



**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 Y REACTIVIDAD DE LIGANTES TIPO
DISILILDIFOSFINA Y SILILBENCILFOSFINA FRENTE A
PRECURSORES DE METALES DE TRANSICIÓN**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

Licenciado en Ciencias (Química)

FRANCISCO JOSÉ PALACIOS CAN

Director de Tesis:

Dra. Virginia Montiel Palma

DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "ESTUDIO Y REACTIVIDAD DE LIGANTES TIPO DISILILDIFOSFINA Y SILIBENCILFOSFINA FRENTE A PRECURSORES DE METALES DE TRANSICIÓN" que presenta el alumno Francisco José Palacios Can (5620170801) para obtener el título de Maestro en Ciencias.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Juventino J. García Alejandre FQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	Aprobado	Lt hijl
Dr. Iván Castillo Pérez IQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Nazario López Cruz CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr- Hugo Tlahuext Romero CIQ-UAEM	Aprobado	

*Chez moi, y'a du soleil quarante jours par an
Tu peux passer la plupart de l'année à l'attendre,
Je regardais par la fenêtre, enfermé dans ma chambre,
J'piais pour la fin d'l'averse et aller faire d'la rampe,
J'connais qu'le bruit d'la pluie, qu'l'odeur du béton mouillé,
Si j'suis parti, c'est parce que j'avais peur de rouiller,*

*Trempé, je n'aurais jamais pensé,
Qu'le mauvais temps finirait par me manquer...*

*At home, there's sunshine forty days a year,
You can spend most of the year waiting for it,
I was looking out the window, locked in my room,
I was praying for the end of the rain to go to the ramp,
I only know the sound of rain, the smell of wet concrete,
The only reason I left was because, I was afraid of rusting,*

*Soaked, I never thought,
That I'd end up missing the bad weather...*

*En casa, hay sol durante cuarenta días al año,
Puedes pasar la mayor parte del año esperando por ello,
Mirando por la ventana, encerrado en mi cuarto,
Oraba para que la lluvia terminara y poder ir a la cuesta,
Sólo conozco el sonido de la lluvia y el aroma del concreto húmedo,
La única razón por la cual huí, es porque tenía miedo de oxidarme,*

*Empapado, nunca pensé,
Que terminaría extrañando el mal clima...*

La pluie – OrelSan

AGRADECIMIENTOS

A mis padres **Francisco Palacios de la Luz** y **Laura Esther Can Moo** quienes, sin su apoyo incondicional tanto en lo económico como en lo personal; por sus valiosos consejos; por aquellos regaños que bien merecidos tenía; por el afecto y amor que siempre he recibido, así como por los viajes interminables y por muchas cosas más en la lista, es que esta tesis se las dedico, con mucho esfuerzo y cariño.

A mi hermano **Hugo**, quien hizo menos estresante los tiempos de estudio que llevé y por algunas circunvalaciones que se han difuminado con el paso de los años, es por tanto que le agradezco infinitamente. Así también a mis abuelos **Gloria, José, Josefina y Teófilo[†]**, y a **Eli** y **Mita-Mita**, quienes forman parte integral de mi vida, hoy y siempre. Sin olvidar, claro, a mi querido Oso, astuto perro.

A mis amigos y compañeros, **Vicky, Jacobo, Ingrid, Julio, Cynthia, Ernesto** y **Gaby**, de quien me llevo gratos e irreverentes momentos que hicieron más que ameno el trabajo dentro del laboratorio. Así también a **Grecia, Diana, Mónica, Arbeli, David** (del Lab. 8) y a **David A.S.G.**, con quienes algunos desde la carrera y ahora la maestría, he podido tener amistad y también momentos sin igual (además de deber una que otra salida).

A esas personitas de cuyos nombres siempre resuenan de pies a cabeza, en mi mente y corazón: a **Alan, Lucinda (Lucii), Selene, Erika (Cucha), Alexis, Laura (Mariie)**; por su innegable apoyo, cariño, amor y longeva amistad, pese a que la distancia sea comúnmente enorme y atemporal. Por todos esos momentos de risas, pláticas complicadas, por los viajes realizados (y por aquellos que aún les debo), por mucho más que cada uno sabe con clara particularidad; gracias de verdad por estar ahí.

Con especial agradecimiento al **Dr. Robin Perutz** y al **Dr. Naser Jasim** del Departamento de Química de la Universidad de York, por haberme permitido trabajar en su equipo de trabajo, del cual me llevo una grata experiencia tanto en lo profesional como en lo personal. Igualmente, a mis compañeros **Khanittha (Katy), Mina, Eduardo, y Philip**, por hacer amena mi estancia en York. Agradecimientos a la **Dra. Sylviane Sabo-Etienne** por su enorme apoyo para con mi trabajo de maestría, así como nuevamente a **Vicky Corona** por dedicar un tiempo a ayudar con la caracterización de mis muestras en las instalaciones del LCC. También al **Dr. Rodrigo Morales Cueto** por su amable apoyo y tutoría durante estos últimos años. Y a **Luisa Rodríguez** del IPN-CINVESTAV (Zacatenco) por el apoyo en la adquisición de espectros de muchas de mis muestras. Sin su apoyo no se hubiera completado esta tesis.

También agradecer a la **Dra. Virginia Montiel**, así como al resto de H. Sínodo conformado por el **Dr. Juventino García, Dr. Herbert Höpfl, Dr. Iván Castillo, Dr. Hugo Tlahuext** y al **Dr. Nazario López**, por sus amables consejos y sugerencias en la realización de mi tesis de maestría.

Y finalmente, un reconocimiento a mi propio *ego*, en virtud del esfuerzo y parte de necesidad impartida a esta tesis y, sobre todo al estudio, del cual nunca he visto como un requisito, pero sí una necesidad constante...

por tanto, a todos... ¡GRACIAS!

Esta tesis fue desarrollada en el Laboratorio 207 del Centro de Investigaciones Químicas, perteneciente al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, IICBA, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Así también, parte del trabajo se desarrolló en las instalaciones del Departamento de Química de la Universidad de York, Reino Unido, bajo la supervisión del Dr. Naser Jasim y del Prof. Robin N Perutz.

Los resultados de esta tesis fueron presentados en congresos de índole nacional e internacional en la modalidad de póster:

1. International Conference on Polymers and Advanced Materials *POLYMAT*. Presentación de póster con el trabajo: **“Synthesis and characterization of disilylbenzylphosphine metal complexes”**. Octubre 15 – 19, 2017, Huatulco, Oaxaca, Mex.
2. XIV Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica (*AMQO*), con la presentación de póster del trabajo: **“Síntesis, caracterización y reactividad de ligantes tipo hidrosililbencilfosfina hacia [Pt(PPh₃)₃]”**. Marzo 22 y 23, 2018, CINVESTAV (Mérida), Yucatán, Mex.
3. XV Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica (*AMQO*), con la presentación de póster del trabajo: **“Adición oxidativa de haluros de arilo hacia [Ni(COD)₂] y estudio en disolución de interacciones no covalentes en complejos de NiF(II)”**. Abril 08 – 12, 2019, CIQ (UAEM), Cuernavaca, Mor., Mex.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO 1 – FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.2 PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DE LOS ENLACES Si-Si Y Si-H	2
1.1.1 Propiedades del enlace Si-Si	3
1.1.2 Propiedades del enlace Si-H	5
1.3 REACTIVIDAD DE DISILANOS E HIDROSILANOS HACIA METALES DE TRANSICIÓN	9
1.3.1 Hidrosilanos: reactividad hacia metales de transición	9
1.3.2 Disilanos: reactividad hacia metales de transición	15
1.4 SILILFOSFINAS Y SU COORDINACIÓN A METALES DE TRANSICIÓN	18
1.5 HIPÓTESIS.....	23
1.5.1 Hipótesis general	23
1.5.2 Síntesis de di(sililbencilfosfinas): L1, L2 y L3.....	24
1.5.3 Síntesis de hidrosililbencilfosfinas: L4, L5, L6 y L7	25
1.5.4 Reactividad de ligantes L1 y L2 hacia Ir/Rh(I)	26
1.5.5 Reactividad de ligantes L1 y L2 hacia Ru(II)	27
1.5.6 Reactividad de ligantes L3 a L6 hacia Pt(0).....	28
1.6 OBJETIVOS DEL PROYECTO	29
1.6.1 Objetivo general	29
1.6.2 Objetivos particulares.....	29
1.7 REFERENCIAS.....	30
CAPITULO 2 – LIGANTES TIPO DISILILDIFOSFINA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	36
2.1 INTRODUCCIÓN.....	37
2.2 ANTECEDENTES: LIGANTES DISILILDIFOSFINA, SÍNTESIS Y SU COORDINACIÓN HACIA METALES DE TRANSICIÓN	37
2.3 RESULTADOS: SÍNTESIS DE LIGANTES TIPO $[\text{R}^{\text{Ph}}\text{PSi-SiP}^{\text{R}}]^{\text{Me}}$ Y $[\text{PhPSi-Si}]^{\text{Me}}$	41
2.3.1 Caracterización del ligante L1 – $[\text{PhPSi-SiP}^{\text{Ph}}]^{\text{Me}}$	42
2.3.2 Caracterización del ligante L2 – $[\text{CyPSi-SiP}^{\text{Cy}}]^{\text{Me}}$	46
2.3.3 Caracterización del ligante L3 – $[\text{PhPSi-Si}]^{\text{Me}}$	53
2.4 CONCLUSIONES.....	57
2.5 PERSPECTIVAS.....	57
2.6 REFERENCIAS.....	58
CAPITULO 3 – REACTIVIDAD DE LIGANTES L1 Y L2 HACIA IRIDIO Y RODIO	59
3.1 RESULTADOS: REACTIVIDAD DE LIGANTES L1 Y L2 HACIA LOS COMPUESTOS (1,5-CICLOOCTADIENO)-CLORO IRIDIO/RODIO(I) DIMÉRICOS	60
3.1.1 Reacción de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ con el ligante L1.....	60
3.1.2 Mecanismos de reacción en la formación de los complejos IrL1 e $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$	83
3.1.3 Reacción de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ con el ligante L2	86
3.1.4 Reacción de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ con los ligantes L1 y L2.....	93
3.2 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS COMPUESTOS ML1 Y ML2	96
3.3 CONCLUSIONES.....	101
3.4 PERSPECTIVAS.....	101
3.5 REFERENCIAS.....	102

CAPITULO 4 – REACTIVIDAD DE LOS LIGANTES L1 Y L3 HACIA PLATINO.....	105
4.1 REACCIÓN DE [Pt(PPh ₃) ₃] CON LOS LIGANTES L1 Y L3.....	106
4.1.1 Estudio en estado sólido de cis-[Pt{Ph ₂ P(o-C ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₂)} ₂], “PtL1”.....	106
4.1.2 Síntesis del complejo [Pt{Ph ₂ P(o-C ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₂)}(PPh ₃)(SiMe ₃)], “PtL3”.....	111
3.1.5 Mecanismos de reacción en la formación de los complejos PtL1 y PtL3.....	125
4.2 CONCLUSIONES.....	127
4.3 PERSPECTIVAS.....	127
4.4 REFERENCIAS.....	128
CAPITULO 5 – REACTIVIDAD DE LOS LIGANTES L1 Y L2 HACIA RUTENIO	130
5.1 ANTECEDENTES: ROTORES Y GIROSCOPIOS MOLECULARES BASADOS EN ESTRUCTURAS ORGÁNICAS Y EN METALES DE TRANSICIÓN	131
5.2 REACCIÓN DE [RuCl ₂ (CO) ₃] ₂ CON LOS LIGANTES L1 Y L2.....	134
5.2.1 Síntesis del complejo [μ-Ph ₂ P(o-C ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₂) ₂ PPh ₂] ₂ Ru ₂ Cl ₄ (CO) ₄ , “RuL1”.....	134
5.2.2 Estudio de la reactividad del ligante L2 hacia [RuCl ₂ (CO) ₃] ₂ para la formación de RuL2.	139
5.3 CONCLUSIONES.....	141
5.4 PERSPECTIVAS.....	141
5.5 REFERENCIAS.....	142
CAPITULO 6 – LIGANTES SILILBENCILFOSFINA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	144
6.1 INTRODUCCIÓN.....	145
6.2 ANTECEDENTES: HIDROSILILFOSFINAS DE TIPO Ph ₂ {P(o-C ₆ H ₄ CH ₂)SiR ₂ H Y SU REACTIVIDAD HACIA METALES DE TRANSICIÓN	146
6.3 CARACTERIZACIÓN DEL ORGANOLITIADO ^{Cy} PCH ₂ Li	150
6.4 SÍNTESIS DE LIGANTES TIPO [CyPSi-H] ^R	154
6.4.1 Caracterización del ligante L4 – [CyPSi-H] ^{Me}	155
6.4.2 Caracterización del ligante L5 – [CyPSi-H] ^{iPr}	160
6.4.3 Caracterización del ligante L6 – [CyPSi-H] ^{Ph}	163
6.4.4 Caracterización del ligante L7 – [CyPSi-H] ^{MePh}	169
6.5 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE LOS LIGANTES L4 A L7	173
6.6 CONCLUSIONES.....	177
6.7 PERSPECTIVAS.....	178
6.8 REFERENCIAS.....	178
CAPITULO 7 – REACTIVIDAD DE LIGANTES L4 A L7 HACIA PLATINO	180
7.1 INTRODUCCIÓN.....	181
7.2 ANTECEDENTES: SILIL-COMPLEJOS DE Pt	181
7.3 REACTIVIDAD DE [Pt(PPh ₃) ₃] CON LOS LIGANTES TIPO [CyPSi-H] ^R	185
7.3.1 Reactividad de [Pt(PPh ₃) ₃] con el ligante L4	185
7.3.2 Reactividad de [Pt(PPh ₃) ₃] con el ligante L6.	193
7.3.3 Reactividad de [Pt(PPh ₃) ₃] con el ligante L7.	200
7.3.4 Reactividad de [Pt(PPh ₃) ₃] con el ligante L5.	207
3.1.6 Mecanismos de reacción en la formación de los complejos sililplatino(II)	208
7.4 CONCLUSIONES.....	211
7.5 PERSPECTIVAS.....	212
7.6 REFERENCIAS.....	212

APÉNDICE 1 – ADICIÓN OXIDATIVA DE HALUROS DE ARILO HACIA [Ni(COD)₂] Y ESTUDIO EN DISOLUCIÓN DE INTERACCIONES NO COVALENTES EN COMPLEJOS DE NIQUEL(II)	214
8.1 INTRODUCCIÓN.....	215
8.2 ANTECEDENTES.....	215
8.2.1 Adición oxidativa del enlace C–X hacia metales de transición con X = halógenos.	215
8.2.2 Interacciones no covalentes por enlace de halógeno (Halogen bonding, XB).	216
8.2.3 Complejos fluoruro de níquel, [M–F], de tipo <i>trans</i> –[NiF(PR ₃) ₂ (Arilo)]	217
8.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO <i>trans</i> –[NiX(PET ₃) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ R)]	221
8.3.1 Reactividad de [Ni(COD) ₂]/PET ₃ hacia haluros de arilo.	221
8.3.2 Reactividad de [Ni(COD) ₂]/PET ₃ hacia <i>p</i> -iodoanilina	231
8.4 SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO <i>trans</i> –[NiF(PET ₃) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ R)]	235
8.4.1 Reactividad de complejos tipo [NiX(<i>p</i> R)] (R = Me, OMe y NMe ₂ , y X = I, Br), hacia TMAF	235
8.5 ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POR ENLACE DE HIDRÓGENO Y HALÓGENO	243
8.6 CONCLUSIONES.....	244
8.7 PERSPECTIVAS.....	246
8.8 REFERENCIAS.....	246
SECCIÓN EXPERIMENTAL	248
9.1 CONDICIONES GENERALES.....	249
9.2 SÍNTESIS DEL PRECURSOR Ph ₂ P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₃)	250
9.3 SÍNTESIS DE PRECURSORES METÁLICOS DE Ir, Rh y Pt.....	251
9.3.1 Síntesis de [Pt(PPh ₃) ₃].....	251
9.3.2 Síntesis de [IrCl(COD)] ₂	253
9.3.3 Síntesis de [RhCl(COD)] ₂	253
9.4 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA SÍNTESIS DE LIGANTES [R ^ψ Si-Si ^{R^ψ}] ^{Me}	254
9.5 SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO ML1 Y ML2 CON M = Ir, Rh Y DE LOS COMPUESTOS [Ir{ ^{Ph} PSi} ₂ ^{Me}] Y RuL1	256
9.5.1 Síntesis del complejo [(η ⁴ -C ₈ H ₁₂)IrP(C ₆ H ₅) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂)] ₂	256
9.5.2 Síntesis del complejo [(η ⁴ -C ₈ H ₁₂)IrP(C ₆ H ₁₁) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂)] ₂	256
9.5.3 Síntesis del complejo [(η ⁴ -C ₈ H ₁₂)RhP(C ₆ H ₅) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂)] ₂	257
9.5.4 Síntesis del complejo [(η ⁴ -C ₈ H ₁₂)RhP(C ₆ H ₅) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂)] ₂	258
9.5.5 Síntesis del complejo [Ir{(C ₆ H ₅) ₂ P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂)}] ₂	258
9.5.6 Síntesis del complejo [Ru ₂ (CO) ₄ Cl ₄ (P(C ₆ H ₅) ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂))] ₂	260
9.6 SÍNTESIS DE LIGANTE L3 - [R ^ψ Si-Si] ^{Me} Y DEL COMPLEJO PtL3	261
9.6.1 Síntesis del complejo [Pt{Ph ₂ P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ SiMe ₂)}(PPh ₃)(Si(CH ₃) ₃)].....	262
9.7 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA SÍNTESIS DE LIGANTES [C ^ψ PSi-H] ^R	263
9.8 SÍNTESIS DE COMPLEJOS FOSFINOSILPLATINO.....	267
9.8.1 Síntesis del complejo [Pt{(C ₆ H ₁₁) ₂ P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂)}] ₂	267
9.8.2 Síntesis del complejo [PtH(PPh ₃){(C ₆ H ₁₁) ₂ P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ SiPh ₂)}] ₂	268
9.8.3 Síntesis del complejo [Pt{(C ₆ H ₁₁) ₂ P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ Si(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂)}] ₂	269
9.9 SÍNTESIS DE COMPLEJOS HALURO DE Ni(II)	270
9.9.1 Síntesis general de complejos [NiX(PET ₃) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ R)], con X = Br, I, y R = Me, OMe, NMe ₂	270
9.9.2 Síntesis de complejos [NiF(PET ₃) ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ R)], con R = Me, OMe, NMe ₂	271
9.10 REFERENCIAS.....	273
ANEXOS_ DATOS DE ESPECTROSCOPÍA DE RMN Y CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X	275

ABREVIACIONES

η^n	Hapticidad ($n = 1-6$)
3c-2e	Enlace de 3 centros 2 electrones
Å	Amstrong
AO	Adición Oxidativa
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
C ₆ D ₆	Benceno deuterado
COD	1,5-Ciclooctadieno
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DRX	Difracción de Rayos X
Et	Etilo (-CH ₂ CH ₃)
EtO-, -OEt	Etoxi (-OCH ₂ CH ₃)
Hex	<i>n</i> Hexilo (-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple quantum Coherence</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single quantum Coherence</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
m/z	Relación masa-carga
MT	Metal de transición
Me	Metilo (-CH ₃)
MeO-, -OMe	Metoxi (-OCH ₃)
MHz	Megahertz
mL	Mililitros
mmol	Milimoles
$^nJ_{AB}$	Constante de acoplamiento de núcleos AB a <i>n</i> enlaces
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
Ph	Fenilo (-C ₆ H ₅)
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametiletildiamina
Tol	Tolilo (-C ₆ H ₅ CH ₃)
δ	Desplazamiento químico

RESUMEN

En esta tesis se presentan los resultados de la síntesis y reactividad de dos nuevas familias de ligantes disilildifosfina y sililfosfina, los cuales poseen variaciones estructurales tanto en el átomo de silicio como en el átomo de fósforo. Se presentan los resultados del estudio de reactividad hacia diferentes centros metálicos pertenecientes al grupo del platino (Ru, Ir, Rh y Pt). Se exploraron las características espectroscópicas de los productos formados en solución y en algunos casos también, por difracción de rayos X en estado sólido.

En el **Capítulo 1** se describen los resultados previos de la reactividad tanto de hidrosilanos como de disilanos hacia metales de transición, principalmente del final de la serie transicional. Se describen también algunos reportes acerca del uso de sililfosfinas en la síntesis de nuevos complejos silil-metálicos con potencial actividad catalítica en las reacciones de hidrosililación y sililación deshidrogenante. Por su parte, el **Capítulo 2** resume la síntesis y caracterización de los nuevos ligantes disilildifosfina **L1**, **L2** y **L3**, así como también los antecedentes sobre el uso de ligantes similares, principalmente investigados por el grupo de Ito y Borissou.

En el **Capítulo 3**, la discusión se centra en la reactividad de ligantes tipo disilildifosfina **L1** y **L2** hacia Ir y Rh, y los productos obtenidos. Se observa que los complejos **ML1** y **ML2**, con M = Ir y Rh, son complejos donde el ligante actúa como puente entre centros metálicos, coordinándose solamente mediante el átomo de fósforo sin la ruptura del enlace Si-Si y retención de la molécula de COD. Por otro lado, cuando el producto **IrL1** en presencia de un segundo equivalente de **L1** a temperatura de 120°C en tolueno, genera selectivamente la especie bis-sililada de iridio(III) pentacoordinado previamente obtenida en estudios anteriores, a través de un mecanismo de adición oxidativa del enlace Si-Si hacia el centro metálico.

El **Capítulo 4** se centra en el estudio de la reactividad del ligante **L1** y **L3**, hacia platino y la obtención de los productos de adición oxidativa, **PtL1** y **PtL3**, los cuales se generan selectivamente a temperatura ambiente. Asimismo, en el **Capítulo 5** se presenta la reactividad del ligante **L1** hacia el dímero de Ru(II), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, el cual genera el compuesto ciclotalado **RuL1**, el cual se plantea podría tener características de rotor molecular al llevarse a cabo la coordinación de los átomos de P de dos ligantes **L1** en posición *trans* uno del otro.

En el **Capítulo 6**, es descrita la síntesis de nuevos ligantes sililfosfina, **L4** a **L7**. Estos ligantes poseen características fisicoquímicas que son exploradas a fondo. Se observa que conforme se van cambiando los sustituyentes sobre el átomo de silicio, el desplazamiento químico, así como también la frecuencia vibracional del enlace Si-H es afectada. Asimismo, el análisis estructural de uno de los ligantes a través de Difracción de Rayos X permite identificar la ausencia o presencia de interacciones entre el silicio y fósforo.

El **Capítulo 7** resalta el uso de los ligantes descritos en el **Capítulo 6**, en la generación de nuevos complejos de platino(II). Se describe la reacción de los ligantes **L4** y **L7**, los cuales poseen grupos poco voluminosos que permiten la coordinación de dos equivalentes de ligante, en tanto que el uso de ligantes **L5** y **L6**, cuyos sustituyentes sobre silicio son más voluminosos, no permite la coordinación de un segundo equivalente de ligante. En este caso, la generación de complejos sililhidruro platino se describe.

Finalmente, el **Apéndice 1** presenta los resultados obtenidos de la reactividad de diferentes haluros de arilo hacia el precursor de níquel(0), $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, y las reacciones de metátesis para la formación de complejos organometálicos de Ni enlazados a flúor. Estos compuestos fueron estudiados en solución para determinar la existencia de interacciones no covalentes por puente de hidrógeno y “enlace” de halógeno.

ABSTRACT

In the present research project, the reactivity of new families of disilyldiphosphines (**L1**, **L2** and **L3**) and silylbenzylphosphine (**L4**, **L5**, **L6** and **L7**) ligands, were probed towards low-valent transition metal precursors of Ir, Rh, Ru and Pt. The isolation of new silylphosphine – metal complexes, mainly of platinum and iridium, was achieved via oxidative addition of the Si–Si and Si–H moieties of the new ligands to the transition metal centers. The characterization of all the new complexes was achieved mainly by NMR spectroscopy experiments, while single crystal X-ray diffraction was performed for some of them.

Chapter 1 describes the state of the art on the use of silanes and disilanes for the synthesis of metal complexes, as well as their spectroscopic properties. **Chapter 2** describes previously reported work on disilyldiphosphine ligands, their properties and the reactivity towards Ir, Pd, Cu, Ag and Au, mainly investigated by the groups of Ito and Borissou, as well as the synthesis and characterization of the new disilyldiphosphine ligands **L1**, **L2** and disilylphosphine **L3** which are later used in Chapters 3, 4 and 5.

Chapter 3 describes the results on the synthesis of new disilyldiphosphine–Ir/Rh complexes. The reactivity of ligands **L1** and **L2** towards the dimeric precursors of Ir and Rh, $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$ was probed. In the resulting dimeric complexes, each metal atom is bounded through the phosphorus atom exclusively, without cleavage of the Si–Si moiety. The rupture of the silicon–silicon bond is achieved when a further equivalent of **L1** is added to **IrL1** at high temperature leading to the formation of a pentacoordinate bis–silyliridium complex previously reported and now completely characterized by spectroscopic methods.

Chapter 4 deals with the reactivity of ligands **L1** and **L3** towards platinum precursor, tris(triphenyl)phosphine platinum(0), to selectively generate Pt(II) square planar complexes resulting from the oxidative addition of the Si–Si bond to the metal center at room temperature.

The reactivity of ligand **L1** to the ruthenium precursor $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ is described in **Chapter 5**, which leads to the formation of a 22–membered metallacycle in which the coordination of the disilyldiphosphine ligands in a *trans* fashion allows possible internal rotation of the CO and chloride

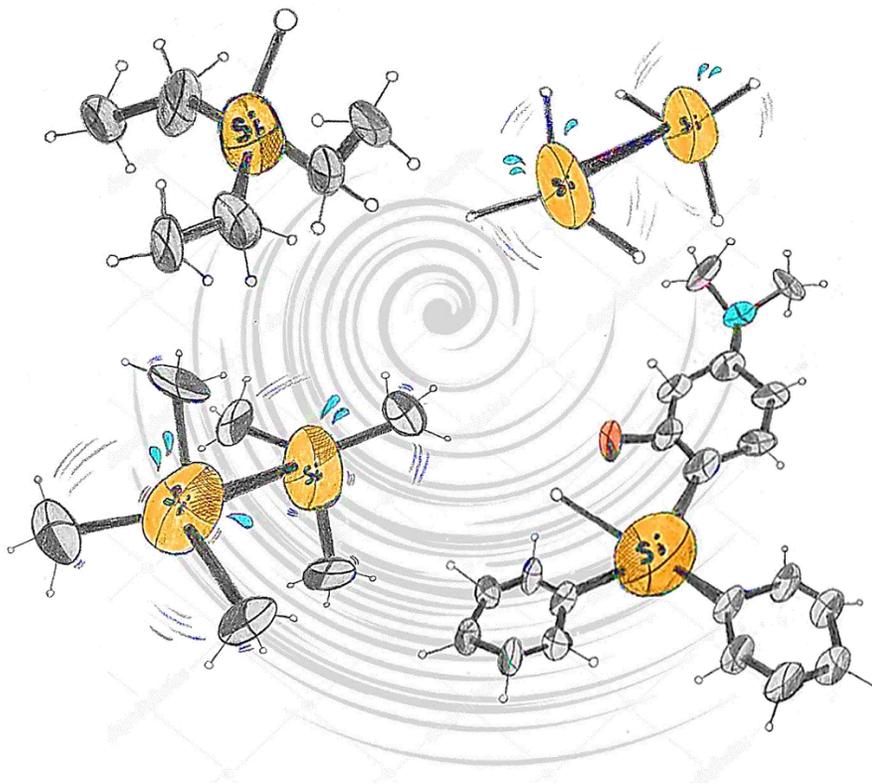
ligands bonded to the ruthenium center, acting as a potential molecular rotor. Preliminary results for **L2** are presented as well.

Chapter 6 describes the synthesis and characterization of a family of new hydrosilylbenzylphosphine ligands which have different substituents at silicon atom (methyl, isopropyl, phenyl and a mix of methyl and phenyl groups, namely **L4**, **L5**, **L6** and **L7**). These new ligands were fully characterized. As for **Chapter 7** gathers the results on the reactivity of the ligands **L4** to **L7** to the metallic precursor tris(triphenyl)phosphineplatinum(0), to generate the square planar complexes **PtL4**, **PtL6** and **PtL7**, while for **PtL5** only characterized *in-situ*.

Finally, in **Appendix 1** is described the results on the oxidative addition of different aryl halides towards the precursor **[Ni(COD)₂]**, as well as the metathesis reactions to generate a new family of organometallic Ni(II) fluoride complexes. These compounds were studied in solution to determine non-covalent interactions (hydrogen and halogen bonding) with different compounds such as iodopentafluorobenzene and indole.

CAPITULO 1

Fundamentación teórica



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

CONTENIDO:

- 1.1 Introducción
- 1.2 Propiedades fisicoquímicas de los enlaces Si-Si y Si-H
- 1.3 Reactividad de disilanos e hidrosilanos hacia metales de transición
- 1.4 Sililfosfinas y su coordinación a metales de transición
- 1.5 Objetivos del proyecto
- 1.6 Hipótesis
- 1.7 Referencias

1.1 INTRODUCCIÓN

Recientemente, la demanda de nuevas metodologías para la síntesis de compuestos organosililados ha ido en aumento debido a las múltiples aplicaciones de éstos en la industria, así como en otras áreas de interés académico como la ciencia de materiales. Desde el punto de vista de ciencia básica, la activación de enlaces silicio-hidrógeno, silicio-silicio y en general de enlaces E–E (E = C, Si, Ge, Sn, B, etc.) por parte de metales del bloque *d* y la caracterización de las especies generadas es de gran relevancia e interés. Pese a la gran cantidad de artículos que existen donde hacen uso de precursores tipo disilano, catalizados por metales de transición (especialmente Pd y Pt) hacia compuestos orgánicos insaturados, pocos esfuerzos se han visto por parte de los grupos de investigación de indagar y caracterizar los intermediarios presentes. La activación de enlaces Si–H por su parte, ha tenido un continuo desarrollo desde hace algunas décadas, siendo ésta la principal ruta de síntesis de compuestos basados en silicio, como se discute en secciones posteriores.

En este capítulo se mostrará de manera concisa las bases teóricas acerca de las propiedades fisicoquímicas de los enlaces Si–H y Si–Si, así como su repercusión en la síntesis de nuevos complejos metálicos que contengan al menos un enlace silicio-metal.

1.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ENLACES Si-Si Y Si-H

El átomo de silicio, ubicado en el tercer periodo de la tabla periódica, posee propiedades intermedias entre las que exhibe el átomo de carbono y sus análogos más pesados (Ge, Sn y Pb). El átomo de Si, con un valor de electronegatividad de $\chi_{\text{Si}} = 1.9$ en la escala de Pauling, es más electropositivo que el carbono ($\chi_{\text{C}} = 2.5$), el hidrógeno ($\chi_{\text{H}} = 2.1$) y algunos metales de transición.^[1,2,3]

Por otro lado, la **Tabla 1.1** muestra algunos valores para las energías de disociación y de distancias de enlace promedio para Si–E (donde E = heteroátomo). Se observa que los enlaces Si–O, Si–F y Si–Cl son los de mayor energía de enlace, mientras que los enlaces Si–H, Si–C, Si–Si y Si–I los de menor energía.

Enlace	Compuesto	Energía de ionización (kJ/mol)	Compuesto	Distancia enlace (pm)
Si – H	Me ₃ SiH	343	D ₃ SiH	148
Si – C	Me ₄ Si	286	Me ₄ Si	189
Si – Si	Me ₃ SiSiMe ₃	300	H ₃ SiSiH ₂ F	233
			(Me ₃ Si) ₄ Si	236
Si – O	Me ₃ SiOMe	530	(H ₃ Si) ₂ O	163.1
	(Me ₃ Si) ₂ O	445	(Me ₃ Si) ₂ O	162.6
	Me ₃ SiOH	430		
Si – F	Me ₃ SiF	590	H ₃ SiF	159.5
			SiF ₄	154
Si – Cl	Me ₃ SiCl	426	H ₃ SiCl	204.8
			SiCl ₄	201
Si – Br	Me ₃ SiBr	334	H ₃ SiBr	220.9
			SiBr ₄	215
Si – I	Me ₃ SiI	240	H ₃ SiI	243
			SiI ₄	243

Tabla 1.1. Energías y distancias de enlace promedio para algunos compuestos representativos basados en silicio. Adaptado de la referencia [4].

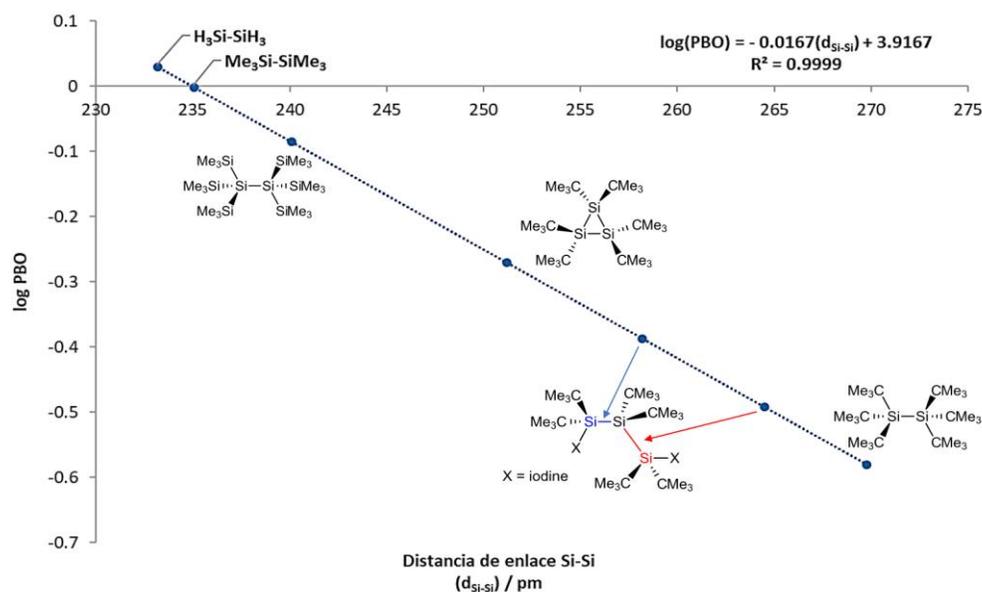
1.1.1 Propiedades del enlace Si-Si

Los enlaces Si-Si son enlaces σ no polarizados que poseen en promedio una energía de disociación de *ca.* 300 kJ/mol (72 kcal/mol) [4], aproximadamente 43 kJ/mol menos que para un enlace Si-H. En RMN de ²⁹Si, los acoplamientos ¹J_{SiSi} generalmente se encuentran entre los 186 a 23 Hz, en tanto que, a dos enlaces, los acoplamientos resultan ser menores a 24 Hz. [5,6] Asimismo, el enlace Si-Si se caracteriza por poseer orbitales σ y σ^* de alta y baja energía, respectivamente, lo cual favorece la interacción de este enlace con metales de transición, especialmente con los del final de la serie (Grupo 10: Ni, Pd y Pt). [7-9]

Los valores de distancia de enlace sencillos Si-Si se encuentran en promedio, para moléculas acíclicas y cíclicas entre 2.358 y 2.372 Å. [10] Esto supone un aumento de 0.8 Å más que para un enlace C-C, lo que favorece el traslape de los orbitales del disilano con los orbitales *d* de los metales de transición. Ejemplos de disilanos con enlaces Si-Si excepcionalmente elongados o muy cortos se tienen para los compuestos hexakis(tert-butil)disilano y hexafluorodisilano, respectivamente. [11-14] Esta propiedad se puede correlacionar con la variación de los sustituyentes sobre el átomo de silicio

en función del efecto estérico que ejercen, mismo que se observa en el **Gráfico 1.1** sobre varios derivados de disilanos donde se muestra el aumento de la distancia de enlace Si-Si respecto a la disminución del orden de enlace. ^[15,16]

El enlace Si-Si resulta ser moderadamente reactivo frente a metales del Grupo 1 (Li, Na, K, Rb, Cs). ^[17,18] Gilman y Lichtenwalter comunicaron los primeros reportes de la ruptura de disilanos simétricos con grupos metilo y fenilo sobre los silicios usando Li metálico en THF como disolvente ^[19]; la posterior adición de un halosilano genera el acoplamiento Si-Si y la formación de disilanos asimétricos. ^[20,21] La facilidad con la que se lleva a cabo la escisión del enlace Si-Si, disminuye en tanto más sustituyentes alquilo están unidos al silicio, y en general, los hexaalquildisilanos no son reactivos frente a estos metales. Por su parte, los hexaarildisilanos y derivados en donde se presente al menos un grupo arilo sobre silicio, tienden a ser mucho más reactivos según lo establecido por Tamao y Kawachi. ^[22,23] La disociación Si-Si en estos sistemas se plantea que procede a partir de la transferencia electrónica (TE) del metal al disilano, que resulta en la elongación del enlace y debilitamiento de este. La contribución π entre el silicio y el areno, **Figura 1.1**, refuerza al enlace Si-C, con lo cual promueve la ruptura específica del enlace Si-Si en reacciones con Li metálico. ^[24]



Gráfica 1.1. Correlación del orden de enlace (Pauling Bond Order, PBO) contra la distancia de enlace Si-Si, donde $\log(PBO) = (d\{1\} - d\{x\})/60$, con $d\{1\} = 235$ pm. Adaptado de ^[15].

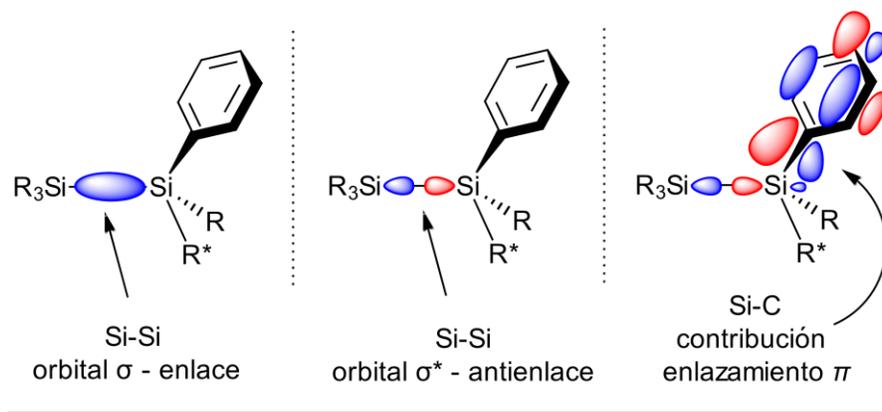


Figura 1.1. Representación de orbitales moleculares del enlace Si-Si y la estabilización π por interacción del areno al orbital σ^* de antienlace. Adaptado de ^[24]

1.1.2 Propiedades del enlace Si-H

Por su parte, el enlace Si-H es un enlace σ polarizado, más básico que el enlace H-H y que el Si-Si, por tanto, un mejor donador de densidad electrónica. Efectivamente, los hidrosilanos, $[\text{SiH}_n\text{R}_{4-n}]$, son materias primas versátiles, muy usadas en la generación de complejos metal-silicio (M-Si). Al igual que el dihidrógeno, los hidrosilanos pueden enlazarse a metales transicionales a través de interacciones no clásicas de tipo 3c-2e, formando complejos σ estables.

Este fenómeno se explica a través de la retrodonación de la densidad electrónica del metal mediante orbitales d , a orbitales de antienlace en los hidrosilanos, lo que genera una mayor estabilidad. Dado que la interacción de retrodonación debilita el enlace Si-H del hidrosilano, se produce una disminución del orden de enlace entre hidrógeno y silicio (un aumento de la distancia Si-H), pudiendo generarse en principio, una serie de especies a lo largo de la coordenada de reacción que presentarían una gama de interacciones Si-H que podrían ir desde las débiles no clásicas hasta más fuertes que resulten en la adición oxidativa del enlace, y en la formación de especies hidrurosililo metálicas (**Figura 1.2**).

La distancia de enlace Si-H se encuentran generalmente entre 1.46 y 1.49 Å, aproximadamente 0.38 Å más que para un enlace C-H. Es debido a esto último que el traslape de orbitales del fragmento Si-H con orbitales d de un metal de transición sea muy favorable. ^[25]

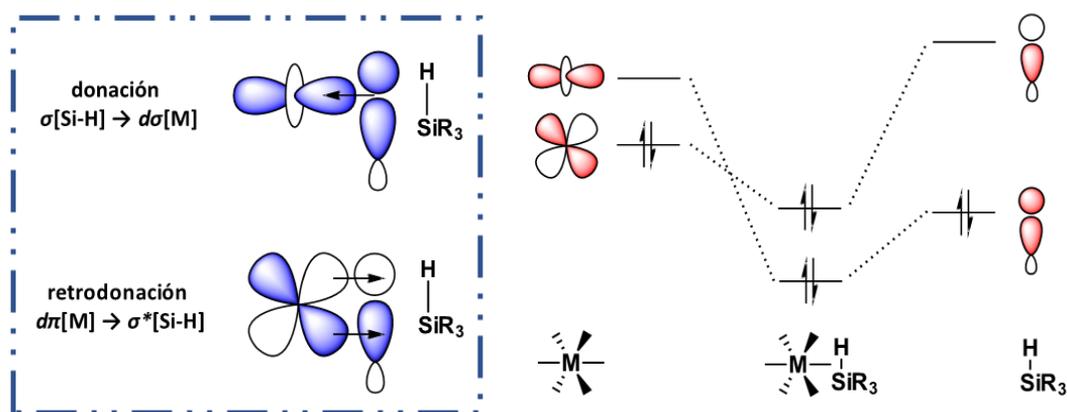
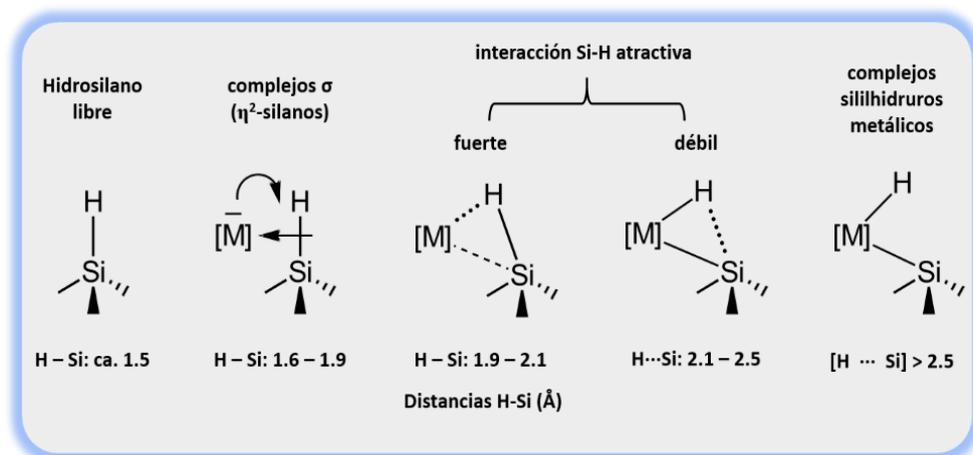


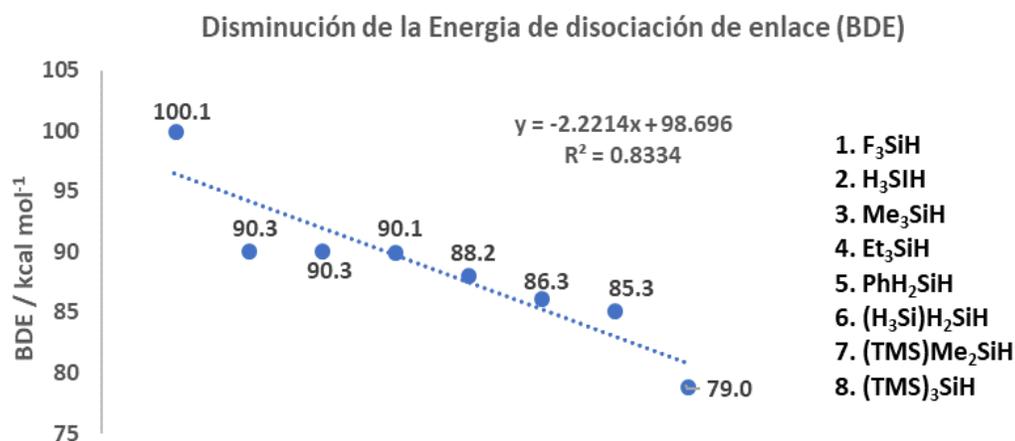
Figura 1.2. Donación σ de la densidad electrónica del hidrosilano al metal, y retrodonación mediante orbitales del metal a orbitales de antienlace del Si-H. Adaptado de ^[33]

El enlace Si-H, dependiendo de los sustituyentes unidos a silicio, presenta un amplio rango de energías de disociación. Por ejemplo, para la serie de hidrosilanos: F_3SiH , H_3SiH , Me_3SiH , Et_3SiH , PhH_2SiH , $(\text{H}_3\text{Si})\text{H}_2\text{SiH}$, $(\text{TMS})\text{Me}_2\text{SiH}$, $(\text{TMS})_3\text{SiH}$; se observa una disminución de la energía de disociación de enlace, tal como se observa en la **Gráfica 1.2**. Esta disminución se atribuye al efecto desestabilizante que genera la adición de grupos sililo unidos al Si-H, que también está relacionada con el cambio de electronegatividad de los sustituyentes alrededor del átomo de Si. ^[26]

En RMN de ^{29}Si y/o ^1H , se observan los acoplamiento a un enlace $^1J_{\text{HSi}}$, con valores que oscilan entre los 75 a 420 Hz; en tanto que, a dos enlaces, los valores de acoplamiento resultan ser menores a 13 Hz. En algunos casos pueden observarse los acoplamiento a tres enlaces, sin embargo, estos tienden a ser inferiores a 8 Hz por lo que generalmente no son posibles de identificar. ^[27] Así también

la constante de acoplamiento está en función de los sustituyentes unidos al átomo de silicio. Para la serie de hidrosilanos SiH_3X ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I) se observa un incremento no sólo de la distancia Si-H , sino también del H-Si-H ocasionado por el efecto del sustituyente. [28–30]

Asimismo, se puede observar una correlación entre las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{HH}}$ y $^1J_{\text{HSi}}$ en los compuestos SiH_3X y SiH_2X_2 y el número de sustituyentes X sobre silicio. Es de notar que los compuestos fluorosililados, así como también los que poseen enlaces Si-N y Si-O , se pueden correlacionar en una regresión distinta de la de los otros compuestos con Cl , Br , I y S . Por otro lado, las constantes $^1J_{\text{HSi}}$ para compuestos fluorosililados resultan menores a las de lo demás halogenados, en tanto que los acoplamientos $^1J_{\text{HH}}$ son relativamente mayores. Esta dependencia está relacionada con el cambio en el carácter s del orbital híbrido del átomo de Si . [31] Para la serie de fenoxihidrosilanos *para*-sustituídos, $\text{SiHMe}_2(p\text{-OPhX})$, con $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$, existe un aumento de la constante de acoplamiento a un enlace Si-H conforme el sustituyente X cambia de mayor a menor electronegatividad, con énfasis en que el sustituyente hidrógeno sobre el anillo aromático provee de un resultado similar al encontrado para flúor. [32] Todos estos datos se muestran en la **Figura 1.3**. No obstante, basados en los resultados observados para estos compuestos, no existe una correlación específica del aumento de la constante de acoplamiento con el desplazamiento químico de ^{29}Si .



Gráfica 1.2. Correlación de los sustituyentes con la disminución del BDE. Adaptado de [26].

Molécula	\angle H-Si-H	$r(\text{Si-H}) / \text{pm}$	$^1J_{\text{H,H}}$ (Hz)	$^1J_{\text{H,Si}}$ (Hz)
SiH_4	109.28	1.477	2.75 ± 0.15	202.5 ± 0.2
SiH_3F	110.50	1.473	15.6 ± 0.20	229.0 ± 0.6
SiH_3Cl	110.53	1.481	12.7 ± 0.20	238.1 ± 0.1
SiH_3Br	111.70	1.483	12.7 ± 0.50	240.5 ± 0.3
SiH_3I	110.54	1.488	11.7 ± 0.30	240.1 ± 0.2
SiH_2F_2	114.54	1.467	36.2 ± 0.70	282.0 ± 3.0
SiH_2Cl_2	-	-	27.8 ± 0.40	288.0 ± 0.4
SiH_2Br_2	-	-	26.9 ± 0.70	289.0 ± 0.6
SiH_2I_2	-	-	22.7 ± 0.30	280.5 ± 0.2
SiHF_3	-	1.460	-	381.7 ± 1.5
SiHCl_3	-	-	-	362.9 ± 0.2
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$	-	-	13.5 ± 0.20	221.5 ± 0.2
$(\text{SiH}_3)_2\text{S}$	-	-	9.43 ± 0.13	224.0 ± 0.3
$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$	-	-	10.4 ± 0.20	212.0 ± 2.0

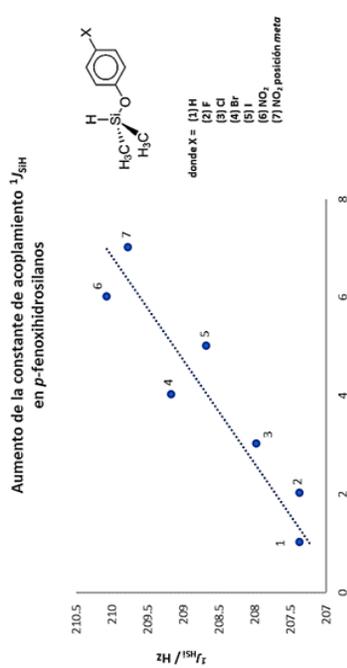
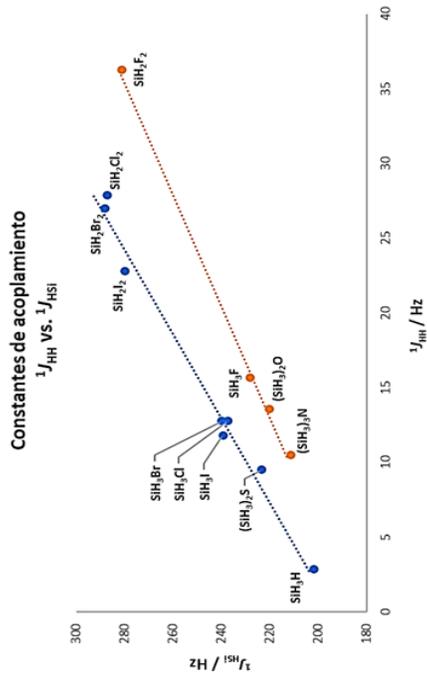


Figura 1.3. En la tabla se muestran energías y distancias de enlace promedio para algunos compuestos representativos basados en silicio, así como algunas gráficas donde se aprecian las tendencias basadas en las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{HH}}$ y $^1J_{\text{HSi}}$. Adaptado de [28-32]

1.3 REACTIVIDAD DE DISILANOS E HIDROSILANOS HACIA METALES DE TRANSICIÓN

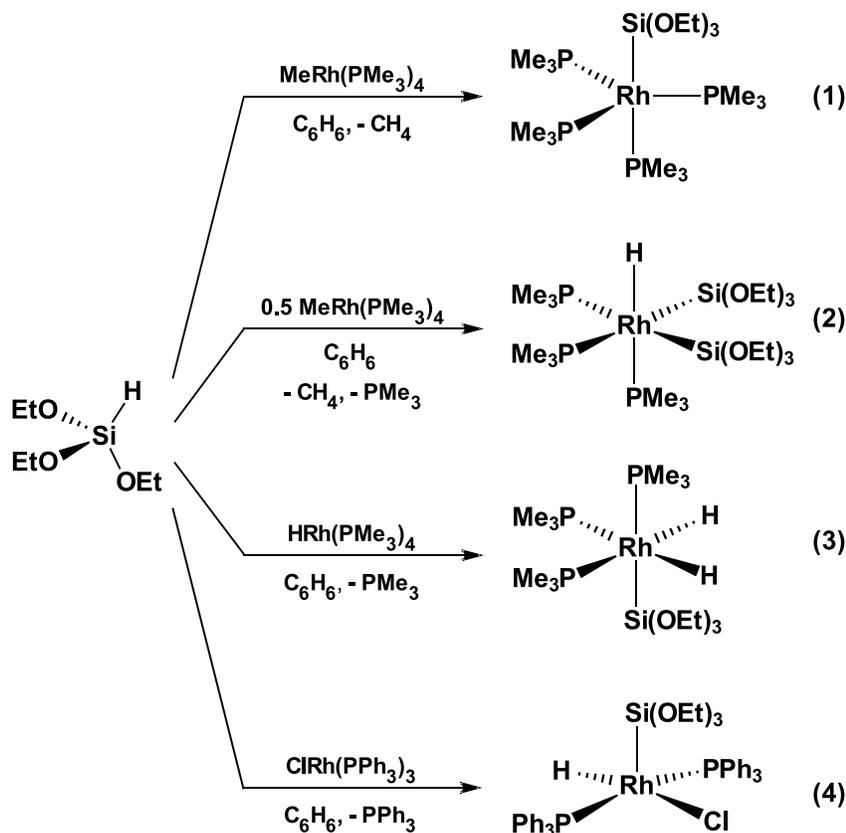
Los hidrosilanos y disilanos reaccionan con una gran gama de precursores de metales de transición. Estas reacciones han sido examinadas en diversos artículos de revisión.^[33] En general, el mecanismo por el cual se generan los productos de sililación es a través de la adición oxidativa del enlace Si-Si o Si-H hacia un centro metálico. En la mayoría de los casos, el precursor a usar contiene un metal rico en densidad electrónica que, ya sea promovido térmica o fotoquímicamente, genera sitios vacantes en su esfera de coordinación por la disociación de ligantes neutros o aniónicos antes de la reacción con el respectivo silano. Dado que, en el proceso de adición oxidativa tanto el número de oxidación como el número de coordinación del metal aumenta en 2 unidades, la mayoría de los precursores poseen al metal en bajos estados de oxidación, tal como 0, +1 o +2. Si en la molécula existen uno o más ligantes monoaniónicos (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, por ejemplo), subsecuente pérdida de HX y la formación del producto silil-metálico es observada. Generalmente, los precursores metálicos contienen ligantes neutros tales como fosfinas, alquenos/alquinos, H₂ o CO, que proveen al metal de alta reactividad por su fácil disociación en disolución.

1.3.1 Hidrosilanos: reactividad hacia metales de transición

Las reacciones de adición oxidativa de hidrosilanos son mucho más favorables que las de los hidrocarburos y normalmente ocurren a temperatura ambiente. Con metales del final de la serie de transición, como Pt, la formación del enlace M-Si sobre M-C se favorece al ser el primero un enlace más fuerte. Aunque es conocido que el enlace *sp*³(Si-H) tiende a ser más débil que el enlace *sp*³(C-H), la fuerza del enlace Si-H depende de los sustituyentes unidos al átomo de silicio haciendo que los valores de fuerza de enlace rondan entre los 75 a 100 kcal/mol.^[34]

Entre los hidrosilanos más comúnmente usados se encuentran los derivados de Ph_xSiH_{4-x} (x = 1, 2, 3), Ph_xMe_{3-x}SiH (x = 1, 2), PhMeSiH₂, Me_xCl_{3-x}SiH (x = 1, 2), HSiR₃ (R = Et, Cl, OEt) y algunos silanos simples como SiH₄, H₂SiCl₂ y Me_xSiH_{4-x} (x = 1, 2, 3), aunque éstos últimos al ser gases, son usados de manera imprecisa como reactivos.

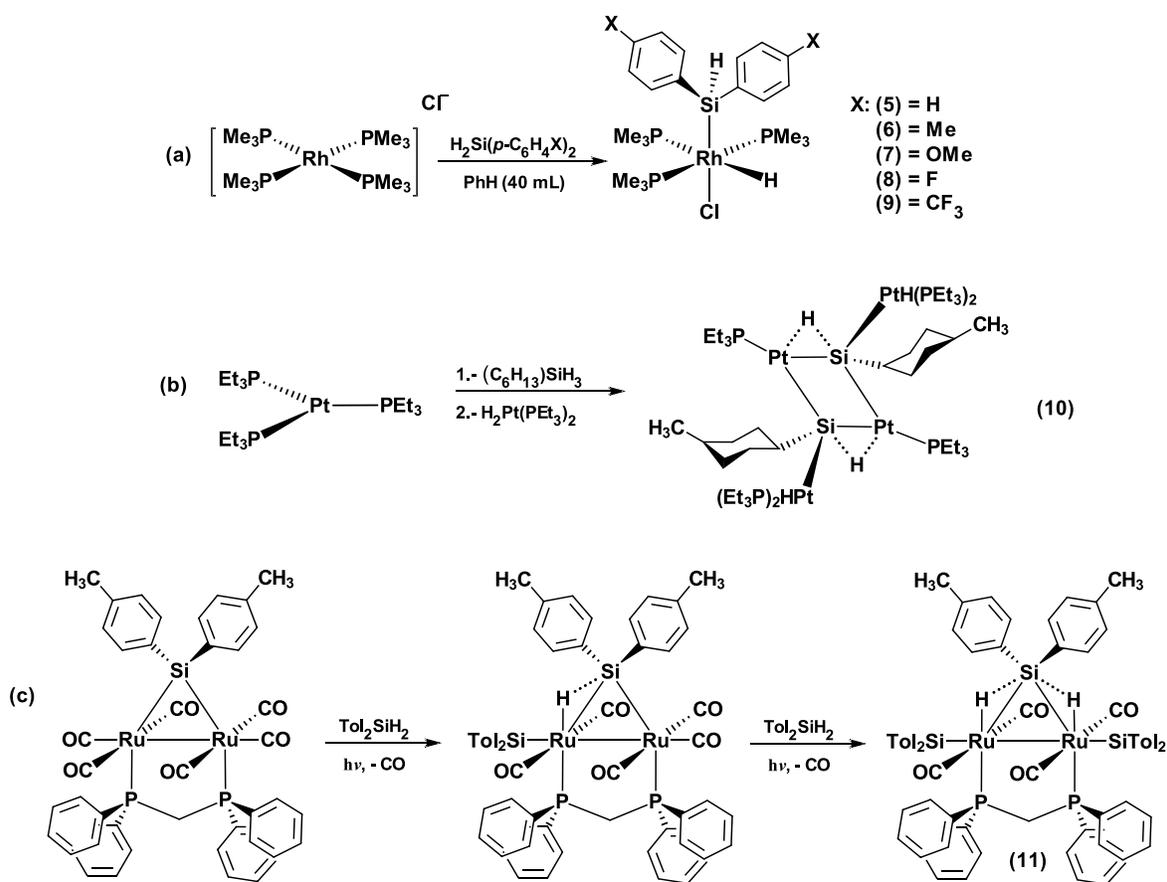
En general, estudios sistemáticos que muestren la correlación de los sustituyentes sobre el átomo de silicio respecto del tipo de producto que se generará tras la reacción de un hidrosilano con un precursor metálico no se han reportado. No obstante, la diversidad de productos que se pueden obtener con pequeñas variaciones en la identidad de los precursores metálicos se ha reportado, como se ilustra en el **Esquema 1.1**, que muestra la reactividad de un mismo hidrosilano terciario frente a tres complejos de Rh relacionados. Los productos **(1)** a **(4)** varían tanto en la geometría como en el número de coordinación del complejo. ^[35]



Esquema 1.1. Reactividad del hidrosilano terciario $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ frente a diferentes precursores de Rh. Se observa que el tipo de ligantes tiene un efecto sobre la geometría y el número de coordinación de los productos. Adaptado de ^[35]

El uso de un hidrosilano secundario se ilustra en el **Esquema 1.2a** donde se observan los productos **(5)** a **(9)**, resultado de la adición oxidativa de un enlace Si-H al centro metálico que

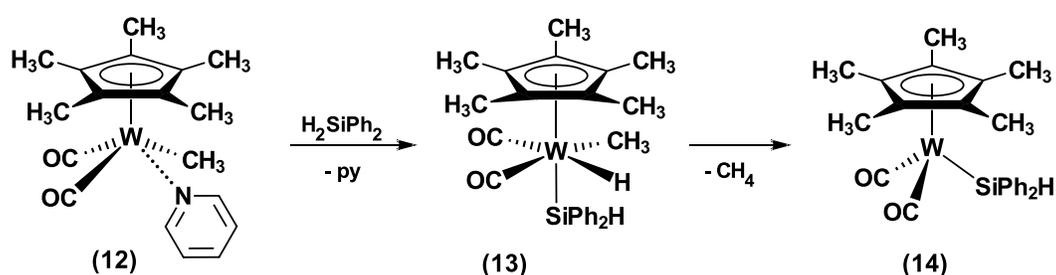
conservan el segundo átomo de hidrógeno sobre silicio. ^[36] Se ha observado que la reactividad de silanos primarios de tipo SiH₃R hacia metales de transición generan diversos productos de adición oxidativa. En algunos ejemplos, formación de interacciones no clásicas se han reportado, tal como ocurre en la reacción del silano (Hex)SiH₃ con un complejo de platino el cual genera en solución una especie tetramérica **(10)** con interacciones no clásicas de los enlaces Si-H a los centros metálicos **(Esquema 1.2b)**. ^[37] La reactividad de hidrosilanos hacia metales también se puede inducir fotoquímicamente al irradiar una muestra, como en el **Esquema 1.2c**. En este sentido, la pérdida de CO promovida por irradiación UV permite la coordinación del ligante hidrosilano generando una especie con interacciones no clásicas entre el enlace Si-H del silano y el centro metálico de rutenio, como en el compuesto **(11)**. ^[38] No obstante, precursores metálicos con ligantes carbonilos no han sido tan explorados como aquellos que poseen ligantes fosfinas en cuanto a su reactividad frente a hidrosilanos.



Esquema 1.2. Reactividad de diferentes precursores metálicos frente a silanos primarios y secundarios.

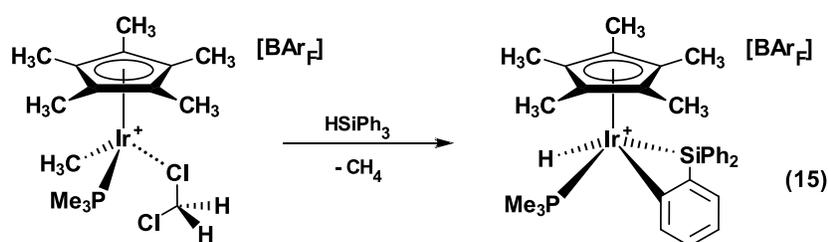
Referencias ^[36–38]

Por otro lado, la reactividad de precursores que poseen fragmentos orgánicos, [MT]-R (generalmente R = Me o Ph), resulta frecuentemente en la eliminación de éstos en forma de RH posterior a la adición oxidativa del hidrosilano. En este sentido, el producto de la reacción reemplaza al ligando orgánico por un ligando sililo. La mayoría de los precursores del final de la serie transicional usados en esta categoría poseen al grupo metilo como ligante, así como también otros como fosfinas. Un ejemplo de reacción de eliminación de fragmento orgánico y su sustitución por un grupo sililo se muestra en el **Esquema 1.3**. En esta reacción, la adición del hidrosilano al complejo de tungsteno **(12)** forma una especie silil-hidruro metálica **(13)** que posteriormente sufre pérdida de metano para formar el compuesto tetracoordinado Cp*W(CO)₂(SiPh₂H), **(14)**.^[39]



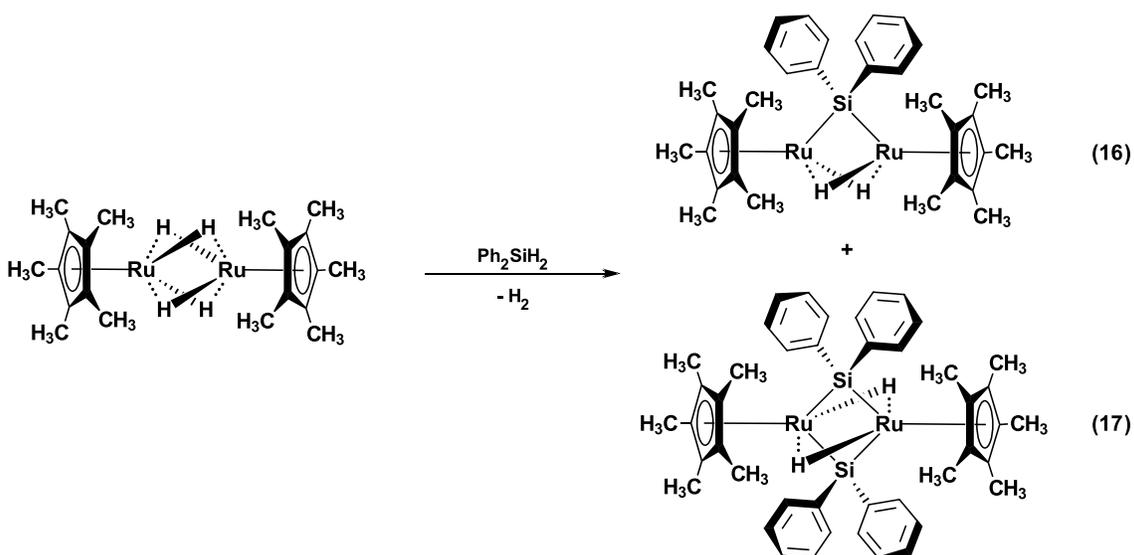
Esquema 1.3. Reactividad del complejo [Cp*W(CO)₂Me(py)] frente a un hidrosilano secundario. La pérdida de metano de la reacción promueve la formación del compuesto. Ref. ^[39]

En un ejemplo reportado, la reacción de un hidrosilano terciario con sustituyentes fenilo conlleva la pérdida de metano de la reacción y la generación un producto de hidrometalación, formando un metalacido de cuatro miembros entre el anillo aromático del silano, y el centro metálico (**Esquema 1.4**). El compuesto hidruro-aril metálico de Ir(V), **(15)** fue el primer ejemplo aislado y estructuralmente caracterizado de este tipo.^[40]



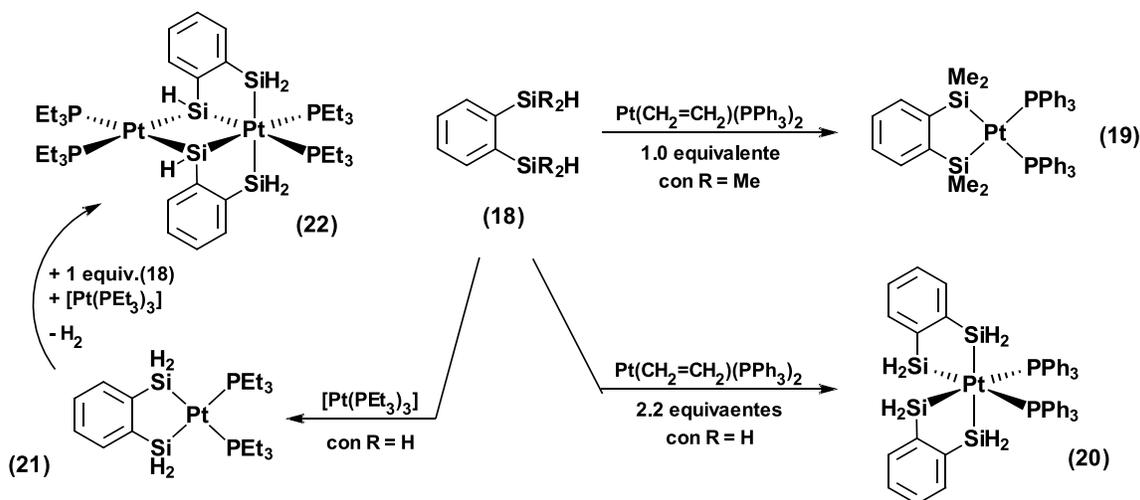
Esquema 1.4. Formación de inusual metalacido de Ir(IV) catiónico. Ref. ^[40]

Asimismo, precursores metálicos con ligantes hidruros pueden reaccionar con hidrosilanos para generar las especies silil-metálicas, con pérdida de hidrógeno molecular. En este sentido, el estado de oxidación del metal no sufre cambios. Un ejemplo de este tipo de reacciones se muestra en el **Esquema 1.5**, donde el precursor de rutenio posee ligantes hidruros que sirven de puente entre los centros metálicos. Tras la adición del correspondiente silano, se observa la liberación de hidrógeno molecular, manteniendo el estado de oxidación de los centros metálicos sin cambios en el compuesto **(16)**, en tanto que para **(17)** se observa la adición de un segundo equivalente de silano con retención de ligantes hidruros. ^[41]



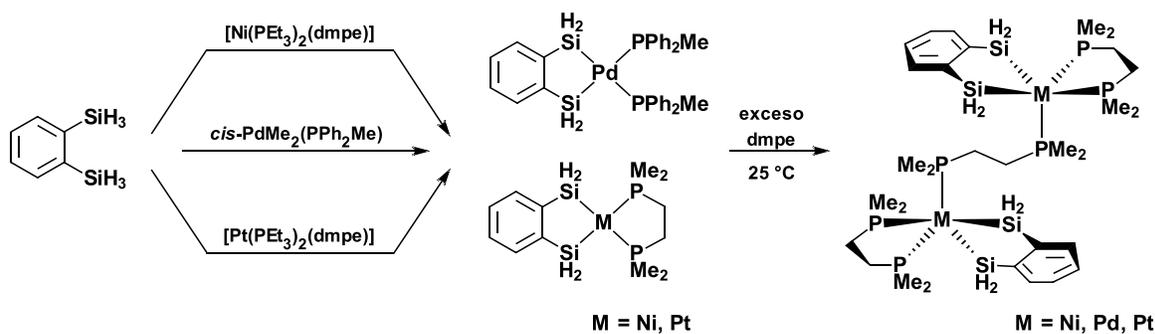
Esquema 1.5. Reactividad de un precursor con hidruros puente, frente a hidrosilanos secundarios. Ref. ^[41]

Como se ha mencionado, el uso de silanos primarios y secundarios genera una gran gama de productos cuando se lleva a cabo su reacción hacia metales de transición. Por otro lado, se han utilizado también silanos quelantes basados en fragmentos 1,2-disililbencenos, los cuales generan los productos de doble adición oxidativa. En este sentido, la quelación del metal es un proceso favorecido, lo cual explica la fácil formación de complejos bis-sililados. Algunos ejemplos se muestran en la **Esquema 1.6**. Por ejemplo, la reacción de 1,2-disililbenceno **(18)** hacia un precursor de Pt(0), donde el grupo silano es de tipo terciario, permite la coordinación del ligante a través de adición oxidativa del enlace Si-H, con pérdida de H₂ y dando la especie **(19)** en cantidades cuantitativas. En los compuestos **(20)**, **(21)** y **(22)** se lleva a cabo la coordinación de dos equivalentes de ligante con subsecuente pérdida de hidrógeno molecular. En este caso, el ligante usado posee silanos de tipo primario que permiten múltiples procesos de adición oxidativa del enlace Si-H hacia el centro metálico. ^[42]



Esquema 1.6. Formación de complejos bis-silados derivados del ligante **(18)**. La formación de los quelatos se ve favorecida.

Shimada y Tanaka ^[42] han reportado la formación de especies análogas entre sí a partir de la reacción de fosfinas quelantes hacia precursores tetracoordinados de Ni(0), Pd(II) y Pt(0) y el uso de ligantes 1,2-disililbenceno con grupos silanos primarios. Las especies obtenidas proceden vía adición oxidativa de un enlace Si-H hacia el metal, con pérdida de H₂ o de CH₄ para el caso del complejo de Pd. Exceso de DMPE genera la coordinación de la fosfina a los centros metálicos formando un puente entre ambos átomos de metal y la pentacoordinación de los mismos, **Esquema 1.7**. Estas estructuras son inusuales debido a que átomos con una configuración electrónica *d*⁸ adoptan geometrías cuadradas planas; al haber dos sitios vacantes en la esfera de coordinación, la entrada de dos ligantes generando especies octaédricas en solución es posible.



Esquema 1.7. Formación de compuestos de Ni, Pd y Pt análogos entre sí usando fosfinas quelatantes.

Otro modo de coordinación es el que llevan ligantes basados en hidrosilanos que incorporan en sus estructuras átomos como nitrógeno, oxígeno y fósforo, susceptibles de llevar a cabo una débil coordinación al metal. Ejemplos de hidrosililaminas y de hidrosililéteres se muestran en la **Figura 1.4**.^[43,44] En estos ejemplos, la coordinación del ligante por quelación asistida favorece la formación de complejos de manera selectiva.

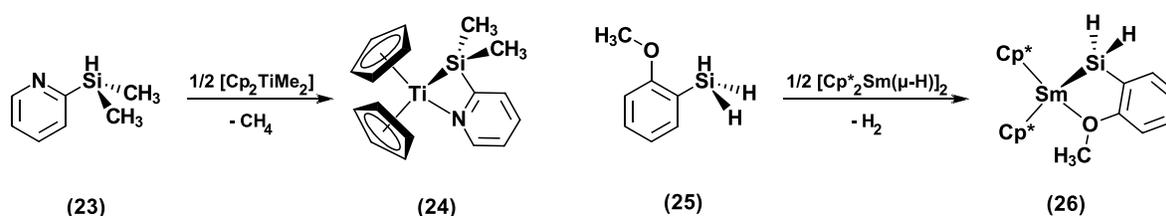


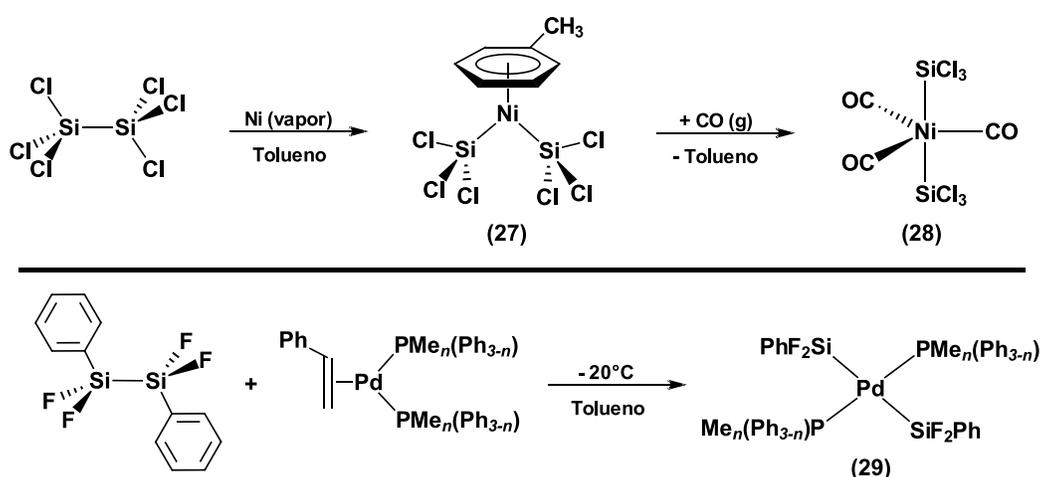
Figura 1.4. Hidrosililaminas e hidrosililéteres como ligantes en la formación de complejos metálicos.

1.3.2 Disilanos: reactividad hacia metales de transición

Las reacciones de hidrosilanos con metales pueden formar especies de naturaleza complicada, especialmente cuando se utilizan hidrosilanos primarios y secundarios. Una ruta de síntesis que genera normalmente productos de sililación directa resulta de la adición oxidativa de enlaces Si-Si hacia metales que se encuentran en bajos estados de oxidación, principalmente aquellos del final de la serie de transición como lo son los del grupo del platino.

Entre los primeros artículos acerca del uso de disilanos hacia un metal de transición se encuentra el reportado por Kumada y colaboradores en 1972, donde usaron el precursor de níquel(II), $\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2$, en presencia del hidrosilano, $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$, para llevar a cabo la bis-sililación de acetileno di-sustituido.^[45] A partir de este primer reporte de bis-sililación catalizada por níquel, múltiples artículos sobre la investigación de la ruptura del enlace Si-Si de disilanos han aparecido utilizando metales del grupo 10, principalmente Pd y Pt. Se ha observado en general, que disilanos con sustituyentes electroattractores como halógenos, o bien en sistemas cíclicos altamente tensionados tienen mayor facilidad de escindir el enlace en reacciones de adición oxidativa hacia precursores metálicos. En efecto, la ruptura de derivados cíclicos tensionados de disilanos se han planteado como alternativas ideales para la formación de complejos metal-sililo, dado que el uso

de disilanos halógeno-sustituidos no son siempre accesibles. Algunos ejemplos de disilanos halógeno-sustituidos se describen en el **Esquema 1.8**. El compuesto bis(triclorosilil)níquel(II), **(27)**, el cual posee un ligante areno η^6 coordinado al centro metálico es preparado mediante la reacción de hexaclorodisilano con níquel en fase vapor, en presencia de tolueno el cual posteriormente es desplazado por CO generando la especie pentacoordinada **(29)**.^[46] Por otro lado, se puede observar que la reacción del disilano **(30)** en presencia de un compuesto de paladio (0) genera el producto de adición oxidativa donde ambos grupos sililo quedan en una disposición *trans*, altamente inusual debido a la fuerte influencia *trans* que posee el átomo de silicio.^[47]



Esquema 1.8. La ruptura del enlace Si-Si se ve favorecida en disilanos que poseen sustituyentes halogenados o grupos fenilos unidos directamente a silicio. Adaptado de la referencia^[47]

Las reacciones de adición oxidativa de una serie de derivados de disilanos cíclicos fue reportada por Ito y colaboradores, observando que efectivamente, disilanos no cíclicos como el hexametildisilano, no reaccionaban incluso a temperaturas elevadas frente al mismo precursor de paladio. Este fenómeno se debe a que la tensión del anillo genera que el enlace Si-Si se encuentre más tensionado, y entre más pequeño el ciclo, mayor tensión anular se observará. No obstante, cuando el precursor hexametildisilano se lleva a reaccionar con un complejo de Pt, si se observa la ruptura del enlace Si-Si, generando el compuesto bis(trimetilsilil)Pt(II) en altos rendimientos (**Figura 1.5**). Esto se explica debido al mayor tamaño del átomo de Pt en comparación con sus homólogos Ni y Pd, que favorece la interacción del disilano con el centro metálico y su fácil escisión.^[48]

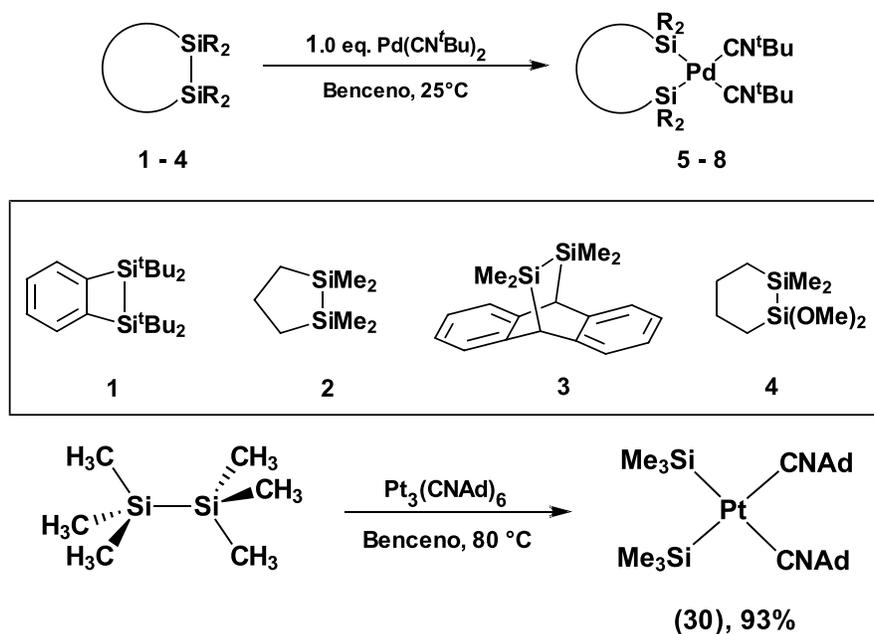


Figura 1.5. Reactividad de disilanos cíclicos y acíclicos frente a precursores de Pd y Pt. Ref. [48]

Otros metales de transición diferentes de los del Grupo 10 han sido también empleados en reacciones de adición oxidativa de disilanos simétricos y asimétricos. Por ejemplo, el precursor de hierro, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, lleva a cabo la reacción con vinildisilanos a temperatura ambiente para dar el producto de adición oxidativa **(32)**, el cual se plantea es un compuesto con un grupo η^3 -1-silapropenil-hierro(II) según los datos que arroja la RMN de ^1H del compuesto. [49] Otros compuestos basados en carbonilos reaccionan con disilaciclobutenos para dar los productos de adición oxidativa donde los compuestos presentan anillos de cinco miembros. La mayoría de estos complejos se sintetizaron usando condiciones de irradiación UV (Figura 1.6). [50]

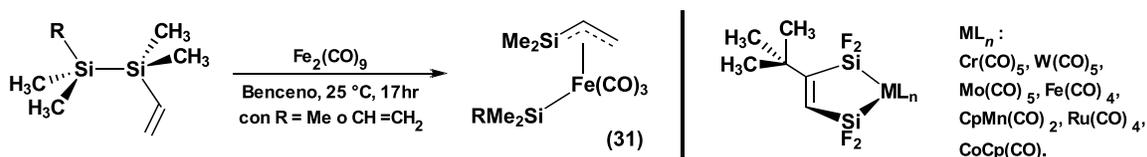
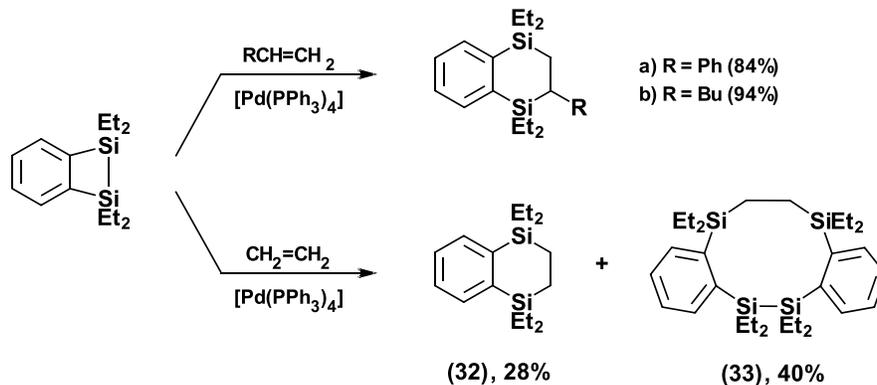


Figura 1.6. Reactividad de diferentes precursores metálicos frente a disilanos cíclicos y acíclicos. Ref [50]

Diversos ejemplos han sido presentados en las últimas décadas de reactividad de disilanos y los procesos de bis-sililación catalítica mediada por metales de transición, como el del **Esquema 1.9**, han sido revisados en varios artículos de investigación por Ito y colaboradores. ^[51,52]



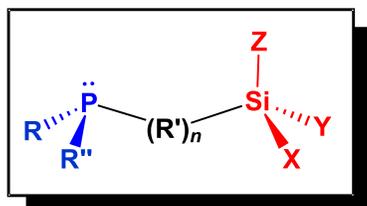
Esquema 1.9. Actividad catalítica de $[Pd(PPh_3)_4]$ frente a un disilano cíclico en la reacción de bis-sililación de alquenos y cierre de anillos. Adaptado de la referencia ^[52]

1.4 SILILFOSFINAS Y SU COORDINACIÓN A METALES DE TRANSICIÓN

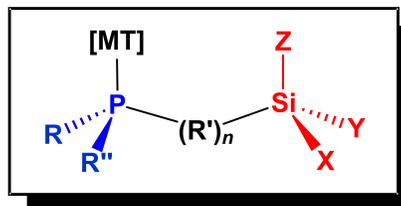
Debido a las propiedades espectroscópicas del átomo de fósforo (^{31}P con $I = \frac{1}{2}$, abundancia del 100%), los compuestos organofosforados resultan ser ligantes de gran importancia en química de coordinación debido a su fácil monitoreo a través de RMN, así como la diversificación de sustituyentes unidos a fósforo, que permite modificar las propiedades estéricas y electrónicas de las fosfinas, lo que permite modular algunas propiedades como la basicidad del ligante. ^[53] Por otro lado, la formación de un enlace $[MT]-Si$ es de especial interés debido a las propiedades fisicoquímicas que exhiben estos compuestos, específicamente en su actividad catalítica. Evidencia experimental y teórica demuestra que el Si es un átomo con un carácter σ -donador fuerte y con una *influencia/efecto trans* alta. ^[54-56]

En este sentido, se pueden describir a las sililfosfinas como ligantes de estructura rígida o semirígida, de naturaleza bi- o polidentada que poseen, al menos, un átomo de fósforo en estado de oxidación (III), que igualmente poseen, al menos, un fragmento silano tipo $SiXYZ$, como se

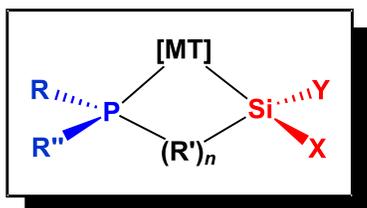
muestra en la **Figura 1.7**. La investigación de la reactividad de ligantes multidentados basados en silicio y fósforo (sililfosfinas) fue iniciada por *Stobart et. al*, quien llevó a cabo la síntesis de varios ligantes tipo $[R_2P(CH_2)_nSiXYZ]$ donde $n = 1, 2, 3$ y los grupos $R = Ph, Me$; $X, Y, Z = Me, Ph, H$ o Cl . La reactividad de estos ligantes frente a diferentes precursores metálicos genera complejos tipo hidruro-sililo-metálicos que proceden de la adición oxidativa del enlace Si-H. ^[57]



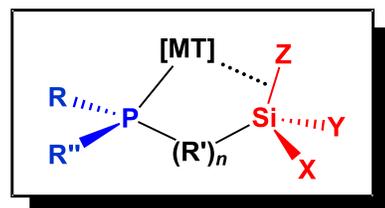
Sililfosfina: Estructura general.
 $R, R', X, Y, Z =$ grupos alquilo, arilo, halogenuro, etc...; $R' =$ grupo puente, generalmente alquilo, arilo, bencilo, etc...



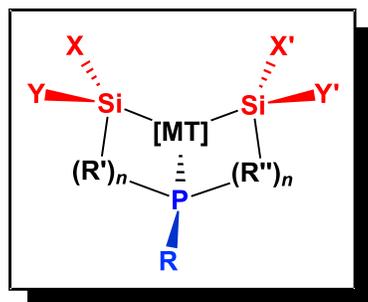
Coordinación monodentada de ligante sililfosfina a metal de transición a través del átomo de fósforo, donde se observa un grupo silano "colgante"



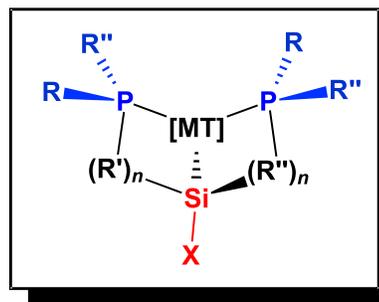
Coordinación "clásica bidentada"
Complejo silil-metálico.



Coordinación "no-clásica bidentada"
Complejo tipo σ



Coordinación "clásica tridentada"
Complejo polisilil(fosfino)-metálico.



Coordinación "clásica tridentada"
Complejo polifosfino(silil)-metálico.

Figura 1.7. Estructura general de ligantes tipo sililfosfinas y los modos de coordinación más comunes reportadas en ejemplos con metales de transición.

Algunos ejemplos se muestran en la **Figura 1.8**. El uso del complejo de Rh, $(\text{PMe}_3)_3\text{RhCl}$, en presencia de un ligante dialquilfosfinosilano, genera el compuesto **(35)** que subsecuentemente se hace reaccionar con MeLi, del cual resulta en la pérdida de LiCl y metano, y la generación de nuevos sitios de coordinación del metal, como en **(36)**.^[58] Similar es la reacción con el precursor de iridio, $[(\text{PMe}_3)_4\text{Ir}]\text{Cl}$, donde a 80°C produce un complejo análogo al de rodio **(37)**. Cuando se irradia con luz UV genera un producto **(38)**, producto de isomerización donde los ligantes PMe_3 se encuentran en una disposición *trans*.^[59]

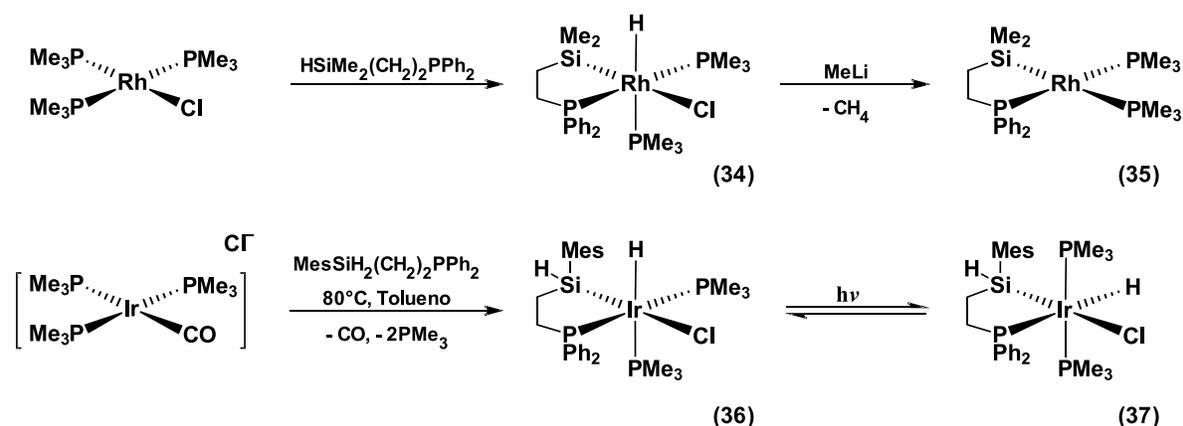
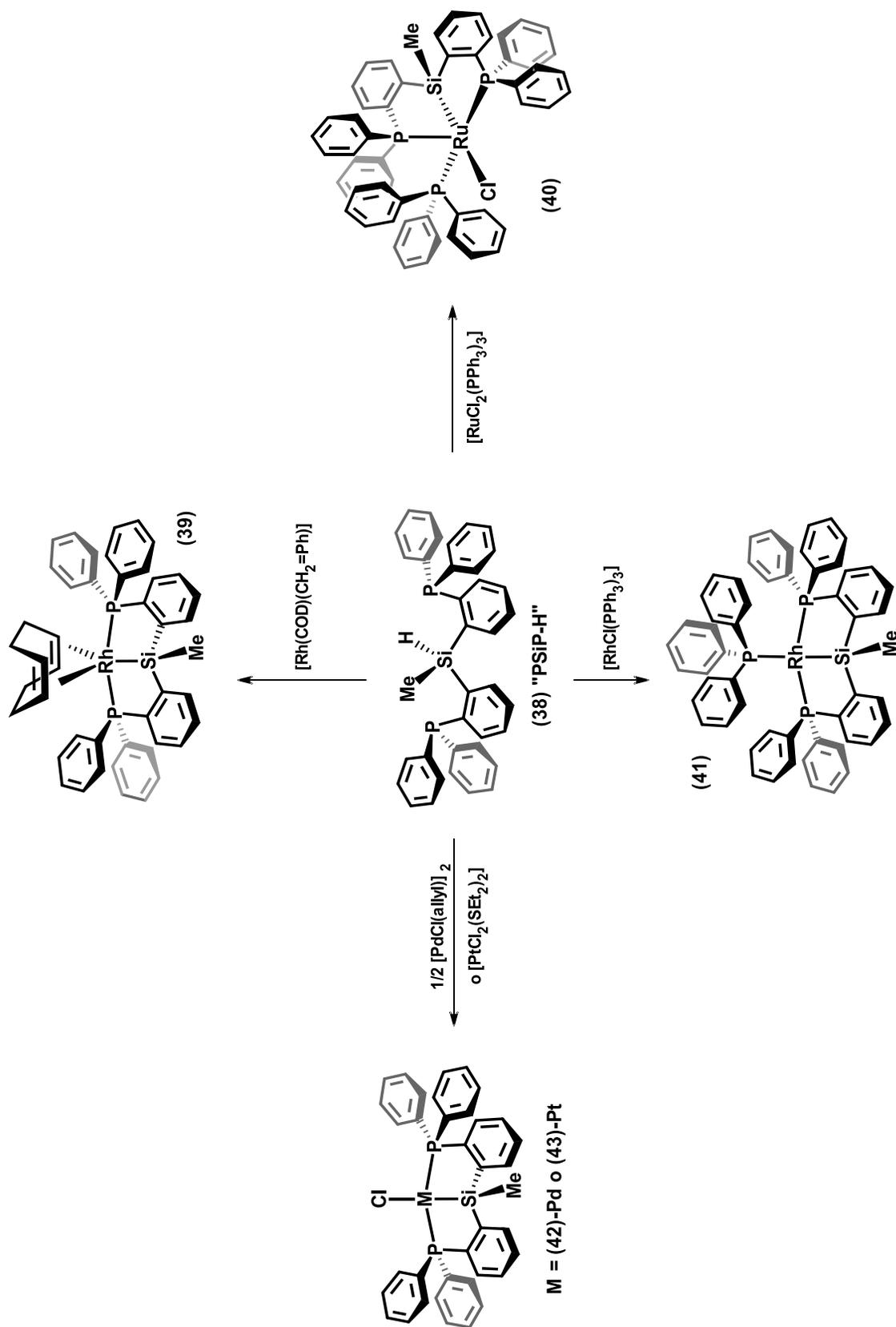


Figura 1.8. Reactividad de ligantes sililfosfina frente a precursores de Ir y Rh. En ambos casos se observa la adición oxidativa del enlace Si-H. Ref. ^[58, 59]

El uso de ligantes con dos grupos fosfinas unidos a un mismo átomo de silicio produce ligantes que al interaccionar con el metal forman quelatos altamente estables. En este sentido, la metodología empleada en estos reportes se extendió a la síntesis de poli(fosfinoalquil)silanos que permitían modos de coordinación en los que se observa un ensamble tipo pinza o de tipo jaula.^[60] A la fecha, existen numerosos reportes acerca del uso de ligantes poli-(fosfinoalquil)-silanos frente a diferentes precursores metálicos, principalmente los reportados por el grupo de Stobart.^[61] Algunos otros ejemplos de sililfosfinas y su reactividad hacia metales transicionales han sido reportadas por el equipo de investigación de Turculet. Por ejemplo, el ligante **(39)** se hizo reaccionar frente a una serie de precursores de Ru, Rh, Pd y Pt, que resultan en la formación de complejos silil-metálicos, todos con activación Si-H, mostrado en el **Esquema 1.10**.^[62]



Esquema 1.10. Reactividad del ligante "PSiP-H" frente a precursores Ru, Rh, Pd y Pt, en los cuales se observa el proceso de adición oxidativa del enlace Si-H.

