Se(1)	2.3921	2.388	0.1714
	Pd(1)–N(1)	2.034	2.0761	2.06981

4.13.2 Análisis de la densidad electrónica

Los datos experimentales y el análisis teórico de la estructura electrónica relacionada con diversos ligantes en estructuras de compuestos pinza pueden ser cruciales para comprender las implicaciones en su reactividad. En esta subsección, se utiliza la Teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM)⁹¹ para analizar las características de los cuatro enlaces Pd–L en complejos cuadrados planos **4a-d**. Los descriptores QTAIM se obtienen a través del análisis topológico de la densidad electrónica. Los parámetros AIM en el punto crítico de enlace (BCP) se utilizan para investigar la naturaleza y la fuerza de las interacciones interatómicas. El BCP es el punto donde la densidad electrónica se vuelve mínima a lo largo de las trayectorias del campo de gradiente de la densidad electrónica $\nabla\rho(r)$ (la ruta de enlace) entre los átomos que interactúan. El Laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(r_c)$ mide la curvatura de la densidad, indicando si está localmente concentrada ($\nabla^2\rho(r_c) < 0$, típica de las interacciones covalentes) o empobrecida ($\nabla^2\rho(r_c) > 0$, interacciones de capa cerrada). Además, la densidad de energía total $H(r) = G(r) + V(r)$ en el BCP se usa para refinar la clasificación de interacciones.^{92,93} Al considerar el signo y las magnitudes relativas de las tres energías de densidad en el punto crítico de enlace, se pueden identificar ocho tipos de interacciones, que van desde la covalente hasta la interacción de van der Waals.⁹⁴

Los parámetros topológicos en el BCP para **4a-d** están registrados en la sección de anexo 9.14, Tabla 6 y el análisis muestra que los cuatro enlaces Pd–L son de naturaleza dativa. De hecho, en cada pinza, los cuatro enlaces Pd–L muestran $\nabla^2\rho(r_c) > 0$, lo que indica que la densidad electrónica se aleja de las regiones de enlace (interacción de capa cerrada). Analizando la relación $|V(r_c)|/G(r_c)$ para los cuatro enlaces paladio-ligante en los cuatro complejos se refiere al régimen de enlace intermedio ($1 < |V(r_c)|/G(r_c) < 2$) ubicado entre enlace iónico y covalente.^{95,96} Además, la densidad de energía negativa de estos enlaces [$V(r_c) < 0$ y $H(r_c) < 0$] define aún más los enlaces Pd–L como enlaces dativos en **4a-d** según clasificación de Bianchi.⁹⁴

El valor de la densidad electrónica $\rho(r_c)$ en el PCE de los cuatro enlaces Pd–L en los complejos **4a-d** se reporta en la Tabla 4.13. Con el análisis QTAIM determinamos la naturaleza de los enlaces Pd–L y su fuerza, valores más grandes de densidad de electrones en el PCE significan interacciones más fuertes entre los átomos. Por lo tanto, para todos los complejos de pinza, el valor $\rho(r_c)$ en el PCE revela que Pd(1)–E [E= S(2), Se(1)] y Pd(1)–N(1) que forman el 5 anillo de miembros, son los enlaces más fuertes, mientras que el enlace Pd(1)–Cl(1) y el Pd(1)–S(1) que forma el anillo de 6 miembros, son los más débiles. Como se muestra en la Tabla 4.13, el valor bajo de $\rho(r_c)$ en el enlace Pd(1)–S(1) y el valor alto de $\rho(r_c)$ en el enlace Pd(1)–E sugieren que el enlace Pd(1)–S(1) va a ser hemilábil, lo que hace que el anillo de quelato de seis miembros esté sujeto a la apertura del anillo.

Tabla 4.13 Valores de la densidad electrónica en el punto crítico del enlace en a.u. (PBE0/SDD/6-31+G(d)).

Complejo	Pd(1)–S(1)	Pd(1)–E	Pd(1)–Cl(1)	Pd(1)–N(1)
4a	0.08752	0.09651	0.08661	0.09562
4b	0.08832	0.09201	0.08656	0.0964
4c	0.08556	0.09045	0.08535	0.09859
4d	0.08571	0.08926	0.08593	0.09477

Las cargas atómicas de Bader para los complejos **4a-d** se calcularon usando el programa Multiwfn.⁹⁷ Los valores para P(1), Pd(1) y los cuatro ligantes donadores N(1), Cl(1), S(1), E [E= S(2), Se(1)] se reportan en la Tabla 4.14. Como era de esperar, las cargas atómicas no varían drásticamente entre los cuatro complejos, debido a la similitud de su estructura. La carga atómica con valores positivos se distribuye entre los átomos P(1), Pd(1), S(1) y E [E= S(2), Se(1)], siendo el P(1) el que presenta mayor carga positiva, mientras que la carga atómica con valores negativos se comparte entre los átomos de N(1) y Cl(1). Para todos los complejos, la carga atómica negativa del cloro es bastante constante (–0.530 a –0.547). Los sustituyentes metilo tienden a disminuir ligeramente la carga negativa ubicada en el átomo de nitrógeno en comparación con los sustituyentes fenilo. Hay un aumento significativo de la carga positiva ubicada en los átomos de Se en **4c** y **4d** (0.428 y 0.505, respectivamente) en comparación con los átomos de azufre S(2) en **4a** y **4b** (0.209 y 0.205, respectivamente). Inversamente, los complejos que contienen ligantes con selenio, **4c** y **4d**, muestran que el átomo de paladio está menos oxidado, más rico en electrones (0.478 y 0.541, respectivamente),

en comparación con los complejos que contienen ligantes con azufre **4a** y **4b** (0.549 y 0.570, respectivamente). Una mirada más cercana sugiere que el átomo de Pd también es más rico en electrones en complejos con sustituyentes metilo que en complejos con sustituyentes fenilo, aunque la diferencia es modesta en el caso de los complejos de azufre S(2) (≈ 0.02), es más significativa en el caso de los de selenio (≈ 0.07). En resumen, los ligantes de selenio y los sustituyentes metilo tienden a disminuir la carga positiva en Pd. Aunque la carga atómica del átomo de azufre S(1) tiene un valor similar para **4a**, **4b** y **4d**, en el rango de +0.22 a +0.24, es notablemente más pequeño en **4c**, de hecho un 50% más pequeño (+0.12). Por lo tanto, la naturaleza de los sustituyentes unidos a S(2) o Se(1), metilo versus fenilo, influye fuertemente en la distribución de las cargas atómicas de Bader ubicadas en el centro metálico y los cuatro átomos donadores, y **4c** se distingue de los otros complejos debido a una carga positiva notablemente baja en S(1).

Tabla 4.14 Cargas atómicas de AIM (a.u.) (PBE0/SDD/6-31+G(d)).

Carga AIM	4a	4b	4c	4d
Pd(1)	0.549	0.570	0.476	0.541
Cl(1)	-0.530	-0.534	-0.547	-0.538
S(1)	0.245	0.223	0.127	0.221
E(1)	0.209	0.205	0.428	0.505
N(1)	-1.562	-1.618	-1.591	-1.616
P(1)	2.782	2.955	2.934	2.946

De acuerdo con la disminución de las distancias Pd(1)–S(1) calculadas, el aumento de $\rho(r_c)$ en el BCP del enlace Pd(1)–S(1) y las cargas atómicas de Bader de Pd y S, la influencia trans de la Los ligandos auxiliares de los organocalcógenos se ordenan de la siguiente manera: SeMe (**4c**) > SePh (**4d**) > SMe (**4a**) > SPh (**4b**). Aunque las variaciones son sutiles, se ajustan muy bien a las observaciones experimentales con respecto a los ligantes organocalcógeno que influyen en trans más fuertes y más débiles, SeMe en **4c** y SPh en **4b**, respectivamente. En consecuencia, el ligante SeMe en el complejo **4c** se destaca de los otros tres como el ligante de influencia trans más fuerte y debería promover una mayor hemilabilidad del átomo donador S(1) del anillo quelato de 6 miembros.

4.13.3 Orbitales moleculares frontera

Después del análisis geométrico y QTAIM, examinamos las estructuras electrónicas de los complejos en términos de reactividad. Primero nos enfocamos en los orbitales frontera, los orbitales ocupados con mayor energía y los primeros orbitales virtuales. Las energías de los orbitales frontera de HOMO-2 a LUMO+2 se han obtenido y presentado en la Tabla 4.15. Los gráficos de superficie de isodensidad de **4a** y **4c** se presentan en la Figura 4.25. Las formas de los OM de frontera de todos los complejos son casi idénticas. El orbital HOMO está centrado en el átomo de Pd(1) con contribuciones importantes de los ligantes trans Cl(1) y N(1) y algunos de los orbitales π del ciclo de la anilina; y no hay contribución de los ligantes de calcógeno. El orbital LUMO también está centrado en el centro metálico con contribuciones de los cuatro ligantes. La brecha entre el orbital ϵ LUMO y ϵ HOMO es un indicador de la estabilidad de los complejos sintetizados (Figura 4.25).

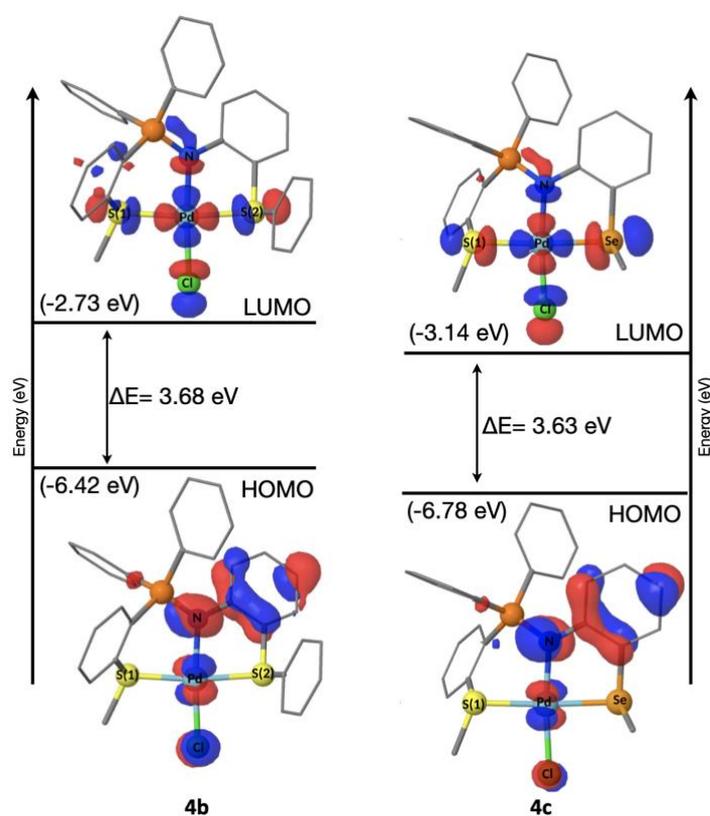


Figura 4.25 Orbitales moleculares fronteras de los complejos **4b** y **4c**. Los valores de corte se establecieron en 0.05 unidades atómicas (PBE0/SDD/6-31+G(d)).

El orbital ϵ HOMO de **4a**, **4b** y **4d** tiene aproximadamente el mismo valor de -6.40 eV (-6.37, -6.42 -6.37, respectivamente) y 390 meV más bajo para **4c** (-6.78 eV). La brecha de energía promedio para **4a**, **4b** y **4d** es de alrededor de 3.72 eV (3.77, 3.68 y 3.70 eV, respectivamente), mientras que este valor disminuye \pm 170 meV para **4c** (3.63 eV). Estos datos caracterizan la estabilidad química molecular de los compuestos, en particular la separación de energía HOMO-LUMO, es decir, una brecha más pequeña indica una estabilidad cinética más baja y una mayor reactividad química. Este espacio permanece casi idéntico para los complejos **4a**, **4b** y **4d**, mientras el complejo **4c** se destaca, mostrando el espacio más pequeño y, en consecuencia, la mayor reactividad.

Tabla 4.15 Energías (Energy / eV) de seis orbitales moleculares frontera y las brechas (gaps) (HOMO-LUMO) de los complejos 4a-d (PBE0/SDD/6-31+G(d)).

Energy Orbital	4a	4b	4c	4d
LUMO+2	-1.74	-1.75	-1.6	-1.71
LUMO+1	-2.08	-2.08	-1.77	-2.05
LUMO	-2.6	-2.74	-3.14	-2.67
HOMO	-6.37	-6.42	-6.78	-6.37
HOMO-1	-6.77	-6.78	-7.43	-6.73
HOMO-2	-7.07	-7.00	-7.60	-7.00
Gap	3.77	3.68	3.63	3.70

4.13.4 Análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO)

Si bien los descriptores de QTAIM dependen únicamente de la topología de la densidad electrónica y la idea de identificar átomos en lugar de enlaces, el análisis NBO, que es otro análisis basado en la función de onda del sistema, es particularmente útil para estudiar la deslocalización de electrones generada por interacciones orbitales intramoleculares.^{98,99} La corrección energética de la teoría de la perturbación de segundo orden (E(2)) proporciona una estimación de la estabilización debido a la interacción de un par de orbitales NBO, un orbital donador de electrones (orbital de Lewis) y un orbital aceptor de electrones (no-orbital de Lewis). El análisis NBO se realizó en los cuatro complejos al nivel PBE0/SDD/6-31+G(d). Los NBO más relevantes alrededor del centro de paladio se muestran en la Figura 4.25 para el complejo **4a**. Como todos los

NBO son muy similares para el resto de los complejos, se reportan en la sección de anexo 9.15. Las energías de estabilización de segundo orden de las interacciones orbitales de enlace más importantes de Pd se muestran en la Tabla 4.16.

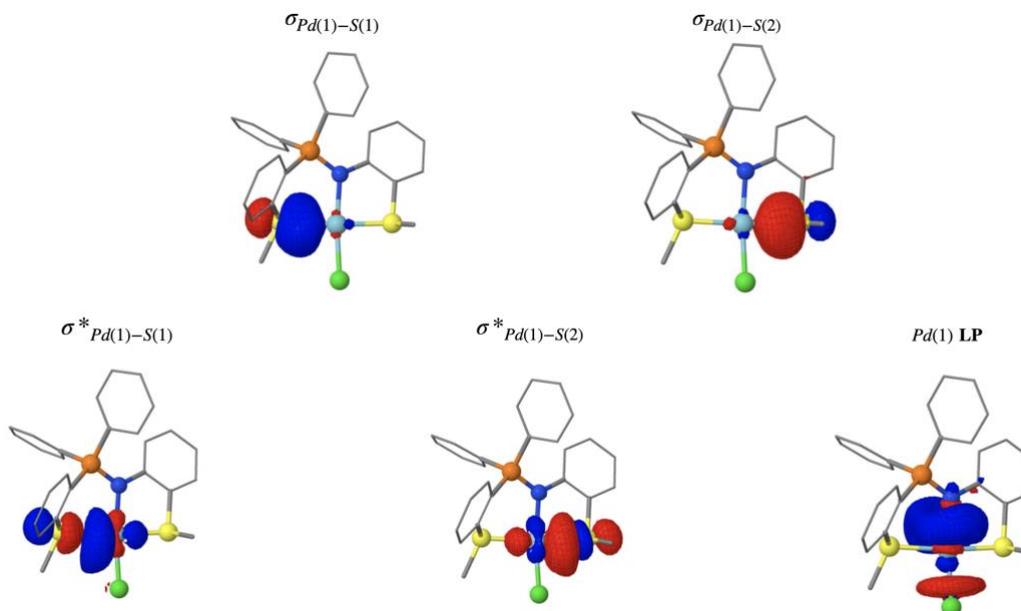


Figura 4.26 NBO relevantes del complejo **4a** (PBE0/SDD/6-31+G(d)). Superficies mostradas con un límite de 0.05 unidades atómicas. Los equivalentes de los complejos **4b-d** se pueden encontrar en ESI.

Cuanto mayor sea el valor de $E(2)$, más fuerte será la interacción entre los pares de NBO, y tendrá lugar más deslocalización de electrones. En general, el complejo **4b** es el que tiene la mayor estabilización debido a la deslocalización de electrones alrededor del centro metálico. En general, vemos que el análisis NBO predice la deslocalización de electrones de la interacción donante-aceptor Pd(1)–E [E= S(2), Se(1)] del anillo quelato de 5 miembros al Pd(1)–S(1)* orbital anti enlazante del anillo quelato de 6 miembros, principalmente con sustituyentes metilo y particularmente cuando el átomo donante es azufre. Esto puede verse como una indicación de la influencia trans, el sustituyente metilo actúa como un grupo donador de electrones, lo que ayuda a aumentar la estabilidad de esta interacción donador–aceptor (E–Pd), debilitando el enlace trans Pd(1)–S(1). poblando el orbital anti enlazante Pd–S(1)* tanto en **4a** como en **4c**. Se podría esperar que esta influencia trans tuviera un efecto sobre el comportamiento químico de **4a** y **4c**, en particular, podría facilitar la hemilabilidad de la coordinación S(1) en el anillo de quelato de 6 miembros. Por otro lado, cuando el átomo donador

involucrado en la formación del anillo quelato de 5 miembros es azufre (**4a** y **4b**), el sustituyente fenilo en **4b** parece tener un fuerte efecto, atrayendo electrones del enlace Pd(1)–S(1) en el orbital anti enlazante Pd(1)–S(2)*. Mientras que esta transferencia de carga produce una gran energía de estabilización de 53,85 kcal/mol para el complejo **4b**, se reduce a un tercio para el complejo **4a** (16,85 kcal/mol); además, esta gran estabilización en **4b** parece predecir la existencia de una estructura de resonancia. Este efecto se suaviza mucho para los complejos con ligandos de organoselenio, perdiendo la resonancia y dando estabilizaciones de solo 7.66 y 14.5 kcal/mol para **4d** y **4c**, respectivamente. Estos resultados se ajustan a todas las observaciones anteriores que apuntan al ligante auxiliar SPh en el complejo **4b** como el que menos influye en trans de todos.

Tabla 4.16 Energías de estabilización de dos electrones del análisis de la teoría de la perturbación de segundo orden de los NBO. LP significa par libre.

Donador	Tipo de hibridación	Aceptor	Tipo de hibridación	E(2) kcal/mol			
				4a	4b	4c	4d
Pd(1)-S(1)	sp(σ)	Pd LP*	sp	0.68	2.36	1.17	1.16
Pd(1)-S(1)	sp(σ)	Pd-E*	spd (σ^*)	16.85	53.85	14.5	7.66
Pd(1)-E	sp(σ)	Pd LP*	sp	1.38	1.71	1.94	0.98
Pd(1)-E	sp(σ)	Pd-S(1)*	spd (σ^*)	26.65	16.45	19.57	16.69

4.13.5 Análisis de los Orbitales Moleculares

Ahora nos vamos a centrar en los orbitales moleculares (OM) para observar más de cerca los esquemas de enlazamiento de los átomos donadores del ligante. El análisis de los esquemas de enlace en nuestros complejos es complicado debido a la gran cantidad de OM totales involucrados, por lo que se necesita un algoritmo para identificar aquellos que son más relevantes para un enlace dado.

El primer criterio es determinar la contribución atómica de los dos átomos involucrados en un orbital molecular particular. Mas adelante mostraremos que, aunque el número de orbitales es grande, podemos identificar fácilmente los pocos orbitales moleculares que son responsables del enlace y utilizando la *magnitud* de los coeficientes atómicos

totales de los dos átomos podemos examinar si son de carácter anti, no enlazante o enlazante.

Nuestro algoritmo busca orbitales moleculares que presenten el valor más grande de la suma de los coeficientes atómicos/primitivos para los átomos de paladio y ligando/átomos donadores (los llamamos OM con la contribución de par más grande) estos valores los obtenemos del archivo *wfn*. Mas adelante mostraremos que en la mayor parte de los casos son los mismos OM y cuando no coinciden podemos considerar el segundo tipo de OM, solo y cuando contengan gran contribución del átomo de paladio.

De esta manera podemos filtrar (ignorar) los OM's de enlaces no relevantes o los que perteneces a los orbitales intentos de los átomos donadores. Con este criterio de coeficiente, los orbitales moleculares seleccionados pueden considerarse representativos de los enlaces y nos dará una idea de sus características.

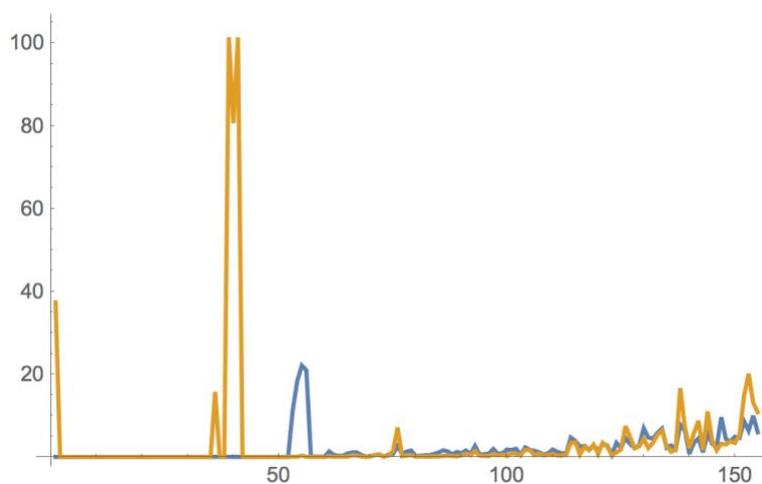


Figura 4.27 Contribuciones atómicas de Pd (naranja) y Cl (azul) a cada OM del complejo 4a.

En la Figura 4.27 se muestra la distribución de las contribuciones atómicas de los átomos de paladio y cloro en **4a** para los 155 OM. Los picos altos en el rango de 30 a 60 OM representan orbitales centrales de cada átomo, y se observa que la contribución del otro átomo es insignificante. Lo que hace nuestro algoritmo es buscar la suma máxima de contribución de ambas curvas y filtrarlas, por ejemplo, en el rango 30-60 OM no se consideran. Como se puede ver en el rango de OM de 130–155, solo unos pocos

muestran contribuciones significativas de ambos átomos, lo que justifica la suposición de que, aunque el número total de OM es alto, solo unos pocos son responsables del enlace.