En otros reportes, Iwasawa *et al.* exploraron la reactividad del ligante "PSiP-H" (**39**) hacia $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ observando no sólo la coordinación del ligante a través de los átomos de fósforo sino también la participación del enlace Si-H, generando la especie (**45**).^[63] Los datos espectroscópicos de RMN sugieren la existencia de una interacción muy débil del enlace Si-H hacia el metal, encontrándose un cambio en el desplazamiento químico del protón del Si-H de ca. 5.76 ppm, respecto del ligante libre al complejo formado. Asimismo, en el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, la señal para el silicio del ligante libre a -23,2 ppm se desplaza a frecuencias más altas hasta -1.1 ppm.

Este mismo comportamiento se observa para el complejo (**46**), con valores indicados en la **Figura 9**. Una reducción en los valores de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{HSi}}$ se puede apreciar de los datos de RMN obtenidos: para el ligante libre, este valor es mayor a 200 Hz, mientras que para los complejos propuestos como η^2 -silanos (**45**) y (**46**), son de 110 y 100 Hz respectivamente. En la literatura, valores para la constante de acoplamiento J_{HSi} entre 20 a 70 Hz se asocian con la elongación del enlace Si-H resultado de una interacción no clásica de tipo sigma. En tanto que, por debajo de 20 Hz, generalmente se asignan para los productos de adición oxidativa. No obstante, es también conocido que el valor de la constante de acoplamiento no es una medida precisa ni definitiva para las interacciones Si-H, más aún cuando se tienen sustituyentes electroattractores unidos al átomo de silicio que causan un incremento significativo en ésta^[64], por lo que es necesario complementar los datos con el uso de otras herramientas como cálculos DFT o espectroscopia de IR, UV, etc.

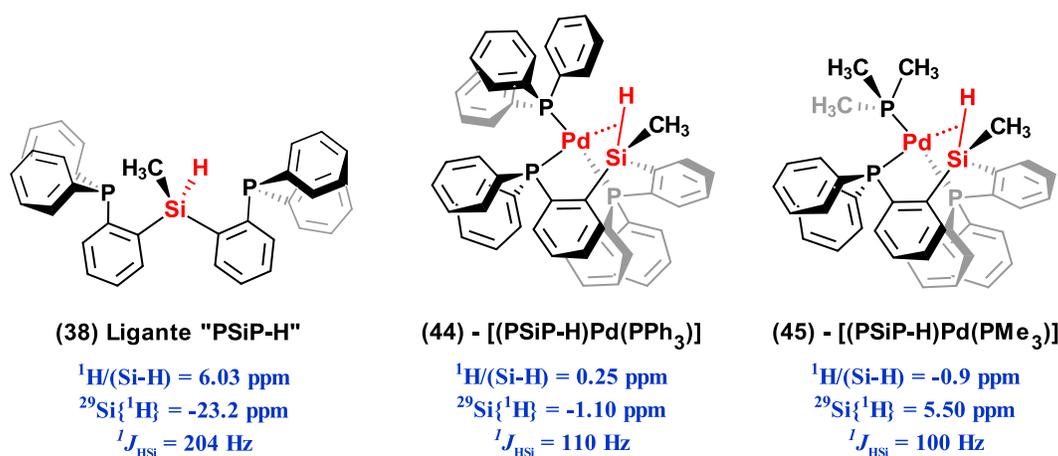
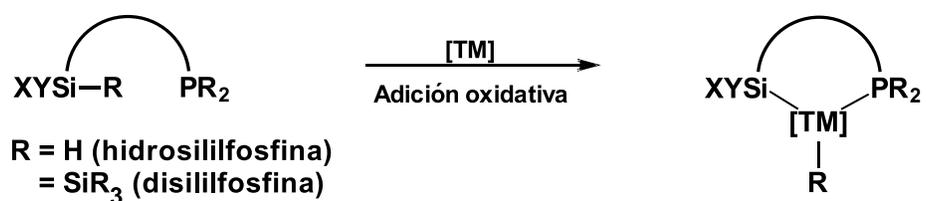


Figura 1.9. Datos de desplazamientos químicos (en ppm) en RMN de los compuestos 39, 45 y 46.

1.5 HIPÓTESIS

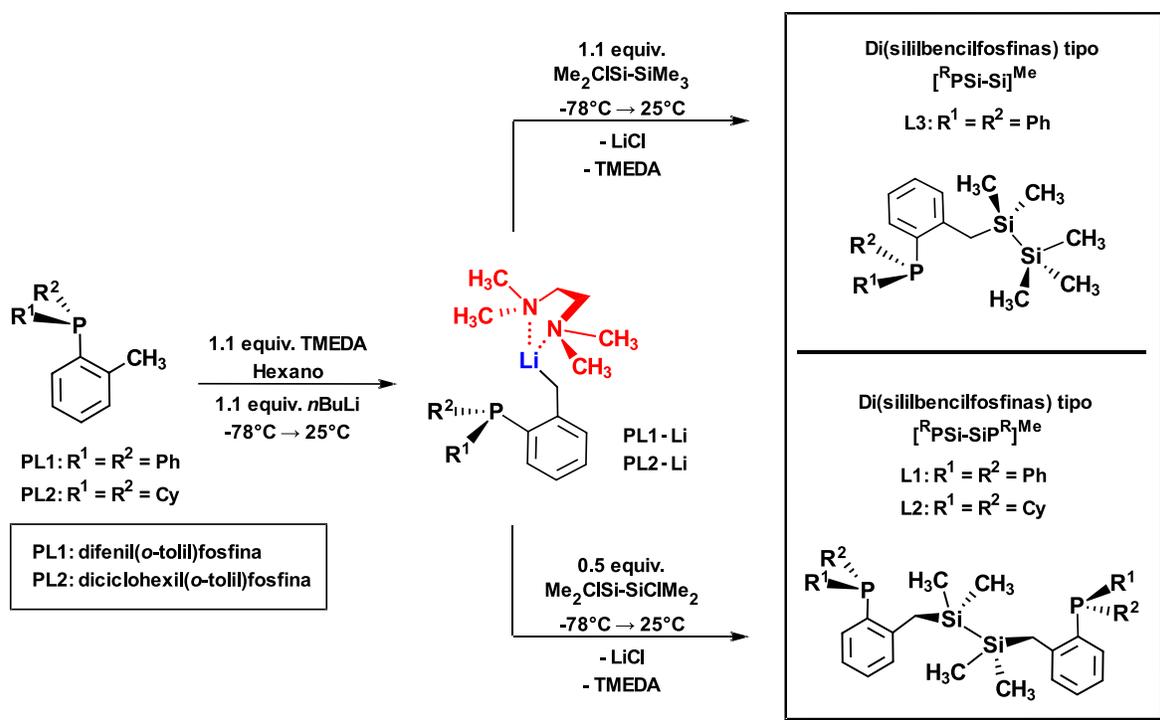
1.5.1 Hipótesis general

La reactividad de los nuevos ligantes di(sililfosfina) e hidrosililfosfina hacia metales de transición llevará a la ruptura de los enlaces Si-Si y Si-H respectivamente, mediante un proceso de adición oxidativa. La utilización de metales en bajos estados de oxidación (e.g. [MT](0) o [MT]⁺¹) permitirá que el proceso de adición oxidativa resulte favorable a temperatura ambiente.



1.5.2 Síntesis de di(sililbencilfosfinas): L1, L2 y L3

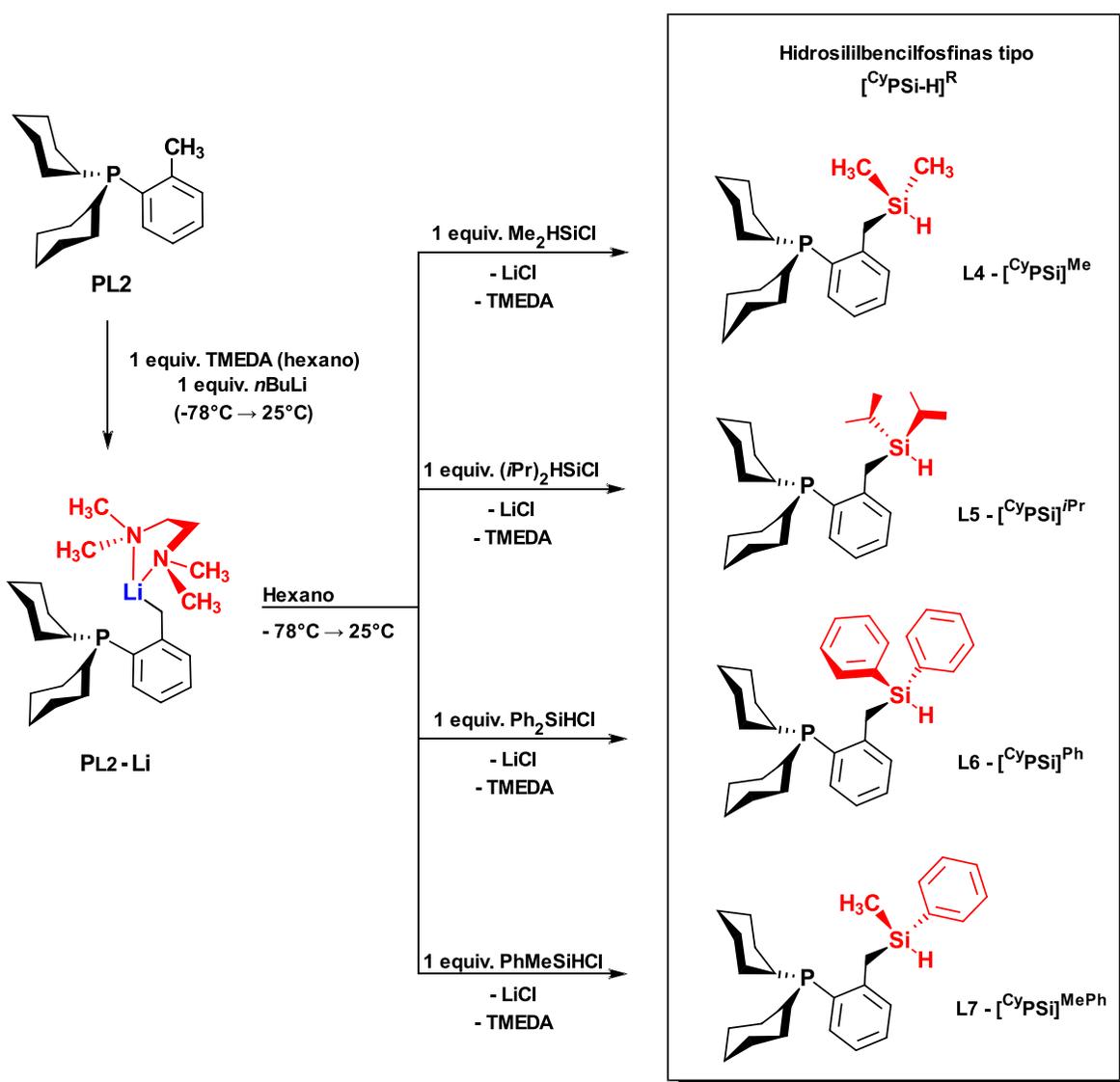
La extensión de la metodología de síntesis utilizada para el ligante $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Me}}$, permitirá la obtención de los nuevos compuestos **L1** y **L3** utilizando el precursor **PL1**, difenil(*o*-tolil)fosfina, en tanto que del precursor **PL2**, diciclohexil(*o*-tolil)fosfina, se obtendrá el ligante **L2**. Los nuevos ligantes presentarán un enlace Si-Si en sus estructuras según se plantea en el siguiente **Esquema 1.11**, lo que permitirá aislarlos como sólidos estables a temperatura ambiente y podrán ser estables a condiciones de humedad y oxígeno.



Esquema 1.11. Síntesis general de di(sililbencilfosfinas).

1.5.3 Síntesis de hidrosililbencilfosfinas: L4, L5, L6 y L7

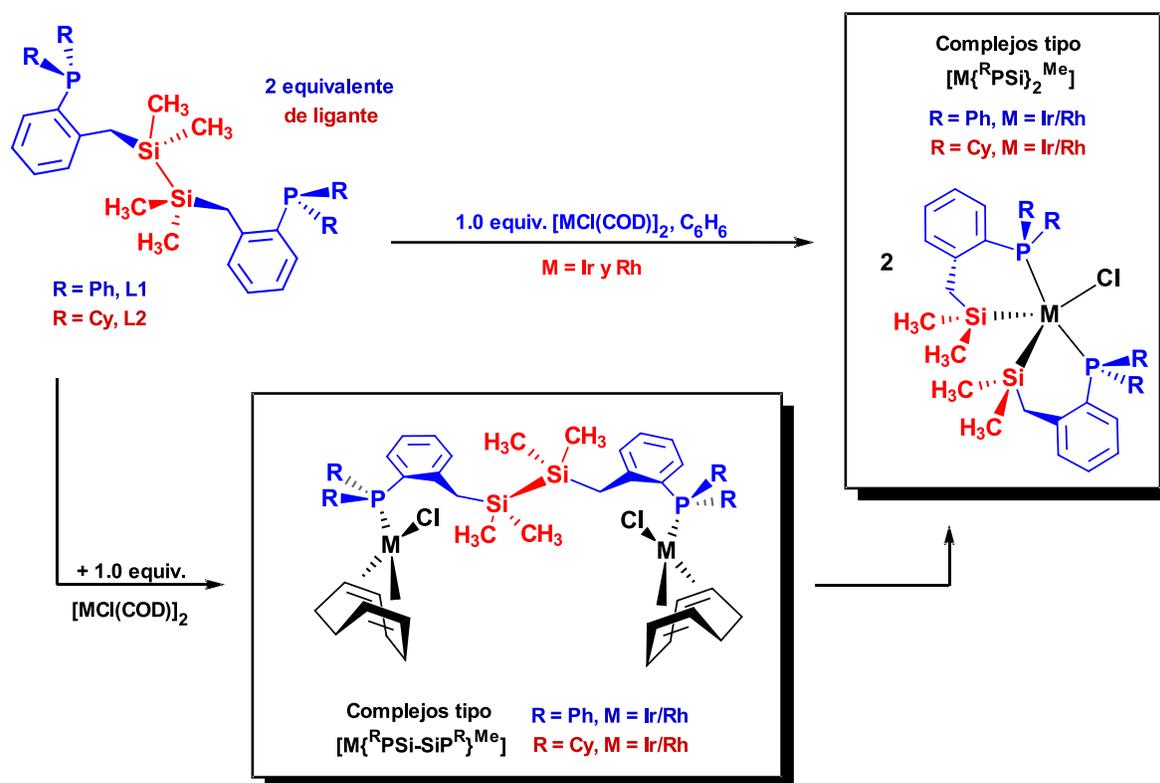
Mediante la litiación del precursor dicilohexil(*o*-tolil)fosfina, y posterior adición del correspondiente silano, se sintetizarán los ligantes L4, L5, L6 y L7, los cuales tendrán en su estructura un grupo Si-H y diferentes sustituyentes Me, *i*Pr, Ph y (MePh) sobre el átomo de silicio, según se describe en el **Esquema 1.12**. Asimismo, se plantea que el cambio de sustituyentes en el átomo de silicio tendrá un efecto directo en sus propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas, así como también afectará la velocidad de reacción hacia un mismo metal.



Esquema 1.12. Síntesis general de hidrosililbencilfosfinas.

1.5.4 Reactividad de ligantes L1 y L2 hacia Ir/Rh(I)

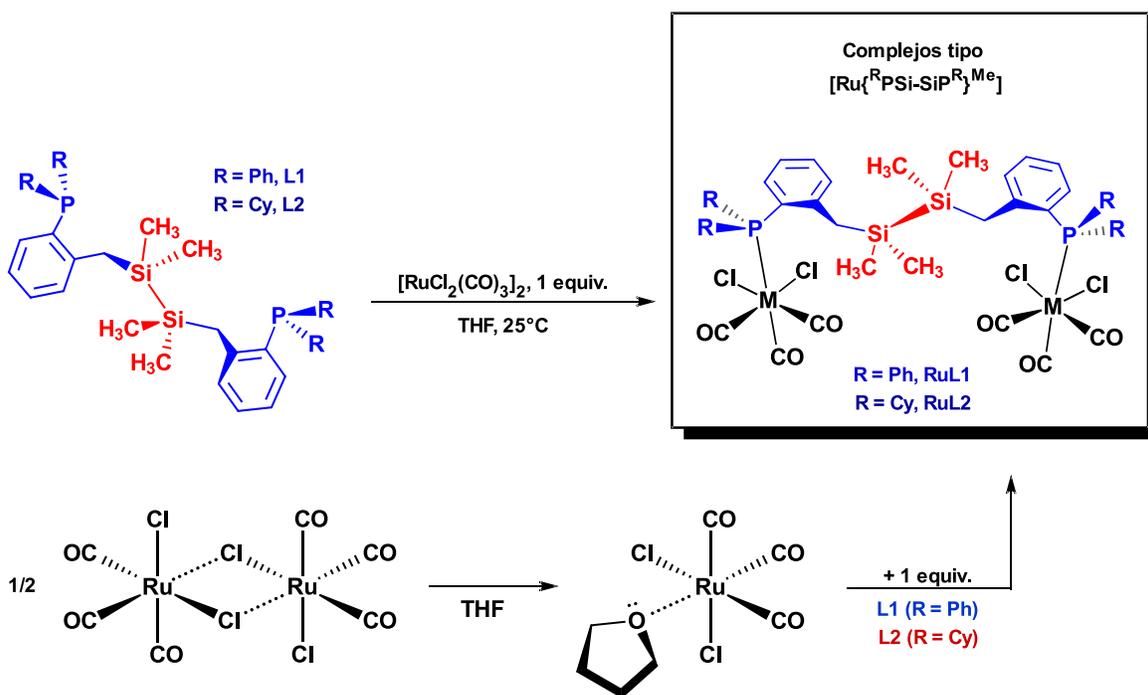
La adición de dos equivalentes de ligante **L1** o **L2** hacia los dímeros, $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$, con $\text{M} = \text{Ir}$ y Rh , generarán los productos de adición oxidativa $[\text{M}\{\text{RPSi}\}_2^{\text{Me}}]$, con $\text{R} = \text{Ph}$, Cy ; donde los centros metálicos adoptarán una geometría bipirámide trigonal en estado de oxidación +3, pasando por intermediarios tipo $[\text{M}\{\text{RPSi-SiP}^{\text{R}}\}^{\text{Me}}]$ donde los ligantes sirvan de puente entre los centros metálicos, sin la escisión del enlace silicio-silicio y donde el metal mantendrá su estado de oxidación +1, con la coordinación de COD, según el siguiente **Esquema 1.13**.



Esquema 1.13. Reactividad de disilanos L1 y L2 frente a los dímeros de Ir y Rh de tipo $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$.

1.5.5 Reactividad de ligantes L1 y L2 hacia Ru(II)

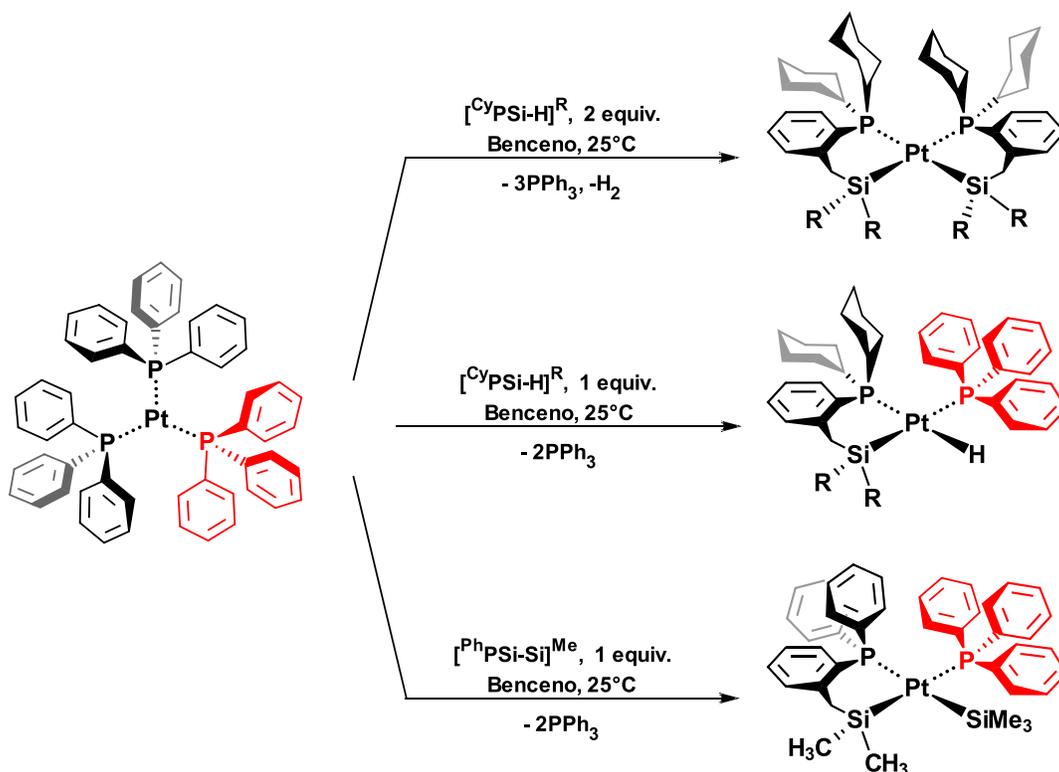
La adición de un equivalente de ligante **L1** o **L2** hacia el dímero de rutenio, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, en THF, generarán los productos donde la coordinación de los ligantes hacia los átomos de rutenio se dará sólo a través de los átomos de fósforo sin la ruptura del enlace Si-Si, según se plantea en el siguiente **Esquema 1.14**, formando estructuras tipo puente. La conservación del enlace silicio-silicio estará favorecida en tanto el metal se encuentre en un mayor estado de oxidación, mientras que con metales en bajos estados de oxidación, se espera su fácil ruptura. Debido a que los átomos de rutenio se encuentran en un estado de oxidación de +2, la ruptura del enlace Si-Si no se promoverá a temperatura ambiente.



Esquema 1.14. Reactividad de disilanos **L1** y **L2** frente al dímero de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$.

1.5.6 Reactividad de ligantes L3 a L6 hacia Pt(0)

La adición de cada uno de los ligantes L3 a L6, frente al precursor de Pt(0), $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, generará selectivamente los productos de adición oxidativa del enlace Si-Si o Si-H hacia el centro metálico, donde en el complejo resultante tendrá una geometría cuadrada plana y el metal un estado de oxidación de +2, según se marcan en el siguiente **Esquema 1.15**. La adición de un equivalente de ligante formará los productos donde se observe un enlace Pt-H, en tanto que la adición de dos equivalentes promoverá la formación del bis-quelato y pérdida de hidrógeno molecular como subproducto de reacción. Los sustituyentes ciclohexilo incrementarán la basicidad del átomo de fósforo. La formación de complejos Pt-H será favorecida debido a efectos estéricos.



Esquema 1.15. Reactividad de ligantes L3 a L7 frente al precursor de Pt(0), $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, a diferentes estequiometrías (M:L).

1.6 OBJETIVOS DEL PROYECTO

De acuerdo con el planteamiento denotado en las secciones anteriores de marco teórico y antecedentes, la síntesis de nuevos compuestos basados en silicio como materias primas para la generación tanto de complejos silil-metálicos como de sustratos organosililados mediados por metales de transición es justificable por las múltiples aplicaciones tanto a nivel de investigación académica como en la industria. Por tanto, se enlistan los siguientes objetivos a realizar en este proyecto de tesis, tanto en lo general como en lo particular.

1.6.1 Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y el estudio de la reactividad de nuevos ligantes disilil- e hidrosililbencilfosfinas, hacia precursores de metales de transición en bajos estados de oxidación, y analizar las propiedades estructurales de los productos obtenidos con la ayuda de técnicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojo (IR) y Difracción de Rayos X (DRX).

1.6.2 Objetivos particulares

- Llevar a cabo la síntesis, purificación de nuevos ligantes disilildifosfina, mediante la extensión de la metodología conocida por nuestro grupo de investigación.
- Llevar a cabo la síntesis y purificación de nuevos ligantes sililbencilfosfina usando la metodología conocida para la síntesis de hidrosililfosfinas; buscando la comparación de sus propiedades fisicoquímicas de acuerdo con las variaciones en su estructura química.
- Estudiar la reactividad de los ligantes disilildifosfina **L1**, **L2** y **L3** hacia precursores de iridio, rodio, rutenio diméricos, $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ así como también con $\text{Pt}(0)$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$.
- Estudiar la reacción de los ligantes hidrosililbencilfosfina **L4** a **L7** hacia $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$.
- Plantear mecanismos de reacción para la formación de cada uno de los complejos metálicos obtenidos en las reacciones correspondientes.

1.7 REFERENCIAS

- [1]. Politzer, P., Murray, J. S.; (2018). "Electronegativity-a perspective." J Mol Model **24**(8): 214.
- [2]. Li, K., Xue, D. (2006). "Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States." The Journal of Physical Chemistry A **110**(39): 11332-11337
- [3]. Alabugin, I. V. (2014). "Hybridization Trends for Main Group Elements and Expanding the Bent's Rule Beyond Carbon: More than Electronegativity." The Journal of Physical Chemistry A **118**(20): 3663-3677.
- [4]. Armitage, D. A. (1982). Organosilanes. Comprehensive Organometallic Chemistry. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel. Oxford, Pergamon: 1-203.
- [5]. (a) Uhlig, F. H., Marsmann C. J. G. C.; (2008). "29Si NMR Some practical aspects."; (b) Gupta, R., Lechner M.D., Marsmann H., Mikhova B., Uhlig F.; (2008). "Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29." 978-3540452775.
- [6]. Sharp, K. G. (1976). "Coupling constants between directly bonded silicon atoms." Journal of the American Chemical Society **98**(7): 1977-1979
- [7]. Okinoshima, H. (1972). "Dichlorobis(triethylphosphine)nickel(II) as a catalyst for reactions of sym-tetramethyldisilane with unsaturated hydrocarbons. Novel synthetic routes to 1-silacyclopentadienes and 1,4-bis(dimethylsilyl)2-butenes." Journal of the American Chemical Society **94**(26): 9263-9264
- [8]. Sakurai, H. (1975). "Chemistry of organosilicon compounds. 79. Novel [σ + π]reactions of hexaorganodisilanes with acetylenes catalyzed by palladium complexes." Journal of the American Chemical Society **97**(4): 931-932
- [9]. Suginome, M. (1996). "Double oxidative addition of the Si-Si and Si-Ge bonds onto isonitrile-platinum(0) complexes leading to the formation of tetrakis(organosilyl)- and bis(organogermyl)bis(organosilyl)platinum(IV) complexes." Journal of Organometallic Chemistry **521**(1): 405-408.
- [10]. Kaftory, M.; (1998). The Structural Chemistry of Organosilicon Compounds. The Chemistry of Organic Silicon Compounds: 181-265
- [11]. Wiberg, N.; (1986). "Hexa-tert-butylidisilane-the Molecule with the Longest Si-Si Bond." Angewandte Chemie International Edition in English **25**(1): 79-80.
- [12]. Rankin, D.W.H., Robertson, A.; (1975). "The molecular structure of hexafluorodisilane, determined by gas phase electron diffraction." Journal of Molecular Structure **27**(2): 438-439
- [13]. Oberhammer, H. (1976). "An electron diffraction and CNDO/2 investigation of the molecular structure and internal rotation of hexafluorodisilane, Si₂F₆." Journal of Molecular Structure **31**(2): 237-245
- [14]. Johansen, T. H. (1999). "1,1,2,2-tetrachlorodisilane (Cl₂HSi-SiHCl₂): molecular structure, conformation and torsional potential as determined by gas-phase electron diffraction,

- vibrational spectroscopic data and ab initio molecular orbital calculations." Journal of Molecular Structure **485-486**: 121-133
- [15]. Bock, H. (1993). "Sterically overcrowded or charge perturbed molecules." Journal of Organometallic Chemistry **445**(1-2): 19-28.
- [16]. Pichaandi, K.R. (2017). "Crystal structures of three sterically congested disilanes." Acta Crystallogr E Crystallogr Commun **73**(Pt 3): 448-452.
- [17]. Fehér, F. (1970). "Beiträge zur chemie des siliziums und germaniums XIV über die umsetzung von kaliumsilyl mit phenylbromsilanen und phenylbromgermanen darstellung von phenylsilylkalium." Tetrahedron Letters **11**(51): 4443-4447
- [18]. Reiter, B.; Hassler K.; (1994). "Synthese, schwingungsspektren und normalkoordinatenanalyse von 1,2-Di-tert-butyltetrahalogendisilanen." Journal of Organometallic Chemistry **467**(1): 21-29
- [19]. Gilman, H.; Lichtenwalter G.D.; (1958). "Cleavage of Symmetrically Substituted Disilanes by Lithium in Tetrahydrofuran." Journal of the American Chemical Society **80**(3): 608-611
- [20]. Gilman, H.; Wu, T.C.; (1951). "Cleavage of the Silicon-Silicon Bond in Hexa-phenyldisilane." Journal of the American Chemical Society **73**(8): 4031-4033.
- [21]. Gilman, H. (1959). "Cleavage Studies of Disilanes by Silyllithium Compounds." Journal of the American Chemical Society **81**(20): 5320-5322
- [22]. Tamao, K. (1994). "Electronic spectra of (amino)(phenyl)disilanes." Journal of Organometallic Chemistry **473**(1): 29-34.
- [23]. Tamao, K.; Kawachi, A.; (1995). Silyl Anions. Advances in Organometallic Chemistry. F. G. A. Stone and R. West, Academic Press. **38**: 1-58
- [24]. Daschlein, C.; Strohmam, C.; (2010). "The competition between Si-Si and Si-C cleavage in functionalised oligosilanes: their reactivity with elemental lithium." Dalton Trans **39**(8): 2062-2069
- [25]. (a) Armitage, D. A. (1982). Organosilanes. Comprehensive Organometallic Chemistry. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel. Oxford, Pergamon: 1-203; (b) Kawachi, A. (1997). "Synthesis and structures of tris[2-(dimethylamino)phenyl]silane and -germane compounds." Organometallics **16**(23): 5102-5107
- [26]. Kanabus-Kaminska, J. M. (1987). "Reduction of silicon-hydrogen bond strengths." Journal of the American Chemical Society **109**(17): 5267-5268
- [27]. Gupta, R.; Lechner, M.; (2008). Chemical shifts and coupling constants for Silicon-29, Springer.
- [28]. Ebsworth, E.A.V.; Turner, J.J.; (1962). "Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Silicon Hydrides and Derivatives. I. Coupling Constants Involving Hydrogen." The Journal of Chemical Physics **36**(10): 2628-2634

-
- [29]. Ebsworth, E. A. V.; Frankiss, S. G.; (1963). "Nuclear magnetic resonance studies of silicon hydrides and derivatives. Part 3.—Chemical shifts and spin-spin coupling constants in monomethylsilyl compounds." Transactions of the Faraday Society **59**(0): 1518-1524
- [30]. Jensen, M. A. (1968). "The prediction of ^{29}Si -H and ^{13}C -H coupling constants in substituted silanes and methanes." Journal of Organometallic Chemistry **11**: 423-427
- [31]. Rastelli, A.; Pozzoli, S. A.; (1973). "Hybridization, structure and ^{29}Si -H coupling constants in methyl and phenyl derivatives of silane." Journal of Molecular Structure **18**(3): 463-469
- [32]. Larin, M. F. (1981). " ^1H and ^1H - ^{29}Si NMR spectra of dimethylaroxysilanes." Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science **30**(8): 1552-1554
- [33]. Corey, J. Y. (2011). "Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products." Chemical Reviews **111**(2): 863-1071
- [34]. Ding, L.; Marshall, P.; (1992). "Does alkyl substitution affect the silicon-hydrogen bond strength in silane? Kinetic studies of the reactions of atomic chlorine and bromine with trimethylsilane and an ab initio investigation." Journal of the American Chemical Society **114**(14): 5754-5758
- [35]. Aizenberg, M. (1998). "Rh(I) and Rh(III) silyl PMe_3 complexes. Syntheses, reactions and ^{103}Rh NMR spectroscopy." Journal of Organometallic Chemistry **551**(1): 81-92
- [36]. Osakada, K. (1997). "Structure and Chemical Properties of Chlorohydrido(diarylsilyl) rhodium(III) Complexes, $\text{mer-RhCl(H)(SiHAr}_2\text{)(PMe}_3\text{)}_3$. Thermally Induced Chloro Transfer from Rhodium to Silicon in the Complexes and Silane Exchange." Organometallics **16**(18): 3973-3980.
- [37]. Sanow, L. M. (2000). "Platinum–Silicon Four-Membered Rings of Two Different Structural Types." Organometallics **19**(2): 192-205
- [38]. Hashimoto, H. (2002). "Interconversion among μ -Silylene, μ -Silyl, and μ -Silane Diruthenium Complexes in the Presence of Dihydrosilane." Organometallics **21**(8): 1534-1536
- [39]. Sakaba, H. (2000). "Synthesis, Structure, and Silylene Exchange Reaction of Base-Stabilized Hydrido(silylene)tungsten Complexes and Rearrangement of Hydrosilyl(pyridine)tungsten Complexes to the Base-Stabilized Hydrido(silylene) Complexes via 1,2-Hydrogen Migration." Journal of the American Chemical Society **122**(46): 11511-11512
- [40]. Klei, S. R. (2000). "The Mechanism of Silicon–Hydrogen and Carbon–Hydrogen Bond Activation by Iridium(III): Production of a Silylene Complex and the First Direct Observation of Ir(III)/Ir(V) C–H Bond Oxidative Addition and Reductive Elimination." Journal of the American Chemical Society **122**(8): 1816-1817
- [41]. Takao, T. (2003). "Successive Si–H/Si–C Bond Cleavage of Tertiary Silanes on Diruthenium Centers. Reactivities and Fluxional Behavior of the Bis (μ -silylene) Complexes Containing μ -Hydride Ligands." Organometallics **22**(19): 3855-3876
- [42]. Shimada, S.; Tanaka, M.; (2006). "Group 10 transition-metal complexes with metal–silicon bonds derived from 1,2-disilylbenzenes and bis(2-silylphenyl)silane." Coordination Chemistry Reviews **250**(9): 991-1011

-
- [43]. Castillo, I.; Tilley, T.D.; (2001). "Mechanistic Aspects of Samarium-Mediated σ -Bond Activations of Arene C–H and Arylsilane Si–C Bonds." Journal of the American Chemical Society **123**(43): 10526-10534
- [44]. Hao, L. (1998). "Synthesis and characterization of a chelating 2-dimethylsilylpyridine complex of titanocene(III)." Chemical Communications(18): 2013-2014
- [45]. Okinoshima, H. (1972). "Dichlorobis(triethylphosphine)nickel(II) as a catalyst for reactions of sym-tetramethyldisilane with unsaturated hydrocarbons. Novel synthetic routes to 1-silacyclopentadienes and 1,4-bis(dimethylsilyl)2-butenes." Journal of the American Chemical Society **94**(26): 9263-9264
- [46]. Groshens, T. J.; Klabunde, K. J.; (1983). "Carbonyl compounds of cobalt(II) and nickel(II). Reversible arene-carbon monoxide exchange and similarities to analogous η^6 -arene complexes." Journal of Organometallic Chemistry **259**(3): 337-343
- [47]. Ozawa, F. (1994). "A New Reactive System for Catalytic Bis-Silylation of Acetylenes and Olefins." Organometallics **13**(8): 3237-3243
- [48]. Suginome, M. (1996). "Reactions of Si–Si Bonds with Bis(t-alkyl isocyanide)palladium(0) Complexes. Synthesis and Reactions of Cyclic Bis(organosilyl)palladium Complexes." Bulletin of the Chemical Society of Japan **69**(2): 289-299.
- [49]. Sakurai, H. (1976). "Chemistry of organosilicon compounds. 95. η^3 -1-Silapropenyltricarbonyliron complexes. The first stable compound of doubly bonded silicon." Journal of the American Chemical Society **98**(23): 7453-7454
- [50]. (a) Chi, Y.; Liu, C.-S.; (1981). "Photochemical preparation of transition-metal carbonyl compounds with 1,1,2,2-tetrafluoro-1,2-disilacyclobutenes as ligands." Inorganic Chemistry **20**(10): 3456-3460. (b) Lin, C. H. (1986). "Metal-mediated cycloaddition reactions of 1,1,2,2-tetrafluoro-1,2-disilacyclobutene with cyclohexadiene. Correlation between the stereochemistry of intermediates and reaction pathways." Journal of the American Chemical Society **108**(6): 1323-1325 (c) Horng, K. M. (1991). "Direct evidence for the formation of a disiladiferracyclic compound through dimerization of an iron-silylene intermediate." Organometallics **10**(3): 631-635
- [51]. Suginome, M. and Y. Ito (1998). "Activation of silicon–silicon σ bonds by transition-metal complexes: synthesis and catalysis of new organosilyl transition-metal complexes." Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(12): 1925-1934
- [52]. Suginome, M.; Ito, Y.; (1999). Activation of Si–Si Bonds by Transition-Metal Complexes. Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis. S. Murai, H. Alper, R. A. Gossage et al. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 131-159
- [53]. Fey, N. (2009). "Building ligand knowledge bases for organometallic chemistry: Computational description of phosphorus(III)-donor ligands and the metal–phosphorus bond." Coordination Chemistry Reviews **253**(5): 704-722.
- [54]. Auburn, M. J. (1996). "(Phosphinoalkyl)silyl Complexes. 11.1 Structural Influence of the Chelate Dimethyl((diphenylphosphino)ethyl)silyl Group. Irregular 5-Coordinate Geometry at a d_6 Center. X-ray Crystal and Molecular Structures of Three Silyliridium(III) Complexes

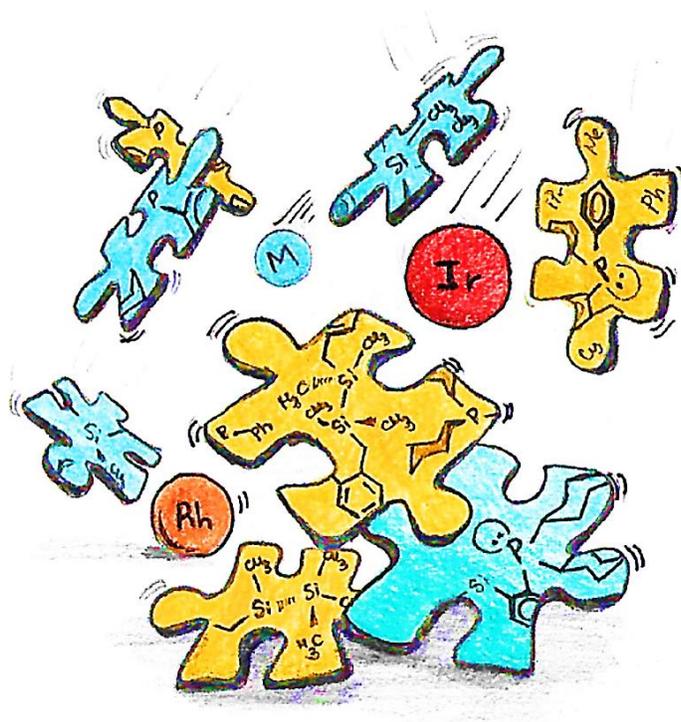
- [Ir(chel)2Cl, IrH(chel)(PPh3)(CO)Cl, IrH(chel)(cod)Cl; chel = PPh2CH2CH2SiMe2-, cod = Cycloocta-1,5-diene]." Organometallics **15**(13): 3032-3036
- [55]. Zhu, J. (2005). "Trans Influence of Boryl Ligands and Comparison with C, Si, and Sn Ligands." Inorganic Chemistry **44**(25): 9384-9390
- [56]. Koller, S. G. (2014). "Structural Consequences of an Extreme Difference between the Trans Influence of the Donor Atoms in a Palladacycle." Organometallics **33**(24): 7329-7332
- [57]. (a) Holmes-Smith, R.D. (1983). "Phosphinoalkylsilanes: synthesis and spectroscopic properties of phosphino(silyl)methanes, 1-phosphino-2-silylethanes, and 1-phosphino-3-silylpropanes." Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions **1**(0): 861-866; (b) Auburn, M.J. (1984). "(Phosphinoalkyl)silyl complexes. 3. "Chelate-assisted" hydrosilylation: formation of enantiomeric and diastereoisomeric iridium(III) complexes with chelating (phosphinoethyl)silyl ligands." Journal of the American Chemical Society **106**(5): 1314-1318; (c) Auburn, M. J.; Stobart, S. R.; (1985). "(Phosphinoalkyl)silyl complexes. 5. Synthesis and reactivity of congeneric chelate-stabilized disilyl complexes of rhodium(III) and iridium(III): chlorobis[[diphenylphosphino]ethyl]dimethylsilyl]rhodium and -iridium." Inorganic Chemistry **24**(3): 318-32; (d) Grundy, S. L. (1991). "(Phosphinoalkyl)silyl complexes. 10. Formation of chelated bis[[diphenylphosphinoethyl] (diorgano)silyl]platinum(II) complexes. Precoordination through phosphorus, intermediacy of a platinum(IV) disilyl, and diastereoisomerism at planar platinum(II) in "chelate-assisted" hydrosilylation." Inorganic Chemistry **30**(17): 3333-3337.
- [58]. Masaaki, O. (2001). "Dehydrogenative Coupling of Monohydrosilanes Mediated by (2-Phosphinoethyl)silylrhodium(I) Complex." **30**(10): 952-953
- [59]. Okazaki, M. (1998). "Thermal reactions of alkyl(hydrido)(hydrosilyl)iridium(III) complexes: generation of a hydrido(silylene)iridium(I) species via the reductive elimination of alkane and 1,2-H-shift from the silicon atom to the Ir(I) metal center." Journal of Organometallic Chemistry **553**(1): 1-13
- [60]. Joslin, F. L.; Stobart, S. R.; (1993). "(Phosphinoalkyl)silanes. 2. Synthesis and spectroscopic properties of the poly(phosphinoalkyl)silanes SiHR[(CH2)nPR'2]2 (R = Me or Ph; n = 2 or 3; R' = Ph or cyclohexyl) and SiH[(CH2)nPR'2]3 (R = Me or Ph; n = 2, R' = Ph or cyclohexyl; n = 3, R' = Ph)." Inorganic Chemistry **32**(10): 2221-2223.
- [61]. (a) Brost, R. D. (1997). "Phosphinoalkylsilyl Complexes. 12. Stereochemistry of the Tridentate Bis(diphenylphosphinopropyl)silyl (biPSi) Framework: Complexation That Introduces "Face Discrimination" at Coordinatively Unsaturated Metal Centers. X-ray Crystal and Molecular Structures of Pt[SiMe(CH2CH2CH2PPh2)2]Cl, IrH[SiMe(CH2CH2CH2PPh2)2]Cl, and RuH[SiMe(CH2CH2CH2PPh2)2](CO)2." Organometallics **16**(26): 5669-5680; (b) Zhou, X.; Stobart, S. R.; (2001). "Stereomutation at an Octahedral Transition-Metal Center: Energetics of Hydride Transit between Syn and Anti Faces of the Bis(diphenylphosphinopropyl)(methyl)silyl (biPSi) Complex RuH(biPSi)(CO)2." Organometallics **20**(10): 1898-1900
- [62]. Zhou, X.; Stobart, S. R.; (2001). "Stereomutation at an Octahedral Transition-Metal Center: Energetics of Hydride Transit between Syn and Anti Faces of the

Bis(diphenylphosphinopropyl)(methyl)silyl (biPSi) Complex RuH(biPSi)(CO)₂." Organometallics **20**(10): 1898-1900

- [63]. (a) Takaya, J.; Iwasawa, N.; (2009). "Bis(o-phosphinophenyl)silane as a Scaffold for Dynamic Behavior of H–Si and C–Si Bonds with Palladium(0)." Organometallics **28**(23): 6636-6638; (b) Kirai, N. (2013). "Two Reversible σ -Bond Metathesis Pathways for Boron–Palladium Bond Formation: Selective Synthesis of Isomeric Five-Coordinate Borylpalladium Complexes." Journal of the American Chemical Society **135**(7): 2493-2496.
- [64]. (a) Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S.; (2006). " σ -Silane Ruthenium Complexes: The Crucial Role of Secondary Interactions." **2006**(11): 2115-2127; (b) Suh, H.-W. (2015). "Understanding the Solution and Solid-State Structures of Pd and Pt PSiP Pincer-Supported Hydrides." Inorganic Chemistry **54**(23): 11411-11422.

CAPITULO 2

Ligantes tipo disilildifosfina: Síntesis y caracterización



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

CONTENIDO:

- 2.1 Introducción
- 2.2 Antecedentes: ligantes disilildifosfina, síntesis y su coordinación hacia metales de transición.
- 2.3 Resultados: Síntesis de ligantes tipo $[^R\text{PSi-Si}^R]^{\text{Me}}$ y $[^{\text{Ph}}\text{PSi-Si}]^{\text{Me}}$
- 2.4 Conclusiones
- 2.5 Perspectivas
- 2.6 Referencias

2.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha descrito en secciones anteriores, la investigación sobre la activación de enlaces Si-Si para la formación de complejos bis-silil metálicos ha ido en crecimiento debido a las interesantes propiedades que exhiben estos compuestos. En la actualidad, son pocos los reportes que existen de ligantes tipo di(sililfosfinas) y su coordinación hacia metales, especialmente los del final de la serie transicional. Basándose en la metodología empleada en nuestro grupo de investigación sobre la síntesis de ligantes polihidrosilil-fosfinas, en esta sección se describe la síntesis y caracterización completa por métodos espectroscópicos de los nuevos ligantes tipo di(sililbencilfosfinas), tipo $[\text{RPSi-SiP}^{\text{R}}]^{\text{Me}}$ y $[\text{PhPSi-Si}]^{\text{Me}}$.

2.2 ANTECEDENTES: LIGANTES DISILILDIFOSFINA, SÍNTESIS Y SU COORDINACIÓN HACIA METALES DE TRANSICIÓN

Los primeros reportes de la reactividad de ligantes tipo di(sililfosfina) hacia metales de transición fueron realizados por Ito *et al.*, quienes llevaron a cabo la reacción entre $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ y el ligante **(46)** en THF a temperatura ambiente generando la especie de Pd(II), en la cual se observa la ruptura del enlace silicio-silicio. ^[1] Efectivamente, estudios por difracción de Rayos X confirman la escisión de enlace Si-Si, adoptando ambos átomos de Si una disposición espacial *cis* alrededor del átomo de paladio, como se ha observado para otras especies similares. ^[2,4]

El mismo grupo de investigación realizó pruebas de reactividad del ligante **(46)** hacia el complejo de Vaska, *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, en benceno como medio de reacción a temperatura ambiente. Durante el transcurso de reacción, existe un cambio en la coloración de la solución y la obtención de cristales adecuados hace evidente la ruptura del disilano y la formación de un complejo octaédrico de Ir(III), con los átomos de silicio nuevamente en disposición *cis* uno del otro, así como el átomo de cloro *trans* al grupo carbonilo, ambos ocupando las posiciones apicales (**Figura 2.1**). La aproximación del grupo disilano hacia el metal es facilitada por la coordinación de ambos átomos de fósforo, permitiendo la formación de un quelato y posteriormente llevando a cabo la adición oxidativa del enlace Si-Si. ^[5]

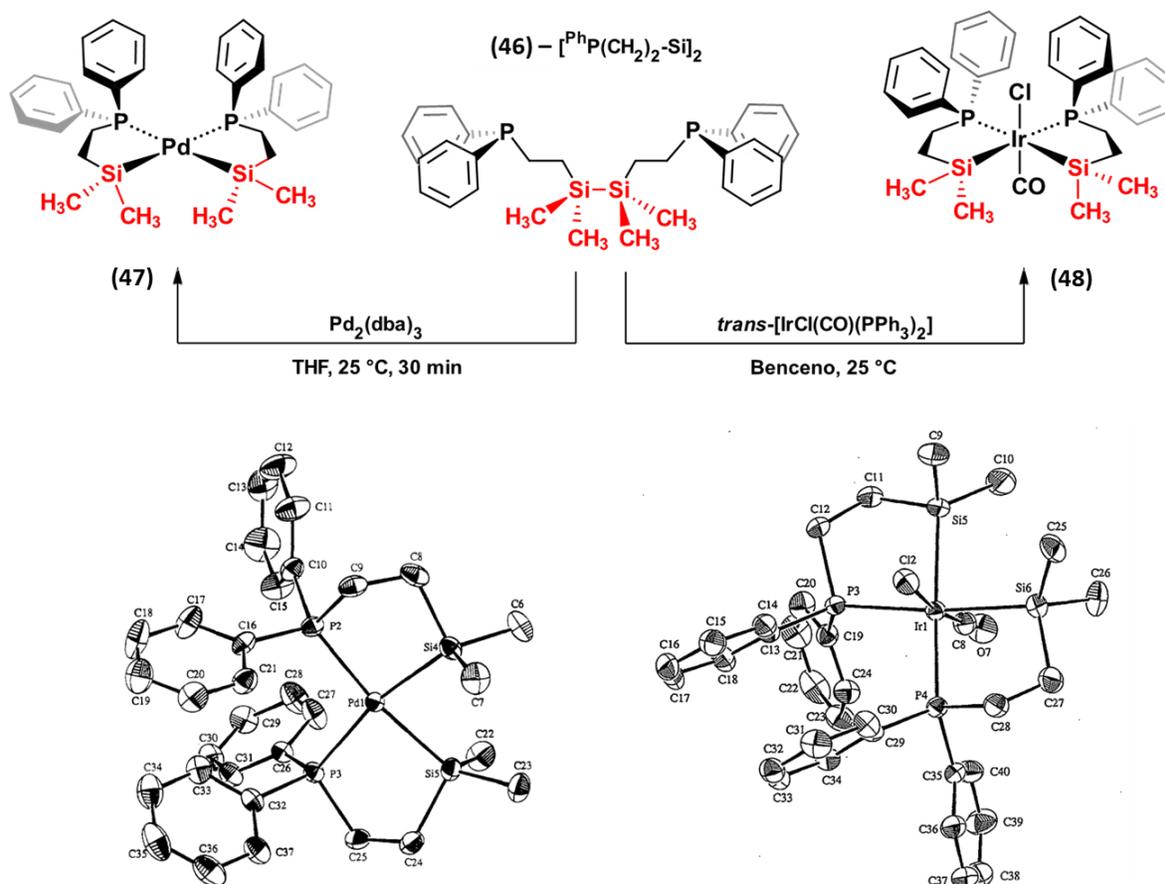
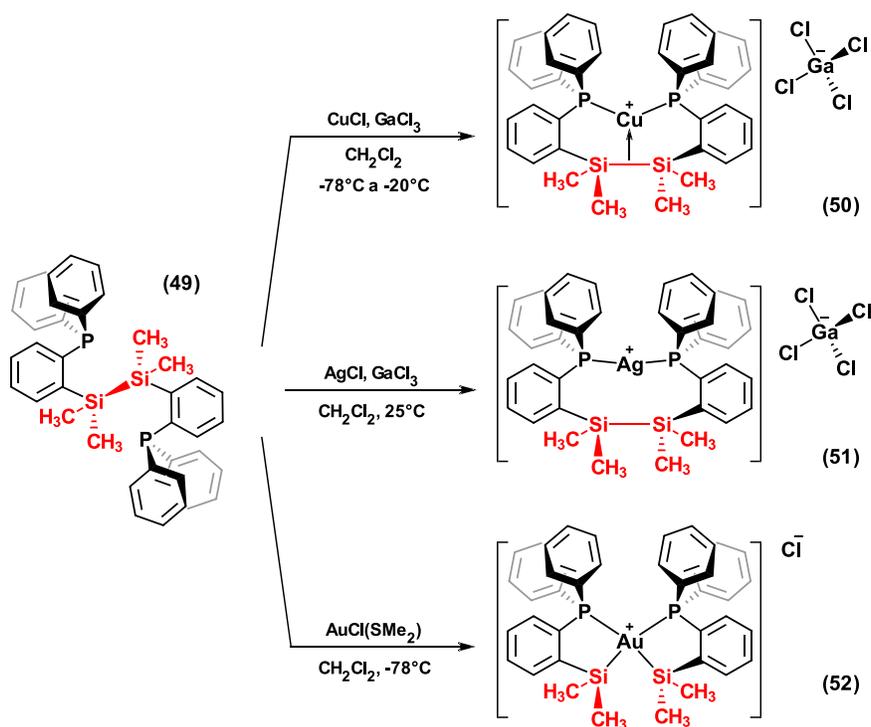


Figura 2.1. Reactividad del ligante **(46)** hacia precursores de iridio y paladio; se observa la ruptura del enlace silicio-silicio a temperatura ambiente, generando los complejos **(48)** y **(49)**, resultados corroborados por Difracción de Rayos X.

En 2011, Borissou et al. llevaron a cabo estudios de reactividad de disililfosfinas hacia metales del grupo 11. ^[6] El grupo de investigación sintetizó el ligante **(49)** mediante la litiación del precursor 1-bromo-2-difenilfosfinobenceno en dietiléter a baja temperatura y posterior reacción con 1,2-diclorotetrametildisilano a baja temperatura para obtener el ligante en moderados rendimientos. Cristales adecuados permitieron su estudio por Difracción de Rayos X. En su estructura se puede observar una distancia de enlace para Si-Si de 2.358 Å, que corresponde a un PBO = 0.969, indicativo de que el enlace se encuentra ligeramente elongado con respecto a otros disilanos reportados en la literatura.

Este ligante (**49**) se hizo reaccionar con precursores de Cu, Ag y Au (I) como se observa en el **Esquema 2.1**, en donde observaron que la coordinación de este ligante hacia Cu, (**50**), y Ag, (**51**), se llevaba a cabo exclusivamente a través de los átomos de fósforo manteniendo la estructura del disilano intacto. Como se observa en Difracción de Rayos X, en los complejos de Cu y Ag formados (**Figura 2.2**), las distancias de enlace para Si-Si se encuentran elongadas, con distancias de 2.451 y 2.363 Å, y PBO's = 0.679 y 0.951. Estos datos sugieren que, para el complejo de Cu y menor medida para el de Ag, existe una interacción entre el metal y el disilano, en lo que se podría considerar como un complejo tipo $[\sigma(\text{Si-Si})\text{-TM}]$, donde existe un grado de retrodonación de densidad del metal al orbital de antienlace σ^* Si-Si, lo que explicaría la inusual elongación del enlace silicio-silicio.



Esquema 2.1. Reactividad del disilano (**49**) hacia precursores de metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au). Para el complejo (**50**), se propone una interacción entre el enlace Si-Si y el átomo de Cu, formando una especie tipo $[\sigma(\text{Si-Si})\text{-TM}]$, sugeridos por datos espectroscópicos, de Difracción de Rayos X y de cálculos DFT.

Por su parte, la reactividad hacia Au a baja temperatura genera el producto de adición oxidativa, evidenciado por el cambio de desplazamiento químico en ^{29}Si . En el análisis por difracción de rayos X, muestra la inclusión de un átomo de oxígeno entre los silicios formando una especie tipo siloxano y reduciendo el metal de Au(III) a la especie de Au(I), con ambos átomos de fósforo coordinados. Se plantea que la adición del átomo de oxígeno proviene de moléculas de agua presentes en el medio de reacción una vez que se alcanza temperatura ambiente. Por otro lado, cuando se reduce el número de átomos de la cadena que une al fósforo y el fragmento disilano, la coordinación del ligante sólo se lleva a cabo a través de los átomos de P, sin ruptura ni interacción con el enlace Si-Si, como se observa en la **Figura 2.3**.^[7]

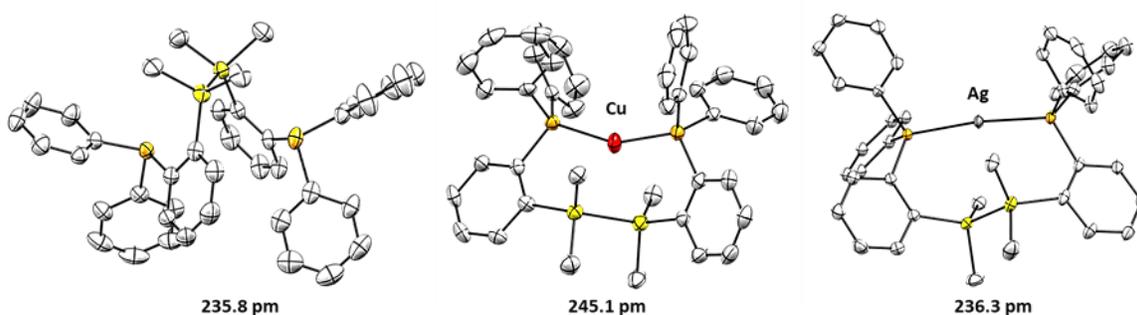


Figura 2.2. Estructuras ORTEP (50% de probabilidad) de los compuestos **(49)**, **(50)**, y **(51)**, mostrando las distancias de enlace para los fragmentos Si-Si en cada caso. Se omitieron hidrógenos y contraiones para mayor claridad de los compuestos.

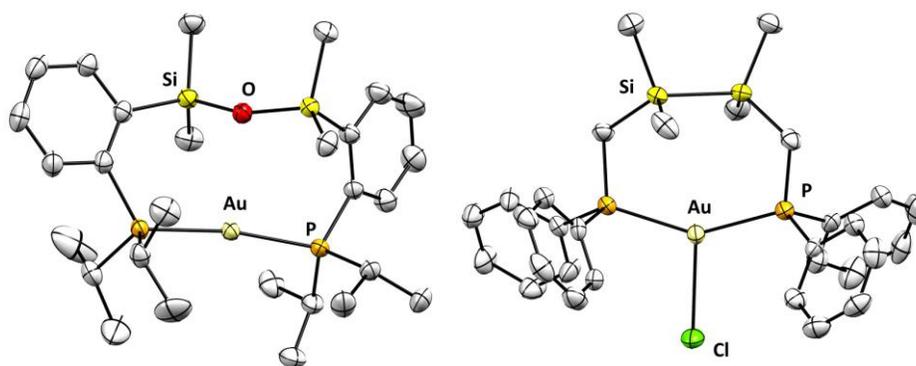
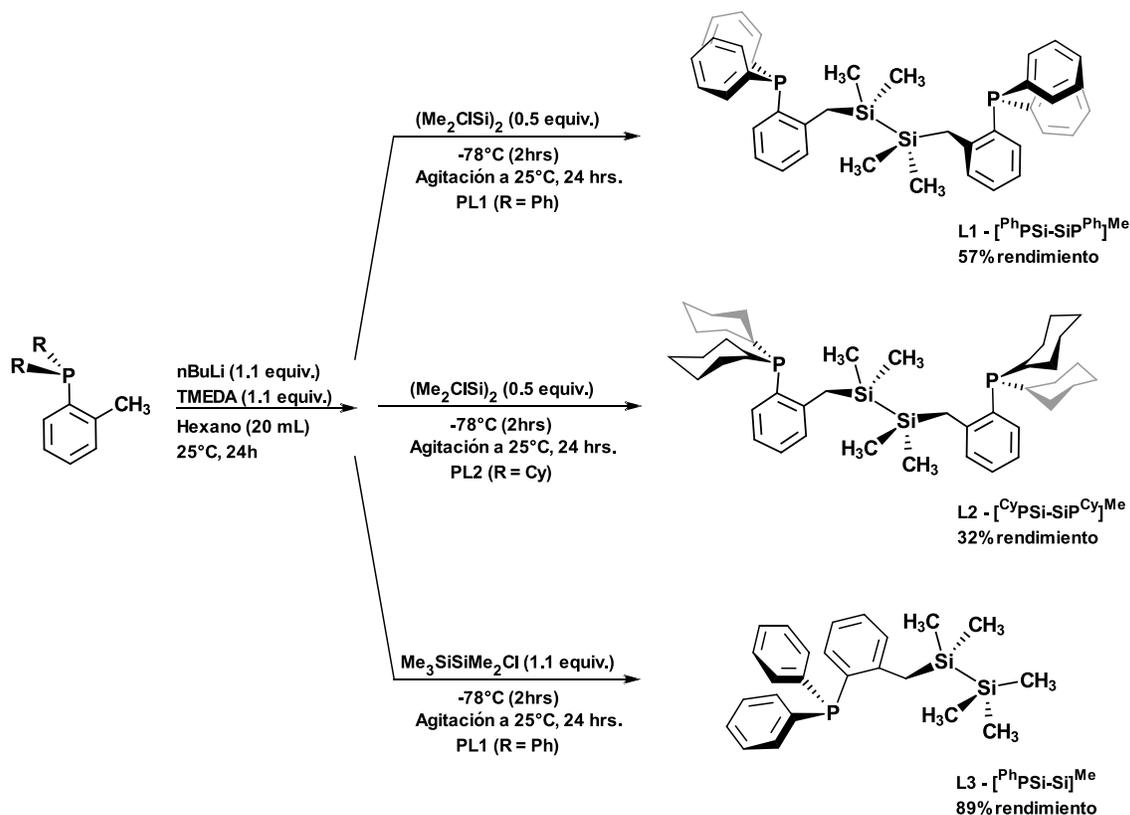


Figura 2.3. Estructuras ORTEP (50% de probabilidad) de los compuestos **(53)** y **(54)**. Sólo para el átomo de Au en (53), se observa la adición oxidativa del enlace Si-Si a -78°C .

2.3 RESULTADOS:

SÍNTESIS DE LIGANTES TIPO $[\text{R}^{\text{P}}\text{Si}-\text{SiP}^{\text{R}}]^{\text{Me}}$ y $[\text{PhPSi}-\text{Si}]^{\text{Me}}$

Los ligantes **L1**, **L2** y **L3** fueron sintetizados como se indica en el **Esquema 2.2**, utilizando una vía de síntesis modificada de la reportada por nuestro grupo de investigación.^[8] Tanto la reacción del precursor difenil(*o*-tolil)fosfina como la de su análogo dicitclohexil(*o*-tolil)fosfina, con 1.1 equivalentes de *n*BuLi en presencia de 1.1 equivalentes de TMEDA disueltos en hexano a temperatura ambiente por 24 horas, generan sólidos de aspecto amarillo-naranja intenso, insolubles en el medio. Una vez formados los compuestos organolitiados correspondientes, la reacción con 0.5 equivalentes del compuesto 1,2-diclorotetrametildisilano para **L1/L2**, y de 1.1 equivalentes de cloropentametildisilano para **L3**, a baja temperatura (-78°C) con posterior purificación por columna cromatográfica, generan los ligantes como sólidos blancos cristalinos en rendimientos del 57, 32 y 89% para **L1**, **L2** y **L3** respectivamente. Asimismo, los ligantes son solubles en benceno, tolueno, THF y CH_2Cl_2 , e insolubles en pentano, hexano y Et_2O .



Esquema 2.2. Síntesis general de ligantes di(sililbencilfosfina) **L1**, **L2** y **L3**.

2.3.1 Caracterización del ligante L1 – [PhPSi-SiP^{Ph}]^{Me}

Se obtuvo el espectro de RMN ¹H 500 MHz en C₆D₆ (**Figura 2.4**) para el ligante **L1**. Se observan dos señales muy cercanas para los metilos ($\delta = 0.27$ ppm, 12H) indicando que los hidrógenos son diastereotópicos probablemente debido a la rotación restringida. La señal del metileno ($\delta = 2.65$ ppm, 4H) que se observa como un singulete, posee satélites de carbono ubicados a 2.76 y 2.52 ppm, con una $^1J_{\text{HC}} = 122.5$ Hz proveniente del acoplamiento de los hidrógenos al carbono del grupo metileno. De los hidrógenos aromáticos, se observan tres conjuntos de señales con multiplicidades complicadas de asignar, los dos primeros entre 6.84 y 7.12 ppm que integran para 20 hidrógenos. Mientras que el tercero, entre 7.36 y 7.42 ppm, integra para 8 hidrógenos, éstos últimos asignados a los anillos aromáticos que conforman el fragmento bencílico.

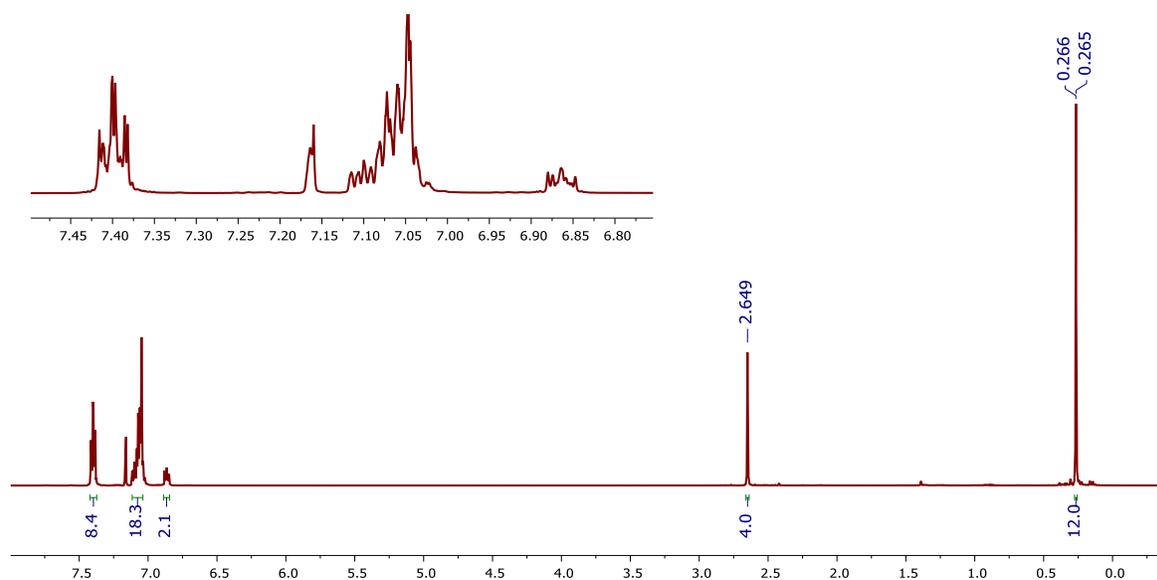


Figura 2.4. Espectro de RMN ¹H en C₆D₆ para el ligante **L1** a 25°C.

Cuando la medición de la muestra se lleva a cabo en CDCl₃, la zona de los protones aromáticos se logra visualizar mejor, observando cuatro grupos de señales en 7.18, 7.03, 6.96 y 8.81 ppm que se desdoblan en *td* para el primero y tercero, y en *ddd* para la segunda y cuarta señal respectivamente, cada una integrando para 2H (**Figura 2.5**). Estas señales se atribuyen a los protones de los anillos aromáticos del fragmento bencílico. Para el resto de la RMN de heteronúcleos se realizó en C₆D₆.

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.3**, muestra una señal en $\delta = -13.53$ ppm, muy cerca del valor obtenido para el precursor difenil(*o*-tolil)fosfina, de $\delta = -13.2$ ppm; además, en el espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ también se muestra un singulete a $\delta = -16.22$ ppm (**Anexos - Figura A.4**). Estos datos indican que la molécula es altamente simétrica en solución. En efecto, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ revela solo 12 señales de las cuales, a $\delta = 146.4$ ppm (*d*, $^1J_{\text{CP}} = 27.2$ Hz) y a $\delta = 138.1$ ppm (*d*, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz) los cuales se asignan para el primero, el carbono *ipso* unido al átomo de fósforo y el segundo para el carbono aromático enlazado al carbono del CH_2 (**Figura 2.6**). Para el resto de las señales de los anillos aromáticos, estos se encuentran en $\delta = 135.2$ ppm (*d*, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz), $\delta = 134.7$ ppm (*d*, $J_{\text{CP}} = 19.6$ Hz), $\delta = 134.6$ ppm (*s*), $\delta = 129.8$ ppm (*d*, $J_{\text{CP}} = 4.78$ Hz), $\delta = 129.5$ ppm (*s*), $\delta = 129.3$ ppm (*s*), $\delta = 129.1$ ppm (*s*) y $\delta = 125.5$ ppm (*s*). Asimismo, dos señales en $\delta = 23.8$ y -2.56 ppm para el carbono del metileno y de los metilos, se observan como dobles, que poseen constantes de acoplamiento $^3J_{\text{CP}} = 20.7$ y $^5J_{\text{CP}} = 4.58$ Hz respectivamente. Adicionalmente, satélites de silicio se observan para cada carbono de CH_2 y CH_3 , como dobles a cada lado de las señales, con valores de $^1J_{\text{CSi}} = 62.3$ y 43.6 Hz respectivamente, característicos de estos sistemas. ^[9] El espectro de infrarrojo del ligante **L1** en KBr, **Figura 2.7**, muestra bandas características para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3060 y 2890 cm^{-1} , así como un conjunto de sobretonos localizados entre 1960 y 1620 cm^{-1} correspondiente a un patrón de monosustitución de los anillos aromáticos unidos al átomo de fósforo, y también para un patrón de disustitución para el anillo bencílico. También se puede apreciar una banda en 1433 y 1242 cm^{-1} asignadas a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace Si–Me. Las bandas asignadas al enlace Si–Si se encuentran entre 850 y 690 cm^{-1} .

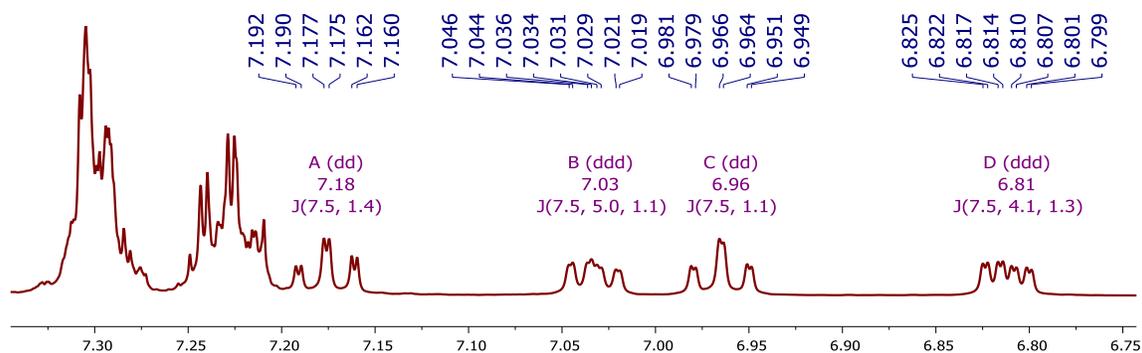


Figura 2.5. Espectro parcial de RMN ^1H en CDCl_3 para el ligante **L1** a 25°C . En expansión, se observan las señales que corresponden a los protones del anillo bencílico del ligante ($6.75 - 7.20$ ppm) y a los de los anillos aromáticos unidos a fósforo ($7.20 - 7.40$ ppm).

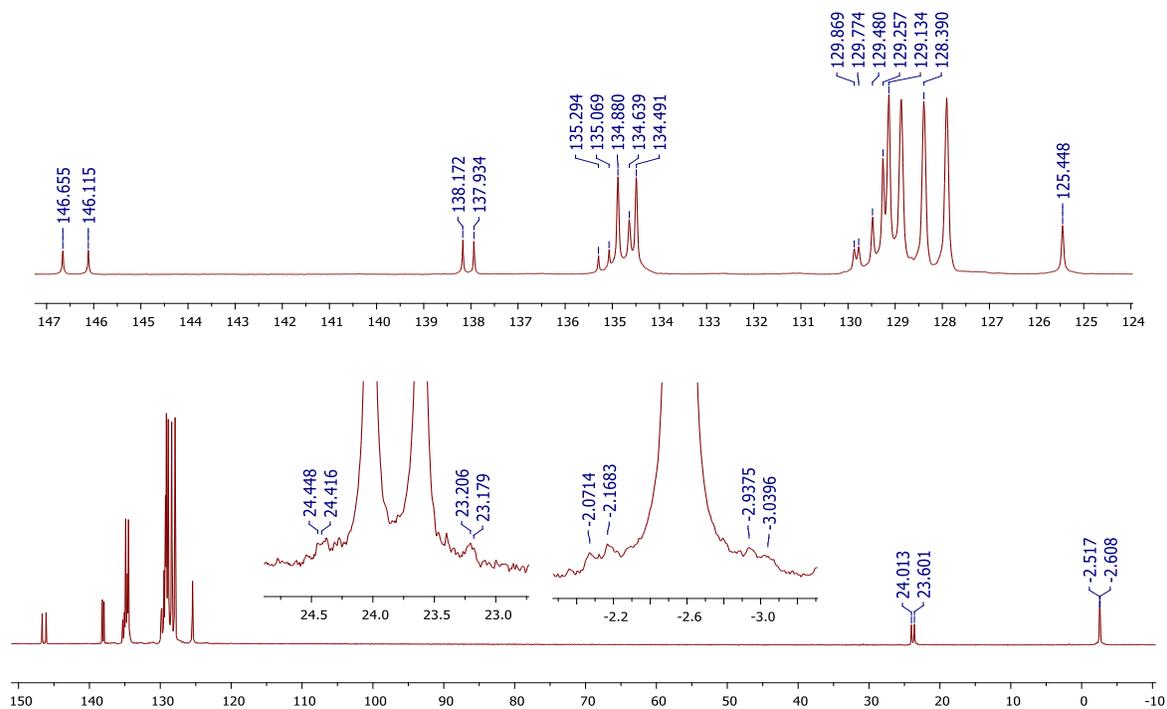


Figura 2.6. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz, C_6D_6 , 25°C), del ligante L1.

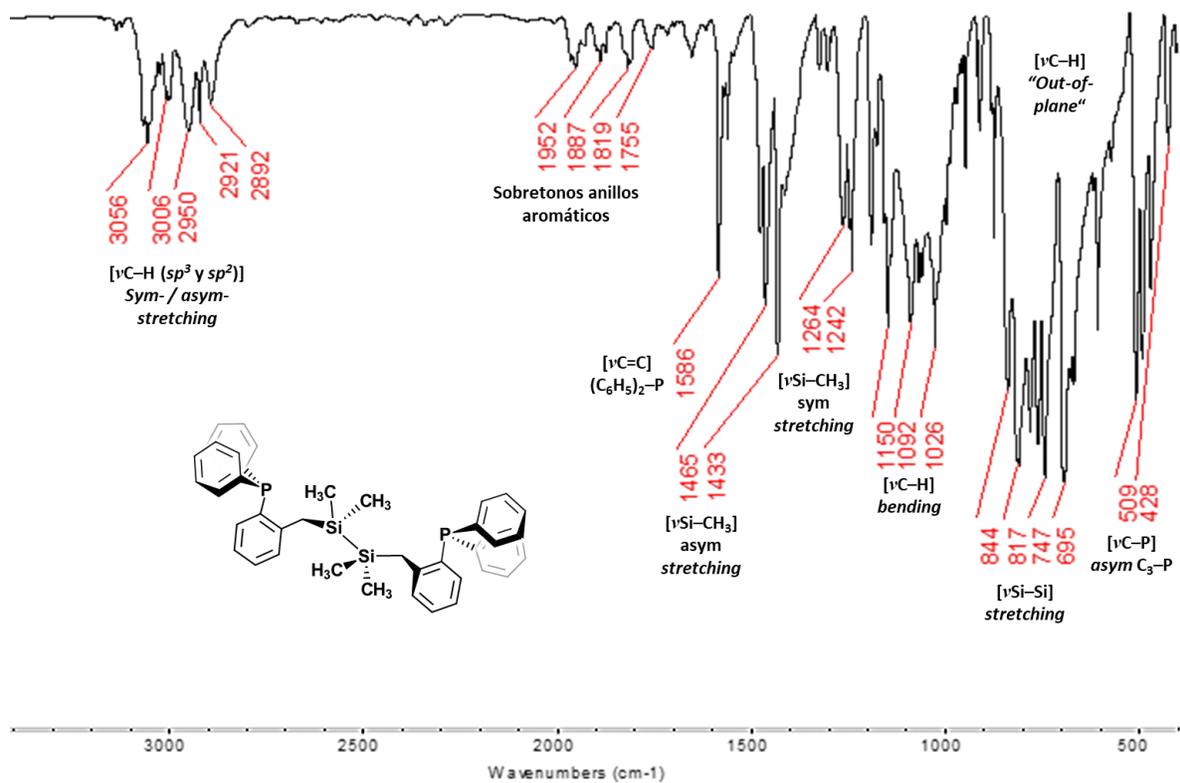
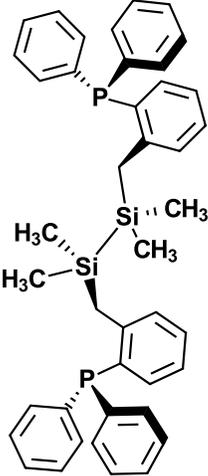


Figura 2.7. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L1 a 25°C

En la siguiente **Tabla 2.1** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **L1**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) C_6D_6	7.40 (<i>m</i> , CH arom, 8H), 7.08 (<i>m</i> , CH arom, 18H), 6.86 (<i>m</i> , CH arom, 2H), 2.65 (<i>s</i> , $^1J_{\text{HC}} = 122.5$ Hz, SiCH_2 , 4H), 0.27 (<i>s</i> , SiCH_3 , 12H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	-13.5 (<i>s</i>)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz)	-16.2 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	146.4 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 27.7$ Hz), 138.1 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz), 135.2 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz), 134.7 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 19.6$ Hz), 134.6 (<i>s</i> , C arom), 129.8 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz), 129.5 (<i>s</i> , C arom), 129.3 (<i>s</i> , C arom), 129.1 (<i>s</i>), 125.5 (<i>s</i> , C arom), 23.8 (<i>d</i> ; SiCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz, $^1J_{\text{CSi}} = 62.3$ Hz), -2.56 (<i>d</i> ; SiCH_3 , $^5J_{\text{CP}} = 4.58$ Hz, $^1J_{\text{CSi}} = 43.6$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/ cm^{-1}	3056, 2950 (<i>m</i>); 1952, 1887, 1819, 1755 (<i>w</i>); 1239 (<i>m</i>); 695 (<i>s</i>)
	CHN Análisis elemental	EIMS: m/z 665. $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Si}_2$ Calculado. C = 75.64%, H = 6.65% Encontrado. C = 74.55%, H = 6.69%

El espectro de masas (**Anexos – Figura A.7**) se observa el patrón de fragmentación para el ligante **L1**. Se pueden observar los dos fragmentos más importantes: al ion molecular en 665 m/z correspondiente al peso del ligante, y al pico base en 333 m/z , correspondiente a la fragmentación de la molécula a través del enlace Si–Si, lo que está en acorde con el peso observado. Otros fragmentos resultantes se encuentran a 185, 391, 481 y 589 m/z . El primer fragmento de 185 m/z corresponde a una unidad $\cdot\text{PPh}_2$ radical, en tanto que para 481 m/z corresponde al resto de la molécula [$\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2(\text{SiMe}_2)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$]. La especie de peso 391 m/z posee fragmentación a través del enlace Si-CH₂ de uno de los átomos de silicio. Finalmente, la especie de 589 m/z procede de la fragmentación de un anillo aromático del átomo de fósforo del ligante.

2.3.2 Caracterización del ligante L2 – [CyPSi-SiP^{Cy}]^{Me}

En RMN de ¹H en C₆D₆ del ligante L2 (**Anexos – Figura A.8**), se observan señales finas a 0.26, 2.93 ppm para los metilos y metilenos del ligante, así como un conjunto de señales entre 0.9 y 2.1 ppm para los hidrógenos de los ciclohexilos, y tres conjuntos de señales para los hidrógenos aromáticos entre 6.9 y 7.4 ppm. La señal del metilo se observa como un singulete, cuya integración corresponde a 12H, con satélites de carbono a 0.13 y 0.37 ppm, con una constante de ¹J_{HC} = 120.4 Hz; en tanto, la señal del metileno observada como singulete, y cuya integración es para 4H, posee satélites de carbono ubicados a 2.8 y 3.05 ppm, con una constante de acoplamiento ¹J_{HC} = 122.1 Hz. Los hidrógenos de los ciclohexilos se muestran como multipletes, integrando en su conjunto para 44H. No se encontraron diferencias significativas al usar CDCl₃ como disolvente. Una señal en -15.5 ppm en el espectro de RMN ³¹P{¹H} se observa como un singulete; además, en el espectro de RMN ²⁹Si{¹H} también se muestra un singulete a -16.4 ppm, **Figura 2.8**.

El espectro de ¹³C{¹H}, **Anexos – Figura A.9**, revela 14 señales divididos en dos grupos visibles para los carbonos aromáticos y los carbonos de los ciclohexilos, metilos y metilenos. A δ = 148.2 ppm (*d*, ¹J_{CP} = 27.3 Hz) y a δ = 132.3 ppm (*d*, ²J_{CP} = 19.3 Hz) se asignan, el primero, para el carbono *ipso* unido al átomo de fósforo y el segundo para el carbono enlazado al carbono del metileno. El resto de las señales de los anillos aromáticos, estos se encuentran en δ = 133.0 ppm (*d*, J_{CP} = 2.65 Hz), δ = 129.8 ppm (*d*, J_{CP} = 5.05 Hz), δ = 123.9 ppm (*s*), y una señal en δ = 128.4 ppm que se encuentra traslapada junto con las señales de disolvente. Para los carbonos de los ciclohexilos, 6 señales observadas en δ = 34.04 ppm (*d*, J_{CP} = 14.6 Hz), δ = 30.8 ppm (*d*, J_{CP} = 16.9 Hz), δ = 29.4 ppm (*d*, J_{CP} = 7.81 Hz), δ = 27.7 ppm (*d*, J_{CP} = 20.7 Hz), δ = 27.7 ppm (*s*) y δ = 26.8 ppm (*s*). Asimismo, dos señales en δ = 23.5 y -2.8 ppm para el carbono del metileno y de los metilos, se observan como dobles, que poseen constantes de acoplamiento ³J_{CP} = 23.2 y ⁵J_{CP} = 3.1 Hz respectivamente.

Un espectro de RMN bidimensional HSQC (¹H-¹³C{¹H}), (**Figura 2.9**), permite la identificación del carbono del ciclohexilo *ipso* al átomo de fósforo. La señal a δ_C = 34.04 ppm correlaciona sólo para un protón en δ_H = 1.9 ppm, en tanto que las demás señales de carbono correlacionan para dos protones cada uno. Esto debido a que los protones de los ciclohexilos, así como los carbonos, son diastereotópicos y diferenciables por RMN.

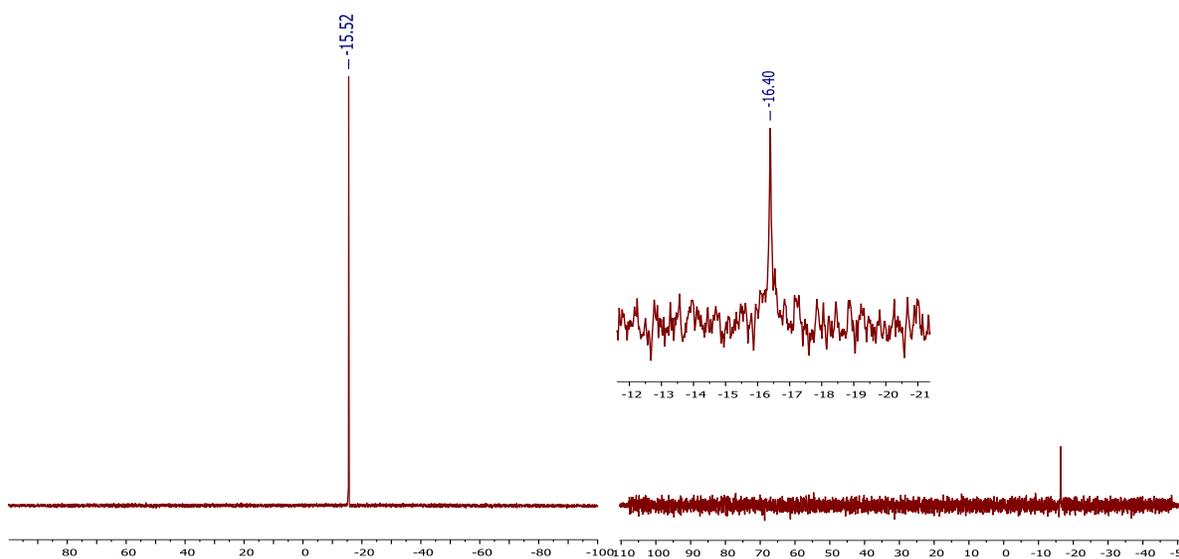


Figura 2.8. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, *izquierda*) y de ^{29}Si (99.4 MHz, *derecha*), en C_6D_6 a temperatura ambiente del ligante **L2**.

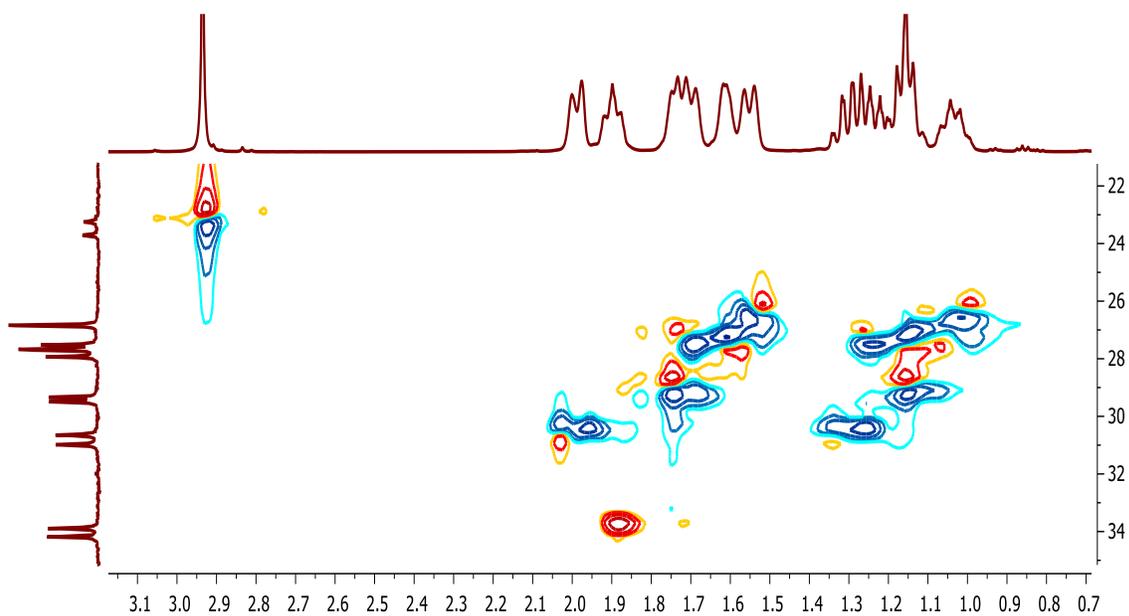
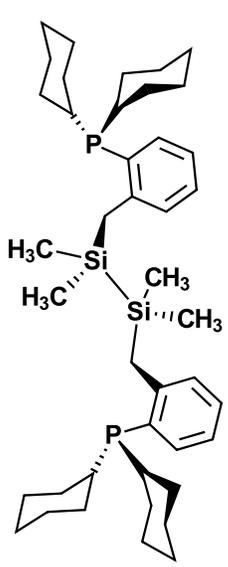


Figura 2.9. Región parcial del espectro de RMN 2D HSQC (^1H , ^{13}C) en C_6D_6 . Se muestra la correlación de los carbonos de los ciclohexilos con los protones correspondientes.