Primero observamos el enlace Pd–Cl, aparentemente el menos importante en el complejo pinza. Para **4a** y **4b**, el OM con el coeficiente de par más grande también muestra el coeficiente de Cl más grande. La figura 2 muestra que, en el OM, el enlace Pd–Cl del complejo **4a** tiene carácter anti enlazante, mientras que en el complejo **4b**, el OM es no enlazante. Estos OM son representativos de las interacciones de capa cerrada, los cuales ya clasificamos anteriormente mediante el análisis de Bader. Por supuesto, no todos los OM que están involucrados en el enlace Pd–Cl son anti enlaces, lo que mostramos aquí son los OM con la mayor contribución desde la perspectiva de los orbitales atómicos y, por lo tanto, son los más relevantes. Por simplicidad en esta sección hemos dibujado solo los átomos involucrados y reasignado su número. El átomo S(1) pertenece al brazo lábil y S(2) pertenece al brazo estático de la pinza. Todos los OM se extrajeron al valor de 0.05 a.u. (ver Figura 4.28). En la figura 3 mostramos los orbitales moleculares con el mayor coeficiente de par, los cuales también son OM con el coeficiente de cloro más grande para **4c** y **4d**.



Figura 4.28 MO con las mayores contribuciones de Pd y Cl de **4a** (izquierda) y **4b** (derecha)

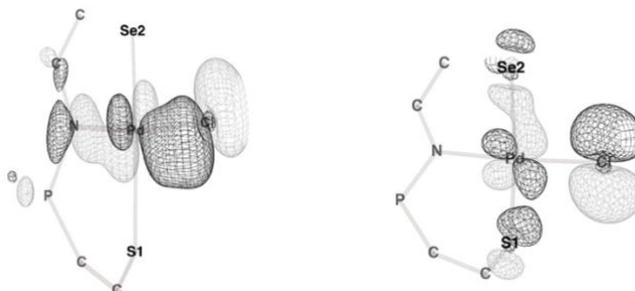


Figura 4.29 MO con las mayores contribuciones de Pd y Cl de **4c** (izquierda) y **4d** (derecha).

Analizando la Figura 4.28 observamos que la sustitución del metilo **4a** por el fenilo en **4b** no cambia mucho el enlace Pd–Cl, mientras En la Figura 4.29 observamos que el átomo de selenio en **4c** aparentemente ha convertido el OM de anti-enlace en Pd–Cl en un OM enlazante con un fuerte carácter σ en comparación con el compuesto **4a** y el efecto del enlace parece extenderse también al enlace Pd–N. así mismo, La sustitución del metilo en **4c** por el fenilo en **4d** cambia el enlace Pd–Cl .

A continuación, analizamos el enlace Pd-N parte central de la pinza. A pesar que el átomo de nitrógeno comúnmente se considera que dona el par libre, el esquema de OM aquí muestra una imagen bastante diferente para el átomo de N. Ambos tipos de OM, el coeficiente de par más grande y el coeficiente más grande para nitrógeno, son de antienlace o no enlace. La Figura 4.30 muestra que **4a** presenta una interacción no enlazante hacia el átomo de paladio, mientras **4b** presenta una interacción de no enlace.

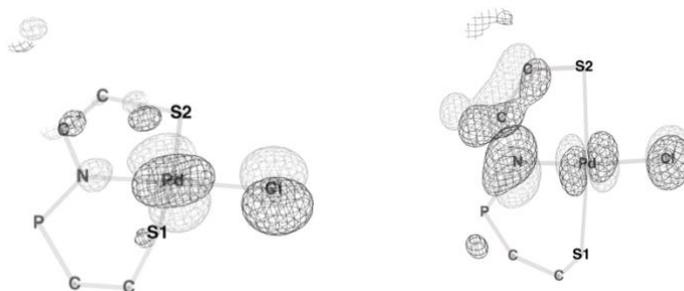


Figura 4.30 MO con las mayores contribuciones de Pd y N de **4a** (izquierda) y **4b** (derecha).

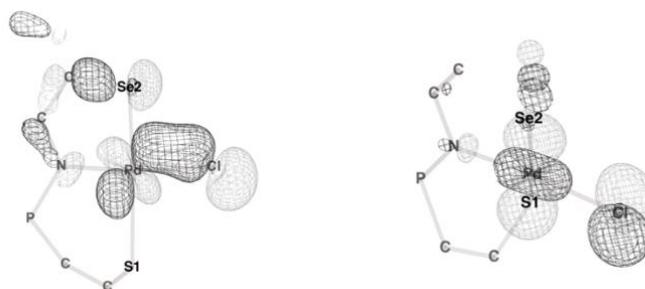


Figura 4.31 MO con las mayores contribuciones de Pd y N de **4c** (izquierda) y **4d** (derecha).

En la Figura 4.31 se observa que en **4d** el orbital molecular con la mayor contribución para muestra una interacción de no enlace, mientras el OM con mayor contribución del ligante auxiliar es de carácter de anti enlace. Mientras que para el complejo **4c** el orbital molecular con la mayor contribución de los ligantes auxiliares muestra un fuerte enlace entre los dos carbonos y una interacción de no enlace con el átomo de paladio, esta

observación inesperada se debe a la presencia de la donación sigma del átomo de cloro en el OM con mayor la contribución par acompañada por el carácter de anti enlace en Pd–N. El debilitamiento de este enlace se podría considerar como un indicador de la influencia *trans*. También es importante mencionar que la única diferencia entre **4c** y **4d** es el cambio del grupo unido al Selenio, por lo que el origen sigma del enlace Cl–Pd solo podría provenir del efecto sustitución en el enlace *cis* (Se-R, R= Me, Ph).

Los enlaces más importante en la pinza son Pd–S(1) y Pd–E (E=S(2), Se(1)). El átomo S(1) forma parte del anillo de seis miembros con un ángulo de anillo agudo, mientras que el átomo E (E=S,Se) forma parte del anillo de cinco miembros. En el diseño de pinza, se espera que el brazo con el átomo E sea estático y el brazo con el átomo S(1) se espera que se des coordine. En la Figura 4.32 se muestra el brazo estático Pd–S(2) del compuesto **4a** tiene un carácter de anti enlace y en **4b** tiene un fuerte carácter sigma.

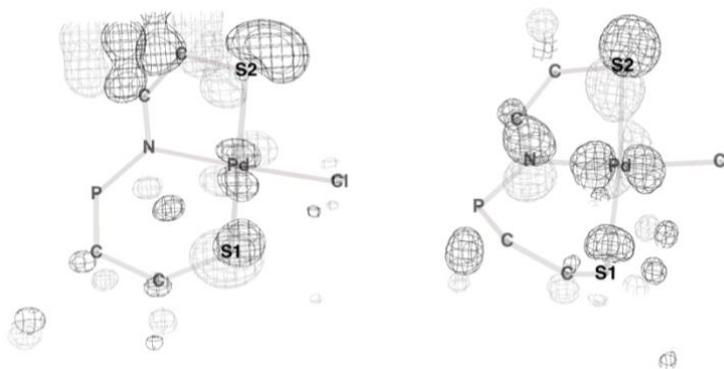


Figura 4.32 MO con las mayores contribuciones de Pd y S(2) de **4a** (izquierda) y **4b** (derecha).

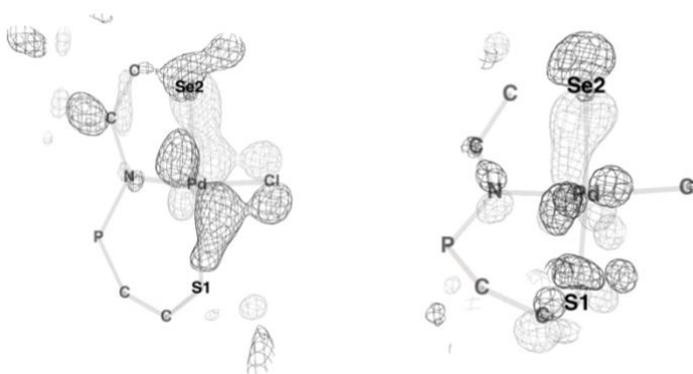


Figura 4.33 MO con las mayores contribuciones de Pd y Se(2) de **4c** (izquierda) y **4d** (derecha).

En la Figura 4.33, observamos OM de enlace fuerte entre el Se y el Pd en **4c** y **4d**. En ambos casos, los OM con la mayor contribución de par muestran una superposición

significativa entre Se (orbital p_y) y Pd (orbital d_{yx}). La orientación del orbital p_y no se alinea directamente con la distancia intranuclear de Pd-Se, pero aún así podemos ver el carácter σ en estos OM's. Por lo tanto, los OM's con enlace fuerte Pd-Se son un buen augurio para el funcionamiento del brazo estático en estos compuestos.

El brazo lábil de **4a** y **4b** se muestra en la Figura 4.34 donde el enlace Pd-S(1) es principalmente de carácter enlazante. Los OM con la mayor contribución de par para **4a** son los mismos que se observan en la Figura 4.32 (izquierda). Aquí Presentamos el OM con la mayor contribución de S(1). Como ya se mencionó antes suponemos y esperamos que el enlace Pd-S(1) va a ser lábil, por lo que un OM de enlace fuerte dificultaría la labilidad del enlace.

Para los compuestos análogos de selenio, en el caso de **4c** observamos un enlace en el OM con la mayor contribución de par y en **4d** de antienlace (ver Figura 4.35). Aunque los enlaces Pd-Se(2) en ambos compuestos muestran donaciones σ (Figura 4.33), curiosamente se observan diferencias lo que nos indica una vez más que el sustituyente metilo o fenilo juegan un papel muy importante. El análisis molecular ofrece una imagen más interesante en la que se puede observar cómo los efectos de sustitución hacen que ciertos enlaces produzcan una donación σ y por consecuencia el enlace trans a este se debilite.

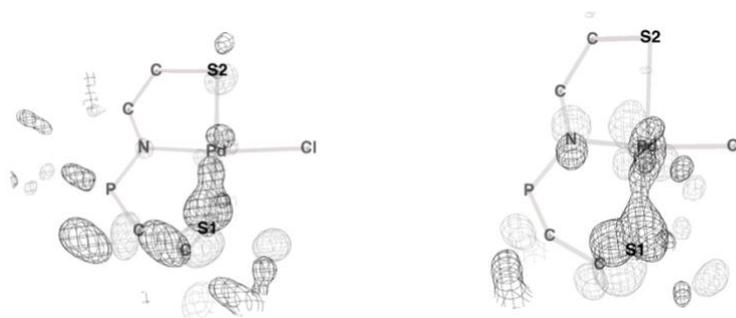


Figura 4.34 MO con las mayores contribuciones de Pd y S(1) de **4a** (izquierda) y **4b** (derecha).

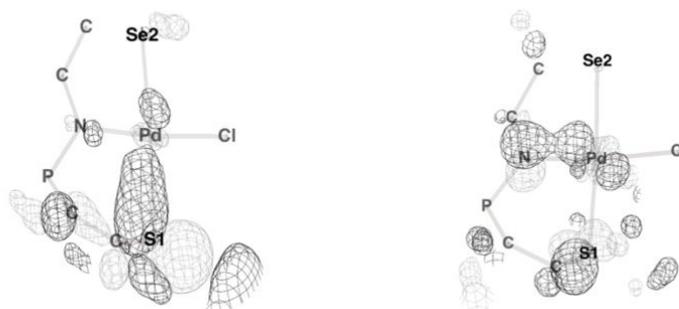


Figura 4.35 MO con las mayores contribuciones de Pd y S (1) de 4c (izquierda) y 4d (derecha).

5 CONCLUSIONES

El empleo de la reacción de Staudinger entre el *o*-(difenilfosfino) tioanisol y la aril azida de organosulfuro o organoselenio correspondiente llevo exitosamente a la obtención de nuevos ligantes heterotridentados SNS y SNSe basados en iminofosforano.

La reacción de los ligantes SNS y SNSe con $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ a temperatura ambiente generaron cuatro novedosos complejos catiónicos tipo pinza no simétrica con altos rendimientos. La estructura molecular de un ligante y de todos los complejos pinza se determinaron inequívocamente mediante estudios de difracción de rayos-X, que mostraron diferencias sutiles entre los compuestos que contienen diferentes ligantes auxiliares de organocalcógeno.

De acuerdo con el aumento de la longitud del enlace Pd–S experimental se determinó que complejo tendrá mayor influencia trans, el orden decreciente de la influencia trans va en el sentido **4c** (SeMe) > **4a** (SMe) > **4d** (SePh) > **4b** (SPh). esto indico que es importante la contribución del sustituyente orgánico, ya que los sustituyentes metilo conducen a una influencia trans más fuerte que el fenilo.

Se encontró que se pueden obtener complejos pinzas no simétricas CNS y CNSe de Pd(II) ya sea partiendo del ligantes o de los complejos catiónicos de Pd(II). También se obtuvieron cuatro complejos catiónicos de Pt(II) y cuatro complejos dicatiónicos de

Ru(II) solubles en agua, sin embargo falta terminar su caracterización por técnicas espectroscópicas.

Se realizó el estudio teórico de los complejos catiónicos de paladio, con este estudio se determinó que la mejor metodología para la optimización geométrica de complejos es con la combinación es PBE0/SDD/6-31+G(d) (funcional/ECP/base), logrando una alta precisión a un costo computacional razonable.

Utilizando la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) los cuatro enlaces M-L alrededor del paladio se clasificaron como enlaces dativos. También se determinó que los enlaces más fuertes, Pd(1)-N y Pd(1)-E (E=S, Se), están involucrados en la formación del anillo de quelato de 5 miembros, mientras que el Pd(1)-S(1) forma el anillo de 6 miembros y el Pd(1)-Cl(1) resultan ser los enlaces más débiles. De acuerdo con el aumento de las cargas atómicas calculadas de Bader de Pd(1) y S(1) y $\rho(rc)$ en el BCP del Pd(1)-S(1), y con la disminución de la distancia de enlace Pd(1)-S(1), se determinó que el orden decreciente de la influencia trans para los ligandos auxiliares ER es el siguiente: **4c** (SeMe) > **4d** (SePh) > **4a** (SMe) > **4b** (SPh). En comparación con la secuencia establecida experimentalmente a partir de datos de rayos-X, **4d** y **4a** intercambiaron posiciones, sin embargo, SeMe en **4c** y SPh en **4b** siguen siendo los ligandos de influencia trans más grande y más débil, respectivamente.

Con el análisis de orbitales moleculares frontera se encontró que el espacio (Gap) entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO también predice una mayor reactividad para el complejo **4c** (SeMe). El análisis NBO coincide con las observaciones experimentales, prediciendo que los sustituyentes metilo actúan como donadores de electrones, aumentando la estabilidad de las interacciones donador-aceptor que forman el anillo de 5 miembros y debilitando el enlace trans Pd-S(1) al poblar el orbital antienlace Pd-S(1)*. En resumen, todos los resultados convergen para designar al ligando de organocalcógeno SeMe como el que más influye en trans y, en consecuencia, **4c** debería ser el complejo más hemilábil. Por el contrario, la gran energía de estabilización debida a la deslocalización de electrones alrededor del centro metálico en **4b** podría ser responsable de la menor influencia trans del ligando auxiliar SPh. Por lo tanto, la influencia trans de los ligandos auxiliares organocalcógenos en los complejos catiónicos

de paladio se debe a un delicado equilibrio entre la energía de estabilización de resonancia y la población del orbital de antienlace Pd(1)–S(1)*, que a su vez están controlados tanto por el calcógeno como por su sustituyente.

El análisis molecular ofrece una imagen interesante en la que se puede observar cómo los efectos de sustitución hacen que ciertos enlaces produzcan una donación σ y por consecuencia el enlace trans a este se debilite. Con este análisis se encontró que en los compuestos **4c** y **4d** los OM con la mayor contribución de par en el enlace Pd-E (E=S,Se) presentan un carácter sigma muy fuerte lo que indica que el ciclo de cinco miembros será más estable que el ciclo de 6 miembros y se favorecerá la hemilabilidad del brazo Pd-S(1). Todos los datos teóricos convergen para designar que los ligandos con selenio tendrán mayor influencia trans y por consecuencia serán complejos más hemilábiles.

Sin embargo, el presente estudio solo examina los efectos electrónicos y no tiene en cuenta los efectos estéricos, por lo tanto, establecer una tendencia clara de la influencia trans de los ligandos organocalcógenos en el presente modelo de pinza de Pd (II) de 5,6 miembros no simétrico, requerirá evaluar un conjunto más amplio de alteraciones.

6 PERSPECTIVAS

Se planea realizar las pruebas de catálisis con los complejos catiónicos de Pd (II) **4a-4d** y poder comprobar que el complejo **4c** será el más reactivo.

Se planea poder terminar de aislar y caracterizar las pinzas no simétricas CNS y CNSe, así como poder probar su actividad catalítica.

Se espera poder terminar la completamente la caracterización de los complejos de Pt(II), Ru(II). Debido a que los complejos de Pt(II) son ligeramente soluble en agua y los complejos de Ru(II) son soluble en agua se espera poder realizar las pruebas biológicas para probarlos como agentes anticancerígenos.

7 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1 Materiales y métodos

Todas las manipulaciones de compuestos sensibles a la humedad y al aire se realizaron en una atmósfera de gas nitrógeno seco utilizando técnicas estandarizadas de cánula y Schlenk de alto vacío. Los disolventes se secaron y destilaron bajo nitrógeno utilizando procedimientos estandarizados antes de su uso.¹⁰⁰ La fosfina **1** y las aril azidas **2a-d** se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos anteriormente, usando productos químicos adquiridos de Sigma-Aldrich®. Las mediciones de masa (FAB+) se realizaron a una resolución de 3000 utilizando escaneos de campo magnético y los iones de la matriz como material de referencia o, alternativamente, mediante escaneos de campo eléctrico con el pico de la muestra delimitado por dos iones de referencia (polietilenglicol o yoduro de cesio). Los espectros de RMN se adquirieron a temperatura ambiente con los instrumentos Varian Mercury Plus 400 MHz, Varian Unity Inova 400 MHz, Bruker AVANCE III HD 500 MHz, Jeol Resonance ECZ600R 600 MHz en CDCl₃, que se utilizó como referencia interna. Los espectros de RMN 31P-{1H} se registraron con desacoplamiento completo de protones y se expresan en ppm. Los puntos de fusión no están corregidos y se midieron usando capilares sellados. Los análisis elementales se determinaron en un analizador elemental orgánico Flash 2000.

7.2 Procedimiento para la obtención de los ligantes iminofosforanos

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmósfera inerte se adiciona la fosfina **1a** y 5 ml de diclorometano, a esta solución se le agrega el azida correspondiente y se deja en agitación durante 6h. Inmediatamente la solución cambia de color transparente a color naranja pálido. Se retira bajo vacío el diclorometano y se lava el compuesto con éter, hexano y pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen polvo de color crema sensibles al aire y a la humedad.

7.2.1 Compuesto [*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃)] **3a**

Fosfina **1** (300 mg, 0.973 mmol) y aril azida **2a** (160.711 mg, 0.973 mmol). Rendimiento 425.21 mg (98%). P.f. 120°C. Anal. calc. for C₂₆H₂₄NPS₂ (445.58): C 70.09, H 5.43, N 3.14, S 14.39. Experimental: C 69.82, H 5.37, N 3.11, S 14.01. MS (FAB⁺): 446 *m/z* (M-H⁺) 100%. IR (ν , cm⁻¹): 1353.13 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.08 (s, H₁), 2.41 (s, H₂₀), 6.33-6.31 (m, H₁₅), 6.70-6.66 (m, H₁₆, H₁₇), 7.01 (dt, *J* = 6.9, 2.4 Hz, H₁₈), 7.25-7.22 (m, H₃), 7.37 (s, H₅), 7.52-7.42 (m, H₆, m-CH(PPh₂), p-CH(PPh₂)), 7.65 (ddd, *J* = 13.1, 7.7, 1.3 Hz, H₄), 7.90-7.85 (m, o-CH(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.63 (s, C₂₀), 18.01 (s, C₁), 117.80 (s, C₁₇), 119.04 (d, *J* = 9.0 Hz, C₁₅), 123.26 (d, *J* = 1.9 Hz, C₁₈), 124.08 (s, C₁₆), 125.38 (d, *J* = 11.3 Hz, C₃), 128.53 (d, *J* = 12.5 Hz, m-CH(PPh₂)), 129.52 (d, *J* = 8.8 Hz, C₅), 130.65 (d, *J* = 89.3 Hz, C₇), 131.43 (d, *J* = 3.0 Hz, p-CH(PPh₂)), 132.22-131.32 (d, *J* = 107.9 Hz, CIV-(PPh₂)), 132.30 (d, *J* = 2.5 Hz, C₆), 132.44 (dd, *J* = 9.9, 4.7 Hz, o-CH(PPh₂)), 133.86 (d, *J* = 22.9 Hz, C₁₉), 135.36 (d, *J* = 10.2 Hz, C₄), 144.34 (d, *J* = 8.1 Hz, C₂), 147.87 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ 1.0 (s, P=N).