En la siguiente **Tabla 2.2** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de **L2**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) C_6D_6	7.36 (<i>d</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H), 7.16 (<i>dd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 19, 7.0$ Hz, 4H), 7.03 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H), 2.94 (<i>s</i> , SiCH_2 , $^1J_{\text{HC}} = 122.1$ Hz, 4H), 2.00 (<i>d</i> , PCy , $J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 4H), 1.91 (<i>pseudo t</i> , PCy , 4H), 1.73 (<i>m</i> , PCy , 8H), 1.62 (<i>m</i> , PCy , 4H), 1.56 (<i>d</i> , PCy , $J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, 4H), 1.28 (<i>m</i> , PCy , 8H), 1.17 (<i>pseudo t</i> , PCy , 8H), 1.04 (<i>m</i> , PCy , 4H), 0.26 (<i>s</i> , SiCH_3 , $^1J_{\text{HC}} = 120.4$ Hz, 12H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	-15.5 (<i>s</i>)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz)	-16.4 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	148.2 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 27.3$ Hz), 133.0 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 2.65$ Hz), 132.3 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 19.3$ Hz), 129.8 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.05$ Hz), 128.4 (<i>s</i> , C arom), 124.0 (<i>s</i> , C arom), 34.0 (<i>d</i> ; PCy (C_{ipso}), $^1J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz), 30.8 (<i>d</i> ; PCy , $J_{\text{CP}} = 16.9$ Hz), 29.4 (<i>d</i> ; PCy , $J_{\text{CP}} = 7.81$ Hz), 27.7 (<i>d</i> ; PCy , $J_{\text{CP}} = 20.6$ Hz), 27.6 (<i>s</i> , PCy), 26.8 (<i>s</i> , PCy), 23.5 (<i>d</i> ; SiCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 23.2$ Hz), -2.83 (<i>d</i> ; SiCH_3 , $^5J_{\text{CP}} = 3.07$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/ cm^{-1}	3068, 3051 (<i>m</i>), 2927, 2851 (<i>s</i>); 1951, 1920, 1890, 1845, 1814 (<i>w</i>); 1241 (<i>s</i> , <i>br</i>); 759 (<i>s</i>)
	CHN Análisis elemental	MS FAB+ : <i>m/z</i> 691. $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Si}_2$ Calculado. C = 72.99%, H = 9.92% Encontrado. C = 72.34%, H = 9.97%

El espectro de infrarrojo del ligante **L2** en KBr (**Anexos – Figura A.14**), se muestra muy parecido al IR para el ligante **L1**. Las bandas características para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3150 y 2850 cm^{-1} se observan con mayor intensidad debido a los grupos ciclohexilo del ligante, así también observables un conjunto de bandas localizadas entre 1960 y 1810 cm^{-1} atribuidas al patrón de disustitución para el anillo bencílico. También se puede apreciar una banda en 1241 cm^{-1} de gran intensidad asignada a la vibración del enlace Si–Me. ^[9] Por otro lado, las bandas provenientes del enlace Si–Si se encuentran entre 850 y 750 cm^{-1} , según lo reportado para el grupo disilano. ^[10]

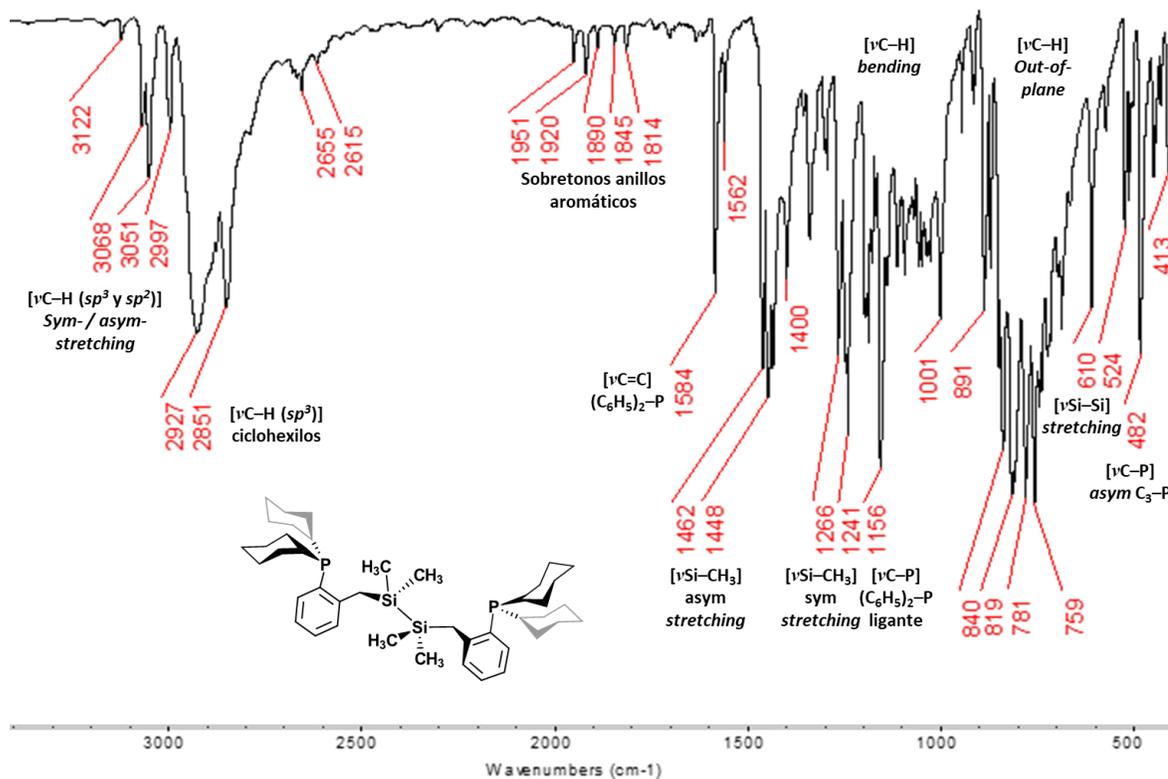


Figura 2.10. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante **L2** a 25°C

Mediante la obtención de cristales adecuados para su difracción por rayos X, crecidos de una solución saturada en tolueno/hexano a -30°C, se obtuvo la estructura del ligante **L2**. La **Tabla 2.3** muestra algunos parámetros de colección del cristal (**Figura 2.11**). La distancia de enlace para el grupo Si-Si de 2.3469(4) Å, tiene un valor de orden de enlace de $PBO = 1.011$, obtenido mediante la fórmula anteriormente descrita (**Gráfica 1.1**).^[11] Este enlace es marginalmente más corto en comparación con otros sistemas similares donde los valores de las distancias se observan generalmente mayores a 2.35 Å. Como era de esperarse, los ángulos de enlace alrededor del átomo de fósforo son ligeramente inferiores a los valores para un tetraedro ideal (109.5°), con valores para [C16-P1-C9] = 102.09(5)°, [C10-P1-C9] = 103.13(5)° y [C10-P1-C16] = 102.32(5)°. Asimismo, dado los grupos que están unidos al átomo de fósforo, el ligante **L2** debe poseer un ángulo de cono ligeramente mayor respecto del reportado para el ligante diciclohexilfenilfosfina (PPhCy₂), con un valor de $\theta = 162^\circ$, e inferior al de la triciclohexilfosfina (PCy₃), de $\theta = 170^\circ$. En la **Tabla 2.4** se muestran algunos ángulos y distancias selectas para el ligante **L2**.

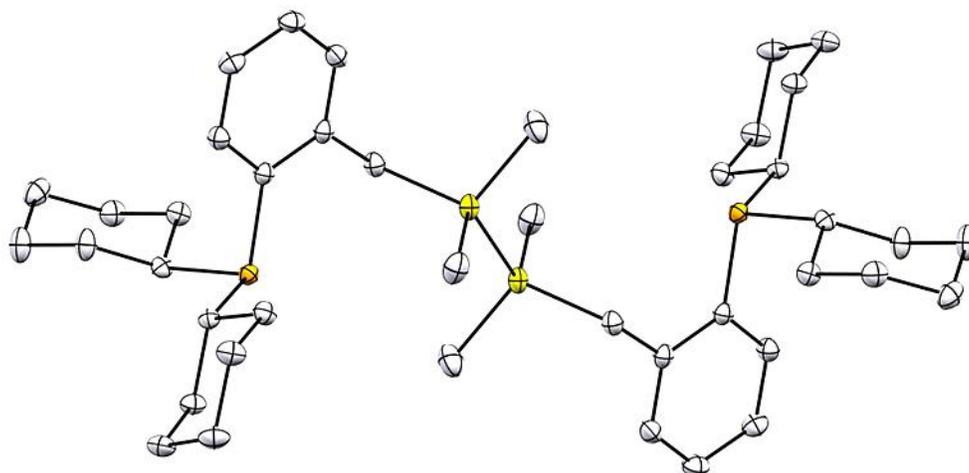


Figura 2.11. Estructura cristalina del ligante **L2**. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 2.3 – Datos cristalográficos del ligante L2

Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₆₈ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	691.08
Temperatura/K	118
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	9.51085(7)
b/Å	12.84269(10)
c/Å	16.61325(13)
α/°	90
β/°	96.5459(7)
γ/°	90
Volumen/Å³	2015.99(3)
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.138
“Goodness-of-fit on F²”	1.038
“Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0270, wR ₂ = 0.0706
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0276, wR ₂ = 0.0710

Tabla 2.4 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para L2

Si1 – Si1'	2.3469(4)	C1 – Si1 – C3	111.39(5)
Si1 – C1	1.8714(12)	C2 – Si1 – C3	108.87(6)
Si1 – C2	1.8806(13)	C2 – Si1 – C1	107.76(6)
Si1 – C3	1.9034(11)	C3 – Si1 – Si1'	107.23(3)
P1 – C9	1.8463(11)	C16 – P1 – C9	102.09(5)
P1 – C10	1.8586(11)	C10 – P1 – C9	103.13(5)
P1 – C16	1.8758(11)	C10 – P1 – C16	102.32(5)

En el cristal se observan regiones de alta hidrofobicidad debidas a las interacciones de los grupos ciclohexilo del ligante que proveen de estabilidad a la estructura. En efecto, se pueden observar que seis anillos de Cy forman una zona altamente hidrofóbica con distancias entre grupos metileno menores a la suma de Van der Waals para interacciones débiles intermoleculares ($\text{CH}_2\text{-CH}_2 = 3.96 \text{ \AA}$), tal como se puede observar en la **Figura 2.12**.

Finalmente, en el espectro de masas (**Anexos – Figura A.15**) se observa el patrón de fragmentación para el ligante **L2**. Se pueden observar los dos fragmentos más importantes: al ion molecular en 691 m/z correspondiente al ion molecular, y al pico base en 345 m/z, correspondiente a la fragmentación de la molécula a través del enlace Si-Si, lo que está en acorde con el peso observado. En el espectro se observan otras especies importantes a 136, 361, 419 y 567 m/z, no obstante, no ha sido posible sugerir fragmentos que correspondan al patrón resultante.

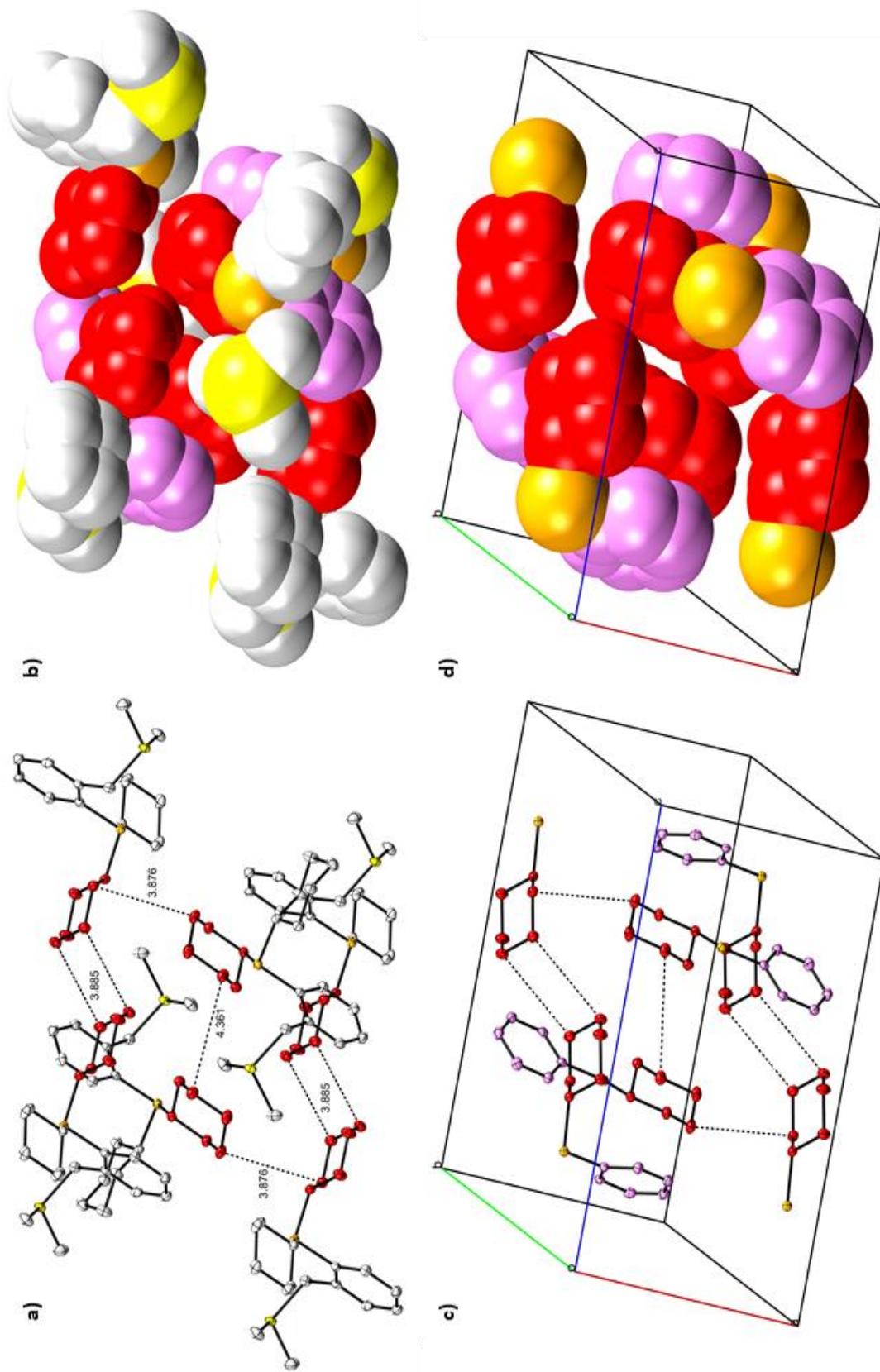


Figura 2.12. a) y c): Representación ORTEP de la cavidad hidrofóbica y de las interacciones entre anillos de ciclohexilo dentro de la celda cristalina; b) y d): llenado del espacio mostrando la cavidad hidrofóbica dentro de la celda cristalina; distancias en Å.

2.3.3 Caracterización del ligante L3 – [^{Ph}PSi-Si]^{Me}

La caracterización del ligante **L3** se realizó en CDCl₃. Para la RMN ¹H en 500 MHz (**Anexos – Figura A.16**), se observan dos señales finas a -0.03 y -0.04 ppm para los hidrógenos de los grupos metilo, la primera señal integrando para 9H y la segunda para 6H. La primera señal se asigna al fragmento -Si(CH₃)₃, en tanto que la segunda señal corresponde para el fragmento -Si(CH₃)₂-. Para los hidrógenos del grupo metileno, se observa una señal fina a 2.33 ppm (2H). Finalmente, para los hidrógenos aromáticos, se observan 4 señales en 7.10, 6.94, 6.87 y 6.71 ppm que se desdoblan en *td* para el primero y tercero, y en *ddd* para la segunda y cuarta señal respectivamente, cada una integrando para 1H. Estos hidrógenos se asignan a los protones del anillo del fragmento bencílico. Dos grupos de señales entre 7.24 y 7.12 ppm integran para 6 y 4 protones respectivamente, que corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos unidos a fósforo. Estos datos son muy similares a los observados para el ligante **L1** en CDCl₃.

Por otro lado, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se observa una señal fina en -14.0 ppm, (**Anexos - Figura A.18**), que está de acuerdo con la estructura del ligante. Además, en el espectro de RMN ²⁹Si{¹H} se pueden observar dos señales finas en -16.0 y -18.7 ppm. Un experimento 2D HMQC ¹H, ²⁹Si{¹H}, **Figura 2.13**, permite identificar la correlación de las señales en silicio respecto de las señales en protón. Se observa que la señal a δ_{Si} = -18.6 ppm tiene una correlación con la señal a δ_H = -0.034 ppm, por lo que esta señal se asigna al grupo -SiMe₃. Por otro lado, la señal en δ_{Si} = -16.0 ppm correlaciona con la señal en δ_H = -0.043 ppm, asignándose al grupo -SiMe₂-.

Este mismo posee una correlación con los protones del grupo metileno a δ_H = 2.33 ppm, lo que corrobora la asignación mencionada. La RMN de ¹³C{¹H} (**Anexos – Figura A.17**) revela 13 señales: a δ = 146.05 ppm (*d*, ¹J_{CP} = 26.98 Hz) y a δ = 137.23 ppm (*d*, ²J_{CP} = 11.3 Hz) que se asignan, la primera, al carbono *ipso* unido al átomo de fósforo y la segunda para el carbono enlazado al carbono del metileno. Para los carbonos del grupo -CH₂ y de los metilos, señales que se observan a 23.07, -1.93 y -3.35 ppm y que poseen constantes de acoplamiento ³J_{CP} = 20.96 y ⁵J_{CP} = 3.91 Hz para el primer y último desplazamiento respectivamente, asignándose la señal a -1.93 ppm a los carbonos del grupo -Si(CH₃)₃, en tanto que la señal a -7.44 ppm corresponde al fragmento -Si(CH₃)₂-. Estos datos se sustentan en lo observado por un experimento HSQC ¹H-¹³C{¹H}, donde se encuentra que la señal a δ_H = -0.043 ppm (6H) correlaciona con la señal en δ_C = -3.35 ppm, la señal en δ_H = -0.034 ppm (9H)

correlaciona con la señal en $\delta_C = -1.93$ ppm y finalmente la señal en $\delta_H = 2.33$ ppm (2H) correlaciona con la señal en $\delta_C = 23.07$ ppm asignado al grupo metileno (**Figura 2.14**). El espectro de infrarrojo del ligante **L3** en KBr, **Figura 2.15**, muestra las bandas características para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3100 y 2850 cm^{-1} , así como también un conjunto de bandas localizadas entre 1960 y 1810 cm^{-1} atribuidas al patrón de disustitución del anillo bencílico. También se puede apreciar bandas en 1433 y 1242 cm^{-1} de moderada intensidad asignada a las vibraciones simétrica y asimétrica del enlace Si–CH₃.^[10] Por otro lado, las bandas provenientes a la vibración del enlace Si–C se observan entre 840 – 700 cm^{-1} , y para el enlace Si–Si se encuentra en 609 cm^{-1} .

El espectro de masas de ligante **L3** (**Anexos – Figura A.24**), muestra el ion molecular en 407 m/z, correspondiente al ligante, en tanto que el pico base de 333 m/z corresponde al fragmento derivado de la ruptura del enlace Si–Si, tal como se observa para el ligante **L1**. Efectivamente, un fragmento en 73 m/z correspondiente a un SiMe₃ es observado con gran intensidad, en tanto que el fragmento 391 m/z pertenece al ligante el cual ha sufrido escisión Si–C de uno de los grupos metilo.

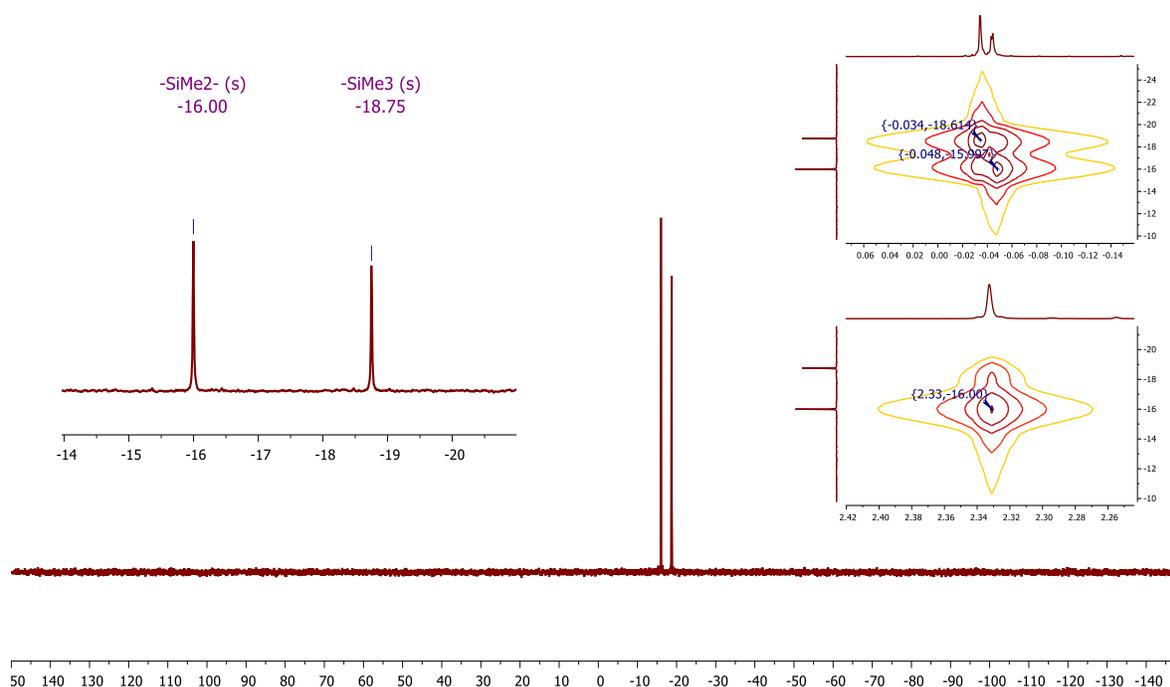


Figura 2.13. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y espectros parciales 2D HMQC $^1\text{H}-^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ 400 MHz, en CDCl_3 . Se muestra la correlación de las señales en silicio con los protones de los grupos metilo y metileno del ligante.

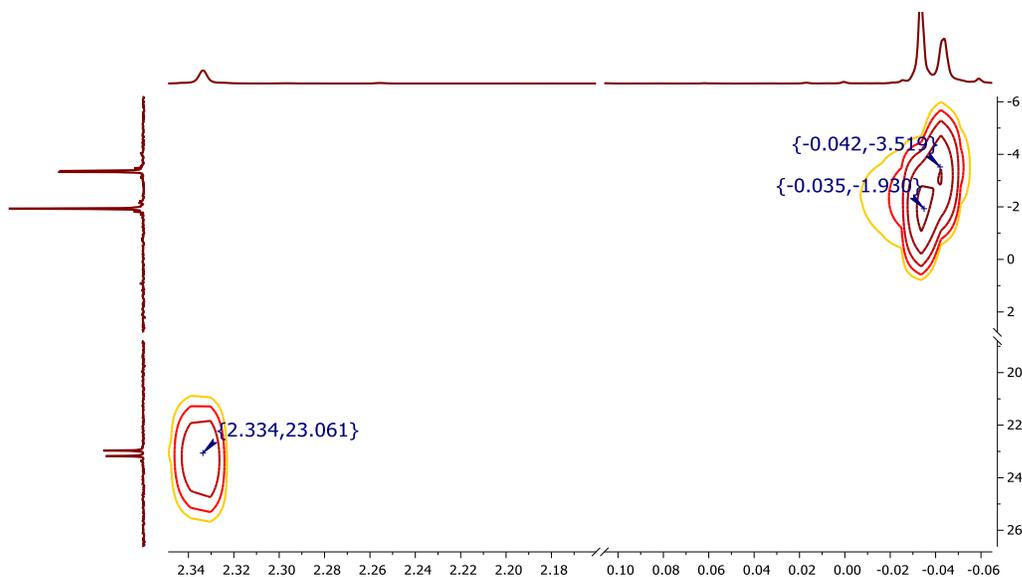


Figura 2.14. Espectro parcial 2D HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 400 MHz, en CDCl_3 . Se muestra la correlación de las señales en carbono con los protones de los grupos metilo y metileno del ligante.

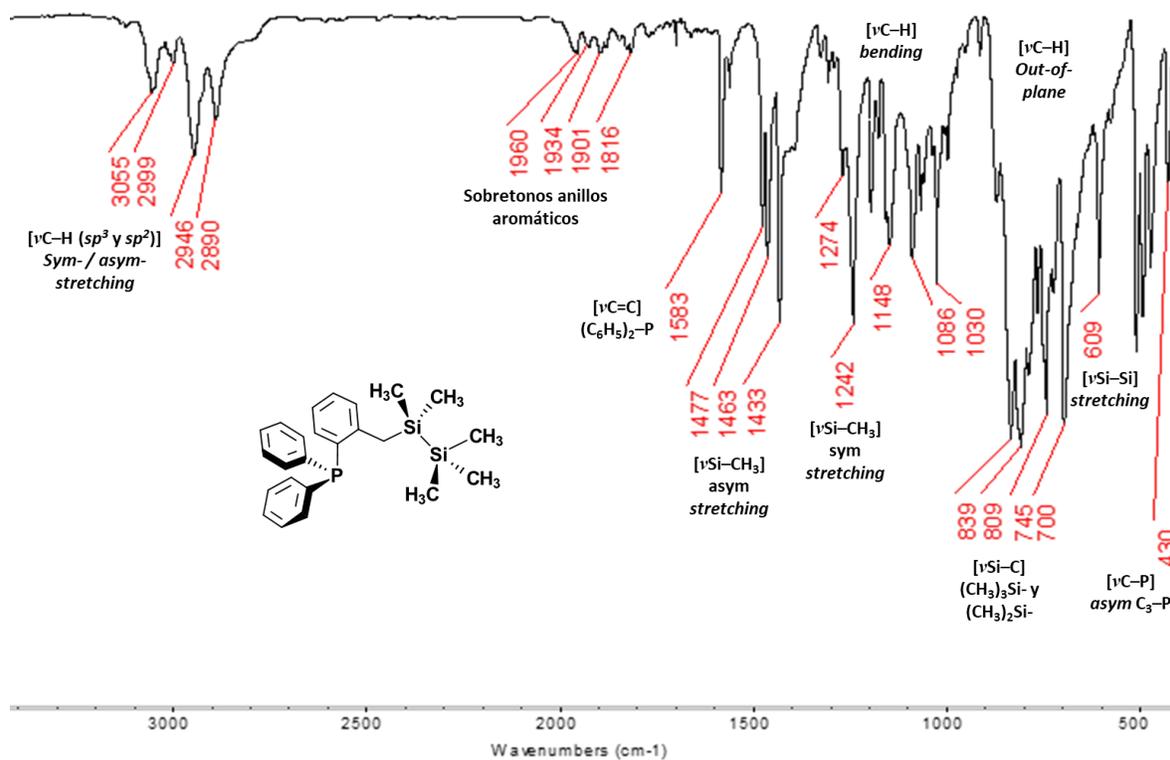


Figura 2.15. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante **L3** a 25°C

En la siguiente **Tabla 2.5** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de **L3**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) CDCl_3	7.24 – 7.20 (<i>m</i> ; CH arom, 6H), 7.17 – 7.12 (<i>m</i> ; CH arom, 4H), 7.10 (<i>td</i> , $J_{\text{HH}} = 1.5, 7.5$ Hz; 1H), 6.94 (<i>ddd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 1.0, 4.9, 7.7$ Hz; 1H), 6.87 (<i>td</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 1.4, 7.5$ Hz; 1H), 6.71 (<i>ddd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 1.3, 4.1, 7.7$ Hz; 1H), 2.33 (<i>s</i> , SiCH_2 , $^1J_{\text{HC}} = 117.1$ Hz; 2H), -0.034 (<i>s</i> ; $-\text{SiMe}_3$, 9H), -0.044 (<i>s</i> ; $-\text{SiMe}_2$ -, 6H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	-14.0 (<i>s</i>)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79.4 MHz)	-16.0 (<i>s</i> ; $-\text{SiMe}_2$ -), -18.7 (<i>s</i> ; $-\text{SiMe}_3$)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	146.0 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 26.9$ Hz), 137.2 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz), 134.2 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 10.33$ Hz), 133.8 (<i>s</i> , C arom), 129.1 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz), 128.8 (<i>s</i> , C arom), 128.6 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz), 128.5 (<i>s</i> , C arom), 124.6 (<i>s</i> , C arom), 23.7 (<i>d</i> ; $-\text{SiCH}_2$, $^3J_{\text{CP}} = 20.9$ Hz), -1.93 (<i>s</i> , $-\text{SiMe}_3$), -3.35 (<i>d</i> ; $-\text{SiMe}_2$ -, $^5J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/ cm^{-1}	3055, 2999, 2946, 2890 (<i>m</i>), 1960, 1934, 1901, 1816 (<i>w</i>), 1538, 1463, 1433, 1274, 1242, 1148, 1086, 1030 (<i>m</i>), 839, 809, 700, 609, 509 (<i>s</i>)
	CHN Análisis elemental	EIMS: <i>m/z</i> 407. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{PSi}_2$ Calculado. C = 70.89%, H = 7.68% Encontrado. C = 69.67%, H = 7.75%

2.4 CONCLUSIONES

Derivado de los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los nuevos ligantes di(sililbencilfosfinas), se pueden concluir lo siguiente:

- a) Se logró sintetizar nuevos ligantes tipo di(sililfosfina) utilizando la metodología reportada por nuestro grupo de investigación. A través de la formación del organolitiado correspondiente, y posterior reacción con los disilanos 1,2-diclorotetrametildisilano y pentametilclorodisilano, se obtuvieron los ligantes **L1**, **L2** y **L3** como sólidos blancos. Para **L1** y **L3** se obtuvieron de buenos a excelentes rendimientos. Para **L2**, el rendimiento de reacción fue sólo del 32%. Se llevó a cabo la caracterización completa por métodos espectroscópicos y espectrométricos de los nuevos ligantes, que permiten postular correctamente la estructura molecular planteado en la sección de hipótesis.
- b) Para el ligante **L2** se obtuvieron cristales adecuados que permitieron su estudio en estado sólido por Difracción de Rayos X. Aunque se observa que el enlace Si-Si se encuentra marginalmente menos elongado ($d_{\text{Si-Si}} = 2.3469(4) \text{ \AA}$) que, en otros sistemas reportados, esta desviación no es significativa

2.5 PERSPECTIVAS

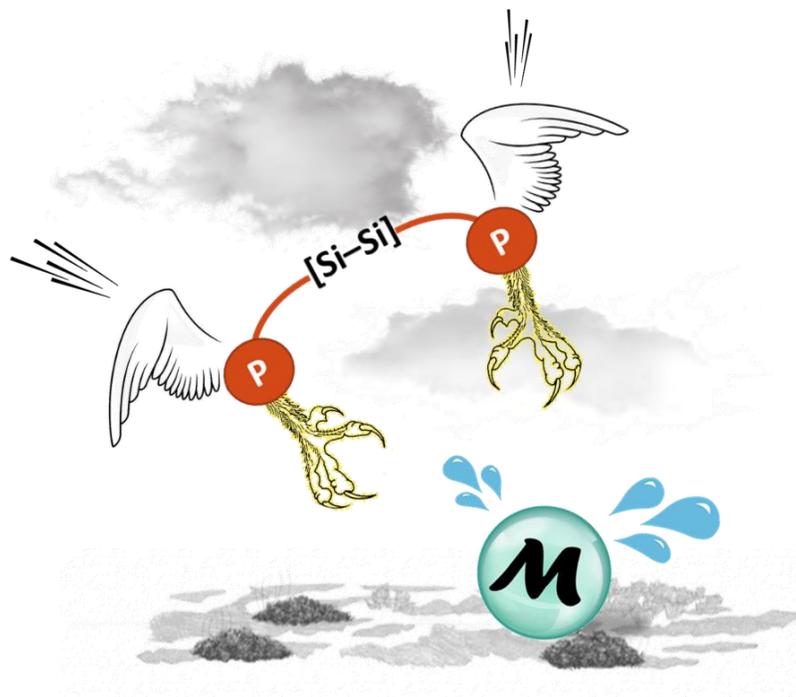
- c) Se espera obtener cristales adecuados para la difracción por Rayos X de los ligantes **L1** y **L3** para poder llevar a cabo un análisis más a detalle de las propiedades de estos compuestos en estado sólido y compararlos con otros sistemas parecidos ya reportados en la literatura.
- d) Se plantea la síntesis de un ligante disilildifosfina donde para un fragmento de fosfina, ésta posea grupos fenilo, en tanto que el segundo átomo de fósforo posea grupos ciclohexilo. Esto permitiría observar las características básicas del átomo de fósforo en un mismo ligante, así como la posible coordinación selectiva hacia átomos de metales transicionales. Asimismo, la sustitución por otros grupos alquilo o arilo sobre los átomos de silicio podría tener un impacto sobre su reactividad hacia metales de transición, principalmente debido a efectos estéricos derivado del volumen de los sustituyentes.

2.6 REFERENCIAS

- [1]. Murakami, M. (1994). "Syntheses and Interconversion of [Bis(silyl)alkene]palladium(0) and Bis(silyl)palladium(II) Complexes: A Mechanistic Model for Palladium-Catalyzed Bis-Silylation." Organometallics **13**(7): 2900-2902
- [2]. Schubert, U.; Müller, C.; (1989). "Übergangsmetall-silyl-komplexe XXXIII. Einfluß der substituenten am silicium auf stabilität und zerfallsprodukte von bissilyl-komplexen des palladiums, (R³P)₂Pd(SiR₃)₂." Journal of Organometallic Chemistry **373**(2): 165-172.
- [3]. Chen, W. (2001). "Synthesis of a Tridentate Hydrosilane and Its Reaction with Palladium(0) Complexes." Chemistry Letters **30**(11): 1096-1097
- [4]. Tanabe, M. (2007). "Dipalladium Complex with Bridging Silylene Ligands, [{Pd(dmpe)}₂(μ -SiPh₂)₂], Formed via Dimerization of a Bis(silyl)palladium Complex." Organometallics **26**(11): 2937-2940
- [5]. Masahiro, M. (1996). "Synthesis of a Bis(silyl)iridium(III) Complex via Oxidative Addition of an Si-Si Linkage to Ir(I) and Its Crystal Structure." Chem Lett **25**(1): 13-14
- [6]. Gualco, P. (2011). "A Crystalline σ Complex of Copper." Journal of the American Chemical Society **133**(12): 4257-4259
- [7]. Gualco, P. (2012). "Gold-Mediated Insertion of Oxygen into Silicon-Silicon Bond: An Original Au(I)/Au(III) Redox Sequence." Organometallics **31**(17): 6001-6004
- [8]. Montiel-Palma, V. (2013). "Phosphinodi(benzylsilane) PhP{(o-C₆H₄CH₂)SiMe₂H}₂: A Versatile "PSi₂Hx" Pincer-Type Ligand at Ruthenium." Inorganic Chemistry **52**(17): 9798-9806
- [9]. Blechta, V. (2009). Chapter 2 Applications of Silicon-Carbon Coupling Constants. Annual Reports on NMR Spectroscopy. G. A. Webb, Academic Press. **67**: 97-264
- [10]. Gutowsky, H. S.; Stejskal, E. O.; (1954). "The Infrared Spectrum of Disilane." The Journal of Chemical Physics **22**(5): 939-943

CAPITULO 3

Reactividad de ligantes L1 y L2 hacia $[MCl(COD)]_2$ con $M = Ir$ y Rh



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

CONTENIDO:

- 3.1 Resultados: Reactividad de ligantes L1 y L2 hacia los compuestos (1,5-ciclooctadieno)-cloro iridio/rodio(I) diméricos
- 3.2 Análisis comparativo de los compuestos ML1 y ML2 con $M = Ir$ y Rh
- 3.3 Conclusiones
- 3.4 Perspectivas
- 3.5 Referencias

3.1 RESULTADOS:

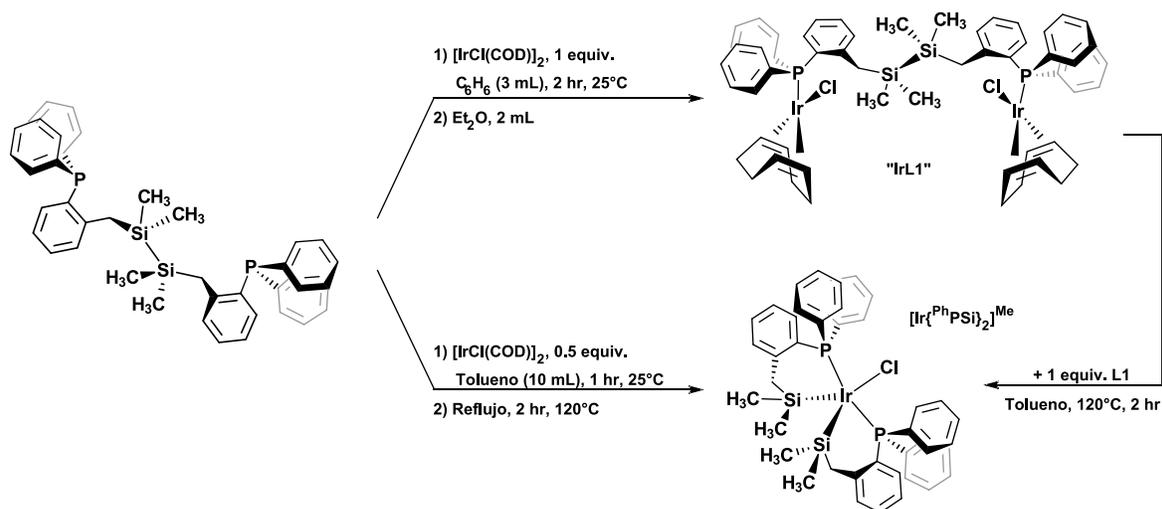
REACTIVIDAD DE LIGANTES L1 Y L2 HACIA LOS COMPUESTOS (1,5-CICLOOCTADIENO)-CLORO IRIDIO/RODIO(I) DIMÉRICOS

En esta sección se describen las reacciones de los nuevos ligantes **L1** y **L2** hacia los precursores diméricos de iridio y rodio, $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$, los cuales fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas y espectrométricas usuales.

3.1.1 Reacción de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ con el ligante L1

Síntesis del complejo $[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PPh}_2]\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$, "IrL1"
y del complejo $[\text{IrCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\}]_2$, " $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2\text{Me}]$ "

La reacción entre el dímero de iridio(I), $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, y un equivalente de **L1** en C_6H_6 a temperatura ambiente durante 24 horas, genera una disolución naranja que, al ser purificada permite el aislamiento de un sólido naranja. El producto puro obtenido es altamente soluble en THF, CHCl_3 y CH_2Cl_2 , poco soluble en benceno, muy poco soluble en hexano, pentano y tolueno e insoluble en Et_2O . Al llevar a cabo la adición de un segundo equivalente de ligante **L1** a una disolución del compuesto obtenido y llevándolo a reflujo en tolueno por dos horas, con posterior purificación, permite la obtención de un sólido amarillo cristalino, tal como se observa en el **Esquema 3.1**



Esquema 3.1. Reactividad del ligante L1 hacia el dímero $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$.

El espectro de RMN ^1H , 500 MHz en CDCl_3 del producto **IrL1 (Figura 3.1)**, muestra una señal fina en 0.09 ppm (*s*, 12H) que corresponde a los hidrógenos de los grupos CH_3 ; se aprecian satélites de carbono con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{HC}} = 120.5$ Hz. La señal a 2.73 ppm (*s*, 4H) se asigna a los hidrógenos de los grupos CH_2 del ligante coordinado, con una $^1J_{\text{HC}} = 120$ Hz. Por otro lado, señales a 5.08 y 2.97 ppm (*s*, 4H c/u) son asignadas a los hidrógenos vinílicos del anillo de COD coordinado, poseen constantes de acoplamiento $^1J_{\text{HC}} = 158.04$ y 153.2 Hz respectivamente. Dichos valores de acoplamiento son característicos de hidrógenos unidos a carbonos con una hibridación sp^2 . Las señales a 2.18, 1.80 y 1.59 ppm (*m*, 4H c/u) corresponden a los hidrógenos de los grupos metileno restantes de COD coordinado.

Tanto en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como en ^{29}Si directo se observan señales simples (singuletes) a $\delta_{\text{P}} = 15.5$ ppm y $\delta_{\text{Si}} = -17.2$ ppm. Esta última señal ubicada a un desplazamiento químico negativo es indicativa de que el enlace Si-Si permanece sin reaccionar, ya que la correspondiente señal de ligante libre se encuentra prácticamente en el mismo desplazamiento químico que el del complejo formado. Dado el número de átomos que conforman el puente que conecta ambos átomos de fósforo, resulta comprensible que el fragmento Si-Si no sufra escisión.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Anexos – Figura A.77**), muestra señales a -2.44 ppm para el carbono de los grupos metilo, en tanto que un doble se aprecia en 25.4 ppm, con una constante de acoplamiento a fósforo de $^3J_{\text{CP}} = 8.15$ Hz para los metilenos del ligante coordinado. Cuatro señales ubicadas a 91.2, 53.7, 33.6 y 29.6 ppm se asignan a los carbonos del anillo de COD, que se encuentran en los desplazamientos reportados en especies similares. El resto de las señales corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos unidos a fósforo. Un experimento DEPT-135 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 3.2**) permite la correcta asignación de las señales correspondientes a los carbonos vinílicos ($\delta_{\text{C}} = 91.2$ y 53.7) coordinados al metal. Un experimento bidimensional COSY ^1H - ^1H permite asignar las correlaciones de los protones del anillo de ciclooctadieno en el complejo **IrL1**. Se observa que las señales ubicadas a 5.08 y 2.97 ppm correlacionan con la señal a 2.18 ppm, en tanto que entre las primeras dos señales mencionadas no se observa correlación alguna. Esto es consistente con la asignación de dichas señales a los protones vinílicos del COD, que acoplan con los hidrógenos de los grupos metileno. Por otro lado, las señales a 1.80 y 1.59 ppm asignadas a protones de grupos CH_2 del COD también tienen una correlación directa con la señal a 2.18 ppm cuya integración corresponde a la de 4 protones.

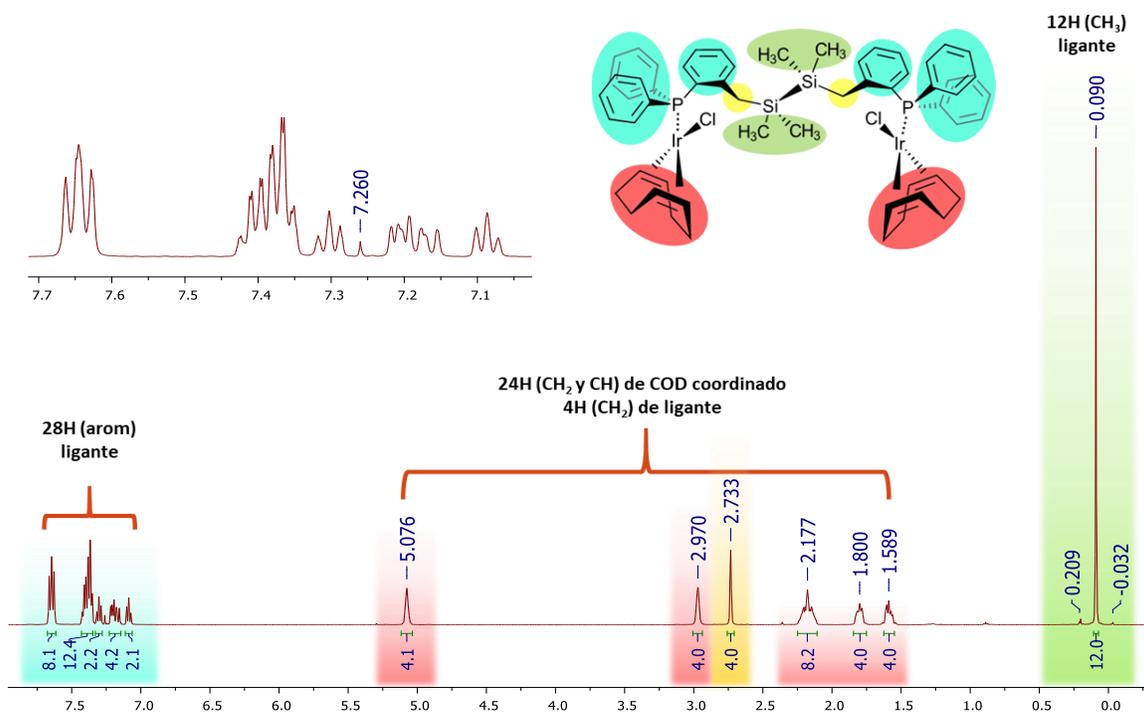


Figura 3.1. RMN ¹H, 500 MHz del complejo IrL1 en CDCl₃, a 25°C

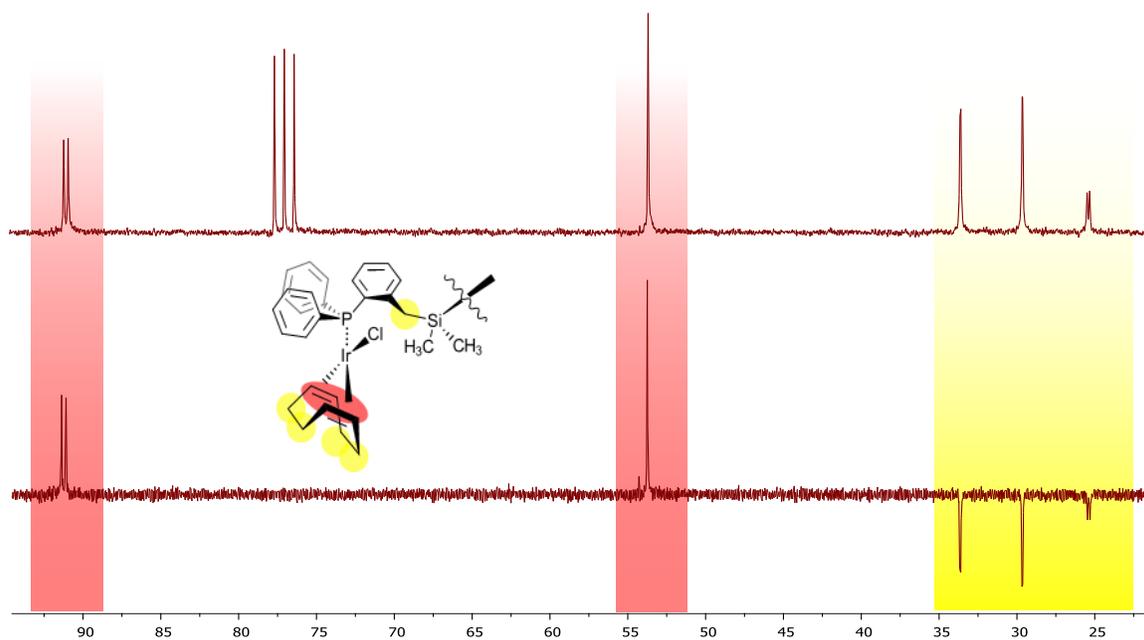


Figura 3.2. Espectros parciales: arriba, RMN ¹³C{¹H}; abajo, RMN ¹³C{¹H} DEPT-135 (50.3 MHz) mostrando las señales -CH₂- del anillo de COD y del ligante invertidas.

El espectro HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra las correlaciones de los protones del anillo de COD con sus respectivos carbonos. Así, la señal en $\delta^{13}\text{C} = 29.6$ ppm correlaciona con las señales a 2.18 y 1.80 ppm en tanto que la señal en $\delta^{13}\text{C} = 33.64$ ppm tiene correlación nuevamente con la señal en protón de 2.18 ppm, y con la señal ubicada a 1.59 ppm. Las señales ubicadas en $\delta^{13}\text{C} = 53.7$ y 91.2 ppm, correlacionan con las señales en protón ubicadas a 2.97 y 5.08 ppm respectivamente. Dado que el desplazamiento químico de los carbonos está directamente relacionado con la hibridación que posee el átomo, se puede asignar la señal de 53.7 ppm a los carbonos vinílicos que se encuentran espacialmente cerca del átomo de P, en tanto que la señal en 91.2 ppm se asigna a los carbonos espacialmente cercanos al átomo de Cl (**Figura 3.3**). Esta asignación se fundamenta en que el enlace C=C, para los carbonos en 53.7 ppm, se encuentra elongado por efecto de la retrodonación electrónica que disminuye el orden de enlace, haciendo que los carbonos vinílicos tengan un mayor carácter sp^3 . Por su parte, los carbonos vinílicos a 91.2 ppm poseen un mayor carácter sp^2 , lo que está en acorde con el desplazamiento al cual se observa esta señal. Por otro lado, dado que en el espectro de RMN de COSY ^1H - ^1H , la señal a 5.08 ppm tiene una correlación débil con los protones ubicados en 1.80 ppm, el carbono ($\delta^{13}\text{C} = 29.6$) que se encuentra unido a estos protones se puede asignar como el unido al carbono de 91.2 ppm.

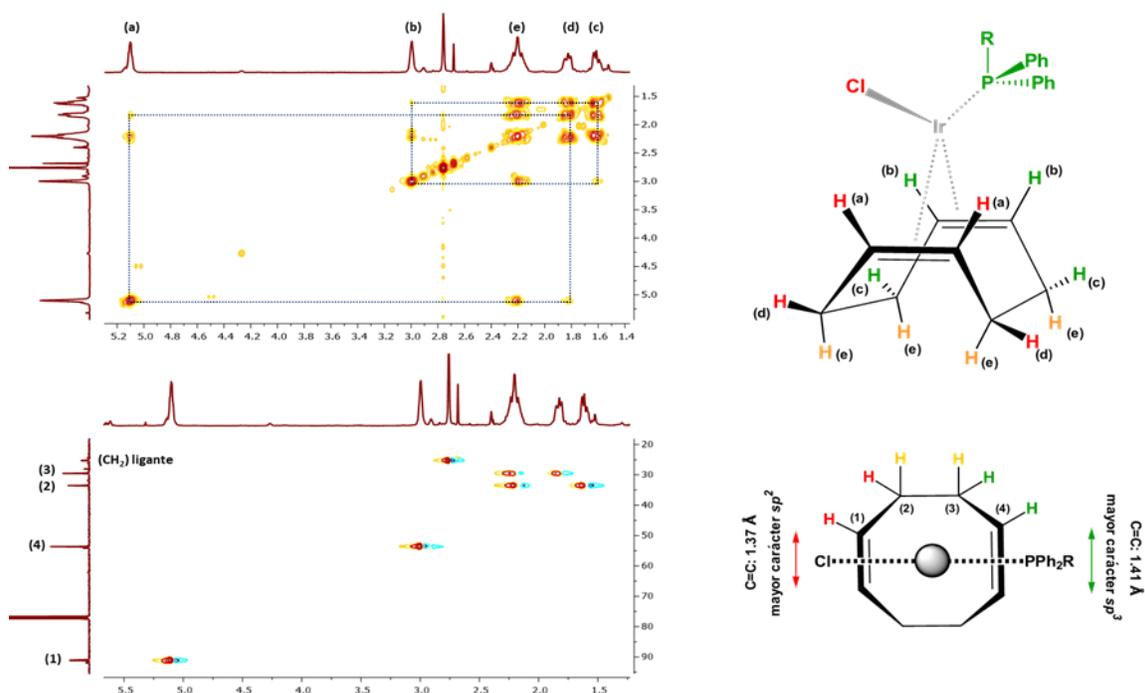
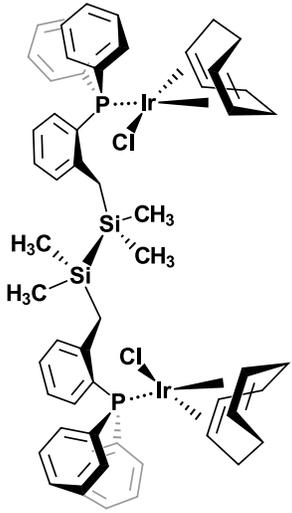


Figura 3.3. RMN 2D COSY/HSQC, 500 MHz del complejo IrL1 en CDCl_3 , a 25°C

En la siguiente **Tabla 3.1** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **IrL1**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) CDCl ₃	7.65 (<i>pseudo tt</i> , CH arom, $J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 9$ Hz; 8H), 7.44 – 7.33 (<i>m</i> , CH arom, $J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz; 12H), 7.30 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.24 – 7.14 (<i>m</i> ; CH arom, 4H), 7.09 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 5.08 (<i>m</i> ; CH=CH (COD), 4H), 2.97 (<i>m</i> , CH=CH (COD), 4H), 2.73 (<i>s</i> , SiCH ₂ , 4H), 2.18 (<i>m</i> ; CH ₂ (COD), 8H), 1.80 (<i>m</i> , CH ₂ (COD), 4H), 1.59 (<i>m</i> , CH ₂ (COD), 4H), 0.09 (<i>s</i> , SiCH ₃ , $^1J_{\text{HC}} = 120.5$ Hz; 12H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	15.5 (<i>s</i>)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz)	-17.2 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	144.4 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz), 135.3 (<i>d</i> ; C arom, $^2J_{\text{CP}} = 9.05$ Hz), 134.8 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz), 131.7 (<i>s</i> , C arom), 131.1 (<i>s</i> , C arom), 130.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 8.05$ Hz), 130.7 (<i>s</i> , C arom), 130.2 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 1.01$ Hz), 130.1 (<i>s</i> , C arom), 128.3 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.56$ Hz), 124.7 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.05$ Hz), 91.2 (<i>d</i> ; CH=CH (COD), $^2J_{\text{CP}} = 14.44$ Hz), 53.7 (<i>s</i> , CH=CH (COD)), 33.6 (<i>d</i> ; CH ₂ (COD), $^2J_{\text{CP}} = 3.17$ Hz); 29.6 (<i>d</i> ; CH ₂ (COD), $^2J_{\text{CP}} = 1.36$ Hz); 25.4 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , $^3J_{\text{CP}} = 8.15$ Hz); -2.44 (<i>s</i> , SiCH ₃)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3053, 937, 2878, 2828 (<i>m</i>), 1960, 1889, 1816, 1772 (<i>w</i>); 1433, 1092, 803, 741, 694, 538, 509 (<i>s</i>).
	CHN Análisis elemental	C ₅₈ H ₆₈ Cl ₂ Ir ₂ P ₂ Si ₂ Calculado. C = 52.04%, H = 5.12% Encontrado. C = 49.99%, H = 4.97%

Un espectro de IR en KBr del compuesto **IrL1** (**Figura 3.4**) revela bandas características para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3060 y 2820 cm^{-1} de mediana intensidad, así como un conjunto de sobretonos entre 1960 y 1750 cm^{-1} , relativos a los patrones de mono- y disustitución de los anillos aromáticos. La banda de mayor intensidad localizada a 694 cm^{-1} se asigna a la vibración del enlace Si-Si. La banda asignada para la vibración Si-CH₃ a 1242 cm^{-1} se ve parcialmente oscurecida por la presencia de otras bandas de igual intensidad.

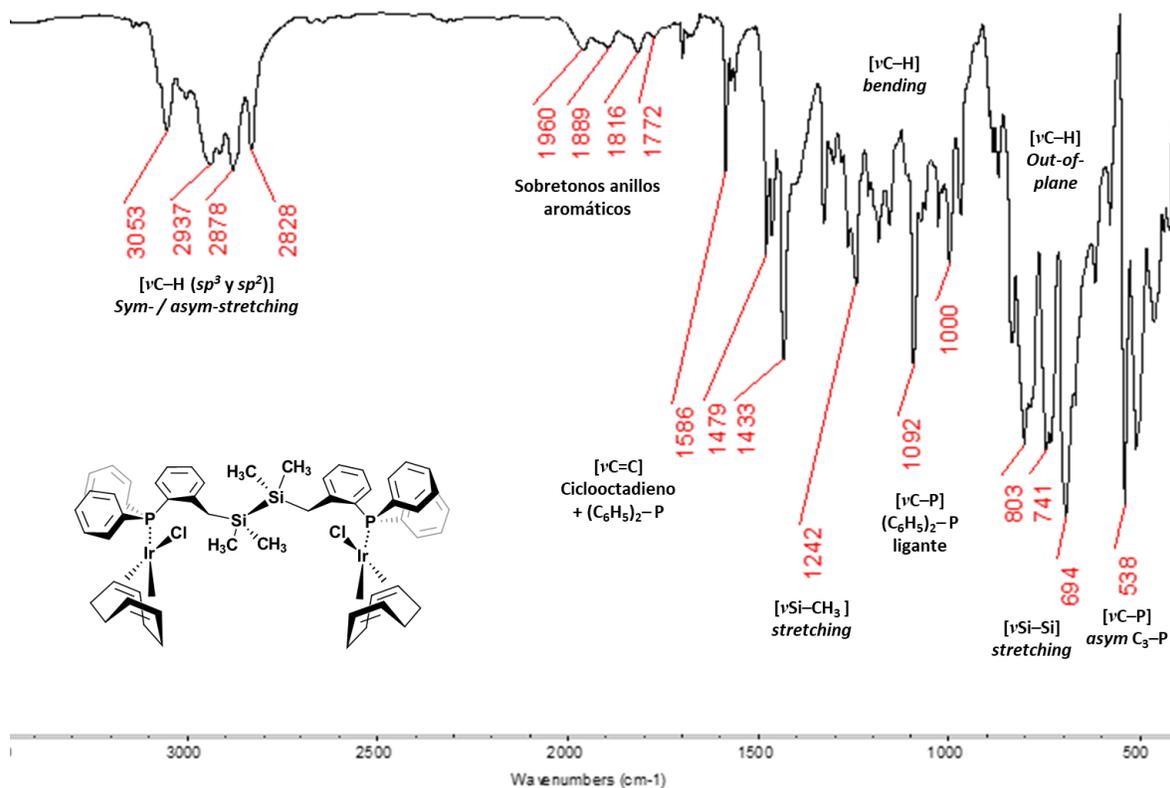


Figura 3.4. Análisis del espectro de IR en pastilla de KBr del complejo **IrL1** a 25°C

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción por Rayos X, crecidos de una solución saturada de benceno a temperatura ambiente en un tubo Young. En la **Tabla 3.2** se muestran algunos datos cristalográficos de relevancia para la estructura obtenida (**Figura 3.5**); los resultados revelan una estructura altamente simétrica en la que el ligante **L1** sirve de puente entre dos centros de iridio(I) que mantienen coordinados al ion cloruro y al anillo de ciclooctadieno, así como también la estructura del disilano intacta. Estos datos están de acuerdo con lo observado en RMN de ¹H para las señales de ciclooctadieno, así como de ³¹P{¹H} y ²⁹Si directo.

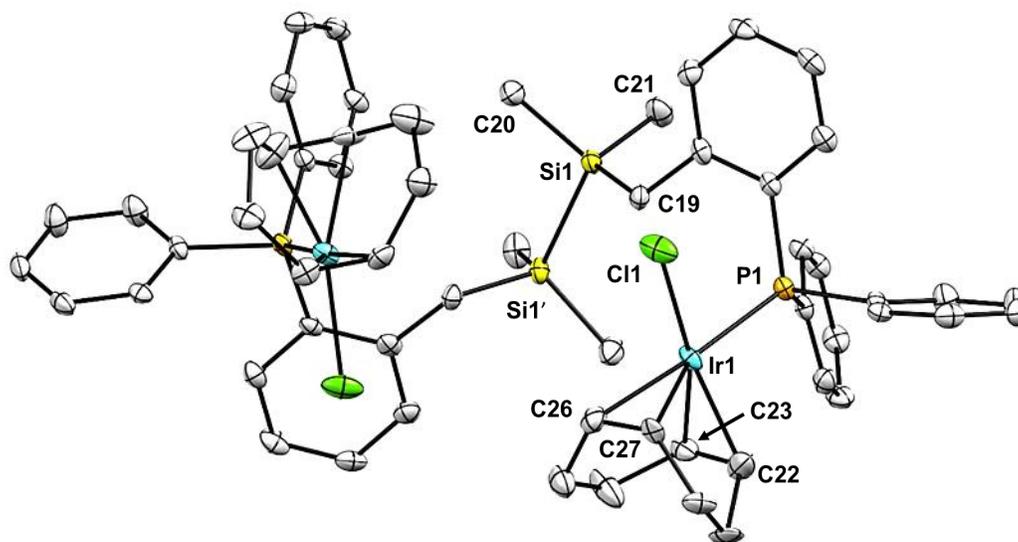


Figura 3.5. Diagrama ORTEP del complejo IrL1 vista desde un ángulo que muestra la unidad asimétrica. El anillo de COD presenta desorden posicional el cual se omite junto con los hidrógenos para su mejor visualización. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 3.2 – Datos cristalográficos del complejo IrL1

Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₆₈ Cl ₂ Ir ₂ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1,338.61
Temperatura/K	100
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	18.5101(5)
b/Å	16.0745(4)
c/Å	18.0272(5)
α/°	90
β/°	100.927(3)
γ/°	90
Volumen/Å³	5266.6(2)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.688
“Goodness-of-fit on F²”	1.057
“Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0278, wR ₂ = 0.0558
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0593

La **Tabla 3.3** muestra distancia y ángulos de enlace selectos. El valor para la distancia de enlace Si-Si es de 2.3414(19) Å, que corresponde a un PBO = 1.033, calculado mediante la fórmula: $\log(\text{PBO}) = (d\{1\} - d\{x\})/60$, con $d\{1\} = 235$ pm. ^[1] El enlace es marginalmente más largo que para otros sistemas reportados. ^[2,3] Asimismo, las distancias para los enlaces Si-CH₃ y Si-CH₂ se encuentran dentro de los valores reportados.

Tabla 3.3 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para IrL1

Ir1 – P1	2.3304(8)	C20 – Si1 – C21	108.16(16)
Ir1 – Cl1	2.3559(9)	C20 – Si1 – C19	109.79(15)
Ir1 – C22	2.112(4)	C21 – Si1 – C19	113.23(15)
Ir1 – C23	2.115(3)	P1 – Ir1 – Cl1	90.32(3)
Ir1 – C26	2.167(10)	Cl1 – Ir1 – C22	157.46(11)
Ir1 – C27	2.208(10)	Cl1 – Ir1 – C23	161.72(10)
Si1 – Si1'	2.3414(19)	Cl1 – Ir1 – C26	90.9(2)
Si1 – C19	1.897(3)	Cl1 – Ir1 – C27	89.1(2)
Si1 – C20	1.882(3)	P1 – Ir1 – C22	94.22(9)
Si1 – C21	1.878(3)	P1 – Ir1 – C23	96.32(9)
C22 – C23	1.413(5)	P1 – Ir1 – C26	171.9(3)
C26 – C27	1.366(10)	P1 – Ir1 – C27	151.7(3)
		C22 – Ir1 – C27	76.6(2)
		C23 – Ir1 – C26	80.2(2)

El compuesto **IrL1** cristaliza en un sistema cristalino monoclinico. La geometría alrededor del centro metálico es la de un cuadrado plano distorsionado, con ángulos de enlace cercanos al ideal de 90°. La distancia que existe del centroide formado por los átomos de carbono del anillo de ciclooctadieno, C22 y C23, hacia el átomo de iridio es de 1.992 Å, con un ángulo de 95.59° formado por los átomos de P1 – Ir1 y el centroide C22-C23, así como un ángulo de 173.57° formado por Cl1 – Ir1 y el centroide antes mencionado. Asimismo, el centroide que se forma entre los átomos de C26 y C27, tiene un valor de distancia de 2.078 Å hacia el átomo de Ir. El ángulo formado entre éste y los átomos de iridio y cloro es de 90.01°, en tanto que el ángulo formado entre P1 – Ir1 y el centroide C26-C27 tiene un valor de 169.72°. El ángulo formado entre [(C22-C23)–Ir1–(C26-C27)] tiene un valor de 83.73°.

Por otro lado, dentro del cristal se pueden observar regiones donde interacciones intermoleculares de anillos aromáticos proveen de alta estabilidad al sistema cristalino. En efecto, distancias de enlace de 2.871 a 2.912 Å entre los átomos de hidrógenos y los centroides calculados en los anillos aromáticos sugieren interacciones de tipo CH – π , “*T-Shaped*”, **Figura 3.6**. Este tipo de interacciones son muy comunes y para distintos sistemas cristalinos tanto orgánicos como de coordinación, se han reportado distancias que van desde los 2.6 a los 3.4 Å.^[4-7] Por ejemplo, en los complejos de tipo **[NHC-Ni]**, (**55**) a (**57**) de la **Figura 3.7**, se encuentran valores de distancias CH – π , de 2.671 a 3.347 Å para interacciones intramoleculares.^[8a,b] En tanto que las interacciones intramoleculares, como en la **Figura 3.8** para el metalaciclo de Rh (**58**), los valores son de 2.727 y 2.841 Å respectivamente.^[9]

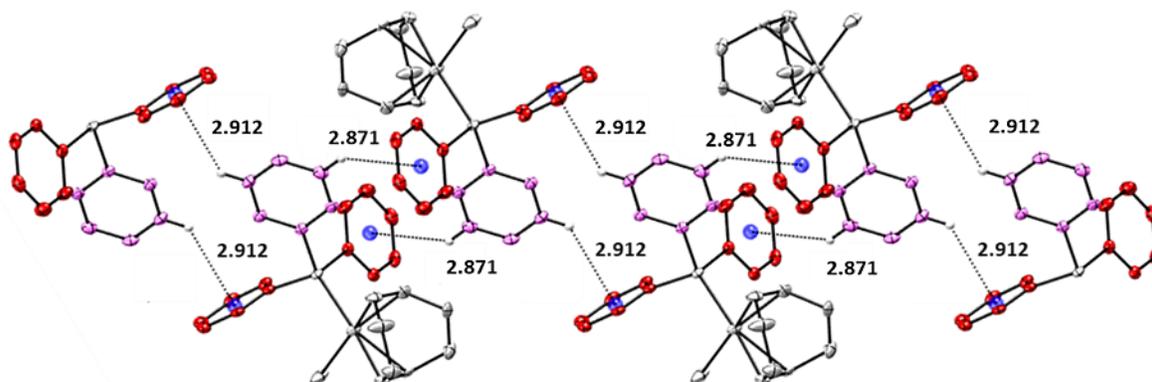


Figura 3.6. Interacciones intermoleculares CH– π dentro del cristal de **IrL1**; distancias en Å.

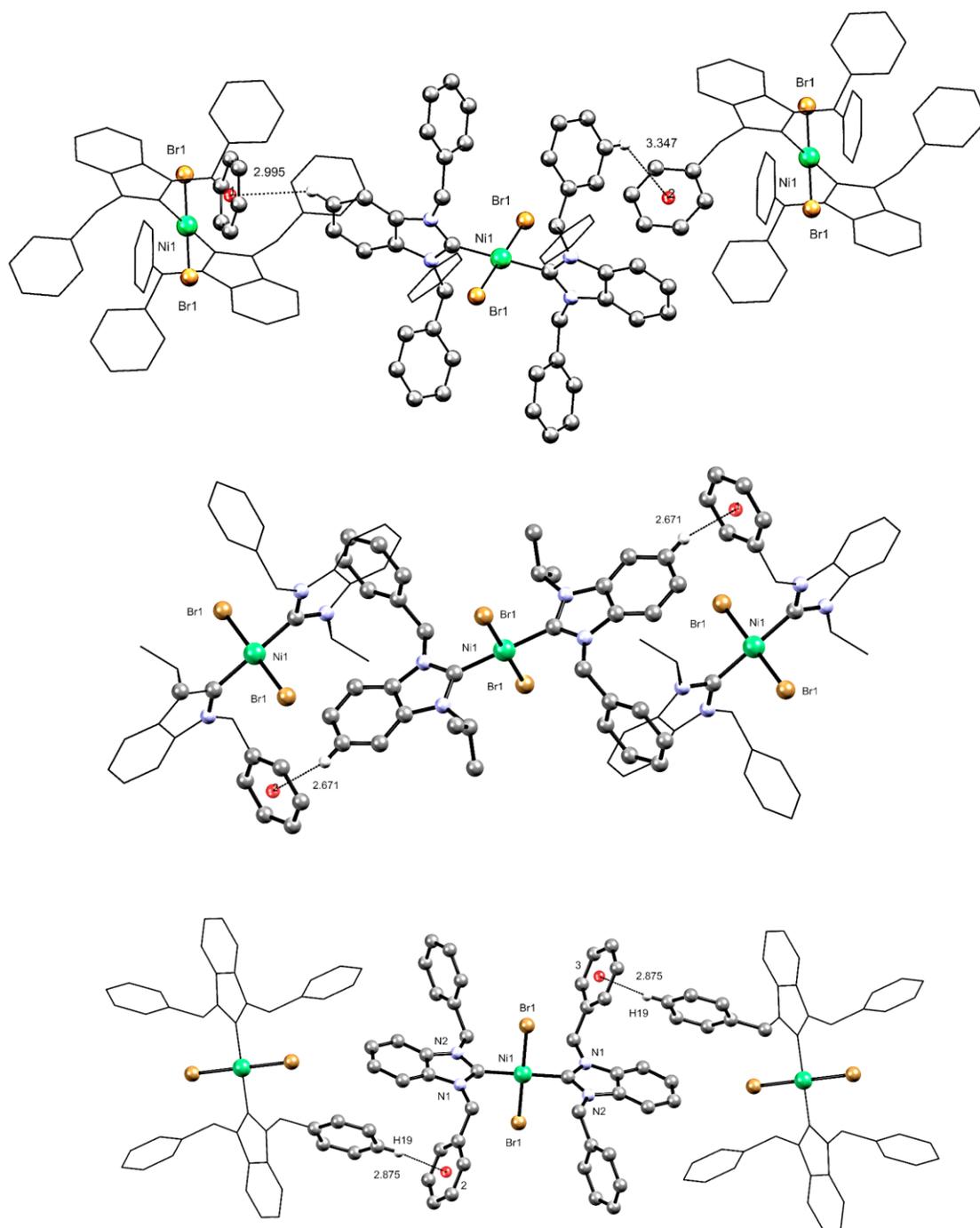


Figura 3.7. Estructuras cristalinas de los complejos **(55)**, *arriba*, del complejo **(56)**, *en medio*, y de **(57)**, *abajo*.

Se pueden observar interacciones intermoleculares de tipo CH- π dentro del cristal, cuyos valores van desde 2.671 a 3.347 Å. Adaptado de la referencia [7]

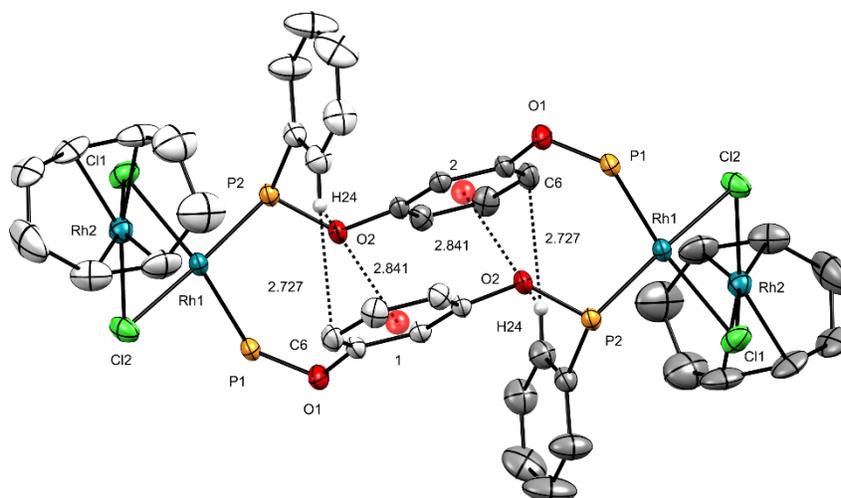


Figura 3.8. Estructura cristalina del metalociclo (**58**), donde se pueden observar las distancias intramoleculares de tipo CH- π con valores de 2.727 y 2.841 Å, que van desde el átomo de H24 hacia el centroide 1, así como al átomo C6. Adaptado de la referencia ^[9]

Los ligantes difosfina, como lo es el caso del ligante **L1**, pueden también servir de puente entre dos átomos metálicos. Ejemplos de este tipo de complejos son los compuestos (**59**) y (**60**), $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)]$ ^[10] y $[(\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)_2\}]$ ^[11], **Figura 3.9**. Se ha establecido que la química de este tipo de complejos es muy similar a la de los compuestos monoméricos con fosfinas coordinadas. Así, por ejemplo, para el compuesto (**59**), la reacción con Br_2 genera el complejo iónico $[(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)\{\text{RhCp}(\text{CO})\text{Br}\}_2]\text{Br}_2$, reacción similar para el compuesto monomérico $(\text{PhMe}_2\text{P})\text{RhCp}(\text{CO})$ cuyo producto con bromo molecular resulta en la formación de $[(\text{PhMe}_2\text{P})\text{RhCp}(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}$.

Se explica la mono-coordinación de metales de transición hacia ligantes polidentados en función del número de átomos que conforman el puente (*linker*) que une los átomos de fósforo. A mayor número de átomos, los ligantes poseen mayores grados de libertad (flexibilidad) y se minimizan de manera importante los efectos estéricos que pudieran imponer los sustituyentes alrededor de los átomos donadores. Algunos otros ejemplos de la literatura reportan especies de Au(I) donde el centro metálico se encuentra coordinado a un solo átomo de fósforo, en sistemas con ligantes tipo puente y en los cuales se observan pequeñas interacciones aurofílicas entre centros metálicos como se muestra en la **Figura 3.10**. ^[12]

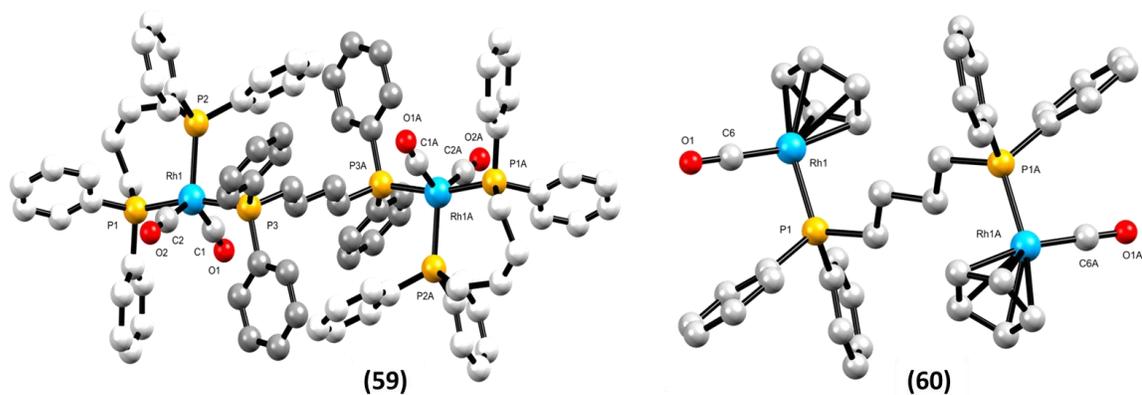


Figura 3.9. Estructuras cristalinas de los complejos (Izquierda) $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)]$ y de (derecha) $[(\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)_2\}]$.

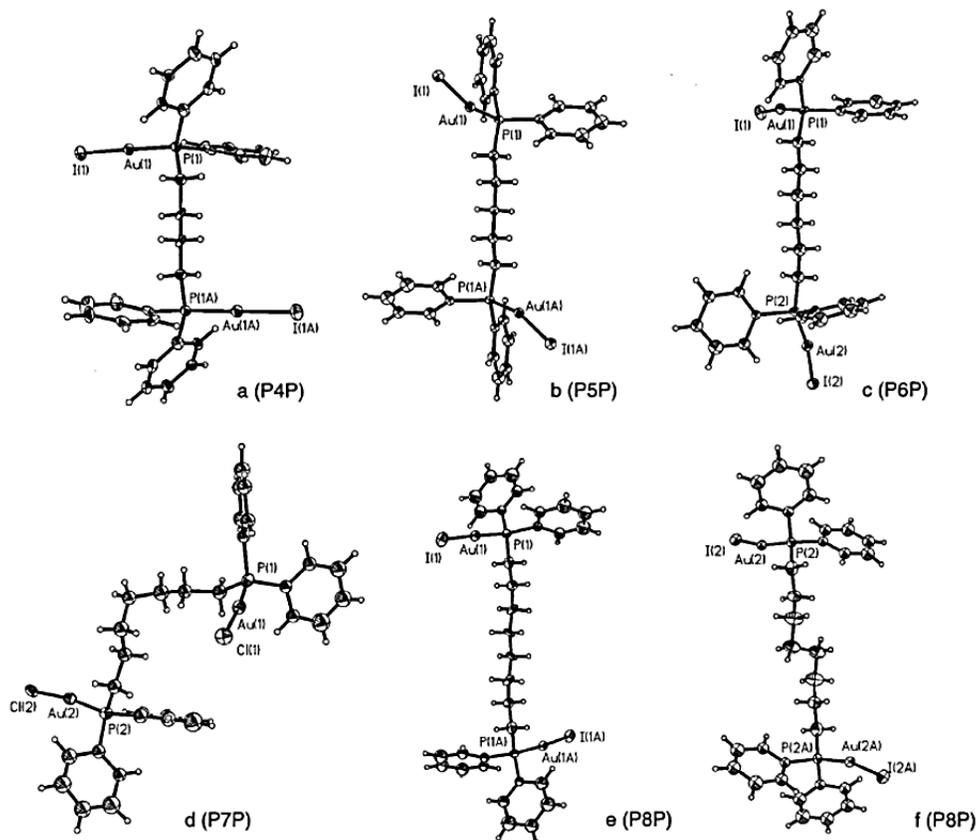


Figura 3.10. Especies de Au(I) donde la coordinación de metal sólo se lleva a cabo a través de un átomo de fósforo. Se explica esta tendencia debido al gran número de átomos que se encuentran conformando la cadena del espaciador entre átomos donadores de pares de electrones.

J. Yao y colaboradores reportaron la síntesis de algunos complejos de Rh con el ligante $[\text{PhPCCCP}^{\text{Ph}}]$, **Figura 3.11**. En el complejo **(61)**, la coordinación del ligante se da solamente a través del átomo de fósforo en tanto que en **(62)** y **(63)** se lleva a cabo la quelación del metal, a través de un proceso de adición oxidativa del enlace C-H del anillo aromático central. Además, en **(63)**, el ligante $[\text{PhPCCCP}^{\text{Ph}}]$ sirve de puente entra ambos centros de Rh(III). ^[13] Cole-Hamilton reportó la síntesis de complejos de Rh, con el ligante $[\text{iPrPCCCP}^{\text{iPr}}]$, **(64)**, en la que también se observa la coordinación del metal sólo a través de los átomos de fósforo. ^[14] Recientemente, Beweries et al reportaron la coordinación de ligantes $[\text{iPrPSCSP}^{\text{iPr}}]$ y $[\text{iPrPOCOP}^{\text{iPr}}]$ hacia el dímero de Rh, $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, los cuales resultan en la formación de especies análogas **(65)** y **(66)**, **Figura 3.12**. ^[9]

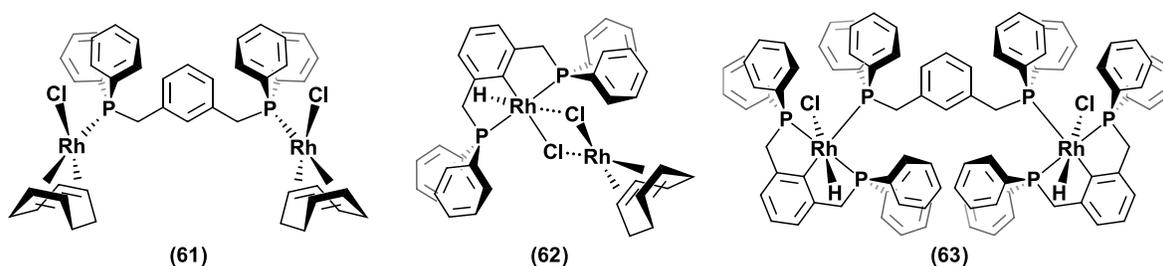


Figura 3.11. Especies de Rh(I) y Rh(III) en sistemas donde el ligante puede o no actuar como puente que conecte ambos centros metálicos.

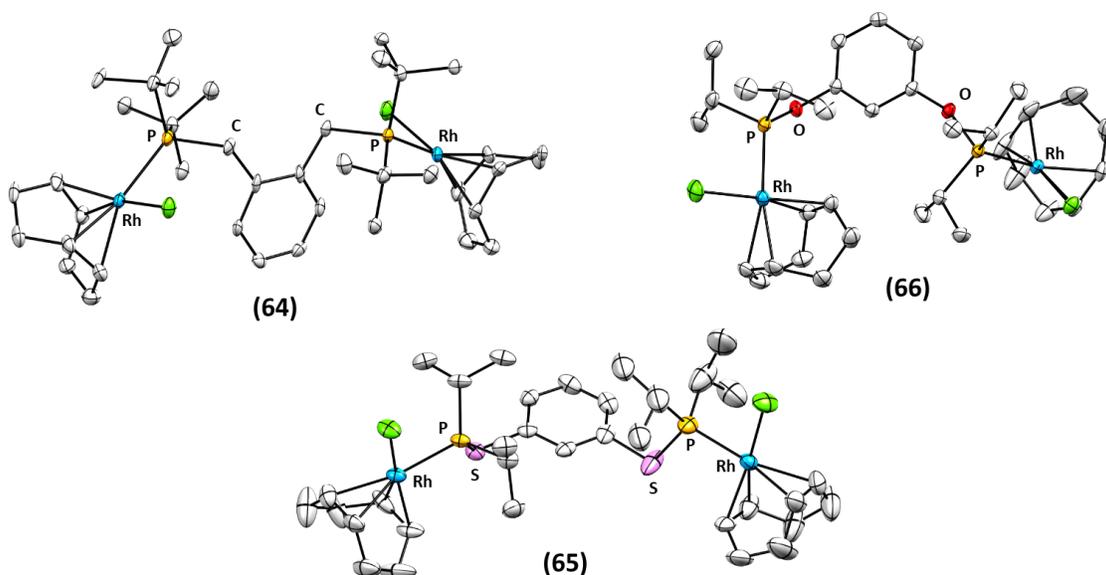


Figura 3.12. Especies de Rh(I) con los ligantes $[\text{iPrPCCCP}^{\text{iPr}}]$, $[\text{iPrPSCSP}^{\text{iPr}}]$ y $[\text{iPrPOCOP}^{\text{iPr}}]$. Elipsoides al 50% de probabilidad; los hidrógenos se omiten para mejor visualización.

Para conocer un poco más de la formación del complejo **IrL1**, se llevaron a cabo monitoreos de diferentes estequiometrías de reacción en C₆D₆ a temperatura ambiente y a alta temperatura (120°C). A temperatura ambiente, en RMN de ³¹P{¹H}, la adición de 0.5 equivalentes de ligante **L1** (10 mg) a una disolución de 1.0 equivalentes de precursor de iridio(I) (30 mg) en un tubo Young, produce un espectro muy limpio (**Figura 33 – Rx007a**) donde se observa la señal del complejo **IrL1** a 15.28 ppm y un subproducto a 16.58 ppm, y el consumo total del ligante.

Al agregar 0.5 equivalentes de **L1** (10 mg) al medio de reacción, se aprecia con muy baja intensidad una señal a -13.5 ppm, correspondiente a ligante sin reaccionar. En este escenario (**Figura 33 – Rx007b**), todo el precursor de iridio ha reaccionado con el ligante **L1** para la formación del complejo **IrL1**, así como una segunda especie a 17.55 ppm, la cual se plantea sea el compuesto pentacoordinado [Ir{^{Ph}PSi}₂^{Me}], reportado en estudios anteriores por DRX y RMN ³¹P{¹H}. [15] Al agregar un exceso de **L1** (**Figura 33 – Rx007c**), se puede observar que no existe posterior reacción del complejo **IrL1** con el ligante libre.

Más aún, el calentamiento de la anterior mezcla de reacción *in situ* a temperatura de 60°C durante 72 horas, no permite la observación de más cambios a juzgar por RMN de ¹H y ³¹P{¹H}. Por su parte, el monitoreo de la reacción por RMN de ¹H (**Figura 34**) permite observar el consumo del precursor de iridio tras la adición de ligante y la desaparición de las señales de protón para [IrCl(COD)]₂. Estos datos muestran la alta selectividad de la reacción para formar una sola especie aun en presencia de exceso de ligante, así como de la nula reactividad del enlace Si-Si hacia el centro metálico a temperatura ambiente.

La reacción de exceso de ligante **L1** y el complejo **IrL1** a temperatura ambiente no genera otras especies en solución. Calentando el medio hasta 60°C permite observar la formación de dos especies más, teniendo como especie mayoritaria al complejo **IrL1** por lo que se concluye que temperaturas moderadas el complejo es estable. Cuando se lleva a cabo la reacción del complejo **IrL1** en presencia de exceso de ligante (1 equivalente) a temperatura alta (120°C) en tolueno durante dos horas, se producen tres especies que se observan por RMN de ³¹P{¹H} (**Figura 35**). La señal ubicada a 17.4 ppm, cuya intensidad es menor respecto de la del complejo **IrL1** a temperatura ambiente, se observa mayoritaria tras el reflujo a 120°C, indicativo de la ruptura del enlace Si-Si y de su coordinación hacia el metal.

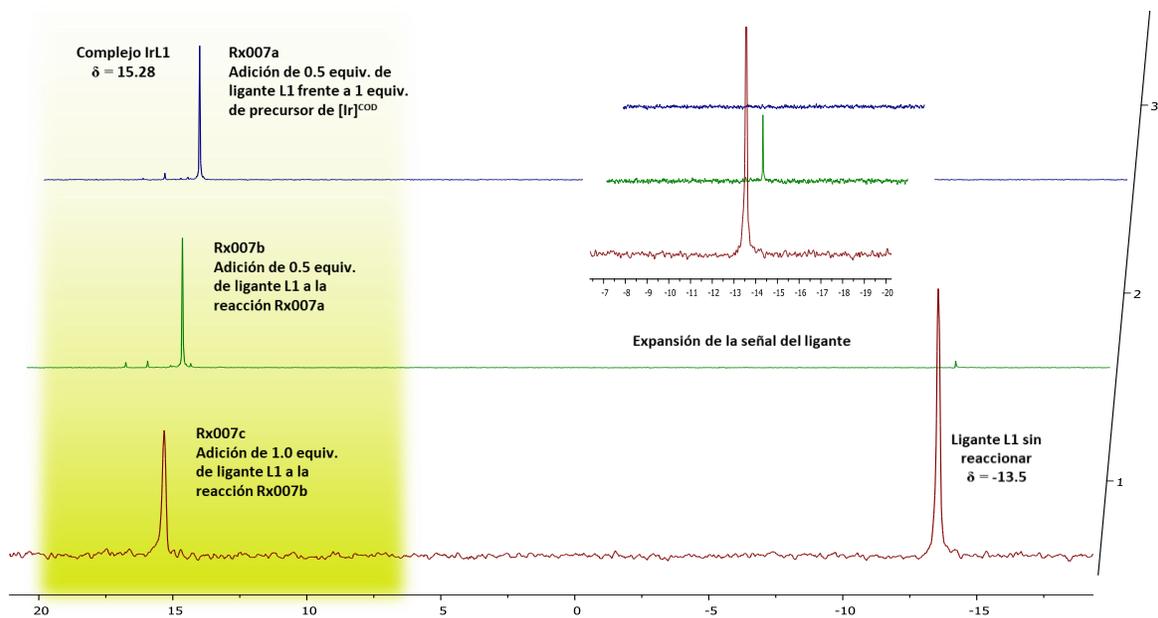


Figura 3.13. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 a 25°C de la reacción de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ con el ligante **L1** a diferentes estequiometrías.

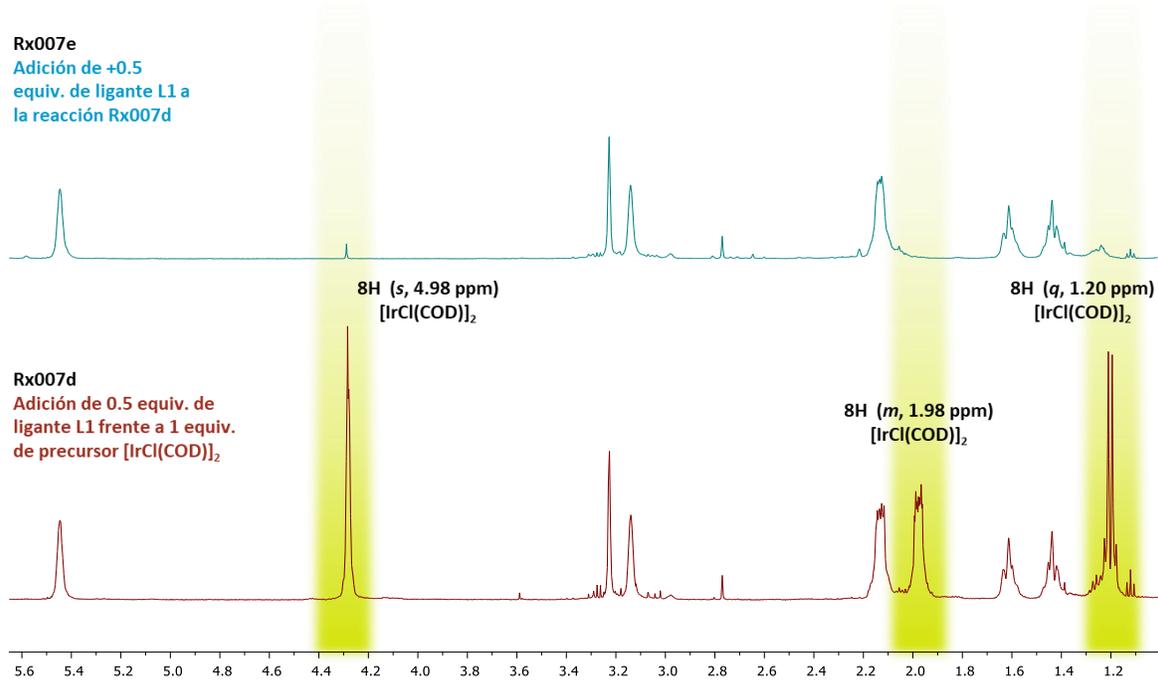


Figura 3.14. Espectros parciales de los crudos de reacción (RMN ^1H , 500 MHz) del complejo **IrL1** en C_6D_6 , a diferentes estequiometrías. En amarillo se resalta las señales para los hidrógenos del precursor de Ir(I).