7.2.2 Compuesto [*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SC₆H₅)] **3b**

Fosfina **1** (300 mg, 0.973 mmol) y aril azida **2b** (221.0 mg, 0.973 mmol). Rendimiento 484.41 mg (98%). P.f. 124°C. Anal. calc. for C₃₁H₂₆NPS₂ (507.65): C 73.35, H 5.16, N 2.76, S 12.63. Experimental: C 73.58; H 4.88, N 2.67, S 12.04. MS (FAB⁺): 508 *m/z* (M-H⁺) 100%. IR (ν , cm⁻¹): 1337.63 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.10 (s, H₁), 6.44 (dt, *J* = 7.9, 1.3 Hz, H₁₅), 6.57-6.53 (m, H₁₇), 6.77 (ddd, *J* = 7.9, 7.3, 1.7 Hz, H₁₆), 6.96 (ddd, *J* = 7.7, 2.4, 1.7 Hz, H₁₈), 7.21-7.16 (m, H₃), 7.25-7.22 (m, m-SPh, p-SPh), 7.43-7.38 (m, H₅, o-CH(PPh₂), o-SPh), 7.51-7.46 (m, H₆, p-CH(PPh₂)), 7.63 (ddd, *J* = 13.1, 7.8, 1.3 Hz, H₄), 7.81-7.77 (m, o-CH(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.01 (s, C₁), 117.65 (s, C₁₇), 120.49 (d, *J* = 9.3 Hz, C₁₅), 125.41 (d, *J* = 11.0 Hz, C₃), 126.30 (s, p-SPh), 126.71 (s, C₁₆), 128.50 (d, *J* = 12.3 Hz, m-CH(PPh₂)), 128.81 (s, m-SPh), 129.44 (d, *J* = 8.9 Hz, C₅), 129.94-129.92 (d, *J* = 1.6 Hz, C₁₈), 130.62 (d, *J* = 22.8 Hz, C₁₉), 130.65 (d, *J* = 89.1 Hz, C₇), 131.14 (s, CIV-(PPh₂)), 131.14 (s, CIV-(PPh₂)), 131.44 (d, *J* = 2.7 Hz, p-CH(PPh₂)), 132.00 (s, m-SPh), 132.32 (d, *J* = 2.5 Hz, C₆), 132.49 (d, *J* = 10.0 Hz, o-CH(PPh₂)), 135.46 (d, *J* = 10.1 Hz, C₄), 136.99 (s, C₂₀), 144.21 (d, *J* = 8.1 Hz, C₂), 149.77 (s, CIV-(PPh₂)). ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 1.4 (s, P=N).

7.2.3 Compuesto [*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeCH₃)] **3c**

Fosfina **1** (300 mg, 0.973 mmol) y aril azida **2c** (207.37mg, 0.973 mmol). Rendimiento 465.13 mg (97%). P.f. 138°C. Anal. Calc. para C₂₆H₂₄NPSSe (492.49): C 63.41, H 4.91, N 2.84; S 6.51. Experimental: C 63.37, H 4.64; N 2.65; S, 6.10. MS (FAB⁺): 494 *m/z* (M-H⁺) 15%. IR (ν , cm⁻¹): 1347.37 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.09 (s, H₂₀), 2.20-2.17 (m, H₁), 6.27 (d, *J* = 7.6 Hz, H₁₅), 6.66 (td, *J* = 7.3, 1.2 Hz, H₁₇), 6.72-6.68 (m, H₁₆), 7.06 (dt, *J* = 7.4, 2.0 Hz, H₁₈), 7.26-7.22 (m, H₃), 7.42-7.38 (m, H₅), 7.47-7.42 (m, m-CH(PPh₂)), 7.52-7.49 (m, H₆, p-CH(PPh₂)), 7.64 (ddd, *J* = 13.1, 7.7, 1.1 Hz, H₄), 7.87-7.83 (m, o-CH(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 4.23 (s, C₂₀), 18.06 (s, C₁), 118.21 (s, C₁₇), 118.76 (d, *J* = 8.8 Hz, C₁₅), 124.86 (s, C₁₆), 125.40 (d, *J* = 11.1 Hz, C₃), 125.52 (d, *J* = 2.6 Hz, C₁₈), 128.56 (d, *J* = 12.6 Hz, C₁₀, C₁₂, C₂₃, C₂₅), 129.57 (d, *J* = 8.4 Hz, C₅), 130.24 (d, *J* = 24.8 Hz, C₁₉), 130.75-130.04 (d, *J* = 89.5 Hz, C₇), 131.52 (d, *J* = 2.8 Hz, C₁₁, C₂₄), 131.96-131.10 (d, *J* = 107.5 Hz, C₈), 132.39 (d, *J* = 2.3 Hz, C₆), 132.39 (d, *J* = 2.3 Hz, C₆), 132.49 (d, *J* = 9.9 Hz, C₉, C₁₃, C₂₂, C₂₆), 135.40 (d, *J* = 10.3 Hz, C₄), 144.41 (d, *J* = 8.0 Hz, C₂), 148.90 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 2.3 (s, P=N). ⁷⁷Se-NMR (95 MHz, CDCl₃): δ 158.3 (s).

7.2.4 Compuesto [*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeC₆H₅)] **3d**

Fosfina **1** (300 mg, 0.973 mmol) y aril azida **2d** (267.76 mg, 0.973 mmol). Rendimiento 523.71 mg (97%). P.f. 141°C. Anal. Calc. para C₃₁H₂₆NPSSe (554.56): C 67.14, H 4.73, N 2.53, S 5.78. Experimental: C 67.35; H 4.65, N 2.30, S 5.59. MS (FAB⁺): 556 *m/z* (M-H⁺) 63%. IR (ν , cm⁻¹): 1335.06 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.13 (s, H₁), 6.33-6.30 (m, H₁₅), 6.51-6.45 (m, H₁₇), 6.73-6.68 (m, H₁₆), 6.78-6.73 (m, H₁₈), 7.29-7.22 (m, H₃), 7.37-7.29 (m, m-SePh, p-SePh), 7.44-7.38 (m, H₅), 7.58-7.38 (m, m-CH(PPh₂)), 7.58-7.50 (m, H₆, p-CH(PPh₂)), 7.72-7.64 (m, H₄), 7.76-7.72 (m, o-SePh), 7.92-7.82 (m, o-CH(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.09 (s, C₁), 118.12 (s, C₁₇), 119.22 (d, *J* = 8.9 Hz, C₁₅), 125.45 (d, *J* = 11.0 Hz, C₃), 125.72 (s, C₁₆), 127.75 (s, p-SePh), 127.76 (d, *J* = 3.3 Hz, C₁₈), 128.59 (d, *J* = 12.6 Hz, m-CH(PPh₂)), 129.22 (s, m-SePh), 129.61 (d, *J* = 8.8 Hz, C₅), 130.72-130.01 (d, *J* = 89.3 Hz, C₇), 130.64 (s, C₂₀), 131.32 (s, C₁₉), 131.94-121.09 (d, *J* = 107.8 Hz, C₈), 131.55 (d, *J* = 2.8 Hz, p-CH(PPh₂)), 132.42 (d, *J* = 2.4 Hz, C₆), 132.52 (d, *J* = 9.8 Hz, o-

CH(PPh₂)), 135.50 (d, $J = 10.2$ Hz, C₄), 136.73 (s, o-SePh), 144.38 (d, $J = 7.7$ Hz, C₂), 148.58 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 3.0 (s, P=N). ⁷⁷Se-NMR (95 MHz, CDCl₃): δ 380.4 (s).

7.3 Procedimiento para la obtención de los complejos SNS y SNSe de Pd(II)

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmosfera inerte se adiciona el iminofosforano correspondiente y un exceso de NaBF₄ en 5 ml de diclorometano, a esta solución se le agrega el agente metalante [PdCl₂(MeCN)₂]. Inmediatamente la solución cambia de color naranja durazno a rojo/naranja. El crudo de reacción se filtra sobre celita y se lava con Éter, Hexano y Pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen solidos cristalinos de color rojo oscuro establea al aire y a la humedad.

7.3.1 Compuesto [PdCl{*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-K³-SNS)}]BF₄ **4a**

Iminofosforano **3a** (30 mg, 0.0673 mmol) y PdCl₂(CH₃CN)₂ (17.46 mg, 0.06732 mmol). Rendimiento 37.74 mg (83%). P.f. 230-240°C (dec.). Anal. Calc. para C₂₆H₂₄BClF₄NPPdS₂ (674.25): C 46.32, H 3.59, N 2.08, S 9.51. Experimental: C 46.21, H 3.47, N 1.95, S 9.27. MS (FAB⁺): 588 m/z (M-BF₄)⁺ 42%. IR (ν , cm⁻¹): 1262.50 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.74 (s, H₁), 2.84 (s, H₂₀), 6.36 (d, $J = 8.0$, H₁₅), 6.772 (m, H₁₆), 6.862 (m, H₁₇), 7.24 (dd, $J = 15.8$, H₆), 7.47-7.51 (m, H₅, H₁₈), 7.62-7.65 (m, H₃), 7.62-7.65 (m, m-CH(PPh₂)), 7.62-7.65 (m, p-CH(PPh₂)), 7.80-7.87 (m, H₄), 7.80-7.87(m, o-CH(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 28.53 (s, C₂₀), 16.77 (s, C₁), 124.11 (s, C₁₇), 123.59 (d, $J = 7.7$ Hz, C₁₅), 136.67(d, $J = 1.9$ Hz, C₁₈), 131.14 (s, C₁₆), 127.0 (d, $J = 8.0$, Hz, C₃), 136.06-136.96 (m-CH(PPh₂)), 129.12 (d, $J = 13.6$ Hz, C₅), 126.9 (d, $J = 89.3$ Hz, C₇), 135.18-134.91 (d, $J = 3.0$ Hz, p-CH(PPh₂)), 129.12 (C^{IV}-(PPh₂)), 136.5 (d, $J = 2.5$ Hz, C₆), 136.01-135.93 (o-CH(PPh₂)), 123.79 (C₁₉), 136.77 (C₄), 135.57 (d, $J = 4.0$ Hz, C₂), 154.7 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ 35.4 (s, P=N).

7.3.2 Compuesto [PdCl{*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SC₆H₅-K³-SNS)}]BF₄ **4b**

Iminofosforano **3b** (35 mg, 0.0689 mmol) y $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (17.88 mg, 0.0689 mmol). Rendimiento 43.15 mg (85%). P.f. 220–235°C (dec.). Anal. calc. para $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{BClF}_4\text{NPPdS}_2$ (736.32): C 50.57, H 3.56, N 1.90; S 8.71. Experimental: C 50.32, H 3.62, N 1.76, S 8.45. MS (FAB⁺): 650 *m/z* (M-BF₄)⁺ 32%. IR (ν , cm⁻¹): 1264.84 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.803 (s, H₁), 6.47 (d, *J* = 8.0, 1.3 Hz, H₁₅), 6.6.87-6.933 (m, H₁₇), 6.6.87-6.933 (m, H₁₆), 7.39 (m, H₁₈), 7.432-7.505 (m, o-SePh, m-SePh, p-SePh), 7.492-7.505 (m, H₅), 7.18 (dd, *J* = 15.6, 7.5, H₆), 7.63 (m, H₃), 7.674-7.71 (m, m-CH(PPh₂), p-CH(PPh₂)), 7.807-7.835 (m, o-CH(PPh₂)), 7.848-7.861 (m, H₄). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 16.62 (s, C₁), 123.78 (s, C₁₇), 123.06 (d, *J* = 7.9 Hz, C₁₅), 126.57 (d, *J* = 8.4 Hz, C₃), 130.7 (s, p-SPh), 131.94 (s, C₁₆), 128.6 (d, *J* = 13 Hz, C^{IV}-(PPh₂)), 133.9, *133.8 (m-CH(PPh₂)), 130.7 (s, m-SPh), 129.16 (d, *J* = 13.8 Hz, C₅), 134.02 (d, *J* = 3.7 Hz, C₁₈), 123.79 (C₁₉), 126.7 (C₇), 134.38 (p-CH(PPh₂)), 130.9 (s, o-SPh), 136.53 (d, *J* = 2.2 Hz, C₆), 135.93, *135.49 (o-CH(PPh₂)), 136.03 (d, *J* = 11.1 Hz, C₄), 129.7 (s, C₂₀), 133.35 (C₂), 155.0 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃): δ 35.9 (s, P=N).

7.3.3 Compuesto [PdCl{o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeCH₃-K³-SNSe)}]BF₄ **4c**

Iminofosforano **3c** (30 mg, 0.0609 mmol) y $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (15.80 mg, 0.0609 mmol). Rendimiento 36.90 mg (84%). P.f. 235-240°C (dec.). Anal. calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BClF}_4\text{NPPdSSe}$ (721.16): C 43.30, H 3.35, N 1.94, S 4.45. Experimental: C 43.25, H 3.09; N, 1.76; S, 4.25. MS (FAB⁺): 634 *m/z* (M-BF₄)⁺ 26%. IR (ν , cm⁻¹): 1259.43 (ν PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.66 (s, H₂₀), 2.541 (s, H₁), 6.14 (m, H₁₅), 6.646 (m, H₁₇), 6.571 (m, H₁₆), 6.979 (m, H₆), 7.268-7.308 (m, H₁₈), 7.372-7.465 (m, H₃), 7.268-7.308 (m, H₅), 7.372-7.465 (m, p-CH(PPh₂)), 7.46-7.54 (m, m-CH(PPh₂)), 7.578-7.691 (m, H₄, H₉, o-CH(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 30.6 (s, C₂₀), 15.21 (s, C₁), 122.89 (s, C₁₇), 122.63(d, *J* = 8.0 Hz, C₁₅), 129.38 (s, C₁₆), 125.26 (d, *J* = 10.0 Hz, C₃), 134.89 (s, C₁₈), 129.6-129.8 (m-CH(PPh₂)), 127.469 (d, *J* = 13.8 Hz, C₅), 122.35 (s, C₁₉), 127.79 (C₇), 133.30-133.47 (p-CH(PPh₂)), 129.98 (C₈), 134.79 (s, C₆), 134.5-134.6; *133.129 (o-CH(PPh₂)), 135.26 (d, *J* = 10 Hz, C₄), 133.99 (C₂), 153.62 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (202 MHz; CDCl₃): δ 35.3 (s, P=N). ⁷⁷Se-NMR (95 MHz, CDCl₃): δ 382.3 (s).

7.3.4 Compuesto [PdCl{*o*-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeC₆H₅-κ³-SNSe)}}]BF₄ **4d**

Iminofosforano **1a** (36 mg, 0.0649 mmol) y PdCl₂(CH₃CN)₂ (16.84 mg, 0.0649 mmol). Rendimiento 40.67 mg (81%). P.f. 210–220°C (dec.). Anal. calc. para C₃₁H₂₆BClF₄NPPdSSe (783.23): C 47.54, H 3.35, N 1.79, S 4.09. Experimental: C 47.37, H 3.23, N 1.53, S 3.88. MS (FAB⁺): 696 *m/z* (M-BF₄)⁺ 10%. IR (*ν*, cm⁻¹): 1258.12 (*ν* PN). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.75 (s, H₁), 6.42 (m, H₁₅), 6.826-6.898 (m, H₁₇, H₁₆), 7.77 (m, H₁₈), 7.640-7.813 (m, H₃), 7.488-7.583 (m, *m*-SePh, *p*-SePh), 7.45 (m, H₅), 7.640-7.813 (m, *o*-CH(PPh₂), *p*-CH(PPh₂), *m*-CH(PPh₂)), 7.058 (m, H₆), 7.948 (m, H₄), 7.369-7.400 (m, *o*-SePh). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 16.09 (s, C₁), 123.7 (s, C₁₇), 123.8 (d, *J* = 8.0 Hz, C₁₅), 126.4 (d, *J* = 8.0 Hz, C₃), 131.5 (s, C₁₆), 130.56 (s, *p*-SePh), 135.6 (s, C₁₈), 130.69 (d, *J* = 3.87 Hz, *m*-CH(PPh₂)), 130.74 (s, *m*-SePh), 128.6 (d, *J* = 13.0 Hz, C₅), 126.2 (s, C₇), 129.63 (s, C₂₀), 123.1 (s, C₁₉), 130.3 (s, C₈), 135.33 (*p*-CH(PPh₂)), 135.4 (s, C₆), 133.76 (d, *J* = 10.8 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 136.59 (s, C₄), 130.74 (s, *o*-SePh), 134.63 (d, *J* = 4.0 Hz, C₂), 155.1 (s, C₁₄). ³¹P-NMR (202 MHz; CDCl₃): δ 35.9 (s, P=N). ⁷⁷Se-NMR (95 MHz; CDCl₃): δ 410.1 (s).

7.4 Procedimiento para la obtención de los complejos CNS y CNSe de Pd(II)

7.4.1 Compuesto PdCl{*o*-C₆H₃SCH₃(Ph₂P= NC₆H₄SCH₃-κ³-CNS)}} **5a**

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmosfera inerte se adición el iminofosforano **3a** (15mg , 0.0336 mmol)), un exceso de Na₃PO₄ en 5 ml de dicloroetano, a esta solución se le agrego el agente metalante [PdCl₂(MeCN)₂] (8.73 mg, 0.0336 mmol). La reacción se dejó en calentamiento a 65 °C durante 24h. después del tiempo de calentamiento la solución tiene un color amarillo-naranja. El crudo de reacción se filtra sobre celita y luego se pasó sobre silica utilizando una mezcla DCE/tolueno, después de un día se obtiene cristales. Los cristales se separan y se obtiene el compuesto limpio. Se lava con Éter, Hexano y Pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen solido color amarillo claro establea al aire y a la humedad. ¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ 1.92 (s, H₁), 2.75 (s, H₂₀), 6.46-6.43 (m, H₁₅), 6.70-6.67 (m, H₁₇), 6.80-6.77 (m, H₁₆), 7.08-7.05 (m, H₃), 7.26 (s, H₁₈), 7.33-7.30 (m, H₄), 7.25 (m, H₆), 7.59-7.52 (m, *m*-(PPh₂)), 7.66-7.60 (m, *p*-(PPh₂)), 8.22-8.13 (m, H₅, *o*-(PPh₂)). ¹³C-NMR

(126 MHz; CDCl₃): δ 19.42 (s, C₁), 25.69 (s, C₂₀), 119.68 (s, C₁₅), 119.79 (d, *J* = 7.9 Hz, C₁₇), 126.06 (d, *J* = 86.4 Hz, *i*-(PPh₂)), 128.88 (d, *J* = 11.1 Hz, C₃), 129.15 (s, C₁₆), 129.34 (d, *J* = 11.9 Hz, *m*-(PPh₂)), 132.24 (d, *J* = 3.4 Hz, C₄), 133.32 (d, *J* = 10.0 Hz, *o*-(PPh₂), *p*-(PPh₂)), 135.22 (d, *J* = 14.4 Hz, C₅), 135.41 (s, C₁₈), 137.82 (s, C₂), 142.42 (s, C₇), 153.12 (s, C₁₄), 160.16 (d, *J* = 20.8 Hz, C₆). ³¹P-NMR (202 MHz; CDCl₃): δ 51.83 (s).

7.4.2 Compuesto PdCl{o-C₆H₃SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeCH₃-κ³-CNSe)}} **5d**

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmosfera inerte se adición el iminofosforano 3a (18 mg , 0.0324 mmol)), un exceso de Na₃PO₄ en 5 ml de dicloroetano, a esta solución se le agrego el agente metalante [PdCl₂(MeCN)₂] (8.42mg, 0.0324 mmol). La reacción se dejó en calentamiento a 65 °C durante 24h. después del tiempo de calentamiento la solución tiene un color amarillo-naranja. El crudo de reacción se filtra sobre celita y luego se pasó sobre silica utilizando una mezcla DCE/tolueno, después de un día se obtiene cristales. Los cristales se separan y se obtiene el compuesto limpio. Se lava con Éter, Hexano y Pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen solido color amarillo claro establea al aire y a la humedad. ¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ 1.90 (s, H₁), 6.55-6.53 (m, H₁₅), 6.69-6.66 (m, H₁₇), 6.87-6.82 (m, H₁₆), 7.07-7.02 (m, H₃), 7.17-7.14 (m, H₂₂), 7.52-7.46 (m, H₄), 7.47-7.40 (m, H₂₁, H₁₈), 7.59-7.46 (m, *m*-(PPh₂)), 7.67-7.59 (m, *p*-(PPh₂)), 8.21-8.08 (m, H₅, *o*-(PPh₂)). ¹³C-NMR (126 MHz; CDCl₃): δ 19.40 (s, C₁), 119.95-119.82 (d, C₁₉), 120.01 (s, C₁₇), 120.87-120.79 (d, C₁₅), 128.08 (s, C₁₆), 128.99 (d, *J* = 10.9 Hz, C₃), 129.31 (s, *m*-(PPh₂)), 129.58 (s, C₂₂), 129.75 (s, C₂₃), 130.50 (s, C₂₁), 132.00 (s, C₂₀), 132.13 (d, *J* = 3.4 Hz, C₄), 133.07-132.99 (m, *p*-(PPh₂)), 133.43-133.34 (m, *o*-(PPh₂)), 134.96 (d, *J* = 14.3 Hz, C₅), 137.39 (d, *J* = 21.8 Hz, C₂), 138.50 (s, C₁₈), 142.21 (d, *J* = 150.6 Hz, C₇), 154.24 (s, C₁₄), 159.53 (d, *J* = 20.9 Hz, C₆). ³¹P-NMR (202 MHz; CDCl₃): δ 53.20 (s).

7.4.3 Compuesto PdCl{o-C₆H₄SCH₃((C₆H₄)PhP=NC₆H₄SCH₃-κ³-CNS)}} **6a**

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmosfera inerte se adición el iminofosforano 3a (15mg , 0.0336 mmol)), un exceso de Na₃PO₄ en 5 ml de dicloroetano, a esta solución se le agrego el agente metalante [PdCl₂(MeCN)₂]

(8.73 mg, 0.0336 mmol). La reacción se dejó en calentamiento durante 24h. La solución tiene un color amarillo-naranja. El crudo de reacción se filtra sobre celita y se separan el compuesto por una columna de silica utilizando una mezcla Éter/CH₂Cl₂/Hexano (50:20:30), después de un día se obtienen cristales, se agrega tolueno y se calienta a 100 °C y se filtra y se obtien el compuesto limpio. Se lava con Éter, Hexano y Pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen solido color amarillo claro establea al aire y a la humedad. ¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃): δ 2.29 (s, H₁), 2.74 (s, H₂₀), 6.64 (d, *J* = 8.4 Hz, H₁₅), 6.79-6.74 (m, H₁₇), 6.88-6.84 (m, H₁₆), 6.94-6.88 (m, H₁₃), 7.07-7.03 (m, H₁₂), 7.32-7.27 (m, H₁₁,H₃), 7.40-7.36 (m, H₁₈), 7.44-7.41 (m, H₅), 7.50-7.45 (m, m-(PPh₂)), 7.57-7.51 (m, H₄), 7.63-7.58 (m, H₆, p-(PPh₂)), 7.74-7.67 (m, o-(PPh₂)), 8.16-8.14 (m, H₁₀). ¹³C-NMR (126 MHz; CDCl₃): δ 17.19 (s, C₁), 25.81 (s, C₂₀), 118.69 (d, *J* = 9.0 Hz, C₁₅), 120.09 (s, C₁₇), 124.80-124.69 (d, *J* = 15.2 Hz, C₁₂), 125.03 (d, *J* = 12.3 Hz, C₃), 126.34 (s, C₁₉), 128.18 (d, *J* = 9.1 Hz, C₁₆), 129.89 (s, m-(PPh₂)), 131.34 (d, *J* = 3.3 Hz, C₁₈), 132.57 (d, *J* = 9.3 Hz, o-(PPh₂)), 133.96 (d, *J* = 2.8 Hz, p-(PPh₂)), 135.39 (s, C₁₁), 135.49 (s, C₄), 136.23 (d, *J* = 15.6 Hz, C₁₀), 140.14 (d, *J* = 143.5 Hz, C₈), 147.28 (s, C₂), 153.94 (s, C₉), 158.74 (d, *J* = 21.5 Hz, C₁₄). ³¹P-NMR (202 MHz; CDCl₃): δ 42.97 (s) .

7.5 Procedimiento para la obtención de los complejos SNS y SNSe de Pt(II)

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmosfera inerte se adiciona el iminofosforano correspondiente, un exceso de NaBF₄ y el agente metalante [PtCl₂(MeCN)₂], luego se adicionan 5 ml de acetonitrilo. La reacción se calienta a 65 °C durante 24 h. El crudo de reacción presenta una coloración amarillo claro. Se evapora el disolvente bajo vacío y se agrega CH₂Cl₂, posteriormente se filtra sobre celita y se lava con Éter, Hexano y Pentano. Se retiran los volátiles bajo presión reducida y se obtienen solidos cristalinos de color amarillo claro estables al aire y a la humedad.

7.5.1 Compuesto [PtCl{o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-κ³-SNS)}}]BF₄ **7a**

Iminofosforano **3a** (16.2 mg, 0.0363 mmol) y PtCl₂(CH₃CN)₂ (12.65 mg, 0.0363 mmol). Rendimiento: X mg (η). P.f. 230°C. IR (ν , cm⁻¹): (ν PN).

7.5.2 Compuesto [PtCl{o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SC₆H₅-κ³-SNS)}]BF₄ **7b**

Iminofosforano **3b** (15.8 mg, 0.0311 mmol) y PtCl₂(CH₃CN)₂ (10.83 mg, 0.0311 mmol). Rendimiento: X mg (). P.f. 220°C. IR (ν, cm⁻¹): (ν PN).

7.5.3 Compuesto [PtCl{o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeCH₃-κ³-SNSe)}]BF₄ **7c**

Iminofosforano **3c** (13.0 mg, 0.0263 mmol) y PtCl₂(CH₃CN)₂ (9.1 mg, 0.0263 mmol). Rendimiento: X mg (). P.f. 240°C. IR (ν, cm⁻¹): (ν PN).

7.5.4 Compuesto [PdCl{o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeC₆H₅-κ³-SNSe)}]BF₄ **7d**

Iminofosforano **3d** (9.0 mg, 0.0162 mmol) y PtCl₂(CH₃CN)₂ (5.64 mg, 0.0162 mmol). Rendimiento: X mg (). P.f. 210°C. IR (ν, cm⁻¹): (ν PN).

7.6 Procedimiento para la obtención de los complejos SNS y SNSe de Ru(II)

En un matraz de 50 ml equipado con una llave de paso y de una boca, bajo atmosfera inerte se adiciona un equivalente del iminofosforano correspondiente y medio equivalente del agente metalante [Ru₂Cl₄(p-cimeno)₂] en 5 ml de metanol, al adicionar el agente metalante la solución cambia inmediatamente de color de transparente a amarillo/naranja claro. Al cabo de 30 minutos de reacción, se adiciona un exceso de NaBF₄ y se deja en agitación durante 6h. Se retiran los volátiles bajo presión reducida, el sólido se lava con éter. Se obtiene solidos colores amarillos oscuros.

7.6.1 Compuesto [Ru(η⁶-p-cimeno) {o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SCH₃-κ³-SNS)}]BF₄ **8a**

7.6.2 Compuesto [Ru(η⁶-p-cimeno) {o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SC₆H₅-κ³-SNS)}]BF₄ **8b**

7.6.3 Compuesto [Ru(η⁶-p-cimeno) {o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeCH₃-κ³-SNSe)}]BF₄ **8c**

7.6.4 Compuesto [Ru(η⁶-p-cimeno) {o-C₆H₄SCH₃(Ph₂P=NC₆H₄SeC₆H₅-κ³-SNSe)}]BF₄ **8d**

7.7 Determinación de estructuras cristalinas

Se hicieron crecer monocristales de calidad de rayos X por evaporación lenta de una solución de CDCl₃ en un tubo de RMN cerrado de ligantes **3a**, **3d** y complejo **4d**, y por evaporación lenta de una solución concentrada de complejos **4a-c** en una mezcla de Et₂O/CH₂Cl₂. **5a** y **5d** por evaporación lenta de una solución concentrada de complejos en una mezcla DCE/tolueno.

Los datos de intensidad de rayos X se midieron a 100 K en un instrumento Agilent Technologies Super Nova, un sistema de difractor de rayos X de tres círculos basado en CCD que utiliza Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) o Cu-K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Las estructuras se resolvieron usando Olex2,¹⁰¹ con el programa de solución de estructura ShelXT 2015 usando el método de solución directa y se refinaron con el paquete de refinamiento del programa ShelXL 2015 usando mínimos cuadrados de matriz completa en minimización F2.¹⁰²

8 BIBLIOGRAFIA

- ¹ D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 201–213.
- ² C. J. Moulton, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1020–1024.
- ³ Morales-Morales D., Jensen C., *The chemistry of pincer ligands*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- ⁴ Boonseng S., Roffe G.W., Spencer J., Cox H., *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7570-7577.
- ⁵ Boonseng S., Roffe G.W., Jones R. N., Tizzard, G.J., Coles S.J., Spencer J., Cox, H., *Inorganics*, 2016, **4**, 25.
- ⁶ Roffe G.W., Boonseng S., Baltus C.B., Coles S.J., Day I.J., Jones R.N., Press N.J., Ruiz M., Tizzard G.J., Cox H., et al. *R. Soc. Open Sci.*, 2016, **3**.
- ⁷ Poverenov E., Gandelman M., Shimon L.J.W., Rozenberg H., Ben-David Y., Milstein D., *Organometallics*, 2005, **24**, 1082–1090.
- ⁸ I. Moreno, R. SanMartin, B.Ines, M. T. Herrero, E. Domínguez, *Curr. Org. Chem.*, 2009, **13**(9), 878-895.
- ⁹ M. Asay and D Morales-Morales, *Dalton Trans.*, 2015, **44**(40), 17432-17447.
- ¹⁰ G. Roffe, S. Boonseng, H. Cox and J. Spencer, *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, ed. D. Morales Morales, Elsevier, Amsterdam, 2018, 1st Edition, Chapter 22, 451–466.
- ¹¹ Khake S. M., Soni V., Gonnade R. G., Punji, B., *Dalton Trans.* 2014, **43**, 16084–16096., Pandey D. K., Khake, S. M., Gonnade R. G., Punji B., *RSC Adv.*, 2015, **5**, 81502–81514.
- ¹² V. K. Jain, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **427**, 213546.
- ¹³ D. V. Aleksanyan, S. G. Churusova, Z. S. Klemenkova, R. R. Aysin, E. Y. Rybalkina, Y V. Nelyubina, O. I. Artyushin, A. S. Peregudov and V. A. Kozlov, *Organometallics*, 2019, **38**(5), 1062-1080.
- ¹⁴ S.-Q. Bai and T. S. A. Hor, *Chem. Commun.*, 2008, 3172-3174.
- ¹⁵ I. D. Kostas, B. R. Steele, A. Terzis, S. V. Amosova, A. V. Martynov and N. A. Makhaeva, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 2642-2646.
- ¹⁶ P. R. Kumar, S. Upreti and A. K. Singh, *Polyhedron*, 2008, **27**(6), 1610-1622.
- ¹⁷ A. Kumar, G. K. Rao, S. Kumar, A. K. Singh, *Organometallics*, 2014, **33**, 2921-2943.
- ¹⁸ J. C. Bayón, C. Claver, and A. M. Masdeu-Bultó, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193**, 73-145.
- ¹⁹ L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, and M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**(5), 1258-1269.
- ²⁰ A. Fiebor, R. Tia, B. C. E. Makhubela and H. H. Kinfe, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, **14**, 1859-1870.
- ²¹ K. G. Mabena, E. Ocansey, H. H. Kinfe, and B. C. Makhubela, *J. CO2 Util.*, 2021, **50**, 101606.
- ²² V. K. Jain, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **427**, 213546.
- ²³ P. Oswal, A. Arora, S. Gairola, A. Datta, and A. Kumar, *New. J. Chem.*, 2021, **45**(46), 21449-21487.
- ²⁴ D. C. Durigon, M. M. Peterle, A. J. Bortoluzzi, R. R. Ribeiro, A. L. Braga, R. A. Peralta and A. Neves, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 15698-15707.
- ²⁵ M. U. Anwar, A. Al-Harrasi, and J. M. Rawson, *Dalton Trans.*, 2021, **50**(15), 5099-5108.
- ²⁶ P. Singh, A. K. Singh, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **387**, 441–445.
- ²⁷ P. Singh, G. K. Rao, M. S. Karim and A. K. Singh, *J. Chem. Sci.*, 2012, **124**(6), 1245-1253.
- ²⁸ E.W. Abel, S.A. Mucklejohn, *The chemistry of phosphinimines. Phosphorus Sulfur*. 1981, **9**, 235–266.
- ²⁹ A.W. Johnson. *Ylides and Imines of Phosphorous*. New York, Wiley, 1993.
- ³⁰ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 635.

- ³¹ A. W. Jonson, W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski and D. A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**, ch. 13 and references therein.
- ³² Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* 1981, **37**, 437-472.
- ³³ Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* 1992, **48**, 1353.
- ³⁴ L. Horner, H. Oediger, *Annalen Der Chemie-Justus Liebigs*, 1959, **627**, 142.
- ³⁵ a) A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR* 1950, 426 b) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov *J. Gen. Chem. USSR* 1961, **31**, 3440 c) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* 1962, **32**, 2540 d) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* 1963, **33**, 1004.
- ³⁶ H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* 1963, **28**, 483.
- ³⁷ K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: the carbon copy*, John Wiley and sons, 1998.
- ³⁸ Pauling, L., *Nature of the chemical bond*. 3rd ed.; Cornell University Press: New York, 1960.
- ³⁹ S. E. García-Garrido, A. Presa Soto, J. García-Álvarez, *Adv. Organometal. Chem.*, 2022, **77**, 105-168.
- ⁴⁰ A. Steiner, S. Zacchini, P.I. Richards, *Coord Chem Rev.*, 2002, **227**, 193-216.
- ⁴¹ J.S. Miller, M.O. Visscher, K.G. Caulton, *Inorg Chem.*, 1974, **13**, 1632-1639.
- ⁴² K. Dehnicke, J. Strähle., *Polyhedron*, 1989, **8**, 707-726.; K. Dehnicke, F. Weller, *Coord Chem Rev.*, 1997, **158**, 103-169.; K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord Chem Rev.*, 1999, **182**, 19-65.; Cristau H.J., Taillefer M., Rahier N., *J Organomet Chem.*, 2002, **646**, 94-106.
- ⁴³ H.F. Sleiman, S. Mercer, L. McElwee-White, *J Am Chem Soc.* 1989, **111**, 8007-8009.; P. Imhoff, C.J. Elsevier, C.H. Stam, *Inorg Chim Acta*. 1990, **175**, 209-216.
- ⁴⁴ M. Fukui, K. Itoh, Y. Ishii, *BullChemSoc Jpn.* 1975, **48**, 2044-2046. ; E.W. Abel, S.A. Mucklejohn, *Inorg Chim Acta*. 1979, **37**, 107-111.
- ⁴⁵ García-Alvarez J, García-Garrido SE, Cadierno V, *J Organomet Chem.* 2014, **751**, 792-808.
- ⁴⁶ I. Mustieles Marin, A. Auffrant, *Eur J Inorg Chem.* 2018, 1634-1644.
- ⁴⁷ R. Bielsa, A. Larrea, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1724.
- ⁴⁸ M.J. Sgro, S.W. Stephan, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 2419-2421.
- ⁴⁹ M. Frik, J. Jimenez, V. Vasilevski, M. Carreira, A. de Almeida, E. Gascon, F. Benoit, M. Sanaú, A. Casini, M. Contel. *Inorg. Chem. Front.* 2014, **3**, 231.
- ⁵⁰ T. Cheisson, A. Auffrant, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 2069.
- ⁵¹ B. Venderbosch, J-P.H Oudsen., J.I. van der Vlugt, T.J. Korstanje, M. Tromp, *Organometallics*, 2020, **39**, 3480-3489.
- ⁵² A. Bader, E. Lindner, *Coord Chem Rev.*, 1991, **108**, 27-110.
- ⁵³ F. Braunstein, *Angew Chem Int Ed.*, 2001, **40**, 680-699.
- ⁵⁴ G.E. Adams, A.S. Weller, *Coord Chem Rev.* 2018, **355**, 150-172.
- ⁵⁵ A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* 2009, **9**, 1659-1667.
- ⁵⁶ V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, *Organometallics*, 2004, **23**, 3425-3436.
- ⁵⁷ V. Cadierno, J. Díez, J. García-Álvarez, J. Gimeno, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 941-956.
- ⁵⁸ R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E.P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, 2008, 1203-1214.
- ⁵⁹ S. Ramírez-Rave, M. T. Ramírez-Apan, H. Tlahuext, D. Morales-Morales, R. A. Toscano, J.-M. Grévy, *J. Organomet. Chem.* 2016, **814**, 16-24.
- ⁶⁰ S. Ramírez-Rave, F. Estudiante-Negrete, R.A. Toscano, S. Hernández-Ortega, D. Morales- Morales, J.-M. Grévy, *J. Organomet. Chem.* 2014, **749**, 287-295.
- ⁶¹ S. Ramírez-Rave, D. Morales-Morales, J.-M. Grévy, *Inorganica Chim. Acta*, 2017, **462**, 249-255.
- ⁶² C. G. Martínez-De-León, A. Rodríguez-Álvarez, A. Flores-Parra, J.-M. Grévy, *inorganica Chim. Acta*, 2019, **495**, 118945.;
- ⁶³ Carla Gabriela Martínez de León, *Síntesis y estudio de coordinación de ligantes iminofosforanos funcionalizados con heterociclos*, Tesis Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2014, Cuernavaca, Mor.
- ⁶⁴ C. G. Martínez-De-León, R. del C. Flores Vallejo, A. Rodríguez-Álvarez, M. L. Villareal, J.-M. Grévy, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 20676-20687.
- ⁶⁵ T.-P.-A. Cao, E. Payet, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics*, 2010, **29**, 3991.
- ⁶⁶ M. R. Bray, R. J. Deeth, V. J. Paget, *Prog. Reaction Kinetics*, 1996, **21**, 169-214.
- ⁶⁷ A. C. Scheiner, J. Baker, J. W. Andzelm, *J. Comput. Chem.*, 1997, **18**, 775-795.
- ⁶⁸ M. R. Bray, R. J. Deeth, V. J. Paget, P. D. Sheen, *Int. J. Quantum Chem.* 1996, **61**, 85-91.
- ⁶⁹ G. J. Frenking, *Organomet. Chem.*, 2001, **635**, 9-23.
- ⁷⁰ I. G. Dance, H. H. Harris, E. Wenger, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 3497-3511.
- ⁷¹ T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **10**, 335-422.
- ⁷² B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Revs.*, 2000, **203**, 5-80.

- ⁷³ R. J. Deeth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 3711-3713
- ⁷⁴ P. K. Sajith, C. H. Suresh, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 815–822.
- ⁷⁵ R. K. Szilagy, M. Metz, E. I. J. Solomon, *Phys. Chem. A.*, 2002, **106**, 2994-3007.
- ⁷⁶ R. K. Hocking, R.J. Deeth, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 20, 8238–8244.
- ⁷⁷ I. Jain and P. Malik, *Eur. Polym. J.*, 2021, **150**, 110412.
- ⁷⁸ A. M. S. Hossain, J. M. Méndez-Arriaga, C. Xia, J. Xie, S. Gómez-Ruiz, *Polyhedron*, 2022, 115692.
- ⁷⁹ E. Asano, Y. Hatayama, N. Kurisu, A. Ohtani, T. Hashimoto, Y. Kurihara, K. Ueda, S. Ishihara, H. Nagao, Y. Yamaguchi, *Dalton Trans.*, 2018, **47**(24), 8003-8012.
- ⁸⁰ Deobald A. M., Simon de Camargo L. R., Tabarelli G., Hörner M., Rodrigues O. E. D., Alves D., Braga A. L., *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 3364–3367.
- ⁸¹ Suomalainen P., Jääskeläinen S., Haukka M., Laitinen R.H., Pursiainen J., Pakkanen T.A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 2607.
- ⁸² W. Wiegäbe, H. Bock, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 1414-1427
- ⁸³ R. Borger, A. Collas, R. Dommissieb, F. Blockhuysa, *Acta Crystallogr.*, 2010, **C66**, o50-o54.
- ⁸⁴ F. H. Allen, O. Kennard, and R. Taylor, *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**(5), 146-153
- ⁸⁵ K. Hayashi, S. Ogawa, S. Sano, M. Shiro, K. Yamaguchi, Y. Sei, Y. Nagao, *Chem. Pharm. Bull.*, 2008, **56**(6), 802-806
- ⁸⁶ Y. Tian, G.X. Wang, Z.Y. Ma, L. Xu, H. Wang, *Chem. -Eur. J.*, 2018, **24**, 15993-15997
- ⁸⁷ I. Jain and P. Malik, *Eur. Polym. J.*, 2021, **150**, 110412.
- ⁸⁸ Karla Berenice Apolinar Hernández, *Síntesis y coordinación con Pd(II) y Pt(II) de un ligante mixto iminofosforano-selenoéter*, Tesis Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2018, Cuernavaca, Mor.
- ⁸⁹ Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- ⁹⁰ Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti and V. R. Jensen, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5526-5541.
- ⁹¹ R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- ⁹² Cremer and E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1984, **23**, 627.
- ⁹³ D. Cremer and E. Kraka, *Croat. Chem. Acta.*, 1984, **57**, 1259.
- ⁹⁴ R. Bianchi, G. Gervasio and D. Marabello, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2360.
- ⁹⁵ P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13429–13435.
- ⁹⁶ R. Taakili, C. Barthes, C. Lepetit, C. Duhayon, D. A. Valyaev, Y. Canac, *Inorganic Chemistry*, 2021, **60** (16), 12116-12128.
- ⁹⁷ Lu T, Chen F., Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer., *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580 - 592.
- ⁹⁸ D. Glendenning, C. R. Landis and F. Weinhold, *WIREs Comput Mol Sci*, 2012, **2**, 1–42.
- ⁹⁹ F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge UK Press: Cambridge, UK, 2005.
- ¹⁰⁰ W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- ¹⁰¹ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- ¹⁰² G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8

9 ANEXOS

9.1 Datos cristalográficos de 3a

Identification code	L-SMe
Empirical formula	C _{25.93} H ₂₄ NPS ₂
Formula weight	444.68
Temperature/K	100.0(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	15.8989(2)
b/Å	7.87682(10)
c/Å	18.6572(3)
α /°	90
β /°	109.3820(17)
γ /°	90
Volume/Å ³	2204.08(6)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.340
μ/mm^{-1}	2.965
F(000)	934.0
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.2 × 0.1
Radiation	CuK α (λ = 1.54184)
2 Θ range for data collection/°	5.892 to 145.608
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	14515
Independent reflections	4332 [R_{int} = 0.0250, R_{sigma} = 0.0234]
Data/restraints/parameters	4332/0/274
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0596, wR_2 = 0.1429
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0628, wR_2 = 0.1455
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.02/-1.16

9.2 Datos cristalográficos de 3d

Identification code	2132462
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₆ NPSSe
Formula weight	554.52
Temperature/K	101(2)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	9.3859(4)
b/Å	12.4127(5)
c/Å	12.8167(6)
α/°	62.093(5)
β/°	74.683(4)
γ/°	87.704(4)
Volume/Å ³	1266.55(11)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.454
μ/mm ⁻¹	3.526
F(000)	568.0
Crystal size/mm ³	0.1 × 0.07 × 0.05
Radiation	CuKα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	8.1 to 146.056
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	18864
Independent reflections	4957 [R _{int} = 0.0524, R _{sigma} = 0.0383]
Data/restraints/parameters	4957/0/317
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0537, wR ₂ = 0.1412
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0560, wR ₂ = 0.1446
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.57/-1.00

9.3 Datos cristalográficos de 4a

Identification code	2132186
Empirical formula	$C_{27}H_{26}BCl_3F_4NPPdS_2$
Formula weight	759.14
Temperature/K	100.0(4)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.3604(4)
b/Å	12.8764(5)
c/Å	12.9364(7)
$\alpha/^\circ$	65.103(5)
$\beta/^\circ$	73.145(4)
$\gamma/^\circ$	74.459(4)
Volume/Å ³	1476.84(13)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.707
μ/mm^{-1}	1.141
F(000)	760.0
Crystal size/mm ³	0.18 × 0.14 × 0.11
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	5.868 to 58.468
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	12349
Independent reflections	6823 [$R_{\text{int}} = 0.0434$, $R_{\text{sigma}} = 0.0791$]
Data/restraints/parameters	6823/98/437
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0687
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.0748
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.68/-0.85

9.4 Datos cristalográficos de 4b

Identification code	2132185
Empirical formula	$C_{32}H_{30}BCl_3F_4NOPPdS_2$
Formula weight	839.22
Temperature/K	100.0(4)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	22.5136(7)
b/Å	15.1765(5)
c/Å	19.8095(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92.705(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	6760.9(3)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.649
μ/mm^{-1}	1.008
F(000)	3376.0
Crystal size/mm ³	0.34 × 0.25 × 0.15
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	5.17 to 58.314
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 30, -20 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	29675
Independent reflections	8127 [$R_{\text{int}} = 0.0460$, $R_{\text{sigma}} = 0.0456$]
Data/restraints/parameters	8127/0/407
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0377$, $wR_2 = 0.0837$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0468$, $wR_2 = 0.0894$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.88/-0.99