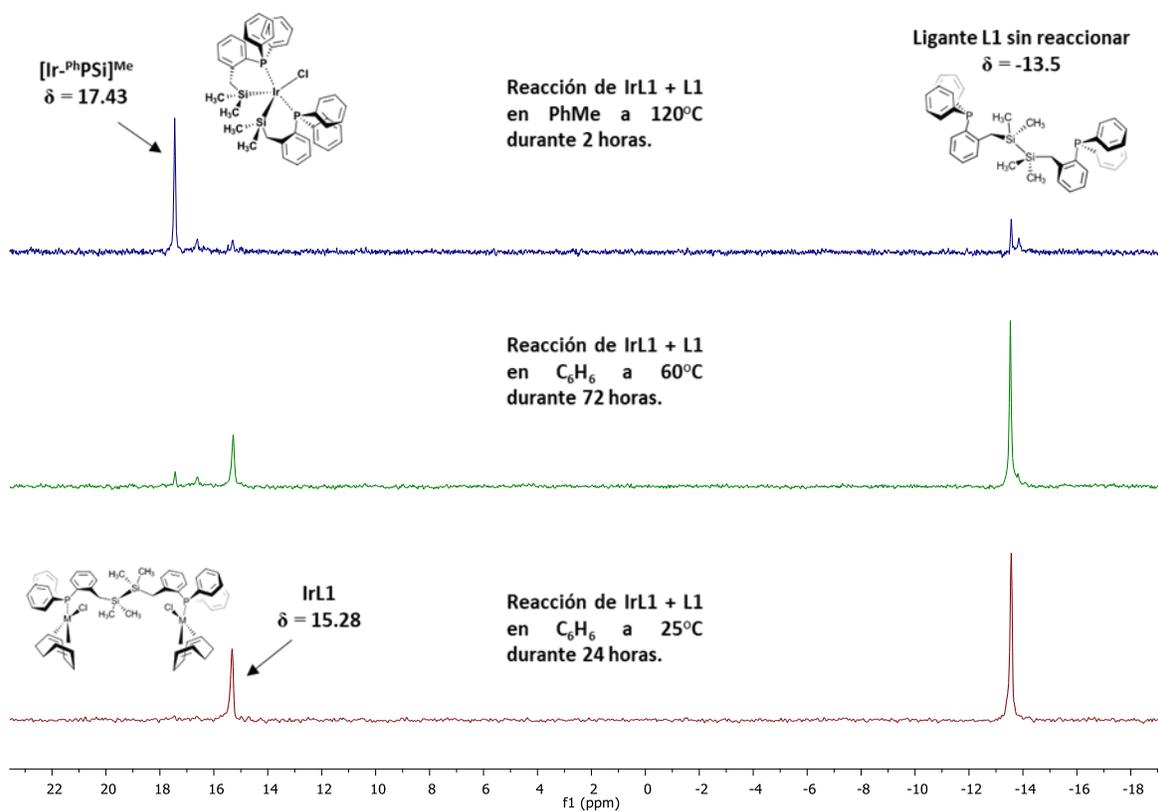
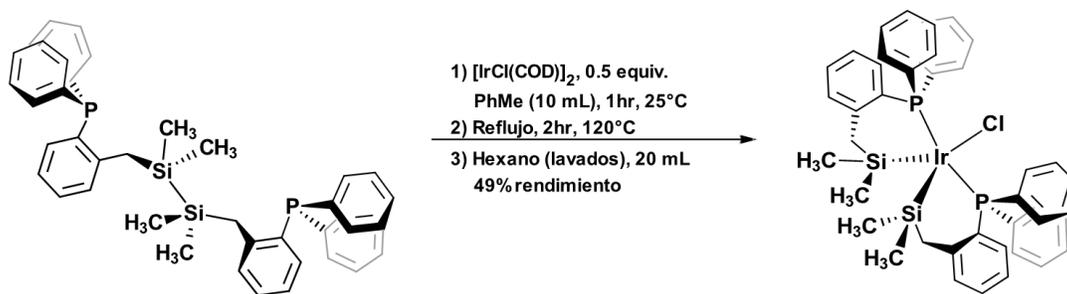


Figura 3.15. Monitoreo de la reacción de IrL1 más L1 (1.0 equiv.) a diferentes temperaturas. Se observa la formación de un producto mayoritario tras reflujo a 120°C, y desaparición casi total de ligante.

De manera preparativa, se llevó a cabo la reacción de dos equivalentes de ligante **L1** y uno de **[IrCl(COD)]₂** a 120°C en tolueno por 2 horas, según se muestra en el **Esquema 3.1**. Una vez terminado el tiempo de reflujo, se evaporó disolvente hasta obtener un crudo de reacción de color café-rojo opaco que se lavó con hexano seco (20 mL), obteniéndose así de los filtrados un sólido de color amarillo opaco. Recristalización de una solución de benceno/pentano a temperatura ambiente permite aislar cristales de color amarillo intenso en 49% de rendimiento. El compuesto **[Ir{^{Ph}PSi}₂Me]** puro es soluble en CH₂Cl₂, CHCl₃, relativamente soluble en C₆H₆, PhMe, hexano en altas cantidades, e insoluble en dietiléter y pentano. Previamente, el complejo **[Ir{^{Ph}PSi}₂Me]** se había obtenido de manera impura por una vía de síntesis que involucra la reacción de 4 equivalentes de ligante **Ph₂(P(*o*-C₆H₄CH₂)SiMe₂H)**, **[^{Ph}PSi-H]^{Me}**, por mol de **[IrCl(COD)]₂**, junto con otras dos especies de iridio.^[16] Su estudio en estado sólido mediante difracción Rayos X permitió conocer su geometría y algunos datos relevantes, similares a los reportados para otro sistema de iridio.^[17] Ahora, la nueva ruta sintética permitió la obtención de los espectros de RMN del complejo puro (**Esquema 3.2**).



Esquema 3.2. Reacción del ligante **L1** hacia el dímero $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, a alta temperatura.

En el espectro de RMN de ^1H de $[\text{Ir}\{\text{PhSi}\}_2]^{\text{Me}}$ se observan dos señales finas a campo alto en $\delta = 0.098$ y -0.776 ppm como singuletes que integran para 6H cada uno. Estas señales se asignan a los protones de los grupos metilo unidos a silicio. Debido a la geometría que adopta el complejo tanto en solución como en estado sólido, dos grupos metilo se encuentran en una disposición espacial tal que se encuentran protegidos por los grupos fenilo de las fosfinas que causan un mayor desplazamiento a campo alto ($\delta = -0.776$). Los dos grupos metilos restantes apuntan fuera de esta *cavidad*, que causa su desplazamiento a 0.098 ppm, a campo bajo.

Por otro lado, las señales para los hidrógenos de los metilenos se observan en dos grupos de señales, integrando para 2H cada una. La señal a 1.70 ppm se observa como un doblete, con un valor de constante de $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, resultado del acoplamiento de los hidrógenos diastereotópicos geminales. Por otro lado, una señal con un desdoblamiento de doble de triples virtuales (*vdt*) se puede observar a 2.00 ppm, con valores para las constantes de $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz y de $|^4J_{\text{HP}} + ^6J_{\text{HP}}| = 3.5$ Hz. Este desdoblamiento para la señal ocurre debido a que dos hidrógenos diastereotópicos de cada metileno están en una disposición espacial tal que existe un acoplamiento de largo alcance con el átomo de fósforo, donde en principio, el valor de la constante $^6J_{\text{HP}} \approx 0$ Hz (**Figura 3.16**). Esto se corrobora a partir del experimento de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ *broadband*, donde esta señal se puede observar como un doblete. Resultados similares se observan para el complejo análogo de Rh, $[\text{Rh}\{\text{PhSi}\}_2]^{\text{Me}}$, donde los grupos metileno también presentan este comportamiento. ^[18] El resto de las señales corresponden a los hidrógenos aromáticos ubicados entre 6.9 y 8.2 ppm, las cuales poseen desdoblamientos debido a los acoplamientos con los hidrógenos vecinos y con el átomo de fósforo, evidenciados en la RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se observa una sola señal ubicada a 17.1 ppm, indicativa de la alta simetría de la molécula en solución y que se puede corroborar en estado sólido.

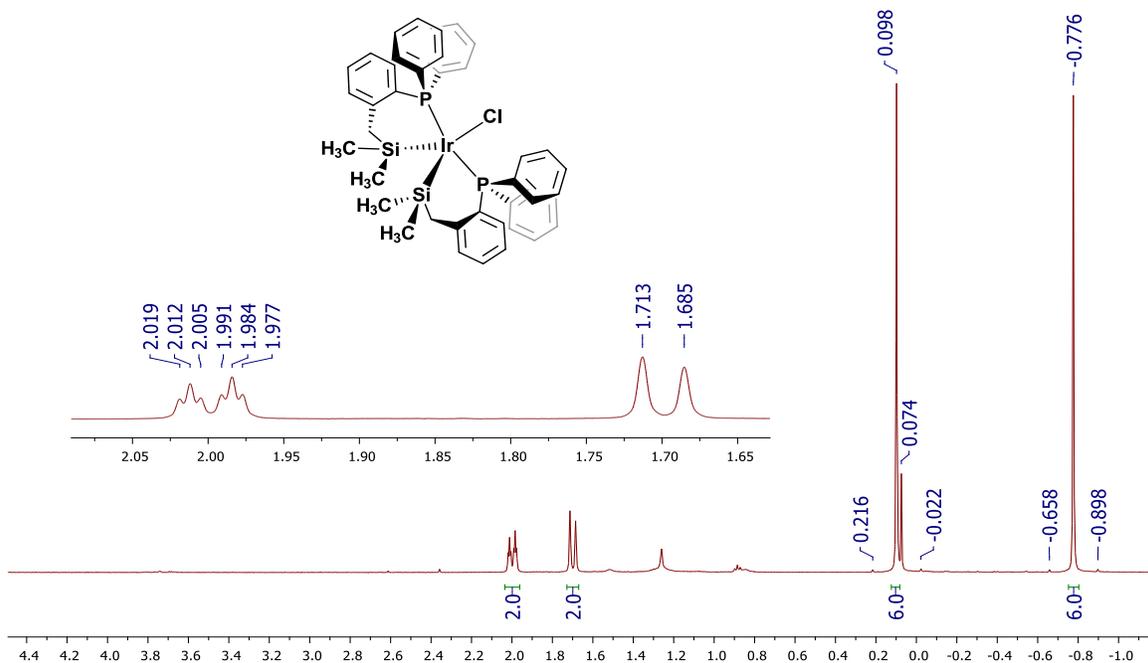


Figura 3.16. Espectro parcial de ^1H , CDCl_3 500 MHz a 25°C del compuesto $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$, con la región de los metilenos expandida. Se observa la multiplicidad de tripletes virtuales debido a los acoplamientos con fósforo. Señal a 0.074 ppm correspondiente a grasa.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se generan también acoplamientos virtuales con el átomo de fósforo en la mayoría de las señales de los carbonos, lo que genera que dichas señales se observen como tripletes.^[19] Esta propiedad observada es debido a que cada carbono en el espectro puede ser tratado como en un sistema tipo $\text{AA}'\text{X}$, donde A y A' son dos núcleos isócronos de ^{31}P , es decir, cuyo desplazamiento químico es idéntico, pero con acoplamiento químicos hacia el tercer núcleo X (^{13}C) diferentes. Este tipo de sistema se caracteriza por poseer tres diferentes acoplamientos denotados como $J_{\text{AA}'}$, J_{AX} y $J_{\text{A}'\text{X}}$, pero con una sola diferencia en el desplazamiento químico ($\Delta\nu_{\text{AX}}$).^[20] No obstante, debido al efecto isotópico, principalmente de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, algunos autores refieren a este tipo de acoplamientos como sistemas $\text{AA}'\text{X}$ falsos, siendo estos sistemas ABX verdaderos.^[21,22] Debido a la disposición *casi trans* que tienen los átomos de fósforo en el compuesto, por simetría, ambos núcleos poseen un desplazamiento químico idéntico. No obstante, debido a que son magnéticamente inequivalentes, forman un sistema tipo AA' tal que todo núcleo acoplado a uno de los fósforos *fuertemente acoplados* entre sí mostrará acoplamientos hacia ambos átomos, como lo es en un sistema de tipo $\text{AA}'\text{X}$ ($\text{X} = ^1\text{H}$, ^{13}C , o cualquier núcleo activo en RMN presente en

la molécula); para RMN de ^{13}C , la constante de acoplamiento J_{PP} es relativamente más grande que las constantes J_{CP} y $J_{\text{CP}'}$. Efectivamente, en la **Figura 3.15**, la medición de la constante en una de las señales ubicada a 127.68 ppm muestra “satélites” a 127.96 y 127.40 ppm cuya $^2J_{\text{PP}} = 28.2$ Hz.

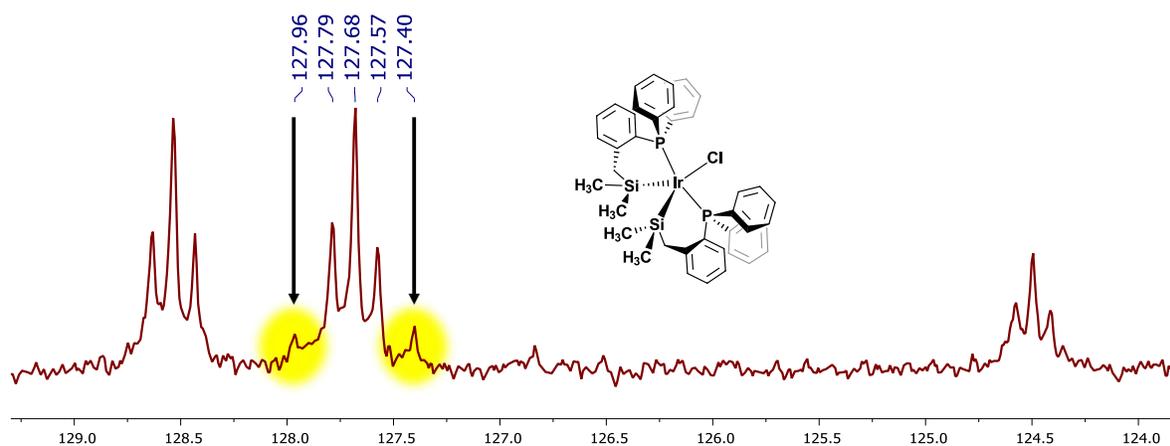


Figura 3.15. Espectro parcial de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, CDCl_3 50.3 MHz a 25°C del compuesto $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^\text{Me}$, mostrando señales para carbonos de los anillos aromáticos. Para la señal ubicada en 127.68 ppm, se puede observar “satélites” a 127.9 y 127.4 ppm que corresponden al acoplamiento fuerte entre núcleos de fósforo causado por el ángulo de casi 180° . Las constantes de acoplamiento observadas son: $^2J_{\text{PP}} = 28.2$ Hz, $J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz y $J_{\text{CP}'} \approx 0$ Hz, o escrito de manera alterna como $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}'}| = 11.1$ Hz.

Este tipo de sistemas que se denominan acoplamientos “virtuales” debido a que, aunque la constante de largo alcance $J_{\text{CP}'} \approx 0$ Hz, se pueden observar líneas generadas debido al segundo átomo de fósforo causado por el fuerte acoplamiento entre ellos; por tanto, el segundo átomo de fósforo se encuentra acoplado virtualmente a carbono. Este efecto se puede observar en la **Figura 3.16** el cual consiste en una serie de simulaciones de un núcleo X en un sistema de espines $\text{AA}'\text{X}$ en función de la $J_{\text{AA}'}$, tomando como constante a J_{AX} en 10 Hz, sin acoplamiento existente entre A' y X. Es observable de la simulación que cuando se tiene a $J_{\text{AA}'} = 0$ Hz, un doblete de primer orden con una constante de acoplamiento de 10 Hz. Aumentando el valor de $J_{\text{AA}'}$, genera multipletes de segundo orden. Cuando $J_{\text{AA}'} = 50$ Hz (o más), un “triplete virtual” con una constante de acoplamiento de 5 Hz es observada, el cual tiene la apariencia de un triplete en una relación 1:2:1 de un espectro de primer orden con una constante de acoplamiento de $\frac{1}{2}J_{\text{AX}}$. Es de mencionar que el valor real del acoplamiento proviene de la suma del primer con el tercer pico del triplete virtual.

En la **Figura 3.16** así como en la **Figura 3.17** se pueden observar ejemplos de sistemas que poseen acoplamientos virtuales. Para el caso de la difosfina DPPE, aunque los carbonos *ipso* y *orto* sólo están enlazados a un fósforo, debido al fuerte acoplamiento que existe entre ambos átomos de P, estos carbonos presentarán acoplamientos virtuales. Similar comportamiento tiene el dímero de Li en la fosfina Ph_2PLi , la cual a temperatura ambiente se observa como un monómero por el rápido equilibrio en solución. Al bajar la temperatura, se favorece la formación del dímero a lo cual, los carbonos *ipso* y *orto* presentan acoplamientos virtuales. ^[23] Asimismo, ejemplo de moléculas como en el caso de los compuestos E/Z del complejo $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_2]_2$ dimérico, **Figura 3.18**, también presentan acoplamientos virtuales, en este caso observados para las señales en RMN de ^1H , causados por fuerte acoplamiento de los átomos de fósforo, y otros compuestos de Rh con fosfinas en posición *trans*. ^[24,25]

Efectos de Segundo Orden – Acoplamiento Virtual

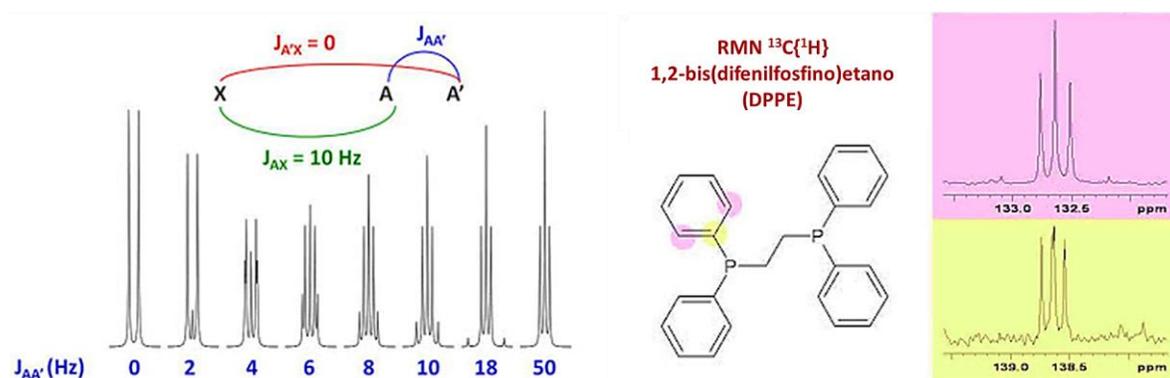


Figura 3.16. Izquierda: Simulación del efecto de acoplamiento virtual en función de $J_{AA'}$. Derecha: espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto DPPE mostrando las señales para los carbonos *ipso* y *orto* unidos a fósforo los cuales presentan acoplamientos virtuales. Adaptado de referencia ^[26]

En el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, **Figura 3.19**, se observa una señal como triplete con una constante $^2J_{\text{SiP}} = 9.05$ Hz, consistente con la presencia de dos núcleos de ^{31}P en disposición *cis* a los núcleos de ^{29}Si equivalentes en la molécula. El espectro de IR del compuesto $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^\text{Me}$, **Figura 3.20**, muestra bandas para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3050 y 2820 cm^{-1} de mediana intensidad, así como un conjunto de sobretonos entre 1960 y 1750 cm^{-1} , relativos a los patrones de mono- y disustitución de los anillos aromáticos. La banda asignada para la vibración Si-CH₃ a 1256 cm^{-1} se ve parcialmente oscurecida por la presencia de otras bandas de igual intensidad.

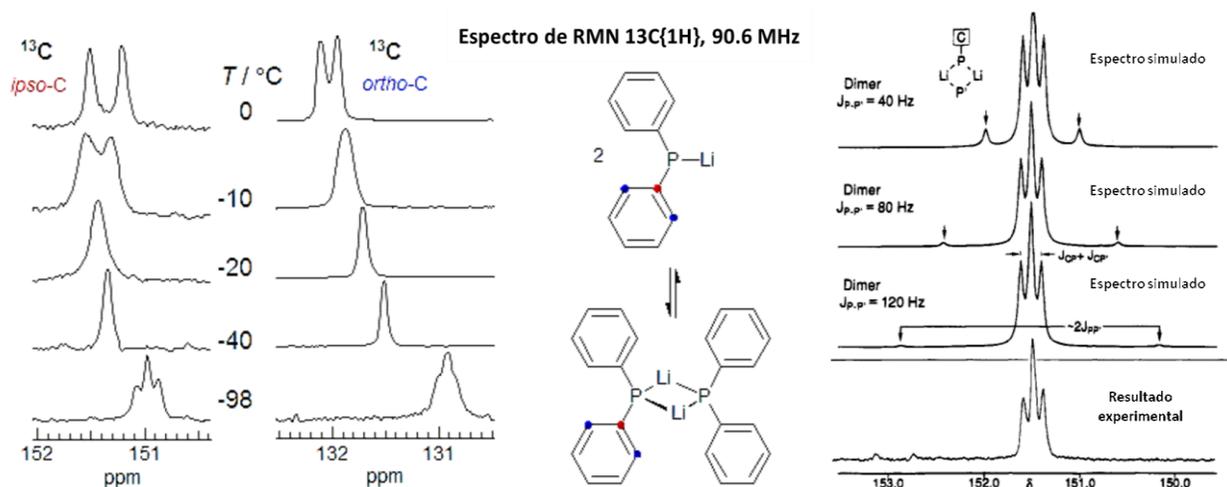


Figura 3.17. Izquierda: Temperatura variable (VTNMR) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrando la multiplicidad de las señales de los carbonos *ipso* y *orto* para el complejo Ph_2PLi . En medio: equilibrio entre las especies dimérica y monomérica del compuesto Ph_2PLi . Derecha: simulación del comportamiento de la señal en función del fuerte acoplamiento $J_{\text{P-P}}$. Adaptado de referencia [23]

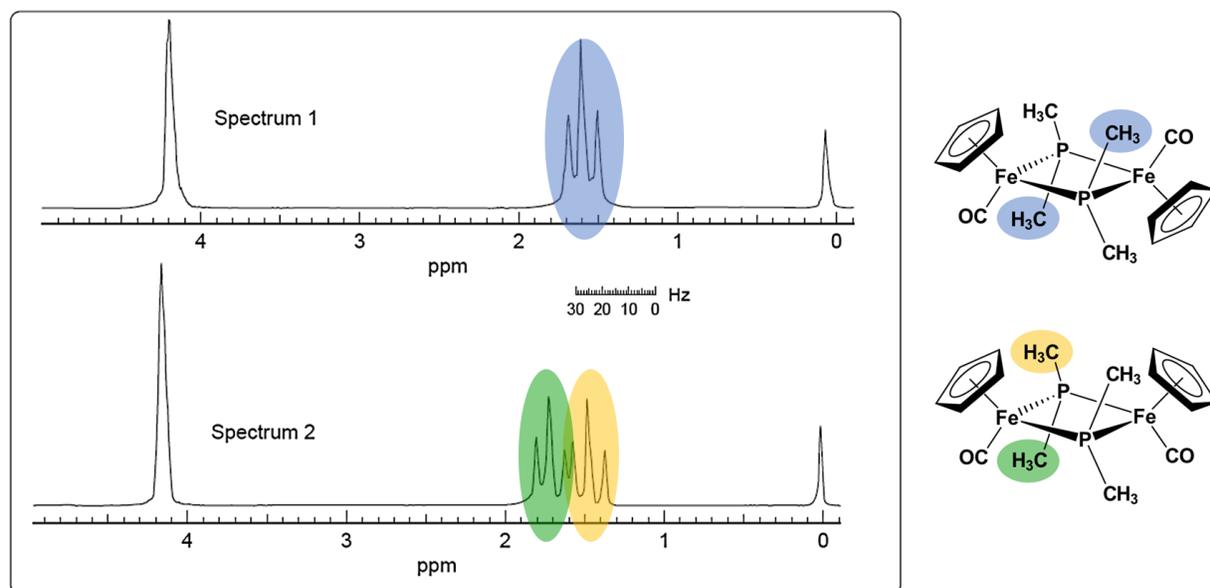


Figura 3.18. Espectro de RMN ^1H para los compuestos diméricos de Fe, $[\text{Cp}(\text{CO})\text{FePMe}_2]_2$. Por simetría, el compuesto **Z** presenta sólo una señal en protón, en tanto que el compuesto **E** presenta dos señales debido a que los metilos son diastereotópicos. Ambos espectros presentan acoplamientos virtuales en los protones del grupo metilo. Adaptado de referencia [24]

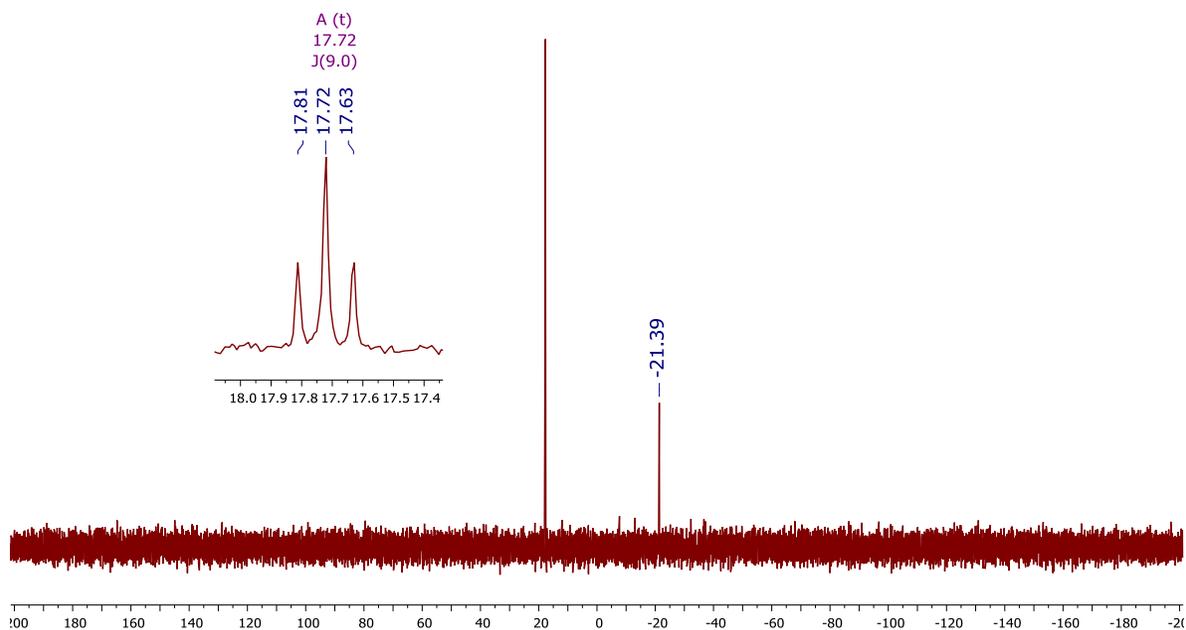


Figura 3.19. RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 99.4 MHz del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ en CDCl_3 , a 25°C

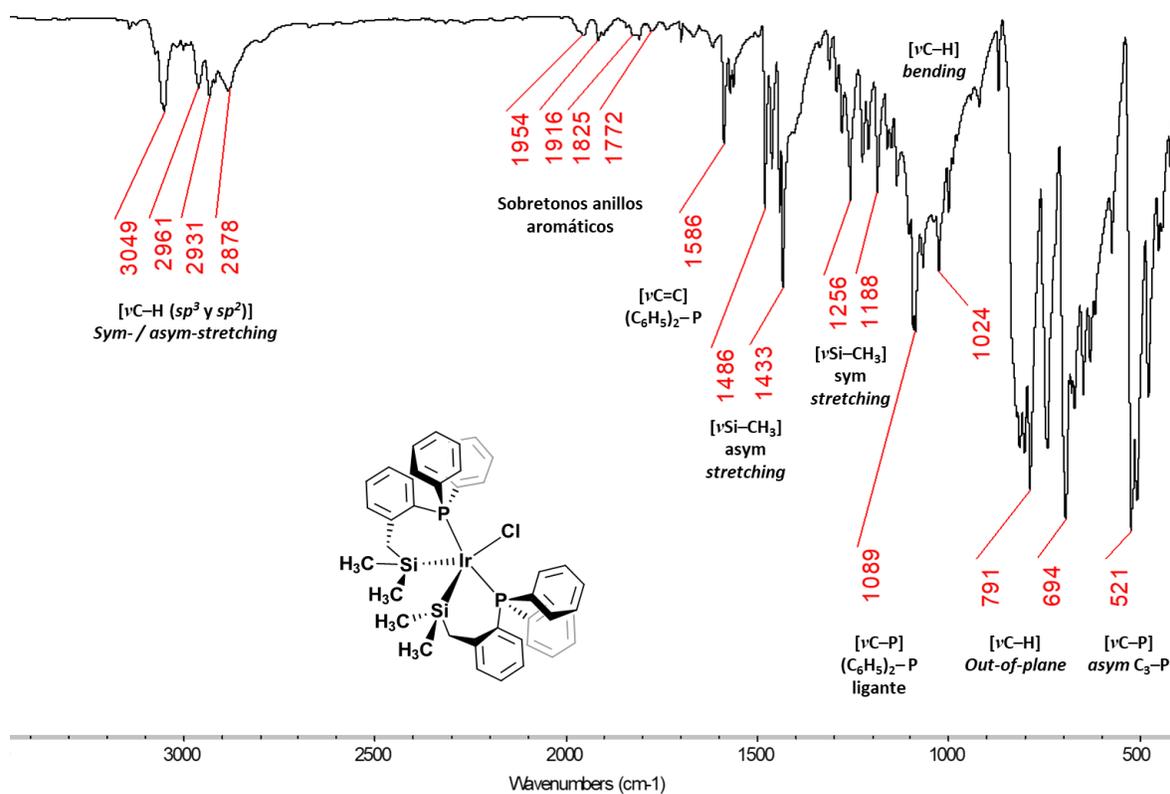
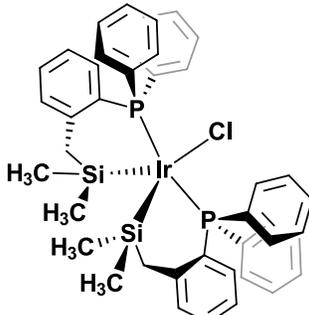


Figura 3.20. Análisis del espectro de IR en pastilla de KBr del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ a 25°C

En la siguiente **Tabla 3.4** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR del compuesto

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) CDCl_3	8.03 (<i>m, br</i> ; CH arom, 3H), 7.77 (<i>dd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 11.5, 6.0$ Hz; 4H), 7.45 (<i>m</i> , CH arom, 7H), 7.40 (<i>d</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 8H), 7.35 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 4H), 7.30 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.11 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.07 (<i>d</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.02 (<i>m</i> ; CH arom, 2H), 2.00 (<i>vdt</i> , $\text{SiCH}_{2(\text{a})}$, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, $ ^4J_{\text{HP}} + ^6J_{\text{HP}} = 7.0$ Hz; 2H), 1.70 (<i>d</i> , $\text{SiCH}_{2(\text{b})}$, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz; 2H), 0.098 (<i>s</i> ; $\text{SiCH}_{3(\text{a})}$; 6H), -0.776 (<i>s</i> ; $\text{SiCH}_{3(\text{b})}$; 6H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	17.1 (<i>s</i>)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz)	17.72 (<i>t</i> ; $^2J_{\text{SiP}} = 9.05$ Hz)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	148.4 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz), 137.1 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz), 134.9 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz), 131.6 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz), 131.4 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz), 130.6 (<i>s</i> , C arom), 130.5 (<i>s</i> , C arom), 130.3 (<i>s</i> , C arom), 128.5 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz), 127.7 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz), 124.5 (<i>vt</i> ; C arom, $ ^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz), 32.05 (<i>vt</i> ; SiCH_2 , $ ^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz), 8.12 (<i>s</i> , SiCH_3), 3.71 (<i>s</i> , SiCH_3)
	IR (KBr) Bandas/ cm^{-1}	3049, 2961, 2931, 2878 (<i>m</i>); 1954, 1916, 1825, 1172 (<i>w</i>); 1586, 1483, 1433, 1256, 1186, 1089, 1024, 791, 694, 521 (<i>s</i>).

3.1.2 Mecanismos de reacción en la formación de los complejos IrL1 e $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$

Para la formación del complejo IrL1, se propone un mecanismo de reacción en donde el ligante L1 se coordina a uno de los centros de iridio del precursor dimérico $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, a través del par de electrones libres del átomo de fósforo. Dado que la reacción procede sin la formación de intermediarios detectables durante el curso de la reacción, se proponen dos estados de transición, ET_1 y ET_2 . En el primero, el átomo de cloro coordinado al centro de iridio enlazado a fósforo mantiene una interacción con el segundo centro metálico. El par de electrones disponibles del segundo átomo de fósforo se enlaza al átomo de Ir del fragmento colgante, rompiendo la interacción de los puentes cloruro y la posterior formación del complejo. En el segundo estado de transición (ET_2), se propone una coordinación simultánea de ambos centros metálicos. Dado que esta especie se forma selectivamente a temperatura ambiente, se considera que es el producto cinético.

Por otro lado, la formación del complejo pentacoordinado de Ir(III) procede formalmente a través de la adición oxidativa del enlace Si-Si. Tras la adición de un segundo equivalente de L1 a temperatura ambiente, no se observa ningún cambio en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Figura 3.21**, por lo cual la formación de otras especies en solución se descarta. Tras elevar la temperatura, se promueve el equilibrio en donde se postula el segundo equivalente de ligante abstrae un fragmento “[IrCl(COD)]” permitiendo la formación del estado de transición ET_a . Derivado de este estado de transición (ET), se pueden proponer dos vías: en la primera, tras la coordinación del segundo átomo de fósforo a iridio, se forma una especie pentacoordinada ET_b , en la que se retiene la molécula de COD, así como una posible interacción del enlace Si-Si hacia el metal. Por otro lado, la previa eliminación de COD de la molécula permitiría la interacción del enlace Si-Si hacia el átomo de iridio con mayor fuerza, mostrado en el ET_c , donde posteriormente habría una elongación del enlace disilano causado por la retrodonación de la densidad electrónica del metal hacia el orbital σ^* de antienlace. Una fuerte retrodonación causaría una completa escisión del enlace (adición oxidativa) y la formación del complejo bis-fosfinosiliridio, pasando de un Ir(I) a un Ir(III). Dado que su formación se favorece tras elevar la temperatura, $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ es el producto termodinámico. EN **Figura 3.22** se plantean las posibles interacciones de los orbitales atómicos y moleculares durante el proceso de adición oxidativa. Estas propuestas se deberán respaldar mediante cálculos teóricos para determinar si los estados de transición planteados son plausibles o si se podrían determinar otras vías para la formación de los complejos obtenidos.

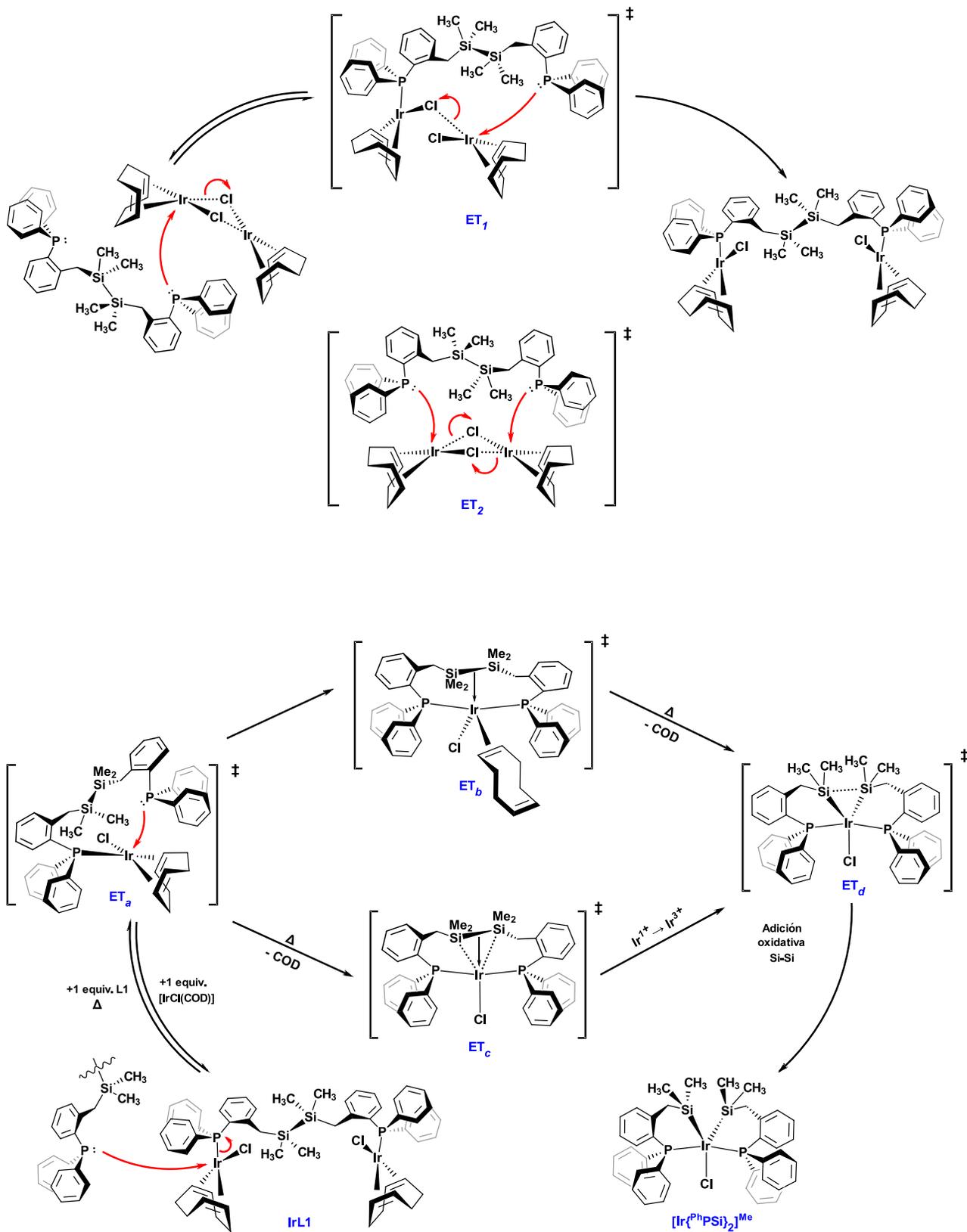


Figura 3.21. Mecanismos de reacción propuestos para la formación de los complejos IrL1 e $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$

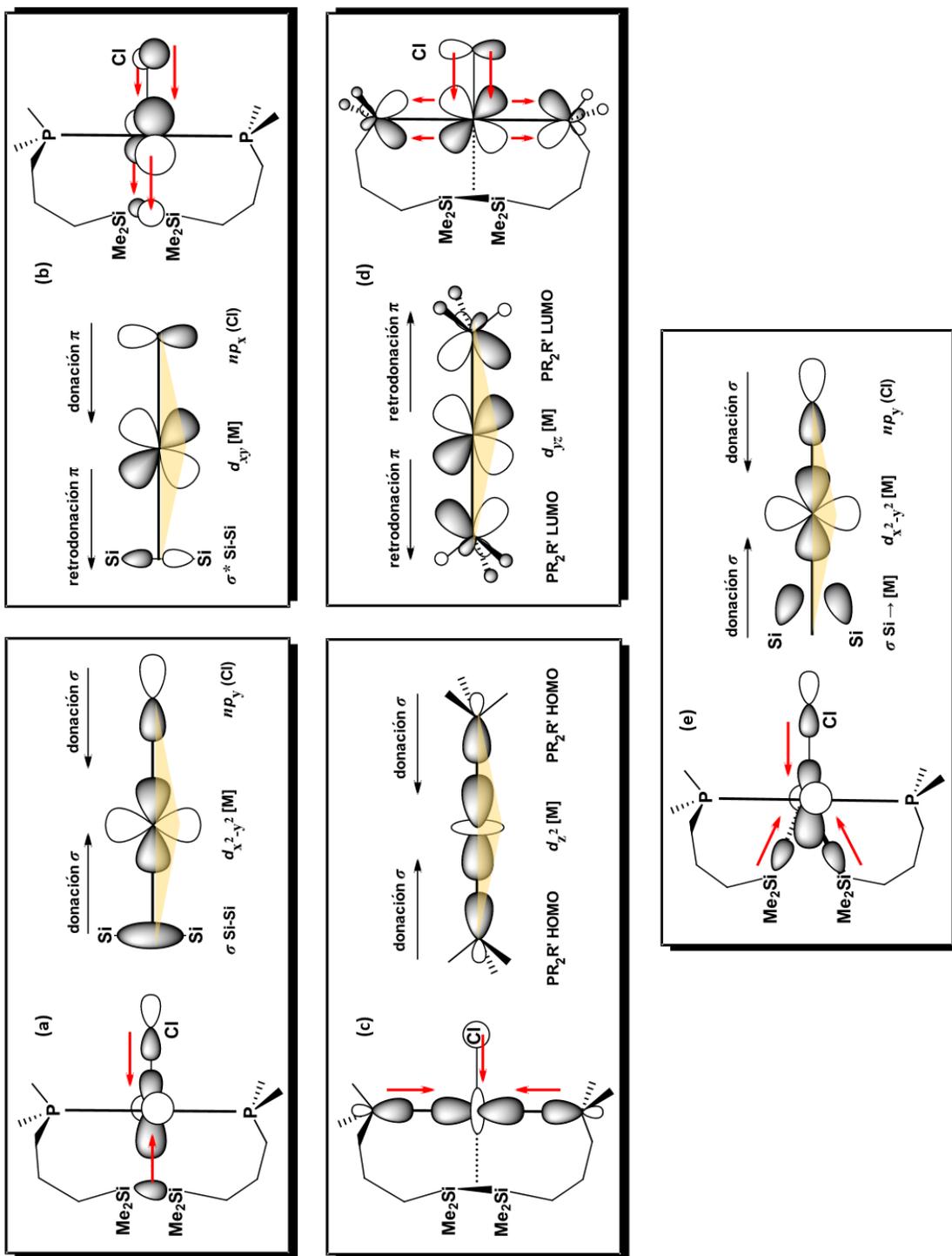
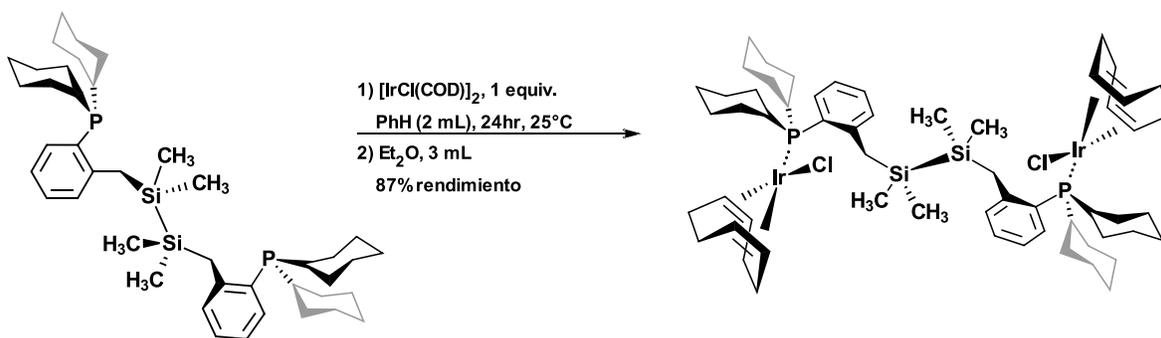


Figura 3.22. Visualización de los orbitales atómicos y moleculares que intervienen durante el proceso de adición oxidativa (Figuras a, b, c y d); y los orbitales en el complejo bis-siliridio(III)

3.1.3 Reacción de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ con el ligante L2

Síntesis del complejo $[\mu\text{-Cy}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PCy}_2]\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$, "IrL2"

La reacción entre el dímero de iridio(I), $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, y un equivalente de **L2** en benceno a temperatura ambiente durante 24 horas (**Esquema 3.3**), genera una disolución amarilla-anaranjada que, tras evaporación del disolvente y con posterior purificación permite el aislamiento de un sólido amarillo-naranja en 87% de rendimiento. Cristales apropiados para su estudio por DRX de monocristal fueron crecidos de una solución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. El producto puro es altamente soluble en THF, CHCl_3 y CH_2Cl_2 , ligeramente soluble en hexano, benceno y tolueno, e insoluble en pentano y Et_2O . Al igual que con el ligante **L1**, la coordinación del ligante **L2** hacia el dímero de iridio procede a través de la coordinación exclusivamente del átomo de fósforo al centro metálico. Sin embargo, a diferencia del ligante **L1**, los grupos ciclohexilos en **L2** generan un efecto estérico mucho mayor lo que lleva a adoptar una conformación diferente en el complejo formado para minimizar interacciones.



Esquema 3.3. Reacción del ligante **L2** hacia el dímero $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$.

Se obtuvo el espectro de RMN ^1H , 500 MHz en C_6D_6 para el producto **IrL2** (**Figura 3.23**), el cual muestra una señal fina en 0.63 ppm (s, 12H) que corresponden a los hidrógenos de los grupos CH_3 . Esta señal posee satélites de carbono con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{HC}} = 120.0$ Hz. Dos señales a 3.23 y 5.28 ppm (s, 4H c/u) se asignan a los hidrógenos vinílicos en analogía con el compuesto **IrL1**. Para la señal a 5.28 ppm, satélites de carbono localizados a 5.43 y 5.12 ppm, observadas como señales anchas, poseen una constante de acoplamiento $^1J_{\text{HC}} = 157.5$ Hz, nuevamente en acorde con el tipo de hibridación que presentan los carbonos vinílicos del anillo de COD. El resto de las señales para los hidrógenos de los anillos anillos de ciclooctadieno, ciclohexilo

y los grupos metileno del ligante se observan como señales muy anchas que no permiten identificarlos específicamente. Esto puede deberse a la dinámica que presentan los protones de los anillos de ciclohexilo en solución al pasar de una conformación de silla a bote, así como de las propiedades intrínsecas de la molécula, las señales se observan como un promedio en RMN a temperatura ambiente.

Por otro lado, en la zona de los protones aromáticos se observan señales bien definidas: un triplete cuya integración corresponde a 2H a 7.03 ppm, posee una $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; una señal con desdoblamiento de cuarteto a 7.26 ppm que integra para 4H, con una $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; y un doble de dobles a 7.55 ppm, con constantes de acoplamiento $J_{\text{HH}} = 4.4$ y 7.2 Hz, que integra para 2H. Estas últimas tres señales se traslapan cuando se lleva a cabo su monitoreo por RMN en CDCl_3 . Los espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ así como para ^{29}Si directo, **Figura 3.24**, presentan señales simples a $\delta_{\text{P}} = 8.06$ ppm y $\delta_{\text{Si}} = -16.1$ ppm. Al igual que en el complejo **IrL1**, la señal de silicio en campo alto indica la nula reactividad del enlace Si-Si a temperatura ambiente y la coordinación del ligante a través de los átomos de fósforo. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.85**, muestra una señal a -1.41 ppm, que corresponde al carbono de los grupos metilo del ligante. Esta señal posee satélites de silicio ubicados a $\delta = -1.24$ y -1.59 ppm, cuya constante de acoplamiento tiene un valor de $^1J_{\text{CSi}} = 44.5$ Hz, que está en el rango observado para este tipo de acoplamientos. ^[27] Por otro lado, en la zona de los carbonos aromáticos, se observan seis señales, ubicadas entre 148 y 120 ppm. Es de notar que en la zona de los carbonos de los anillos de ciclohexilo y de ciclooctadieno se presentan en su mayoría como señales muy anchas. Este efecto provocado por la rápida interconversión de conformaciones de los anillos de ciclohexilo provoca un ensanchamiento de las señales, por lo cual, un experimento a baja temperatura podría permitir definir las señales.

El espectro de IR del compuesto **IrL2**, **Figura 3.25**, muestra bandas para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3050 y 2820 cm^{-1} de gran intensidad debido a los grupos ciclohexilos presentes en la molécula. El conjunto de sobretonos entre 1960 y 1750 cm^{-1} , no son observables en el espectro debido a que las frecuencias vibracionales son de muy baja intensidad, causado por la fuerte absorción por parte de los enlaces C-H de los grupos ciclohexilo. La banda asignada para la vibración Si-CH₃ a 1268 cm^{-1} es de mediana intensidad, mientras que la banda asociada al estiramiento del enlace Si-Si se ve oscurecida por las bandas vibracionales C-H “*Out-of-plane*” nuevamente de los grupos ciclohexilo. ^[28]

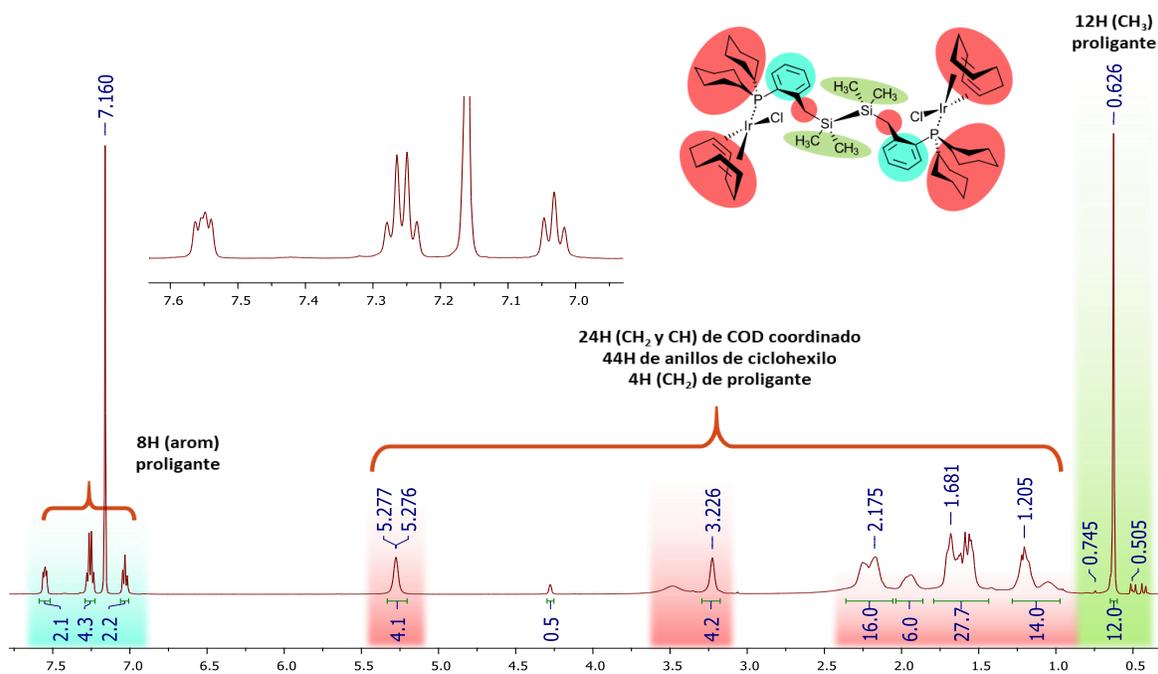


Figura 3.23. RMN ¹H, 500 MHz del complejo IrL2 en C₆D₆, a 25°C

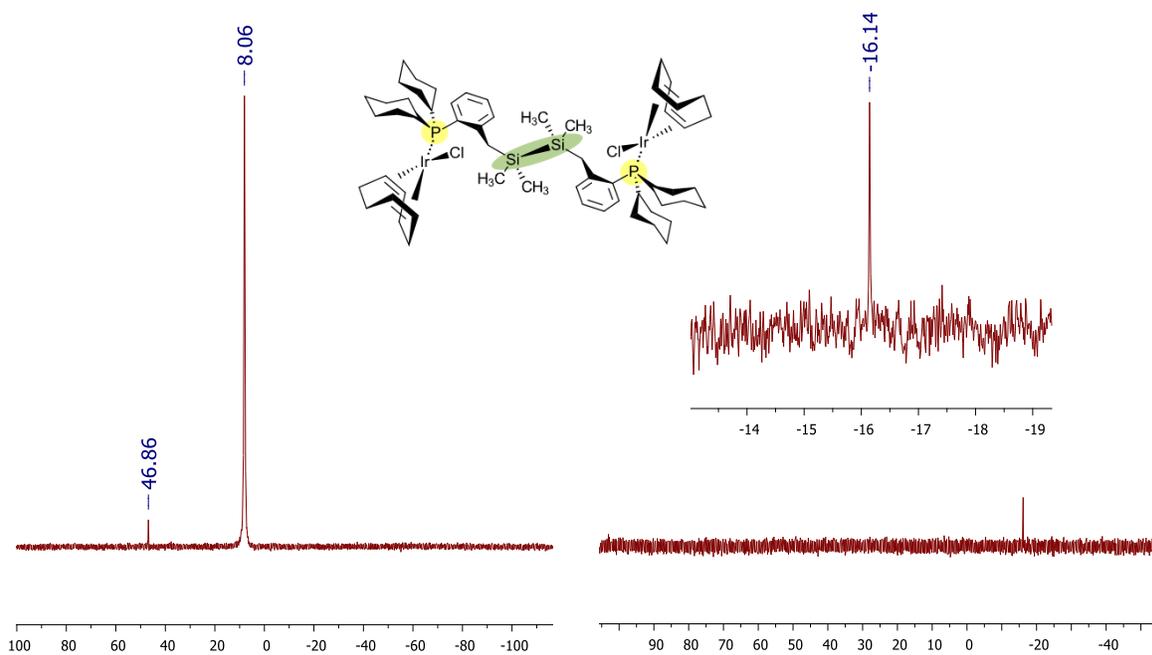


Figura 3.24. Espectros de ³¹P{¹H} (202.5 MHz, izquierda) y de ²⁹Si (99.4 MHz, derecha), en C₆D₆ a 25 °C del complejo IrL2. En RMN de ³¹P{¹H} se observa un subproducto a 46.86 ppm el cual no ha sido posible remover.

Cristales adecuados para el estudio en estado sólido del complejo **IrL2** fueron crecidos de una disolución benceno/hexano a temperatura ambiente en un tubo de RMN J. Young, que se llevaron a Difracción de Rayos X. En la **Tabla 3.6** se muestran los datos cristalográficos más relevantes para la estructura obtenida (**Figura 3.26**); los resultados revelan una estructura altamente simétrica en la que el ligante **L2**, al igual que en el complejo **IrL1**, sirve de puente entre dos centros de iridio(I) que mantienen coordinados al ion cloruro y al anillo de COD, con la estructura del disilano intacta.

Como se mencionó antes, debido al efecto estérico que imponen los grupos ciclohexilos sobre el átomo de fósforo, en el complejo **IrL2** los centros metálicos se encuentran a una distancia mucho mayor que la que se observa para el complejo **IrL1**. En la **Tabla 3.7** se muestran valores para ángulos y distancias de enlace selectos para el compuesto **IrL2**. El valor para la distancia de enlace Si-Si en **IrL2** es de 2.3472(17) Å, que corresponde a un PBO = 1.011, ligeramente menor que para **IrL1**.

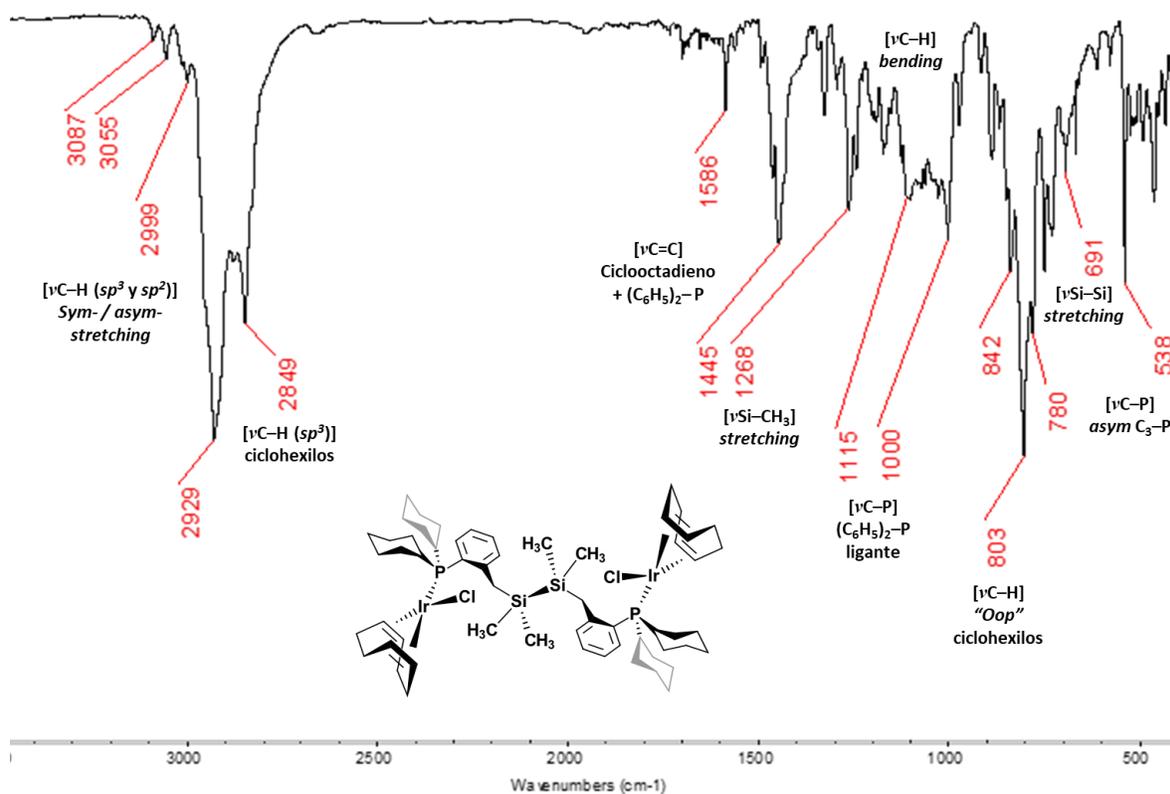
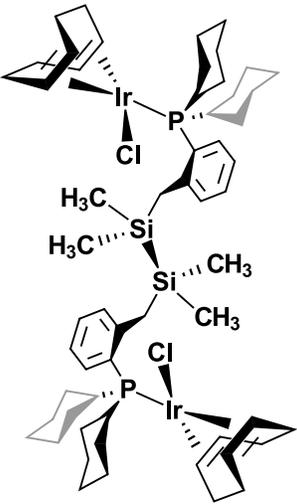


Figura 3.25. Análisis del espectro de IR en pastilla de KBr del complejo **IrL1** a 25°C

En la siguiente **Tabla 3.5** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **IrL2**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	¹ H (500 MHz) C ₆ D ₆	7.55 (<i>dd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.0, 4.5$ Hz; 2H), 7.26 (<i>q</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 4H), 7.03 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 5.28 (<i>m</i> ; 4H), 3.23 (<i>m</i> ; 4H), 2.36 – 2.05 (<i>m</i> ; 16H), 1.95 (<i>m, br</i> ; 6H), 1.79 – 1.42 (<i>m</i> ; 28H), 1.28 – 0.97 (<i>m</i> ; 14H), 0.63 (<i>s</i> , SiCH ₃ , $^1J_{\text{HC}} = 120.6$ Hz; 12H)
	³¹ P{ ¹ H} (202.5 MHz)	8.06 (<i>s</i>)
	²⁹ Si{ ¹ H} (99.4 MHz)	-16.1 (<i>s</i>)
	¹³ C{ ¹ H} (50.3 MHz)	147.1 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz), 132.1 (<i>s</i> , C arom), 131.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz), 129.5 (<i>s</i> , C arom), 128.8 (<i>s</i> , C arom), 124.1 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz), 88.7 (<i>br</i> , CH=CH (COD)), 52.3 (<i>s</i> , CH=CH (COD)), 34.1 (<i>s</i> , CH=CH (COD)), 30.9 (<i>d</i> ; CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 9.56$ Hz), 29.7 – 28.2 (<i>m, br</i> ; PCy), 27.6 (<i>d</i> ; PCy, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz), 26.5 (<i>s</i> , SiCH ₂), -1.41 (<i>s</i> ; SiCH ₃ , $^1J_{\text{CSi}} = 43.7$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3053, 3002 (w), 2926, 2849 (s), 2649, 2278, 1588 (m), 1465, 1445, 1328, 1114, 1005, 891, 800 (m), 538, 497

El compuesto **IrL2** cristaliza en un sistema triclínico. La geometría alrededor del centro metálico es la de un cuadrado plano, con ángulos de enlace cercanos al ideal de 90°. La distancia que existe del centroide formado por los átomos de carbono del anillo de ciclooctadieno, C22 y C23, hacia el átomo de iridio es de 1.995 Å, con un ángulo de 93.09° formados por los átomos de P1 – Ir1 y el centroide C22-C23, así como de un ángulo de 174.30° formado por Cl1 – Ir1 y el centroide antes mencionado. Asimismo, el centroide que se forma entre los átomos de C26 y C27, tiene un valor de distancia de 2.069 Å hacia el átomo de Ir. El ángulo formado entre éste y los átomos de iridio y cloro es de 87.97°, en tanto que el ángulo formado entre P1 – Ir1 y el centroide C26-C27 tiene un valor de 179.40°. El ángulo formado entre [(C22-C23)–Ir1–(C26-C27)] tiene un valor de 86.33°.

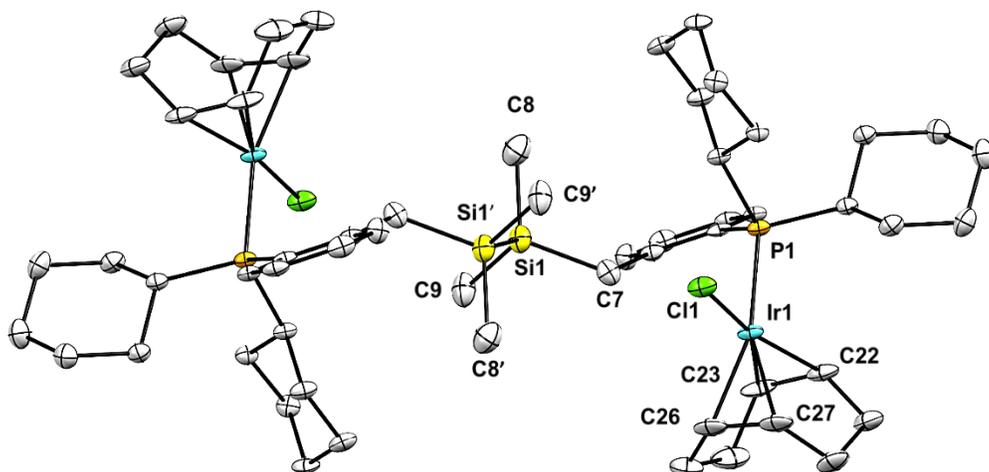


Figura 3.26. Estructura cristalina del complejo IrL2. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 3.6 – Datos cristalográficos del complejo IrL2

Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₉₂ Cl ₂ Ir ₂ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1,362.80
Temperatura/K	99.9(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Triclínico (<i>P</i> -1)
<i>a</i>/Å	10.3996(3)
<i>b</i>/Å	12.6869(3)
<i>c</i>/Å	14.4831(5)
<i>α</i>/°	110.811(3)
<i>β</i>/°	104.262(3)
<i>γ</i>/°	94.671(20)
Volumen/Å³	1700.78(10)
Z	1
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.330
“Goodness-of-fit on F²”	R ₁ = 0.0258, wR ₂ = 0.0596
“Índices R finales [<i>I</i> >= 2σ (<i>I</i>)]”	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0610
“Índices R finales [todos los datos]”	2.08/-0.77

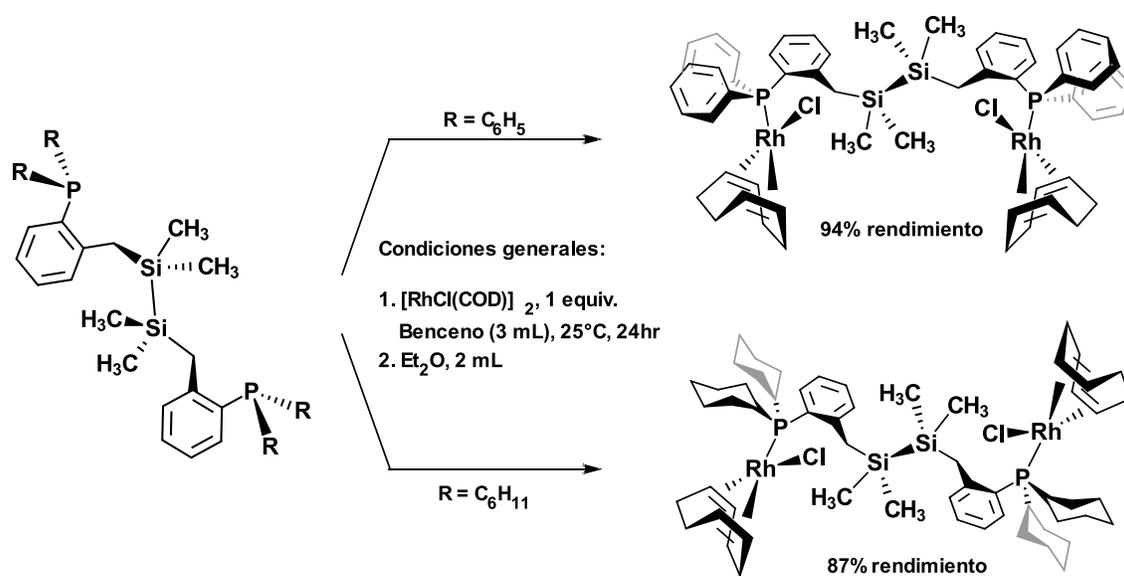
Tabla 3.7 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para IrL2

Ir1 – P1	2.3507(7)	C8 – Si1 – C9	108.97(17)
Ir1 – Cl1	2.3574(7)	C8 – Si1 – C7	111.27(15)
Ir1 – C22	2.111(3)	C9 – Si1 – C7	110.48(14)
Ir1 – C23	2.120(3)	P1 – Ir1 – Cl1	92.62(3)
Ir1 – C26	2.176(3)	Cl1 – Ir1 – C22	160.11(10)
Ir1 – C27	2.190(3)	Cl1 – Ir1 – C23	159.41(11)
Si1 – Si1'	2.3472(17)	Cl1 – Ir1 – C26	85.88(9)
Si1 – C7	1.901(3)	Cl1 – Ir1 – C27	90.23(2)
Si1 – C8	1.872(4)	P1 – Ir1 – C22	90.97(8)
Si1 – C9	1.877(3)	P1 – Ir1 – C23	94.86(9)
C22 – C23	1.409(5)	P1 – Ir1 – C26	161.31(10)
C26 – C27	1.389(5)	P1 – Ir1 – C27	161.55(10)
		C22 – Ir1 – C27	80.47(12)
		C23 – Ir1 – C26	80.92(13)

3.1.4 Reacción de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ con los ligantes L1 y L2

Síntesis del complejo $[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PPh}_2]\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$, "RhL1" y
síntesis del complejo $[\mu\text{-Cy}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PCy}_2]\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$, "RhL2"

La reacción entre el dímero de rodio(I), $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, y un equivalente de **L1** o **L2** (ligero exceso de dímero de Rh para el caso de **L2**) en benceno a temperatura ambiente durante 24 horas, genera una disolución amarilla clara para **L1** y una disolución ligeramente naranja para **L2** que, tras evaporación del disolvente y con posterior purificación, permite el aislamiento de sólidos amarillos, correspondientes a los productos **RhL1** y **RhL2**, como se muestra en el **Esquema 3.4**. Redisolución de los sólidos obtenidos en el mínimo de CH_2Cl_2 y adición de Et_2O o pentano permite la obtención de cristales amarillos abundantes que se purificaron posteriormente con pentano. Los sólidos obtenidos son muy solubles en CH_2Cl_2 , CHCl_3 , benceno, THF, ligeramente soluble en tolueno, hexano e insolubles en Et_2O y pentano. Los compuestos **RhL1** y **RhL2** se obtienen en excelentes rendimientos, del 94 y 87% respectivamente. Los espectros de RMN ^1H para los compuestos **RhL1** y **RhL2** se observan similares que para los obtenidos para los compuestos de iridio (**Anexos – Figuras A.91 y A.99**). Debido a que los complejos de rodio sufren aparente descomposición en CDCl_3 evidenciado por los resultados de RMN, la caracterización de los compuestos se llevó a cabo en benceno- d_6 .



Esquema 3.4. Reacción del ligante L1 y L2 hacia el dímero de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$.

Para el compuesto **RhL1**, la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un doblete en 21.98 ppm, el cual posee una constante de acoplamiento a un enlace $^1J_{\text{PRh}} = 145.6$ Hz, mientras que para el compuesto **RhL2**, la señal se observa en 15.5 ppm, con una $^1J_{\text{PRh}} = 146.7$ Hz. Debido a que las estructuras son parecidas, los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento son cercanas (**Figura 3.27**). En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de RhL1, no obstante, se logra visualizar dos señales en menor intensidad en 22.1 ppm con una $^1J_{\text{PRh}} = 146.4$ Hz. Se sugiere que, debido a la flexibilidad del ligante, éste puede adoptar una conformación similar a la de **RhL2**; sin embargo, los datos de espectroscopia de RMN no proporcionan suficiente evidencia para sustentar esta propuesta. Por otro lado, los desplazamientos en ^{29}Si se muestran en -17.7 y -16.5 ppm para **RhL1** y **RhL2** respectivamente. Las señales son singuletes y los datos espectroscópicos están de acuerdo con la retención del enlace Si-Si como en los compuestos de iridio. Nuevamente, los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de Rh (**Anexos – Figuras A.95 y A.103**) son semejantes a los obtenidos para los compuestos IrL1 e IrL2. Para el caso del compuesto **RhL2**, debido a la dinámica que poseen los anillos de ciclohexilo, a temperatura ambiente, algunas señales se muestran anchas. No obstante, un análisis de las señales mediante un experimento DEPTQ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ permite identificar con mayor precisión las señales para los carbonos de los anillos de ciclohexilo (**Anexos – Figura A.100**).

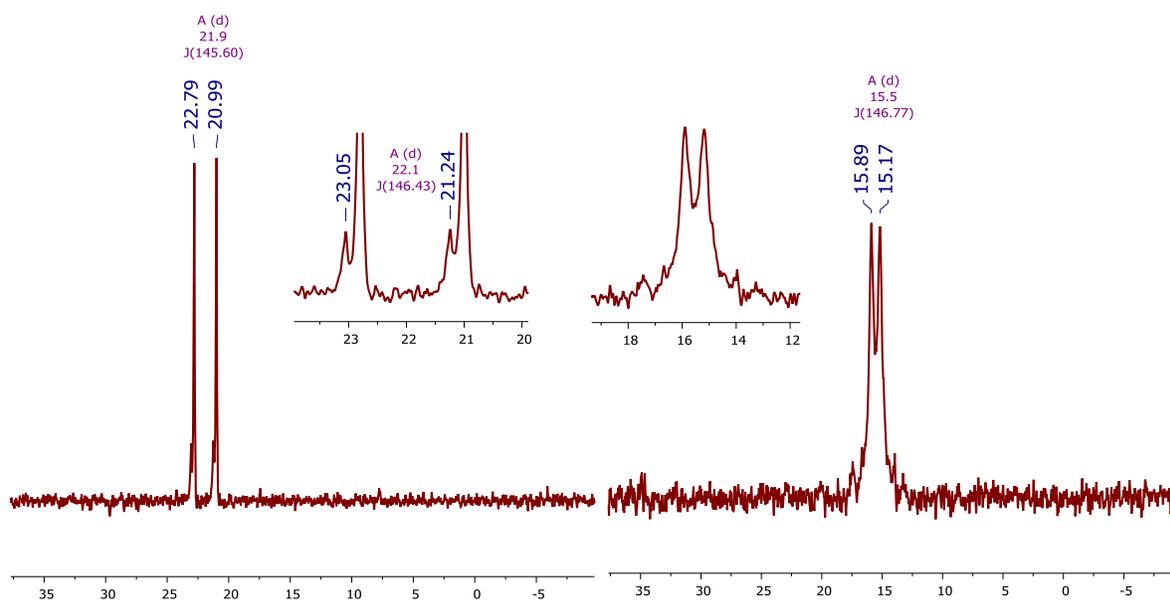
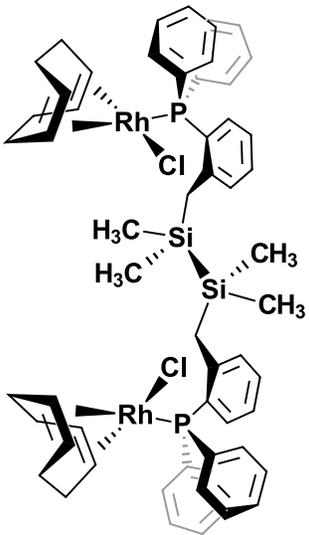


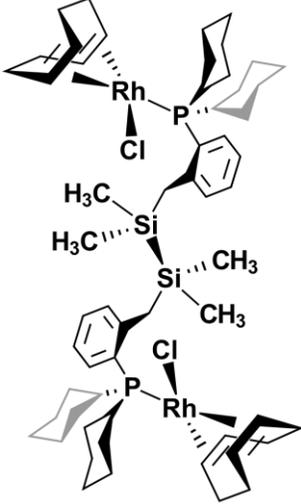
Figura 3.27. Espectros RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (80.9 MHz): *izquierda*) para el complejo **RhL1** y *derecha*) para el complejo **RhL2**, ambos en C_6D_6 a 25 °C. Las señales en 22.1 ppm sugieren la presencia de un posible isómero de RhL1 debido a la cercanía de los valores de constante de acoplamiento.

En la siguiente **Tabla 3.8** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **IrL2**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (400 MHz) C_6D_6	7.81 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz; 7H), 7.42 (<i>dd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.4, 5.2$ Hz; 1H), 7.23 (<i>m</i> ; 4H), 7.07 (<i>m</i> ; CH arom, 14H), 6.86 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 2H), 5.74 (<i>s</i> ; CH=CH (COD), 4H), 3.46 (<i>s</i> ; CH=CH (COD), 4H), 3.39 (<i>s</i> ; SiCH ₂ , 4H), 2.21 (<i>m</i> , CH ₂ (COD), 8H), 1.75 (<i>t</i> , CH ₂ (COD), $J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz; 4H), 1.67 (<i>t</i> , CH ₂ (COD), $J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz; 4H), 0.34 (<i>s</i> ; SiCH ₃ , 12H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (80.9 MHz)	21.9 (<i>d</i> ; $^1J_{\text{PRh}} = 145.6$ Hz)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79.5 MHz)	-17.7 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	144.3 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz), 134.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz), 134.3 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz), 132.1 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 39.2$ Hz), 131.1 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz), 129.9 (<i>s</i> , C arom), 128.2 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz), 124.8 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz), 102.2 (<i>dd</i> ; CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 12.5, 7.3$ Hz), 70.2 (<i>d</i> ; CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz), 32.9 (<i>s</i>), 28.9 (<i>s</i>), 25.4 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , $^3J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz), -2.28 (<i>s</i> , SiCH ₃)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3052, 2934, 2917, 2873, 2828 (<i>m</i>); 2051, 1990, 1739 (<i>w</i>); 1586, 1477, 1469, 1436, 1333, 1242, 1092, 992, 956, 789, 747, 697, 532, 494 (<i>s</i>).
	CHN Análisis elemental	C₅₈H₆₈Cl₂Rh₂P₂Si₂ Calculado. C = 60.05%, H = 5.91% Encontrado. C = 59.06%, H = 6.00%

Asimismo, para ambos complejos fue posible obtener su caracterización por Difracción de Rayos X, con los datos de cristalografía más relevantes mostrados en las **Tablas 3.10** y **3.11**. Ambos compuestos son análogos a **IrL1** e **IrL2** en estado sólido. El valor para la distancia de enlace Si-Si en dichos complejos **RhL1** y **RhL2** es de 2.347(2) y 2.3520(16) respectivamente, con PBO's de 1.018 y 0.992. ^[1,2]

En la siguiente **Tabla 3.8** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **RhL2**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) C_6D_6	7.60 (<i>dd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 4.6$ Hz; 2H), 7.26 (<i>dt</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 11.3, 7.5$ Hz; 4H), 7.01 (<i>t</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 5.72 (<i>s</i> ; 4H), 3.54 (<i>s</i> ; 4H), 2.42 – 2.20 (<i>m, br</i> ; 13H), 1.97 – 1.86 (<i>m, br</i> ; 5H), 1.83 – 1.65 (<i>m, br</i> ; 22H), 1.59 – 1.52 (<i>m, br</i> ; 6H), 1.38 – 1.01 (<i>m, br</i> ; 22H), 0.70 (<i>s</i> ; SiCH_3 , 12H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	15.5 (<i>d</i> ; $^1J_{\text{PRh}} = 146.7$ Hz)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz)	-16.5 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	147.3 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz), 132.1 (<i>d</i> , C arom, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 131.7 (<i>s</i> , C arom), 129.5 (<i>s</i> , C arom), 124.1 (<i>d</i> , C arom, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz), 101.2 (<i>m, br</i>), 78.5 (<i>d</i> , CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz), 69.8 (<i>d</i> , CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz), 34.0 (<i>d</i> , CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz), 33.6 (<i>s</i> , PCy), 31.0 (<i>d</i> ; PCy, $J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz), 29.1 (<i>s</i> , PCy), 27.9 (<i>d</i> , PCy, $J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz), 26.7 (<i>s</i> , SiCH_2), -1.04 (<i>s</i> ; SiCH_3)
	IR (KBr) Bandas/ cm^{-1}	3058 (<i>w</i>), 2934, 2878 (<i>vs</i>); 1586, 1469, 1451, 1265, 1112, 1039, 918, 800, 677, 532 (<i>s, br</i>)

3.2 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS COMPUESTOS ML1 Y ML2 CON M = Ir Y Rh

Como se ha mencionado, los compuestos **ML1** y **ML2** son compuestos análogos tanto en disolución como en estado sólido. Efectivamente, el estudio por Difracción de Rayos X muestra que las estructuras **ML1** con M = Ir y Rh, así como el par **ML2**, cristalizan en el mismo sistema cristalino, para **ML1** en un sistema monoclinico y para **ML2** en un sistema triclínico.

Tabla 3.9 – Datos cristalográficos del complejo RhL1

Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₆₈ Cl ₂ Rh ₂ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1,159.96
Temperatura/K	100(1)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	18.0885(5)
b/Å	16.1065(4)
c/Å	18.4782(6)
α/°	90
β/°	101.643(3)
γ/°	90
Volumen/Å³	5272.7(3)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.461
“Goodness-of-fit on F²”	1.078
“Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0423, wR ₂ = 0.1173
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.1181

Asimismo, se observa una tendencia asociada al cambio tanto de la fosfina coordinante como del metal en cuestión, como se observa en la **Figura 3.28**. La distancia de enlace Ir – P aumenta cuando los sustituyentes cambian de fenilos a ciclohexilos, lo cual está de acuerdo con un mayor impedimento estérico. Cuando el metal es rodio, las distancias de enlace Rh–P aumentan ligeramente. En cuanto a las distancias de enlace M–Cl, éstas se encuentran dentro de los valores reportados. Se hace mención especial de que la distancia de enlace Rh – Cl en **RhL1** es menor que la observada en **RhL2**, habiendo una diferencia de casi 0.035 Å, en tanto que para **IrL1** e **IrL2**, la diferencia 0.0015 Å.

Las distancias para los enlaces **C26–C27** y **C22–C23** en los 4 complejos revelan un ligero alargamiento del doble enlace. Tomando como base la distancia de enlace del etileno en 1.3305 Å, se observa que, en todos los casos, los dobles enlaces **C26=C27** están ligeramente elongados por un promedio de 0.052(5) Å. En tanto que los enlaces **C22=C23** tienen un elongamiento mayor en

promedio de 0.084(2) Å respecto de la del etileno libre. Esta elongación del enlace se debe al grado de retrodonación electrónica de los orbitales del metal hacia el orbital de antienlace π^* (**Figura 3.29**). Este efecto se ve reforzado por la donación tanto σ como π del átomo de cloro *trans* al doble enlace **C22=C23** en los cuatro complejos. Efectivamente, se puede observar que los dobles enlaces poseen valores mayores a 1.4 Å, los cuales son valores intermedios entre un enlace doble (**C=C**, 1.34 Å) y uno sencillo (**C-C**, 1.54 Å). En la literatura se conoce que complejos en los que generalmente el metal posee altos estados de oxidación, los ligantes tipo olefina son predominantemente donadores σ , en tanto que metales en bajos estados de oxidación son predominantemente aceptores π . Si la retrodonación electrónica es muy grande, el cambio de hibridación de los átomos de carbono de sp^2 a sp^3 se llevará por completo y por lo tanto la olefina tendrá ahora un carácter de metalaciclopropano. ^[29]

Tabla 3.10 – Datos cristalográficos del complejo RhL2

Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₉₂ Cl ₂ Ir ₂ P ₂ Si ₂ * (C ₅ H ₁₂)
Peso molecular (g/mol)	1,184.18 (+ 72.09)
Temperatura/K	99.9(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Triclínico (P-1)
a/Å	10.2970(3)
b/Å	12.6339(4)
c/Å	14.4198(4)
α/°	110.956(3)
β/°	106.744(2)
γ/°	94.368(2)
Volumen/Å³	1643.52(9)
Z	1
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.342
“Goodness-of-fit on F²”	1.042
“Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]”	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1025
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0474, wR ₂ = 0.1068

Para el complejo **RhL1**, donde el valor del enlace **C22=C23** de 1.432(7) Å, se puede plantear el caso límite de un metalaciclopropano. Este tipo de efecto se ha observado en otros complejos, por ejemplo, entre otros, los derivados de ligantes carbenos *N*-heterocíclicos, NHC [30] que son donadores σ más fuertes que las fosfinas alquílicas que también poseen ligandos cloruro y COD coordinados al metal, como en el complejo **NHC-Ir** de la **Figura 3.30**. [31]

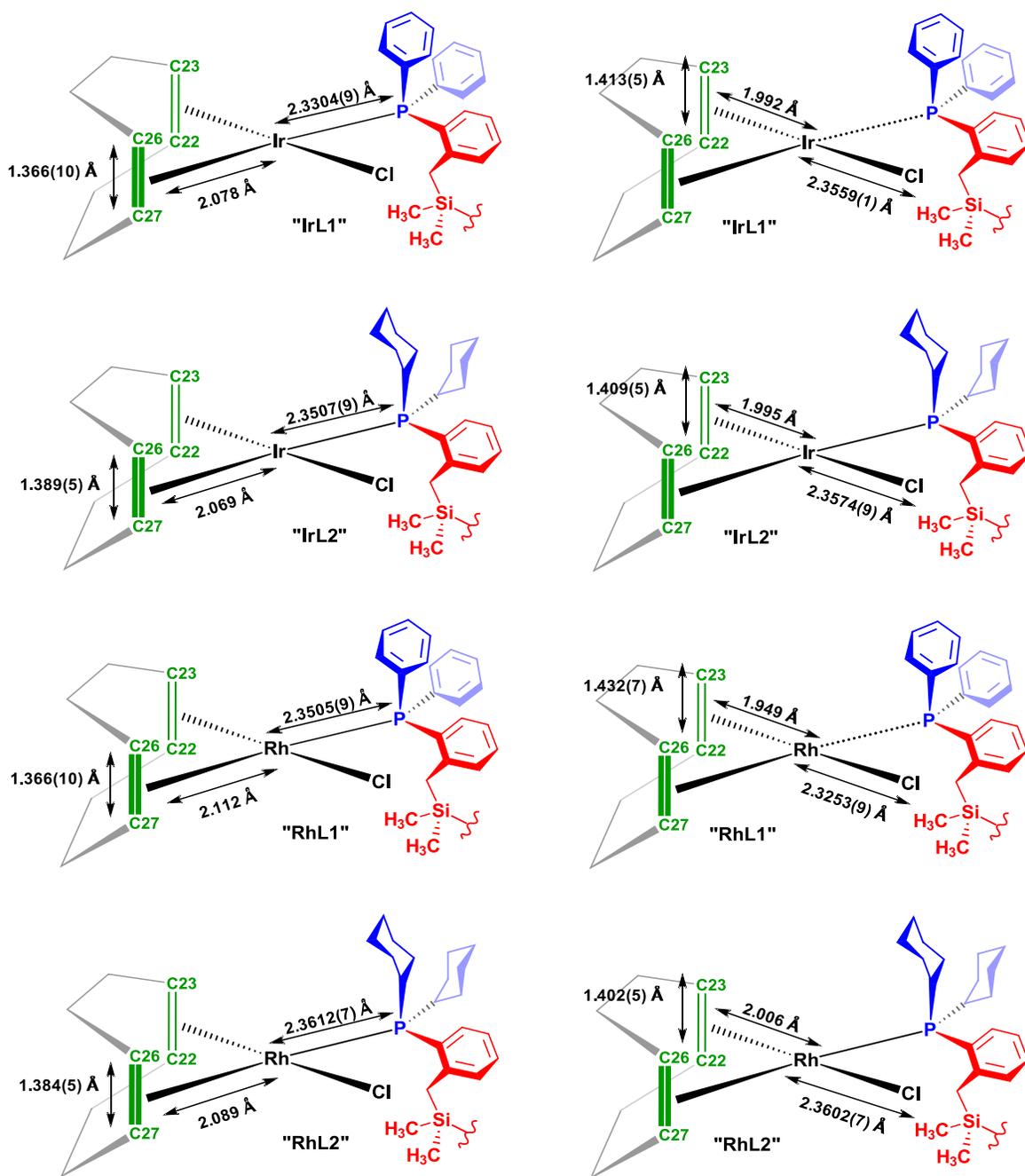


Figura 3.28. Comparación de los parámetros estructurales en las estructuras ML1 y ML2 en estado sólido.

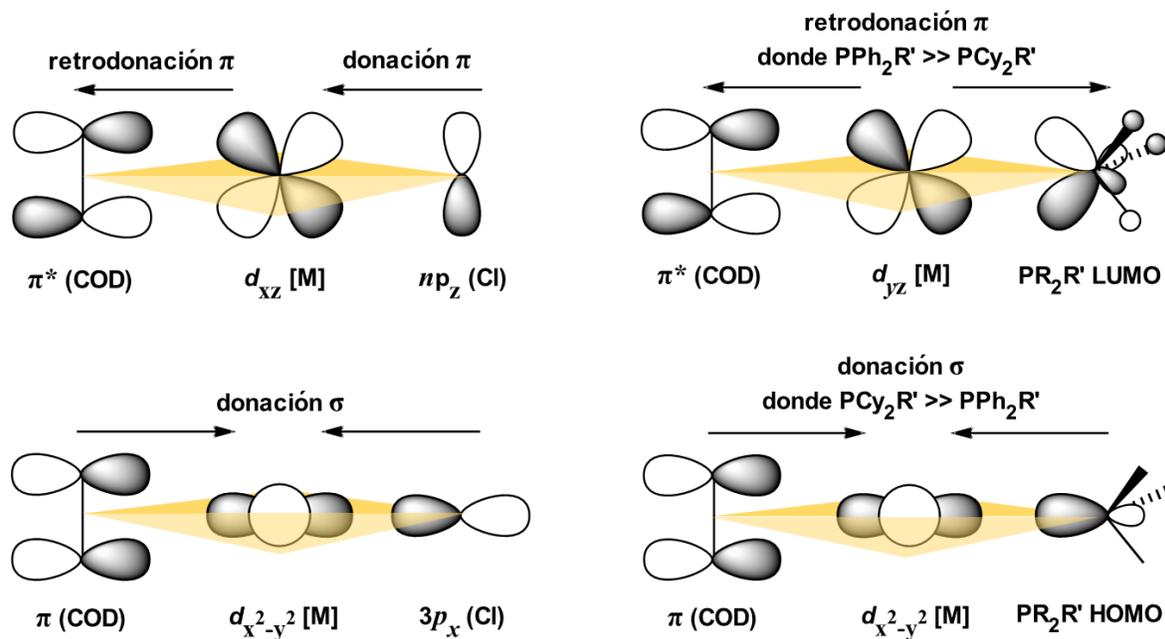


Figura 3.29. Visualización de los orbitales atómicos involucrados en el enlazamiento de los ligantes al metal, así como los efectos de donación σ y retrodonación π de la densidad electrónica.

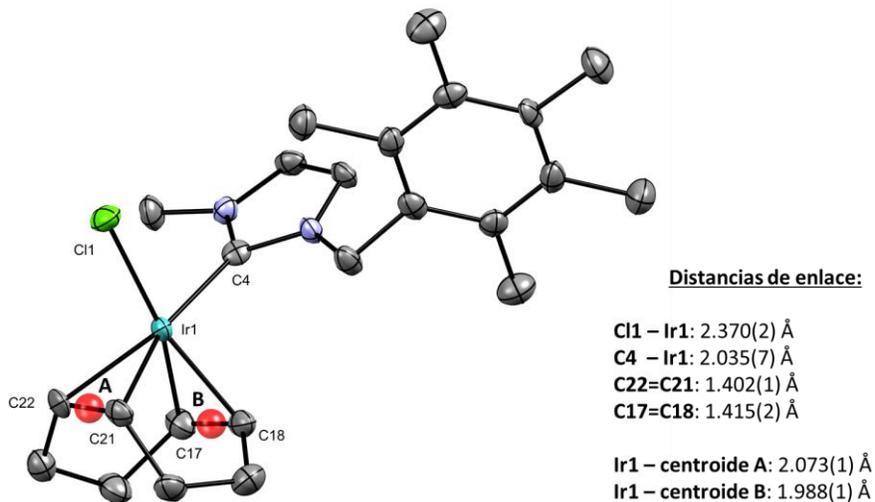


Figura 3.30. Estructura molecular de un complejo NHC-Ir. Se observa que debido a la mayor donación σ del ligante, el enlace C22=C21 tiene una elongación mayor que para un enlace C=C libre.

3.3 CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos, se enumeran algunas conclusiones relevantes sobre el trabajo realizado:

- a) Se realizó el estudio de la reactividad de los ligantes disilano **L1** y **L2** hacia los dímeros de rodio e iridio a temperatura ambiente, los cuales generan los complejos **ML1** y **ML2** (con M = Ir y Rh respectivamente). Se observa que al llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente las estructuras de los cuatro productos muestran que los ligantes sólo se coordinan a los metales a través de los átomos de fósforo, dejando el enlace Si-Si intacto. Esto se puede deber al tamaño de los ligantes que impide la quelatación inicial del centro metálico.
- b) Para la reacción de 2 equivalentes de ligante **L1** con $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, cuando se lleva a cabo a alta temperatura (120 °C) se observa la ruptura del enlace Si-Si y su coordinación al centro metálico, generando el compuesto pentacoordinado $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$.

3.4 PERSPECTIVAS

- c) Se podría explorar la reactividad de los ligantes **L1** y **L2** hacia iridio y rodio a temperaturas elevadas para observar la posible escisión del enlace Si-Si y obtener los complejos pentacoordinados correspondientes. Estos pueden ser usados subsecuentemente como precursores de otras especies de interés, al intercambiar Cl por otros ligantes (H, CH₃, etc.) o partir de la eliminación del haluro para generar un sitio vacante en el metal.
- d) Asimismo, se podría explorar la reactividad de las especies **ML1** y **ML2** al intercambiar Cl por otros ligantes pequeños, así como también usar estos complejos para estudios catalíticos de hidrosililación y sililación deshidrogenante. Debido a que los centros metálicos poseen un estado de oxidación bajo, así como poseer un ligante fácilmente desplazable (COD), los complejos **ML1** y **ML2** se pueden considerar como potenciales catalizadores.
- e) Realizar cálculos teóricos para determinar los posibles estados de transición en el mecanismo de reacción en la formación de los complejos **ML1**, **ML2** y $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$.