9.5 Datos cristalográficos de 4c

Identification code	2132447
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₆ BCl ₃ F ₄ NPPdSSe
Formula weight	805.03
Temperature/K	99.9(4)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.3865(5)
b/Å	12.8750(7)
c/Å	12.9927(7)
α/°	65.113(5)
β/°	72.940(4)
γ/°	74.721(5)
Volume/Å ³	1486.99(15)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.798
μ/mm ⁻¹	2.287
F(000)	794.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.2 × 0.2
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.856 to 58.426
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	12602
Independent reflections	6826 [R _{int} = 0.0524, R _{sigma} = 0.0800]
Data/restraints/parameters	6826/98/437
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0844
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.0940
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.91/-0.95

9.6 Datos cristalográficos de 4d

Identification code	2132458
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₇ Cl ₇ NPPd ₂ SSe
Formula weight	1028.48
Temperature/K	99.9(3)
Crystal system	trigonal
Space group	P3221
a/Å	15.9613(6)
b/Å	15.9613(6)
c/Å	25.1755(10)
α/°	90
β/°	90
γ/°	120
Volume/Å ³	5554.5(5)
Z	6
ρ _{calc} /cm ³	1.845
μ/mm ⁻¹	2.584
F(000)	3012.0
Crystal size/mm ³	0.25 × 0.2 × 0.15
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.354 to 58.208
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 18, -33 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	28648
Independent reflections	8831 [R _{int} = 0.0431, R _{sigma} = 0.0537]
Data/restraints/parameters	8831/48/444
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0380, wR ₂ = 0.0692
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.0743
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.78/-0.67

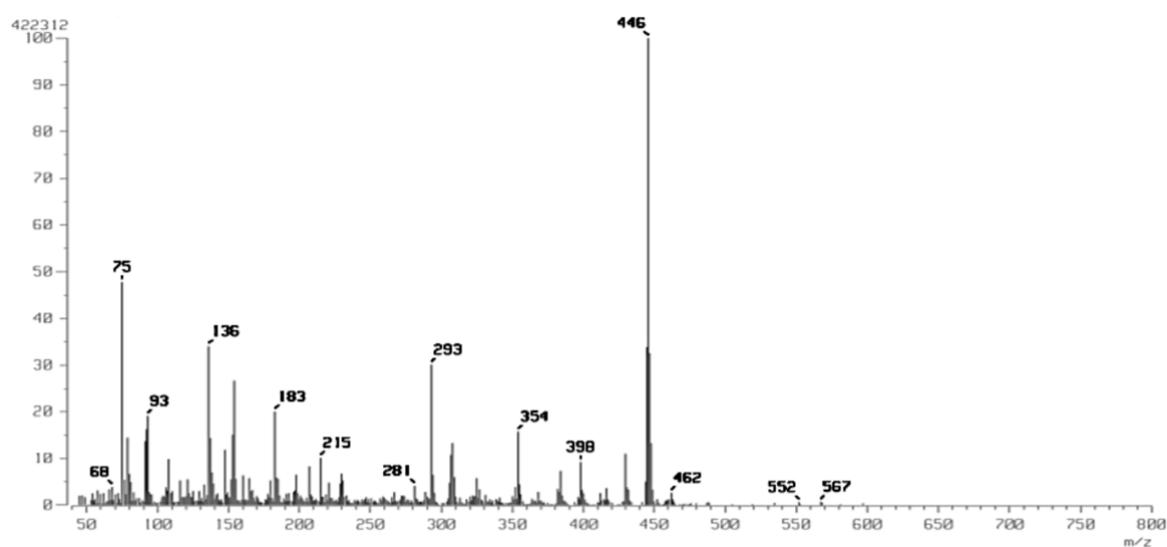
 9.7 Datos cristalográficos de 5a

Identification code	2132461
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₇ ClNO _{0.5} PPdS ₂
Formula weight	622.44
Temperature/K	99.9(4)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	26.0805(14)
b/Å	9.2148(4)
c/Å	21.5482(9)
α/°	90
β/°	101.201(5)
γ/°	90
Volume/Å ³	5080.0(4)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.628
μ/mm ⁻¹	1.085
F(000)	2528.0
Crystal size/mm ³	0.24 × 0.14 × 0.12
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.96 to 58.278
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 35, -12 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	11932
Independent reflections	5819 [R _{int} = 0.0419, R _{sigma} = 0.0665]
Data/restraints/parameters	5819/0/314
Goodness-of-fit on F ²	1.075
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0422, wR ₂ = 0.0987
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0555, wR ₂ = 0.1055
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.16/-0.57

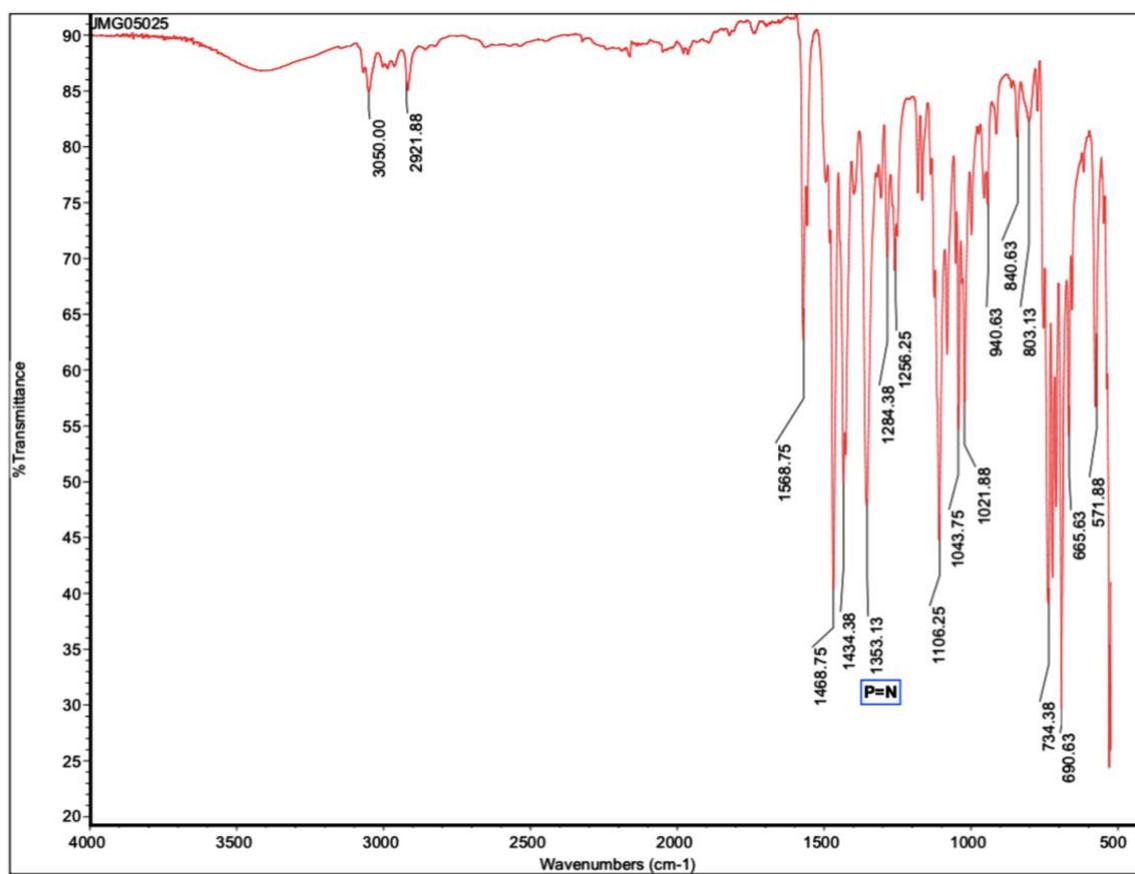
 9.8 Datos cristalográficos de 5d

Identification code	2132460
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₉ Cl ₃ NPPdSSe
Formula weight	794.31
Temperature/K	99.9(4)
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	9.0001(3)
b/Å	10.2530(4)
c/Å	17.3692(7)
α /°	86.302(3)
β /°	79.623(3)
γ /°	77.408(3)
Volume/Å ³	1538.13(11)
Z	2
ρ_{calc} /cm ³	1.715
μ /mm ⁻¹	2.193
F(000)	792.0
Crystal size/mm ³	0.23 × 0.23 × 0.15
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/°	5.538 to 58.46
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	13259
Independent reflections	7088 [R _{int} = 0.0334, R _{sigma} = 0.0530]
Data/restraints/parameters	7088/0/371
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0644
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.0680
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.67/-0.64

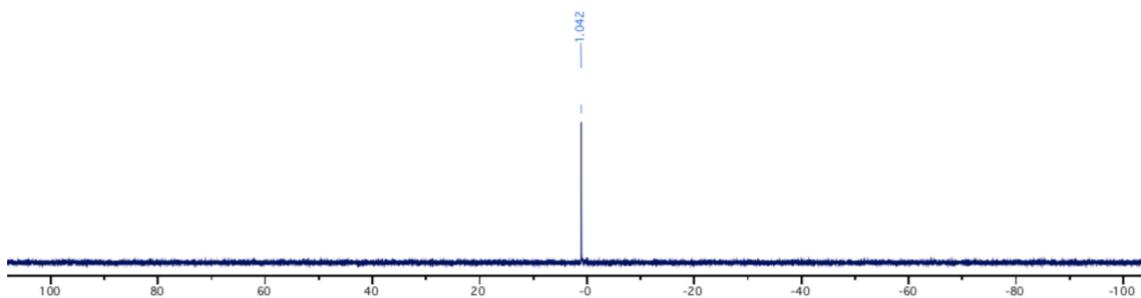
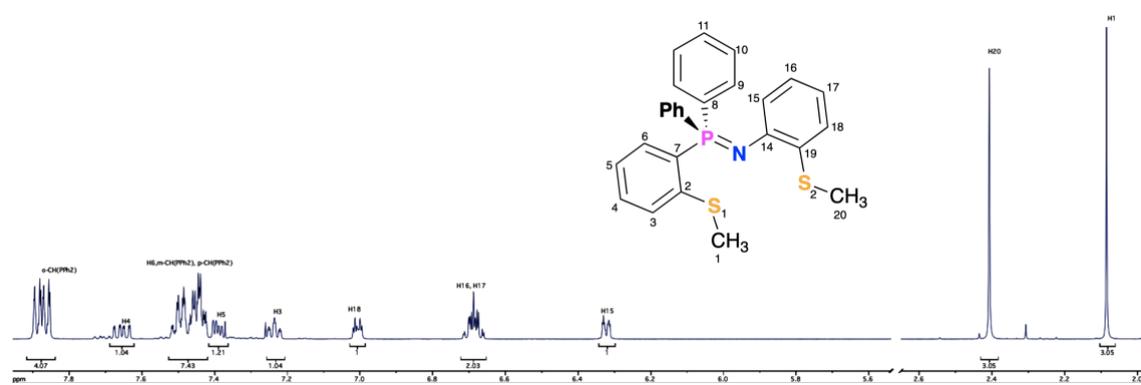
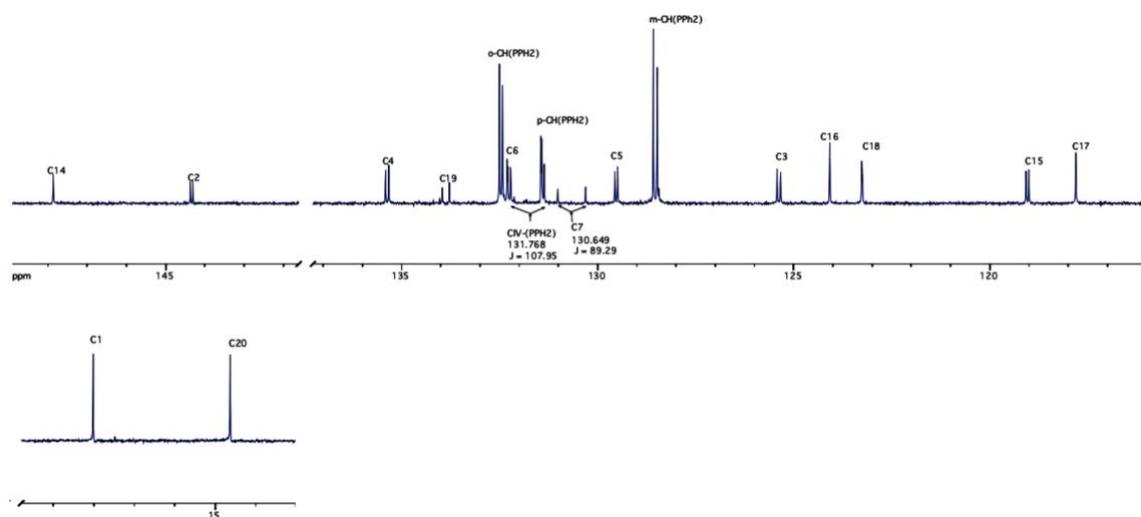
9.9 Datos espectroscopicos del compuesto 3a

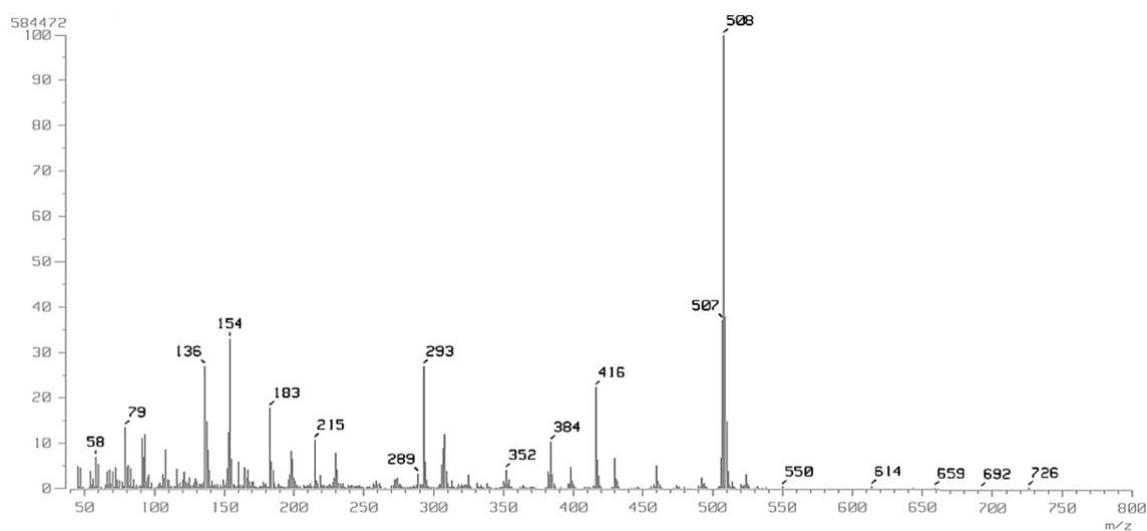
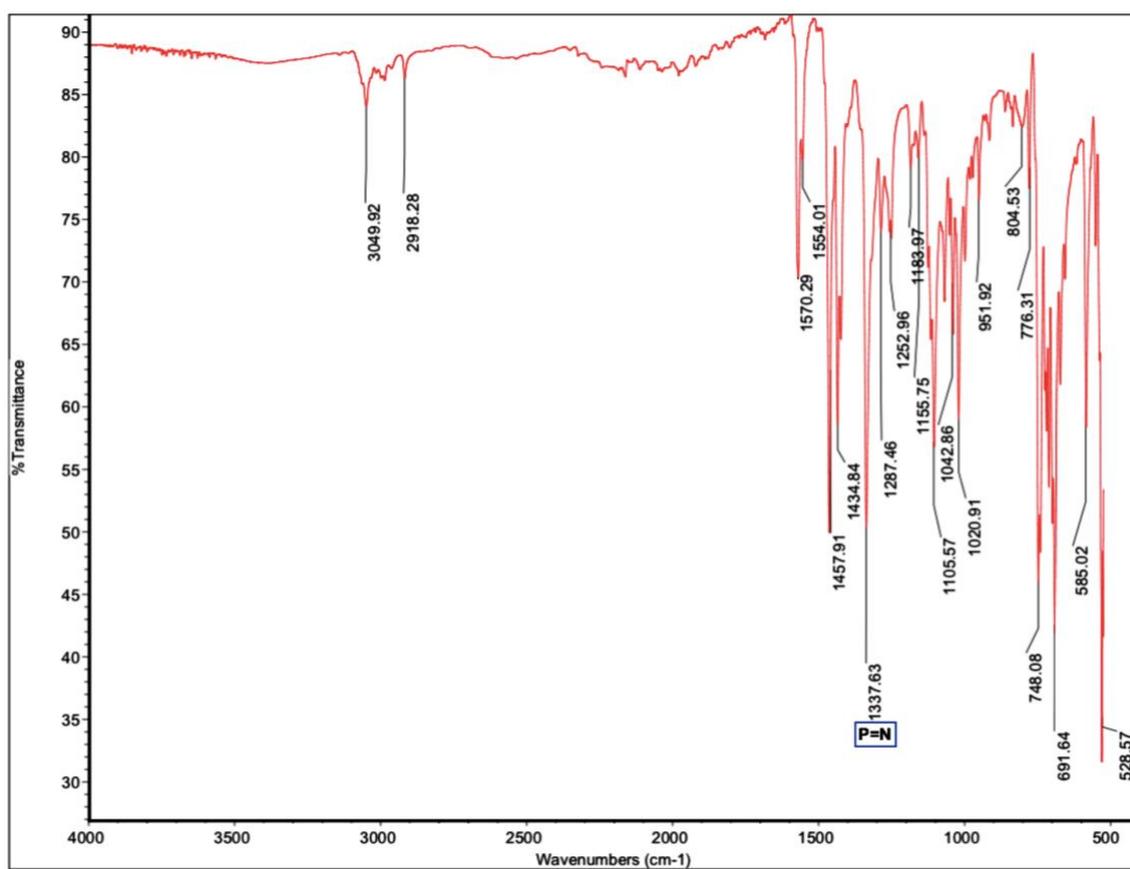


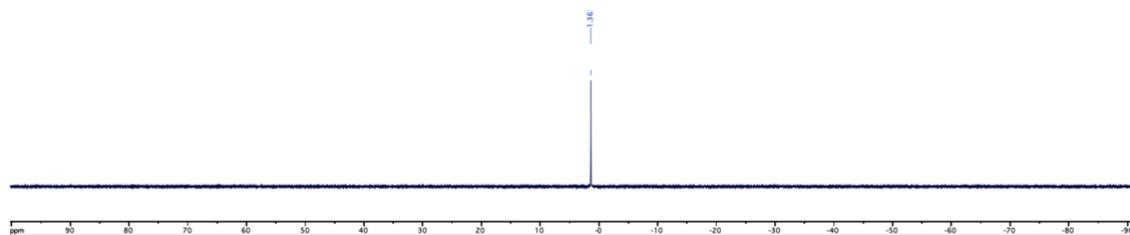
Espectro de masas (FAB+) de 3a.



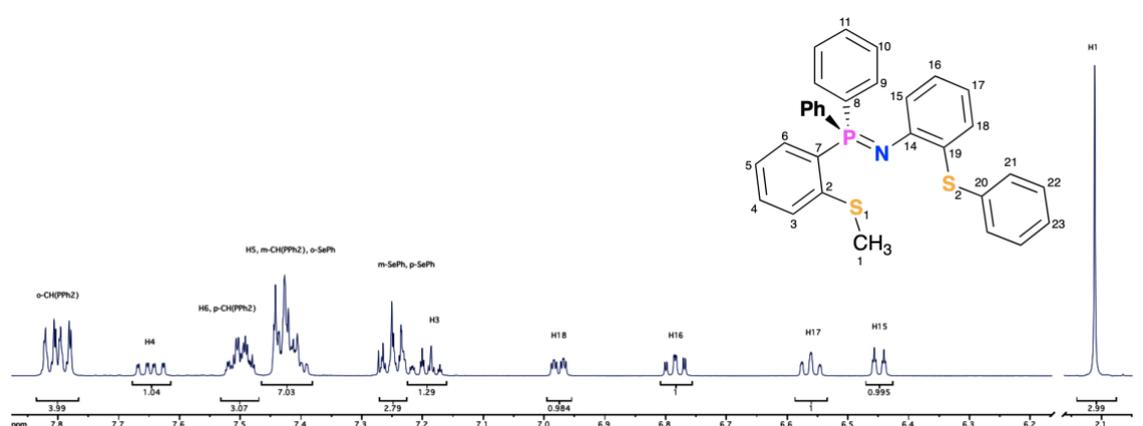
Espectro de infrarojo de 3a

Espectro de RMN-³¹P para **3a** (CDCl₃, 202 MHz).Espectro de RMN-¹H para **3a** (CDCl₃, 500 MHz).Espectro de RMN-¹³C para **3a** (CDCl₃, 126 MHz).

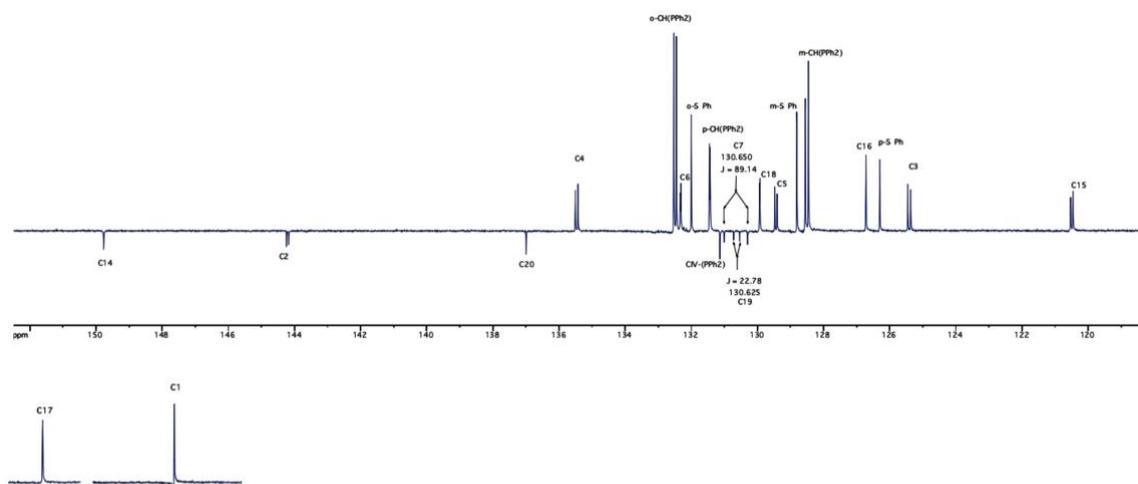
9.10 Datos espectroscopicos del compuesto **3b**Espectro de masas (FAB+) de **3b**.Espectro de infrarojo de **3b**.



Espectro de RMN- ^{31}P para **3b** (CDCl_3 , 202 MHz).

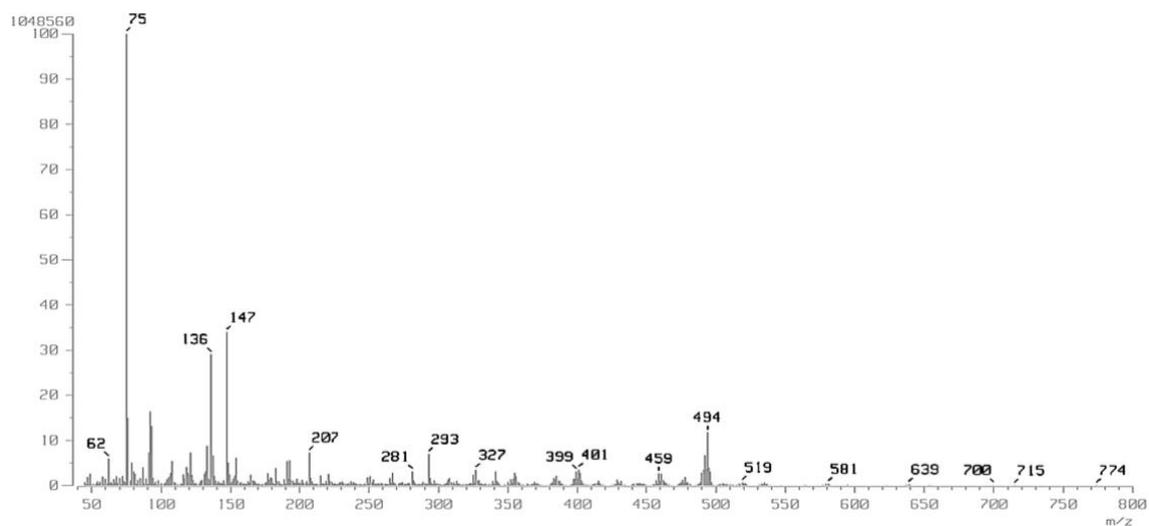


Espectro de RMN- ^1H para **3b** (CDCl_3 , 500 MHz).

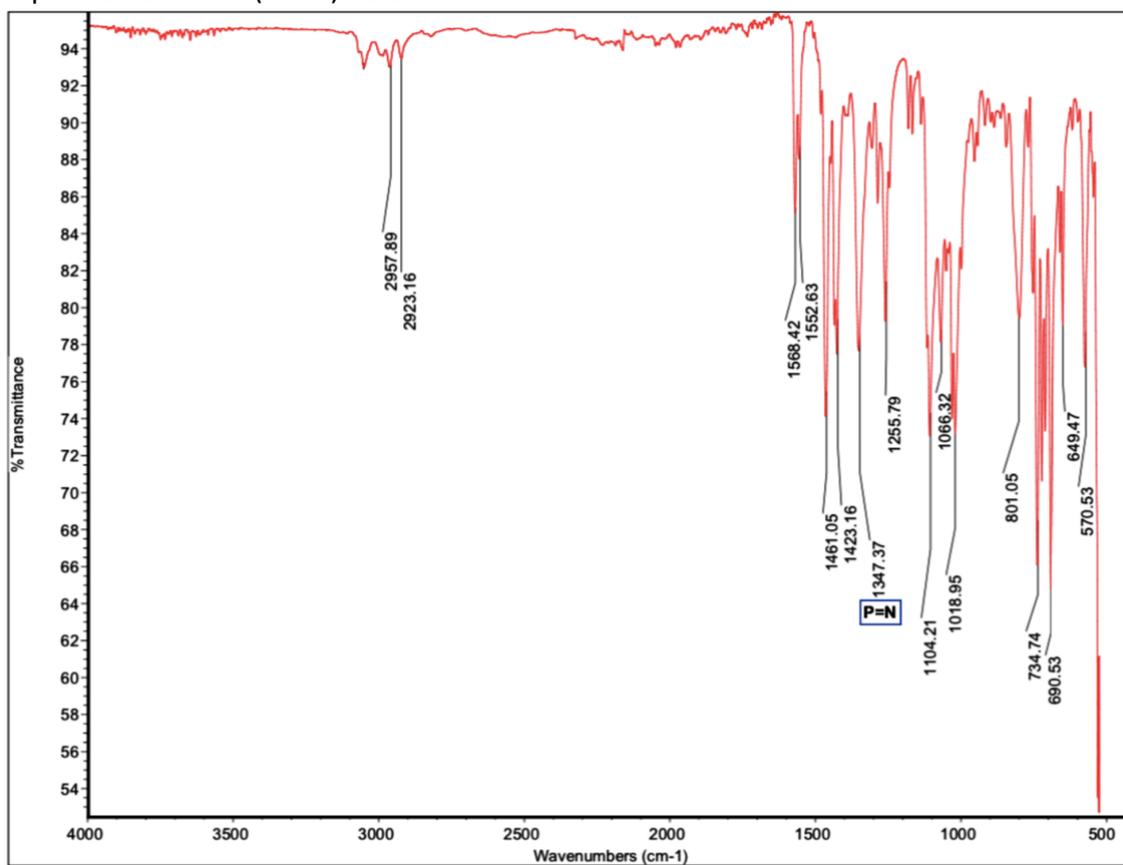


Espectro de RMN- ^{13}C para **3b** (CDCl_3 , 126 MHz).

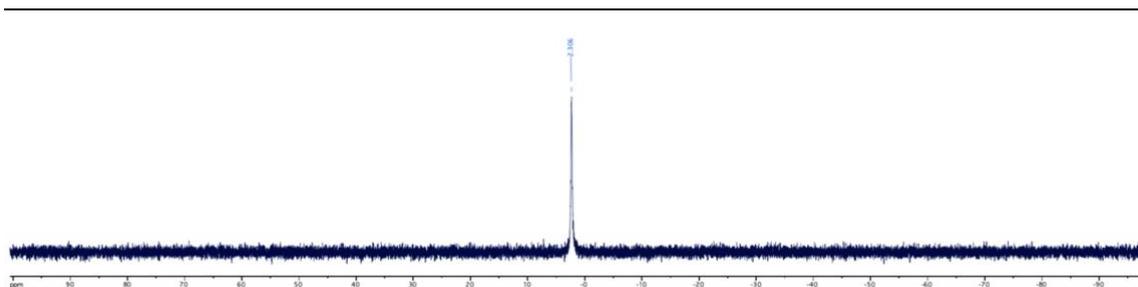
9.11 Datos espectroscopicos del compuesto 3c



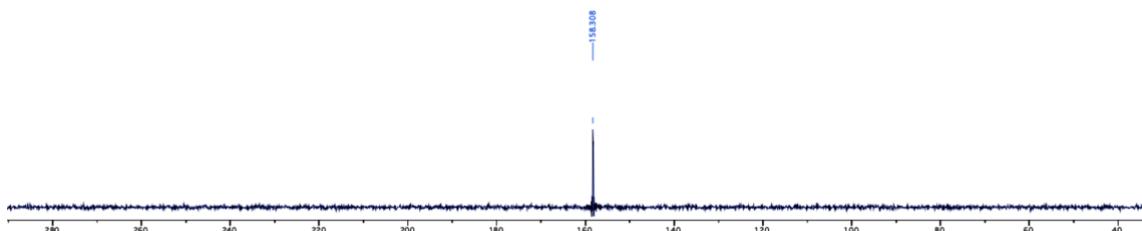
Espectro de masas (FAB+) de 3c.



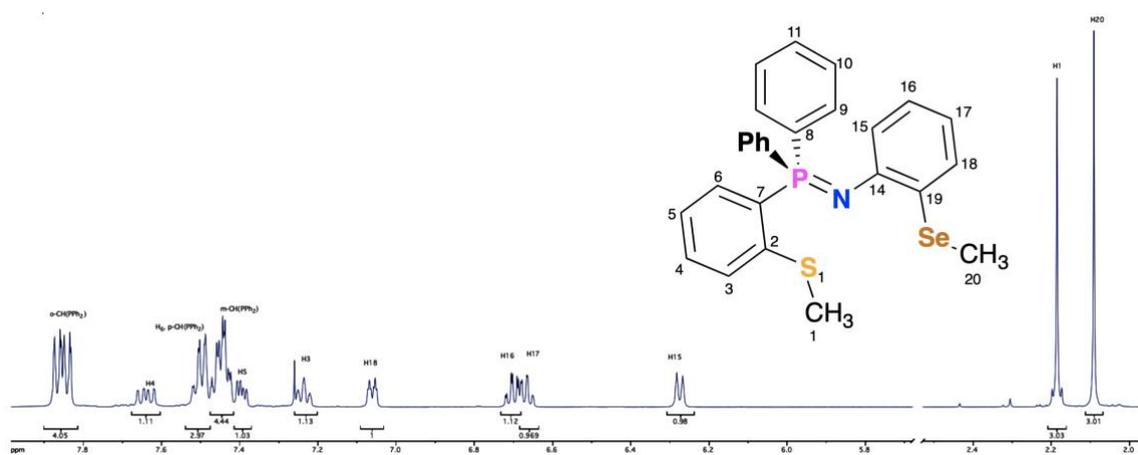
Espectro de infrarojo de 3c.



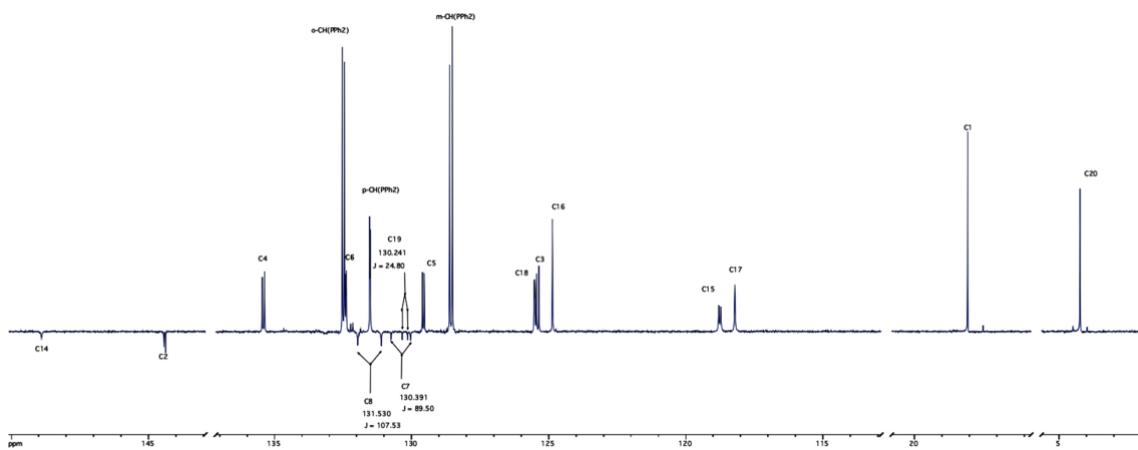
Espectro de RMN-³¹P para **3c** (CDCl₃, 202 MHz).



Espectro de RMN-⁷⁷Se para **3c**(CDCl₃,95 MHz).

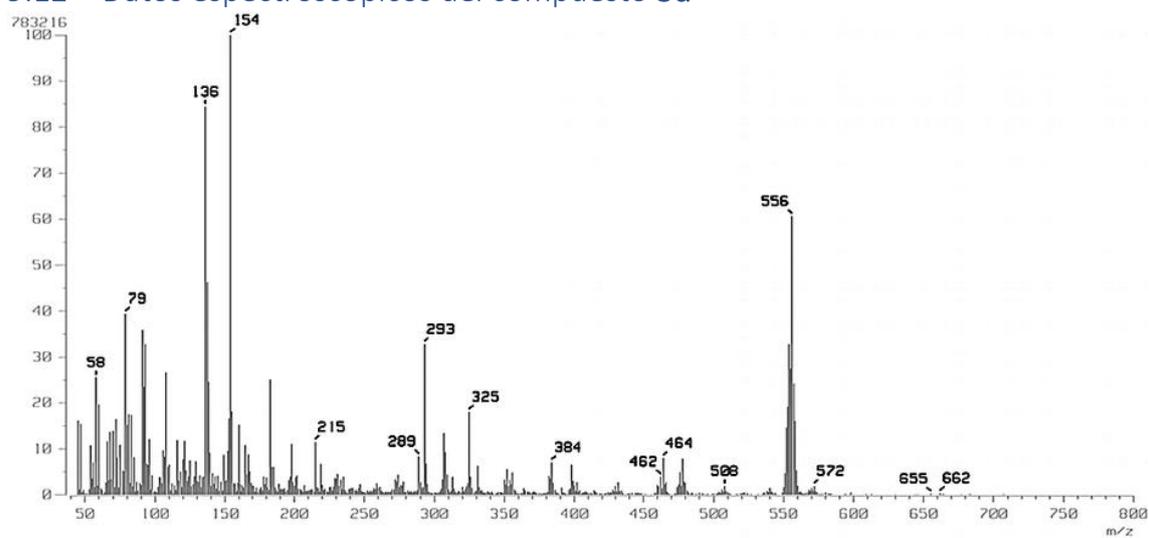


Espectro de RMN-¹H para **3c** (CDCl₃, 500 MHz).

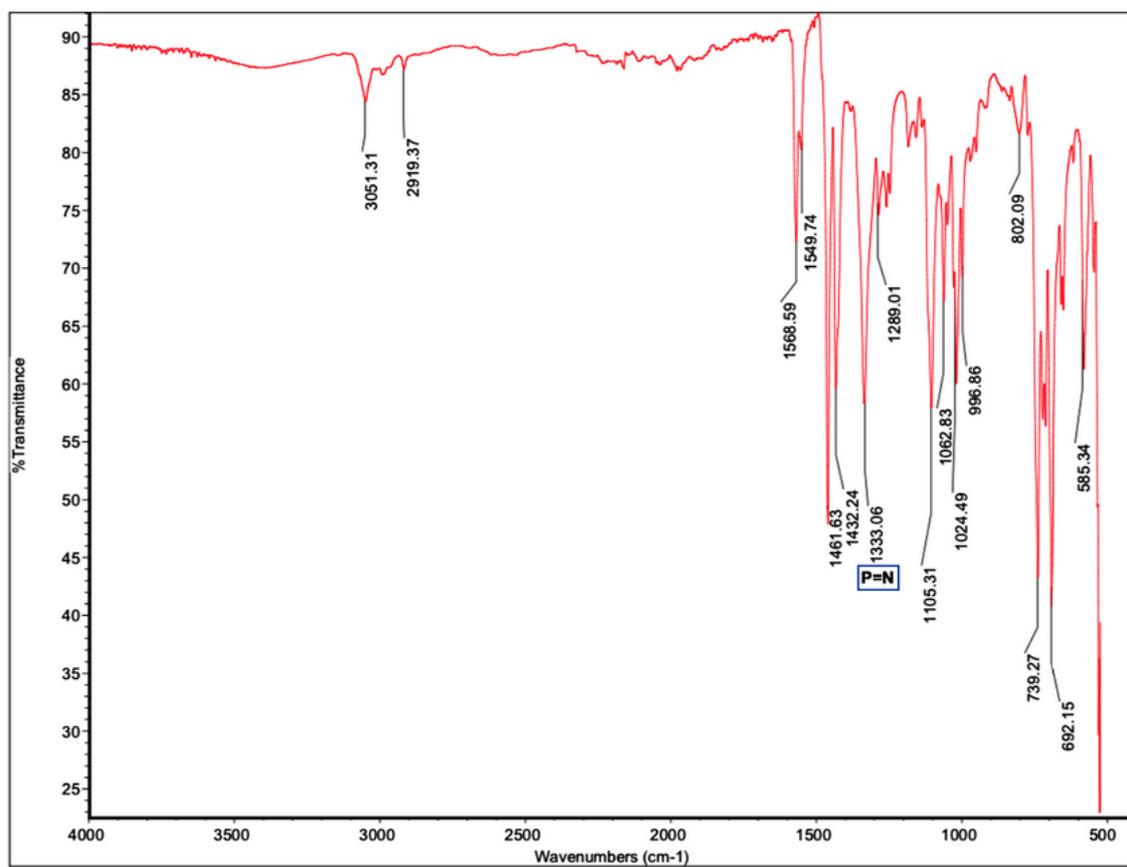


Espectro de RMN-¹³C para **3c** (CDCl₃, 126 MHz).

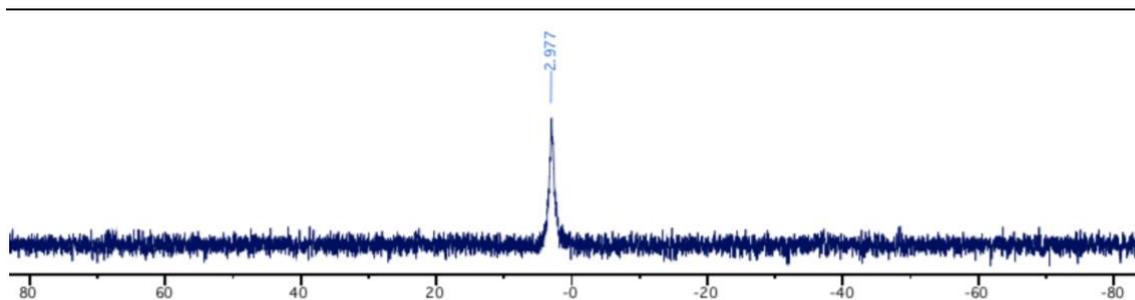
9.12 Datos espectroscopicos del compuesto 3d



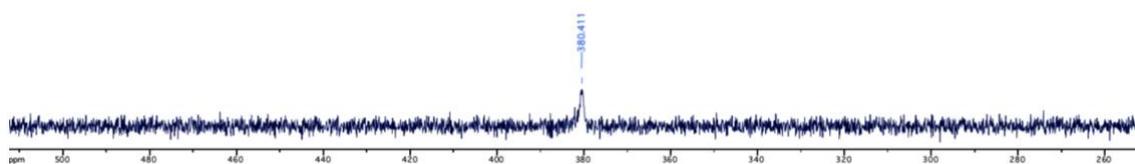
Espectro de masas (FAB+) de 3d.



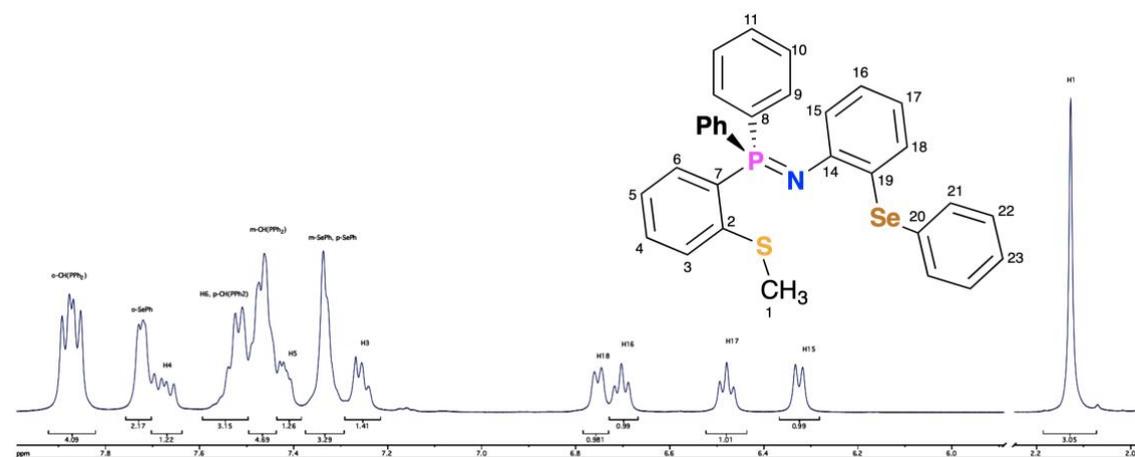
Espectro de infrarojo de 3d.



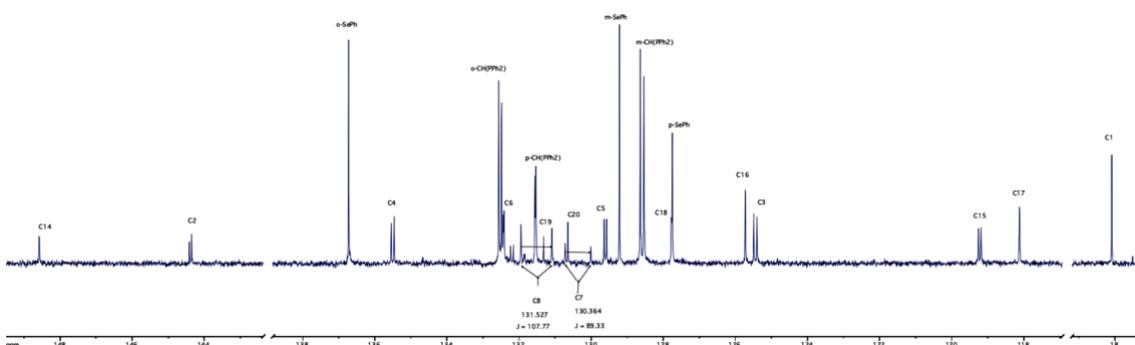
Espectro de RMN-³¹P para **3d** (CDCl₃, 202 MHz).