3.5 REFERENCIAS

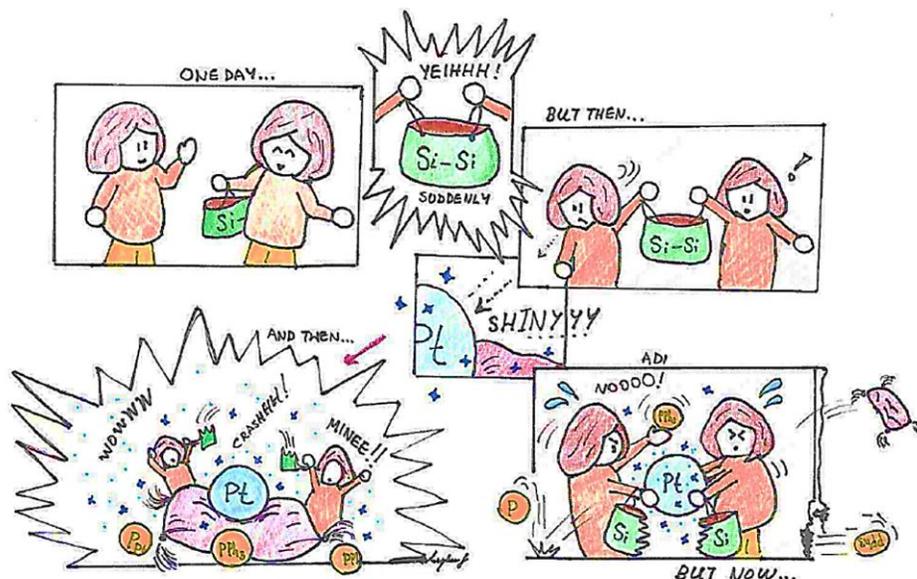
- [1]. Bock, H. (1993). "Sterically overcrowded or charge perturbed molecules." Journal of Organometallic Chemistry **445**(1-2): 19-28
- [2]. Gualco, P. (2011). "A Crystalline σ Complex of Copper." Journal of the American Chemical Society **133**(12): 4257-4259
- [3]. Gualco, P. (2012). "Gold-Mediated Insertion of Oxygen into Silicon–Silicon Bond: An Original Au(I)/Au(III) Redox Sequence." Organometallics **31**(17): 6001-6004.
- [4]. Umezawa, Y. (1999). "Interaction in the conformation of organic compounds. A database study." Tetrahedron **55**(33): 10047-10056
- [5]. Gagnon, E. (2009). "Hexaphenylbenzenes as Potential Acetylene Sponges." Organic Letters **12**(2): 380-383.
- [6]. Nishio, M. (2011). "The CH/ π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates." Phys Chem Chem Phys **13**(31): 13873-13900.
- [7]. Barooah, N.; Baruah, J. B.; (2008). "Effect of phenyl group on the self-assembly of N,N'-bis-(2-phenylglycyl)pyromellitic diimide with aromatic hydrocarbons." Journal of Molecular Structure **872**(2-3): 205-211.
- [8]. (a) Nishio, M. (1998). The CH/ π interaction: evidence, nature, and consequences, John Wiley & Sons; (b) Huynh, H. V. (2008). "Anagostic interactions and catalytic activities of sterically bulky benzannulated N-heterocyclic carbene complexes of nickel (II)." Organometallics **27**(10): 2231-2237.
- [9]. Vlahopoulou, G. (2018). "Synthesis of Rh(iii) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C–H bond activation at room temperature." Chemical Communications **54**(49): 6292-6295
- [10]. Faraone, F. (1981). "Synthesis, reactivity, and crystal and molecular structures of $[\mu$ -1,4-bis(diphenylphosphino)butane]-dicarbonylbis-(η cyclopentadienyl)-dirhodium(I)." Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(7): 1651-1656
- [11]. Pignolet, L. H. (1980). "Carbonyl adducts of bis(1,4-bis(diphenylphosphino)butane) rhodium(I) cation. Crystal and molecular structure of $[\text{Rh}2(\text{Ph}2\text{P}(\text{CH}2)4\text{PPh}2)3(\text{CO})4](\text{PF}6)2$." Journal of Organometallic Chemistry **202**(2): 211-223
- [12]. Van Calcar, P. M. (1997). "Architecture of Crystalline Polymers Formed from the Binuclear Complexes $\text{XAuPh}2\text{P}(\text{CH}2)_n\text{PPh}2\text{AuX}$ through Weak $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ Interactions." Inorganic Chemistry **36**(23): 5231-5238
- [13]. Yao, J. (2000). "Preparation of some dinuclear rhodium complexes with the orthometallated ligand $[2,6\text{-}(\text{PPh}2\text{CH}2)2\text{C}_6\text{H}_3]$ - and their catalytic activity for polymerization of phenylacetylene." Journal of Organometallic Chemistry **598**(2): 228-234

- [14]. Jimenez-Rodriguez, C. (2007). "Rhodium catalysed methanol carbonylation in the presence of bis(ditertiarybutylphosphinomethyl)benzene." Dalton Transactions (37): 4160-4168
- [15]. Tesis de licenciatura: Reactividad de compuestos de metales transicionales frente a ligantes basados en silicio y fósforo. Palacios-Can, F. J. (2016), Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- [16]. Detalles acerca de la formación de otras especies con el ligante $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Me}}$ y el dímero de iridio, se muestran en la sección de antecedentes del capítulo 6.
- [17]. Auburn, M. J. (1996). "(Phosphinoalkyl)silyl Complexes. 11.1 Structural Influence of the Chelate Dimethyl((diphenylphosphino)ethyl)silyl Group. Irregular 5-Coordinate Geometry at a d6 Center. X-ray Crystal and Molecular Structures of Three Silyliridium(III) Complexes $[\text{Ir}(\text{chel})_2\text{Cl}$, $\text{IrH}(\text{chel})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{IrH}(\text{chel})(\text{cod})\text{Cl}$; $\text{chel} = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2-$, $\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-diene}$]." Organometallics **15**(13): 3032-3036.
- [18]. Corona-González, M. V. (2017). "A family of rhodium and iridium complexes with semirigid benzylsilyl phosphines: from bidentate to tetradentate coordination modes." Dalton Transactions **46**(27): 8827-8838.
- [19]. Pidcock, A. (1968). "Coupling and "virtual" coupling in the nuclear magnetic resonance spectra of phosphine complexes." Chem. Commun. (London) **0**(2): 92-92.
- [20]. Bishop, E. O.; Carey, P. R.; (1970). "Properties of three-spin N.M.R. spectra: the case of two isochronous nuclei." Molecular Physics **18**(6): 845-850.
- [21]. Pregosin, P. S.; Kunz, R.; (1975). "A carbon-13 study of bis-phosphine platinum complexes." Helvetica Chimica Acta **58**(2): 423-431.
- [22]. Hersh, W. H. (1997). "False AA'X Spin-Spin Coupling Systems in ^{13}C NMR: Examples Involving Phosphorus and a 20-Year-Old Mystery in Off-Resonance Decoupling." Journal of Chemical Education **74**(12): 1485.
- [23]. Reich, H. J.; Dykstra, R. R.; (1994). "Solution Structure of Lithium Benzeneselenolate and Lithium Diphenylphosphide: NMR Identification of Cyclic Dimers and Mixed Dimers." Organometallics **13**(11): 4578-4585.
- [24]. Hayter, R. G. (1963). "Phosphorus- and Arsenic-Bridged Complexes of Metal Carbonyls. I. Cyclopentadienyliron Complexes." Journal of the American Chemical Society **85**(20): 3120-3124
- [25]. Masters, C.; Shaw, B. L.; (1971). "Some complexes of rhodium(I), rhodium(II), and rhodium(III) containing tertiary t-butylphosphines as ligands." Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical (0): 3679-3686
- [26]. Facey, G., University of Ottawa NMR Facility Blog: Virtual Coupling, (2011, Ago 11), del sitio: <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com/2011/08/virtual-coupling.html>
- [27]. Blechta, V. (2009). Chapter 2 Applications of Silicon–Carbon Coupling Constants. Annual Reports on NMR Spectroscopy. G. A. Webb, Academic Press. **67**: 97-264.
- [28]. Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, John Wiley & Sons.

-
- [29]. Collman, J. P. (1987). Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. California, USA, University Science Books. **324**: 40 - 41, 150 - 153.
- [30]. Chianese, A. R. (2003). "Rhodium and Iridium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes via Transmetalation: Structure and Dynamics." Organometallics **22**(8): 1663-1667.
- [31]. Gothe, Y. (2016). "Iridium(I) Compounds as Prospective Anticancer Agents: Solution Chemistry, Antiproliferative Profiles and Protein Interactions for a Series of Iridium(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes." Chemistry **22**(35): 12487-12494.

CAPITULO 4

Reactividad de los ligantes L1 y L3 hacia [Pt(PPh₃)₃]



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

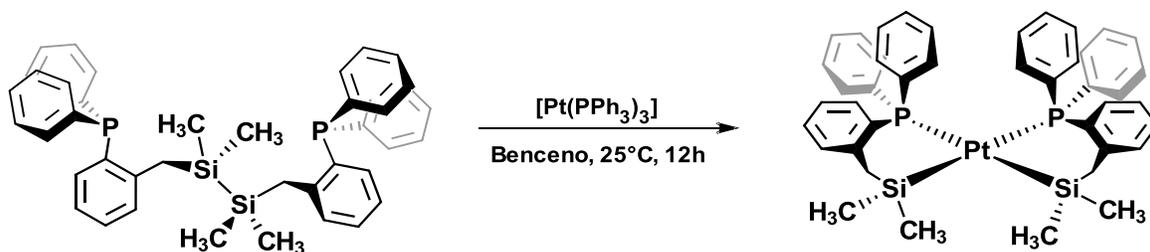
CONTENIDO:

- 4.1 Resultados: reacción de [Pt(PPh₃)₃] con los ligantes L1 y L3
- 4.2 Conclusiones
- 4.3 Perspectivas
- 4.4 Referencias

4.1 RESULTADOS: REACCIÓN DE [Pt(PPh₃)₃] CON LOS LIGANTES L1 Y L3

4.1.1 Estudio en estado sólido de *cis*-[Pt{Ph₂P(*o*-C₆H₄CH₂SiMe₂)₂}]₂, "PtL1".

La reacción del ligante **L1** en presencia de un equivalente de [Pt(PPh₃)₃] en benceno a temperatura ambiente, por 12 horas, genera el ya reportado complejo *cis*-[Pt{Ph₂P(*o*-C₆H₄CH₂SiMe₂)₂}]₂, **PtL1**, por el grupo de Stobart et. al.^[1], tal como se muestra en el **Esquema 4.1**. El complejo **PtL1** es insoluble en disolventes como benceno, tolueno, hexano, pentano y Et₂O, pero bastante soluble en diclorometano y cloroformo. Los datos espectroscópicos obtenidos están en acorde con lo reportado en la literatura. No obstante, el reporte de la estructura cristalina no se especificó en dicho artículo. Anteriormente, el complejo se cristalizó de una solución de cloroformo/dietiléter, donde se observaban cuatro moléculas del complejo **PtL1** más tres moléculas de CHCl₃ dentro de la celda cristalina.^[2] En esta sección se discuten los datos de Difracción de Rayos X del complejo **PtL1** como el solvato de benceno.



Esquema 4.1. Reacción del ligante **L1** frente al precursor de platino tris(trifenilfosfina) de platino(0).

Cristales adecuados para el estudio en estado sólido del complejo **PtL1** fueron crecidos de una disolución saturada de benceno a temperatura ambiente que se llevaron a Difracción de Rayos X. En la **Tabla 4.1** se muestran algunos datos cristalográficos relevantes de la estructura obtenida (**Figura 4.1**). La estructura de **PtL1** se muestra como un complejo cuadrado plano, ligeramente distorsionado, con ángulos de enlace cercanos a los valores de 90° para las ternas P1–Pt1–Si1 y Si1–Pt1–Si1'. Distancias de enlace para P1–Pt1 de 2.338 Å y Si1–Pt1 de 2.373 Å, los cuales se encuentran dentro de los parámetros reportados (**Tabla 4.2**).

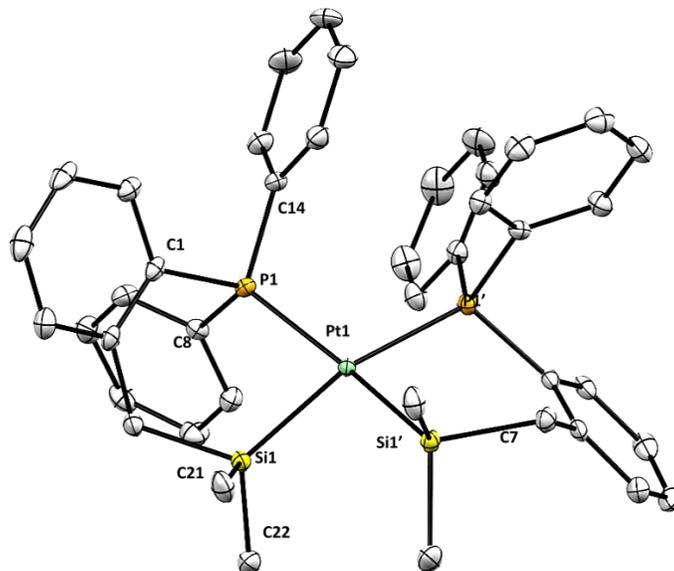


Figura 4.1. Estructura cristalina del complejo **PtL1**. Elipsoides al 30% de probabilidad. Los hidrógenos, junto con la molécula de benceno, han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 4.1 – Datos cristalográficos del complejo PtL1

Fórmula Empírica	$C_{42}H_{44}P_2PtSi_2 \cdot (C_6H_6)$
Peso molecular (g/mol)	862.00 (+ 78.11 de disolvente)
Temperatura/K	100(1)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	10.8348(4)
b/Å	22.5827(7)
c/Å	17.8070(6)
α/°	90
β/°	105.754(4)
γ/°	90
Volumen/Å³	4193.3(3)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.489
“Goodness-of-fit on F²”	1.116
“Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]”	$R_1 = 0.0281, wR_2 = 0.0585$
“Índices R finales [todos los datos]”	$R_1 = 0.0414, wR_2 = 0.0690$

Tabla 4.2 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para PtL1

P1 – Pt1	2.3376(6)	P1 – Pt1 – P1'	100.99(3)
Si1 – Pt1	2.3729(6)	Si1 – Pt – Si1'	85.29(3)
C1 – P1	1.838(2)	P1 – Pt1 – Si1	88.04(2)
C8 – P1	1.827(3)	P1 – Pt1 – Si1'	165.98(2)
C14 – P1	1.829(2)	C21 – Si1 – Pt1	120.53(9)
C7 – Si1	1.914(2)	C20 – Si1 – Pt1	111.35(8)
C20 – Si1	1.890(3)	C14 – P1 – Pt1	112.53(8)
C21 – Si1	1.888(3)	C1 – P1 – Pt1	112.78(7)

El complejo cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial C2/c, con 6 moléculas del compuesto **PtL1** más seis moléculas de benceno dentro de la celda cristalina. Dentro del cristal se observan interacciones de los anillos aromáticos del ligante con la molécula de benceno, formando enlaces π -hidrógeno, **Figura 4.2**, con valores de distancia de 2.808 Å. ^[3] Asimismo, se observan interacciones intramoleculares entre los anillos aromáticos de la molécula, que poseen valores de distancia de 3.416 Å y que se encuentran dentro de los valores reportados por la literatura. ^[4-6]

El centro metálico presenta una geometría cuadrada plana distorsionada causado por el efecto estérico de los ligantes coordinados. Esta distorsión se puede evidenciar mediante un análisis de su estructura en estado sólido, **Figura 4.3**. Tomando como plano los átomos de P1-Pt1-Si1, se puede medir una desviación de 14.02° de inclinación. Asimismo, se observa que existe un mayor ángulo de enlace formado por los átomos P1-Pt1-P1' el cual tiene un valor de 100.98(2) Å, respecto del observado para los átomos Si1-Pt1-Si1' de 85.29(3) Å, valores relativamente alejados del valor ideal de 90°.

Usando el índice de geometría para compuestos tetracoordinados, τ_4' , se puede determinar la geometría alrededor del átomo de platino. La fórmula que describe este parámetro se encuentra dada por:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

Donde $\beta > \alpha$ son los ángulos de enlace más grandes que posee el complejo metálico, y donde $\theta = \cos^{-1}(-1/3) \approx 109.5^\circ$, es el ángulo tetraédrico.^[7,8] Debido a que la molécula posee un plano de simetría que bisecta a través del átomo de platino, los ángulos $\alpha = \beta = 165.982$ son los más grandes por lo que:

$$\begin{aligned}\tau_4' &\approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55 \\ \tau_4' &= -0.00399(165.982) - 0.01019(165.982) + 2.55 \\ \tau_4' &= -0.66227 - 1.69136 + 2.55 \\ \tau_4' &= -2.35363 + 2.55 = 0.0446 \approx 0.19\end{aligned}$$

Se establece que para valores de τ_4' cercanos o igual a cero son para geometrías cuadradas planas mientras que para valores cercanos o igual a 1 corresponden para geometrías tetraédricas. Dado que el valor encontrado para la estructura es aproximadamente a 0.19, se concluye que la estructura presenta una no tan pronunciada distorsión de la geometría cuadrada plana ideal.

Por otro lado, para cuantificar esta desviación de la geometría del complejo, se puede examinar los seis ángulos de enlace alrededor del átomo central. Para un complejo cuadrado plano, la suma de los ángulos internos es de 720° , en tanto que para un tetraedro es de 656° .^[9] Para el complejo PtL1, la suma de los ángulos da un total de $694.33(4)^\circ$. Este valor se encuentra 38° por encima del valor para un tetraedro y cerca de 25.7° para la de un cuadrado plano. Dado que el valor medio es de 688° en el límite entre cuadrado plano y tetraedro, el valor de 694 se acerca al determinado para un cuadrado plano.

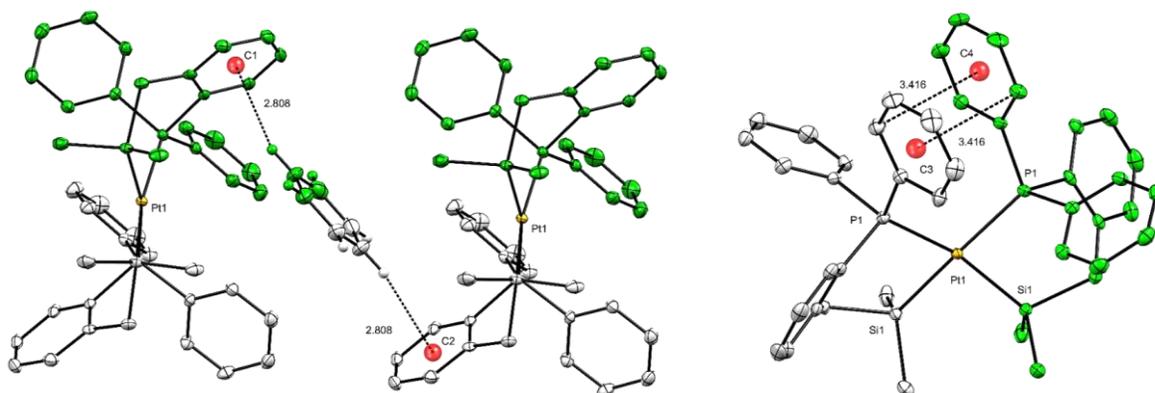


Figura 4.2. Estructura cristalina del complejo **PtL1**. Elipsoides al 30% de probabilidad. Los hidrógenos, con excepción de los de la molécula de benceno, han sido omitidos para su mejor visualización. *Izquierda:* Se muestra las interacciones π -hidrógeno entre anillos aromáticos del complejo y el benceno. *Derecha:* Interacciones π - π intramoleculares entre anillos aromáticos de los fenilos unidos a fósforo, que dan una mayor estabilidad y rigidez a la molécula.

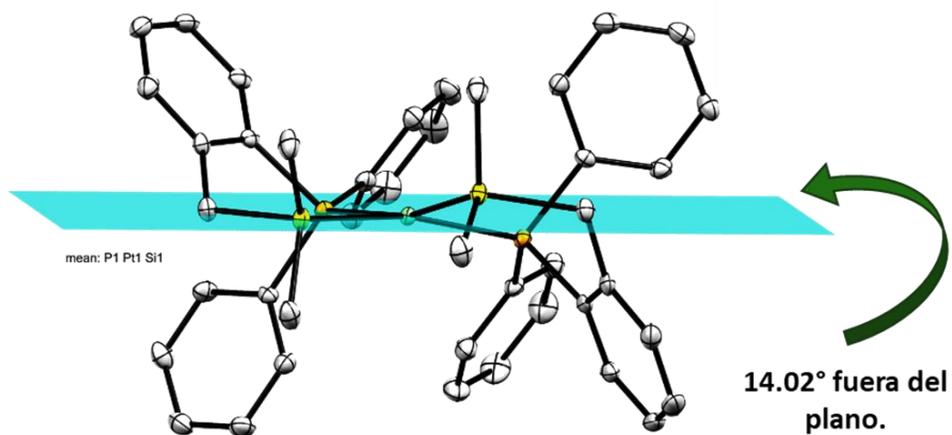
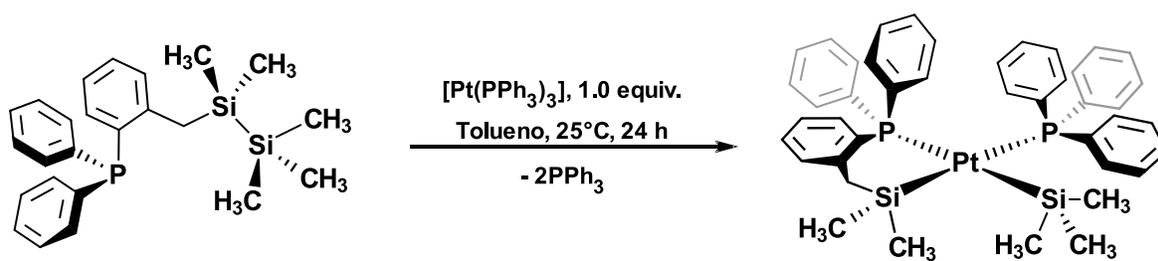


Figura 4.3. Visualización de la distorsión alrededor del centro metálico, con una desviación de 14° fuera del plano que bisecta a los átomos P1-Pt1-Si1.

4.1.2 Síntesis del complejo $[\text{Pt}\{\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)\}\{\text{PPh}_3\}(\text{SiMe}_3)]$, "PtL3"

La reacción del ligante disilano **L3** en presencia de 1 equivalente de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ en tolueno a temperatura ambiente, **Esquema 4.2**, produce un cambio en la coloración de la disolución del sistema, de un color amarillo fuerte a una tonalidad ligeramente amarilla. Tras 24 horas de reacción, evaporación del disolvente permite la obtención de un líquido viscoso el cual se lava con hexano para remover trifenilfosfina libre, obteniendo un polvo beige el cual resulta insoluble en hexano, pentano, tolueno. El producto puro es ligeramente soluble en benceno y soluble en diclorometano, cloroformo, sin embargo, por periodos largos en disolución de cloroformo, el compuesto descompone.



Esquema 4.2. Reacción del disilano **L3** con el precursor tris(trifenilfosfina) de platino(0), el cual genera el complejo **PtL3** como un sólido beige en 76% de rendimiento.

El espectro de ^1H en CDCl_3 (500 MHz), **Anexos – Figura A.114**, muestra señales finas a campo alto para los protones de los grupos metilo en 0.23 y -0.28 ppm que se desdoblan como dobletes, con valores de constante de acoplamiento $^4J_{\text{HP}} = 2.2$ y 2.3 Hz respectivamente. Adicionalmente, satélites de platino son visibles con un valor de constante de acoplamiento de $^3J_{\text{HPt}} = 25$ y 23.5 Hz. Pequeños satélites traslapados por la señal principal se atribuyen a las generadas por el acoplamiento a silicio. El valor del acoplamiento se estima en aproximadamente $^2J_{\text{HSi}} = 7.5$ Hz, la cual se encuentra dentro de los valores reportados. ^[10] La señal ubicada en 1.76 ppm corresponde a los protones del grupo metileno, que se muestra como un pseudo triplete, con una constante de acoplamiento $^4J_{\text{HP}} = 4.4$ Hz, así como satélites de platino con un valor de $^3J_{\text{HPt}} = 31.71$ Hz, tal como se muestra en la **Figura 4.4**. Se corrobora que el acoplamiento $^4J_{\text{HP}}$ es efectivamente a fósforo mediante un experimento de RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, **Anexos – Figura A.115**, donde se observa ahora a la señal como un singulete. Debido

a que, aunque los dos átomos de fósforo son inequivalentes y, por tanto, las señales para protones de metileno deberían de observarse como doble de dobles, se estima que las constantes de acoplamiento son significativamente iguales lo que ocasiona que las señales se traslapen formando un triplete que estaría en acorde con lo observado al llevar a cabo el experimento desacoplado de fósforo. El resto de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos. La señal ubicada a 6.27 ppm es de especial atención debido a que, aunque corresponde a un protón de anillo aromático, éste se encuentra desplazado a campo alto.

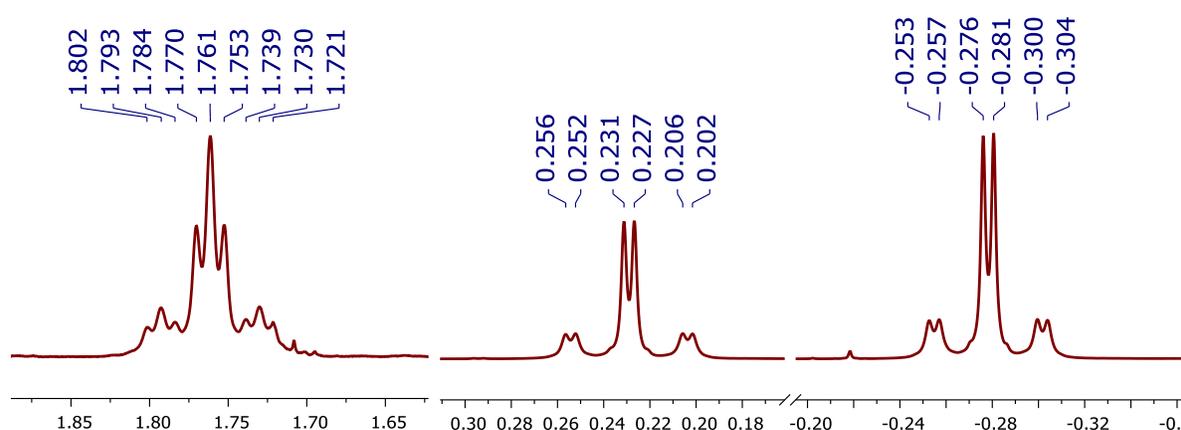


Figura 4.4. Espectro parcial de RMN ^1H , 500 MHz en CDCl_3 a 25°C del complejo **PtL3**. Se observan para las señales de los protones de los metilos y del metileno, así como satélites de platino ubicados a los costados de las señales principales.

Este tipo de efecto se observa en complejos donde el protón se encuentra en una disposición espacial tal que existe una interacción con el centro metálico que provoca el inusual desplazamiento químico. ^[11] No obstante, para determinar la naturaleza de esta interacción es necesario apoyarse en resultados basados en cálculos teóricos. Asimismo, este tipo de interacciones son conocidas en diferentes complejos de coordinación, tal como se ha descrito para algunos compuestos de rutenio, como en $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ el cual tiene una geometría de pirámide de base cuadrada con uno de los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina cercano al centro metálico, ocupando el sitio vacante del complejo para generar una geometría. ^[12,13]

Por otro lado, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales que se desdoblan como dobletes; la primera a 31.7 ppm correspondiente al fósforo del ligante sililfosfina, en tanto que la señal a 20.2 ppm se asigna al fósforo de la trifenilfosfina coordinada. La señal a $\delta^{31}\text{P} = 31.7$ posee un acoplamiento con el átomo de fósforo de la trifenilfosfina en disposición *cis* de un valor de $^2J_{\text{PP}} = 21.1$ Hz, así como también satélites de platino con un valor de constante de acoplamiento de $^1J_{\text{PPt}} = 1643.3$ Hz. También se observan los satélites debidos al acoplamiento *trans* del núcleo de P con el de silicio del fragmento trimetilsilano, que tiene un valor de $^2J_{\text{PSi trans}} = 140.2$ Hz. La señal a $\delta^{31}\text{P} = 20.2$ correspondiente al fósforo de la trifenilfosfina coordinada muestra una constante de acoplamiento a un enlace $\text{Ph}_3\text{P-Pt}$ con un valor menor que el de la primera señal, de $^1J_{\text{PPt}} = 1429.6$ Hz. Satélites de silicio asociados a señal permiten la medición de la constante de acoplamiento *trans* al átomo de silicio que forma parte del ligante, con un valor de $^2J_{\text{PSi trans}} = 137.6$ Hz, (**Figura 4.5**). El valor de la constante de acoplamiento se asocia con la fuerza del enlace. Dado que la molécula de trifenilfosfina es un ligante fácilmente dissociable, la fuerza de enlace entre el átomo de fósforo y el centro metálico resulta ser menor, lo que resulta en un enlace más elongado y con una constante de acoplamiento menor. No obstante, es necesario llevar a cabo experimentos de cinética, así como cálculos DFT para corroborar este planteamiento.

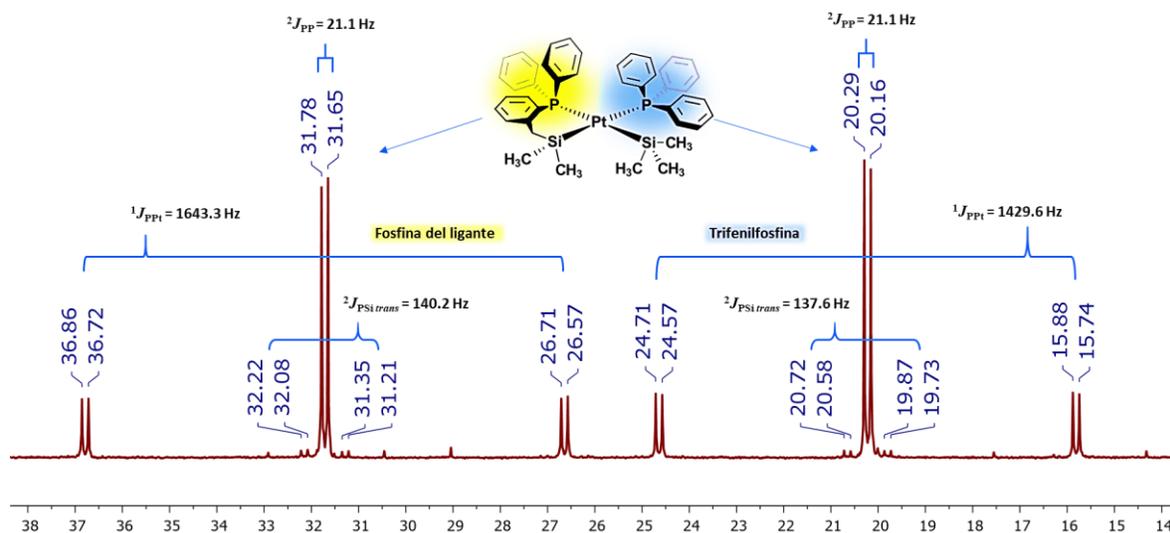


Figura 4.5. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 169.1 MHz en CDCl_3 a 25°C .

La RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, **Figura 4.6**, muestra dos señales que se desdoblan como dobles de dobles, una a 30.5 ppm y la segunda a 0.22 ppm. La señal a $\delta^{29}\text{Si} = 30.5$ corresponde al átomo de silicio unido al esqueleto del ligante, y posee una constante de acoplamiento grande a fósforo de $^2J_{\text{SiP trans}} = 139.9$ Hz y una pequeña de un valor de $^2J_{\text{SiP cis}} = 17.5$ Hz. Satélites de platino también se observan, los cuales poseen un valor de constante de acoplamiento de $^1J_{\text{SiPt}} = 1196.5$ Hz. Al llevarse a cabo el experimento de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, la señal se transforma en un singulete, y se pueden apreciar satélites de carbono con un valor de $^1J_{\text{SiC}} = 44.5$ Hz. De igual manera, la segunda señal a $\delta^{29}\text{Si} = 0.22$ correspondiente al fragmento de trimetilsilano coordinado a platino, $\text{Me}_3\text{Si-Pt}$, posee valores de acoplamiento a ambos fósforos *trans* y *cis* $^2J_{\text{SiP}} = 138.3$ y 15.1 Hz, respectivamente. Satélites de platino arrojan un valor similar al primero, de $^1J_{\text{SiPt}} = 1172.6$ Hz. Al llevarse a cabo el experimento de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, satélites de carbono son visibles con mayor intensidad, con un valor de $^1J_{\text{SiC}} = 41.3$ Hz (**Anexos – Figura A.121**).

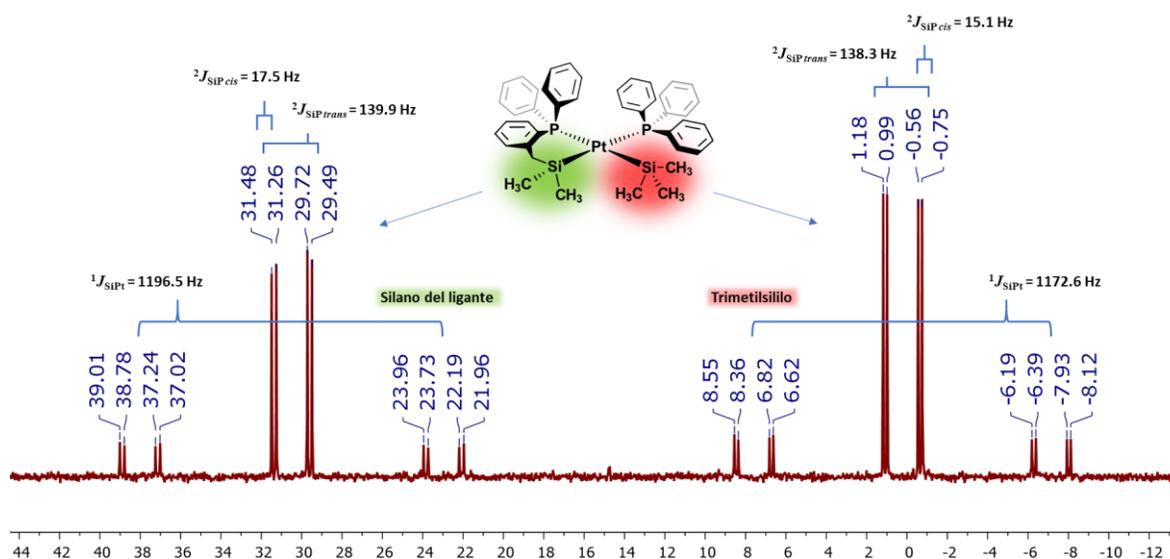


Figura 4.6. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 79.5 MHz en CDCl_3 a 25°C.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz), **Anexos – Figura A.117**, muestra señales entre 150 y 120 ppm correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, además de tres señales ubicadas a 32.8, 8.2 y 5.3 ppm, las que se asignan al carbono del metileno, los metilos del fragmento trimetilsilano y los metilos del silicio del ligante **L3**, respectivamente. La mayoría de las señales posee acoplamientos con los átomos de fósforo, lo que genera que, en algunos, las señales se desdoblen como dobles de

dobles. Sin embargo, a causa de poseer una constante de acoplamiento pequeña varias señales se ven como tripletes. La mayoría de las señales poseen constantes de acoplamiento hacia platino, los que genera que una multiplicidad complicada de asignar. Para la mayoría de los carbonos aromáticos, los acoplamientos a platino son menores a 20 Hz, en tanto que, para las señales de los carbonos de metilos, las constantes de acoplamiento poseen valores altos. Efectivamente, la señal a 8.2 ppm posee un valor de ${}^2J_{\text{CPt}} = 72.5$ Hz, en tanto que la señal a 5.3 tiene una constante de ${}^2J_{\text{CPt}} = 97.3$ Hz. Estos valores se asignaron con mayor precisión al realizar un espectro de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, en el que las señales se ven como singuletes con sus respectivos satélites de platino. Para observar con mayor resolución dichos acoplamientos, la medición de la RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se realizó a un campo más bajo (50.3 MHz) ^[14-17], **Figura 4.7**.

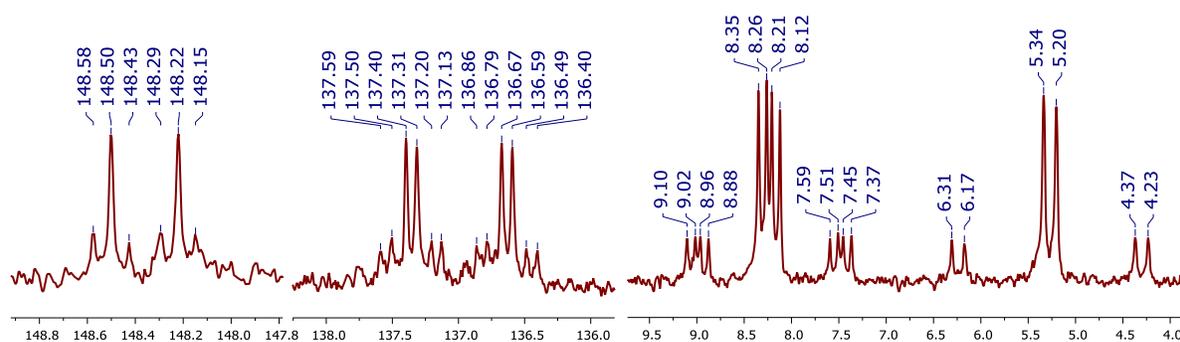


Figura 4.7. Espectro parcial de RMN ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50.3 MHz en CDCl_3 a 25°C mostrando para algunas señales los acoplamientos con los núcleos de platino y fósforo.

Para asignar las señales tanto de fósforo como de silicio se realizaron experimentos de dos dimensiones HSQC ${}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HMQC ${}^1\text{H}-{}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y HMQC ${}^1\text{H}-{}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. Para RMN ${}^1\text{H}$, la señal a $\delta_{\text{H}} = -0.28$ ppm cuya integral corresponde a 9 hidrógenos, se asigna al fragmento trimetilsililo coordinado a Pt, mientras que la señal a $\delta_{\text{H}} = 0.23$ ppm, que integra para 6 hidrógenos, corresponde a los hidrógenos unidos a silicio del esqueleto del ligante. Se llevó a cabo la medición de un experimento HMQC ${}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Figura 4.8**. Como se observa, la señal en $\delta_{13\text{C}} = 8.2$ ppm tiene correlación con la señal en $\delta_{\text{H}} = -0.22$ ppm, mientras que la señal a $\delta_{13\text{C}} = 5.3$ ppm tiene correlación con la señal ubicada en $\delta_{\text{H}} = 0.23$ ppm. Esto significa que la señal a $\delta_{13\text{C}} = 8.2$ ppm pertenece a los carbonos de los metilos del silicio del ligante, en tanto que la segunda señal a $\delta_{13\text{C}} = 5.3$ ppm es para los carbonos de los metilos del fragmento del trimetilsilano.

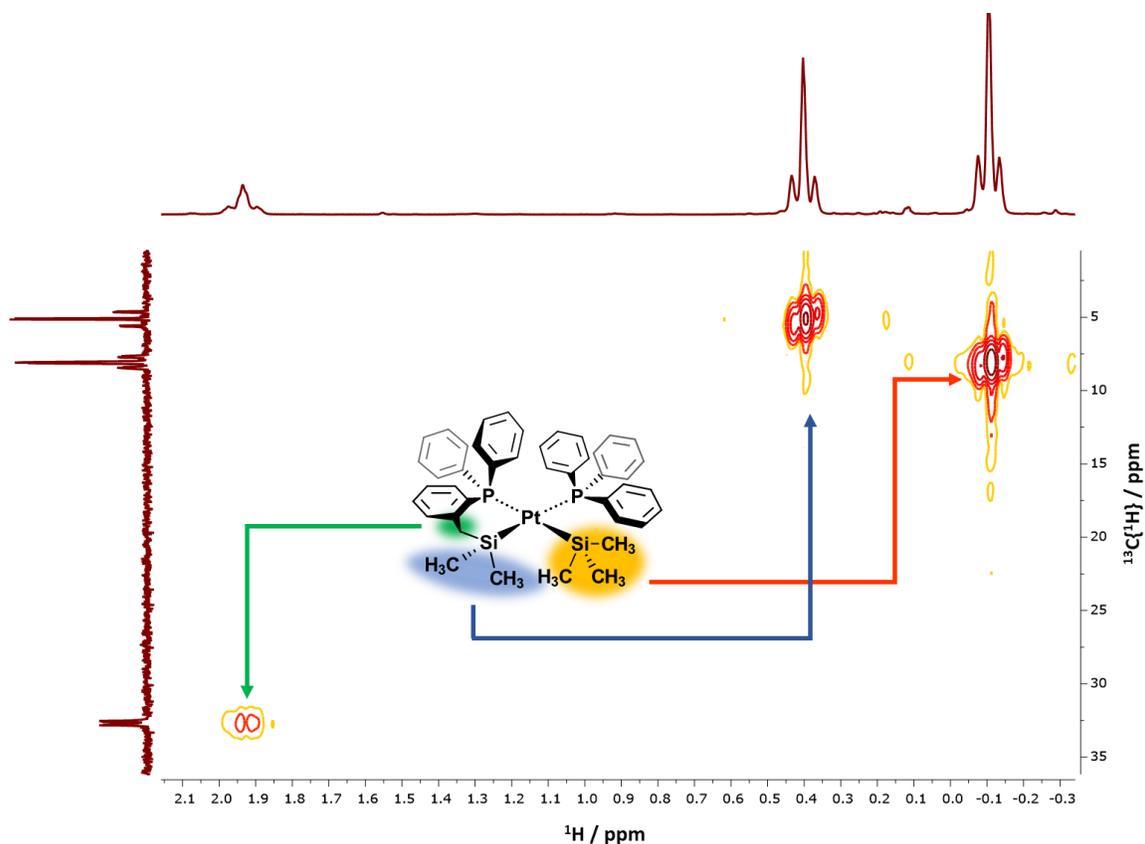


Figura 4.8. Espectros parciales de RMN 2D HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (400/ 100.5 MHz) en CDCl_3 a 25°C . Se muestran las correlaciones más relevantes para algunas señales del complejo en solución

El experimento HMQC ^1H - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Figura 4.9**, muestra que los protones a $\delta_{^1\text{H}} = -0.22$ ppm poseen una correlación con el fósforo de la trifenilfosfina, en tanto que la señal a $\delta_{^1\text{H}} = 0.23$ ppm tiene correlación con el átomo de fósforo del ligante, lo cual está de acuerdo con la propuesta inicial de estructura para el compuesto **PtL3**. Evidencia adicional de esta asignación se tiene al llevarse a cabo un experimento HMQC ^1H - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. En la **Figura 4.10**, la señal de los protones a -0.22 ppm posee correlación con la señal en $\delta_{^{29}\text{Si}} = 0.22$ ppm, la cual se asigna a los protones del fragmento trimetilsilano. Esto está en acorde con otros desplazamientos encontrados para compuestos similares, donde el desplazamiento tanto de protón como de silicio se encuentran cerca de 0 ppm. La señal en $\delta_{^{29}\text{Si}} = 30.5$ ppm posee correlaciones con los protones del metileno y con la señal de metilos a 0.23 ppm. Esto confirma que las señales de protones corresponden a los metilos y metileno unidos a silicio que forma parte del ligante, y está de acuerdo con que el producto se ha formado por la escisión del enlace Si-Si.

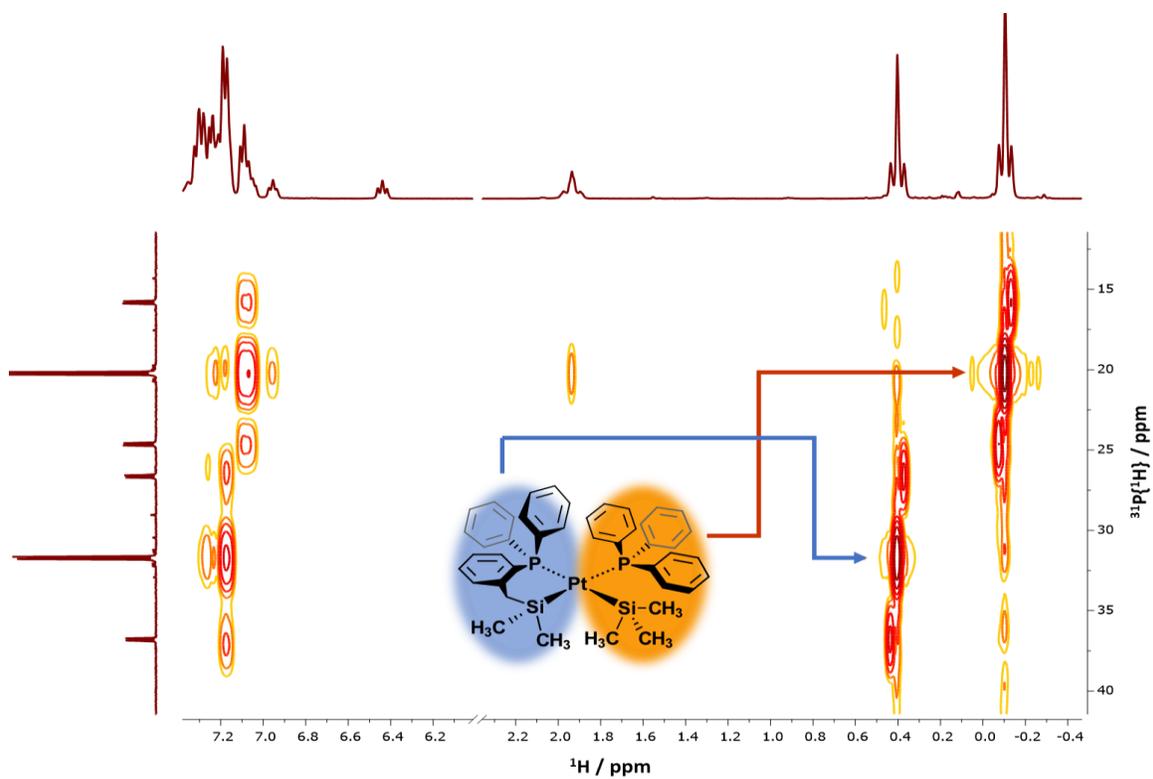


Figura 4.9. Espectros parciales de RMN 2D ^1H - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 400, 169 y 100.5 MHz en CDCl_3 a 25°C.

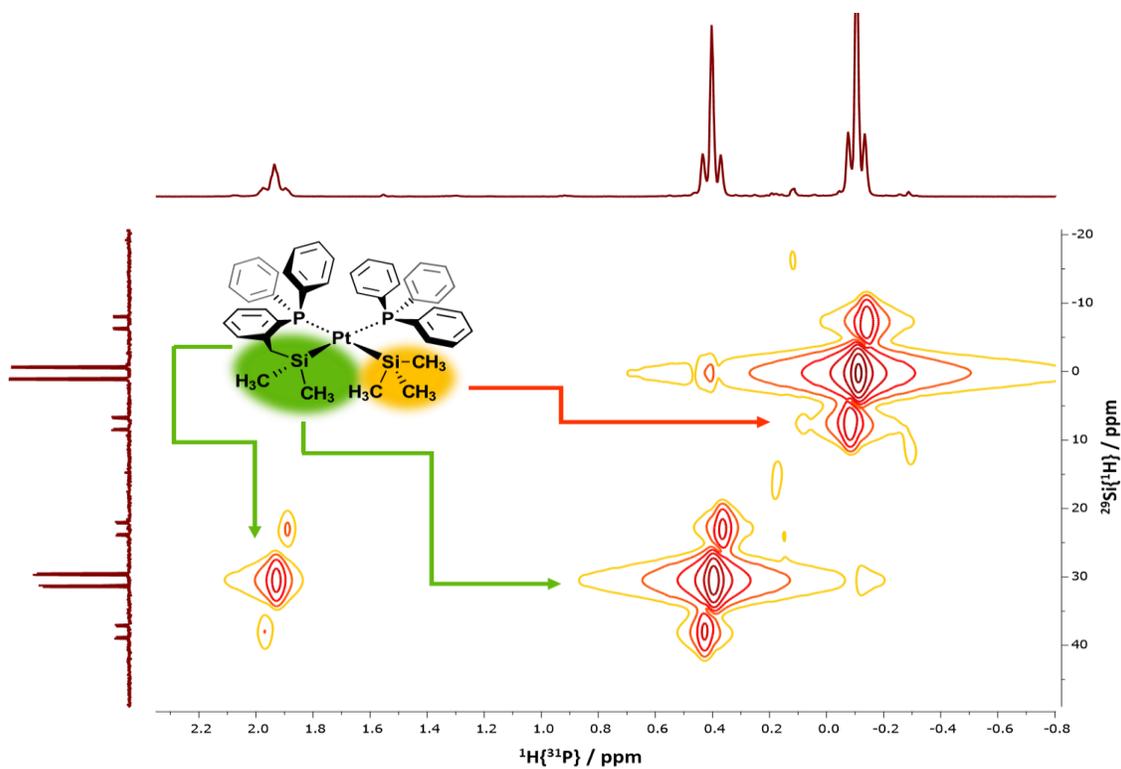
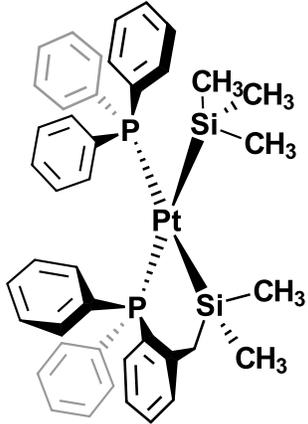


Figura 4.10. Espectro parcial de RMN 2D HMQC ^1H - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 400 y 79 MHz en CDCl_3 a 25°C.

En la siguiente **Tabla 4.3** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **PtL3**:

Compuesto	Núcleo	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) CDCl_3	7.19 (<i>m, br</i> , CH arom, 1H), 7.13 (<i>pseudo dd</i> , CH arom, 6H), 7.07 (<i>qd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.1, 1.5$ Hz; 5H), 7.02 (<i>m</i> , CH arom., 5H), 6.99 (<i>pseudo dd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 6.6, 1.3$ Hz; 6H), 6.91 (<i>m</i> , CH arom, 4H), 6.87 (<i>ddd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 4.8, 1.3$ Hz; 1H), 6.78 (<i>tt</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.5$ Hz; 1H), 6.27 (<i>ddd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 9.3, 7.8, 1.3$ Hz; 1H), 1.76 (<i>pseudo t</i> , SiCH_2 ; $^3J_{\text{HPt}} = 31.5$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 4.4$ Hz; 2H), 0.23 (<i>d</i> , $(\text{CH}_3)_2\text{SiPt}$; $^3J_{\text{HPt}} = 25$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 2.2$ Hz; 6H), -0.28 (<i>d</i> , Me_3SiPt ; $^3J_{\text{HPt}} = 23.5$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 2.5$ Hz; 9H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz)	31.7 (<i>d</i> , LigPh_2PPt ; $^1J_{\text{PPt}} = 1643.3$ Hz; $^2J_{\text{PPt}} = 21.1$ Hz; $^2J_{\text{PSi trans}} = 140.2$ Hz), 20.2 (<i>d</i> , PPh_3Pt ; $^1J_{\text{PPt}} = 1429.6$ Hz; $^2J_{\text{PPt}} = 21.1$ Hz; $^2J_{\text{PSi trans}} = 137.6$ Hz)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79.5 MHz)	30.5 (<i>dd</i> , $(\text{CH}_3)_2\text{SiPt}$; $^1J_{\text{SiPt}} = 1196.5$ Hz; $^2J_{\text{SiP trans}} = 139.9$ Hz; $^2J_{\text{SiP cis}} = 17.5$ Hz; $^1J_{\text{SiC}} = 44.5$ Hz), 0.22 (<i>dd</i> , $(\text{CH}_3)_3\text{SiPt}$; $^1J_{\text{SiPt}} = 1172.6$ Hz; $^2J_{\text{SiP trans}} = 138.3$ Hz; $^2J_{\text{SiP cis}} = 15.1$ Hz; $^1J_{\text{SiC}} = 41.3$ Hz)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.5 MHz)	148.3 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CPt}} = 14.07$ Hz; $J_{\text{CPt}} = 9.4$ Hz), 137.0 (<i>dd</i> ; C arom, $J_{\text{CPt}} = 19.1$ Hz; $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz), 134.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CPt}} = 17.1$ Hz; $J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz), 134.8 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CPt}} = 11.0$ Hz; $J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz), 133.3 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CPt}} = 35$ Hz), 131.1 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CPt}} = 10$ Hz; $J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz), 130.2 (<i>dd</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 4$ Hz), 129.8 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 7$ Hz), 129.7 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz), 129.5 (<i>s</i> , C arom), 129.5 (<i>s</i> , C arom), 127.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 10$ Hz), 127.7 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 10$ Hz), 123.4 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 7$ Hz), 32.8 (<i>dd</i> ; SiCH_2 , $J_{\text{CPt}} = 8.5$ Hz; $J_{\text{CP}} = 24, 5.0$ Hz), 8.22 (<i>dd</i> ; $(\text{CH}_3)_2\text{SiPt}$, $^2J_{\text{CPt}} = 72.5$ Hz; $^3J_{\text{CP}} = 7.0, 3.0$ Hz), 5.26 (<i>dd</i> ; Me_3SiPt , $^2J_{\text{CPt}} = 97.3$ Hz; $^3J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz)

Continuación de la **Tabla 4.3**:

IR (KBr) Bandas/cm⁻¹	3052, 2970, 2931, 2878 (<i>m</i>); 1975, 1959, 1946, 1909, 1891, 1814 (<i>w</i>); 1585, 1477, 1433, 1326, 1095, 1027 (<i>s, sh</i>), 809, 744, 697, 509
CHN Análisis elemental	C₄₂H₄₆P₂PtSi₂ Calculado. C = 58.38%, H = 5.37% Encontrado. C = 58.40%, H = 4.95%

Un espectro de IR en KBr del compuesto **IrL1** (**Figura 4.11**) revela bandas características para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3060 y 2870 cm^{-1} de mediana intensidad, así como un conjunto de sobretonos entre 1980 y 1750 cm^{-1} , relativos a los patrones de mono- y disustitución de los anillos aromáticos. La banda asignada para la vibración asimétrica Si-CH₃ a 1433 cm^{-1} se ve de gran intensidad, en tanto la banda *stretching* simétrica del mismo enlace se observa de menor intensidad en 1236 cm^{-1} . Por otro lado, las bandas asociadas al estiramiento del enlace Si-C se muestran traslapadas entre 850 y 690 cm^{-1} junto a las observadas para la vibración C-H “*Out-of-plane*”.^[18]

Cristales adecuados para el estudio en estado sólido del complejo **PtL3** fueron crecidos de una disolución saturada de benceno/hexano a temperatura ambiente que se llevaron a Difracción de Rayos X. En la **Tabla 4.4** se muestran los datos cristalográficos más relevantes para la estructura obtenida (**Figura 4.12**). La estructura de **PtL3** se muestra como un complejo cuadrado plano, ligeramente distorsionado, con ángulos de enlace cercanos a los valores de 90° para las ternas P1–Pt1–Si1 y Si1–Pt1–Si1'. Distancias de enlace para P1–Pt1 de 2.338 Å y de Si1–Pt1 de 2.373 Å, los cuales se encuentran dentro de los parámetros reportados para complejos de esta naturaleza (**Tabla 4.5**). Los estudios por estado sólido del complejo **PtL3** confirman lo observado por RMN para el compuesto en solución, donde se puede observar la ruptura del enlace Si–Si a temperatura ambiente y la coordinación hacia platino.

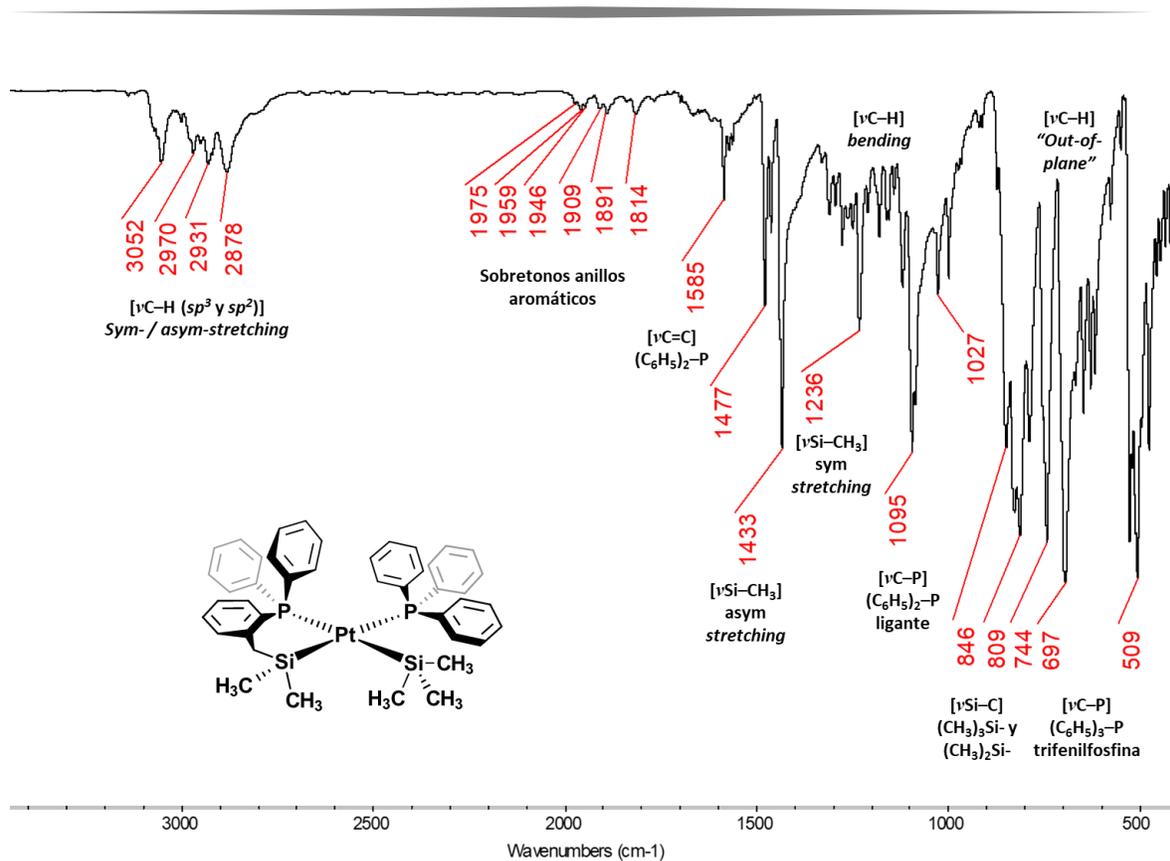


Figura 4.11. Análisis del espectro de IR en pastilla de KBr del complejo **PtL3** a 25°C

Para obtener información sobre la geometría alrededor del centro metálico, se lleva el análisis de su estructura mediante el parámetro τ_4' , tomando los siguientes ángulos $\alpha = 156.093$ y $\beta = 159.673$, se tiene que:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

$$\tau_4' = -0.00399(156.093) - 0.01019(159.673) + 2.55$$

$$\tau_4' = -2.24988 + 2.55 = 0.25$$

Asimismo, la suma de los ángulos internos posee un valor de 683.62°, lo que, junto con el valor de τ_4' de 0.25, se concluye que el complejo **PtL3** presenta una mayor distorsión de la geometría respecto de la observada en **PtL1**, causada en parte por el efecto estérico que impone la molécula de trifenilfosfina coordinada a platino.

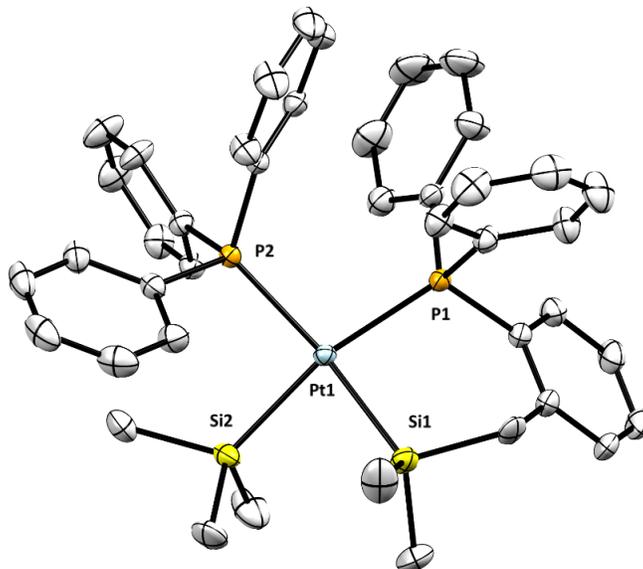


Figura 4.12. Estructura cristalina del complejo PtL3. Elipsoides al 30% de probabilidad. Los hidrógenos, junto con la molécula de benceno, han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 4.4 – Datos cristalográficos del complejo PtL3

Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₄₆ P ₂ PtSi ₂
Peso molecular (g/mol)	864.00
Temperatura/K	180(2)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P12(1)/c1)
a/Å	16.7492(7)
b/Å	11.6746(5)
c/Å	20.3418(9)
α/°	90
β/°	102.488(2)
γ/°	90
Volumen/Å³	38883
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.478
“Goodness-of-fit on F²”	1.116
“Índices R finales [I>=2σ(I)]”	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0585
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.0690

Tabla 4.5 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para PtL3

P1 – Pt1	2.3599(8)	P1 – Pt1 – P2	101.21(3)
Si1 – Pt1	2.3613(10)	Si1 – Pt1 – Si2	84.96(3)
P2 – Pt1	2.3469(8)	P1 – Pt1 – Si1	88.07(3)
Si2 – Pt1	2.4197(9)	P1 – Pt1 – Si2	159.67(3)
		P2 – Pt1 – Si2	92.70(3)
		P2 – Pt1 – Si1	156.09(3)

Dentro de la estructura cristalina, se observan interacciones intramoleculares de tipo π -hidrógeno, con valores de distancia de 2.601(3) Å. Una interesante característica observada en el análisis en estado sólido de la molécula es la orientación de uno de los hidrógenos (**H40**) del anillo aromático de PPh₃, el cual apunta hacia el centro metálico con una distancia y ángulo de enlace Pt...H-C de 3.056(3) Å y 171.43°. Esta interacción provoca que dentro de la red cristalina se formen estructuras 1D supramoleculares de tipo cadena que van de una molécula a otra. Asimismo, una interacción intramolecular de largo alcance Pt...H-C de uno de los hidrógenos de los anillos aromáticos (**H32**) también presenta una distancia y ángulo de enlace de 2.971(8) y 119.07°. Este tipo de interacciones se les denomina anagósticas, caracterizadas por tener distancias M...H largas ($\approx 2.3 - 2.9$ Å) así como ángulos de enlace M...H-C muy grandes ($\approx 110 - 170^\circ$) y de carácter predominantemente electrostático, en contraste con las interacciones agósticas (distancias M...H $\approx 1.8 - 2.3$ Å y ángulos $\approx 90 - 130^\circ$, tipo 3c-2e).^[11] En la **Figura 4.13** se muestra las distancias y ángulos relevantes de la molécula en estado sólido. En la literatura se reporta un complejo de Ni con un ligante tipo base Schiff, donde el estudio por DRX permite la identificación de interacciones anagósticas intermoleculares entre hidrógenos de anillos aromáticos (con distancias y ángulos de 3.02 Å y 167°) así como anagósticas intramoleculares de hidrógenos de ciclohexilos (distancias y ángulos de 2.94 Å y 120°),^[19] valores muy cercanos para el observado en el complejo **PtL3**. Cálculos DFT son necesarios para corroborar la naturaleza de estos datos como posibles interacciones anagósticas.

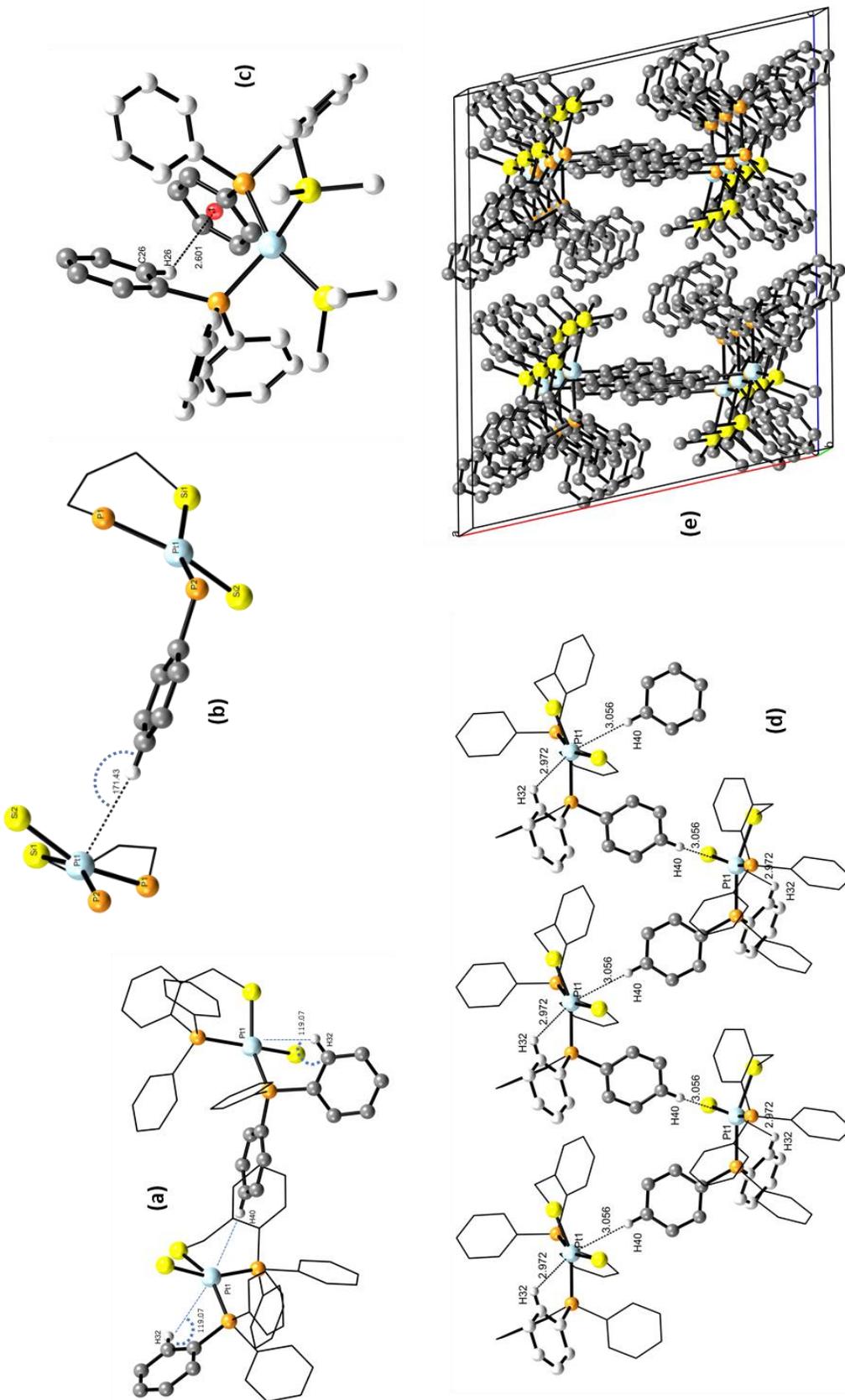
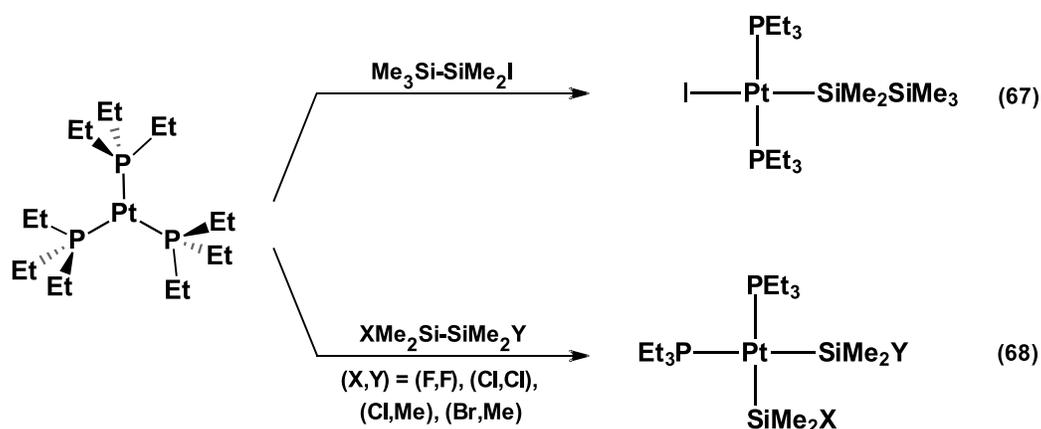


Figura 4.13. Representación ORTEP de la molécula PtL3 en estado sólido; distancias en Å.

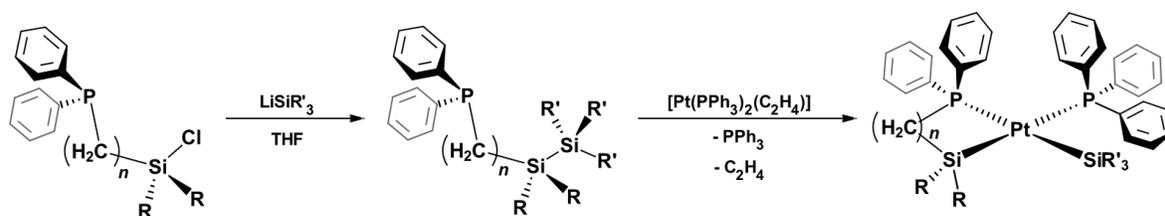
(a) y (b) muestran los ángulos y distancias de los hidrógenos hacia el centro metálico; (c) Interacción intramolecular $\pi - \text{hidrógeno}$ (d) interacciones anagósticas $\text{Pt} \cdots \text{H}-\text{C}$ que generan estructuras tipo cadena; (e) Visualización del empaquetamiento de la molécula vista desde el eje **b**

En la literatura se ha reportado la reactividad de compuestos tipo disilano hacia platino, como los reportados por Tanaka et al., los cuales investigaron la reactividad de varios precursores de platino (0) hacia diferentes disilanos halosustituídos (**Esquema 4.3**). Como se mencionó en capítulos anteriores, disilanos halosustituídos representan materias primas excelentes para la formación de productos de adición oxidativa por disociación del enlace Si-Si, al ser éste de baja energía, particularmente cuando está polarizado el enlace por efecto de los sustituyentes halógeno, enlazados a silicio. No obstante, cuando el sustituyente es yodo, la adición oxidativa no se lleva a cabo sobre el enlace Si-Si, sino en el Si-I. Esto debido a que, para la energía de disociación, del enlace Si-I es menor que la del Si-Si por aproximadamente 10 kcal/mol. ^[20,21]



Esquema 4.3. Reactividad de precursores tipo disilano hacia Pt(0)

Por otro lado, Gilges et al., reportaron en 1997 la síntesis de distintos ligantes tipo disililfosfina con diferentes grupos R alrededor de uno de los átomos de silicio a través de una reacción de intercambio litio-halógeno (reacción de metátesis). Posteriormente, estos compuestos disilano se hicieron reaccionar con el precursor de platino (0), $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$, para obtener los complejos de Pt(II). En los compuestos finales se lleva a cabo la escisión del enlace Si-Si, corroborado por experimentos de RMN de ^{31}P , donde dos señales correspondientes a los átomos de fósforo inequivalentes se pueden observar. Estas señales poseen valores de constantes de acoplamiento $^2J_{\text{PP}} = 17.1$ Hz, valores típicos para fosfinas en disposición cis una de la otra; así también, se asigna a la señal ubicada a campo bajo para el fósforo incorporado al anillo resultado de la quelatación del ligante al metal. Asimismo, estos datos se corroboraron mediante la obtención de cristales adecuados de unos de los compuestos estudiados donde efectivamente se puede observar la ruptura del enlace Si-Si y la formación de nuevas especies silil-platino, **Figura 4.14**. ^[22]



Estructura cristalina del complejo 2f.
Elipsoides al 50% de probabilidad, con los hidrógenos removidos para su mejor visualización.

	n	R	SiR' ₃
1a	2	Me	SiPh ₃
1b	2	Me	SiMePh ₃
1c	2	Ph	SiMePh ₃
1d	2	Ph	SiPh ₃
1f	1	Me	SiPh ₃

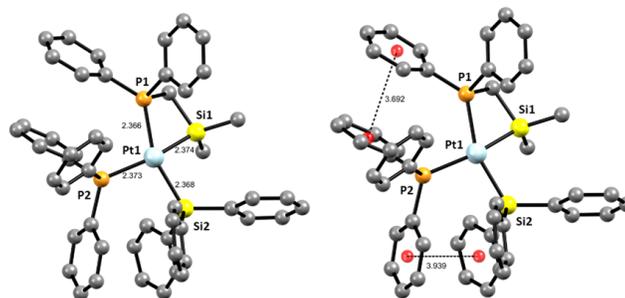


Figura 4.14. Reactividad de ligantes disililmonofosfina hacia Pt(0)

3.1.5 Mecanismos de reacción en la formación de los complejos PtL1 y PtL3

El precursor de platino, $[Pt(PPh_3)_3]$ lleva a cabo disociación de uno de los ligandos PPh_3 en solución, lo que genera la especie reactiva $[Pt(PPh_3)_2]$.^[23] El mecanismo de reacción para la formación del complejo **PtL1** plantea como primer paso la coordinación del ligante **L1** al centro metálico de platino, generando una especie tetraédrica. Posteriormente, esta especie llevaría a cabo disociación de las dos moléculas de trifetilfosfina del metal y la interacción del enlace Si–Si hacia Pt, en un estado de transición **ET₁** (Figura 4.15), favorecido por el efecto quelato de los átomos de fósforo. De este estado de transición se llevaría a cabo el proceso de adición oxidativa del enlace Si–Si, generando una especie de Pt(II) cuadrado plano y un reacomodo de los ligandos. Para el complejo **PtL3**, se propone un mecanismo similar en el que el ligante disililmonofosfina se coordina al complejo $[Pt(PPh_3)_2]$ para formar una especie intermedia trigonal plana en donde el enlace Si–Si permanece lejos del centro metálico. La disociación de un ligante PPh_3 de la esfera de coordinación permitiría al enlace Si–Si poder llevar a cabo una interacción de tipo 3c-2e (complejo sigma) tal como se describe en la Figura 4.16 para el estado de transición **ET₂**. Mediante la visualización de los orbitales atómicos, se plantea que el metal lleva a cabo retrodonación π del orbital atómico d_{xy} hacia el orbital molecular σ^* de antienlace Si–Si.

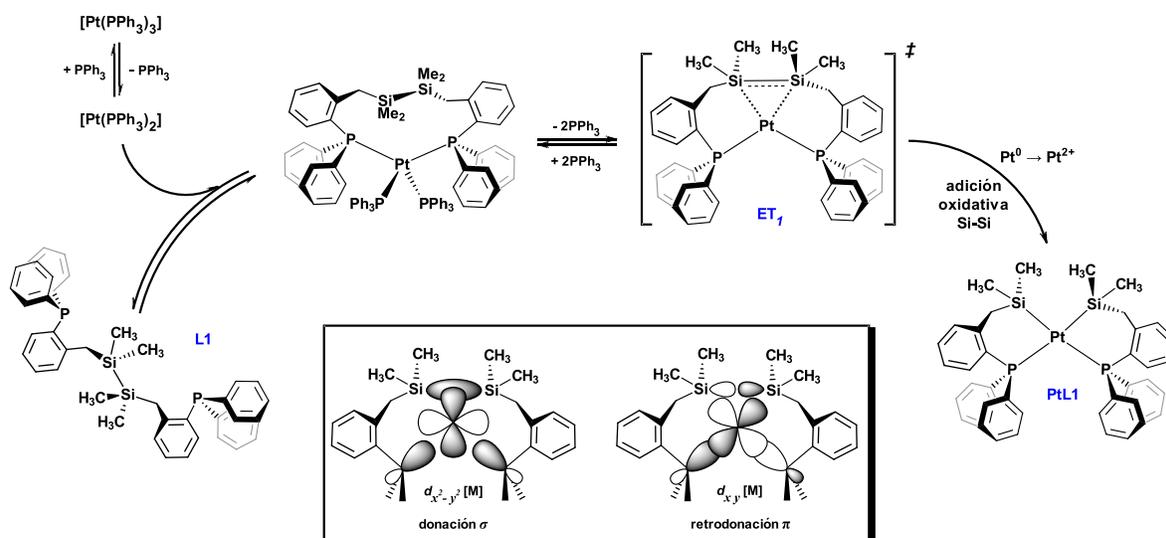


Figura 4.15. Posible mecanismo de reacción para la formación de PtL1

Este efecto se ve reforzado por la donación sigma del par de electrones de los átomos de fósforo, lo que promueve una mayor donación de densidad electrónica del metal hacia el enlace Si-Si. Finalmente, debido a la fuerte retrodonación, se lleva a cabo la escisión del enlace disilano y la formación del complejo de Pt(II). La adición oxidativa del enlace Si-Si permite obtener exclusivamente la especie *cis*, tomando en cuenta en el proceso la participación de los orbitales atómicos y moleculares de las especies reactantes.

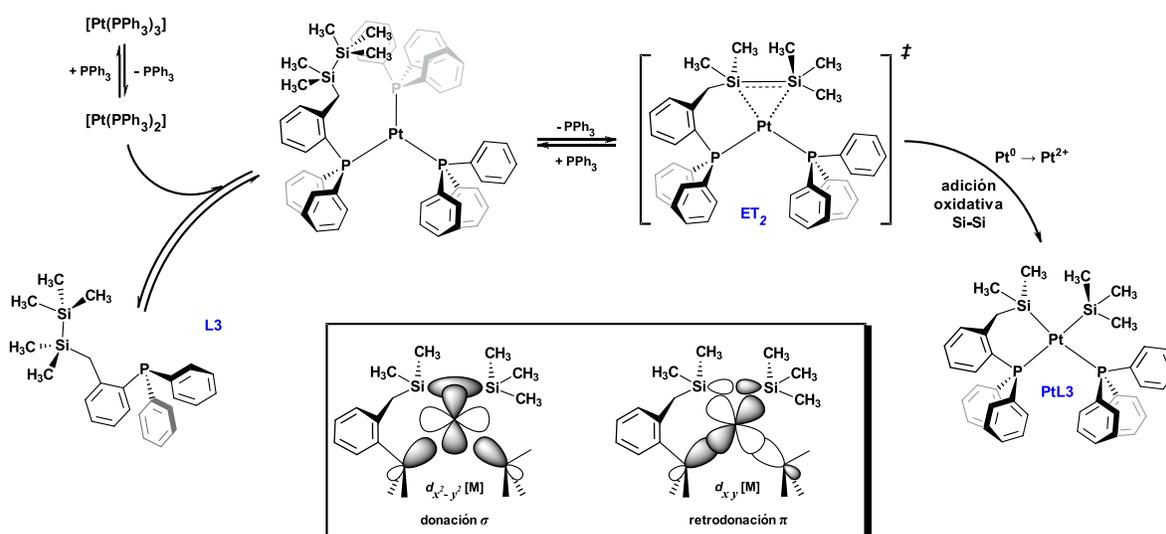


Figura 4.16. Posible mecanismo de reacción para la formación de PtL3

4.2 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos para la reactividad de los ligantes di(sililbencilfosfina) hacia platino, se pueden enunciar las siguientes conclusiones y perspectivas:

- a) Se obtuvieron cristales adecuados del compuesto **PtL1** para su estudio por Difracción de Rayos X de monocristal. El complejo corresponde a ***cis*-[Pt{Ph₂P(*o*-C₆H₄CH₂SiMe₂)₂}]₂**, previamente descrito por Stobart ^[X] por otro método de síntesis. El complejo es cuadrado plano con una ligera distorsión de la geometría ideal, y posee interacciones inter e intramoleculares con los anillos de benceno y de los grupos fenilos. Se demostró que, en las condiciones utilizadas, el ligante **L1** sufre escisión del enlace Si-Si en su reacción frente a platino.
- b) La reacción del ligante **L3** hacia platino, genera el compuesto **PtL3** el cual, de acuerdo con los datos observados por RMN multinuclear en una y dos dimensiones, es también resultado de la escisión del enlace Si-Si del ligante. El complejo cuadrado plano posee al quelato sililfosfina coordinado al metal además de un fragmento trimetilsililo y una molécula de trifenilfosfina.

4.3 PERSPECTIVAS

- c) Se deberá realizar la reacción del ligante **L2** frente al mismo compuesto de Pt. En acorde con los resultados para la obtención de **PtL1** y **PtL3**, se espera poder obtener al compuesto PtL2 resultado de la escisión del enlace Si-Si.
- d) Asimismo, extender la reactividad de los ligantes **L1**, **L2** y **L3** bajo las mismas condiciones de reacción hacia Ni y Pd y observar las tendencias asociadas al cambio de metal.

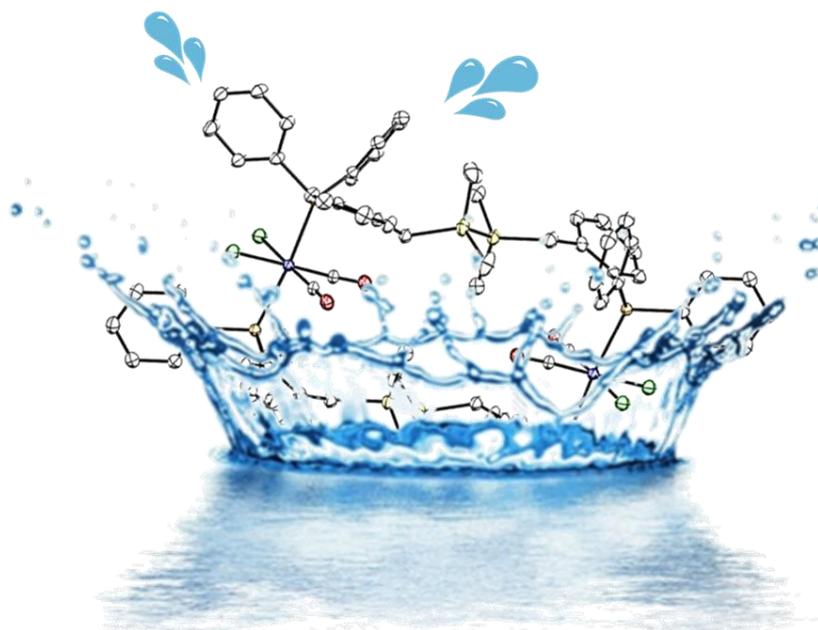
4.4 REFERENCIAS

- [1] Gossage, R. A. (1996). "(Phosphinoalkyl)silanes. 3.1 Poly(o-(diphenylphosphino)benzyl)silanes: Synthesis, Spectroscopic Properties, and Complexation at Platinum or Iridium." *Inorganic Chemistry* **35**(6): 1729-1732.
- [2] Tesis Doctorado: "Phosphinoalkylsilyl Chemistry: Tripodal and Mesomolecular Complexation", Robert Arthur Gossage, University of Victoria, 1996.
- [3] Nishio, M. (1998). *The CH/ π interaction: evidence, nature, and consequences*, John Wiley & Sons.
- [4] Magistrato, A., et al. (2001). "The Role of π - π Stacking Interactions in Square Planar Palladium Complexes. Combined Quantum Mechanics/Molecular Mechanics QM/MM Studies." *Organometallics* **20**(20): 4178-4184.
- [5] Janiak, C. (2000). "A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands †." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(21): 3885-3896
- [6] He, L. (2012). "Control of intramolecular pi-pi stacking interaction in cationic iridium complexes via fluorination of pendant phenyl rings." *Inorg Chem* **51**(8): 4502-4510.
- [7] Okuniewski, A. (2015). "Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas." *Polyhedron* **90**: 47-57
- [8] Rosiak, D. (2018). "Novel complexes possessing Hg-(Cl, Br, I)···O C halogen bonding and unusual Hg 2 S 2 (Br/I) 4 kernel. The usefulness of τ_4' structural parameter." *Polyhedron* **146**: 35-41
- [9] Congreve, A. (2003). "Examination of cobalt, nickel, copper and zinc(ii) complex geometry and binding affinity in aqueous media using simple pyridylsulfonamide ligands Electronic supplementary information (ESI) available: experimental details for [M(L2)2], [M(L3)2] and [M(L4)2] (M = Zn, Cu, Ni, Co); species distribution plots." *New Journal of Chemistry* **27**(1): 98-106
- [10] Gupta, R.; Lechner, M.; (2008). *Chemical shifts and coupling constants for Silicon-29*, Springer.
- [11] Brookhart, M. (2007). "Agostic interactions in transition metal compounds." *Proc Natl Acad Sci U S A* **104**(17): 6908-6914
- [12] MacFarlane, K. S. (1996). "Characterization of Five-Coordinate Ruthenium(II) Phosphine Complexes by X-ray Diffraction and Solid-State ^{31}P CP/MAS NMR Studies and Their Reactivity with Sulfoxides and Thioethers." *Inorganic Chemistry* **35**(25): 7304-7310
- [13] Patra, S. K.; Bera, J. K.; (2006). "Axial Interaction of the [Ru₂(CO)₄]²⁺ Core with the Aryl C-H Bond: Route to Cyclometalated Compounds Involving a Metal-Metal-Bonded Diruthenium Unit." *Organometallics* **25**(26): 6054-6060

-
- [14] Clark, H. C.; Ward, J. E. H.; (1974). "Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of organometallic compounds. II. trans-Phenylplatinum(II) derivatives." Journal of the American Chemical Society **96**(6): 1741-1748
- [15] Ismail, I. M. (1982). "Effects of chemical shift anisotropy and ^{14}N coupling on the ^1H and ^{195}Pt nuclear magnetic resonance spectra of platinum complexes." Polyhedron **1**(1): 57-59
- [16] Priqueler, J. R. L. (2006). "An Overview of ^{195}Pt Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." Applied Spectroscopy Reviews **41**(3): 185-226
- [17] Still, B. M. (2007). " ^{195}Pt NMR--theory and application." Chem Soc Rev **36**(4): 665-686
- [18] Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, John Wiley & Sons.
- [19] Fang, R.-Q. (2017). "Anagostic C-H...Ni interaction and DFT calculation of bis(μ -N,O-((E)-2-((cyclohexylmethylimino)methyl)phenol)-nickel(II) complex." Inorganic and Nano-Metal Chemistry **47**(5): 756-760
- [20] Yamashita, H. (1997). "Oxidative Addition of Silicon-Halogen Bonds to Platinum(0) Complexes and Reactivities of the Resulting Silylplatinum Species." Organometallics **16**(21): 4696-4704.
- [21] (a) Steele, W. C.; Stone, F. G. A.; (1962). "Silicon-Silicon Bond Dissociation Energies in Disilane and Hexachlorodisilane." Journal of the American Chemical Society **84**(18): 3599-3600. (b) Walsh, R. (2002). "Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications." Accounts of Chemical Research **14**(8): 246-252.
- [22] Gilges, H. (1997). "Transition metal silyl complexes. 55 intramolecular $\text{Si}\sigma\text{E}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) oxidative addition of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}'_2\text{ER}_3$ ligands ($n = 1, 2$) to $\text{Pt}(0)$." Journal of Organometallic Chemistry **548**(1): 57-63.
- [23] Sen, A.; Halpern, J.; (1980). "Aspects of the low-temperature chemistry of tris(triphenylphosphine)platinum(0)." Inorganic Chemistry **19**(4): 1073-1075

CAPITULO 5

Reactividad de los ligantes L1 y L2 hacia $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

CONTENIDO:

- 5.1 Antecedentes:
Rotores y giroscopios moleculares basados en estructuras orgánicas y en metales de transición.
- 5.2 Reacción de $[Ru(CO)_3Cl_2]$ con los ligantes L1 y L2
- 5.3 Conclusiones
- 5.4 Perspectivas
- 5.5 Referencias

5.1 ANTECEDENTES:

ROTORES Y GIROSCOPIOS MOLECULARES BASADOS EN ESTRUCTURAS ORGÁNICAS Y EN METALES DE TRANSICIÓN

Los compuestos conocidos como rotores moleculares representan una clase de sustancias que han tenido reciente impacto en la investigación por sus potenciales aplicaciones a diferentes áreas, desde el área biológica hasta de ciencia de materiales. ^[1-4] En un contexto más sencillo, se utiliza el término rotor molecular para aquellas moléculas que consisten en dos partes que pueden rotar con relativa facilidad el uno del otro. ^[5] La rotación es unidimensional en el sentido estricto de que involucra el cambio en un solo ángulo. Por lo mismo, es común ver a la parte con mayor momento de inercia como estacionaria (denominada el estator), en tanto que la parte con el menor momento de inercia como el rotor. Esta definición es inequívoca siempre que el estator forma parte de una estructura en la que se encuentre “fija”; de otra manera, tanto el estator como el rotor girarán ambos a través de un eje de rotación común.

Entre los trabajos más destacados se encuentran los publicados por García-Garibay, así como el extenso trabajo explorado por el grupo de Gladysz et al. Dichas publicaciones se han enfocado en la investigación, el primero, en moléculas orgánicas cuya estructura permite el libre giro a través de un eje de rotación común en diferentes compuestos. ^[6-12] Algunas estructuras orgánicas que poseen un centro cuyo momento de inercia es menor comparado con los grupos unidos en los “polos” han sido investigados por sus propiedades dinámicas en estado sólido y en solución, mismas que pueden ser monitoreados por Resonancia Magnética en Estado Sólido (SSNMR) ^[6] y con el uso de otras técnicas espectroscópicas. Por ejemplo, en la Figura 4.13, las señales a la derecha mostradas para un fragmento de tripticeno deuterado muestran que dependiendo del valor obtenido para los deuterios se puede sugerir rotación rápida a lo largo del eje o en su caso, no movimiento unidireccional.

El grupo de Gladysz, por su parte, se ha centrado en la síntesis de compuestos basados en metales de transición cuya estructura se asemejan a “giroscopios”. Efectivamente, ésta última clase de compuestos resulta de especial interés debido a las propiedades dinámicas que ejercen. ^[13-18] La investigación de rotores moleculares puede enfocarse en la síntesis de complejos que posean rotación unidireccional derivado de una fuerza motriz tal como el dipolo inducido, o bien, la rotación

interna del rotor debido a la energía térmica propia del sistema en cuyo caso, la rotación del rotor seguiría un patrón aleatorio. La mayoría de estas moléculas logran este tipo de comportamiento al poseer estatores de gran tamaño que generen rotación interna del rotor. En este sentido, diversos autores han presentado moléculas cuyas características permiten la rotación interna unidireccional. Por ejemplo, se reportó la síntesis de un complejo de platino(II) con dos grupos hidruro *trans* uno del otro, usando como estatores ligantes fosfina voluminosos que pudieran generar movimiento unidireccional del fragmento H–Pt–H ^[19], **Figura 5.1**. En su trabajo, revelan que estudios por Difracción de Rayos X de la molécula *trans*-[PtH₂(P^tBu₃)₂] permiten la postulación de rotación interna debido a que la distancia de enlace calculada para el hidrógeno unido a platino resulta ser de menor distancia que la calculada para otros sistemas, esto es, de un valor de 1.5 – 1.8 Å para diversos complejos ^[20,21], a 1.35(4) Å para el compuesto estudiado. Estudios por SSNMR permiten la visualización de la rotación interna de los hidrógenos al hacer el experimento a baja temperatura y con sustitución de ¹H por deuterio. ^[12,22] La síntesis de complejos tipo giroscopios ha sido recién impacto en las últimas décadas. Por ejemplo, se han generado complejos donde el centro metálico, así como ligantes coordinados sobre el eje ecuatorial del complejo se encuentran “encapsulados” por estructuras de mayor tamaño.