Espectro de RMN-⁷⁷Se para **3d** (CDCl₃, 95 MHz).

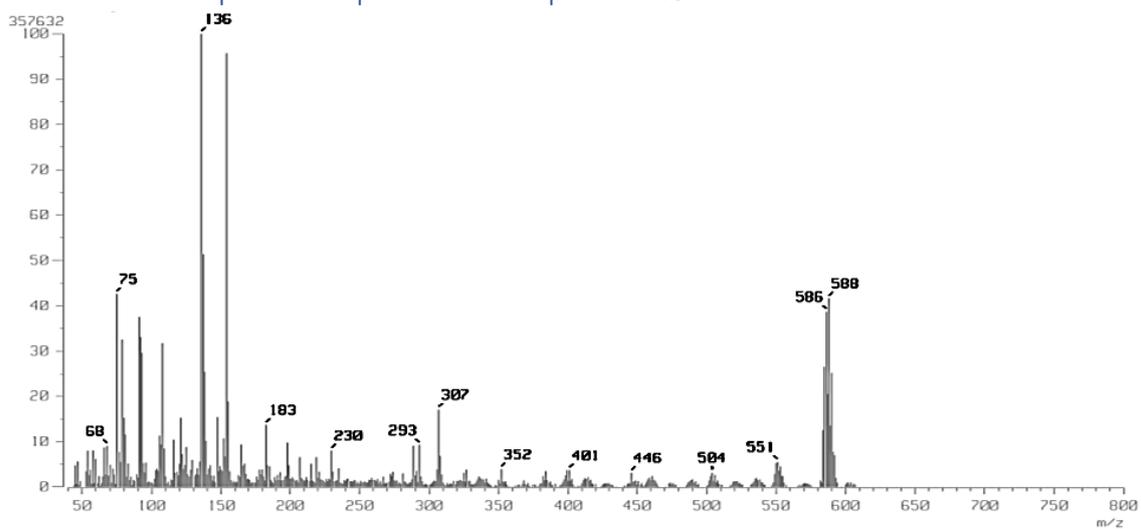


Espectro de RMN-¹H para **3d** (CDCl₃, 500 MHz).

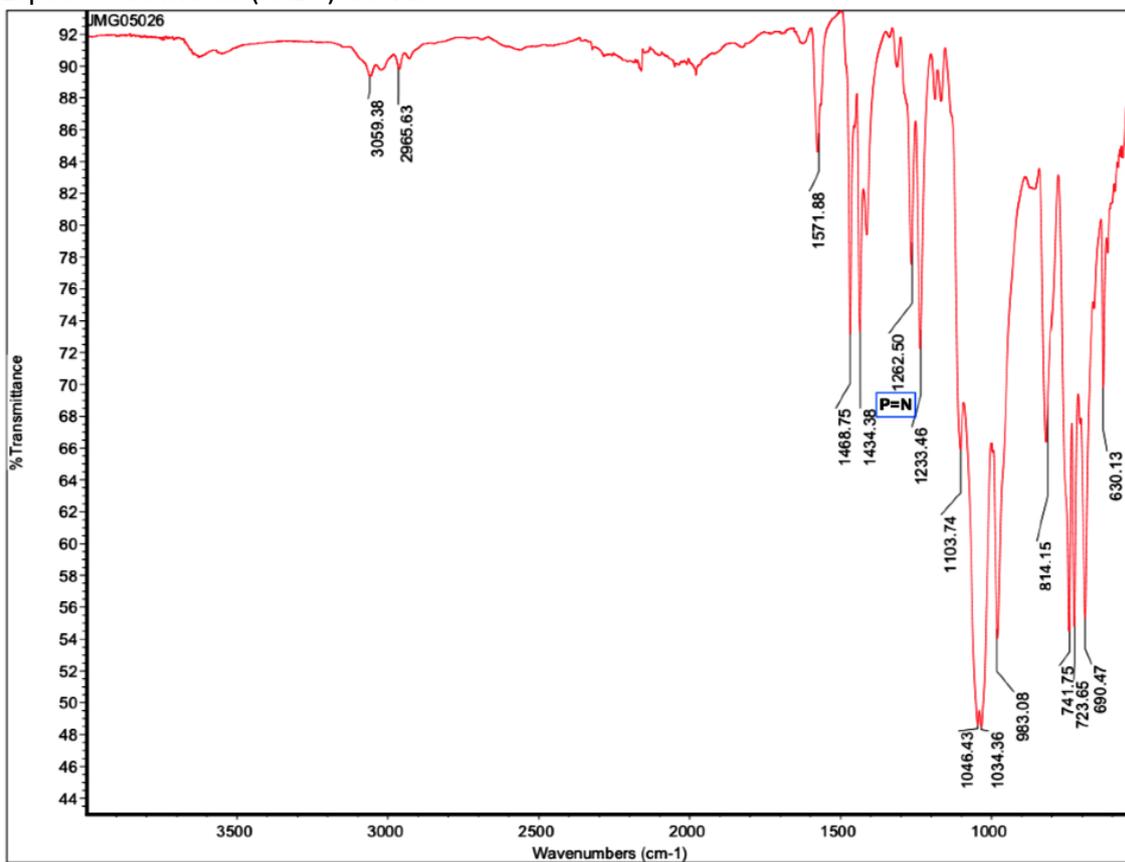


Espectro de RMN-¹³C para **3d** (CDCl₃, 126 MHz).

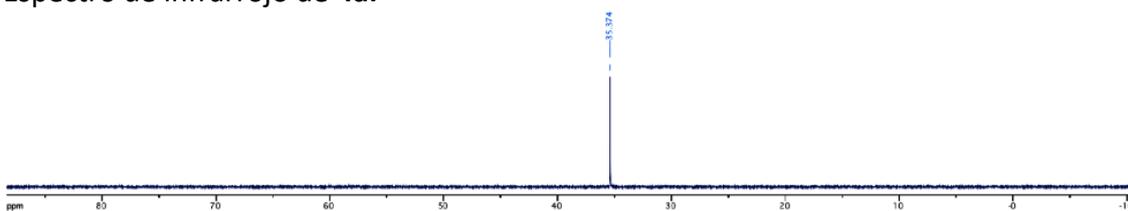
9.13 Datos espectroscopicos del compuesto 4c

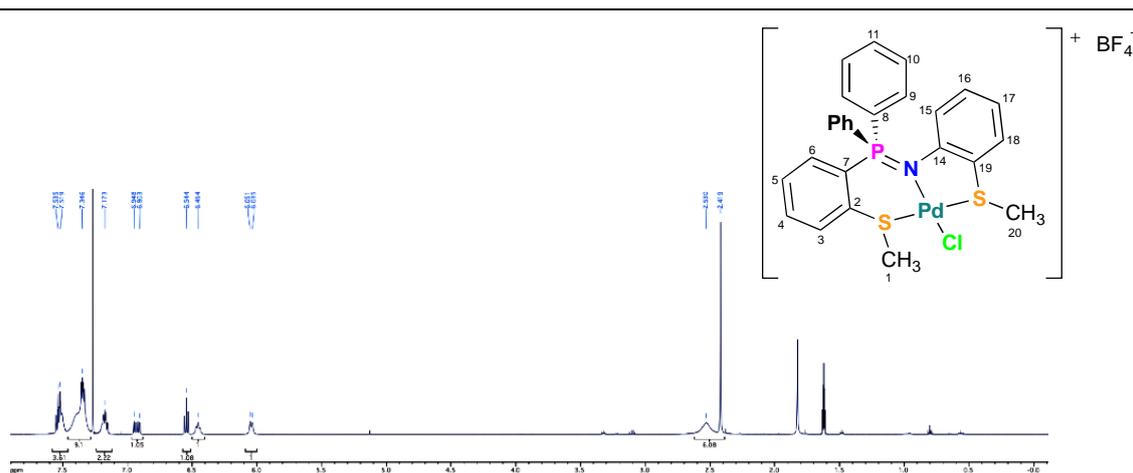


Espectro de masas (FAB+) de 4a.

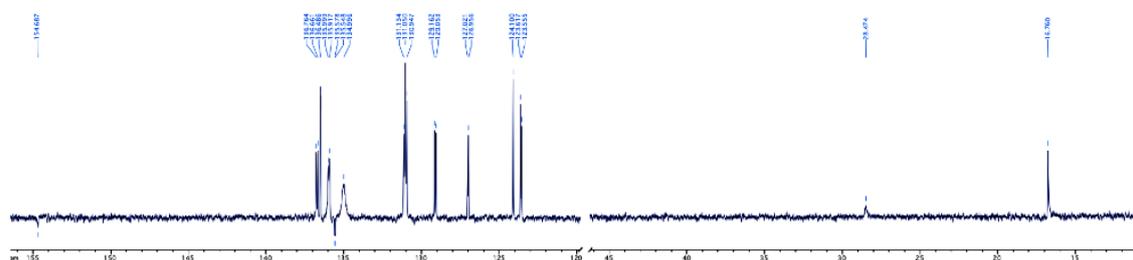


Espectro de infrarrojo de 4a.

Espectro de RMN- ^{31}P para 4a (CDCl_3 , 202 MHz).



Espectro de RMN-¹H para **4a** (CDCl₃, 500 MHz).



Espectro de RMN-¹³C para **4a** (CDCl₃, 126 MHz).

9.14 Datos del análisis geométrico y QTAIM para **4a-d**

Tabla 1. longitudes de enlace (Å) para las geometrías optimizadas PBE0/SDD/6-31+G(d).

comp.	Pd-S(1)	Pd-S(2)/Se	Pd-N	Pd-Cl
4a	2.3272	2.2889	2.0761	2.302
4b	2.3242	2.3086	2.0722	2.3019
4c	2.3431	2.3912	2.0673	2.3076
4d	2.3381	2.3921	2.0791	2.3049

Tabla 2. Ángulos de enlace (°) para las geometrías optimizadas PBE0/SDD/6-31+G(d) (E=S, Se).

comp.	S(1)-Pd-E	S(1)-Pd-N	E-Pd-N	Cl-Pd-N	Cl-Pd-S(1)	Cl-Pd-E
4a	169.93	90.36	85.15	169.42	95.9	89.94
4b	170.19	89.13	84.13	172.46	95.54	91.93
4c	175.7	90.95	85.18	174.71	94.18	89.65
4d	170.64	89.49	84.85	171.56	95.69	90.82

Tabla 3. % de error en los enlaces calculados (PBE0/SDD/6-31+G(d) (E=S, Se)).

comp.	S(1)-Pd-E	S(1)-Pd-N	E-Pd-N	Cl-Pd-N	Cl-Pd-S(1)	Cl-Pd-E	T.% Error
4a	2.9193	3.5028	0.0704	2.3291	3.2293	1.8804	2.3219
4b	0.6770	1.3763	0.0833	2.1392	0.1048	0.8092	0.8650
4c	0.2894	3.0074	0.7573	1.1522	0.7165	3.1408	1.5106
4d	1.1985	2.3211	0.6440	1.8479	0.7674	0.0330	1.1353

Tabla 4. Distancia (Å) de L al punto crítico de enlace en el enlace Pd-L (PBE0/SDD/6-31+G(d) (E=S, Se)).

comp.	E-BCP	S(1)-BCP	N-BCP	Cl-BCP
4a	1.18342	1.20906	1.01341	1.18985
4b	1.19459	1.20463	1.01265	1.1912
4c	1.125502	1.21706	1.00885	1.19561
4d	1.125562	1.2137	1.01573	1.19263

Tabla 5. Distancia (Å) de Pd al punto crítico de enlace en el enlace Pd-L (PBE0/SDD/6-31+G(d) (E=S, Se)).

comp.	Pd-E	Pd-S(1)	Pd-N	Pd-Cl
4a	1.10561	1.11827	1.06294	1.11204
4b	1.11418	1.11933	1.05957	1.11152
4c	1.13601	1.12576	1.05848	1.11218
4d	1.13715	1.12434	1.06331	1.1121

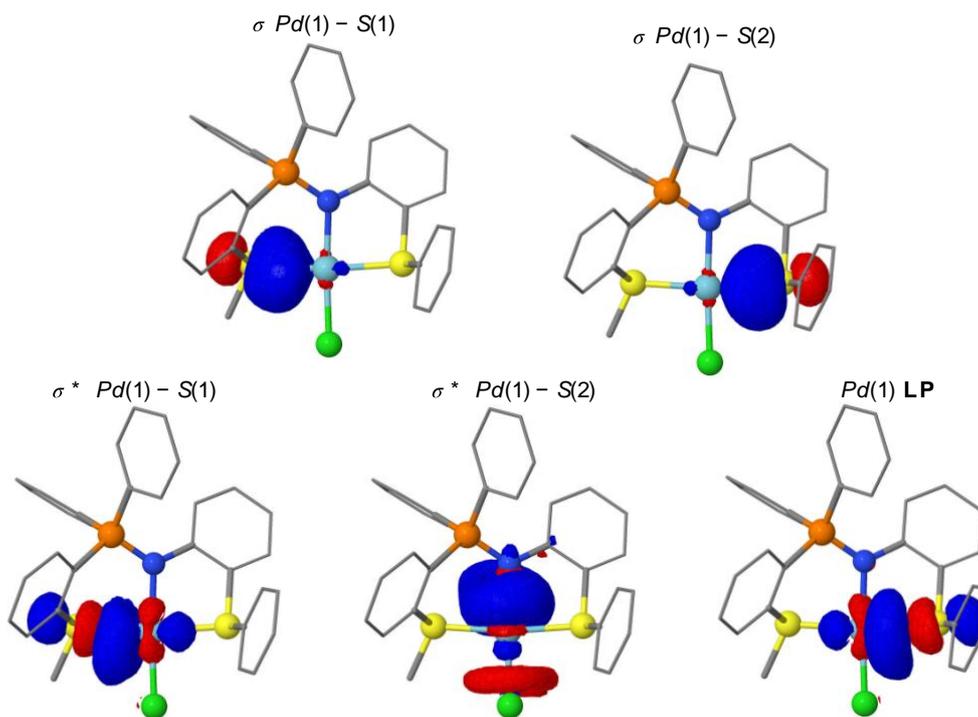
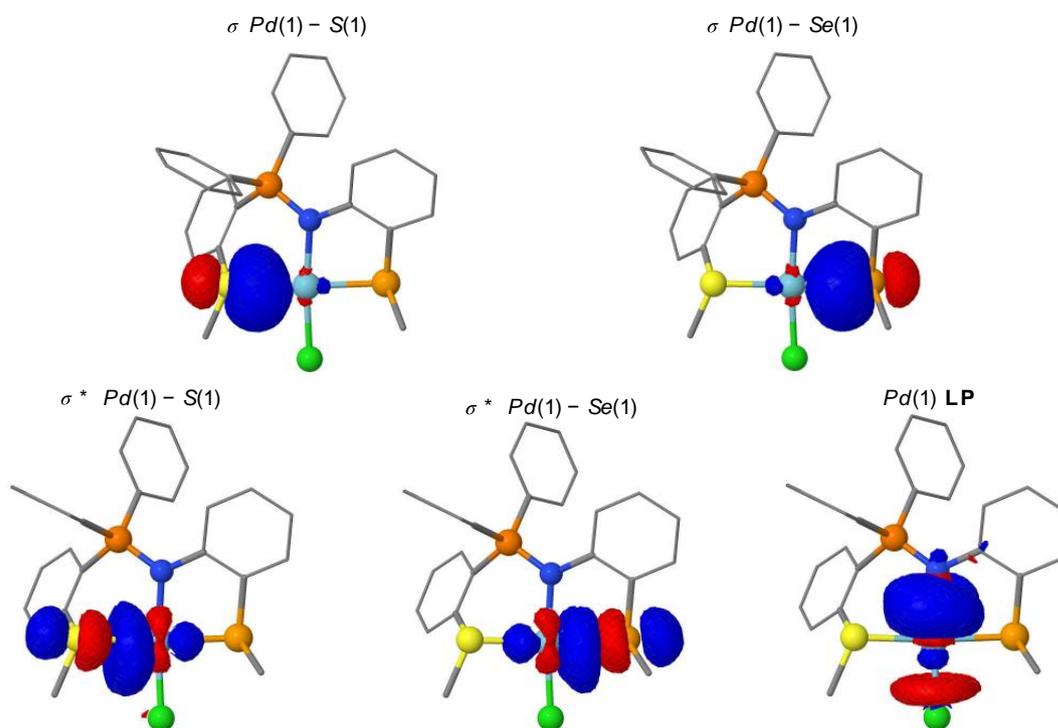
Tabla 6. Valores topológicos de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace (a.u.) (PBE0/SDD/6-31+G(d)).

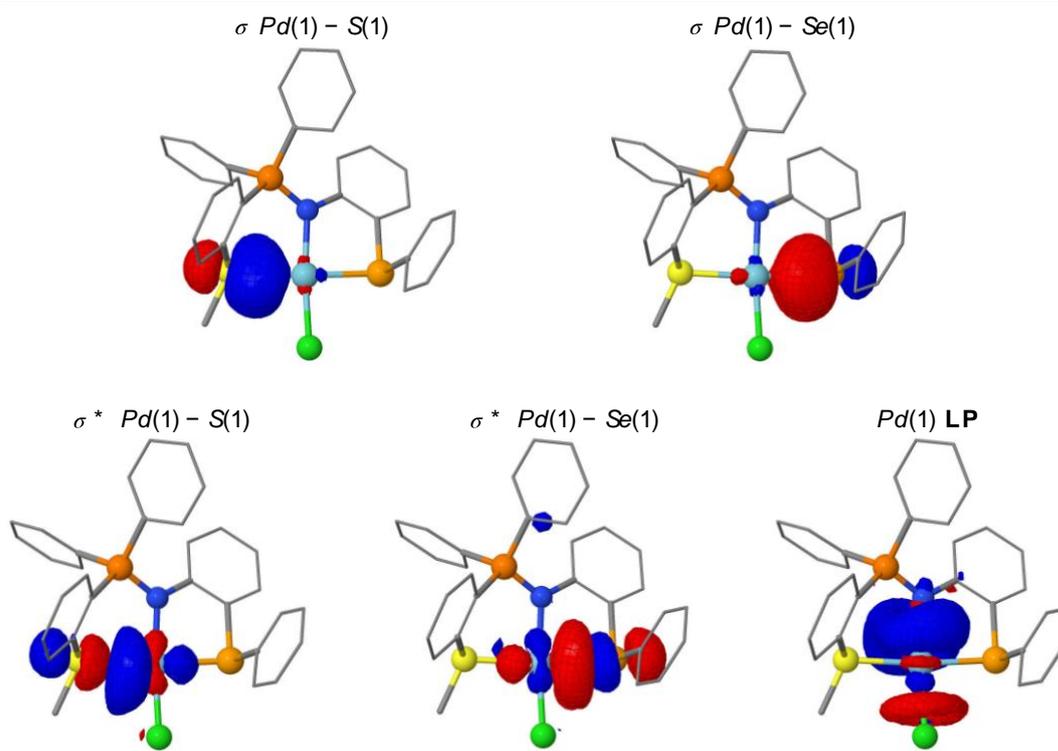
comp	bond	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$H(r)$	$ V(r) /G(r)$	ϵ	H/rho
4a	Pd-S(1)	0.08752	0.22389	0.07987	-0.10377	-0.02390	1.29923	0.09774	-0.27308
	Pd-Cl	0.08661	0.23637	0.08039	-0.10169	-0.02130	1.26493	0.07566	-0.24592
	Pd-S(2)	0.09651	0.22681	0.08596	-0.11523	-0.02926	1.34041	0.05773	-0.30323
	Pd-N	0.09562	0.40853	0.12027	-0.13841	-0.01814	1.15082	0.06185	-0.18970
4b	Pd-S(1)	0.08832	0.22084	0.07962	-0.10402	-0.02441	1.30656	0.08657	-0.27634
	Pd-Cl	0.08656	0.23703	0.08055	-0.10185	-0.02130	1.26439	0.07908	-0.24605
	Pd-S(2)	0.09201	0.22008	0.08168	-0.10834	-0.02666	1.32640	0.06546	-0.28975
	Pd-N	0.09640	0.41110	0.12135	-0.13993	-0.01858	1.15310	0.06565	-0.19273
4c	Pd-S(1)	0.08556	0.21445	0.07654	-0.09946	-0.02293	1.29954	0.08273	-0.26795
	Pd-Cl	0.08535	0.23772	0.08012	-0.10080	-0.02069	1.25819	0.06587	-0.24237
	Pd-Se	0.09045	0.16013	0.07006	-0.10009	-0.03003	1.42861	0.02503	-0.33199
	Pd-N	0.09859	0.40538	0.12120	-0.14106	-0.01986	1.16383	0.05202	-0.20139
4d	Pd-S(1)	0.08571	0.21949	0.07778	-0.10069	-0.02291	1.29453	0.09615	-0.26726
	Pd-Cl	0.08593	0.23643	0.08007	-0.10103	-0.02096	1.26182	0.07452	-0.24395
	Pd-Se	0.08926	0.16528	0.07051	-0.09971	-0.02920	1.41405	0.04629	-0.32710
	Pd-N	0.09477	0.40543	0.11899	-0.13662	-0.01763	-1.14818	0.06761	-0.18605

Tabla 7. Carga atómica (QTAIM) (PBE0/SDD/6-31+G(d)) (E=S, Se).

AIM charge	4a	4b	4c	4d
Pd	0.549	0.570	0.476	0.541
Cl	-0.530	-0.534	-0.547	-0.538
S	0.245	0.223	0.127	0.221
E	0.209	0.205	0.428	0.505
N	-1.562	-1.618	-1.591	-1.616
P	2.782	2.955	2.934	2.946

9.15 Análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO) 3a-d

Orbitales naturales de enlace del complejo **4b** relevantes.Orbitales naturales de enlace del complejo **4c** relevantes.



Orbitales naturales de enlace del complejo **4d** relevantes.