El grupo de Gladysz ha logrado la encapsulación de dichos fragmentos metálicos mediante reacciones de metatesis de olefinas y posterior hidrogenación de los dobles enlaces, como se muestra en la **Figura 5.2**. El estudio de la rotación interna de estos compuestos generalmente se lleva a cabo mediante SSNMR de núcleos tales como ¹³C, ¹⁷O, entre otros, debido a que no siempre es posible obtener complejos con núcleos de deuterio para su medición por estado sólido. La mayoría de estos complejos posee cavidades de gran tamaño que permiten la fácil rotación interna de los ligantes coordinados al centro metálico. Ejemplos se observan para algunos compuestos basados en Fe y Rh (**Figura 5.3**). ^[15,8] Como se observa, para el complejo de Fe en estado sólido, existen distancias de enlace de más de 5 Å entre los átomos que forman parte del estator y el centro metálico. Asimismo, debido a que la cavidad posee gran tamaño, existe poco impedimento estérico por lo que la posibilidad de rotación interna es factible. Además, debido a que los grupos carbonilo son ligantes con propiedades fácilmente monitoreados por estado sólido y otras técnicas, resultan de gran interés. Por su parte, la coordinación de ligantes que induzcan direccionalidad debido a propiedades como dipolos inducidos se pueden observar, como en el caso de complejos cuadrados planos de Rh. ^[23]

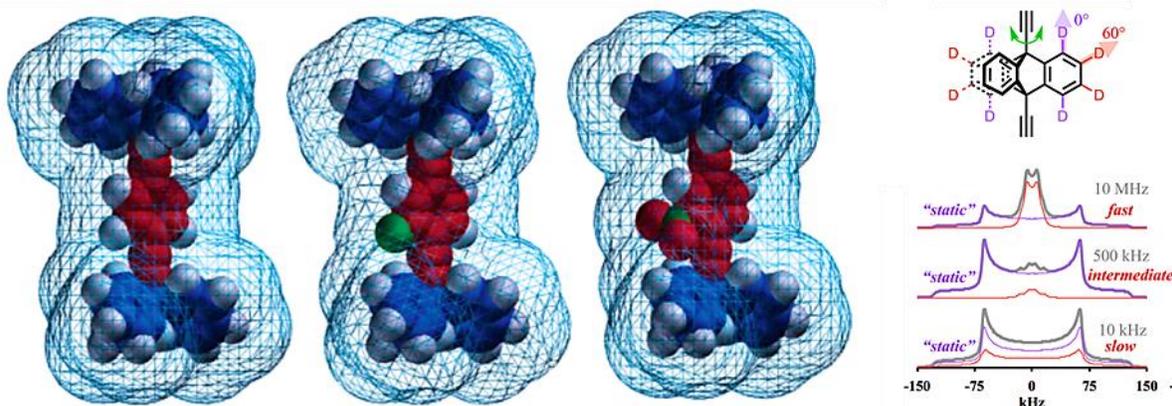


Figura 5.1. Algunas estructuras orgánicas con propiedades dinámicas en estado sólido.

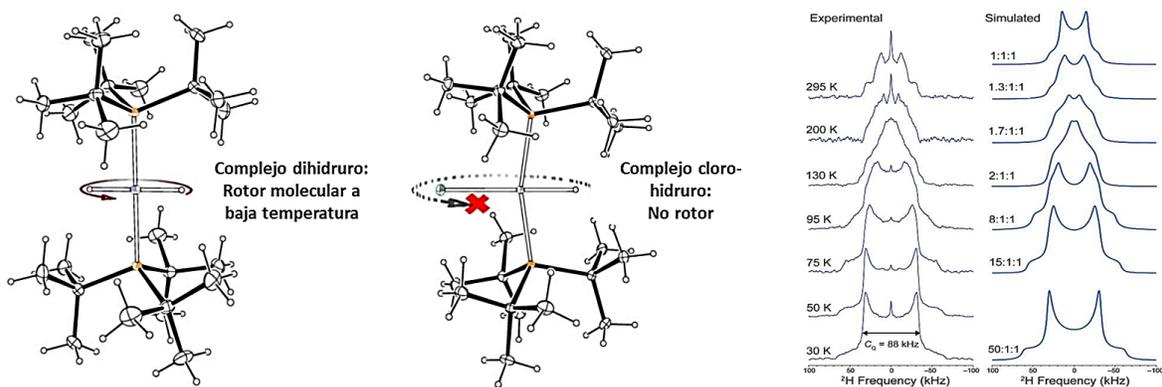


Figura 5.2. Estructuras cristalinas para $trans$ -[PtH₂(P^tBu₃)₂] y $trans$ -[PtHCl(P^tBu₃)₂]. Experimento de temperatura variable SSNMR ²H para el complejo dihidruro con reemplazo de ¹H por ²H.

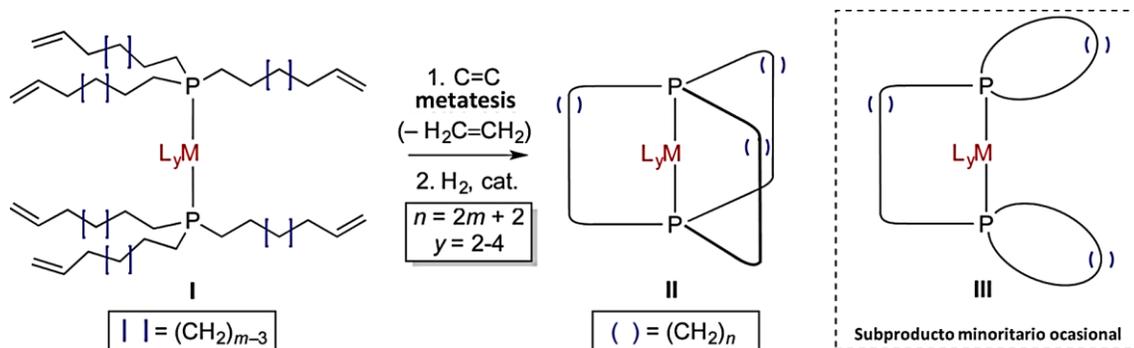
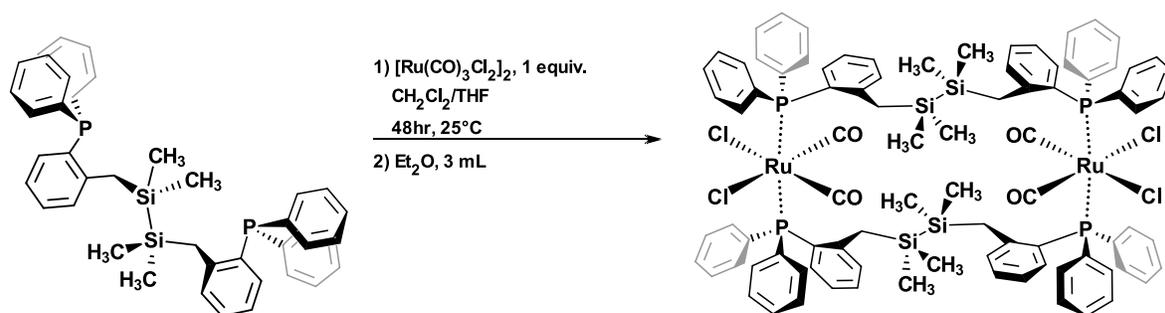


Figura 5.3. Una ruta de síntesis para la obtención de “giroscopios” moleculares.

5.2 REACCIÓN DE $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ CON LOS LIGANTES L1 Y L2

5.2.1 Síntesis del complejo $[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{PPh}_2]_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_4$, "RuL1".

La reacción entre el dímero de Ru(II), $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, y un equivalente de **L1** en CH_2Cl_2 , con la adición de THF, a temperatura ambiente durante 48 horas, genera una disolución amarilla pálida homogénea que, tras evaporación del disolvente y con posterior redisolución usando CHCl_3 , permite el aislamiento de cristales transparentes correspondientes al complejo **RuL1** (Esquema 5.1). Este compuesto una vez cristalizado es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes por lo que su caracterización RMN en solución se vio imposibilitada.



Esquema 5.1. Reacción del ligante L1 con 1 equivalente del precursor $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$.

Cristales crecidos de una disolución de CDCl_3 , fueron estudiados por Difracción de Rayos X para su posterior estudio en estado sólido. En la **Tabla 5.1** se resumen los datos cristalográficos más relevantes del compuesto **RuL1**. Los resultados revelan una estructura altamente simétrica, un metalaclo de 22 miembros (**Figura 5.4**), en la que dos equivalentes de ligante **L1** se encuentran coordinados a través de los átomos de fósforo en disposición *trans* uno del otro, formando un tipo puente que conecta a los centros metálicos. Por otro lado, los átomos de rutenio poseen ligandos carbonilo y cloruro coordinados, que presentan desorden sustitucional. En la literatura se han reportado complejos de naturaleza muy similar donde los ligandos de este tipo “encapsulan” al centro metálico, permitiendo el libre giro de los sustituyentes alrededor del mismo. Estos “rotores moleculares” son, desde el punto de vista de ensamblajes supramoleculares, de gran interés por sus propiedades a nivel molecular. ^[5]

El complejo posee, alrededor del átomo metálico, una geometría de octaedro ligeramente distorsionado, con los ligantes cloruros y carbonilo en disposición *cis* entre ellos. Se observa una pequeña diferencia entre las distancias de Ru1–P1 y Ru1–P2a, las cuales poseen valores de 2.416 y 2.423 Å, con ángulo entre átomos de 172.90°. Por otro lado, los enlaces Ru1–C44 y Ru1–C1 tiene valores de distancias de 1.848 y 1.889 Å respectivamente, con ángulos de enlace C44–Ru1–C1 de 93.7(3)°. Las distancias entre los átomos de cloro y el centro metálico están entre los reportados para especies similares, con valores de Ru1–Cl1 de 2.439 Å, y de Ru1–Cl2a de 2.430 Å. Distancias y ángulos de enlace selectos se muestran en la **Tabla 5.2**.

El ángulo formado entre estos átomos Cl1–Ru1–Cl2a tiene un valor de 100.23°, el cual está es debido a la repulsión entre los átomos de cloro causado. Por otro lado, como se puede observar en la estructura cristalina, el enlace Si–Si permanece intacto. Probablemente debido al relativamente alto estado de oxidación que posee el átomo de Ru(II), la ruptura del enlace silicio-silicio es desfavorable por la menor retrodonación de densidad electrónica del metal al orbital de antienlace σ^* Si–Si, que está comprometida por la presencia de los grupos carbonilo que son excelentes aceptores π . El valor para la distancia de enlace Si–Si es de 2.3418(18) Å, que corresponde a un PBO = 1.033, valor encontrado en otros complejos reportados y calculado mediante la fórmula: $\log(\text{PBO}) = (d\{1\} - d\{x\})/60$, con $d\{1\} = 235$ pm.

Debido a la insolubilidad del compuesto en los disolventes comunes utilizados, se llevó a cabo su análisis espectroscópico de infrarrojo (IR) en pastilla de KBr, **Figura 5.5**. El espectro muestra bandas características sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3060 y 2850 cm^{-1} . El conjunto de sobretonos localizadas entre 1960 y 1620 cm^{-1} correspondiente a patrones de monosustitución y disustitución para los anillos aromáticos se ven oscurecidas por la presencia de las bandas asociadas a la vibración C=O de los grupos carbonilo terminales en 2056 y 1987 cm^{-1} . Al ser dos bandas de semejante intensidad, éstas se pueden asignar a las de un complejo en donde dos grupos carbonilo se encuentran en una disposición *cis* alrededor de la esfera de coordinación del metal. También se observa la banda de estiramiento asimétrica del enlace Si–Me en 1481 cm^{-1} y para la vibración simétrica ésta se aprecia en 1247 cm^{-1} . La banda asignada al enlace Si–Si se encuentra en 701 cm^{-1} , de acuerdo con los datos obtenidos de la literatura para disilanos. ^[24]

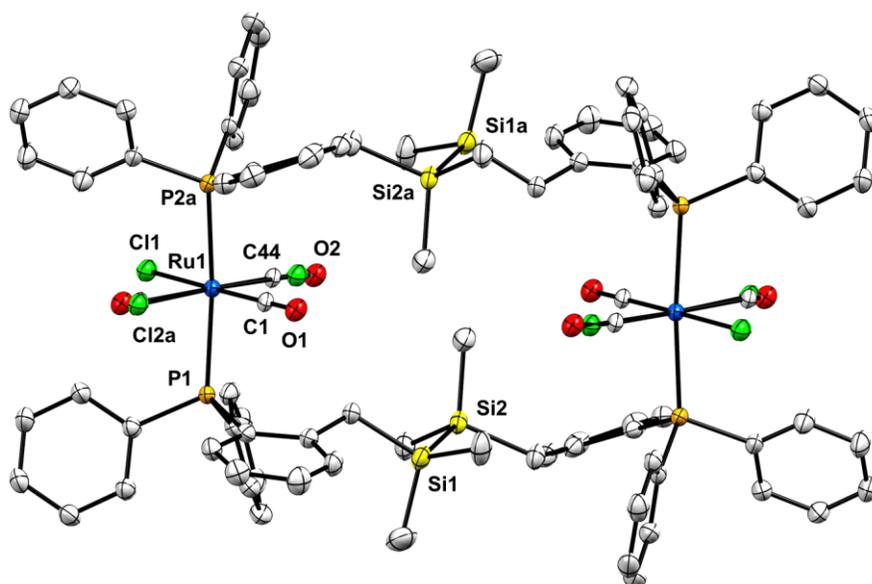


Figura 5.4. Estructura cristalina del complejo **RuL1**. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos y la molécula de disolvente CHCl_3 han sido omitidos para su mejor visualización

Tabla 5.1 – Datos cristalográficos del complejo RuL1

Fórmula Empírica	$\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Ru}_2\text{Si}_4 \cdot \text{CHCl}_3$
Peso molecular (g/mol)	1789.82 (+ 119.37)
Temperatura/K	100
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico ($\text{P2}_1/\text{c}$)
$a/\text{Å}$	14.2696(2)
$b/\text{Å}$	21.9569(2)
$c/\text{Å}$	17.1068(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	112.054(1)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å^3	4967.66(11)
Z	2
Densidad calculada ($\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$)	1.3561
“Goodness-of-fit on F^2”	1.046
“Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]”	$R_1 = 0.0599$, $wR_2 = 0.1611$
“Índices R finales [todos los datos]”	$R_1 = 0.0610$, $wR_2 = 0.1621$

Tabla 4.5 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para PtL1

P2a – Ru1	2.4159(10)	P2a – Ru1 - P1	172.90(4)
P1 – Ru1	2.4228(10)	Cl1 – Ru1 – C1	177.57(12)
C44 – Ru1	1.848(10)	C1 – Ru1 – C44	93.7(3)
C1 – Ru1	1.889(4)	Cl1 – Ru1 – Cl2a	100.23(6)
Cl1 – Ru1	2.4391(10)	Cl1 – Ru1 – C44	83.87(3)
Cl2a – Ru1	2.430(3)	Cl2a – Ru1 – C1	82.20(13)
C44 – O2	1.231(12)	Ru1 – C44 – O2	174.5(8)
C1 – O1	1.127(5)	Ru1 – C1 – O1	174.4(3)
Si1 – Si2	2.3418(18)		

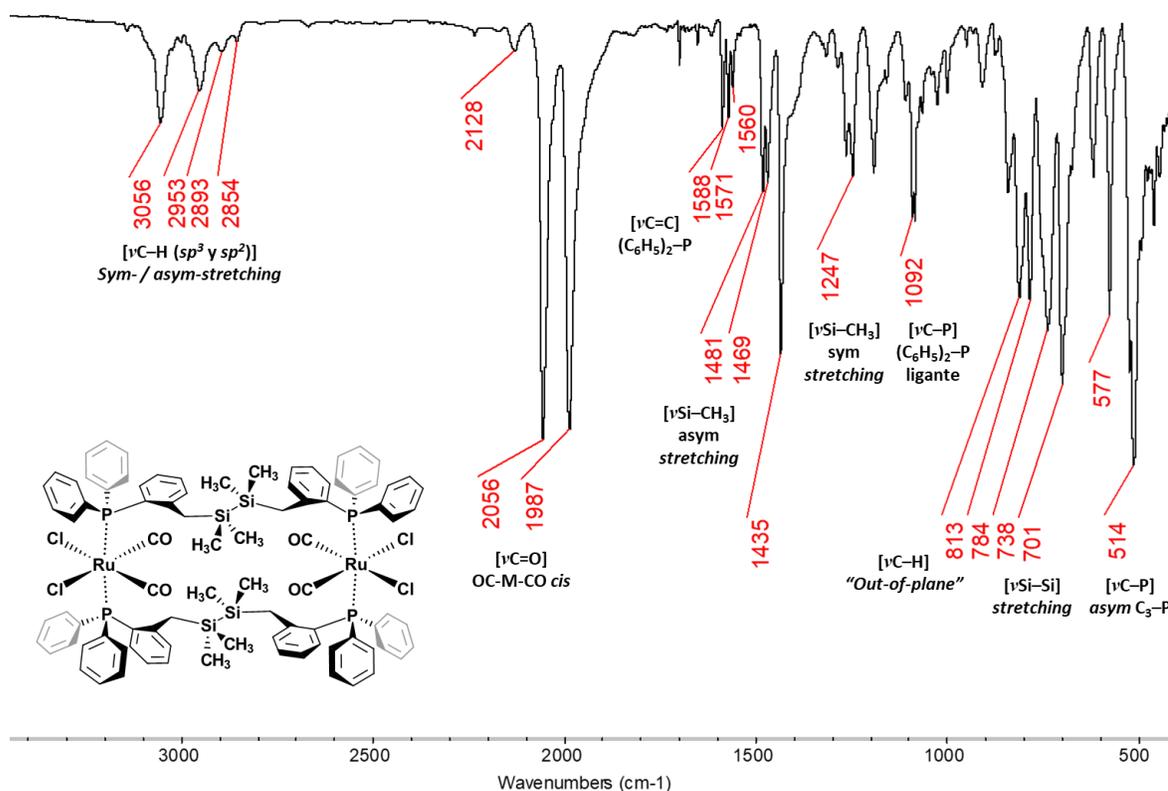


Figura 5.5. Análisis del espectro de IR en pastilla de KBr del complejo RuL1 a 25°C

Asimismo, conociendo el valor de las bandas asociadas a las frecuencias vibracionales del enlace C=O, se puede determinar el ángulo *theta*, θ , que se forma entre grupos CO (C–M–C) mediante la fórmula:

$$\theta = 2 \tan^{-1} \sqrt{\frac{I(b_2)}{I(a_1)}}$$

Donde $I(b_2)$ e $I(a_1)$ son los valores de las intensidades de absorción de las bandas asociadas al estiramiento C=O de los grupos carbonilo terminales. Generalmente, el modo de frecuencia menor (b_2) es de mayor intensidad que el modo (a_1).^[25] Teniendo que (b_2) = 1987 cm^{-1} y que (a_1) = 2056 cm^{-1} , introduciendo estos valores en la ecuación obtenemos un valor teórico de $\theta = 88.04^\circ$. Tomando en cuenta que el valor experimental es de $93.7(3)^\circ$, se obtiene un porcentaje de error de 6.42%. Un análisis más detallado de la estructura en estado sólido revela que la desviación de la idealidad de 180° que presenta el ángulo P–Ru–P puede provocar que los planos formados por los centros de carbono de las fosfinas se distorsionen, tal como se muestra en la **Figura 5.6**. Esto conlleva a que exista una posible dificultad para el libre giro de los sustituyentes alrededor del metal en el fragmento del rotor.

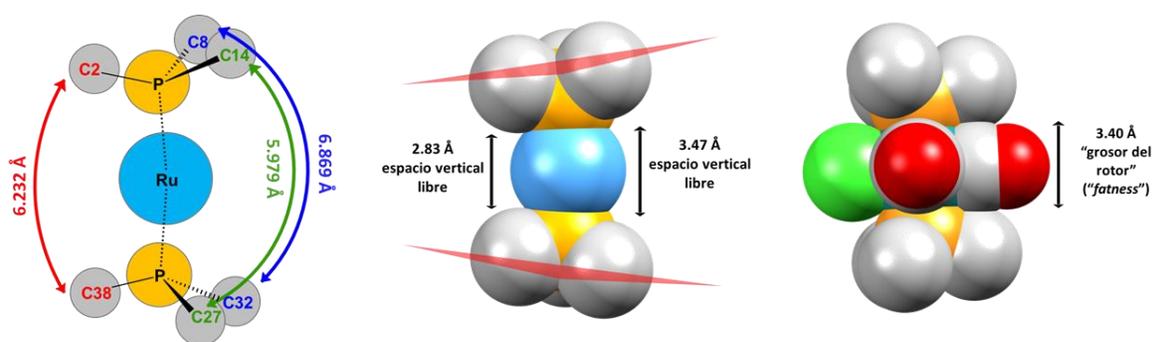


Figura 5.6. Distancias de enlace dentro la cavidad del metalociclo de rutenio y modelo de llenado del espacio.

Haciendo el cálculo de la cavidad utilizando un modelo de llenado de espacio, se observa que la mayor de las distancias entre los átomos de carbono eclipsados, que es de 6.869 Å, permite con mucha facilidad la movilidad de los ligantes cloruros y de los carbonilos coordinados. Existe un espacio vertical de 2.83 Å resultado de la sustracción de los radios atómicos de los átomos de carbono^[26] C2 y C38, en tanto que para los átomos C8 y C32, esta sustracción genera un valor de espacio vertical libre de 3.47 Å. Asimismo, tomando como referencia el valor estimado del grosor

del grupo carbonilo del complejo ^[27], se puede inferir que aunque para la mayor de las distancias calculadas de la cavidad no existiría ningún impedimento estérico para el giro, para las otras distancias calculadas C8-C32 y C14-C27, pudiera existir suficiente impedimento para retener el movimiento del rotor. En la literatura se reporta un compuesto iónico similar de Ru(III), producto que resulta de la reacción de una difosfina catiónica con el precursor de rutenio RuCl₃·xH₂O, con ligantes cloruro alrededor del centro metálico ocupando los sitios ecuatoriales, en tanto que ligantes difosfina se sitúan en las posiciones apicales, como se muestra en la **Figura 5.7**. Este compuesto fue investigado por su actividad catalítica en la producción de alcoholes a partir de olfinas a través de reacciones “one-pot” de hidroformilación – acetilación – hidrogenólisis. ^[28] No obstante, no se hace referencia alguna de posible rotación interna ni de investigación de posibles propiedades como rotor molecular.

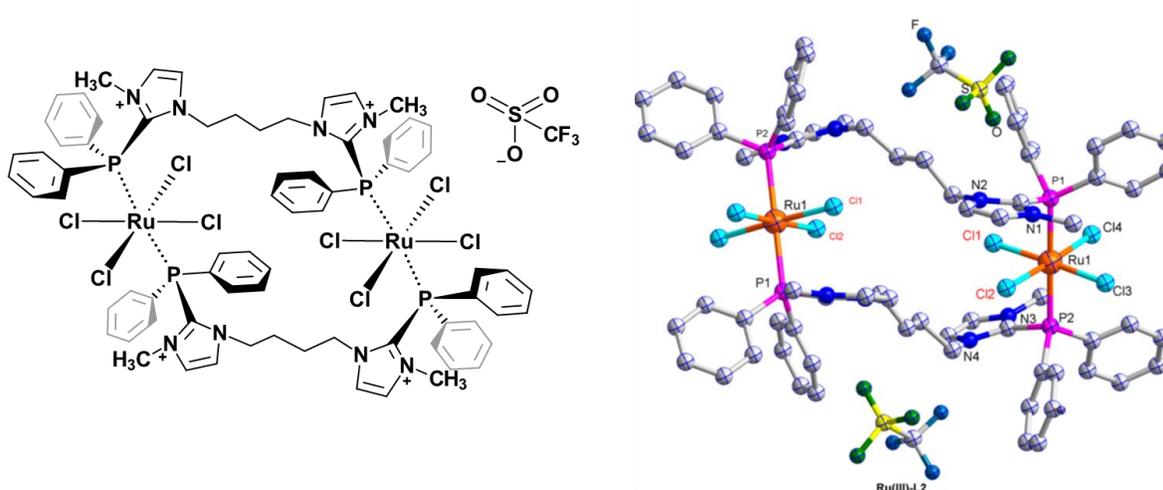


Figura 5.7. Estructura del metalacilo de Ru(III) y su estructura cristalina, con elipsoides al 50% de probabilidad, con los átomos de hidrógeno removidos para su mejor visualización.

5.2.2 Estudio de la reactividad del ligante L2 hacia [RuCl₂(CO)₃]₂ para la formación de RuL2.

Debido a la limitada cantidad de ligante **L2**, se llevaron a cabo pruebas de reactividad del ligante disilano hacia el dímero de rutenio en diferentes condiciones de reacción con el fin de obtener una metodología eficaz. El primer procedimiento involucra la reacción de ligante **L2** disuelto en CH₂Cl₂, el cual se añade gota a gota a una disolución de [RuCl₂(CO)₃]₂ en CH₂Cl₂. Debido a la poca solubilidad del precursor metálico en diclorometano, se agregaron 10 gotas de THF para solubilizar al

compuesto. Una vez terminado de adicionar el THF, se deja en agitación por 48 h, tras lo cual se midió su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. La **Figura 5.8a** muestra la formación de un producto mayoritario a 63.4 ppm y señales menores correspondientes a subproductos de la reacción. Cuando la reacción se lleva a cabo en orden inverso, es decir, con adición de metal gota a gota a una disolución de ligante, ambos en THF, el espectro de ^{31}P (**Figura 5.8b**) revela al menos tres productos, dos en mayor proporción de las cuales se observa nuevamente la presencia del producto anterior a 63.4 ppm. Finalmente, cuando la reacción se lleva a cabo en THF, agregando gota a gota disolución de ligante a la disolución de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, tras 48 horas de agitación se puede apreciar en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ una señal a 63.4 ppm que es la misma que se observa en muestras anteriores (**Figura 5.8c**). No obstante, por cuestiones logísticas, no fue posible concluir esta parte experimental debido entre otros factores, a la poca cantidad de ligante que se puede obtener de su síntesis y que no permite un mayor estudio de su reactividad.

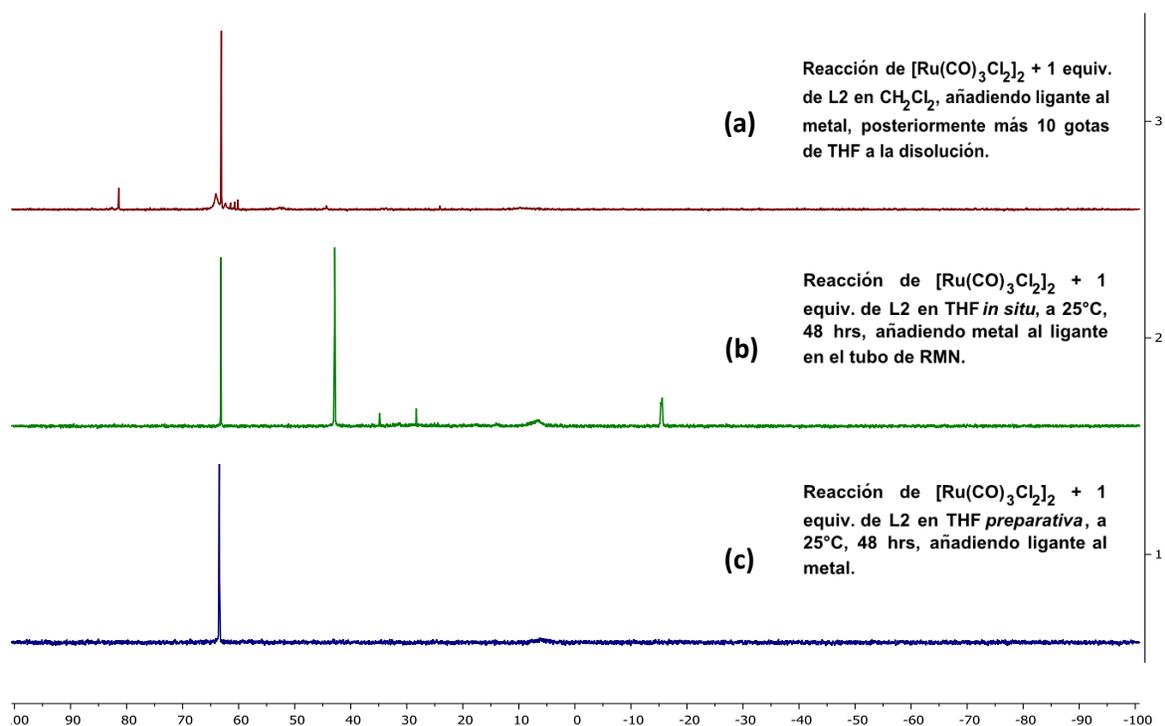


Figura 5.8. Diferentes esquemas de reacción para la obtención del rotor **RuL2**. Es importante denotar que la adición de metal al ligante resulta en la formación de varias especies en solución.

5.3 CONCLUSIONES

- a) Se llevó a cabo la reacción del disilano **L1** hacia el compuesto tricarbonildiclororutenio dimérico en una relación molar 1:1 en una mezcla CH₂Cl₂/THF del cual se obtiene un sólido cristalino blanco el cual resulta en la formación de un metalacilo de 22 miembros. Cristales crecidos de una disolución de cloroformo muestran que la estructura posee características de un rotor molecular.
- b) Utilizando la ecuación $\theta = 2 \tan^{-1} \sqrt{I(b_2)/I(a_1)}$ y, a partir de los datos obtenidos de la espectroscopía de FT-IR, se pudo obtener el valor teórico para el ángulo de enlace OC-M-CO de 88.04°, el cual respecto del valor experimental de 93.7(3)° posee un porcentaje de error de 6.42%.

5.4 PERSPECTIVAS

- c) Llevar a cabo estudios mediante cálculos teóricos por DFT o mecánica molecular del complejo **RuL1**, con el fin de poder estimar las energías de rotación alrededor del centro metálico, partiendo de los datos obtenidos de la estructura de Rayos X. Asimismo, se deberán realizar estudios por RMN en estado sólido para conocer las energías de rotación experimentales y así poder llevar a cabo una comparación analítica del compuesto obtenido.
- d) Optimizar la síntesis del ligante **L2** y llevar a cabo el estudio completo de su reactividad hacia el dímero de rutenio **RuCl₂(CO)₃]₂**, el cual se propone es el análogo al compuesto de **RuL1**. No obstante, el cambio de sustituyentes fenilo por ciclohexilo podría generar mayor impedimento estérico y limitar las posibilidades de que **RuL2** sea un rotor molecular.

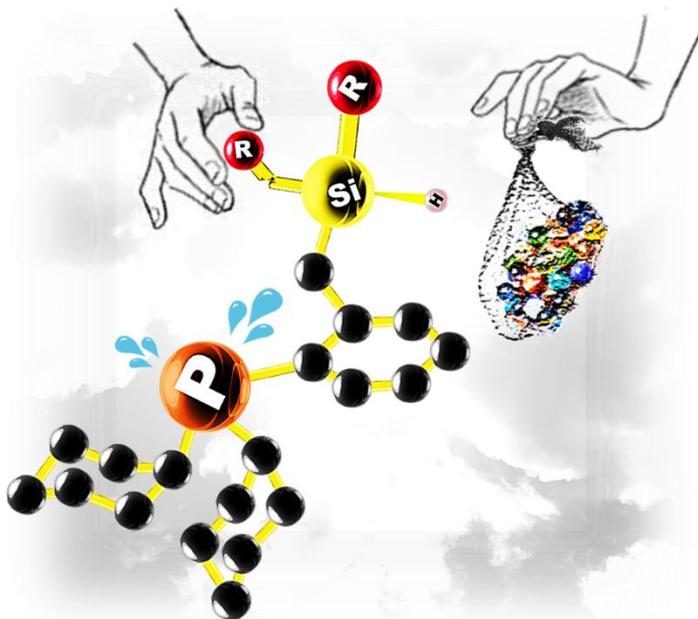
5.5 REFERENCIAS

- [1]. Guix, M. (2014). "Nano/Micromotors in (Bio)chemical Science Applications." Chemical Reviews **114**(12): 6285-6322.
- [2]. García-López, V. (2015). "Synthesis of a Light-Driven Motorized Nanocar." Asian Journal of Organic Chemistry **4**(11): 1308-1314.
- [3]. Zhou, Z. (2013). "Geometry and Temperature Dependence of meso-Aryl Rotation in Strained Metalloporphyrins: Adjustable Turnstile Molecules." Inorganic Chemistry **52**(18): 10258-10263.
- [4]. Jiang, X. (2016). "Crystal Fluidity Reflected by Fast Rotational Motion at the Core, Branches, and Peripheral Aromatic Groups of a Dendrimeric Molecular Rotor." Journal of the American Chemical Society **138**(13): 4650-4656.
- [5]. Kottas, G. S. (2005). "Artificial Molecular Rotors." Chemical Reviews **105**(4): 1281-1376.
- [6]. Jiang, X. (2016). "Diffusion-Controlled Rotation of Triptycene in a Metal–Organic Framework (MOF) Sheds Light on the Viscosity of MOF-Confined Solvent." ACS Central Science **2**(9): 608-613.
- [7]. Nuñez, J. E. (2007). "Synthesis of a Triply-Bridged Molecular Gyroscope by a Directed Meridional Cyclization Strategy." Organic Letters **9**(18): 3559-3561.
- [8]. Garcia-Garibay, M. A.; Godinez, C. E.; (2009). "Engineering Crystal Packing and Internal Dynamics in Molecular Gyroscopes by Refining their Components. Fast Exchange of a Phenylene Rotator by 2H NMR." Crystal Growth & Design **9**(7): 3124-3128.
- [9]. Escalante-Sánchez, E. (2012). "Toward Crystalline Molecular Rotors with Linearly Conjugated Diethynyl-Phenylene Rotators and Pentiptycene Stators." The Journal of Organic Chemistry **77**(17): 7428-7434.
- [10]. Godinez, C. E. (2004). "Molecular Crystals with Moving Parts: Synthesis, Characterization, and Crystal Packing of Molecular Gyroscopes with Methyl-Substituted Triptycyl Frames." The Journal of Organic Chemistry **69**(5): 1652-1662.
- [11]. Commins, P. (2011). "Synthesis of Bridged Molecular Gyroscopes with Closed Topologies: Triple One-Pot Macrocyclization." The Journal of Organic Chemistry **76**(20): 8355-8363.
- [12]. Khuong, T.-A. V. (2006). "Crystalline Molecular Machines: A Quest Toward Solid-State Dynamics and Function." Accounts of Chemical Research **39**(6): 413-422.
- [13]. Han, J. (2010). "Square-Planar Palladium Complexes with Trans Di- and Tribenzylphosphine Ligands Bearing O(CH₂)₄CH=CH₂ Substituents; Two- and Three-Fold Intramolecular Ring-Closing Metatheses." Organometallics **29**(15): 3231-3234.
- [14]. Hess, G. D. (2017). "Octahedral Gyroscope-like Molecules Consisting of Rhenium Rotators within Cage-like Dibridgehead Diphosphine Stators: Syntheses, Substitution Reactions, Structures, and Dynamic Properties." Inorganic Chemistry **56**(13): 7454-7469.
- [15]. Hess, G. D. (2007). "Octahedral Gyroscope-Like Molecules with M(CO)₃(X) Rotators Encased in Three-Spoked Diphosphine Stators: Syntheses by Alkene

- Metathesis/Hydrogenation Sequences, Structures, Dynamic Properties, and Reactivities." Organometallics **26**(21): 5129-5131.
- [16]. Kharel, S. (2018). "Syntheses, Structures, and Thermal Properties of Gyroscope-like Complexes Consisting of PtCl₂ Rotators Encased in Macrocyclic Dibridgehead Diphosphines P((CH₂)_n)₃P with Extended Methylene Chains (n = 20/22/30) and Isomers Thereof." Organometallics.
- [17]. Steigleder, E., et al. (2017). "Partially Shielded Fe(CO)₃ Rotors: Syntheses, Structures, and Dynamic Properties of Complexes with Doubly trans Spanning Diphosphines, trans-Fe(CO)₃(PhP((CH₂)_n)₂PPh)." Organometallics **36**(15): 2891-2901.
- [18]. Zeits, P. D. (2012). "Gyroscope-Like Platinum and Palladium Complexes with Trans-Spanning Bis(pyridine) Ligands." Organometallics **31**(7): 2854-2877.
- [19]. Prack, E. (2015). "A Molecular Rotor Possessing an H–M–H "Spoke" on a P–M–P "Axle": A Platinum(II) trans-Dihydride Spins Rapidly Even at 75 K." Journal of the American Chemical Society **137**(42): 13464-13467.
- [20]. Downs, E. L. (2015). "Crystal structure of trans-dihydridobis[tris(dimethylamino)-phosphane-κP]platinum(II)." Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications **71**(Pt 4): m83-m84.
- [21]. Owston, P. G. (1960). "The crystal structure of a complex hydride of platinum, [Pt((C₂H₅)₃P)₂HBr]." Acta Crystallographica **13**(3): 246-252.
- [22]. Aliev, A. E. (1995). "Solid-State ²H and ¹³C NMR Studies of Hydrogen-Bond Dynamics in Ferrocene-1,1'-Diylbis(Diphenylmethanol)." The Journal of Physical Chemistry **99**(31): 12008-12015.
- [23]. Wang, L. (2006). ""Giant" gyroscope-like molecules consisting of dipolar Cl-Rh-CO rotators encased in three-spoke stators that define 25-27-membered macrocycles." Angew Chem Int Ed Engl **45**(26): 4372-4375.
- [24]. Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, John Wiley & Sons
- [25]. Timney, J. A. (2006). Transition Metal Carbonyls: Infrared Spectra. Encyclopedia of Inorganic Chemistry
- [26]. Bondi, A. (1964). "van der Waals Volumes and Radii." The Journal of Physical Chemistry **68**(3): 441-451.
- [27]. Lang, G. M. (2016). "Gyroscope-Like Complexes Based on Dibridgehead Diphosphine Cages That Are Accessed by Three-Fold Intramolecular Ring Closing Metatheses and Encase Fe(CO)₃, Fe(CO)₂(NO)⁺, and Fe(CO)₃(H)⁺ Rotators." Journal of the American Chemical Society **138**(24): 7649-7663.
- [28]. Wang, P. (2017). "Production of Alcohols from Olefins via One-Pot Tandem Hydroformylation–Acetalization–Hydrogenolysis over Bifunctional Catalyst Merging RuIII–P Complex and RuIII Lewis Acid." Organometallics **36**(13): 2404-2411.

CAPITULO 6

Ligantes sililbencilfosfina: síntesis y caracterización



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Colaboración con:
M. en C. María Vicky Corona González

CONTENIDO:

- 6.1 Introducción
- 6.2 Antecedentes: Hidrosililfosfinas de tipo $\text{Ph}_2\{\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiR}_2\text{H}$ y su reactividad hacia metales de transición
- 6.3 Caracterización del organolitiado $^{\text{Cy}}\text{PCH}_2\text{-Li}$
- 6.4 Síntesis de ligantes tipo $[\text{CyPSi-H}]^{\text{R}}$
- 6.5 Análisis de las propiedades espectroscópicas de los ligantes L4 a L7
- 6.6 Conclusiones
- 6.7 Perspectivas
- 6.8 Referencias

6.1 INTRODUCCIÓN

Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de varios ligantes polidentados tipo hidrosililbencilfosfina de fórmula general $[(C_6H_5)_3-nP(o-C_6H_4CH_2SiR_2H)_n]$, con $n = 1, 2, 3$ y con grupos $R = Me, ^iPr$ y Ph , hacia diferentes metales de transición, principalmente los pertenecientes al grupo del platino (**Figura 6.1**). Se ha establecido que la reactividad de estos ligantes está en función de los sustituyentes sobre el átomo de silicio y del número de átomos de Si. Asimismo, se ha observado que, para la mayoría de los metales, la coordinación de los ligantes resulta del proceso de adición oxidativa del enlace Si-H hacia el metal. No obstante, no se habían realizado variaciones en la identidad de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo en este tipo de sistemas.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los ligantes análogos a $[(C_6H_5)_2P(o-C_6H_4CH_2SiMe_2H)]$, aquí denominado $[^{Ph}PSi-H]^{Me}$, (**69**), que resultan no sólo de la modificación de los sustituyentes sobre el átomo de silicio, sino también de la variación de grupos fenilos (Ph) por grupos ciclohexilo (Cy), que proveen de mayor volumen (efecto estérico) y de una mayor basicidad del átomo de fósforo respecto de los ligantes ya reportados.

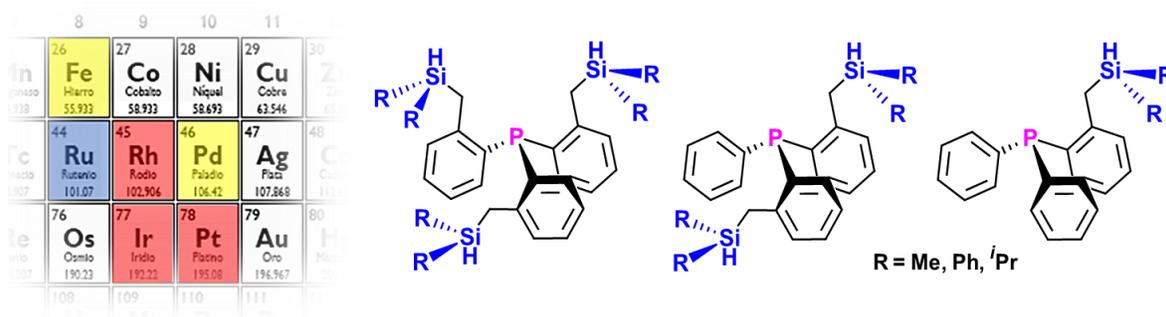


Figura 6.1. Ligantes polidentados tipo hidrosililfosfina y metales de transición ampliamente estudiados por nuestro grupo de investigación. Los metales enmarcados en rojo han sido objeto de estudio para la mayoría de los ligantes mencionados.

6.2 ANTECEDENTES:

HIDROSILILFOSFINAS DE TIPO $\text{Ph}_2\{\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiR}_2\text{H}\}$ Y SU REACTIVIDAD HACIA METALES DE TRANSICIÓN

Como se ha mencionado, los hidrosilanos, $[\text{SiH}_n\text{R}_{4-n}]$, son materias primas importantes en diversos procesos químicos y son compuestos versátiles que pueden ser incorporados en estructuras moleculares. Efectivamente, ligantes como el compuesto **(38)**, “PSiP-H” (Capítulo 1, pág. 21), representan moléculas cuya reactividad hacia algunos metales de transición es de gran interés por la actividad que pueden tener los complejos resultantes, en procesos catalíticos relevantes para la industria. En 1985, Ang y Lau reportaron la síntesis del ligante, $\text{Ph}_2\{\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}$, (difenílfosfino-*o*-bencil)dimetilsilano ^[1], aquí denominado como $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Me}}$ o **(69)**, en una vía de síntesis de dos pasos involucrando reactivos de Grignard y con rendimientos bajos. La reactividad de este ligante hacia metales de transición como Mo, Mn y Re, generan especies en las que la coordinación se lleva a cabo tanto a través del átomo de fósforo como de la adición oxidativa del Si-H hacia el centro metálico.

Por su parte, el grupo de investigación de Stobart publicó una vía síntesis mejorada para la obtención del ligante **(69)**, a través de la litiación del grupo metilo del precursor difenil(*o*-tolil)fosfina, e incorporación del grupo silano usando HSiMe_2Cl . Su reactividad hacia platino utilizando el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$, en presencia de trietilamina, (Figura 6.2), genera el compuesto **PtL1** (Capítulo 4), *cis*- $[\text{Pt}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$, en el cual en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan constantes de acoplamiento $^1J_{\text{PPt}} = 1459 \text{ Hz}$, consistentes con la disposición espacial de fósforo *trans* a silicio, y donde en el espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, se observan acoplamientos $^2J_{\text{SiP}} = 142 \text{ Hz}$ para ambos *trans*, y $^2J_{\text{SiSi}} = 22 \text{ Hz}$ para ambos *cis*. ^[2]

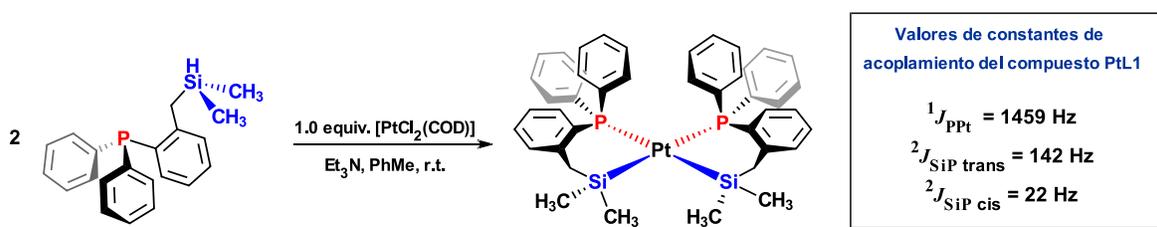


Figura 6.2. Reacción del ligante **(69)** hacia $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ y la formación del compuesto **PtL1**.

En 2007, nuestro grupo de investigación estudió la reactividad del ligante **(69)** frente a los precursores de rutenio, $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ y $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ (Figura 6.3).^[3] Se observó que la formación del complejo $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H-SiMe}_2\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2)_2]$, **(70)**, procedía a través de la sustitución de dos moléculas de PCy_3 y de H_2 , por dos moléculas de **(69)**, las cuales se coordinan al centro metálico a través de los átomos de fósforo y de los enlaces Si–H, formando complejos bis- σ -silanos. La posterior pérdida de H_2 genera la especie estable bis-ciclometalada **(72)**, a partir del intermediario **(71)** detectado por métodos espectroscópicos. Se postula que la reacción ocurre por el incremento de la acidez de los hidrógenos de los grupos metileno en **(76)** y auxiliado por la presencia de enlaces agósticos [Si–H]. De manera independiente, la reacción entre dos equivalentes de **(69)** y $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$, genera directamente la especie **(72)**, mientras que esta misma reacción en presencia de 3 bar de hidrógeno produce **(71)** como producto mayoritario. Todas estas especies fueron caracterizadas por métodos espectroscópicos y calculadas sus propiedades moleculares utilizando DFT. Es importante mencionar que, aunque en otros sistemas metálicos se ha observado la activación de enlaces carbono-hidrógeno, en las especies bis-ciclometalada **(71)** y ciclometalada **(72)**, la activación C-H es precedida por un enlace agóstico Si-H.

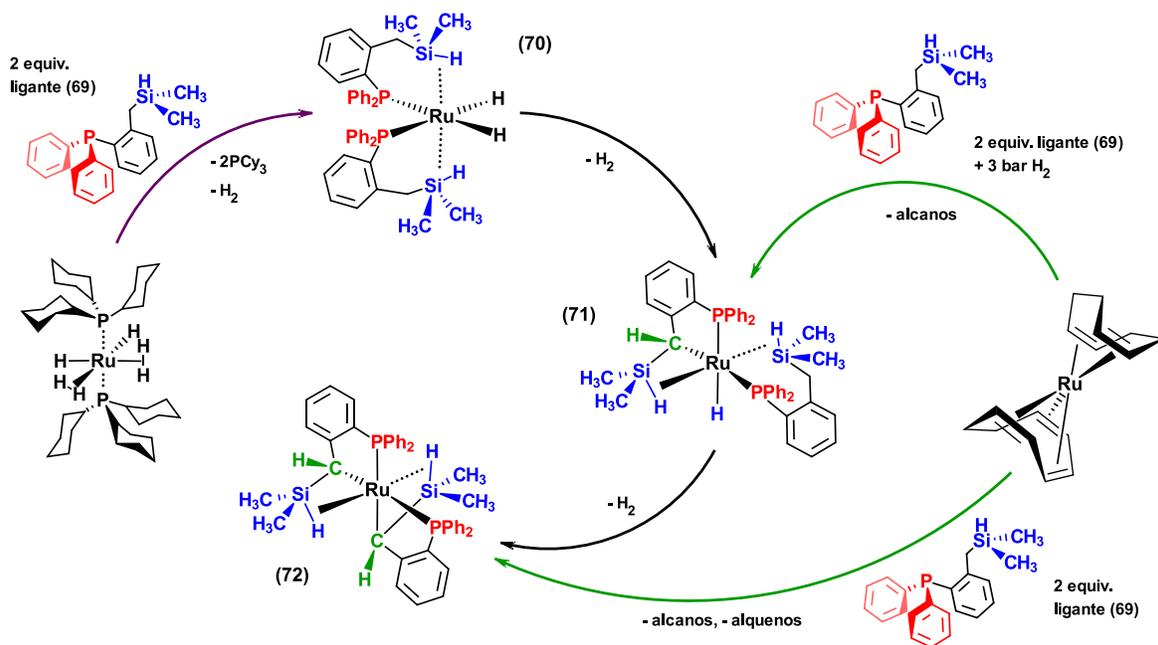
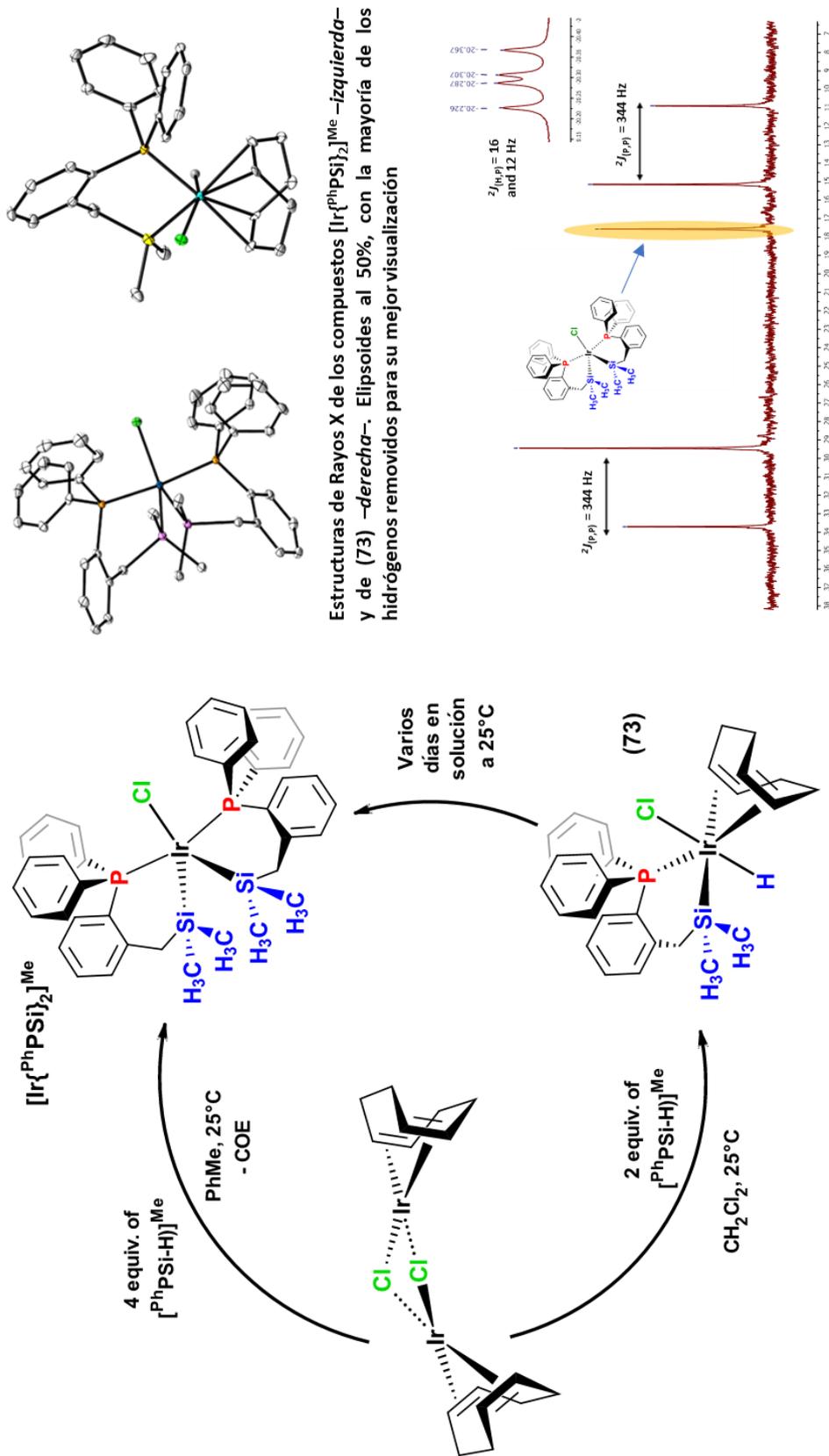


Figura 6.3. Reactividad del ligante **(69)** frente a precursores de Ru, $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ y $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ y las especies generadas presentando interacciones no clásicas [Si-H]–Ru.

Asimismo, el ligante **(69)** se hizo reaccionar con los dímeros $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$ con $\text{M} = \text{Ir}$ y Rh , obteniéndose como productos complejos monoméricos $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ y $[\text{Rh}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$, análogos entre sí, que en estado sólido muestran una geometría bipirámide trigonal ligeramente distorsionada alrededor del átomo central, con los átomos de fósforo en posiciones apicales y los de silicio y cloro en posiciones ecuatoriales. Aunque, en efecto, la reactividad de este ligante hacia ambos precursores metálicos genera dos especies análogas, para el caso de rodio, el compuesto $[\text{Rh}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ es el producto principal de la reacción bajo el mismo esquema de síntesis que el utilizado con el precursor de iridio. En RMN en solución, la constante de acoplamiento $^1J_{\text{PRh}} = 117$ Hz confirma la disposición de los átomos de fósforo observados en estado sólido para el compuesto de rodio. ^[4] No obstante, es posible detectar la formación de tres especies en la reacción del ligante **(69)** con el dímero de iridio, incluyendo a $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ (Capítulo 3, sección 3.1.1).

El compuesto **(73)**, se plantea como un intermediario de reacción en la síntesis del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$, en la que un equivalente de ligante $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Me}}$ se ha coordinado al centro metálico llevando a cabo la ruptura del enlace Si-H para formar la especie hidruro-silil-metálica, manteniendo al anillo de COD enlazado al átomo de iridio(III), según se observa en la estructura de Rayos X. ^[5] En solución a temperatura ambiente y de unas horas a varios días, este complejo sigue transformándose hasta generar las dos especies más estables $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ y **(74)**. La estructura molecular para el compuesto etiquetado como **(74)** se plantea como una especie de Ir(III) pentacoordinado, de geometría bipirámide trigonal y en la que uno de los ligantes posee alguna modificación estructural que deriva en un átomo de fósforo químicamente inequivalente del otro. Esta propuesta se sustenta en la observación de una constante de acoplamiento grande en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, de $^1J_{\text{PP}} = 314$ Hz en la que, por el valor obtenido, los átomos de fósforo coordinados se encuentran en una disposición *trans* uno del otro. ^[6] En RMN de ^1H , a -21 ppm, es posible detectar una señal atribuida a un hidruro con un desdoblamiento de doble de dobles, *cis* respecto de dos átomos de fósforo inequivalentes, cuyas constantes de acoplamiento $^2J_{\text{HP}} = 17$ y 12 Hz sugieren esta disposición espacial de los átomos (**Figura 6.4**). Una propuesta de estructura para este compuesto establece la posible existencia de una interacción de tipo agóstico del enlace Si-H de un equivalente de ligante hacia el centro de iridio. Al no generarse la adición oxidativa del enlace silicio-hidrógeno, el ambiente químico del átomo de fósforo sería completamente distinto al del segundo átomo de P, que estaría en acorde con lo observado experimentalmente. No obstante, debido a la imposibilidad de separar los productos del seno de reacción, esta propuesta se ve limitada.



Estructuras de Rayos X de los compuestos $[\text{Ir}\{\text{P}^{\text{h}}\text{PSi}\}_2]^{\text{Me}}$ -*izquierda*- y de (73) -*derecha*- . Elipsoides al 50%, con la mayoría de los hidrógenos removidos para su mejor visualización

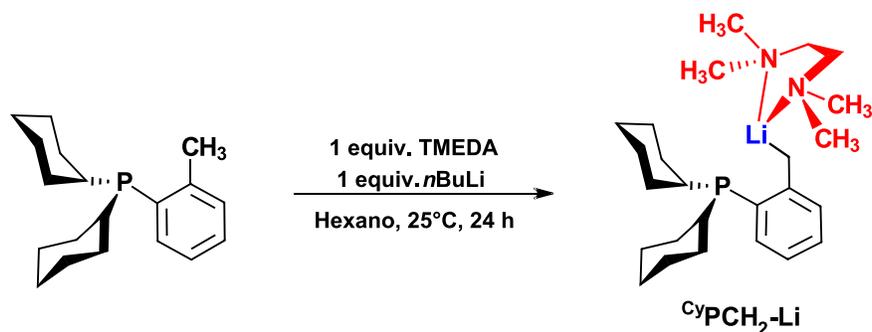
Figura 6.4. Reactividad del ligante $[\text{P}^{\text{h}}\text{PSi-H}]^{\text{Me}}$, (69), frente al precursor de iridio, $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, el cual muestra una reactividad distinta al variar tanto la estequiometría del ligante, como del medio de reacción. La especie (73) resulta inestable en solución por tiempos prolongados. Zona expandida del espectro de fósforo para la especie (74) -*abajo*, extremo *derecho*- cuya estructura aún no ha sido posible elucidar.

Recientemente, la modificación estructural de los ligantes hidrosililbencilfosfina se ha explorado al introducir al nuevo ligante $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Pr}}$, (**75**), el cual posee grupos isopropilo sobre el átomo de silicio. ^[5] Entre las características más notables del nuevo ligante (**75**) respecto de su análogo con grupos metilo, (**69**), es que la constante de acoplamiento observada para el enlace Si-H es relativamente más pequeña ($\Delta(J_{\text{Hsi}}) = 7 \text{ Hz}$). También se observa una leve disminución en los valores de la frecuencia vibracional del enlace Si-H, que para (**69**) se observa en 2118 cm^{-1} , mientras que para (**75**) dicho valor se encuentra a 2103 cm^{-1} . En la literatura se ha reportado que la banda de estiramiento para el enlace silicio-hidrógeno está en función de los grupos unidos al átomo de Si. ^[7] Cuando se tienen grupos alquilo, la banda se desplaza a valores más bajos, en tanto que con grupos como anillos aromáticos o grupos electroattractores como los halógenos, dicho valor se desplaza a frecuencias altas. Estos datos están de acuerdo con lo observado experimentalmente para dichos ligantes.

6.3 CARACTERIZACIÓN DEL ORGANOLITIADO $\text{C}_y\text{PCH}_2\text{Li}$

Tanto para el ligante **L2** (Capítulo 2, pág. 46), como para los ligantes **L4** a **L7** que se describirán en las siguientes secciones, la ruta de síntesis involucra la formación de un intermediario organolitiado cuya posterior reacción con el correspondiente silano generan los ligantes esperados, como se describe en la metodología general para hidrosililfosfinas. ^[8] La reacción del precursor diciclohexil(o-tolil)fosfina con 1.1 equivalentes de *n*-BuLi en presencia de 1.1 equivalentes de TMEDA en hexano seco a 25°C , genera una disolución naranja-amarilla de la se lleva a cabo la formación de sólido insoluble en el medio, con posterior agitación durante 15 horas más (**Esquema 6.1**).

Una vez finalizado el tiempo, a través de filtración y evaporación de volátiles con presión reducida por 24 h, permite la obtención de sólido amarillo en 93% de rendimiento. De las aguas madres se pueden obtener pequeños cristales de color naranja estables en solución por periodos largos de tiempo. Por razones de material y equipo, su estudio por Difracción de Rayos X se vio imposibilitado, aunque su estructura se propone sea muy parecida a la del organolitiado ya reportado, $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Li}\{\text{TMEDA}\})]^{[9]}$ análogo a este intermediario.



Esquema 6.1. Síntesis del organolitiado $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Li}\{\text{TMEDA}\})]$, $^{\text{Cy}}\text{PCH}_2\text{Li}$.

Se obtuvo el espectro de RMN ^1H en benceno- d_6 del organolitiado $^{\text{Cy}}\text{PCH}_2\text{Li}$ (**Figura 6.5**) a temperatura ambiente. La suma total de las señales para ^1H es de 44 hidrógenos. A 1.92 ppm (s, 12H) se observa una señal intensa correspondiente a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, en tanto que para la señal ubicada a 1.76 ppm se asigna a los protones de los grupos metileno de la TMEDA. Esta última señal se encuentra traslapada con otra señal más ancha, cuya integración de ambas es de 8H. Cuatro de estos hidrógenos corresponden a los protones de los grupos ciclohexilo unidos a fósforo. Otras señales correspondientes al resto de los protones de los anillos de ciclohexilo se observan entre 1.1 y 1.35 ppm como un multiplete cuya integración es de 8H, así como también un doble de dobles a 1.46 ppm con constantes de acoplamiento $J_{\text{HH}} = 12.7$ y 25.3 Hz, y un doble a 1.65 ppm con una constante $J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz.

Una señal ubicada a 2.08 ppm también se asigna a los protones de los ciclohexilo cuya integración resulta en 6H. Entre 6.8 y 7.1 ppm se observan los protones aromáticos, cuya integración muestra 3H en dos conjuntos de señales, en tanto que el cuarto hidrógeno se traslapa con el disolvente. Es de interés hacer notar la presencia de dos señales anchas ubicadas a 2.49 y 6.34 ppm cuya integración es de 1H cada uno. Dado que las señales para los protones del metileno no se observan como señales finas, se atribuyen estas dos señales anchas a los hidrógenos del CH_2 , aunque esta propuesta necesita de otros experimentos de RMN bidimensional para sustentarse.

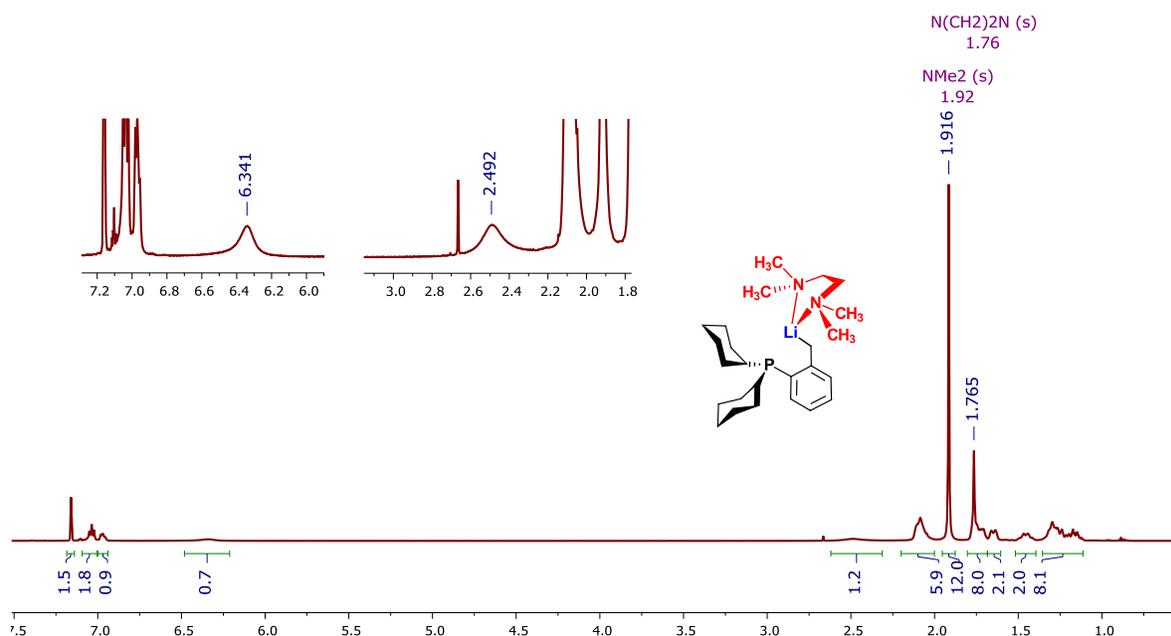
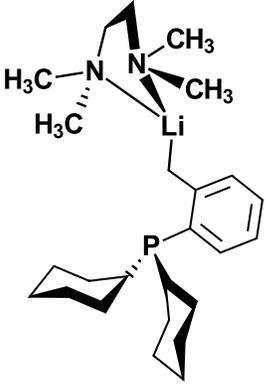


Figura 6.5. RMN ^1H , 500 MHz del organolitiado CyPCH_2Li en C_6D_6 , a 25°C

Por otro lado, tanto en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como de ^7Li , muestran señales a -14.02 ppm y 0.80 ppm respectivamente, **Anexos – Figuras A.27 y A.28**, correspondiente a la de la especie organolitiada $\text{CyPCH}_2\text{-Li}$. Una pequeña señal a -15.7 ppm en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, corresponde a una pequeña fracción de precursor que no se consumió durante el transcurso de la reacción. Estos datos están en acorde con una especie monomérica en solución tal y como se ha descrito para la especie análoga PhPCH_2Li , la cual posee grupos fenilo enlazados al átomo de fósforo. ^[9] El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, (**Anexos – Figura A.26**) muestra señales anchas para la mayoría de los átomos de carbono de la molécula a temperatura ambiente. Un experimento de temperatura variable permitiría observar las señales más finas y poder asignar correctamente a los carbonos. A campo alto, entre δ 35 a 25 ppm se observan señales que se asignan a los carbonos de los anillos de ciclohexilo. A $\delta_{\text{C}} = 45.22$ ppm se observa una señal fina correspondiente a los protones de los grupos CH_3 unidos a los nitrógenos de la TMEDA coordinada. A 56.3 ppm otra señal fina se puede observar y que corresponde a los grupos metileno de la molécula de TMEDA. Los carbonos aromáticos se observan difusos debido a la naturaleza del compuesto organolitiado en solución. Por último, es posible observar dos señales muy anchas ubicadas en 121.1 y 106.4 , que debido a razones logísticas no se han podido resolver.

En la siguiente **Tabla 6.1** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de ${}^{\text{Cy}}\text{PCH}_2\text{Li}$:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	${}^1\text{H}$ (500 MHz) C_6D_6	7.15 (<i>m</i> , 1H), 7.04 (<i>t</i> , $J_{\text{HH}} = 7.11$ Hz, 2H), 6.97 (<i>m</i> , 1H), 6.34 (<i>br</i> , 1H), 2.49 (<i>br</i> , 1H), 2.08 (<i>m</i> , 6H), 1.92 (<i>s</i> , 12H), 1.80 – 1.60 (<i>s</i> , 4H para CH_2N de la TMEDA coordinada; <i>m</i> , 4H ciclohexilos), 1.65 (<i>d</i> , $J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 2H ciclohexilos), 1.46 (<i>dd</i> , $J_{\text{HH}} = 25.3, 12.7$ Hz, 2H ciclohexilos), 1.35 – 1.05 (<i>m</i> , 8H ciclohexilos)
	${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	-14.02 (<i>s</i>)
	${}^7\text{Li}$ (77 MHz)	0.8 (<i>s</i>)
	${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ (50.3 MHz)	132.6 (<i>s</i>), 131.7 (<i>s</i>), 130.3 (<i>d</i> ; $J_{\text{CP}} = 5.03$ Hz), 128.4 (<i>s</i>), 125.1 (<i>s</i>), 121.09 (<i>br</i>), 106.4 (<i>br</i>), 56.3 (<i>s</i>), 45.2 (<i>s</i>), 33.7 (<i>d</i> ; $J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz), 32.2 (<i>d</i> ; $J_{\text{CP}} = 3.78$ Hz), 30.68 (<i>s, br</i>), 30.25 (<i>d</i> ; $J_{\text{CP}} = 9.72$ Hz), 28.9 (<i>d</i> ; $J_{\text{CP}} = 8.57$ Hz), 27.3 (<i>d</i> , $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz), 26.6 (<i>s</i>)
	IR (KBr) Bandas/cm^{-1}	3055, 3023, 2952, 2923, 2846, 2799 (<i>br, vs</i>); 1884, 1834 (<i>w</i>); 1577, 1466, 1295, 1027, 953, 718, 597, 482 (<i>sh, s</i>)

El compuesto organolitado ${}^{\text{Cy}}\text{PCH}_2\text{-Li}$ es relativamente estable a condiciones ambiente de humedad y oxígeno por periodos cortos de tiempo, lo que permitió medir su espectro de infrarrojo en pastilla de KBr, (**Figura 6.6**), el cual muestra bandas características para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* entre 3060 y 2750 cm^{-1} , las cuales se ven de gran intensidad debido a la presencia de los grupos ciclohexilo unidos a fósforo, así como también debido a las bandas de estiramiento $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Asimismo, las bandas asociadas con la vibración $\text{CH}_2\text{-Li}$ se encuentran entre 3000 y 2800 cm^{-1} . Así también son visibles dos bandas localizadas en 1884 y 1834, correspondientes a un patrón de disustitución para el anillo bencílico. Tres bandas de gran intensidad a 1577, 1466 y 1295 cm^{-1} son también observadas y asignadas a las vibraciones correspondientes a $\text{CH}_2\text{-Li}$ y $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Entre 600 y 400 cm^{-1} se encuentran las bandas asociadas a la vibración N–Li las cuales aumentan su intensidad mientras mayor sea el carácter iónico del enlace. ^[7]

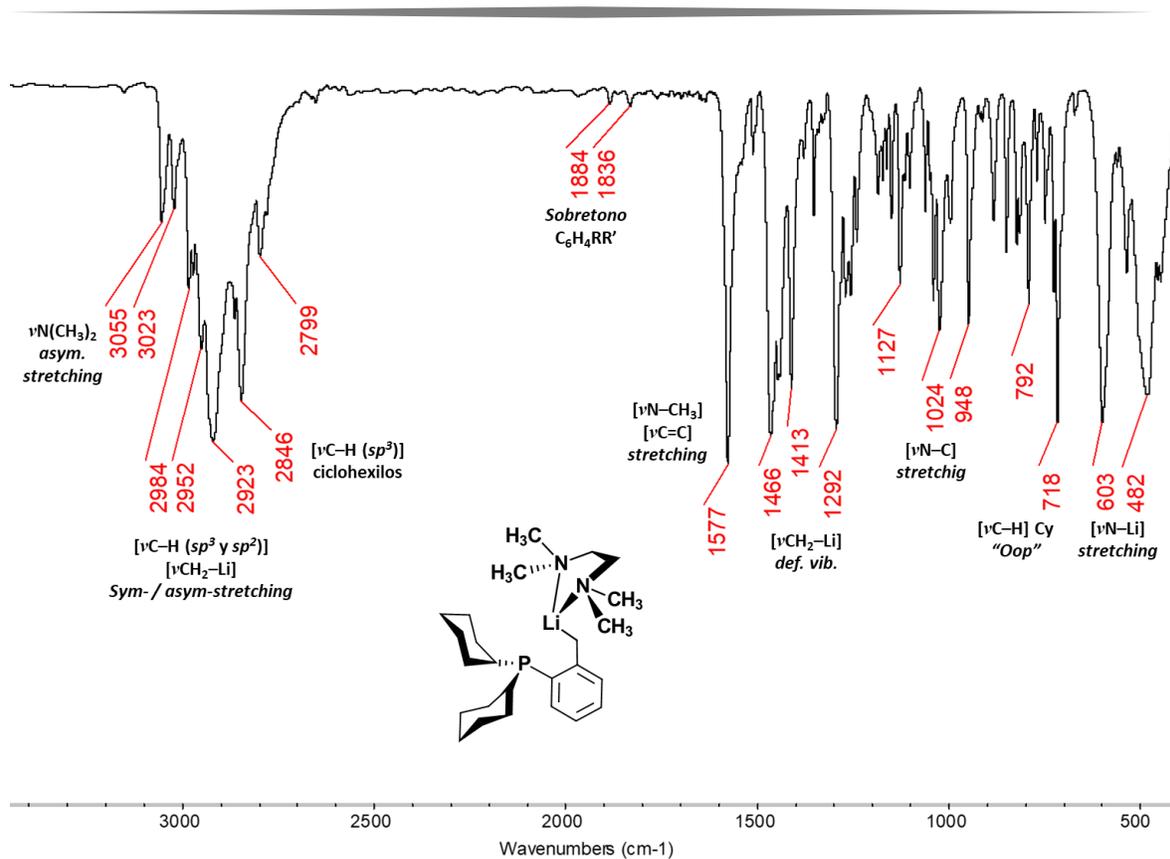
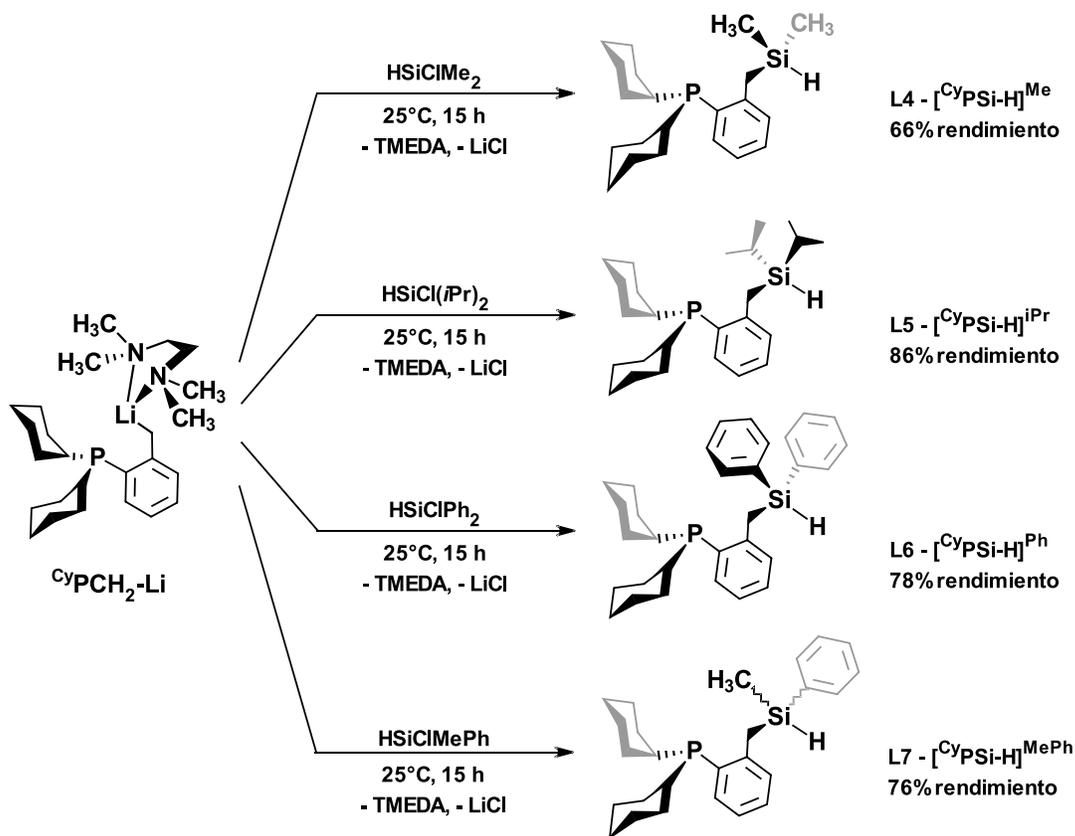


Figura 6.6. Espectro de IR en pastilla de KBr para CyPCH_2Li a 25°C

6.4 SÍNTESIS DE LIGANTES TIPO $[\text{CyPSi-H}]^{\text{R}}$

Los ligantes **L4**, **L5**, **L6** y **L7** (Esquema 6.2) fueron sintetizados siguiendo la metodología reportada por nuestro grupo de investigación para la síntesis de hidrosililfosfinas. ^[8] Una vez formado el intermediario organolitio en solución, se adiciona el correspondiente clorosilano en una relación molar 1.1 (clorosilano):1 (organolitio), a temperatura ambiente, con posterior agitación durante 15 horas, tras las cuales el color característico del litiado desaparece para dar lugar a una solución blanquecina y en algunos casos, café. Posterior purificación del crudo de reacción usando una pequeña columna cromatográfica (3 cm sílice, 1 cm celita) con hexano seco como eluyente, permite la obtención de líquidos viscosos, de color blanco a transparente, con rendimientos de moderados a buenos, para L4 del 66%, L5 de 81%, L6 de 78% y L7 de 76%. Los compuestos son estables a condiciones de humedad y temperatura ambiente por periodos relativamente largos de tiempo. Son altamente solubles en C_6H_6 , PhMe, CH_2Cl_2 y CHCl_3 , solubles en hexano, Et_2O y THF; parcialmente solubles en pentano en insolubles en acetonitrilo.



Esquema 6.2. Síntesis de ligantes tipo hidro-sililbencilfosfina.

6.4.1 Caracterización del ligante L4 – [CyPSi-H]^{Me}

Para el ligante **L4**, se obtuvo el espectro de RMN ¹H en C₆D₆ (**Anexos – Figura A.30**) donde se observan señales finas a 0.13, 2.76, 4.33 ppm para los grupos -CH₃, -CH₂ y Si-H respectivamente, así como un conjunto de señales entre 1 – 2 ppm para los grupos -CH₂ y -CH de los ciclohexilos, y entre 7 y 7.4 ppm para los hidrógenos aromáticos. La señal para los grupos metilo enlazados al átomo de silicio a 0.13 ppm (**Figura 6.7**), se observa como un doble de dobles con constantes de ³J_{HH} = 3.6 Hz debido al acoplamiento del hidrógeno del metilo con el hidrógeno del silicio; y una ⁴J_{HH} = 0.2 Hz resultado del acoplamiento del hidrógeno de los metilos hacia los hidrógenos del metileno. Una expansión de esta zona revela la existencia de satélites de carbono como dos dobles ubicados 0.244 y 0.004 ppm, con una constante de acoplamiento ¹J_{HC} = 119.9 Hz, derivada del acoplamiento de los hidrógenos al carbono del grupo metilo.

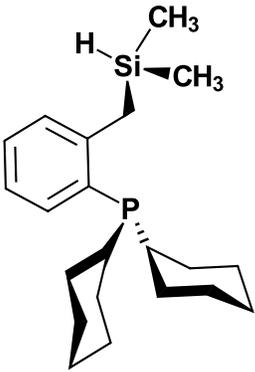
Asimismo, dos conjuntos de señales correspondientes a satélites de Si ubicados a 0.136 y 0.115 ppm poseen una constante de acoplamiento ${}^2J_{\text{HSi}} = 10.5$ Hz que resultan del acoplamiento de los hidrógenos del metilo al átomo de silicio. Por otro lado, la señal para el metileno en 2.76 ppm se desdobra como un doble con una ${}^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz para el acoplamiento de los hidrógenos del metileno al Si-H. Satélites de carbono se pueden apreciar a 2.88 y 2.64 ppm como dos dobles, con una ${}^1J_{\text{HC}} = 121.7$ Hz proveniente del acoplamiento de los hidrógenos al carbono del grupo metileno. La señal observada para el hidrógeno del silicio en 4.33 ppm, **Figura 6.8**, se desdobra como un doble de nonetos, con constantes ${}^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz y ${}^5J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz provenientes de los acoplamientos del hidrógeno del Si-H hacia los hidrógenos de los CH_3 y CH_2 y también hacia el átomo de fósforo, respectivamente. Éste último dato se sustenta mediante la obtención de un espectro de RMN ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$, en el cual se observa una señal con un desdoblamiento de noneto mostrando sólo los acoplamientos ${}^1\text{H}-{}^1\text{H}$

Asimismo, satélites de Si resultan del acoplamiento del hidrógeno con el átomo de silicio a un enlace, con un valor de ${}^1J_{\text{HSi}} = 188$ Hz, ligeramente menor al reportado para el análogo con grupos fenilo sobre el átomo de fósforo, [${}^{\text{Ph}}\text{PSi-H}$] $^{\text{Me}}$, ${}^1J_{\text{HSi}} = 190$ Hz). Las señales ubicadas entre 1 y 2 ppm para los hidrógenos de los ciclohexilos muestran una multiplicidad complicada de poder interpretar debido a los acoplamientos que presentan los hidrógenos axiales y ecuatoriales entre sí, además de los acoplamientos hacia el átomo de fósforo.

Finalmente, los hidrógenos aromáticos se muestran como tres conjuntos de señales: el primero un doble de triples (*dt*) a 7,38 ppm el cual integra para 1H, con constantes de acoplamiento de 1.7 y 7.65 Hz; el segundo conjunto a 7.1 ppm que integra para 2H posee una multiplicidad complicada de asignar y, por último, un doble de doble de dobles (*ddd*) a 7.02 ppm, integrando para 1H y con constantes de acoplamiento de $J_{\text{HH}} = 1.99$, 6.86 y 7.56 Hz. El espectro de ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.31**, muestra 14 señales en acorde con la estructura de la molécula. Las señales ubicadas a 147.9 y a 132.7 ppm corresponden para los carbonos del anillo bencílico, el primero para el carbono *ipso* al átomo de fósforo y el segundo para el carbono enlazado al grupo metileno. Estas señales se desdoblan como dobletes con constantes de acoplamiento de ${}^1J_{\text{CP}} = 26.68$ Hz y ${}^3J_{\text{CP}} = 19.36$ Hz, respectivamente. El resto de las señales del anillo aromático se encuentran a desplazamientos de $\delta = 133.23$ ppm (*d*, $J_{\text{CP}} = 3.11$ Hz), $\delta = 129.57$ ppm (*d*, $J_{\text{CP}} = 5.01$ Hz), $\delta = 128.73$ ppm (*s*), y $\delta = 124.28$ ppm (*s*). Para los carbonos de los ciclohexilos, 6 señales son observadas en $\delta = 34.41$ ppm (*d*, $J_{\text{CP}} =$

14.34 Hz) para el carbono *ipso* a fósforo; $\delta = 30.93$ ppm (*d*, $J_{CP} = 17.33$ Hz), $\delta = 29.5$ ppm (*d*, $J_{CP} = 8.26$ Hz), $\delta = 27.63$ ppm (*d*, $J_{CP} = 15.63$ Hz), $\delta = 27.54$ ppm (*d*, $J_{CP} = 11.05$ Hz) y $\delta = 26.82$ ppm (*s*). Dos señales en $\delta = 23.83$ y -3.85 ppm para el carbono del metileno y de los metilos, se observan como dobles, que poseen constantes de acoplamiento ${}^3J_{CP} = 24.19$ y ${}^5J_{CP} = 1.92$ Hz respectivamente. Un espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.32**, muestra una única señal ubicada a -16.14 ppm, que confirma la pureza del compuesto obtenido. Asimismo, un espectro de RMN ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, **Anexos – Figura A.33**, también muestra una singulete a -11.27 ppm.

En la siguiente **Tabla 6.2** se resumen los datos espectroscópicos de **L4**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	${}^1\text{H}$ (500 MHz) C_6D_6	7.38 (<i>dt</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.7$ Hz; 1H), 7.06 – 7.13 (<i>m</i> , CH arom, 2H), 7.02 (<i>ddd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6, 6.9, 2.0$ Hz; 1H), 4.33 (<i>dn</i> , SiH, ${}^1J_{\text{HSi}} = 188$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, ${}^5J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz; 1H), 2.76 (<i>d</i> , SiCH ₂ , ${}^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, ${}^1J_{\text{HC}} = 121.8$ Hz; 2H), 2.00 – 1.86 (<i>m</i> , PCy, 4H), 1.73 – 1.66 (<i>m</i> , PCy, 4H), 1.63 – 1.52 (<i>m</i> , PCy, 4H), 1.36 – 1.00 (<i>m</i> , PCy, 10H), 0.13 (<i>dd</i> , SiCH ₃ , ${}^1J_{\text{HC}} = 119.9$ Hz, ${}^2J_{\text{HSi}} = 10.5$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, ${}^4J_{\text{HH}} = 0.2$ Hz; 6H)
	${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	-16.1 (<i>s</i>)
	${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz)	-11.3 (<i>s</i>)
	${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	147.9 (<i>d</i> ; C arom, ${}^1J_{CP} = 26.7$ Hz), 133.2 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 3.11$ Hz), 132.7 (<i>d</i> ; C arom, ${}^2J_{CP} = 19.4$ Hz), 129.6 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 5.01$ Hz), 128.7 (<i>s</i> , C arom), 124.3 (<i>s</i> , C arom), 34.4 (<i>d</i> ; PCy, ${}^1J_{CP} = 14.3$ Hz), 30.9 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 17.3$ Hz), 29.5 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 8.26$ Hz), 27.6 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 15.6$ Hz), 27.5 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 11.1$ Hz), 26.8 (<i>s</i> , PCy), 23.5 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , ${}^3J_{CP} = 24.2$ Hz), -2.83 (<i>d</i> ; SiCH ₃ , ${}^5J_{CP} = 1.92$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3052, 3003 (w); 2920, 2850 (<i>s</i> , br); 2790 (w); 2114 [Si-H] <i>stretch</i> (<i>vs</i> , br); 1586, 1466, 1446, 1248, 1157, 884, 747 (<i>s</i>)
	CHN Análisis elemental	MS FAB+ : <i>m/z</i> 345; C₂₁H₃₅PSi Calculado . C = 72.78%, H = 10.18% Encontrado . C = 72.51%, H = 10.24%

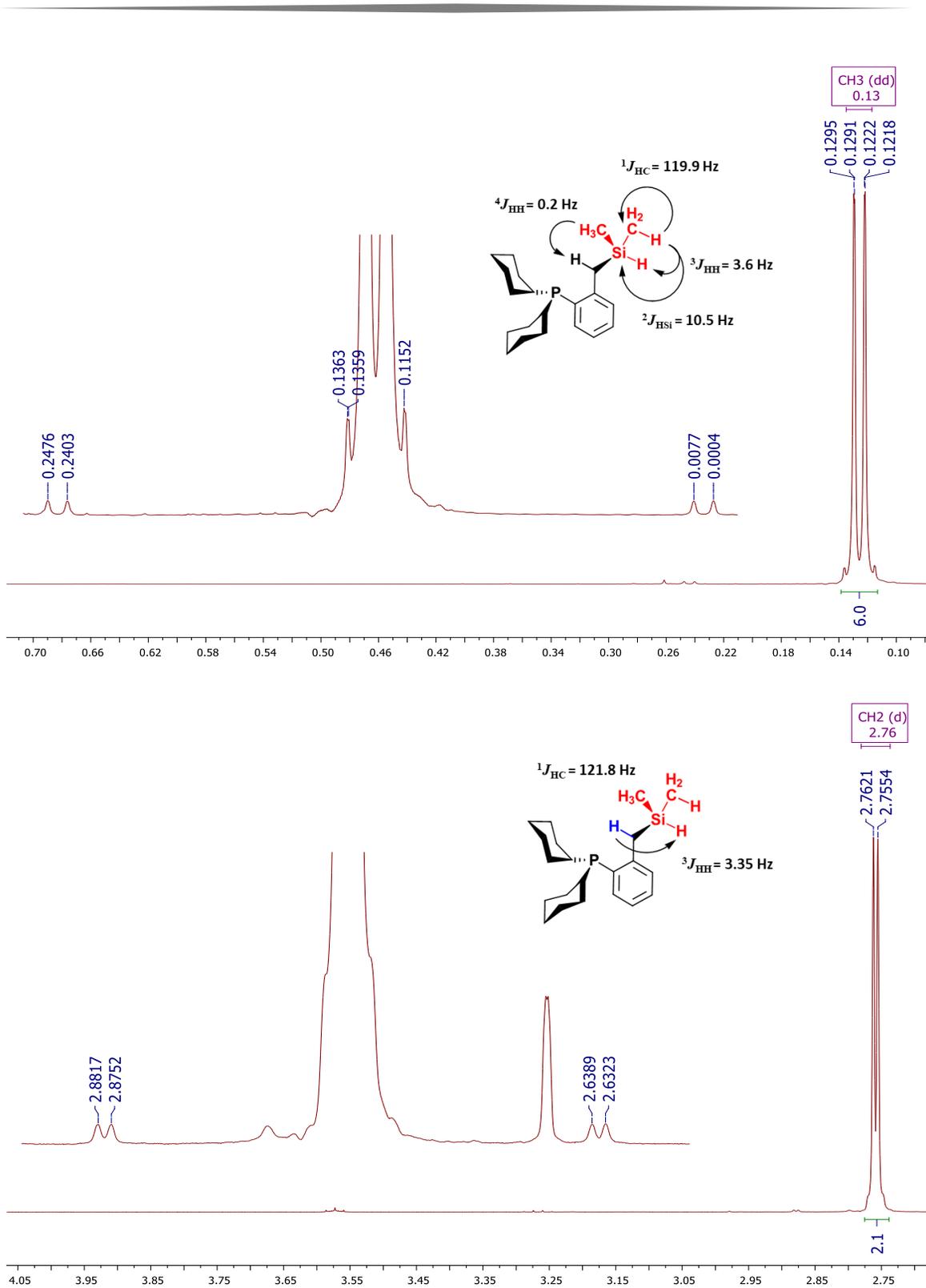


Figura 6.7. Espectros parciales de RMN ^1H 500 MHz, C_6D_6 a 25°C ; arriba: expansión de la zona de metilos; abajo: expansión de la zona del metileno.

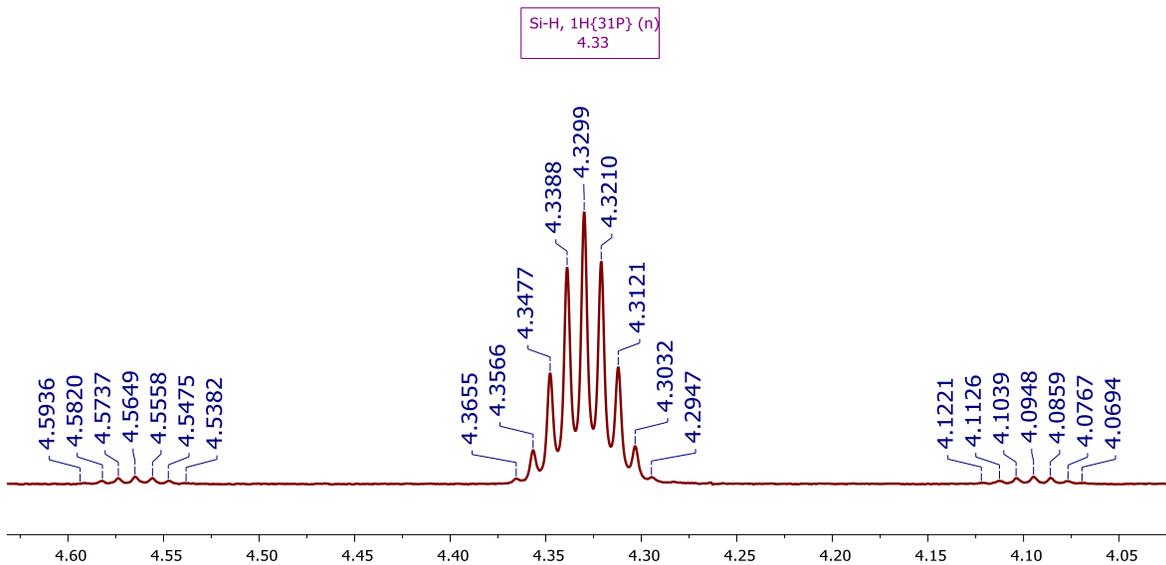
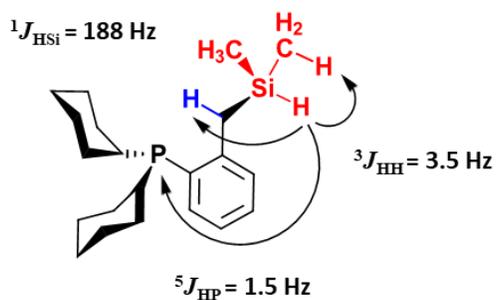
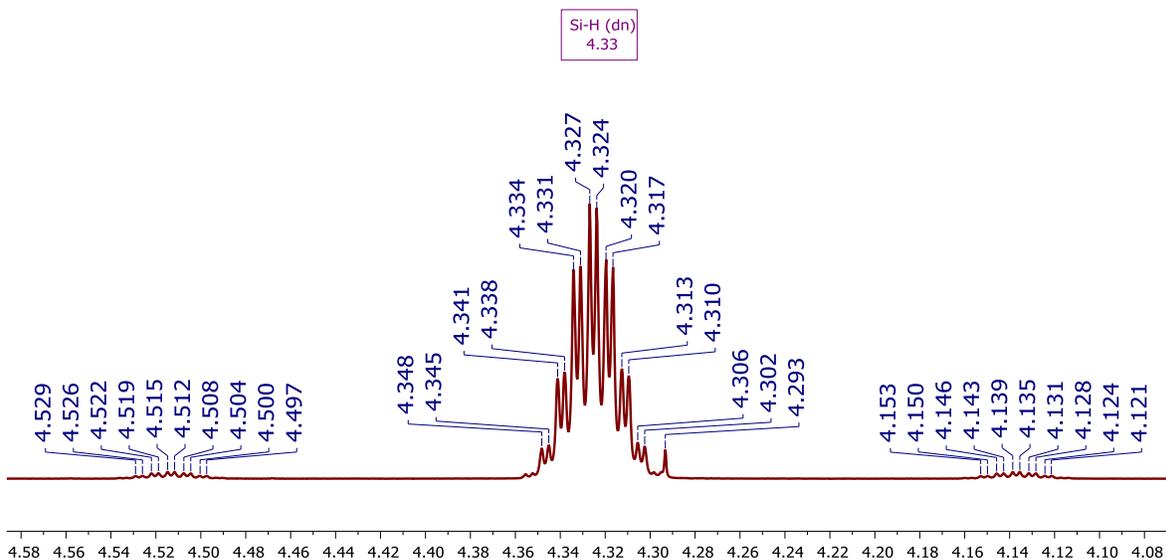


Figura 6.8. Espectros parciales de RMN ^1H 500 MHz, C_6D_6 a 25°C ; expansión de la señal para el grupo Si-H; arriba se muestra el espectro acoplado a ^{31}P ; abajo el espectro desacoplado de ^{31}P .