PAPER



Cite this: *New J. Chem.*, 2022, 46, 9344

Experimental and theoretical insights into the *trans* influence of organo-sulfur and -selenium ligands in 5,6-membered palladium(II) cationic pincer complexes based on iminophosphoranes†

Aurora Rodríguez-Álvarez,^a Cristina E. González-Espinoza,^b
Carla Gabriela Martínez-De-León,^a Mauricio Carrillo-Tripp,^c Minh Huy Hô^a and
Jean-Michel Grévy^{b,*a}

Novel iminophosphorane based heterotridentate SNS and SNSe ligands with the general formula $\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{Ph}_2) = \text{NC}_6\text{H}_4\text{ER}$ (ER = SMe **3a**, SPh **3b**, SeMe **3c**, and SePh **3d**) and their corresponding Pd(II) cationic complexes with tetrafluoroborate counterions **4a–d** have been synthesized and fully characterized by elemental analysis, IR, multinuclear NMR (¹H, ¹³C, ³¹P, and ⁷⁷Se) and MS. The solid-state molecular structures of ligand **3d** and complexes **4a–d** were determined by X-ray crystallography, which confirmed the meridional tridentate SNE coordination of the iminophosphorane ligands, leading to unsymmetrical Pd(II) pincer complex structures containing 5,6-membered fused rings. The structural changes suggest that the nature of the substituent R has a greater control on the *trans* influence of ancillary ligands than chalcogen donor E, decreasing in the following order: SeMe (**4c**) > SMe (**4a**) > SePh (**4d**) > SPh (**4b**). Density functional theory (DFT) calculations at the PBE0/SDD/6-31+G(d) level gave optimized structures with high accuracy. Topological analysis of the electron density using quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) gave more insight into the strength of the Pd–donor atom interactions. Theoretical data coincide with experimental observations in assigning the strongest and weakest *trans* influence to SeMe (**4c**) and SPh (**4d**) ligands, respectively, and show that the nature of both chalcogen atom E and organic substituent R contribute to the *trans* influence.

Received 23rd February 2022,
Accepted 12th April 2022

DOI: 10.1039/d2nj00924b

rsc.li/njc

Introduction

Over the years, growing attention has been focused on significant alterations of the original C_{2v} symmetric structure of pincer ligands to develop various nonclassical hybrid, or unsymmetrical, derivatives that combine most properties of their symmetrical analogues with some unique reactivity and non-typical features.^{1–5}

Desymmetrization of a pincer structure can be achieved through different approaches, including alteration of donor groups by varying substituents at the same donor atoms or varying donor atoms themselves, variation of linkages between the backbone skeleton and donor atoms by varying their length and nature, modification of the central aromatic or heteroaromatic ring symmetry, and finally shifting the central core sideways. Such alterations usually require challenging synthesis and lead to lower yields, which explain that unsymmetrical pincers are less studied than their symmetrical congeners.

However, desymmetrization of metallacycled or chelated pincers is a subject of growing interest, because it allows for additional control of the steric and electronic properties of the system in total that have led to high catalytic activities in various chemical processes, sometimes even exceeding those of symmetric analogues.⁶ For example, altering the hard/soft acid base properties of the donor atoms, or changing the chelate ring size, gives rise to varying steric hindrance and provides structurally responsive ligands with the potential for hemilabile coordination of the donor ligand arms to the metal center.^{7–9} In other words, the preferential release of one of the donors produces ligands that can self-tune their denticity,

^a Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad # 1001, Chamilpa, CP 62209 Cuernavaca, Morelos, Mexico. E-mail: jean.michel@uaem.mx

^b Université de Genève, Département de Chimie Physique 30, Quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

^c Biomolecular Diversity Laboratory, Centro de investigación y de Estudios Avanzados Unidad Monterrey, Vía del Conocimiento 201, PIIT, C.P. 66600 Apodaca, Nuevo León, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available: Selected spectra of MS (FAB+), IR, ³¹P, ¹H, ¹³C, and ⁷⁷Se NMR characterization of complexes. Crystallographic data of ligand **3d** and complexes **4a–d**. Cartesian coordinates for optimized geometry of **4a–d**. CCDC 2132462 (**3d**), 2132186 (**4a**), 2132185 (**4b**), 2132447 (**4c**), and 2132458 (**4d**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d2nj00924b>

creating further opportunity to control the catalytic activity of unsymmetrical pincer compounds. The hemilability results from the changes in the strength and/or nature of the interaction between a specific donor atom and the metal center, which as a consequence, is also affected by the *trans* influence or the tendency for a ligand to weaken the bond *trans* to itself in square planar transition metal complexes.

Pincer frameworks made of 5,6-membered fused rings are certainly the less studied members of the unsymmetrical pincer family. Most examples reported to date are cyclometallated Pd(II) complexes, including a C–Pd bond either from an aryl ring or a carbene, and functionalized with a variety of heteroatom combinations.^{10,11} Only a few 5,6-membered compounds are based on heterotridentate scaffolds, and generally those are based on organic amine or imine compounds functionalized with two identical or two different heteroatom donors as ancillary ligands.^{12–14}

Phosphorus and carbenes are of the most popular donor groups used in pincer scaffolds, however, their palladium(II) complexes can be sensitive to moisture and air, limiting the scope of their application in aqueous medium.¹⁵ This limitation motivated the development of organosulfur and selenium ligand based palladium(II) complexes taking advantage of the strong donor properties of sulfur and selenium.^{16,17} Such complexes are found to be more resistant to moisture, aerobic conditions and elevated temperatures and have been successfully applied in various catalytic processes such as Suzuki–Miyaura and Heck coupling reactions, among others.^{18–21} In addition, coordination complexes with sulfur-based and selenium containing flexible tridentate ligands have been used to model the active sites of metalloproteins or Se containing biomolecules.^{22,23} The group of Singh reported a series of flexible tridentate Schiff bases and amine derivatives including different combinations of group 16 donors (S, Se, and Te) and described their Pd(II) unsymmetrical complexes containing 5, 6-membered fused rings, which were found to be promising as catalysts for Suzuki–Miyaura coupling.^{24,25}

There have been a number of quantum mechanical studies at the DFT level concerning transition metal pincer ligands, to explore the structure, reactivity and spectroscopic properties of the compounds. Most of these explore the catalytic mechanism of action of symmetrical 5,5-membered cyclometallated systems,²⁶ fewer focus on unsymmetrical pincer 5,5-membered structures containing ancillary ligands of varying flexibility, and/or alteration of the hard/soft acid base properties of the donor atoms. As far as we could find out, theoretical studies at the DFT level on unsymmetrical 5,6-membered pincers based on heterotridentate ligands are rather scarce,^{27,28} and the effect of varying the nature of the ancillary ligands on the properties of these complexes, such as the *trans* influence on the structure, bonding and hemilability, is not yet rationalized at the molecular level.

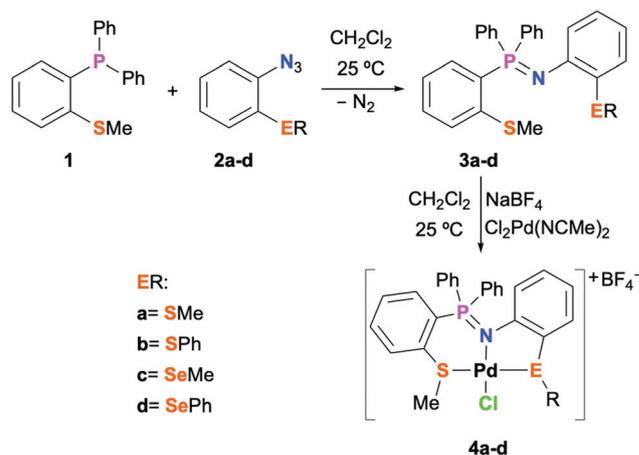
Recently we have shown that multidentate ligands with an iminophosphorane central unit bearing an organosulfur or selenium ancillary donor group readily underwent cyclometallation upon reaction with PdCl₂L₂ under mild conditions, giving rise to robust unsymmetrical CNX or NNX (X = S, Se)

pincer-type palladium(II) complexes with two five-membered fused metallacycles.²⁹ These CNX–Pd(II) complexes have shown good catalytic activity in Suzuki–Miyaura and Mizoroki–Heck cross coupling reactions under soft microwave irradiation under aerobic conditions and, interestingly, NNE–Pd(II) complexes (E = S, Se), exhibited hemilability of either organosulfur or organoselenium ancillary ligands.³⁰ As said before, among the library of pincer complexes, the most common 5,5-membered systems are remotely followed by the 6,6-membered systems, and those including metallacycles or chelate rings of different size are less studied. Therefore, it appeared noteworthy to extend the scope of our studies on iminophosphoranes functionalized with organochalcogen ancillary ligands, from 5,5-membered unsymmetrical pincer complexes to new 5,6-membered systems. In this article, we report a convenient synthesis and full characterization of new tridentate SNS and SNSe iminophosphorane ligands and their Pd(II) 5,6-membered unsymmetrical complexes. The model allows investigating, experimentally and using DFT studies, the *trans* influence of different organochalcogen ancillary ligands on the palladium ligand bonds, and in particular the palladium sulfur bond involved in the formation of a less stable 6-membered ring.

Results and discussion

Synthesis and characterization of ligands **3a–d** and Pd(II) complexes **4a–d**

Scheme 1 summarizes the synthesis of the four new cationic unsymmetrical palladium(II) pincer complexes **4a–d**. Phosphine **1** and arylchalcogen azides **2a–d** were synthesized in the laboratory following previously reported procedures,^{31,32} and used in the Staudinger reaction to synthesize the four new tridentate iminophosphorane ligands **3a–d** in almost quantitative yields (98%) and high purity. All these ligands are isolated as cream-colored crystalline solids melting between 120 °C (organosulfur derivatives) and 140 °C (organoselenium derivatives) that can be kept for months in solid state under a



Scheme 1 Synthesis of ligands **3a–d** and corresponding palladium pincer complexes **4a–d**.

nitrogen atmosphere without decomposition, but hydrolyzed rapidly in solution on contact with air. They are soluble in common anhydrous organic solvents, such as polar chlorinated solvents (CHCl₃, CH₂Cl₂, and 1,2-DCE), DMSO or DMF, as well as in non-polar benzene and toluene. However, they are insoluble in alkanes, diethyl ether and THF.

Initial attempts to synthesize [SNE-Pd(II)]⁺ (E = S, Se) complexes by reaction of the SNE pincer ligands with PdCl₂(MeCN)₂ were only partly successful, since the corresponding [SNE-Pd(II)]⁺ cations with the Cl⁻ counterion, which effectively formed as part of complex product mixtures, were too difficult to isolate and rapidly transformed in solution, presumably due to the marked nucleophile character of the Cl⁻ anion. The problem was conveniently solved by treating the reaction mixture with the halide abstractor NaBF₄ to provide the desired [SNE-Pd(II)]⁺ cationic complexes **4a–d** with the less nucleophilic and less basic BF₄⁻ counterions. These complexes are obtained in 80 to 85% yields after purification as dark-red crystalline solids, air and moisture resistant, soluble in chlorinated solvents and isopropanol.

Spectroscopic analysis

The structures of tridentate ligands **3a–d** and their corresponding unsymmetrical Pd(II) pincer complexes **4a–d** were unambiguously confirmed by multinuclear NMR (³¹P, ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se) and IR spectral data. Their composition was supported by elemental analyses, as well as *m/z* values from FAB(+) MS spectra. In particular, the ³¹P{¹H} NMR spectra of all ligands in CDCl₃ show only one resonance in the expected region for the iminophosphorane moiety, nearby 2 ppm, irrespective of the ER organochalcogen ancillary ligand. The signals in the ⁷⁷Se{¹H} NMR spectra of **3c** (158 ppm) and **3d** (381 ppm) are in the normal range for a methyl-aryl selenoether and for a diaryl selenoether, respectively.

IR analysis shows typical signals due to the ν(P=N) vibration around 1340 cm⁻¹,³³ with a slight 10 cm⁻¹ shift to higher frequency when using E-Me substituents (1353 cm⁻¹ **3a** and 1347 cm⁻¹ **3c**) on the aniline ring compared to the E-Ph substituent (1337 cm⁻¹ **3b** and 1335 cm⁻¹ **3d**).

Besides the signals attributed to the different ER groups (E = S, Se; R = Me, Ph), the ¹H NMR and ¹³C analyses show almost identical data for the four ligands. The SME group involved in the 6-membered chelate ring is steadily observed as a singlet, about 2.1 ppm in ¹H NMR spectra and 18 ppm in ¹³C NMR spectra, for all the ligands. The only noticeable difference is observed for the ER group, as a strong protective effect on the carbon directly bonded to selenium (Me 4.23 ppm; Ph 130.64 ppm) when compared to sulfur (Me 14.63 ppm, Ph 136.99 ppm). All the aromatic carbons and protons are found typical for the corresponding rings.

Upon coordination of ligands **3a–d** to Pd(II), the realization of the κ³-S,N,E-coordination (E = S, Se) with 5,6-membered fused chelate rings in complexes **4a–d** is unambiguously established by means of multinuclear NMR (¹H, ¹³C, ³¹P, and ⁷⁷Se) and IR spectroscopic data. For a start, the coordination of the iminophosphorane donor group is evidenced by a strong and steady downfield shift of the phosphorus resonance in the ³¹P NMR spectra for all the pincer complexes compared to

Table 1 Principal spectroscopic data of ligands **3a–d** and complexes **4a–d**: IR (ν P=N), and δ ppm heteronuclear NMR (δ ³¹P{¹H} and δ ⁷⁷Se{¹H})

Compound (ER)	ν (P=N) cm ⁻¹	δ ³¹ P { ¹ H} 202 MHz CDCl ₃	δ ⁷⁷ Se{ ¹ H} 95 MHz CDCl ₃
3a (SMe)	1353.13	1.04	—
4a (SMe)	1262.50	35.37	—
3b (SPh)	1337.63	1.36	—
4b (SPh)	1264.84	35.9	—
3c (SeMe)	1347.37	2.3	158.30
4c (SeMe)	1259.43	35.25	382.20
3d (SePh)	1335.06	2.95	380.40
4d (SePh)	1258.12	35.86	410.13

that of the corresponding free ligand. The value of δ³¹P shifting is fairly constant (around 35 ppm) and does not seem to rely on a particular class of ER organochalcogen ancillary ligand. Alongside, the resonance of the selenium nucleus in the ⁷⁷Se NMR spectrum of complexes **4c–d** appears to be strongly deshielded compared to that of the free ligands **3c–d** (Δδ⁷⁷Se = + 224 ppm **4c**, + 29 ppm **4d**), thus demonstrating coordination of selenium ancillary donors (Table 1).

The IR spectra of compounds **4a–d** also unequivocally testify for the coordination of the P=N donor group, as the corresponding stretching vibration is markedly shifted to lower frequency, typically around 90 cm⁻¹ for EMe donors (Δν cm⁻¹ = -91 **4a**, -88 **4c**) and, to a lesser extent, for EPh donors (Δν cm⁻¹ = -63 **4b**, -77 **4d**) (Table 1).

The unambiguous assignment of all the NMR spectral data for ligands **3a–d** and their palladium(II) complexes **4a–d** could be achieved from a meticulous analysis of ¹H, ¹³C{¹H}, COSY, HSQC and HMBC experiments (see the ESI†) and allowed us to outline some general trends concerning the effect of SNE tridentate coordination on the complexes compared to the free ligands. The ¹³C NMR analysis is particularly informative, thus, formation of the 6-membered chelate ring causes an upfield shift of the signals attributed to the quaternary carbon bonded to phosphorus (ΔδC = -4 ppm), and to both carbon atoms directly connected with the sulfur atom, with a significantly greater effect for the quaternary aromatic atom (ΔδC = -9 to -11 ppm) than for the Me carbon (ΔδC = -1.5 to -3 ppm). In contrast, the CH carbon atom in the *ortho* position with respect to the phosphorus atom shows a signal shifted around 4 ppm downfield. Formation of the 5-membered chelate ring also produces recurrent effects on the carbon signals of the aniline residue. In particular, the signal belonging to the quaternary aromatic carbon that is directly bonded to the sulfur or selenium atoms also undergoes a strong upfield shift (ΔδC = -7 to -10 ppm). In contrast, the resonance of Me carbons on that side undergoes a strong downfield shift (ΔδC = + 13.90 ppm **4a**, + 26.37 ppm **4c**), whereas the quaternary carbon of the phenyl substituents remains almost unchanged in **4b** and **4d**. Comparing ¹H NMR data between free ligands and complexes also evidence tridentate coordination, even though changes are more subtle. In general, all the signals belonging to the aromatic rings involved in the formation of the 5,6-fused membered chelate rings experience some shifting to higher frequencies, the only exception being the upfield

shift of the proton in the *ortho* position with respect to the phosphorus atom belonging to phenyl forming the 6-membered chelate ring. The greatest downfield shift, approximately 0.5 ppm, occurs for the resonances of the methyl and *ortho* protons of aromatic rings directly bonded to sulfur and selenium donors on either side of the pincer.

X-Ray diffraction analysis

A good quality crystal of **3d**, suitable for its analysis by single crystal X-ray diffraction was grown by slow evaporation of a saturated solution of the compound in CDCl₃ in a closed NMR tube under an N₂ atmosphere. Compound **3d** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (Fig. 1). The data collection and refinement parameters are collected in the ESI,[†] Table S1.

Compound **3d** is monomeric and shows the P atom in a slightly distorted tetrahedral environment, surrounded by three C atoms and the iminic N atom. As expected, the N atom is sp² hybridized and the P=N distances, 1.572(2) Å, fall in the usual range for iminophosphine compounds (1.54 Å to 1.64 Å).³⁴ Both organochalcogen ancillary ligands are oriented towards the same triangular face of the phosphorus tetrahedron. The four heteroatoms, P(1)N(1)S(1)Se(1), arrange in a four-sided polygon that deviates only slightly from planarity: for instance, the maximum deviation in the best least-square plane defined by P(1)N(1)S(1)Se(1) is 0.152 Å and is found for the nitrogen atom. The two *ortho*-disubstituted aromatic rings orientate on the same side of that plane. A strong intramolecular 1,4-type interaction is found between the selenium atom and the iminic nitrogen resulting in a quite short Se(1)–N(1) distance (2.857 Å) compared to similar compounds reported in the Cambridge Structural Database.³⁵ These interactions are commonly observed in a large number of organosulfur compounds and are believed to control the conformation of small and large molecules.^{36,37}

Good quality crystals of complexes **4a–c** were obtained by slow evaporation of saturated solutions of the compounds in CH₂Cl₂/Et₂O mixtures, or in CDCl₃ for **4d**, and their solid state structures have been established by X-ray diffraction. **4a** and **4c** crystallize in the same triclinic $P\bar{1}$ space group, while **4b** does in the monoclinic $C2/c$ space group and finally **4d** in the trigonal

crystal system $P3_221$. All the compounds show a monomeric structure with one molecule per asymmetric unit. Cations **4a–c** crystallize with one molecule of CH₂Cl₂ in the asymmetric unit and as expected with the BF₄[−] counterion, however **4d** serendipitously crystallizes with the 1/2[Pd₂Cl₆]^{2−} counterion and one CDCl₃ molecule.

The data collection and refinement parameters are collected in ESI[†] Tables S2–S5. All structures evidence the anticipated 5,6-membered fused chelate rings and show the Pd atom in a slightly distorted square planar environment, coordinated to the S, N and E (E = S, Se) atoms of the ligands and one chloride anion (Fig. 2 and 3). These results unequivocally confirm the previously proposed SNE-Pd(II) unsymmetrical pincer structures based on spectroscopic evidence (For complete labeling see Fig. 9).

In the four complexes, the sum of the angles around the iminic nitrogen N(1) [P(1)–N(1)–C(14), C(14)–N(1)–Pd(1), and P(1)–N(1)–Pd(1)] is very close to 360° (359.5° to 359.82°), indicating a trigonal planar geometry of an sp² hybridized nitrogen atom. The 5-membered chelate ring presents an envelope like conformation, with one small N(1)–C(14)–C(19)–E [E = S(2), Se(1)] and one large C(19)–C(14)–N(1)–Pd(1) torsion angle, responsible for the presence of a flattened aniline side and a steep Pd-side. The flattened side is more flat with phenyl substituents than with methyl substituents and in consequence, the angle between the mean plane of the flat side

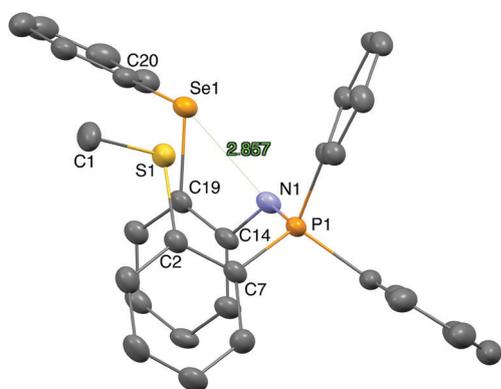


Fig. 1 Molecular structure of **3d** (H atoms are omitted for clarity; thermal ellipsoid set at 50% probability) showing the Se(1)–N(1) short distance in Å.

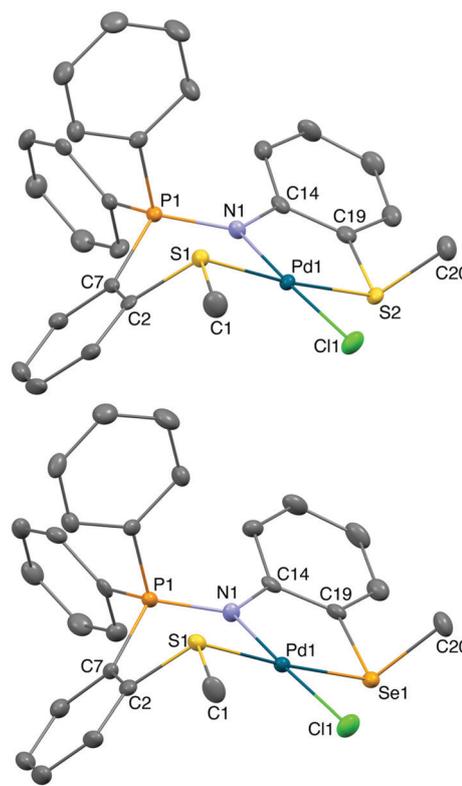


Fig. 2 Molecular structures of **4a** (up) and **4c** (down) (H atoms, the BF₄[−] counterion and the solvent molecule are omitted for clarity; thermal ellipsoid set at 50% probability).