6.4.2 Caracterización del ligante L5 – [CyPSi-H]^{iPr}

El espectro de RMN ¹H en C₆D₆ del ligante **L5**, **Figura 6.9**, muestra un conjunto señales entre 1.0 y 2.0 ppm que en su conjunto integran para 36 hidrógenos provenientes de los grupos isopropilo, así como de los metilenos y metinos de los ciclohexilos. Las señales más intensas a 1.00 y 1.21 ppm se asignan para los grupos metilo, en tanto que los grupos metino de los isopropilos se traslapan con las demás señales. Además, estos protones presentan una multiplicidad complicada de elucidar. Por otro lado, una señal fina a 2.82 ppm asignada para el grupo metileno, presenta un desdoblamiento de doble (*d*) con una constante ³*J*_{HH} = 3.3 Hz para el acoplamiento de los hidrógenos del metileno al Si–H. Ubicados a 2.70 y 2.94 ppm se observan satélites de carbono con una constante ¹*J*_{HC} = 120.8 Hz proveniente del acoplamiento de los hidrógenos al carbono del grupo metileno. Los hidrógenos aromáticos se presentan en cuatro conjuntos de señales bien definidas entre 7.0 y 7.4 ppm que integra para 1H cada uno. El primero a 7.37 ppm se observa como un doble de triples (*dt*) con constantes de acoplamiento de *J*_{HH} = 7.6 y 1.8 Hz; localizado a 7.24 ppm, un doble de doble de dobles (*ddd*) posee constantes de *J*_{HH} = 7.8, 4.5 y 1.3 Hz; los siguientes conjuntos se desdoblan como triples de dobles (*td*) cada uno en 7.11 y 7.02 ppm, con constantes de *J*_{HH} = 7.5, 1.4 y 7.5, 1.2 Hz respectivamente.

La señal del grupo Si-H se observa a 4.02 ppm, con satélites de silicio a 4.02 y 3.84 ppm, con una constante de acoplamiento ¹*J*_{Hsi} = 183.9 Hz, valor más pequeño que el reportado para el ligante análogo con grupos fenilo sobre fósforo, [^{Ph}PSi-H]^{iPr}, del cual se tiene un valor para la constante de acoplamiento de 185 Hz. También es posible observar un desdoblamiento de doblete sobre la señal más intensa, que posee una ³*J*_{HH} = 3.5 Hz, acoplamiento que se da del hidrógeno del Si-H hacia los protones del metileno. En el espectro de RMN ³¹P{¹H}, **Figura 6.10**, se observa una señal ubicada a -16.69 ppm, en acorde con la estructura del compuesto, además de mostrar la pureza de este. Por otro lado, un espectro de RMN ²⁹Si{¹H} DEPT también muestra una singulete a 7.81 ppm. El espectro de ²⁹Si acoplado a protón revela un doblete, en donde la constante ¹*J*_{Hsi} = 183.9 Hz es consistente con lo ya observado en RMN de ¹H para la señal del Si-H.

El espectro de ¹³C{¹H}, **Anexos – Figura A.40**, muestra dos conjuntos de señales, el primero entre 10 y 34 ppm para los carbonos de los isopropilos, del metileno unido a silicio, y de los ciclohexilos; el segundo conjunto de señales asignados a los carbonos del anillo aromático. Ubicada a 148.3 ppm se observa un doblete con una constante ¹*J*_{CP} = 27.65 Hz, asignada esta señal al carbono del anillo

aromático *ipso* al átomo de fósforo. La señal ubicada a 132.9 ppm, con una $^3J_{CP} = 18.85$ Hz, corresponde al carbono del fenilo unido al grupo metileno. El resto de las señales del anillo aromático se encuentran a desplazamientos de $\delta = 133.3$ ppm (d, $J_{CP} = 3.77$ Hz), $\delta = 130.0$ ppm (d, $J_{CP} = 5.02$ Hz), $\delta = 128.7$ ppm (s), y $\delta = 124.3$ ppm (s). Para los carbonos de los ciclohexilos, 6 señales son observadas en $\delta = 33.6$ ppm (d, $^1J_{CP} = 13.83$ Hz) para el carbono *ipso* a fósforo; $\delta = 30.1$ ppm (d, $J_{CP} = 16.34$ Hz), $\delta = 28.6$ ppm (d, $J_{CP} = 8.79$ Hz), $\delta = 26.7$ ppm (d, $J_{CP} = 18.85$ Hz), $\delta = 26.7$ ppm (d, $J_{CP} = 13.83$ Hz) y $\delta = 25.9$ ppm (s). Finalmente, a campo alto se observan tres señales en desplazamientos $\delta = 18.5$, 17.6 y 10.3 ppm para los carbonos del metino, metileno y de los metilos del grupo isopropilo. La señal en 17.62 ppm posee una constante de acoplamiento $^3J_{CP} = 25.14$ Hz, en tanto que las otras dos señales se observan como singuletes. Debido a que, en protón, la señal de los hidrógenos de los metinos de los grupos *iPr* se encuentran traslapadas con las señales de los metilos y de los metilenos de los ciclohexilos, un espectro bidimensional HSQC $^1H-^{13}C\{^1H\}$, (**Figura 6.11**), permite la identificación de los carbonos de los $-CH$, así como su correlación con las señales en RMN 1H .

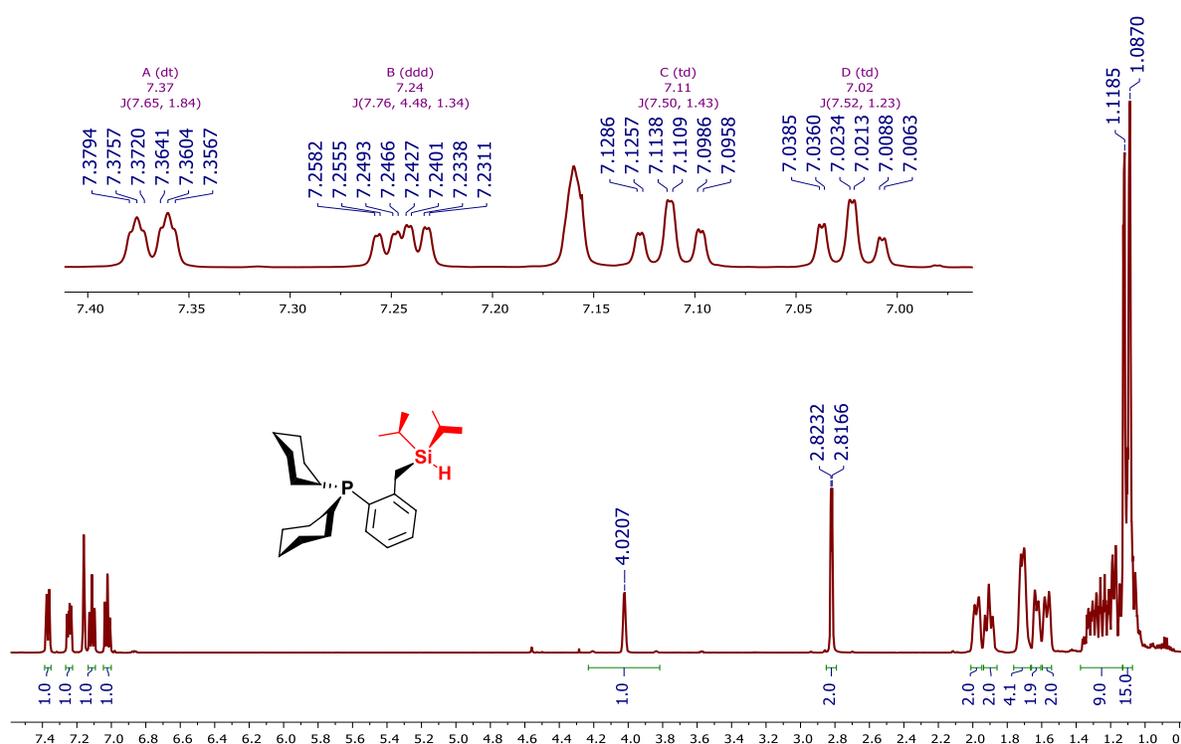


Figura 6.9. RMN 1H 500 MHz, C_6D_6 a 25°C, con expansión de la zona de hidrógenos aromáticos

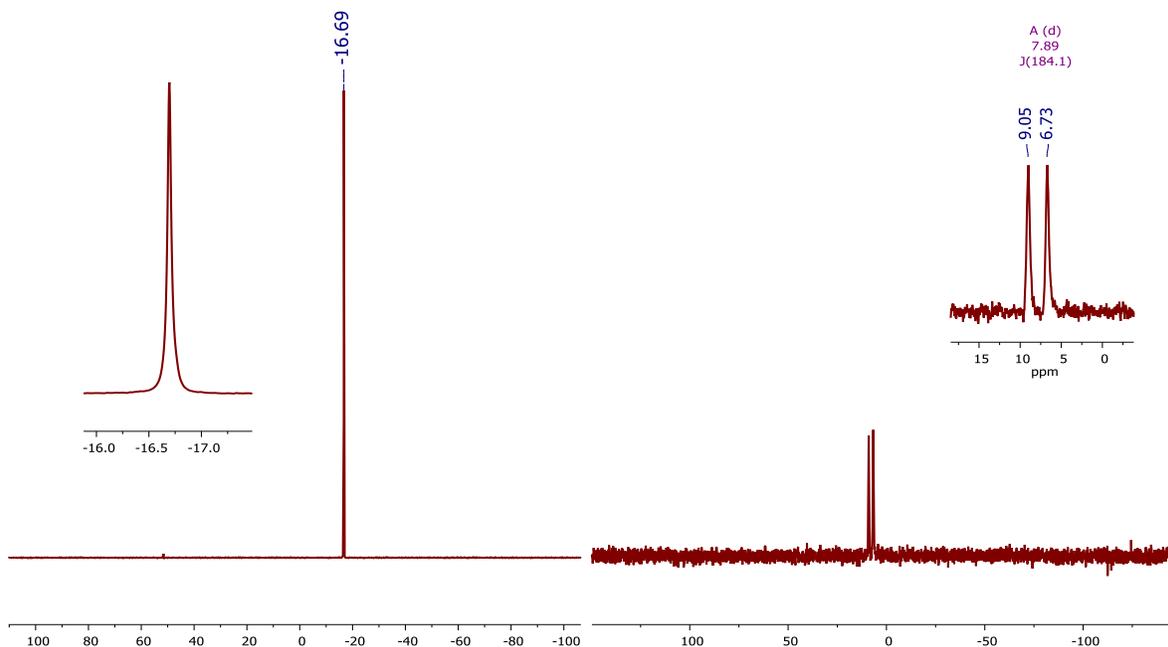


Figura 6.10. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz) y de ^{29}Si (99.4 MHz), C_6D_6 a 25°C .

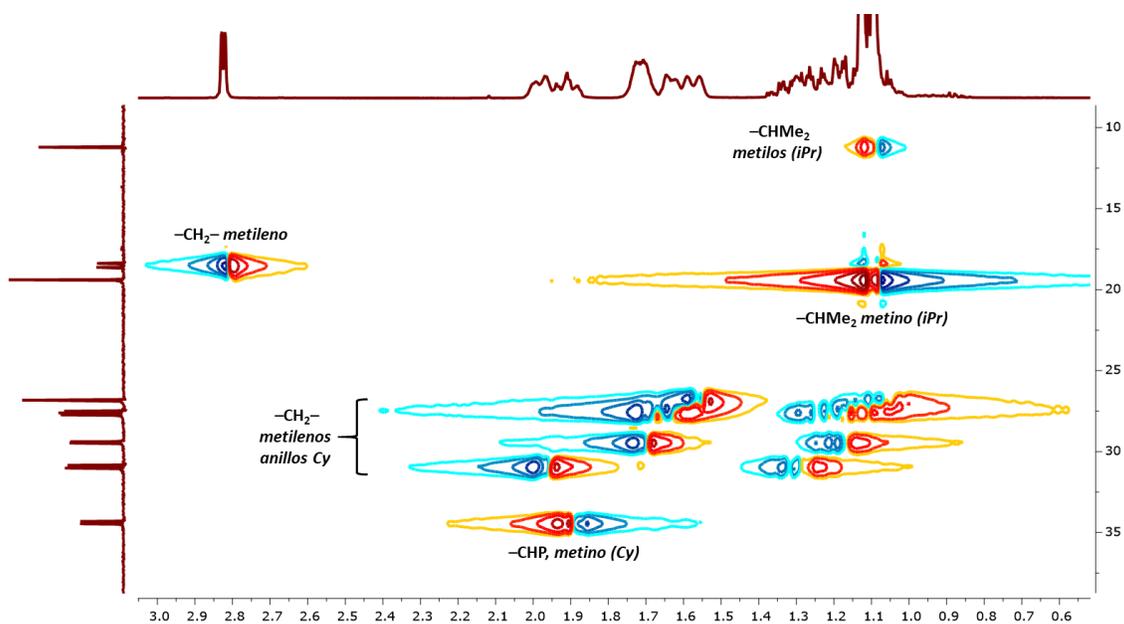


Figura 6.11. Región parcial del espectro bidimensional HSQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 500 MHz, donde se pueden observar las correlaciones del carbono de los metinos del grupo isopropilo con sus respectivos carbonos. Los metinos se encuentran traslapados por la señal de los metilos en ^1H .

En la siguiente **Tabla 6.3** se resumen los datos espectroscópicos de RMN e IR de **L5**:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) C_6D_6	7.38 (<i>dt</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.8$ Hz; 1H), 7.25 (<i>ddd</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.8, 4.5, 1.3$ Hz; 1H), 7.11 (<i>td</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.4$ Hz; 1H), 7.01 (<i>td</i> , CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.2$ Hz; 1H), 4.02 (<i>d</i> , SiH, $^1J_{\text{HSi}} = 184.5$ Hz, $^5J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz; 1H), 2.82 (<i>d</i> , SiCH ₂ , $^1J_{\text{HC}} = 120.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz; 2H), 2.01 – 1.94 (<i>m, br</i> ; PCy, 2H), 1.90 (<i>pseudo t, br</i> ; PCy, 2H), 1.76 – 1.66 (<i>m, br</i> ; PCy, 4H), 1.65 – 1.60 (<i>m, br</i> ; PCy, 2H), 1.59 – 1.53 (<i>m, br</i> ; PCy, 2H), 1.37 – 1.13 (<i>m</i> , PCy, 9H), 1.13 – 1.06 (<i>m</i> ; PCy, Si- <i>iPr</i> , 15H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	-16.7 (<i>s</i>)
	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79.5 MHz)	7.81 (<i>d</i>); $^1J_{\text{HSi}} = 184.1$ Hz
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.7 MHz)	148.3 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 27.7$ Hz), 133.3 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 3.77$ Hz), 132.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz), 130.0 (<i>d</i> ; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.02$ Hz), 128.7 (<i>s</i> , C arom), 124.3 (<i>s</i> , C arom), 33.6 (<i>d</i> ; PCy, $^1J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz), 30.1 (<i>d</i> ; PCy, $J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz), 28.6 (<i>d</i> ; PCy, $J_{\text{CP}} = 8.79$ Hz), 26.7 (<i>d</i> ; PCy, $J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz), 26.6 (<i>d</i> ; PCy, $J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz), 25.9 (<i>s</i> , PCy), 18.5 (<i>s</i> , SiCH- <i>iPr</i>), 17.6 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , $^3J_{\text{CP}} = 25.1$ Hz), 10.3 (<i>s</i> , <i>iPr</i> -CH ₃)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3076, 3052 (<i>m</i>); 2929, 2852 (<i>s, br</i>); 2722, 2658 (<i>w</i>); 2098 [Si-H] <i>stretch</i> (<i>vs, br</i>); 1586, 1466, 1445, 1217, 1159, 1003, 839, 753 (<i>s</i>)
	CHN Análisis elemental	MS FAB+ : <i>m/z</i> 401; C₂₅H₄₃PSi Calculado . C = 74.57%, H = 10.76% Encontrado . C = 74.05%, H = 10.97%

6.4.3 Caracterización del ligante L6 – [^{Cy}PSi-H]^{Ph}

Se obtuvo el espectro de RMN ^1H 500 MHz en C_6D_6 (**Anexos Figura A.48**) para el ligante **L6**. Se observan señales correspondientes a los protones de los anillos de ciclohexilo entre 2.05 y 0.98 ppm, los cuales presentan una multiplicidad complicada de elucidar debido a los diferentes acoplamientos que existen entre los hidrógenos vecinos y también hacia el átomo de fósforo. Una señal fina a 3.37

ppm se observa como doble (*d*, 2H) cuya constante de acoplamiento de ${}^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz se debe a la interacción que presenta con el hidrógeno del hidrosilano, así como satélites de carbono en 3.49 y 3.24 ppm, con una ${}^1J_{\text{HC}} = 125$ Hz. Por otro lado, se observa la señal del hidrógeno enlazado a silicio en 5.35 ppm, como un triple de dobles (*td*, 1H) con constantes de acoplamiento ${}^3J_{\text{HH}}$ y ${}^5J_{\text{HH}} = 3.5$ y 2.5 Hz respectivamente. Además, se pueden observar satélites de silicio en 5.55 y 5.15 ppm, cuya constante de acoplamiento de ${}^1J_{\text{HSi}} = 200.5$ Hz está en acorde con lo reportado en la literatura para otros compuestos similares. Un experimento de ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ permite observar que la señal de Si-H pasa de ser un *td* a un *t*, con una constante de 3.5 Hz, lo que confirma el acoplamiento del hidrógeno enlazado a silicio hacia el átomo de fósforo, **Figura 6.12**. De los hidrógenos aromáticos, se pueden observar varios conjuntos de señales que presentan multiplicidades complicadas de resolver. A 6.97 ppm se observa una señal cuya integración da para 2H, en tanto que a 7.06 ppm se observa un multiplete que integra para 1H. Una serie de señales empalmadas integran para 7H, donde se traslapa la señal de benceno prático residual; a campo bajo, dos señales en 7.36 y 7.65 ppm integran cada una para uno y cuatro hidrógenos respectivamente.

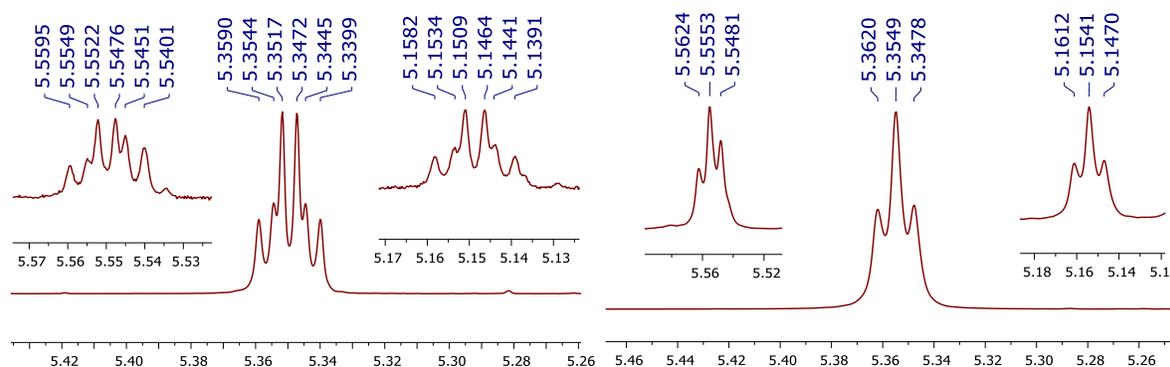


Figura 6.12. Región parcial del espectro de RMN ${}^1\text{H}$, 500 MHz, donde se puede observar la multiplicidad de la señal para SiH. Un experimento de ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ *broadband* genera que la señal se resuelva en un triplete, con lo que se corrobora el acoplamiento a largo alcance hacia fósforo de 2.5 Hz.

En el espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$, **Anexos Figura A.53**, se observa una señal ubicada a -16.5 ppm, en acorde con la estructura del compuesto. Por otro lado, un espectro de RMN ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ muestra una señal -12.77 ppm, **Anexos Figura A.54**. Debido a la dificultad de remover todo el silano precursor y dado que éste también se observa en algunos espectros de ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ del ligante, se realizó un

experimento bidimensional HMQC $^1\text{H}-^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, **Figura 5.13**, en cual se puede corroborar que la señal observada en -12.77 ppm corresponde a la del ligante **L6**, en tanto que la segunda se asigna correctamente a silano libre sin reaccionar.

Cristales adecuados para el estudio en estado sólido del ligante **L6** fueron obtenidos a través de la subsecuente cristalización del líquido a temperatura ambiente. En la **Tabla 6.4** se muestran los datos cristalográficos más relevantes para la estructura obtenida (**Figura 6.14**). La estructura ligante **L6** muestra geometrías tetraédricas para el átomo de silicio y de pirámide trigonal para el átomo de fósforo, con distancias de enlace 1.87 a 1.89 Å para los pares C7-Si1, C8-Si1 y C24-Si1. Asimismo, el hidrógeno calculado de la densidad electrónica residual para el silicio muestra una distancia de enlace de 1.397 Å, el cual se encuentra por debajo de los valores reportados en la literatura para enlaces Si-H de 1.46 a 1.49 Å. Aunque no es posible determinar con exactitud la posición de los átomos de hidrógeno a través de la Difracción de Rayos X, el valor medido a través del cálculo de la densidad residual permite observar que la distancia de enlace se acorta debido al efecto de los sustituyentes alrededor de silicio. Se sabe que grupos aromáticos unidos a Si generan una mayor deslocalización de la densidad electrónica lo que genera que éste sea deficiente de electrones (más electropositivo) y, por tanto, debido a la diferencia de electronegatividad entre Si y H, la distancia de enlace es más corta.

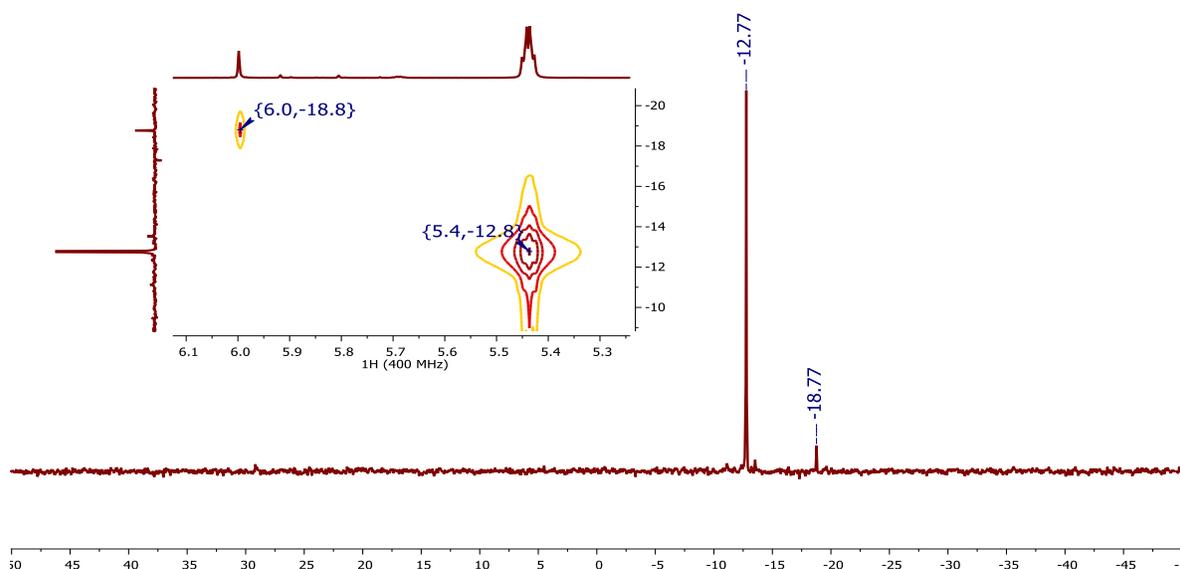


Figura 6.13. Espectro de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 79.4 MHz, mostrando ambas señales para el ligante en -12.77 ppm y silano libre.

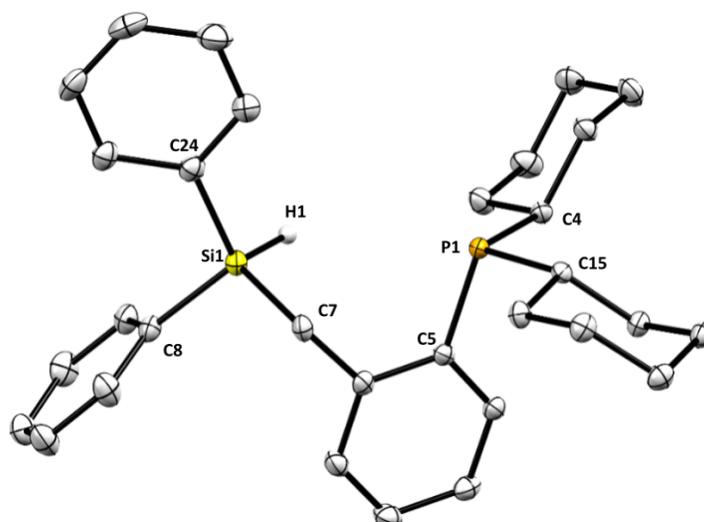


Figura 6.14. Estructura cristalina del ligante L6. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos, con excepción del enlazado al átomo de silicio, han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 6.4 – Datos cristalográficos del ligante L6

Fórmula Empírica	C ₃₁ H ₃₉ PSi
Peso molecular (g/mol)	470.68
Temperatura/K	100(1)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Triclínico (<i>P</i> -1)
<i>a</i>/Å	9.2182(4)
<i>b</i>/Å	9.8239(5)
<i>c</i>/Å	16.5832(8)
<i>α</i>/°	92.234(2)
<i>β</i>/°	96.210(2)
<i>γ</i>/°	115.807(1)
Volumen/Å³	1337.81(11)
<i>Z</i>	2
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.168
“Goodness-of-fit on <i>F</i>²”	1.172
“Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]”	<i>R</i> ₁ = 0.0332, <i>wR</i> ₂ = 0.0960
“Índices <i>R</i> finales [todos los datos]”	<i>R</i> ₁ = 0.0366, <i>wR</i> ₂ = 0.1005

Tabla 6.5 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para L6

Si1 – H1	1.397(17)	C7 – Si1 – C8	110.22(6)
Si1 – C7	1.8903(13)	C8 – Si1 – C24	110.83(6)
Si1 – C8	1.8708(14)	C24 – Si1 – C7	110.27(6)
Si1 – C24	1.8707(14)	C5 – P1 – C4	102.62(6)
P1 – C4	1.8566(13)	C4 – P1 – C15	103.37(6)
P1 – C5	1.8449(13)	C15 – P1 – C5	102.10(6)
P1 – C15	1.8678(13)	C14 – P1 – Pt1	112.53(8)
C21 – Si1	1.888(3)	C1 – P1 – Pt1	112.78(7)

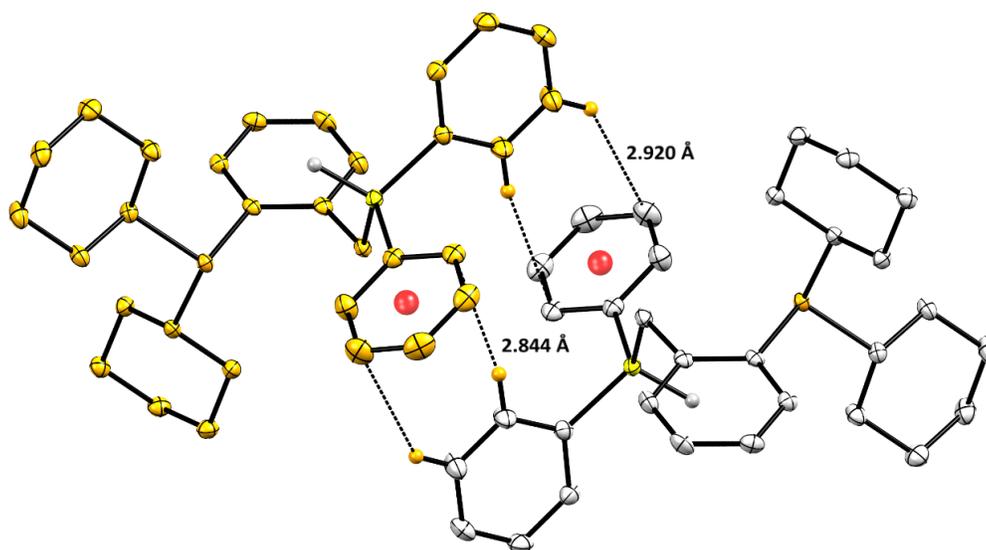
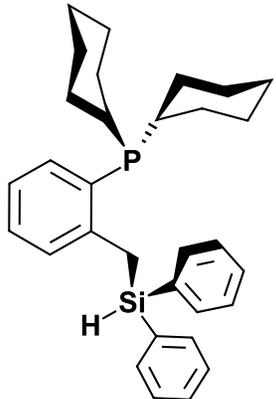


Figura 6.15. Estructura cristalina del ligante L6. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos, con excepción del enlazado al átomo de silicio, han sido omitidos para su mejor visualización.

Por otro lado, se puede observar que existen dos moléculas dentro de la celda cristalina, las cuales poseen interacciones intermoleculares de los anillos aromáticos de tipo CH – π , “Edge to face”, **Figura 6.15**, con valores de distancia de 2.844 y 2.920 Å, los cuales son valores reportados para otros tipos de sistemas similares. ^[10] La distancia observada entre el átomo de fósforo y de silicio es de 3.889 Å el cual resulta ser mayor que la suma de los radios de Van der Waals para los átomos, lo que indica total ausencia de interacción P–Si.

En la siguiente **Tabla 6.6** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de L6:

Compuesto	Núcleo	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	¹ H (500 MHz) C ₆ D ₆	7.67 – 7.63 (<i>m</i> , CH arom., 4H), 7.37 – 7.34 (<i>m</i> , CH arom., 1H), 7.17 – 7.13 (<i>m</i> , CH arom., 6H), 7.08 – 7.04 (<i>m</i> , CH arom., 1H), 6.97 (<i>m</i> , CH arom., 2H), 5.35 (<i>td</i> , SiH, ¹ J _{Hsi} = 200.5 Hz, ³ J _{HH} = 3.5 Hz, ⁵ J _{HP} = 2.5 Hz; 1H), 3.37 (<i>d</i> , SiCH ₂ , ¹ J _{HC} = 125 Hz, ³ J _{HH} = 3.5 Hz; 2H), 2.00 – 1.93 (<i>m</i> , PCy, 2H), 1.93 – 1.85 (<i>m</i> , PCy, 2H), 1.73 – 1.66 (<i>m</i> , PCy, 2H), 1.65 – 1.55 (<i>m</i> , PCy, 6H), 1.35 – 1.21 (<i>m</i> , PCy, 5H), 1.17 – 1.03 (<i>m</i> , PCy, 5H)
	³¹ P{ ¹ H} (202.5 MHz)	-16.5 (<i>s</i>)
	²⁹ Si{ ¹ H} (79.4 MHz)	-12.77 (<i>s</i>)
	¹³ C{ ¹ H} (125.7 MHz)	146.74 (<i>d</i> ; C arom, ¹ J _{CP} = 26.9 Hz), 135.95 (<i>s</i> , C arom), 134.55 (<i>s</i> , C arom), 133.36 (<i>d</i> ; C arom, <i>J</i> _{CP} = 2.8 Hz), 130.03 (<i>d</i> ; C arom, <i>J</i> _{CP} = 5.0 Hz), 128.69 (<i>s</i> , C arom), 128.29 (<i>s</i> , C arom), 124.68 (<i>s</i> , C arom), 34.56 (<i>d</i> ; PCy, <i>J</i> _{CP} = 14 Hz), 31.0 (<i>d</i> ; PCy, <i>J</i> _{CP} = 17.5 Hz), 29.39 (<i>d</i> ; PCy, <i>J</i> _{CP} = 8.4 Hz), 27.63 (<i>d</i> ; PCy, <i>J</i> _{CP} = 14.5 Hz), 27.53 (<i>d</i> ; PCy, <i>J</i> _{CP} = 9.9 Hz), 26.79 (<i>s</i> , PCy), 22.28 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , ³ J _{CP} = 26.1 Hz)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3067, 3052, 2926, 2849 (<i>s</i>), 2696 (<i>w</i>), 2134 [Si-H] <i>stretch</i> (<i>vs</i> , <i>br</i>), 1951, 1884, 1819, 1589, 1466, 1430, 1268, 1118, 818, 736 (<i>s</i>)
	CHN Análisis elemental	MS FAB+: <i>m/z</i> 469; C₃₁H₃₉PSi Calculado. C = 79.10%, H = 8.35% Encontrado. C = 79.06%, H = 8.83%

6.4.4 Caracterización del ligante L7 – [C^yPSi-H]^{MePh}

El espectro de RMN ¹H, 500 MHz en C₆D₆, para el ligante L7, se observa una señal fina a 0.36 ppm la cual se desdobra como doble (*d*, 2H) cuya constante de acoplamiento de ³J_{HH} = 3.8 Hz se debe a la interacción de los protones de los metilos con el hidrógeno del hidrosilano, así como satélites de carbono observables en 0.48 y 0.23 ppm, con una ¹J_{HC} = 125 Hz. Asimismo, de 1.00 a 2.00 ppm se observan los protones de los anillos de ciclohexilo que, debido a su naturaleza, se observan como multipletes de orden mayor. Por otro lado, se observa la señal del hidrógeno enlazado a silicio en 4.82 ppm, como un multiplete con una constante de acoplamiento a silicio de ¹J_{H_{Si}} = 194.7 Hz. Dado que el átomo de silicio posee distintos sustituyentes (un grupo metilo, fenilo e hidrógeno), los protones del carbono del metileno son químicamente inequivalentes, lo que genera señales en el espectro para cada uno de ellos ubicados a 3.07 y 2.94 ppm, con un desdoblamiento de dichas señales como doble de dobles (**Figura 6.16**). Dado que los protones del grupo metileno acoplan entre sí, se puede observar una constante de acoplamiento de ²J_{HH} = 13.5 Hz, característico de protones geminales. Asimismo, estas señales presentan dos constantes de acoplamiento adicionales de ³J_{HH} = 2.9 y ³J_{HH} = 4.2 Hz. Dichos acoplamientos se presentan debido a las interacciones que tienen los hidrógenos diastereotópicos del metileno con el hidrógeno unido a silicio y que forman un sistema tipo ABX.

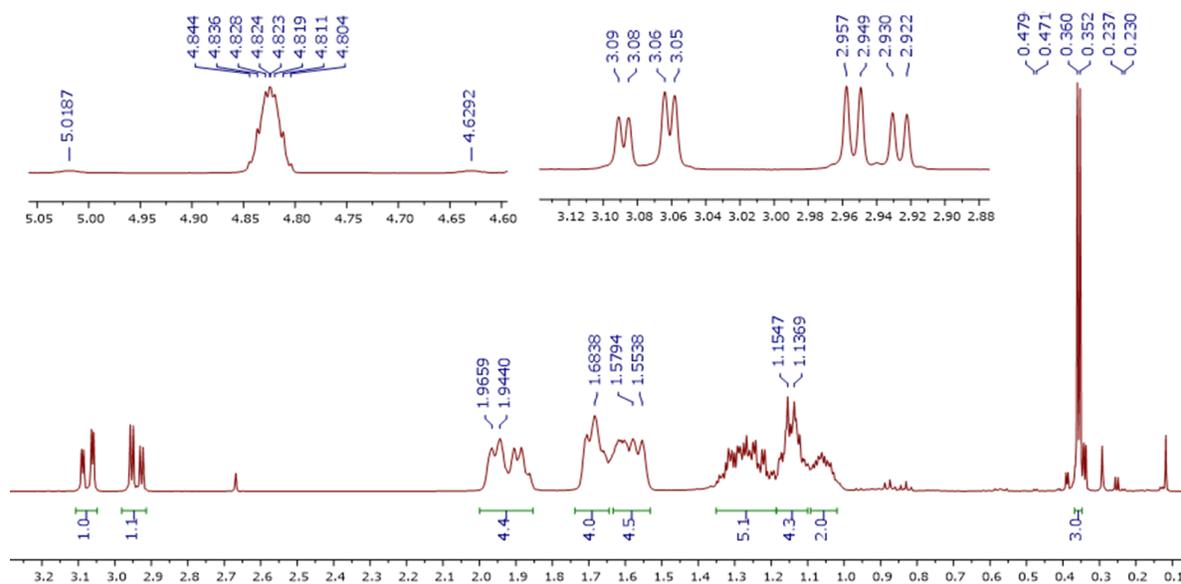


Figura 6.16. Región parcial del espectro de RMN ¹H, 500 MHz, donde se puede observar la multiplicidad de las señales de los hidrógenos del metileno y del SiH.

De los hidrógenos aromáticos, se pueden observar varios conjuntos de señales que presentan multiplicidades complicadas de resolver. Por ejemplo, entre 6.99 y 7.04 ppm, se observa una señal que integra para 1H, en tanto que de 7.04 a 7.07 ppm la señal integra para 2H. Entre 7.1 – 7.2 ppm se observa un multiplete que integra para 3H, así como una señal a 7.38 ppm que se desdobra como un pseudo-doblete, con una constante de acoplamiento $J_{HH} = 7.6$ Hz, integrando para 1H.

Finalmente, una señal entre 7.5 y 7.6 ppm correspondiente para 2H lo que en conjunto con las demás señales se tienen los 9 hidrógenos aromáticos. Experimentos 2D COSY ($^1\text{H} - ^1\text{H}$) y HSQC ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) permiten diferenciar los hidrógenos del anillo de fenilo sobre el átomo de silicio, y el anillo aromático que forma parte del fragmento bencílico. De acuerdo con lo observado para ambos experimentos, las señales ubicadas a 7.18 y a 7.61 ppm correlacionan entre sí, lo que, debido a su integración en conjunto de 5H, se asigna al fenilo que sirve de sustituyente para el átomo de silicio. Las otras tres señales que integran en total para 4H y que correlacionan entre sí se asignan para el anillo aromático del fragmento bencílico. Por otro lado, para obtener información acerca de los acoplamientos de los hidrógenos diastereotópicos del metileno hacia el hidrógeno enlazado a silicio, se llevó a cabo la cloración del ligante a través de la reacción de 0.5 equivalentes de PdCl_2 con 1 equiv. de ligante **L7** en hexano a 25°C por 24 h

Tras purificación se obtiene al compuesto $[\text{CyPSi-Cl}]^{\text{MePh}}$, con el fin de remover las constantes de acoplamiento de los hidrógenos diastereotópicos hacia el hidrógeno del Si-H. Efectivamente, en el espectro de RMN ^1H , 500 MHz en C_6D_6 del compuesto $[\text{CyPSi-Cl}]^{\text{MePh}}$, **Figura 6.18**, uno de los hidrógenos diastereotópicos ha perdido el acoplamiento $^3J_{HH}$, observándose como un doble con un nuevo valor de $^2J_{HH} = 14.1$ Hz para el acoplamiento geminal, en tanto que la segunda señal, un *dd*, mantiene el acoplamiento con un nuevo valor de $J = 2.3$ Hz. Es de resaltar que aún con el intercambio H-Cl del ligante, se sigue conservando el segundo acoplamiento. Se sugiere que este nuevo valor se debe al acoplamiento de largo alcance con el átomo de fósforo a cuatro enlaces $^4J_{HP}$. Un experimento $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ permitiría corroborar esta propuesta. Por otro lado, en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Anexos – Figura A.65**), así como de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT (**Anexos – Figura A.66**), muestran singletes a -16.5 y -11.99 ppm respectivamente. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.64**, muestra dos conjuntos de señales para los carbonos de los anillos aromáticos entre 147 a 124 ppm, y para los anillos de ciclohexilo, metilo y metileno de 35 a -6 ppm.

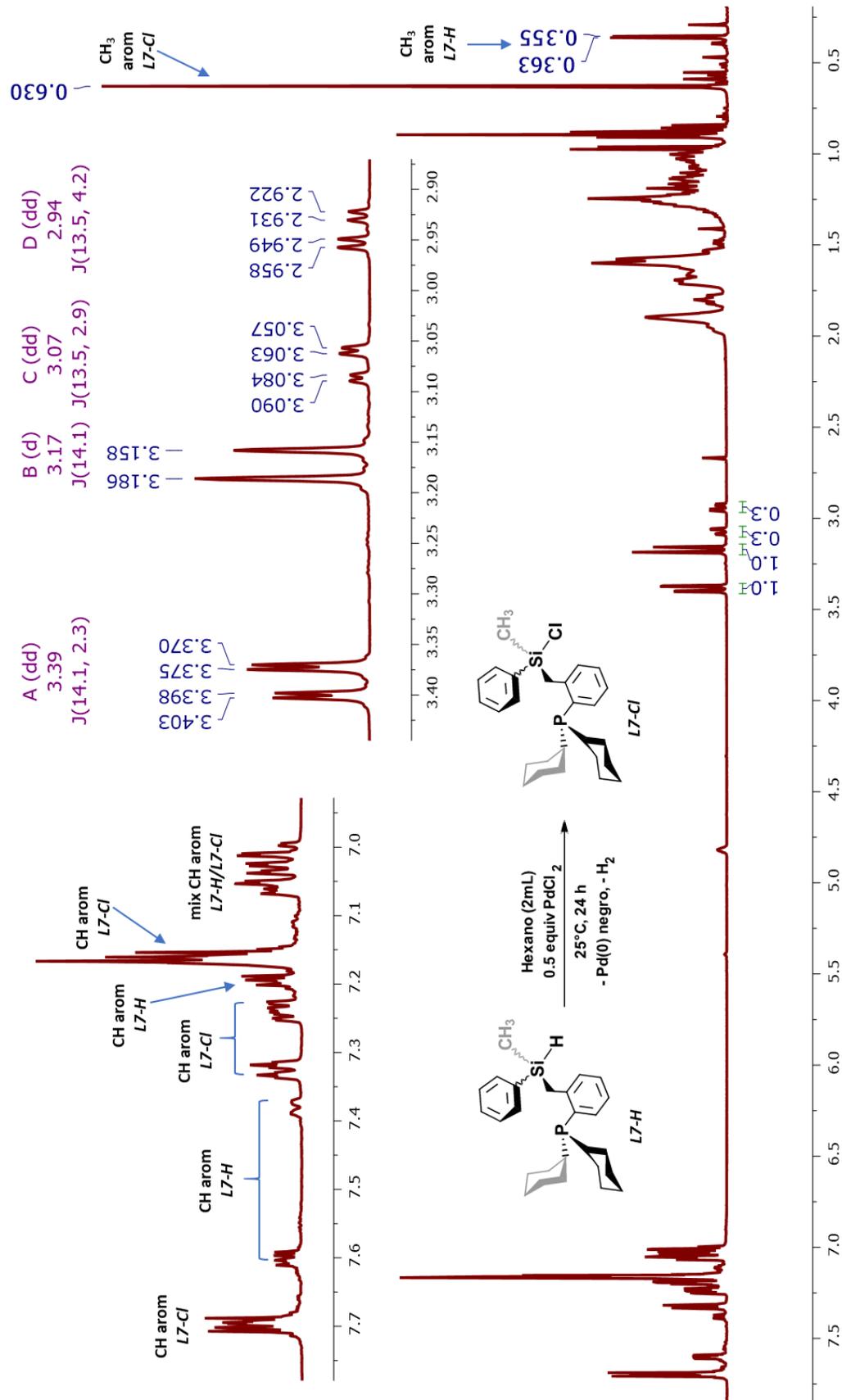
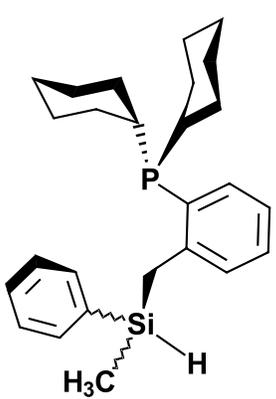


Figura 6.18 – RMN ¹H, 500 MHz de la mezcla de reacción L7-H/L7-Cl en C₆D₆, a 25°C

Como ya se ha discutido previamente, la señal a 146.9 ppm (d ; $J_{CP} = 28.15$ Hz) se asigna al carbono *ipso* a fósforo del anillo aromático del fragmento bencílico, y la señal observada en 34.1 ppm corresponde al carbono *ipso* a fósforo perteneciente al anillo de ciclohexilo.

En la siguiente **Tabla 6.7** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de L7:

Compuesto	Núcleo	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	¹ H (500 MHz) C ₆ D ₆	7.62 – 7.58 (<i>m</i> , CH arom., 2H), 7.38 (<i>pseudo-d</i> , CH arom., $J_{HH} = 7.4$ Hz; 1H), 7.20 – 7.17 (<i>m</i> , CH arom., 3H), 7.07 – 7.04 (<i>m</i> , CH arom., 2H), 7.04 – 6.99 (<i>m</i> , CH arom., 1H), 4.82 (<i>m</i> , SiH, $^1J_{HSi} = 194.8$ Hz; 1H), 3.07 (<i>dd</i> , SiCH ₂ , $^2J_{HH} = 13.5$ Hz, $^3J_{HH} = 2.9$ Hz; 1H), 2.94 (<i>dd</i> , SiCH ₂ , $^2J_{HH} = 13.5$ Hz, $^3J_{HH} = 4.2$ Hz; 1H), 2.01 – 1.84 (<i>m</i> , PCy, 4H), 1.72 – 1.52 (<i>m</i> , PCy, 8H), 1.38 – 1.00 (<i>m</i> , PCy, 10H), 0.36 (<i>d</i> , SiCH ₃ , $^3J_{HH} = 3.75$ Hz; 3H)
	³¹ P{ ¹ H} (202.5 MHz)	-16.5 (<i>s</i>)
	²⁹ Si{ ¹ H} (99.4 MHz)	-11.99 (<i>s</i>);
	¹³ C{ ¹ H} (100.53 MHz)	146.9 (<i>d</i> ; C arom, $^1J_{CP} = 28.15$ Hz), 136.2 (<i>s</i> , C arom), 134.6 (<i>s</i> , C arom), 132.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 3.02$ Hz), 132.6 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 18.09$ Hz), 129.4 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 5.02$ Hz), 129.3 (<i>s</i> , C arom), 128.4 (<i>s</i> , C arom), 127.8 (<i>s</i> , C arom), 124.1 (<i>s</i> , C arom), 34.1 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 15.1$ Hz), 30.6 (<i>dd</i> ; PCy, $J_{CP} = 18.1, 1.0$ Hz), 29.1 (<i>dd</i> ; PCy, $J_{CP} = 12.1, 8.0$ Hz), 27.21 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 23.1$ Hz), 27.18 (<i>m</i> ; PCy); 26.4 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 2.0$ Hz); 23.1 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , $^3J_{CP} = 25.13$ Hz), -5.81 (<i>d</i> ; SiCH ₃ , $^5J_{CP} = 2.01$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3067, 2999, 2923, 2850 (<i>s</i>), 2125 [Si-H] <i>stretch</i> (<i>vs</i> , <i>br</i>), 1951, 1881, 1814 (<i>w</i>), 1586, 1448, 1428 (<i>m</i>), 1268, 1249, 1158, 1115, 876, 840, 698, 488
	CHN Análisis elemental	MS FAB+: m/z 345. C₂₆H₃₇Psi Calculado. C = 76.42%, H = 9.13% Encontrado. C = 76.28%, H = 9.76%

6.5 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE LOS LIGANTES L4 A L7

Los datos espectroscópicos de RMN de los ligantes **L4** a **L7** proveen de información que relaciona la estructura de los ligantes con las señales observadas y que se encuentran en función del cambio de los sustituyentes sobre el átomo de silicio. Por ejemplo, de los espectros de RMN ^1H (500 MHz, en C_6D_6), se observa el desplazamiento químico para la señal Si-H en 4.02 ppm del ligante con isopropilos en silicio, en tanto que para el ligante con sustituyentes metilo, esta señal se desplaza a 4.33 ppm. El cambio de un grupo metilo por un fenilo genera un cambio en el desplazamiento químico hacia campo bajo, de 4.83 ppm para el ligante **L7**, en tanto que, la sustitución del segundo grupo metilo por un anillo aromático como en el ligante **L6**, desplaza aún más la señal del Si-H, hasta 5.35 ppm. Es también importante señalar que los desplazamientos para las señales de los protones de los grupos metileno también muestran esta tendencia respecto del cambio de sustituyentes sobre silicio con excepción del ligante **L5** donde la señal para el metileno se observa a campo más bajo, de 2.82 ppm, mientras que para **L4** se observa en 2.76 ppm, tal como se muestra en la **Figura 6.19**.

Se propone que, debido a que los grupos isopropilo son donadores de densidad electrónica, el átomo de silicio poseerá mayor carga electrónica que tendrá efecto sobre el hidrógeno. Al existir mayor densidad electrónica, el núcleo de H se encuentra más apantallado por los electrones dado que el hidrógeno posee mayor electronegatividad que el silicio. Este efecto se puede observar en RMN al mostrarse la señal para el SiH a campo alto. Conforme los sustituyentes cambian de electrodonadores a grupos deslocalizantes de densidad electrónica, la señal se desplaza a campo bajo, dado que el hidrógeno ahora se encuentra menos apantallado por los electrones. Cálculos DFT podrían ayudar a determinar la densidad electrónica alrededor de los núcleos y así poder confirmar esta hipótesis. En RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los ligantes **L4** a **L7**, se observan valores que no varían entre ellos, con desplazamientos químicos entre -16.0 y -17.0 ppm. Estas señales se observan como singuletes que confirman la ausencia de interacciones entre el átomo de fósforo y el silicio. Por su parte, los espectros de ^{29}Si muestran que los desplazamientos químicos también están en función de los sustituyentes sobre el silicio. Para el ligante **L5**, el desplazamiento químico se observa a valores positivos de 7.81 ppm, en tanto que para los ligantes **L4**, **L6** y **L7**, los valores del desplazamiento químico se encuentran en -11.27, -11.99 y 12.81 ppm.

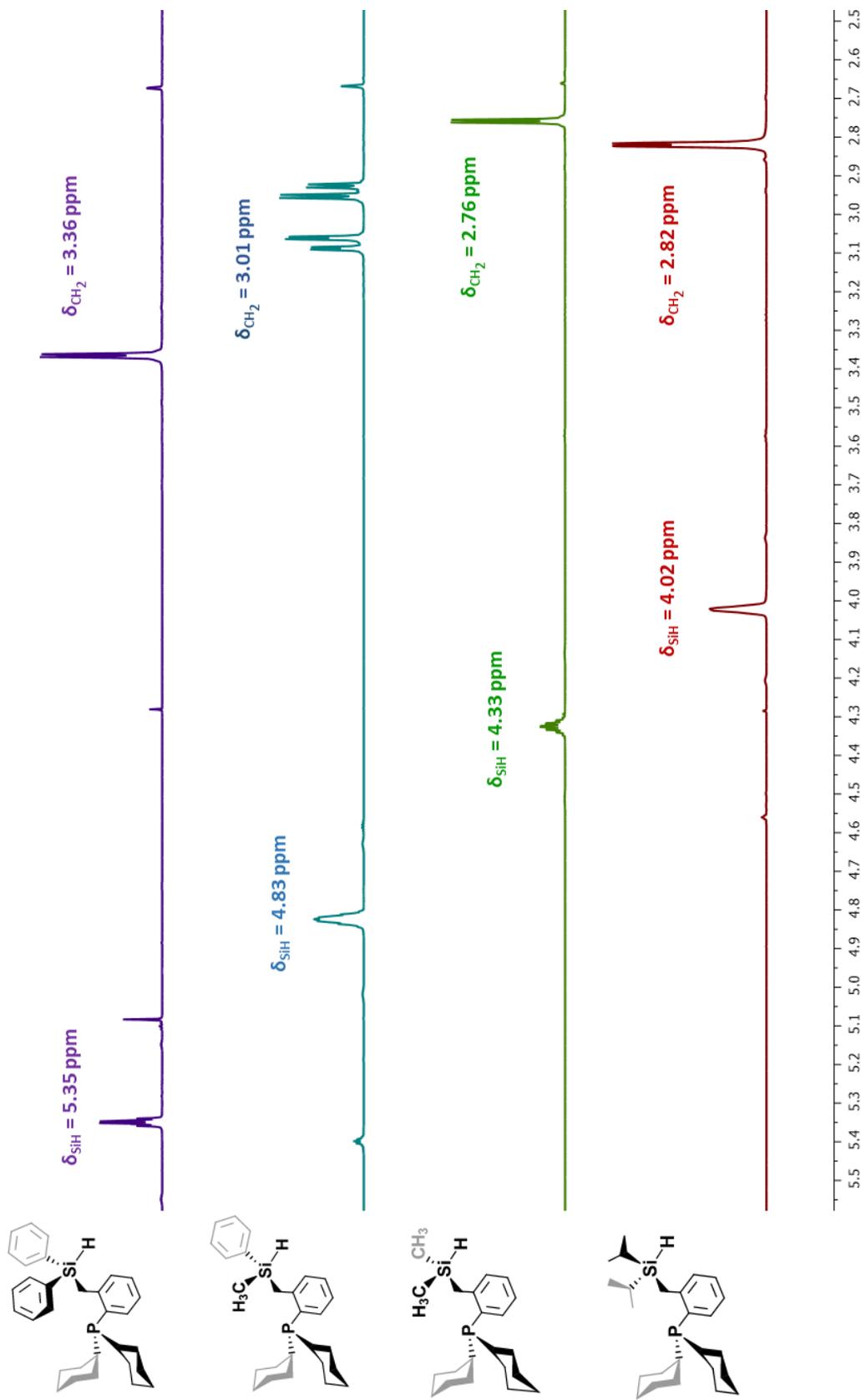


Figura 6.19. Comparación de los espectros de RMN ^1H , 500 MHz, en C6D6 a 25 °C, para los ligandos L4 a L7. Se puede apreciar aumento en el valor del desplazamiento químico para la señal Si-H respecto de los sustituyentes sobre silicio

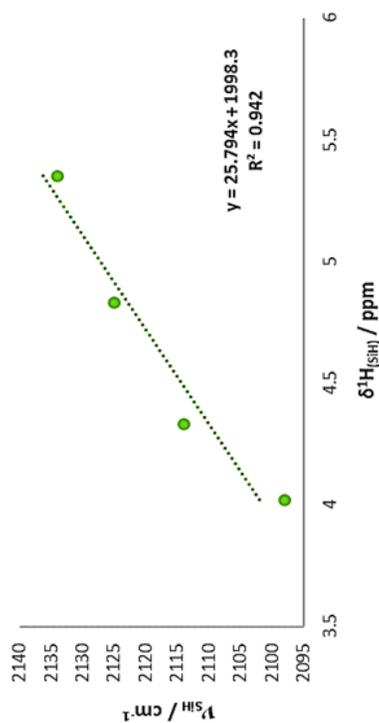
Los espectros de IR en KBr de los ligantes (**Anexos - Figuras A.36, A.46, A.60 y A.73**) son muy similares entre ellos, con bandas localizadas entre 3100 y 2700 cm^{-1} para las vibraciones sp^3 y sp^2 C–H *stretching* de los grupos ciclohexilo, los cuales se observan con gran intensidad. Para el ligante **L4**, la banda característica para el enlace Si–H(*stretching*) se observa a 2114 cm^{-1} , valor muy cercano respecto del análogo $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Me}}$ reportado en 2117 cm^{-1} .^[2] De manera similar, para los ligantes **L5**, **L6** y **L7**, las bandas Si–H (*stretching*) se localizan en 2098 , 2134 y 2125 cm^{-1} , respectivamente; en tanto sus análogos fenilados $[\text{PhPSi-H}]^{\text{iPr}}$, $[\text{PhPSi-H}]^{\text{Ph}}$ ^[11] y $[\text{PhPSi-H}]^{\text{MePh}}$ ^[12] poseen valores a 2103 , 2137 y 2122 cm^{-1} . En la **Figura 6.20** se puede observar la tendencia mencionada para la frecuencia vibracional del enlace Si-H. En la literatura se reporta que, para silanos la banda asignada a la vibración del enlace Si-H se encuentra en el rango de los 2250 a los 2100 cm^{-1} . Asimismo, la frecuencia vibracional de este enlace tiene a incrementar conforme se incrementa la electronegatividad de los sustituyentes unidos directamente a silicio. Los datos obtenidos para los ligantes **L4** a **L7** son consistentes con lo ya reportado en la literatura, donde el aumento en el número de sustituyentes alquílicos unidos a silicio, así como una mayor elongación de la cadena y/o ramificación alifática en estos, genera un decremento en el valor de la frecuencia vibracional, mientras que grupos arilos tienden a incrementarlo.^[7] Por otro parte, las bandas asignadas a la deformación vibracional del enlace Si-H de los ligantes hidrosililbencilfosfina **L4** a **L7** se encuentran en la región comprendida entre los 900 a 800 cm^{-1} , tal como se describe en la literatura para este tipo de sistemas. Asimismo, para el ligante **L3**, la banda de estiramiento característica para la deformación simétrica vibracional del grupo Si-CH₃ en 1248 cm^{-1} se puede apreciar con mediana intensidad. Bandas características para la vibración Si–Ph en **L6** localizadas en 1114 y 1065 cm^{-1} se pueden apreciar debido a la existencia de dos grupos fenilo unidos a un átomo de silicio, así como el conjunto de sobretonos entre 1960 y 1800 cm^{-1} y la banda a 490 cm^{-1} de la vibración de deformación Si–C aromático fuera del plano.

Finalmente, se puede observar que existe una correlación entre los valores obtenidos para la frecuencia vibracional del enlace Si–H, así como también de los valores de $^1J_{\text{HSi}}$, respecto del desplazamiento químico del mismo. Graficando estos valores, se observa una regresión lineal con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9968 para $^1\text{H}_{\text{SiH}}$ (ppm) vs. $^1J_{\text{HSi}}$ (Hz), con $y = 12.398x + 134.47$. Por otro lado, un coeficiente de determinación (R^2) de 0.942 para $^1\text{H}_{\text{SiH}}$ (ppm) vs. ν_{SiH} (cm^{-1}), con $y = 25.794x + 1998.3$ es observado. Estos datos se ajustan y están en acorde con la hipótesis planteada sobre el cambio de sustituyentes sobre el átomo de Si y los datos experimentales.

Datos espectroscópicos de los ligantes L4 a L7

	$^1\text{H}(\text{SiH}) / \text{ppm}$	$^1\text{H}(\text{CH}_2) / \text{ppm}$	$^1J_{\text{HSi}} / \text{Hz}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{ppm}$	$^{29}\text{Si} / \text{ppm}$	$\nu_{\text{SiH}} / \text{cm}^{-1}$
L5 - <i>i</i>Pr₂	4.02	2.82	183.9	-16.7	7.81	2098
L4 - Me₂	4.33	2.76	188.5	-16.1	-11.27	2114
L7 - MePh	4.83	3.01	194.7	-16.3	-11.99	2125
L6 - Ph₂	5.35	3.36	200.5	-16.5	-12.81	2134

Correlación del desplazamiento químico de las señales para protones SiH y la banda infrarrojo de L4 a L7



Correlación del desplazamiento químico de las señales para protones SiH y la constante de acoplamiento $^1J_{\text{SiH}}$ de L4 a L7

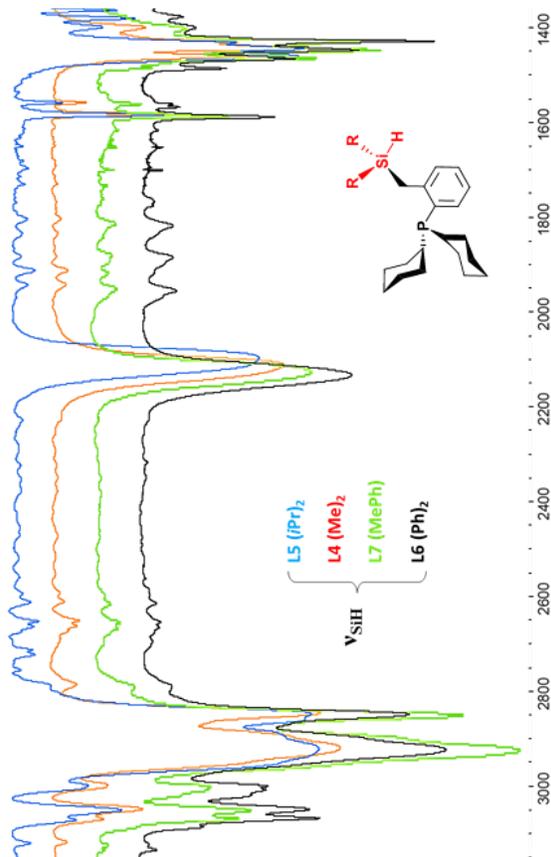
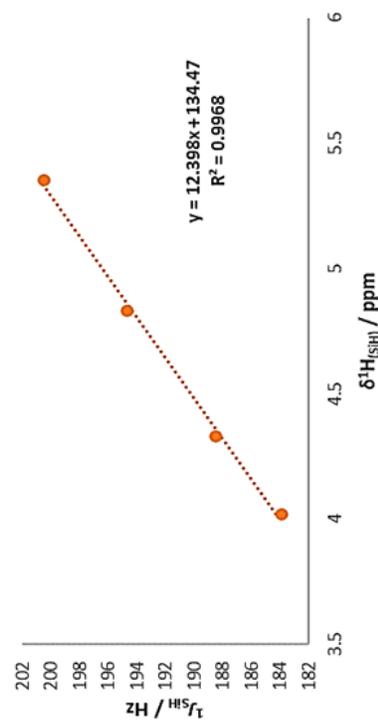


Figura 6.20. Comparación de los datos de espectroscopía para los ligantes L4 a L7. En las gráficas de la izquierda se puede observar la correlación existente entre los desplazamientos de los protones de los grupos metileno y del SiH, así como de las frecuencias vibracionales de estiramientos para el enlace Si-H.

6.6 CONCLUSIONES

- a) Se logró sintetizar nuevos ligantes tipo hidro-sililbencilfosfina utilizando la metodología reportado por nuestro grupo de investigación. A través de la formación del organolitiado fórmula, $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Li}\{\text{TMEDA}\})]$, se obtuvieron los nuevos ligantes **L4**, **L5**, **L6** y **L7**. Todos los ligantes se obtuvieron como líquidos viscosos blancos o transparentes, de buenos a excelentes rendimientos (66% para **L4**; 86% para **L5**; 78% para **L6** y 76% para **L7**).
- b) Del ligante **L6**, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X, los cuales se formaron por cristalización del líquido viscoso propio del ligante. Se muestra que existen dos moléculas de ligante en la celda cristalina y en donde se observan interacciones intermoleculares debido a la cercanía de los anillos aromáticos, con valores de distancia de enlace de 2.884 y 2.92 Å. Asimismo, se describe que por efecto de los sustituyentes fenilo alrededor del átomo de silicio, la distancia calculada para el enlace Si-H resulta ser menor que la reportada para otros sistemas en estado sólido.
- c) Para el ligante **L7**, la hipótesis inicial denota la obtención del ligante como la mezcla de isómeros *R* y *S*, dado que el átomo de silicio posee cuatro sustituyentes diferentes. Los resultados de RMN ^1H muestran para los protones del metileno dos diferentes constantes de acoplamiento hacia el hidrógeno enlazado a silicio formando un sistema tipo ABX. Cuando se lleva a cabo la reacción con PdCl_2 y la sustitución de H por Cl sobre silicio, una nueva constante de acoplamiento aparece la cual se plantea es el acoplamiento a largo alcance H-P.
- d) Los ligantes **L4** a **L7** muestran una tendencia marcada en el desplazamiento químico tanto del grupo SiH como de los protones del metileno observados por RMN ^1H , en donde al cambiar de sustituyentes alquilo por fenilos, el desplazamiento cambia de valores localizados en campo alto a campo bajo. De la misma manera, los valores de la frecuencia vibracional del enlace Si-H se encuentran en función del tipo de sustituyente unido a silicio. Grupos donadores de densidad electrónica como los grupos isopropilo o metilo hacen que la banda para la vibración Si-H se encuentre a frecuencias bajas, en tanto que la sustitución por grupos fenilo desplaza estos valores a frecuencias altas.

6.7 PERSPECTIVAS

- e) Se plantea la síntesis de un ligante hidrosililbencilfosfina con ciclohexilos sobre fósforo, y con tert-butilos como sustituyentes sobre silicio, denominado aquí como **L8**, provenientes de la reacción del oragnolitiado $[Cy_2P(C_6H_4CH_2Li\{TMEDA\})]$, con el hidrosilano cloro(di-tert-butil)silano. Se espera que este nuevo ligante siga la tendencia observada para los ligantes hidrosililbencilfosfina discutidos en este capítulo, donde al poseer sustituyentes tert-butilo, la señal en RMN 1H para los protones del $-CH_2-$ y del SiH se muestren más a campo alto respecto del ligante con isopropilos. Asimismo, la banda para el enlace SiH en infrarrojo deberá mostrarse más a frecuencias bajas respecto del ligante **L5**.
- f) Llevar a cabo estudios mediante cálculos DFT que permitan determinar la densidad electrónica alrededor de los núcleos de silicio y que expliquen la tendencia observada en función de la sustitución de los grupos unidos a éste.

6.8 REFERENCIAS

- [1]. Ang, H. G.; Lau, P. T.; (1985). "Synthesis and coordinating properties of (o-diphenylphosphinobenzyl)dimethylsilane." *Journal of Organometallic Chemistry* **291**(3): 285-291
- [2]. Gossage, R. A. (1996). "(Phosphinoalkyl)silanes. 3.1 Poly(o-(diphenylphosphino)benzyl)silanes: Synthesis, Spectroscopic Properties, and Complexation at Platinum or Iridium." *Inorganic Chemistry* **35**(6): 1729-1732
- [3]. Montiel-Palma, V. (2007). "Agostic Si–H bond coordination assists C–H bond activation at ruthenium in bis(phosphinobenzylsilane) complexes." *Chemical Communications*(38): 3963-3965
- [4]. Corona-González, M. V. (2017). "A family of rhodium and iridium complexes with semirigid benzylsilyl phosphines: from bidentate to tetradentate coordination modes." *Dalton Transactions* **46**(27): 8827-8838
- [5]. Tesis de licenciatura: Síntesis, caracterización y coordinación de los ligantes (o-difenilfosfinobencil)dimetilsilano (L1) y (o-difenilfosfinobencil)diisopropilsilano (L2) a precursores de Ir y Pt a través de reacciones de sustitución. Sánchez – Lecuona, G., Universidad Veracruzana, 2017
- [6]. Tesis de licenciatura: Reactividad de compuestos de metales transicionales frente a ligantes basados en silicio y fósforo. Palacios-Can, F.J., Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2016.

-
- [7]. Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, John Wiley & Sons
- [8]. Montiel-Palma, V. (2013). "Phosphinodi(benzylsilane) $\text{PhP}\{\{\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\}\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$: A Versatile "PSi₂Hx" Pincer-Type Ligand at Ruthenium." Inorganic Chemistry **52**(17): 9798-9806
- [9]. Rufino-Felipe, E. (2018). "Lithium Complexes Derived of Benzylphosphines: Synthesis, Characterization and Evaluation in the ROP of rac-Lactide and ϵ -Caprolactone." **23**(1): 82
- [10]. Nishio, M. (1998). The CH/ π interaction: evidence, nature, and consequences, John Wiley & Sons
- [11]. Al momento de escribir esta tesis: Datos obtenidos por la alumna Corona-González, M.V.
- [12]. Al momento de escribir esta tesis: Datos obtenidos por la alumna Ingrid Salazar.

CAPITULO 7

Reactividad de ligantes L4 a L7 hacia [Pt(PPh₃)₃]



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Colaboración con:
M. en C. María Vicky Corona González

CONTENIDO:

- 7.1 Introducción
- 7.2 Antecedentes: silil-complejos de Pt
- 7.3 Reactividad de [Pt(PPh₃)₃] con los ligantes tipo [C^yPSi-H]^R
- 7.4 Conclusiones
- 7.5 Perspectivas
- 7.6 Referencias

7.1 INTRODUCCIÓN

Los complejos silil-platino han demostrado ser de gran importancia dentro del campo de la química de silicio, ya que exhiben excelentes propiedades como catalizadores, así como actividad catalítica en diferentes procesos de importancia como la hidrosililación y sililación deshidrogenante, según reportes de la literatura. Los esfuerzos por obtener sistemas para este tipo de procesos catalíticos han ido en aumento en las últimas décadas, con el fin de generar compuestos basados en silicio de alto valor comercial o como intermediarios en la obtención de otros productos como medicamentos, siliconas, etc.

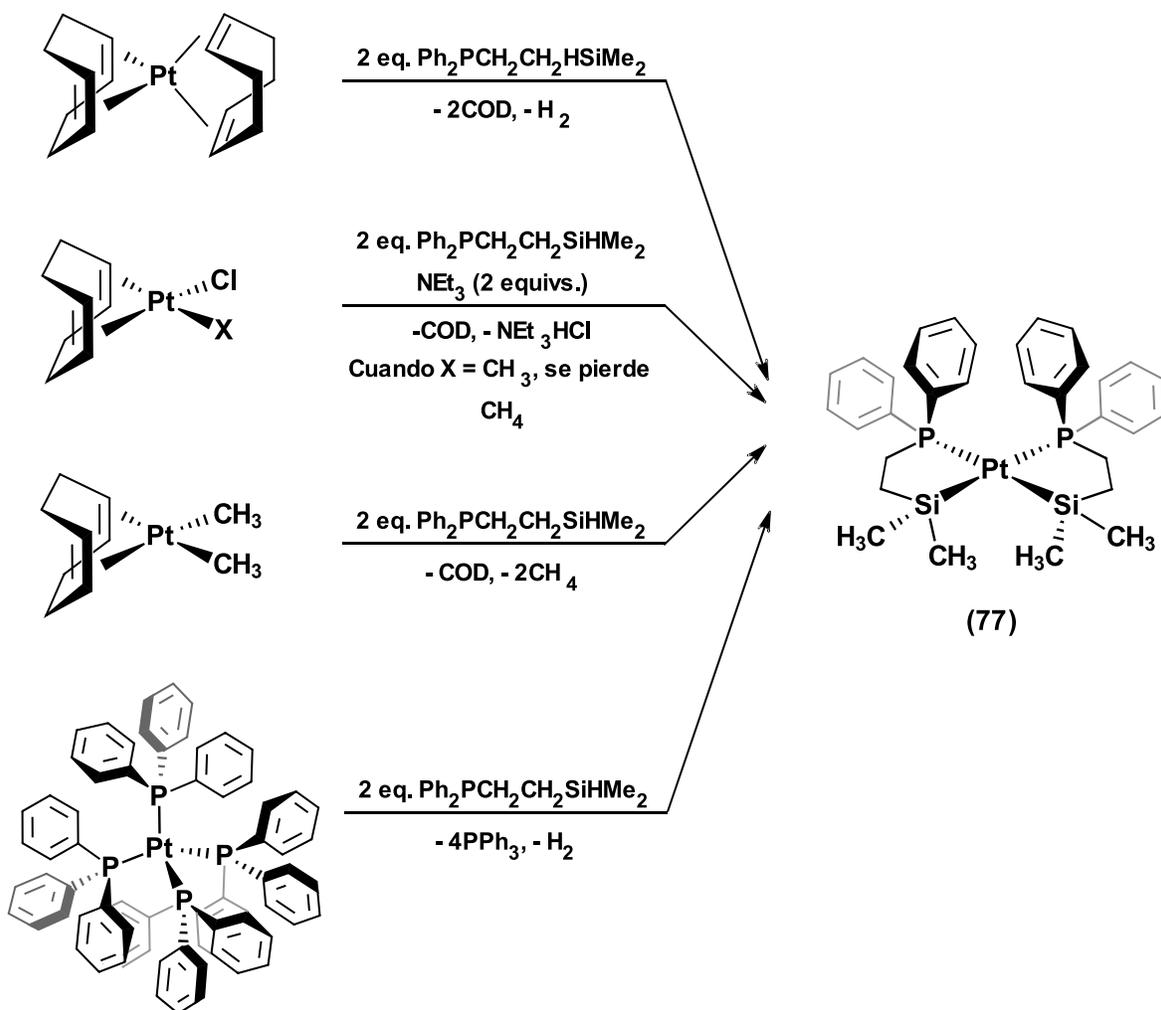
Basándose en el trabajo pionero realizado por Stobart y colaboradores sobre la síntesis de complejos silil-platino, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la reactividad de los ligantes hidrosililbencilfosfina, L4 a L7 descritos anteriormente, hacia el precursor de platino cerovalente, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$.

7.2 ANTECEDENTES: SILIL-COMPLEJOS DE Pt

Stobart et al., describieron en la década de 1990 la síntesis de complejos metálicos provenientes de la reacción de diversas hidrosililfosfinas hacia precursores de Ru, Rh, Ir y Pt. ^[1] Este último, debido a las propiedades del átomo ($I = 1/2$, abundancia del isótopo ^{195}Pt del 33.8%) permitió el estudio de las especies formadas mediante la información proporcionada por los valores de constantes de acoplamiento entre Pt y los diferentes núcleos activos en RMN, particularmente ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y ^{31}P . Dado que la constante de acoplamiento entre núcleos permite obtener información estructural del compuesto estudiado, en complejos de Pt(0) y Pt(II) estos valores pueden indicar la disposición *cis* o *trans* de ciertos ligantes alrededor del centro metálico. ^[2]

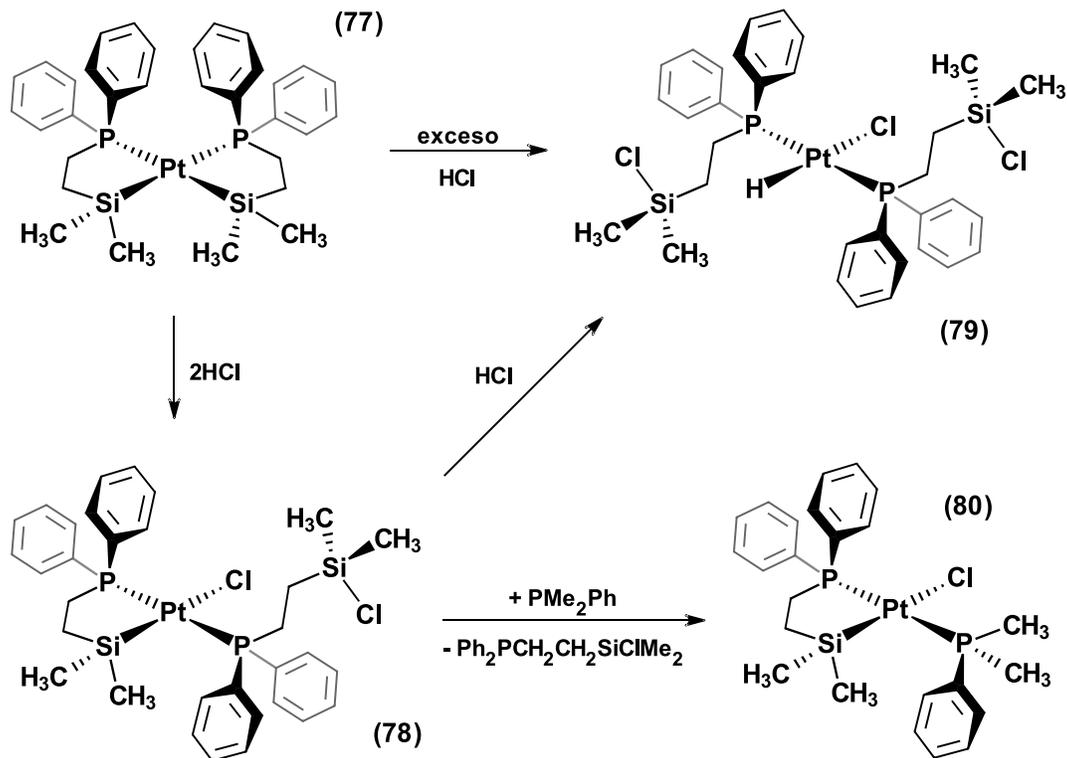
En 1991, Stobart publicó la síntesis de nuevos complejos de Pt(II) utilizando hidrosililfosfinas que generaban compuestos cuadrados planos cuya disposición espacial de los átomos de fósforo y silicio se conservaban *cis* el uno de otro. Partiendo del ligante **(76)** con el precursor de Pt(0), $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$, se logró obtener de forma cuantitativa y limpia el complejo **(77)** el cual se describe como un complejo cuadrado plano. El planteamiento de esta disposición se basaba en los resultados

obtenidos mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, donde para el primero, acoplamiento entre el átomo de platino y los protones de los grupos metilo unidos a silicio se pueden observar, así como también un acoplamiento de $^1J_{\text{Pt}} = 1608$ Hz que está en acorde con otros resultados obtenidos en compuestos similares. El uso de precursores como $[\text{PtMe}_2(\text{COD})]$ y $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ generan también el mismo producto **(77)** de forma cuantitativa (**Esquema 7.1**).^[3]



Esquema 7.1. Síntesis del complejo **(77)**, a través de la adición oxidativa del enlace Si-H del ligante **(76)**, hacia diferentes precursores de platino (II) y (0). Para el caso de los complejos con halógenos, es necesario el uso de Et_3N para evitar la reacción de HCl hacia el silicio.

Cuando se utilizan precursores de fórmula general $[PtXY(COD)]$ (con $X = Y = Cl$ y $X = Cl, Y = Me$), en presencia de Et_3N se puede generar el producto **(77)** aunque en menor rendimiento. Dado que la generación *in situ* de HCl promueve la escisión del enlace Pt-Si por ataque de HCl, se produce la especie silil-clorada **(78)** para finalmente generar la especie **(79)** tal como se muestra en el **Esquema 7.2**, cuando en el medio no hay NEt_3 que logre reaccionar con el HCl para producir la sal de amonio NEt_3HCl . El producto **(79)** se propone basándose en los resultados obtenidos por RMN e IR: en el espectro de RMN 1H , se observa un triplete a $\delta = -16.8$ ppm con satélites de platino y un valor de $^1J_{HPt} = 1240$ Hz, que también se sustenta con la información por infrarrojo al observar la banda $\nu_{PtH} = 2200$ cm^{-1} .^[3]



Esquema 7.2. Reactividad del complejo **(77)** frente a HCl. Se observa que a diferentes cantidades estequiométricas se lleva a cabo la edición del enlace Si-Pt y la incorporación del átomo de cloro en el silicio.

Como bien se mencionó en el Capítulo 4, el mismo grupo de Stobart publicó la síntesis del ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})$ y su reactividad hacia platino utilizando el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$, en presencia de trietilamina el cual generaba el compuesto **PtL1**.^[4] Por su parte, en nuestro grupo de investigación se realizó la modificación del ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})$, en donde los grupos metilo sobre silicio han sido reemplazados por grupos isopropilo. Los grupos isopropilo son mejores donadores de densidad electrónica que los grupos metilo y también generan un mayor efecto estérico. Para conocer un poco de su reactividad, el nuevo ligante (**75**) se hizo reaccionar frente al complejo de platino $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, en una relación molar 1:1 en benceno a temperatura ambiente por 12 horas. Tras este tiempo de reacción, se obtuvo un sólido de color beige el cual fue caracterizado por RMN multinuclear. El nuevo complejo formado (**81**), posee un ligante hidruro en posición *trans* al átomo de fósforo del ligante y en *cis* respecto al átomo de silicio y al fósforo de un ligante trifenilfosfina. De los datos espectroscópicos, en RMN ^1H se observa a $\delta = 2.47$ ppm, un pseudo triplete que posee satélites de platino, con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{HPt}} = 40$ Hz. Por otro lado, en la región de hidruros a -0.54 ppm, se observa una señal con un desdoblamiento de doble de dobles con satélites de Pt la cual posee constantes de acoplamiento $^1J_{\text{HPt}} = 1100.5$ Hz, $^2J_{\text{HPt trans}} = 149.5$ Hz y $^2J_{\text{HPt cis}} = 23.5$ Hz. Por otro lado, el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ revela señales como dos dobles a 35.0 y 26.5 ppm que se muestran con satélites de Pt, con constantes de $^1J_{\text{PPt}}(\text{ligante}) = 2427.9$ Hz, $^1J_{\text{PPt}}(\text{PPh}_3) = 1605.8$ Hz y $^2J_{\text{PPt cis}} = 12.1$ Hz, **Figura 7.1**. Asimismo, el espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestra un doble de dobles con satélites de Pt con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{SiPt}} = 1053.4.5$ Hz, $^2J_{\text{SiPt trans}} = 130.1$ Hz y $^2J_{\text{SiPt cis}} = 11.9$ Hz. En el espectro de IR, la banda para la vibración del enlace Si-H a 2103 cm^{-1} no se observa más, en tanto que una nueva a 2017 cm^{-1} es asociada al enlace Pt-H. Todos estos datos espectroscópicos son consistentes con la estructura planteada, así como del planteamiento de un proceso de adición oxidativa del enlace Si-H hacia platino.^[5]

La generación del compuesto **PtL1**, está favorecido debido en parte, al pequeño tamaño de los sustituyentes alrededor del átomo de silicio, lo que permite que dos equivalentes de ligante reaccionan con el centro metálico de manera tal que los átomos de fósforo y de silicio quedan en disposición *cis* uno del otro, teniendo en cuenta el gran efecto *trans* que posee el átomo de Si que fuerza a los átomos de silicio a adoptar dicho arreglo espacial en la molécula. Por su parte, el compuesto (**81**) se genera debido al mayor impedimento estérico que generan los grupos isopropilo y que no permitirían la formación de una especie bis-quelato, pero sí la estabilización de una especie hidruro-silil-platino(II)

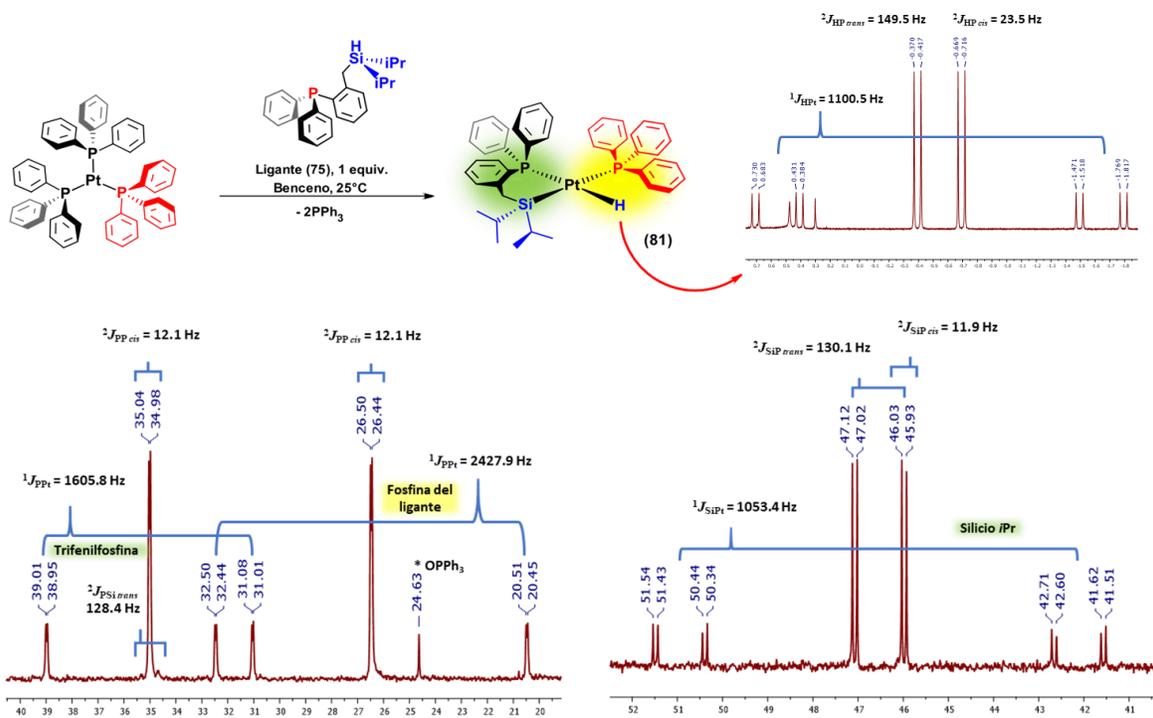


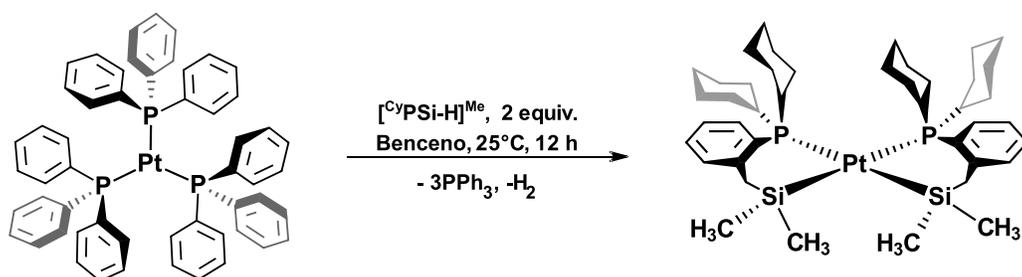
Figura 7.1. Espectros de RMN ^1H (región de hidruro, 500 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz) y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (119.3 MHz) para el complejo hidruro-silil-platino(II), (**81**).

7.3 REACTIVIDAD DE $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ CON LOS LIGANTES TIPO $[\text{CyPSi-H}]^{\text{R}}$

7.3.1 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con el ligante L4

Síntesis del complejo $[\text{Pt}(\text{Cy}_2\text{P}\{\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiMe}_2\})_2]$, "PtL4"

El complejo **PtL4** se obtuvo mediante la reacción de 2 equivalentes de ligante **L4** con un equivalente de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ en benceno seco durante 12 horas, con liberación de 3 equivalentes de trifenilfosfina e hidrógeno molecular, tal como se muestra en el **Esquema 7.3**. Durante los primeros minutos de la reacción, la coloración pasa de ser de color amarillo dorado intenso a una tonalidad ligeramente amarilla, casi incolora, para nuevamente observarse amarilla la solución. Tras evaporación del disolvente, se obtiene un aceite amarillo-verde el cual se lava con hexano seco para obtener un sólido de color verde-beige, el cual se redisuelve en CH_2Cl_2 /hexano para inducir su cristalización. El compuesto puro es bastante soluble en CH_2Cl_2 , CHCl_3 , relativamente soluble en THF e insoluble en benceno, tolueno, hexano, pentano y Et_2O .



Esquema 7.3. Reacción del ligante **L4** hacia [Pt(PPh₃)₃] para la generación del compuesto **PtL4**.

La RMN de ¹H en CDCl₃ (500 MHz), **Anexos – Figura A.127**, para el compuesto **PtL4**, muestra señales finas a campo alto para los hidrógenos de los grupos metilo, en 0.13 y -0.33 ppm, cada uno con satélites de platino los cuales poseen una constante de acoplamiento a tres enlaces de ³J_{HPt} = 32 y 21 Hz respectivamente. Entre 2.49 y 0.37 ppm se pueden observar varias señales asignadas a los protones de los grupos metileno y metino tanto del CH₂ unido a silicio, como de los grupos ciclohexilo. No obstante, debido al traslape que existe entre estas señales resulta complicada la asignación correspondiente a cada señal en el espectro. Debido a la geometría que posee el complejo en solución, los hidrógenos de los grupos metilos y metileno resultan ser diastereotópicos y, por tanto, diferenciables por RMN. Sin embargo, no es posible determinar con exactitud las señales de los protones del grupo metileno unido a silicio, dado que las señales, incluso en el experimento 2D HSQC ¹H–¹³C no permite observar estas señales con precisión.

Un experimento HMQC ¹H–²⁹Si{¹H}, **Figura 7.2**, permite determinar los protones del CH₂Si, aun cuando estas señales se encuentren traslapadas, debido a que estos protones por la cercanía al núcleo de silicio tienen correlación a dos enlaces; en cambio, los protones de los anillos de ciclohexilo no poseen correlación alguna debido a que se encuentran a mayor distancia (4 o más enlaces) del átomo de silicio. Se puede observar que los protones ubicados a 2.21 y 1.93 ppm poseen una correlación con el átomo de silicio ubicado a δ²⁹Si = 14.6 ppm. Por ser diastereotópicos, estos hidrógenos deben presentar un desdoblamiento de *doble de dobles* en un sistema tipo AB. Efectivamente, un acoplamiento geminal ²J_{HH} = 12.9 Hz es posible determinar. Asimismo, se observan valores para las constantes de acoplamiento ³J_{HPt} = 40 y 35 Hz para las señales a δ¹H = 2.21 y 1.93 respectivamente. La señal de silicio se observa como un doble el cual presenta satélites de platino los cuales dan un valor de ¹J_{Pt} = 1139.1 Hz, así como un valor de ²J_{SiP} = 131.2 Hz.

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.129**, muestra una señal en 17.5 ppm la cual posee satélites de platino, con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{PPt}} = 1575.4$ Hz, el cual está en acorde con los reportes por parte de Stobart para el compuesto análogo con fenilos sobre fósforo. [X] Satélites de silicio son también apreciables alrededor de la señal principal, que se observan como dobles, los cuales poseen constantes de acoplamiento a dos enlaces de $^2J_{\text{PSi}} = 130.6$ Hz para la constante P-Si *trans*. Por otro lado, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.130**, muestra señales para los carbonos aromáticos entre 155 y 120 ppm, para los carbonos de los anillos de ciclohexilo y metileno ($-\text{CH}_2\text{Si}-$) entre 45 y 25 ppm, y finalmente los carbonos de los grupos metilo en 6.69 y 4.48 ppm. Estas últimas señales se observan como tripletes probablemente debido al traslape de señales ya que, para ser un triplete verdadero, el núcleo de carbono debe de ver a dos átomos de fósforo químicamente equivalentes. No obstante, debido a la geometría del complejo, el núcleo de carbono ve a un átomo de fósforo *trans* y a otro *cis*, lo que genera que la señal en realidad se desdoble como un doble de dobles. Dado que los carbonos de los grupos metilo son químicamente inequivalentes, este efecto puede verse en ambas señales. Por la cercanía con el núcleo de platino, ambas señales poseen satélites de Pt, con constantes de acoplamiento de $^2J_{\text{CPt}} = 132.3$ y 64.8 Hz. Por otro lado, un experimento HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Figura 7.3**, permite identificar el carbono del grupo metileno que se encuentra a $\delta_{^{29}\text{Si}} = 31.3$ ppm el cual correlaciona con los hidrógenos a $\delta_{^1\text{H}} = 2.21$ y 1.93 ppm.

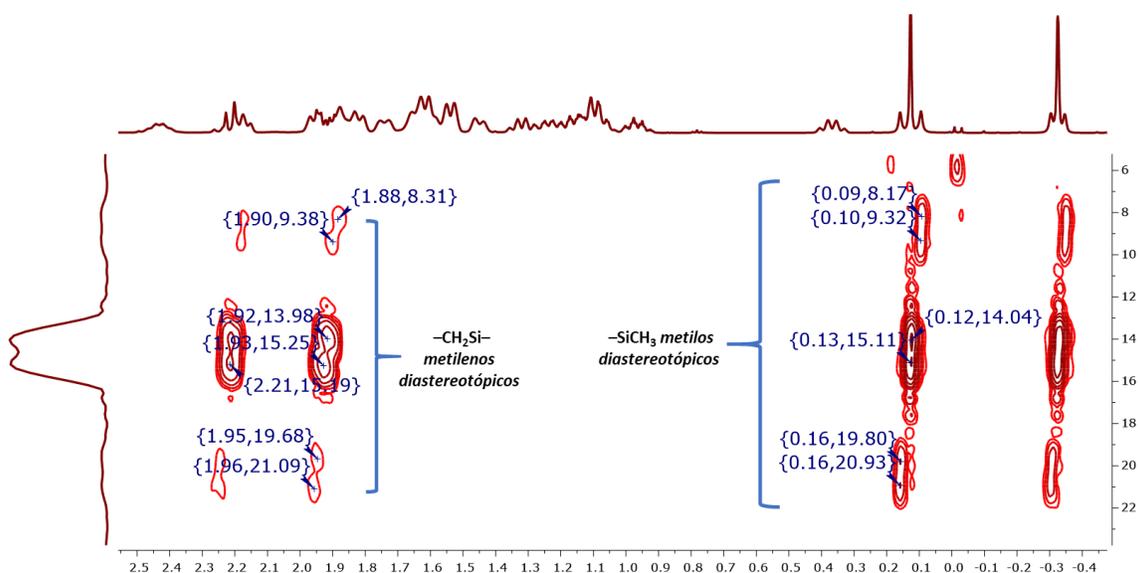
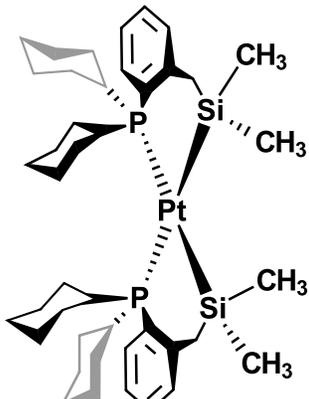


Figura 7.2. Región parcial del espectro bidimensional HMQC ($^1\text{H}-^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$), 500/99.4 MHz donde se pueden observar las correlaciones del silicio con los grupos metilo y metileno diastereotópicos.

En la siguiente **Tabla 7.1** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de **PtL4**:

Compuesto	Núcleo	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	¹ H (500 MHz) CDCl ₃	7.29 (<i>pseudo t</i> , CH arom., 2H), 7.14 (<i>t</i> , CH arom., $J_{\text{HSi}} = 6.1$ Hz; 2H), 7.10 (<i>t</i> , CH arom., $J_{\text{HSi}} = 6.9$ Hz; 2H), 6.93 (<i>pseudo dd</i> , CH arom., 2H), 2.49 – 2.38 (<i>m</i> , 2H), 2.21 (<i>dd</i> , AB SiCH ₂ –, $^2J_{\text{HHgem}} = 12.9$, $^3J_{\text{HPt}} = 40$ Hz, 2H), 2.17 (<i>t</i> , PCy, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 2H), 1.99 – 1.78 (<i>m</i> , –SiCH ₂ –, $^3J_{\text{HPt}} = 35$ Hz; PCy, 10H), 1.78 – 1.70 (<i>pseudo d</i> , PCy, 2H), 1.69 – 1.57 (<i>pseudo d</i> , PCy, 8H), 1.57 – 1.50 (<i>m</i> , PCy, 4H), 1.48 – 1.41 (<i>pseudo d</i> , PCy, 2H), 1.38 – 1.02 (<i>m</i> , PCy, 13H), 1.01 – 0.91 (<i>pseudo ddt</i> , PCy, 2H), 0.37 (<i>q</i> , $J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz; PCy, 2H), 0.13 (<i>s</i> , SiCH ₃ , $^3J_{\text{HPt}} = 32$ Hz; 6H), -0.33 (<i>s</i> , SiCH ₃ , $^3J_{\text{HPt}} = 21$ Hz; 6H)
	³¹ P{ ¹ H} (202.5 MHz)	17.5 (<i>s</i>) $^1J_{\text{PPt}} = 1575.4$ Hz; $^2J_{\text{PSi trans}} = 130.6$ Hz
	²⁹ Si{ ¹ H} (99.4 MHz)	14.6 (<i>d</i>) $^1J_{\text{SiPt}} = 1139.2$ Hz; $^2J_{\text{SiP trans}} = 131.2$ Hz
	¹³ C{ ¹ H} (100.5 MHz)	150.9 (<i>d</i> ; $^1J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz), 130.7 (<i>s</i>), 129.3 (<i>s</i>), 128.3 (<i>s</i>), 124.0 (<i>s</i>), 122.8 (<i>t</i> ; $J_{\text{CP}} = 19$ Hz), 42.9 (<i>pseudo t</i> ; $J_{\text{CP}} = 4.0$, $J_{\text{CPt}} = 12.9$ Hz), 36.0 (<i>t</i> ; $J_{\text{CP}} = 20.5$, $J_{\text{CPt}} = 21.2$ Hz), 31.9 (<i>t</i> ; $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz), 31.3 (<i>t</i> ; –SiCH ₂ –, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz), 30.4 (<i>s</i> ; $J_{\text{CPt}} = 18$ Hz), 28.7 (<i>s</i>), 28.3 (<i>pseudo t</i> ; $J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz), 27.6 (<i>pseudo t</i> ; $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz), 27.4 (<i>pseudo t</i> ; $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz), 27.3 (<i>pseudo t</i> ; $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz), 26.7 (<i>t</i> ; $J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz), 26.6 (<i>s</i>), 26.3 (<i>s</i>), 6.89 (<i>pseudo t</i> ; $^3J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz; $^2J_{\text{CPt}} = 132.5$ Hz), 4.48 (<i>pseudo t</i> ; $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz; $^2J_{\text{CPt}} = 64.1$ Hz)
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3087 (vw); 2931, 2887, 2849 (s); 1945, 1919, 1804 (vw); 1586 (sh); 1471, 1446, 1233, 1112 (sh, s); 1042, 842, 809, 744, 665, 497 (s).

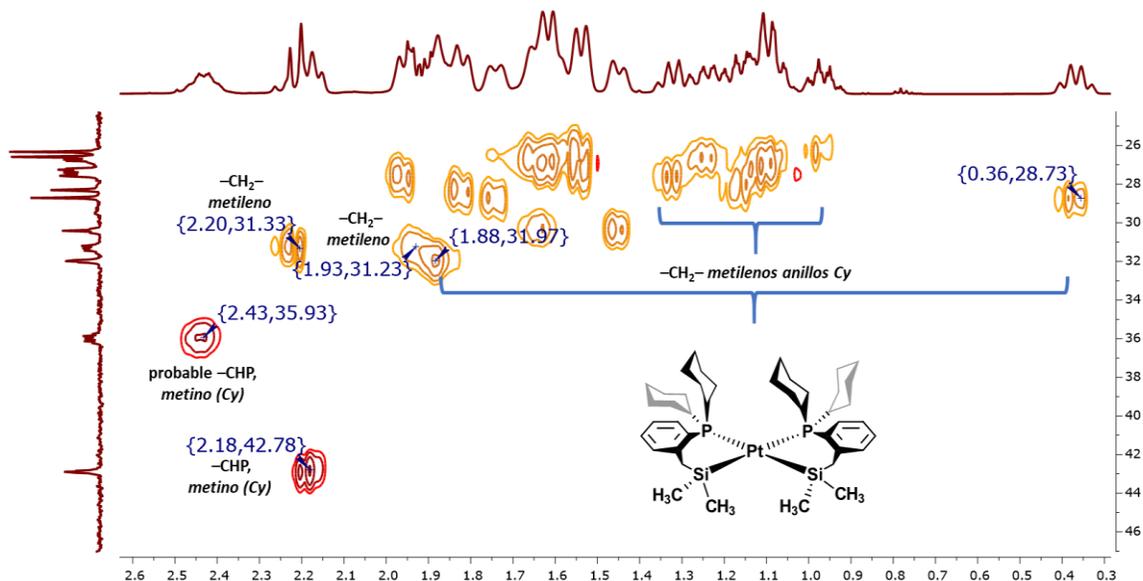


Figura 7.3. Región parcial del espectro bidimensional 2D HSQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) 400 MHz del complejo **PtL4**.

Cristales adecuados para su estudio por Difracción por Rayos X se obtuvieron de una disolución saturada de CH_2Cl_2 /hexano. En la **Tabla 7.2** se muestran los datos cristalográficos más relevantes para la estructura obtenida (**Figura 7.4**), y en la **Tabla 7.3**, ángulos y distancias de enlace relevantes. La estructura se muestra como un complejo cuadrado plano distorsionado, donde ambos átomos de fósforo y de silicio se encuentran en una disposición *cis* un respecto a otro, y con los átomos de fósforo en posición *trans* a los silicios, como en la estructura análoga de **PtL1** (**Figura 4.1** – Capítulo 4). A diferencia del complejo **PtL1**, el compuesto **PtL4** presenta una mayor distorsión respecto de la de un cuadrado plano ideal, debido al efecto estérico que imponen los anillos de ciclohexilo. Efectivamente, análisis de la molécula en estado sólido permite observar una desviación de aproximadamente 28.4° fuera del plano que atraviesa a los átomos de $(\text{P}2-\text{Pt}1-\text{Si}2)$, como se ilustra en la **Figura 7.5**. Se esperaría que el compuesto adoptara una configuración *trans* para ambos fósforos y silicios, debido al impedimento estérico causado por los grupos ciclohexilo. No obstante, debido al gran efecto *trans* que poseen los átomos de silicio, la molécula sigue adoptando una configuración *cis*, a diferencia de lo observado en otros compuestos de Pt. ^[X] La distancia de enlace $\text{P}1-\text{Pt}1$, de $2.3892(15)$ Å en **PtL4**, resulta ser mayor que la observada para **PtL1**, de $2.3376(16)$ Å. El mayor efecto estérico en la fosfina con ciclohexilos respecto a la que posee fenilos genera que haya un aumento de la distancia de enlace $\text{P}-\text{Pt}$.

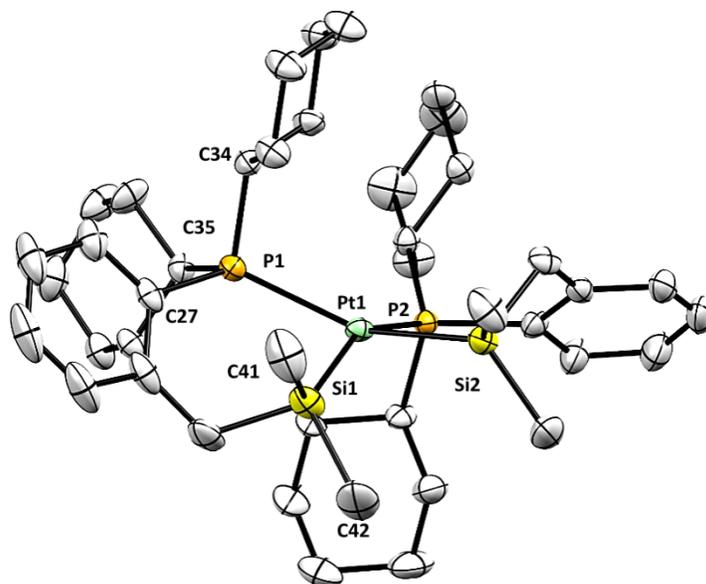


Figura 7.4. Estructura cristalina del complejo PtL4. Elipsoides al 30% de probabilidad. Los hidrógenos han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 7.2 – Datos cristalográficos del complejo PtL4

Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₆₈ P ₂ PtSi ₂
Peso molecular (g/mol)	886.17
Temperatura/K	298.15
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	11.0891(17)
b/Å	20.318(3)
c/Å	18.886(3)
α/°	90
β/°	91.228(6)
γ/°	90
Volumen/Å³	4254.2(11)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.384
“Goodness-of-fit on F²”	1.100
“Índices R finales [I>=2σ(I)]”	R ₁ = 0.0715, wR ₂ = 0.1886
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0805, wR ₂ = 0.1991

Tabla 7.3 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para PtL4

P1 – Pt1	2.3892(15)	P1 – Pt1 – P2	107.33(5)
Si1 – Pt1	2.3351(19)	Si1 – Pt – Si2	87.24(8)
C1 – P2	1.827(7)	P1 – Pt1 – Si2	151.62(6)
C8 – P2	1.869(6)	P2 – Pt1 – Si1	151.19(7)
C14 – P2	1.858(6)	P1 – Pt1 – Si1	88.87(7)
C7 – Si2	1.915(7)	P2 – Pt1 – Si2	88.83(7)
C20 – Si2	1.889(8)	C35 – P1 – Pt1	105.2(2)
C21 – Si2	1.847(11)	C34 – P1 – Pt1	120.8(2)
		C27 – P1 – Pt1	119.5(3)

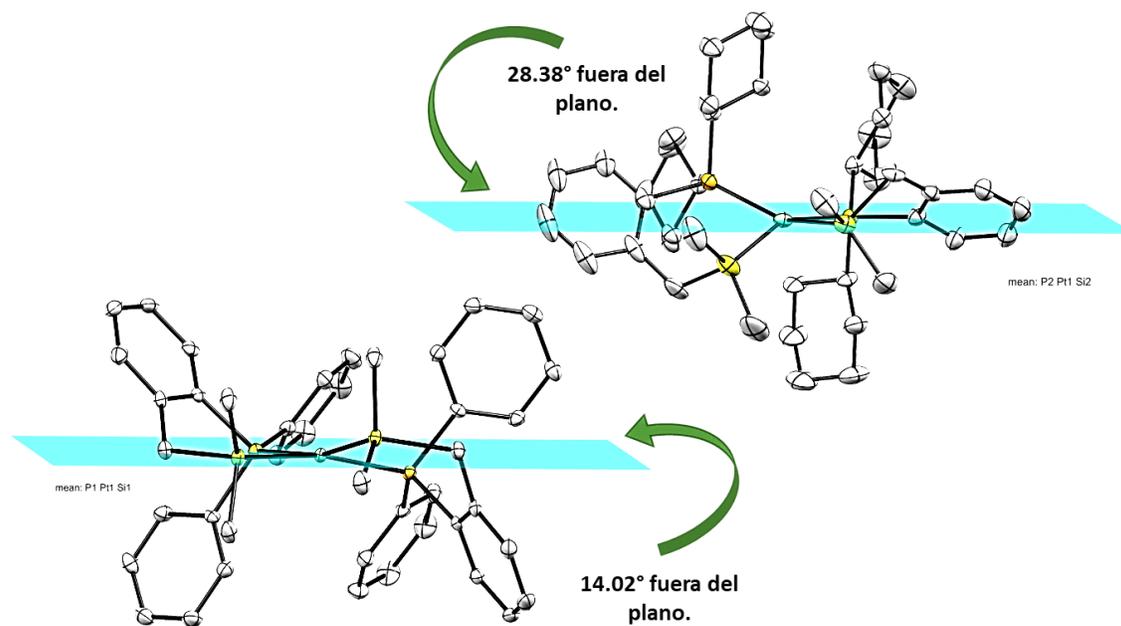


Figura 7.5. Comparación estructural del complejo PtL4 con respecto del complejo PtL1.

Por su parte, las distancias de enlace Pt1–Si1 también difieren en ambos compuestos. Mientras que para **PtL1** la distancia es de 2.3729(6) Å, para **PtL4** es de 2.3351(19) Å. Se sabe que el silicio es un elemento con gran efecto inductivo (buen donador σ). Por tanto, dado que en **PtL1**, la fosfina resulta ser una pobre donadora de electrones, el silicio tiene mayor capacidad de donación de densidad electrónica, lo que genera que haya un ligero aumento de la distancia de enlace con respecto a **PtL4**. Aun así, los valores de distancias de enlace para Pt–P y Pt–Si están dentro de los parámetros reportados para otras estructuras. ^[2,3] Para obtener información sobre la geometría alrededor del centro metálico, se lleva el análisis de su estructura mediante el parámetro τ_4' , tomando los siguientes ángulos $\alpha = 151.197$ y $\beta = 151.626$, se tiene que:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

$$\tau_4' = -0.00399(151.197) - 0.01019(151.626) + 2.55$$

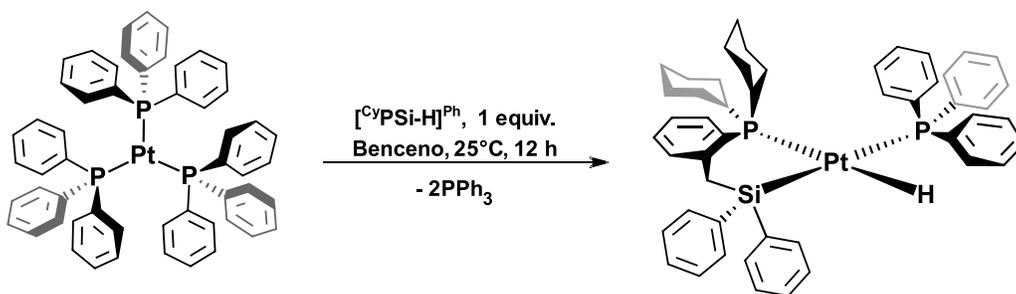
$$\tau_4' = -2.1483 + 2.55 = 0.4017 \approx 0.4$$

Se establece que para valores de τ_4' cercanos o igual a cero son para geometrías cuadradas planas mientras que para valores cercanos o igual a 1 corresponden para geometrías tetraédricas. Dado que el valor encontrado para la estructura se acerca a 0.4, se puede considerar como un cuadrado plano con una fuerte distorsión de la geometría ideal. Asimismo, la suma de los ángulos internos posee un valor de 675.12°, lo que, junto con el valor de τ_4' de 0.4, se concluye que el complejo **PtL4** presenta una gran distorsión de la geometría respecto de la observada en **PtL1**, causada por el efecto estérico que impone los anillos de ciclohexilo en el ligante.

7.3.2 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con el ligante L6.

Síntesis del complejo $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{Cy}_2\text{P}\{\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SiPh}_2\})]$, "PtL6"

El complejo **PtL6** se obtuvo mediante la reacción de 1 equivalente de ligante **L6** con 1 equivalente de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ en benceno seco durante 12 h, con liberación de 2 equivalentes de PPh_3 como se muestra en el **Esquema 7.4**. Durante los primeros minutos de la reacción, la coloración pasa de ser de color amarillo dorado intenso a una tonalidad ligeramente amarilla, casi incolora. Tras evaporación del disolvente, se obtiene un aceite beige el cual se lava con hexano seco para obtener un sólido de color blanco. El compuesto puro es soluble en CH_2Cl_2 , CHCl_3 , relativamente soluble en THF y MeCN e insoluble en benceno, tolueno, hexano, pentano y Et_2O . En solución de diclorometano y cloroformo, descompone en aproximadamente 36 horas.



Esquema 7.4. Reacción del ligante **L6** hacia $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ para la generación del compuesto **PtL6**.

La RMN de ^1H en CDCl_3 (400 MHz), (**Anexos – Figura A.136**), para el compuesto **PtL6**, muestra una señal a campo alto, en $\delta_{\text{H}} = -1.87$ ppm, la cual se desdobla como un *dd*, y posee una constante de acoplamiento a dos enlaces hidrógeno-fósforo de $^2J_{\text{HP}} = 145.6$ y 28.4 Hz, el primero para el acoplamiento *trans* a fósforo y el segundo *cis*.^[6] Adicionalmente, satélites de platino son observados también como dos dobles de dobles alrededor de las señales principales, las cuales poseen una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{HPt}} = 973.8$ Hz. El valor de la $^1J_{\text{HPt}}$ generalmente posee valores entre 1200 a 1700 Hz; no obstante, estos valores disminuyen hasta ca. 700 Hz, en presencia de grupos donadores σ fuertes.^[7,8] Asimismo, la señal asignada para los protones del grupo metileno, se observan a 2.88 ppm como un doblete, con un valor de constante de acoplamiento de $^4J_{\text{HP}} = 4.8$ Hz, con satélites de platino y $^3J_{\text{HPt}} = 46.4$ Hz, **Figura 7.6**.

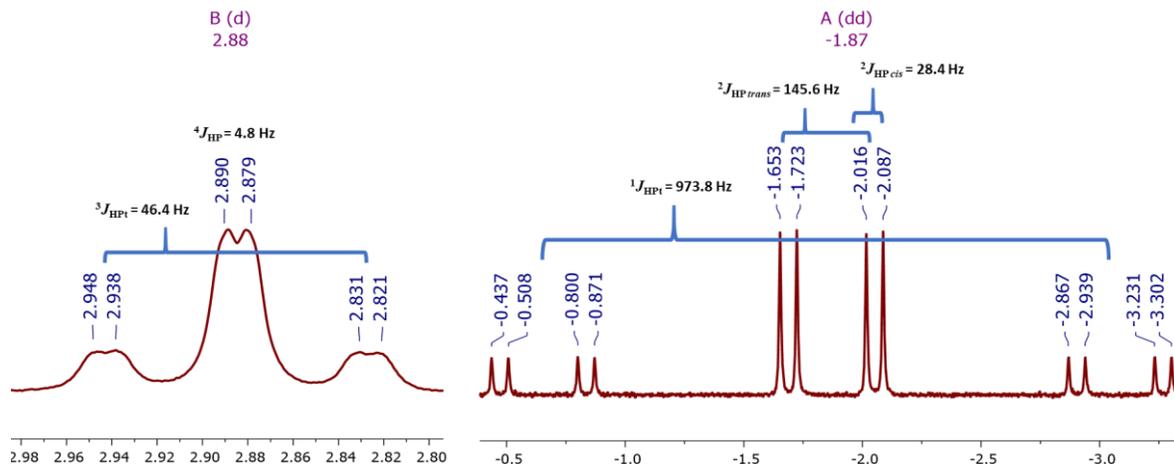
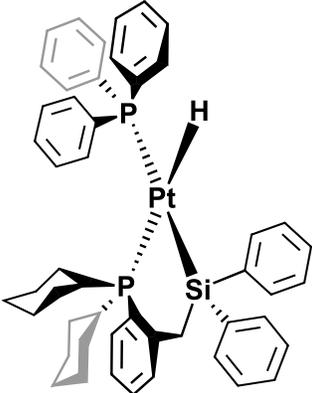


Figura 7.6. Espectro parcial de RMN ^1H , CDCl_3 , 400 MHz, donde se muestran las señales para el hidruro en -1.87 ppm, y a 2.88 ppm para la señal de los hidrógenos de metileno.

Entre 2.00 y 0.7 ppm, se encuentran los protones de los grupos ciclohexilo que, debido a los acoplamientos que existen entre hidrógenos vecinos, las señales se observan anchas lo que genera una mala integración y la imposibilidad de asignar las señales a los hidrógenos correspondientes.

Por su parte, en el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Figura 7.7**, se observa un sistema de dos dobles, el primero a 33.15 ppm y el segundo a 23.5 ppm, los cuales poseen una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{PP}} = 10.1$ Hz que está en acorde para átomos de fósforo en disposición *cis* uno del otro. La señal a 33.15 ppm se asigna al átomo de fósforo de la trifenilfosfina, la cual tiene un acoplamiento a platino $^1J_{\text{PPt}} = 1632.9$ Hz, así como satélites de silicio que poseen un valor de acoplamiento de $^1J_{\text{PPt}} = 145.8$ Hz correspondiente al acoplamiento P-Si *trans*. Por su lado, la señal a 23.5 se asigna al fósforo del ligante coordinado, la cual posee un valor de $^1J_{\text{PPt}} = 2411.8$ Hz. Como se ha explicado anteriormente, el valor de la constante de acoplamiento puede ser usado como medida de la fuerza de enlace entre átomos. Así, el valor obtenido del acoplamiento a un enlace P-Pt para la señal a 33.15 ppm resulta ser menor que la de la señal a 23.5 ppm. Esto debido a que el enlace $\text{Ph}_3\text{P-Pt}$ es de menor fuerza dado que el ligante es un donador σ moderadamente débil y, por tanto, se observará una distancia de enlace P-Pt larga; en tanto que el fósforo que forma parte del anillo, por efecto quelato, la fuerza de enlace resulta mayor lo que supone una distancia de enlace menor que la observada para el enlace $\text{Ph}_3\text{P-Pt}$.

En la siguiente **Tabla 7.4** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de **PtL6**:

Compuesto	Núcleo	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	¹ H (400 MHz) CDCl ₃	7.58 (<i>t</i> , CH arom, $J_{HH} = 8.5$ Hz; 4H), 7.46 (<i>d</i> , CH arom, $J_{HH} = 6$ Hz; 4H), 7.26 – 7.19 (<i>m</i> , CH arom., 15H), 7.11 – 7.04 (<i>m</i> , CH arom., 6H), 2.88 (<i>d</i> , SiCH ₂ , $^4J_{HP} = 4.8$ Hz; $^3J_{HPt} = 46.4$ Hz; 2H), 1.88 (<i>m</i> , PCy 2H), 1.52 – 1.36 (<i>m</i> , PCy, 8H), 1.29 – 1.21 (<i>m</i> , PCy, 2H), 1.14 – 0.96 (<i>m</i> , PCy, 6H), 0.90 – 0.75 (<i>m</i> , PCy, 4H), -1.87 (<i>dd</i> , PtH, $^2J_{HP trans} = 145.6$ Hz; $^2J_{HP cis} = 28.4$ Hz; $^1J_{HPt} = 973.8$ Hz; 1H)
	³¹ P{ ¹ H} (202.5 MHz)	33.15 (<i>s</i> , $^1J_{PPt} = 1632.9$ Hz; $^2J_{PSi trans} = 145.8$ Hz, $^2J_{PP} = 10.1$ Hz), 23.5 (<i>s</i> ; $^1J_{PPt} = 2411.8$ Hz; $^2J_{PP} = 10.1$ Hz)
	²⁹ Si{ ¹ H}{ ³¹ P} (79.5 MHz)	12.3 (<i>s</i> , $^1J_{SiPt} = 1181.4$ Hz)
	¹³ C{ ¹ H} (100.5 MHz)	150.1 (<i>d</i> ; C arom $^1J_{CP} = 12.4$ Hz), 145.8 (<i>d</i> , C arom, $J_{CP} = 5.4$ Hz), 137.7 (<i>d</i> , C arom, $J_{CP} = 35.8$ Hz, $J_{Cpt} = 16$ Hz), 135.6 (<i>s</i> , C arom, $J_{Cpt} = 24$ Hz), 134.8 (<i>d</i> , C arom, $J_{CP} = 13$ Hz, $J_{Cpt} = 19.4$ Hz), 132.9 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 7.5$ Hz), 131.6 (<i>s</i> , C arom), 129.6 (<i>s</i> , C arom), 129.3 (<i>s</i> , C arom), 128.0 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 9.3$ Hz), 126.8 (<i>s</i> , C arom), 123.7 (<i>d</i> ; C arom, $J_{CP} = 5.6$ Hz), 36.1 (<i>d</i> , PCy _{ipso} , $^1J_{CP} = 24.7$ Hz), 29.8 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 4.3$ Hz), 28.6 (<i>s</i> ; PCy, $J_{Cpt} = 19.1$ Hz), 27.5 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 13.5$ Hz), 27.0 (<i>d</i> ; SiCH ₂ , $J_{CP} = 9.7$ Hz), 26.6 (<i>d</i> ; PCy, $J_{CP} = 13.7$ Hz), 26.1 (<i>s</i> , PCy).
	IR (KBr) Bandas/cm ⁻¹	3062, 3046, 2926, 2835 (<i>m</i>); 2035 [Pt-H] <i>stretch</i> (<i>m</i> , <i>sh</i>); 1959, 1884, 1812, 1586 (<i>w</i>); 1475, 1435, 1260, 1089, 1026, 1003, 849, 770, 738, 698, 493 (<i>s</i>)

Por otro lado, un espectro 2D HMQC $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}-^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ permite obtener el desplazamiento químico para el átomo de silicio, el cual se encuentra a $\delta_{^{29}\text{Si}} = 12.3$ ppm, con una $^1J_{\text{SiPt}} = 1181.4$ Hz, mostrado en la **Figura 7.8**. Los hidrógenos aromáticos ubicados en 7.46 ppm cuya integración es de 4H, poseen una correlación con el átomo de Si, lo que se atribuye a los protones de los fenilos unidos a silicio. Un experimento COSY $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}-^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, **Anexos – Figura A.143**, muestra que los hidrógenos a $\delta_{^1\text{H}} = 7.46$ tiene una correlación con los hidrógenos del multiplete a $\delta_{^1\text{H}} = 7.07$ cuya integración es de 6H, que resultan ser los hidrógenos restantes de los anillos aromáticos unidos a Si.

El espectro de infrarrojo en KBr del compuesto **PtL6** muestra bandas para las señales de estiramiento C-H entre 3070 – 2800 cm^{-1} . Una banda fina de mediana intensidad se puede observar en 2035 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Pt–H, y la cual se observa en otras especies hidruro-platino. ^[9] La vibración de deformación de la banda Pt–H se ubica a 849 cm^{-1} . El resto de las bandas observadas corresponden a los otros modos de vibración del resto de la molécula, tal como se muestra en la **Figura 7.9**. La banda asignada para la vibración asimétrica Si–Ph a 1435 cm^{-1} se ve de gran intensidad, en tanto la banda *stretching* asimétrica del mismo enlace se observa de menor intensidad en 1026 y 1003 cm^{-1} . Por otro lado, las bandas asociadas al estiramiento del enlace Si–C se muestran traslapadas entre 800 y 690 cm^{-1} junto a las observadas para la vibración C–H “*Out-of-plane*”.

Se obtuvieron cristales adecuados de **PtL6** para su análisis por Difracción de Rayos X de una solución saturada de benceno. En la **Tabla 7.5** se muestran los datos cristalográficos más relevantes para la estructura obtenida (**Figura 7.10**), y en la **Tabla 7.6**, los ángulos y distancias de enlace más relevantes de la molécula. La geometría del compuesto alrededor del centro metálico es la de un cuadrado plano distorsionado. Se puede observar que, debido al pequeño tamaño del hidruro, el ángulo que se forma entre los grupos fosfina (P1 – Pt1 – P2) resulta ser mayor de 90°, con un ángulo de 109.44(3)°. Esto se debe a la repulsión por efecto estérico que ejercen los grupos ciclohexilo sobre el ligante trifenilfosfina. Por otro lado, los ángulos que se forma entre P2–Pt1–H y Si1–Pt1–H resultan ser menores a 80°, con valores de 79.8(9) y 77.4(9)° respectivamente. el ángulo formado por los grupos *trans*, P1–Pt1–H posee un valor de 170.5(9)°, bastante cercano al de 180° ideal de un cuadrado plano. Por otro lado, el ángulo P2–Pt1–Si1 tiene un valor de 155.26°, el cual se encuentra muy por debajo del valor ideal. Nuevamente, este efecto se observa debido a la interacción entre los anillos de ciclohexilo y el grupo PPh₃.

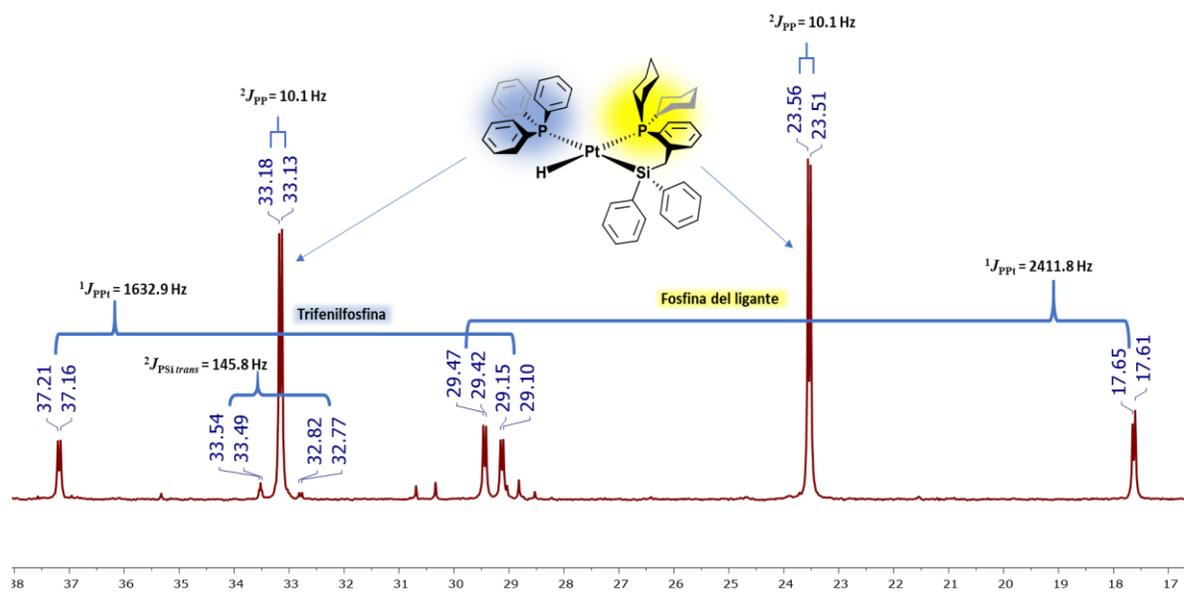


Figura 7.7. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, CDCl_3 , 202.5 MHz del compuesto PtL6 a 25°C

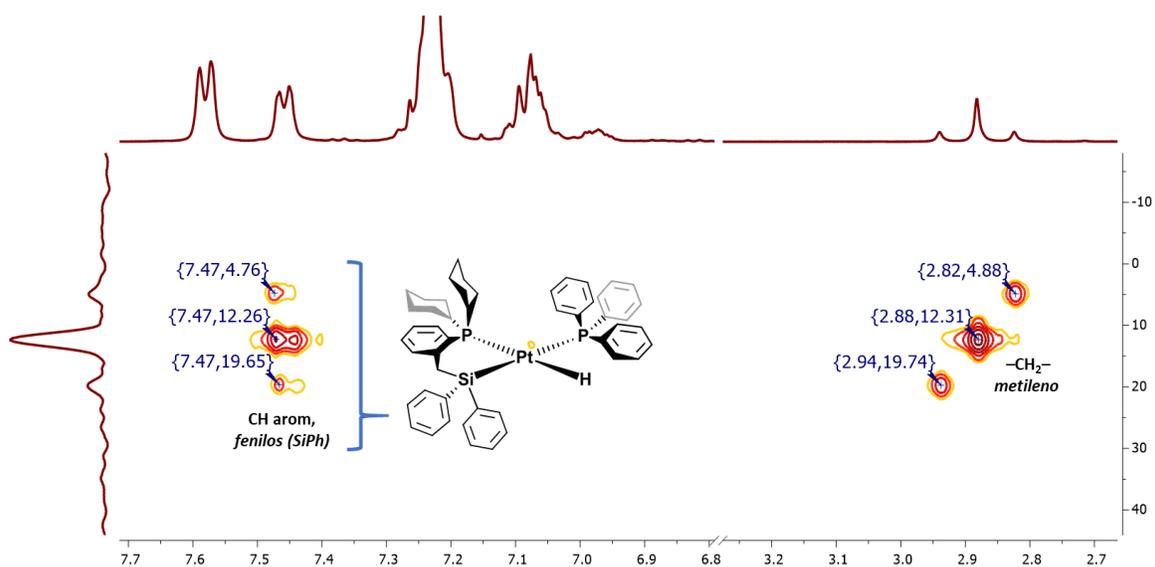


Figura 7.8. Región parcial del espectro bidimensional HMQC $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}-^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, 400/79.5 MHz, donde se pueden observar las correlaciones del silicio con los grupos metileno y los protones aromáticos.

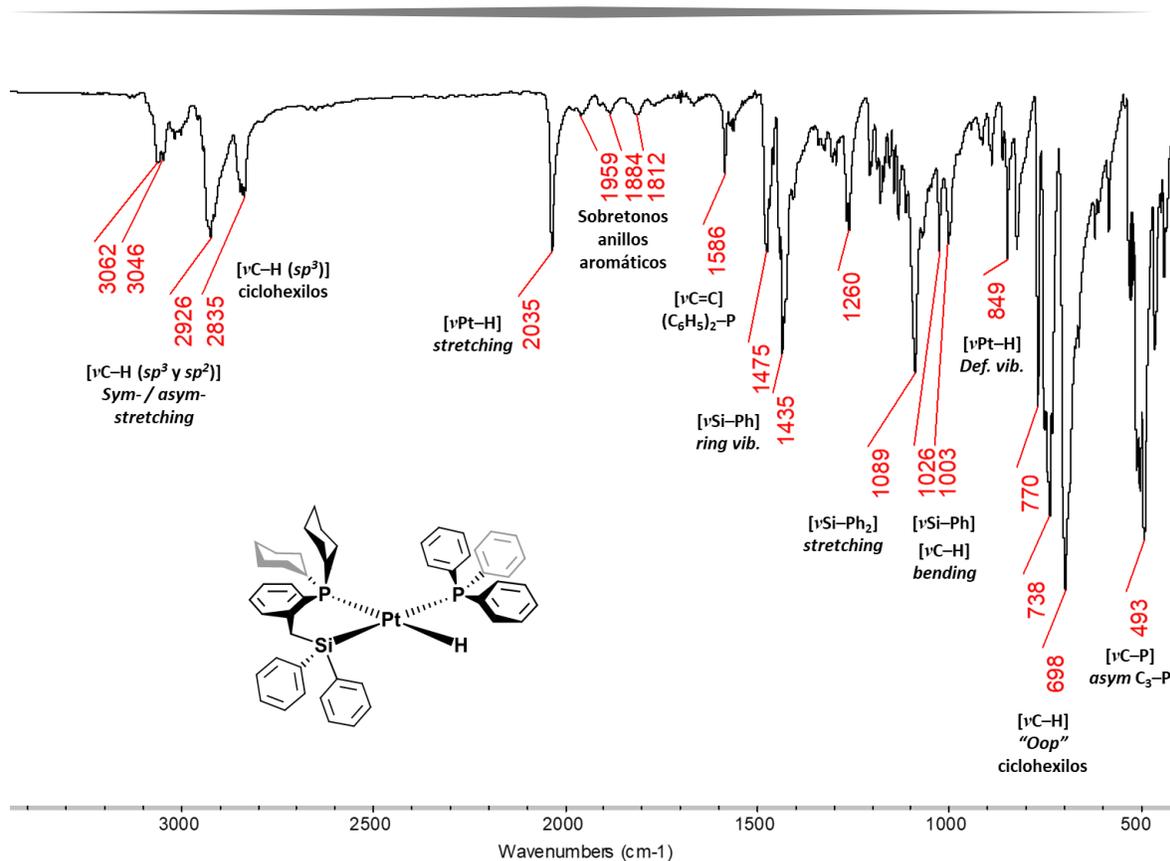


Figura 7.9. Espectro de IR en pastilla de KBr para **PtL6** a 25°C

Utilizando el parámetro τ'_4 para conocer acerca de la geometría del complejo, tomando los siguientes ángulos $\alpha = 155.263$ y $\beta = 170.59$, se tiene que:

$$\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

$$\tau'_4 = -0.00399(155.263) - 0.01019(170.59) + 2.55$$

$$\tau'_4 = -2.3578 + 2.55 = 0.1922 \approx 0.2$$

La suma de los ángulos internos posee un valor de 686.58° , lo que, junto con el valor de τ'_4 de 0.2, se concluye que el complejo **PtL6** presenta una ligera distorsión de la cuadrada plana.

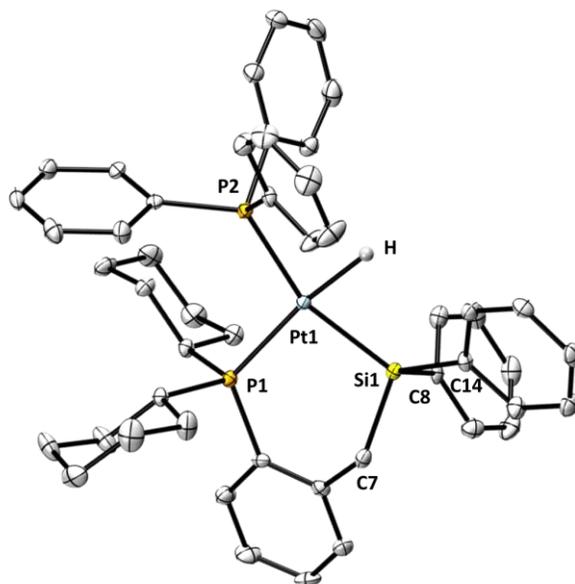


Figura 7.10. Estructura cristalina del complejo PtL6. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos, con excepción del hidruro unido a Pt, han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 7.5 – Datos cristalográficos del complejo PtL6

Fórmula Empírica	C ₄₉ H ₅₄ P ₂ PtSi
Peso molecular (g/mol)	928.04
Temperatura/K	100.0(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	13.3623(2)
b/Å	17.0671(3)
c/Å	18.4025(3)
α/°	90
β/°	100.6984(17)
γ/°	90
Volumen/Å³	4123.86(13)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.495
“Goodness-of-fit on F²”	1.032
“Índices R finales [I ≥ 2σ(I)]”	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0545
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0599

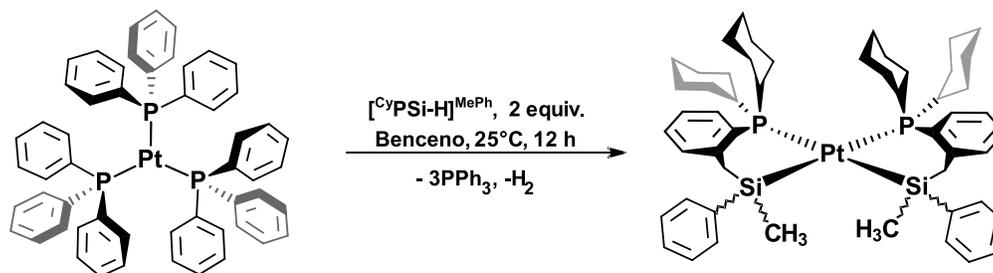
Tabla 7.6 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para PtL6

P1 – Pt1	2.3892(15)	P1 – Pt1 – H	170.5(9)
P2 – Pt1	2.3351(19)	P2 – Pt1 – Si1	155.26(3)
Si1 – Pt1	1.827(7)	P1 – Pt1 – Si1	93.90(3)
Pt1 – H	1.869(6)	P1 – Pt1 – P2	109.44(3)
		P2 – Pt1 – H	79.8(9)
		Si1 – Pt1 – H	77.4(9)

7.3.3 Reactividad de [Pt(PPh₃)₃] con el ligante L7.

Síntesis del complejo [Pt(Cy₂P{o-C₆H₄CH₂SiMePh})₂], “PtL7”

El complejo **PtL7** se obtuvo mediante la reacción de 2 equivalentes de ligante **L7** con 1 equivalente de [Pt(PPh₃)₃] en benceno seco durante 12 h, con liberación de 3 equivalentes de trifenilfosfina e hidrógeno molecular, tal como se muestra en el **Esquema 7.5**. El compuesto puro es bastante soluble en CH₂Cl₂, CHCl₃, relativamente soluble en THF e insoluble en benceno, tolueno, hexano, pentano y Et₂O.



Esquema 7.5. Reacción del ligante **L7** hacia [Pt(PPh₃)₃] para la generación del compuesto **PtL7**.

El espectro de RMN ^1H 400 MHz en CDCl_3 , **Figura 7.11**, muestra una señal a campo alto para los protones de los grupos metilo en $\delta_{\text{H}} = -0.95$ ppm, la cual posee satélites de platino con un valor de constante de acoplamiento de $^3J_{\text{HPt}} = 21.2$ Hz. Entre 2.8 y 0.4 ppm se encuentran señales que corresponden a los grupos metileno y metino de los anillos de ciclohexilo y de los metilenos del ligante coordinado. Debido al traslape de las señales resulta complicada la asignación de éstas a los protones correspondientes. En analogía con el compuesto **PtL4** mostrado anteriormente, se observa que los hidrógenos del CH_2Si son diastereotópicos por lo que éstos se desdoblan como *doble de dobles* en un sistema tipo AB. Así en $\delta_{\text{H}} = 2.70$ ppm se observa un doble con una constante de acoplamiento geminal $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz. Por su parte, la señal a $\delta_{\text{H}} = 2.767$ ppm pertenece a uno de los satélites de platino de la señal CH_2Si en 2.7 ppm, el cual posee un valor de $^3J_{\text{HPt}} = 42.4$ Hz. Experimentos COSY ^1H - ^1H y HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ permiten determinar al segundo grupo CH_2Si en 2.15 ppm el cual se encuentra traslapado con señales de los metilenos de los anillos de ciclohexilo (**Anexos – Figuras A.151 y A.152**). En la región de los protones aromáticos, se puede observar un conjunto de tres señales. La primera entre 7.42 – 7.35 ppm integra para 6H, en tanto que la señal entre 7.24 – 7.11 posee una integración de 10H. Finalmente, entre 6.91 – 6.83 ppm se encuentra un conjunto de señales que integra para 2H.

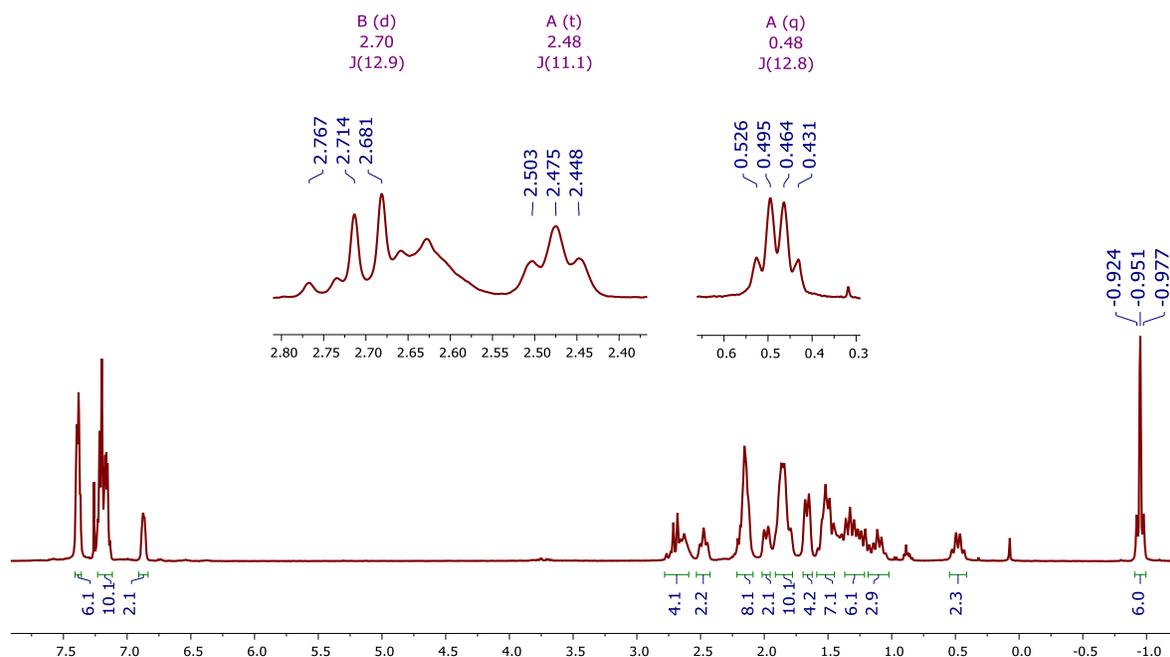
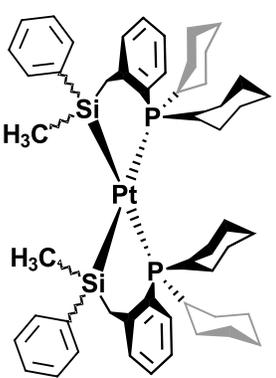


Figura 7.11. Espectro de RMN ^1H , CDCl_3 , 400 MHz del compuesto **PtL7** a 25°C

Por otro lado, la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.148**, muestra una señal intensa en 14.3 ppm, la cual posee satélites de platino los cuales poseen un valor de constante de acoplamiento de $^1J_{\text{PPt}} = 1508.22$ Hz, así como satélites de silicio con una $^2J_{\text{PSi trans}} = 134.5$ Hz. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.149**, se observa una señal a -1.94 ppm como un triplete, la cual muestra una constante de acoplamiento $^3J_{\text{CP}} = 6$ Hz. Asimismo, un conjunto de señales entre 45 y 26 ppm se observan para los carbonos de los metilenos de los anillos de ciclohexilo y del metileno del ligante coordinado. Finalmente, una serie de señales para los anillos aromáticos se pueden observar entre 151 y 124 ppm. Se deberá obtener un espectro de mayor resolución (una mayor resolución señal/ruido) para poder obtener más información de los acoplamientos hacia fósforo y también para observar las constantes de acoplamiento a platino. No obstante, los datos son concordantes con lo reportado para una especie similar. ^[10] En la siguiente **Tabla 7.7** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de **PtL7**:

Compuesto	Núcleo	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (500 MHz) CDCl_3	7.42 – 7.35 (<i>m</i> , CH arom., 6H), 7.24 – 7.11 (<i>m</i> , CH arom., 10H), 6.91 - 6.38 (<i>m</i> , CH arom., 2H), 2.70 (<i>dd</i> , AB –SiCH ₂ , $^2J_{\text{HH gem}} = 12.9$, $^3J_{\text{HPt}} = 42.4$ Hz, 2H), 2.63 (<i>m</i> , PCy, 2H), 2.47 (<i>t</i> , $J_{\text{HH}} = 12$ Hz; 2H), 2.23 – 2.08 (<i>m</i> , SiCH ₂ , PCy, 8H), 2.00 (<i>d</i> , $J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz), 1.93 – 1.76 (<i>m</i> , 10H), 1.59 – 1.44 (<i>m</i> , 7H), 1.40 – 1.19 (<i>m</i> , 8H), 1.17 – 1.05 (<i>m</i> , 2H), 0.5 (<i>q</i> , $J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, 2H), -0.95 (<i>s</i> , SiCH ₃ , $^3J_{\text{HPt}} = 21.1$ Hz; 6H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz)	14.29 (<i>s</i> , $^1J_{\text{PPt}} = 1508.2$ Hz; $^2J_{\text{PSi trans}} = 134.5$ Hz)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.5 MHz)	150.3 (<i>m</i> , C arom), 148.3 (<i>m</i> , C arom), 134.4 (<i>s</i> , C arom), 130.9 (<i>m</i> , C arom), 130.8 (<i>s</i> , C arom), 129.6 (<i>s</i> , C arom), 127.1 (<i>s</i> , C arom), 126.5 (<i>s</i> , C arom), 124.4 (<i>s</i> , C arom), 42.7 (<i>m</i> , PCy), 35.7 (<i>m</i> , PCy), 32.1 (<i>t</i> , PCy, $J_{\text{CP}} = 6$ Hz), 29.8 (<i>s</i> , PCy), 29.2 (<i>s</i> , PCy), 28.6 (<i>s</i>), 27.4 (<i>pseudo dt</i>), -1.94 (<i>t</i> , SiCH ₃ , $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz).
IR (KBr) Bandas/cm⁻¹		3065, 3045, 2930, 2846 (<i>m to s, br</i>); 1952, 1882, 1809 (<i>w</i>); 1586, 1465, 1445, 1264, 1116, 912, 800, 735, 497.

En el espectro de IR en KBr del complejo **PtL7** muestra un conjunto de bandas de gran intensidad entre 3070 y 2800 cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos de vibración CH de estiramiento, las cuales se intensifican debido a la presencia de los anillos de ciclohexilo y de los anillos aromáticos, **Figura 7.12**. La banda asignada para la vibración asimétrica Si-Ph a 1435 cm^{-1} se ve de gran intensidad, en tanto la banda *stretching* asimétrica del mismo enlace se observa de menor intensidad en 1026 y 1003 cm^{-1} . Por otro lado, las bandas asociadas al estiramiento del enlace Si-C se muestran traslapadas entre 800 y 690 cm^{-1} junto a las observadas para la vibración C-H “*Out-of-plane*”. El espectro de infrarrojo resulta muy similar al obtenido para la molécula **PtL4**.

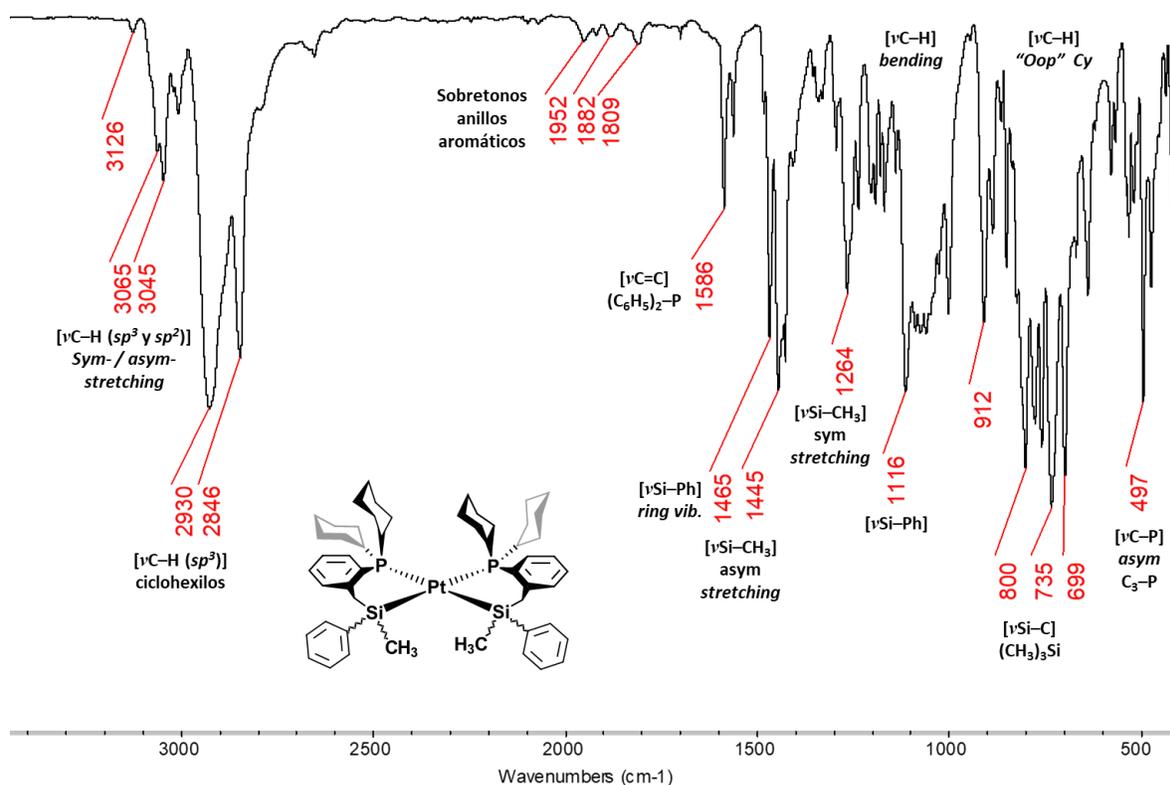


Figura 7.12. Espectro de IR en pastilla de KBr para **PtL7** a 25°C

Se obtuvieron cristales adecuados de **PtL7** para su análisis por Difracción de Rayos X de una solución saturada de benceno/hexano. En la **Tabla 7.8** se muestran los datos cristalográficos más relevantes para la estructura obtenida (**Figura 7.13**), y en la **Tabla 7.9**, los ángulos y distancias de enlace más relevantes de la molécula. La geometría del compuesto alrededor del centro metálico

es la de un cuadrado plano distorsionado. Al igual que en el complejo **PtL4**, existe una gran distorsión de la geometría, en donde un análisis de la molécula en estado sólido permite observar una desviación de aproximadamente 28.06° fuera del plano que atraviesa a los átomos de (P1–Pt1–Si1). Haciendo comparación de las estructuras **PtL1**, **PtL4** y **PtL7**, se puede observar que la distorsión respecto del plano resulta mucho mayor que en **PtL1**, pero ligeramente menor que en **PtL4**, como se ilustra en la **Figura 7.14**. Aunque se esperaría una mayor distorsión en la molécula por el efecto de los sustituyentes sobre silicio. Una posible explicación es que, debido al arreglo de los anillos aromáticos, las interacciones intramoleculares permitirían un mejor acomodo de la molécula y, por tanto, menor distorsión de la geometría cuadrada plana. También como en **PtL4**, el ángulo entre los átomos de fósforo resulta ser mucho mayor que el ángulo formado por la triada Si1–Pt1–Si1', siendo entre fósforos de 108.7°, en tanto que para los silicios *cis* es de 86.24°. Las distancias de enlace Pt–P y Pt–Si de 2.390(3) y 2.349(3) Å están dentro de los valores reportados para otras especies sililplatino. Además, los valores entre especies **PtL4** y **PtL7** no muestran diferencias extensas entre los valores de distancias de enlace. Así, para **PtL7**, resulta ser de mayor distancia de enlace Pt–Si respecto de **PtL4** por una diferencia de 0.0142 Å, en tanto que para los valores de Pt–P la diferencia es aún más pequeña, de 0.0011 Å, por lo cual se concluye que los sustituyentes sobre silicio no generan un efecto importante sobre las distancias de enlace.

Por otro lado, el estudio de la molécula en estado sólido permite identificar ambos isómeros dentro de la celda cristalina. La expansión de las estructuras revela a los enantiómeros donde siguiendo las reglas de Cahn-Ingold-Prelog para la asignación de prioridad en sustituyentes, para para el isómero (a) se tiene una configuración *R,R* en tanto que, para el isómero (b), los átomos de silicio poseen una configuración *S,S*. Debido al efecto estérico que impone el tener dos grupos fenilo cercanos y debido a la geometría distorsionada de la molécula, los sustituyentes se muestran en una disposición *anti* CH₃/Ph, **Figura 7.15**. Finalmente, utilizando el parámetro τ_4' para conocer acerca de la geometría del complejo, tomando los siguientes ángulos $\alpha = 108.7214$ y $\beta = 151.959$, se tiene que:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0.00399(108.7214) - 0.01019(151.959) + 2.55 \approx 0.6$$

La suma de los ángulos internos posee un valor de 675.22°, lo que, junto con el valor de τ_4' de 0.6, se puede considerar a **PtL7** como complejo tetraédrico distorsionado.

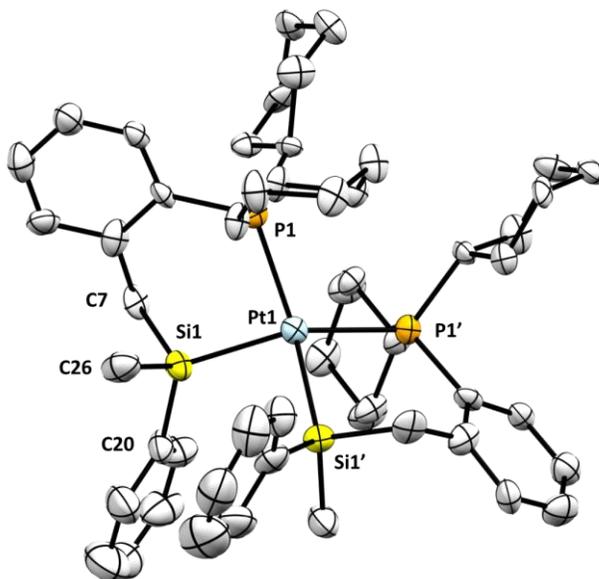


Figura 7.13. Estructura cristalina del complejo **PtL7** vista desde la parte superior. Elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos han sido omitidos para su mejor visualización.

Tabla 7.8 – Datos cristalográficos del complejo PtL7

Fórmula Empírica	C ₅₂ H ₇₂ P ₂ PtSi ₂
Peso molecular (g/mol)	1010.30
Temperatura/K	100.0(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	19.723(3)
b/Å	12.8695(19)
c/Å	18.999(3)
α/°	90
β/°	98.905(13)
γ/°	90
Volumen/Å³	4764.3(12)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.409
“Goodness-of-fit on F²”	1.051
“Índices R finales [I ≥ 2σ(I)]”	R ₁ = 0.0830, wR ₂ = 0.1810
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.1121, wR ₂ = 0.2054

Tabla 7.9 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para PtL7

P1 – Pt1	2.390(3)	P1 – Pt1 – P1'	108.72(14)
Si1 – Pt1	2.349(3)	P1 – Pt1 – Si1'	151.95(9)
P1 – C2	1.826(9)	Si1 – Pt1 – Si1'	86.24(15)
P1 – C2	1.872(10)	P1 – Pt1 – Si1	88.17(10)
P1 – C2	1.858(9)		

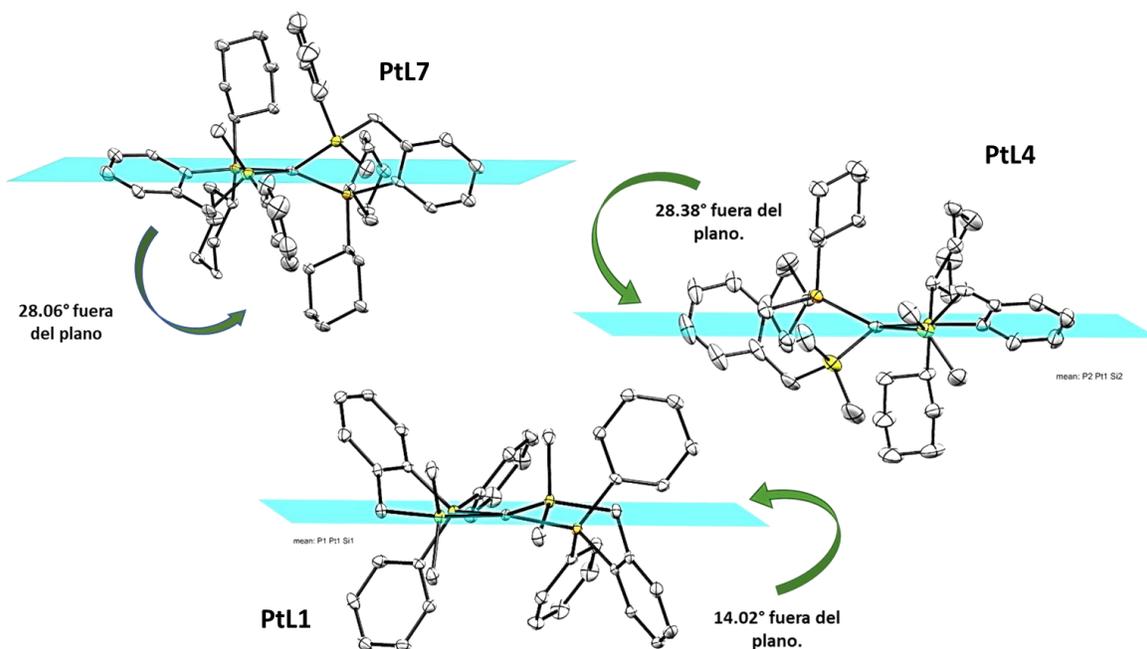


Figura 7.14. Comparación estructural del complejo **PtL7** respecto de los complejos **PtL1** y **PtL4**. Se puede observar que para **PtL7**, existe una mayor deformación de la geometría cuadrada plana respecto de **PtL1**, pero ligeramente menor que para **PtL4**.

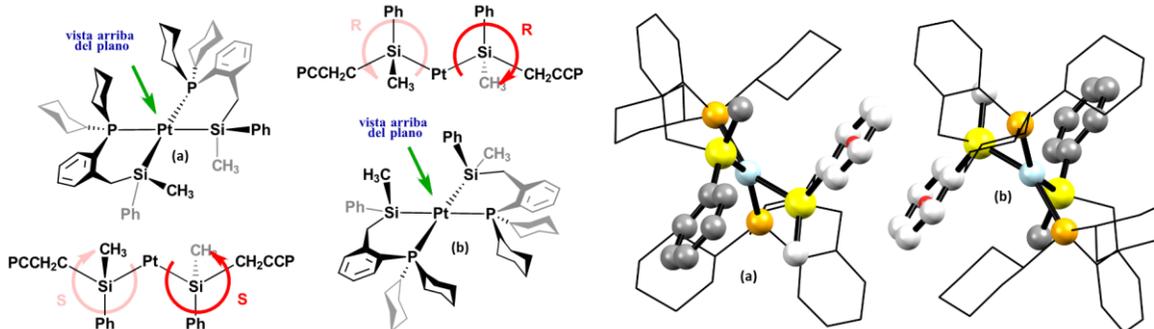
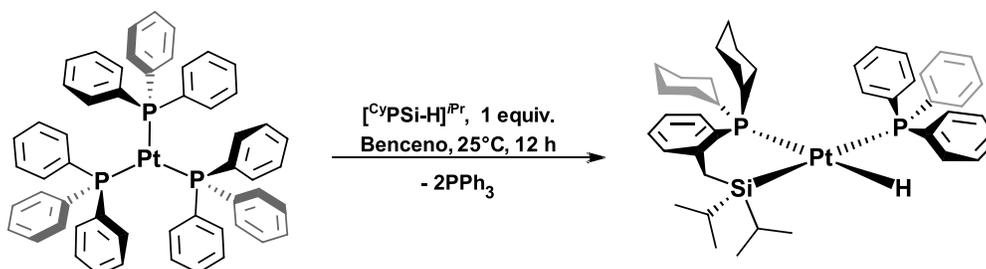


Figura 7.15. Análisis de los enantiómeros obtenidos para el complejo **PtL7** dentro de la celda cristalina.

7.3.4 Reactividad de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con el ligante **L5**.

Síntesis *in situ* del complejo $[\text{PtH}(\text{PPh}_3)(\text{Cy}_2\text{P}\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{Pr})_2\})]$, “**PtL5**”

La reactividad de ligante **L5** frente a $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ se investigó *in situ* en benceno deuterado. El complejo **PtL5** se genera mediante la reacción de 1 equivalentes de ligante **L5** con 1 equivalente de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con liberación de 2 equivalentes de trifenilfosfina y la formación de un hidruro, tal como se muestra en el **Esquema 7.6**.



Esquema 37. Reacción del ligante **L5** hacia $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ para la generación *in situ* del compuesto **PtL5**.

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ *in situ* 202.5 MHz en C_6D_6 , **Figura 7.16**, se observa un sistema de dos dobles, el primero a 34.15 ppm y el segundo a 24.5 ppm, los cuales poseen una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{PP}} = 6.1$ Hz que está en acorde para átomos de fósforo en disposición *cis* uno del otro. La señal a 34.15 ppm se asigna al átomo de fósforo de la trifenilfosfina, la cual tiene un acoplamiento a platino $^1J_{\text{PPt}} = 1520.8$ Hz. Por su lado, la señal a 23.5 se asigna al fósforo del ligante

coordinado, la cual posee un valor de $^1J_{\text{PPt}} = 2484.7$ Hz. Al ser una muestra *in situ*, se puede observar la señal para trifenilfosfina libre en -5.38 ppm. Dado que se observa como una señal fina en el espectro, se puede descartar el intercambio de trifenilfosfina coordinada por la que se encuentra en solución.

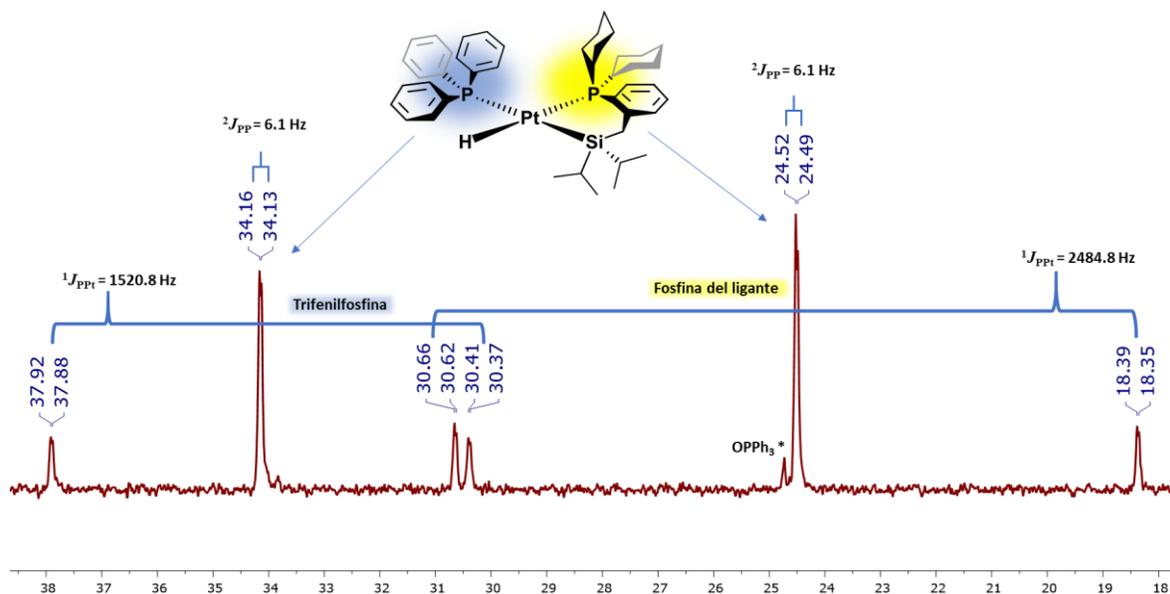


Figura 7.16. Espectro parcial en C_6D_6 de la reacción *in situ* de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con el ligante **L5** a temperatura ambiente. El espectro es muy similar al obtenido para el análogo con fenilos sobre fósforo, el compuesto **PtL6**, y estructuralmente similar al compuesto **(81)**.

3.1.6 Mecanismos de reacción en la formación de los complejos sililplatino(II)

Como se mencionó anteriormente, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, lleva a cabo disociación de PPh_3 en solución, generando la especie $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$.^[X] La primera etapa del mecanismo de reacción para la formación de los complejos **PtL5/PtL6** plantea como primer paso la coordinación del ligante **L5** o **L6** al centro metálico, generando una especie tricoordinada. Posteriormente, esta especie llevaría a cabo disociación de trifenilfosfina del metal y la interacción del enlace Si–H hacia Pt se favorecería, en un estado de transición **ET₁** (**Figura 7.17**), favorecido por el efecto quelato de los átomos de fósforo. De este estado de transición se llevaría a cabo el proceso de adición oxidativa del enlace Si–H, generando una especie de Pt(II) cuadrado plano. Mediante la visualización de los orbitales atómicos, se plantea que el metal lleva a cabo retrodonación π del orbital atómico d_{xy} hacia el orbital molecular σ^* de antienlace Si–H.

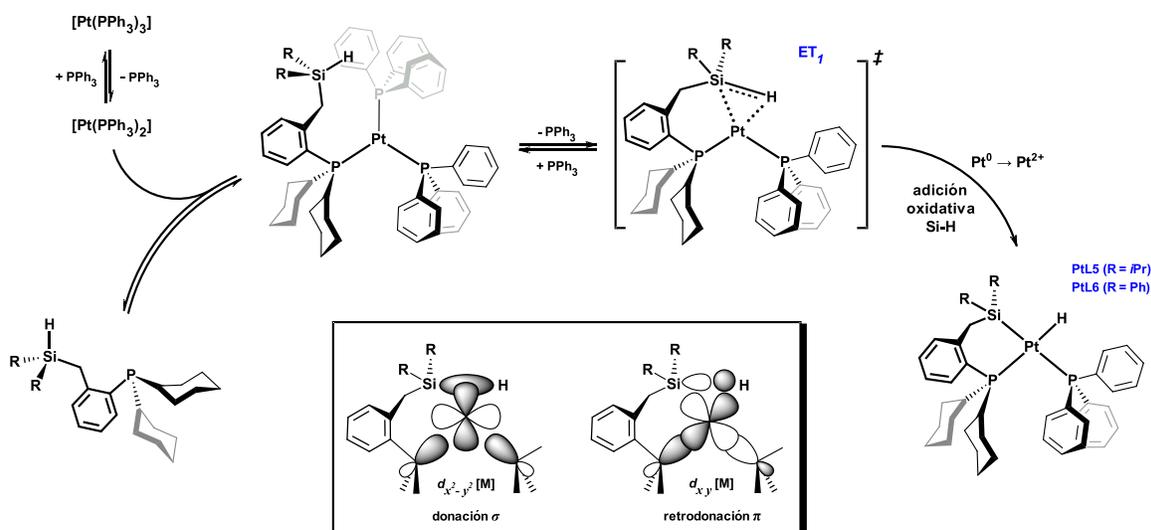


Figura 4.15. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de los complejos **PtL5/PtL6**

Nuevamente, esta interacción se reforzada por la donación σ del par de electrones de los átomos de fósforo, que promueve una mayor donación de densidad electrónica del metal hacia el enlace Si-H. Debido a la fuerte retrodonación, se lleva a cabo la escisión del enlace hidrosilano y la formación del complejo de hidrosililplatino(II). La adición oxidativa del enlace Si-H permite obtener exclusivamente la especie *cis*, debido a la simetría de los orbitales atómicos y moleculares de las especies reactantes involucradas.

Debido al gran efecto estérico que imponen tanto los sustituyentes sobre el átomo de fósforo (grupos ciclohexilo), como de los grupos enlazados a silicio (isopropilos y fenilos), la formación de las especies hidrosililplatino se favorecen sobre los complejos bisquelato. Por otro lado, cuando los sustituyentes son de menor volumen, se observa que la formación de los bisquelatos es favorecida. El mecanismo de reacción para la formación de las especies **PtL4** y **PtL7** se muestra en la **Figura 7.18**, donde para esta segunda etapa, el primer paso es la disociación del ligante PPh_3 y la coordinación del segundo equivalente de ligante mediante el par de electrones del átomo de fósforo. Posteriormente la interacción del enlace Si-H hacia el metal puede proceder a través de tres mecanismos diferentes: para el mecanismo (a), este involucra la formación de una especie dihidruro de Pt(IV) octaédrico, el cual a través de un estado de transición **ET₂** y rearrreglo de la geometría hacia un compuesto bipirámide trigonal (BPT) genera un complejo $\sigma(\text{H}_2)$.

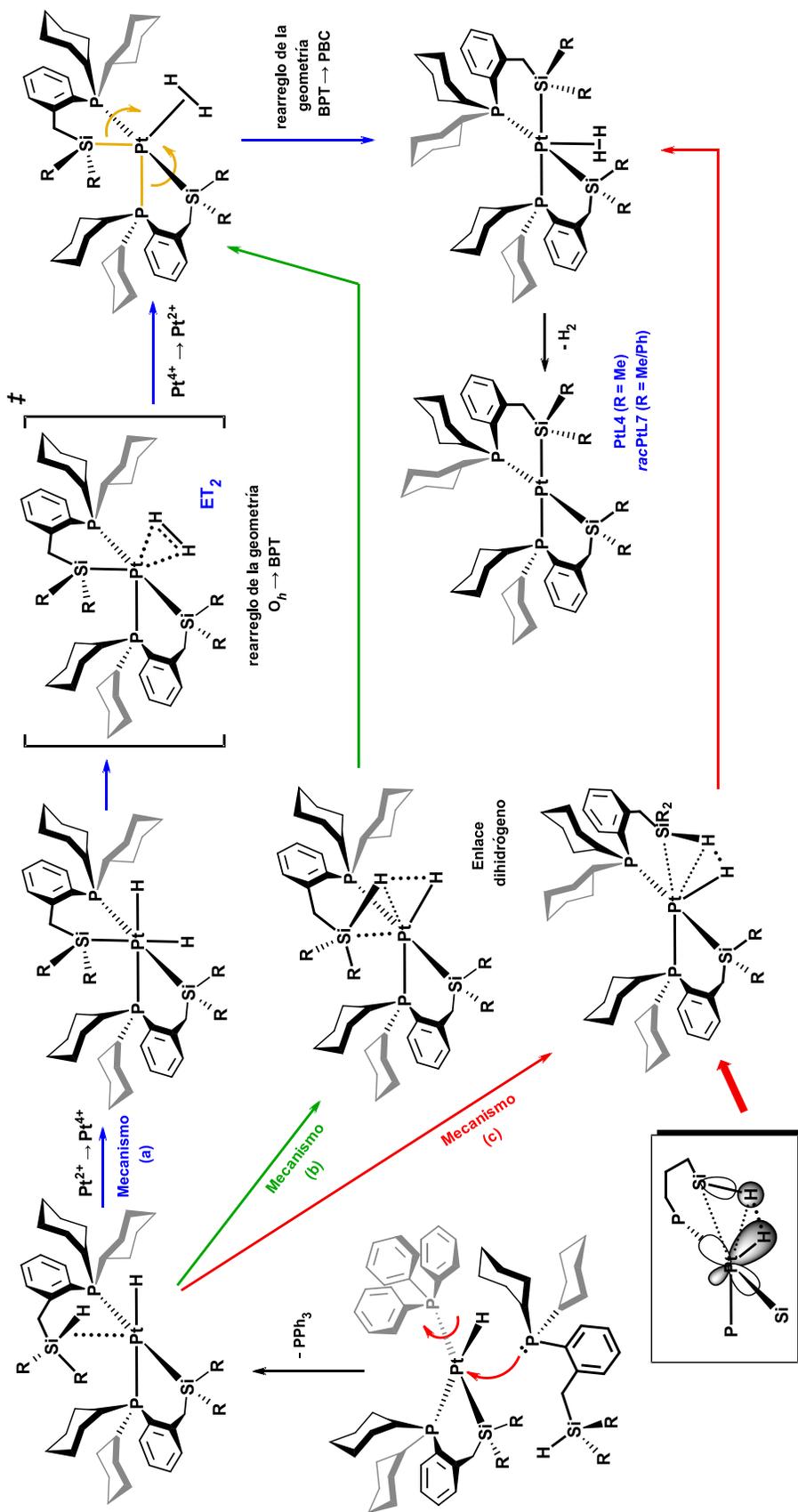


Figura 7.18. Propuestas de mecanismo de reacción para la reacción de un segundo equivalente de ligante $Cy[PSi-H]^R$ hacia los complejos hidrurosilplatino(II). Para los mecanismos (b) y (c) se proponen como posibles intermediarios a especies con enlaces tipo dihidrógeno para la formación posterior de H_2 .

El mecanismo (b) y (c) plantean la formación de especies con enlaces dihidrógeno ^[11] los cuales en ambos casos llevan a la generación de los respectivos complejos $\sigma(\text{H}_2)$. No obstante, el mecanismo (b) plantearía como intermediario a la especie BPT tras la formación del enlace Pt-(H₂), en tanto que para el mecanismo (c), la especie piramidal de base cuadrada (PBC) se favorecería. Finalmente, la eliminación de hidrógeno molecular permite la obtención de las especies bisquelato **PtL4** y **PtL7**.

7.4 CONCLUSIONES

- a) Se lograron sintetizar nuevos complejos de platino(II), productos de la reacción del precursor cerovalente de Pt, [Pt(PPh₃)₃], con los ligantes sililfosfina tipo ^{Cy}[PSi-H]^R (R = Me, Ph, iPr y MePh). Estos productos proceden todos de la reacción de adición oxidativa del enlace Si-H hacia el metal. Para la formación de los bisquelatos **PtL4** y **PtL7**, la producción de hidrógeno molecular resulta ser la fuerza motriz para la coordinación de ambos ligantes; en tanto que para los compuestos **PtL5** y **PtL6**, la adición de un segundo equivalente de ligante se ve impedido por efecto estérico de los sustituyentes sobre el átomo de silicio.
- b) Debido al impedimento estérico provocado por la coordinación de dos equivalentes de ligante **L4** y **L7** en los respectivos complejos de platino, se plantea que éstos no podrán llevar a cabo la coordinación de otras pequeñas moléculas, como H₂, CO o etileno. En este aspecto, se deberá buscar alguna forma de síntesis en donde los compuestos puedan generar un sitio vacante adecuado para la coordinación de sustratos para uso en catálisis de hidrosililación y sililación deshidrogenante.
- c) Estructuralmente, los nuevos complejos de Pt(II), **PtL5** y **PtL6** poseen ligantes trifenilfosfina los cuales son fácilmente desplazables por otros sustratos de interés. Dado que también poseen ligantes hidruros, estos compuestos podrán tener utilidad como posibles catalizadores en reacciones de hidrosililación, y sililación deshidrogenante. Se deberá llevar a cabo un estudio más detallado de su reactividad frente a otras moléculas pequeñas como H₂, CO o etileno, así como también frente a algunos silanos como Et₃SiH y Ph₃SiH.

7.5 PERSPECTIVAS

- d) Se espera que en la medida de lo posible se complete la caracterización total de todos los nuevos complejos de platino, principalmente mediante experimentos de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y bidimensionales HSQC y HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, especialmente para poder determinar las señales dado que en RMN ^1H , en su mayoría se traslapan lo que imposibilita su correcta asignación. Para **PtL5** se deberá realizar la investigación de su síntesis a escala preparativa y posterior caracterización completa.
- e) Realizar cálculos teóricos para sustentar los mecanismos de reacción propuestos para la formación de los complejos hidrurosililplatino(II), **PtL5** y **PtL6**, y para los bisquelatos **PtL4** y **PtL7**.

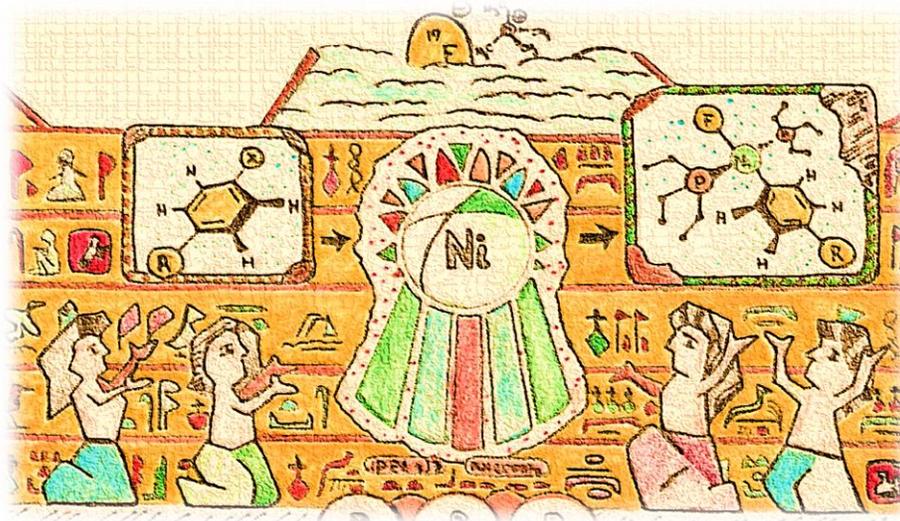
7.6 REFERENCIAS

- [1]. Auburn, M. J. (1996). "(Phosphinoalkyl)silyl Complexes. 11.1 Structural Influence of the Chelate Dimethyl((diphenylphosphino)ethyl)silyl Group. Irregular 5-Coordinate Geometry at a d6 Center. X-ray Crystal and Molecular Structures of Three Silyliridium(III) Complexes $[\text{Ir}(\text{chel})_2\text{Cl}$, $\text{IrH}(\text{chel})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{IrH}(\text{chel})(\text{cod})\text{Cl}$; $\text{chel} = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2-$, $\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-diene}$]." *Organometallics* **15**(13): 3032-3036
- [2]. Still, B. M., et al. (2007). "195Pt NMR--theory and application." *Chem Soc Rev* **36**(4): 665-686
- [3]. Grundy, S. L. (1991). "(Phosphinoalkyl)silyl complexes. 10. Formation of chelated bis[(diphenylphosphinoethyl)(diorgano)silyl]platinum(II) complexes. Precoordination through phosphorus, intermediacy of a platinum(IV) disilyl, and diastereoisomerism at planar platinum(II) in "chelate-assisted" hydrosilylation." *Inorganic Chemistry* **30**(17): 3333-3337
- [4]. Gossage, R. A. (1996). "(Phosphinoalkyl)silanes. 3.1 Poly(o-(diphenylphosphino)benzyl)silanes: Synthesis, Spectroscopic Properties, and Complexation at Platinum or Iridium." *Inorganic Chemistry* **35**(6): 1729-1732
- [5]. Tesis de licenciatura: Síntesis, caracterización y coordinación de los ligantes (o-difenilfosfinobencil)dimetilsilano (L1) y (o-difenilfosfinobencil)diisopropilsilano (L2) a precursores de Ir y Pt a través de reacciones de sustitución. Sánchez – Lecuona, G., Universidad Veracruzana, 2017
- [6]. Chan, D. (2004). "Platinum Bis(tricyclohexylphosphine) Silyl Hydride Complexes." *Organometallics* **23**(24): 5744-5756

-
- [7]. Albinati, A. (1987). "J(Pt,H) and Pt.cntdot..cntdot..cntdot.H-C interactions in Schiff base complexes of 2-(benzylideneamino)-3-methylpyridine. Molecular structures of dichloro (2-((2,4,6-trimethylbenzylidene)amino)-3-methylpyridine)(triethylarsine) platinum(II) and dichloro(2-amino-3-methylpyridine)(triethylphosphine)palladium(II)." Inorganic Chemistry **26**(4): 508-513
- [8]. Al-Najjar, I. M. (2002). "Unusual coupling constants $n_J(195\text{Pt}-1\text{H})$ and $\text{Pt}-\text{H}-\text{C}$ interactions in new Schiff base complexes of N-alkyl-1-(ferrocen-1-yl)methanimine." Transition Metal Chemistry **27**(7): 799-804
- [9]. Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, John Wiley & Sons
- [10]. Holmes-Smith, R. D. (1981). "The phosphinoethylsilyl group as a bifunctional chelate. Asymmetric induction at platinum(II)." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(18): 937-939
- [11]. Belkova, N. V. (2016). "Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides." Chem Rev **116**(15): 8545-8587

APÉNDICE 1

Adición oxidativa de haluros de arilo hacia $[Ni(COD)_2]$ y estudio en disolución de interacciones no covalentes en complejos de $NiF(II)$



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Supervisores:

Prof. Robin N. Perutz; Dr. Naser Jasim

Department of Chemistry, University of York, York, UK.

CONTENIDO:

- 8.1 Introducción
- 8.2 Antecedentes
- 8.3 Síntesis de complejos tipo $trans-[NiX(PEt_3)_2(p-C_6H_4R)]$
- 8.4 Síntesis de complejos tipo $trans-[NiF(PEt_3)_2(p-C_6H_4R)]$
- 8.5 Estudio de las interacciones por enlace de hidrógeno y halógeno
- 8.6 Conclusiones y perspectivas
- 8.7 Referencias

8.1 INTRODUCCIÓN

Las interacciones de tipo no covalente como el enlace por enlace (puente) de hidrógeno o enlaces de halógeno han encontrado aplicaciones en diferentes campos de la química y de ciencias interdisciplinarias, como la de Materiales e Ingeniería de Cristales. Aunque las interacciones por puente de hidrógeno han sido ampliamente investigadas y existe gran cantidad de bibliografía sobre el tema, las interacciones por enlace de halógeno han sido menos exploradas. Estas últimas son de gran interés debido a que los halógenos pueden exhibir carácter tanto de ácido como de base de Lewis. Por lo mismo, la investigación de estas interacciones abarca una amplia variedad de sustancias, desde compuestos orgánicos, elementos de los grupos principales y compuestos de metales de transición. En este capítulo se describen los resultados preliminares de la investigación del enlace de halógeno e hidrógeno en algunos compuestos de coordinación de NiF(II), así como la caracterización completa de estos compuestos mediante Resonancia Magnética Multinuclear.

8.2 ANTECEDENTES

8.2.1 Adición oxidativa del enlace C–X hacia metales de transición con X = halógenos.

El proceso de adición oxidativa (AO) es una de las reacciones elementales más conocidas y vistas en química organometálica. En conjunto con el proceso de eliminación reductiva (ER), estas reacciones son pasos importantes en varios ciclos catalíticos, siendo investigados tanto experimental como teóricamente. En las reacciones de AO, el centro metálico incrementa su estado de oxidación en dos unidades, así como también su esfera de coordinación. La activación de enlaces C–X (donde X = F, Cl, Br, I) son ejemplos de reacciones de AO, el cual ha sido ampliamente usado como una ruta de síntesis eficiente para la obtención de nuevos complejos de coordinación con átomos de halógenos directamente unidos al metal. La energía de disociación de enlace (Bond Dissociation Energy, *BDE*) calculada para enlaces carbono – halógeno disminuye bajando en la tabla periódica, de flúor a yodo. Efectivamente, se puede observar que, para la serie de compuestos de fórmula C_6H_5X (X = H, F, Cl, Br, I), el enlace más fuerte se observa para el compuesto de flúor con una BDE de 127.2 kcal/mol, mientras que los valores experimentales de 112.9, 97.1, 84.0 y 67.0 kcal/mol representan el enlace C–X enlazado a hidrógeno, cloro, bromo y yodo, respectivamente. ^[1]

En este sentido, la adición oxidativa del enlace carbono-bromo y -iodo resulta favorable frente a metales ricos en densidad electrónica y con bajos estados de oxidación, como lo son los elementos del grupo 10 (Ni, Pd y Pt).

8.2.2 Interacciones no covalentes por enlace de halógeno (*Halogen bonding, XB*).

De entre la gran cantidad de interacciones que se han descrito en química, el enlace de halógeno (*Halogen bonding, XB*) es quizá la interacción no covalente menos explorada y usada, especialmente en disolución. Un enlace de halógeno ($R-X\cdots Y-Z$, donde X y Y son cualquier halógeno) ocurre cuando “existe evidencia de una interacción neta atractiva entre una región electrofílica asociada a un átomo de halógeno en una entidad molecular y una región nucleofílica, ya sea en la misma o en otra molécula”.^[2] Los halógenos se encuentran entre los elementos más electronegativos de la tabla periódica. Como resultado, los halógenos covalentemente enlazados son especies neutras ricas en electrones. Cuando se encuentran enlazados a diferentes sustituyentes, debido a la polarización del enlace, la carga electrónica es redistribuida en la molécula teniendo como resultado regiones de mayor o menor densidad electrónica. Esto se puede medir a través de métodos computacionales como los mostrados en la **Figura 8.1**, la cual muestra el potencial electrostático para la serie de haluros de trifluorometilo CF_3X ($X = F, Cl, Br, I$).^[3] El potencial electrostático $V(r)$ de cualquier átomo, en promedio esférico en estado basal, es positivo en cualquier parte de este. Es posible observar que varios halógenos covalentemente enlazados poseen regiones polares con potencial electrostático positivo, en tanto que las regiones ecuatoriales del halógeno son generalmente negativas. A esta región de potencial electrostático positivo se le conoce como agujero σ ^[4] (“ σ -hole”).

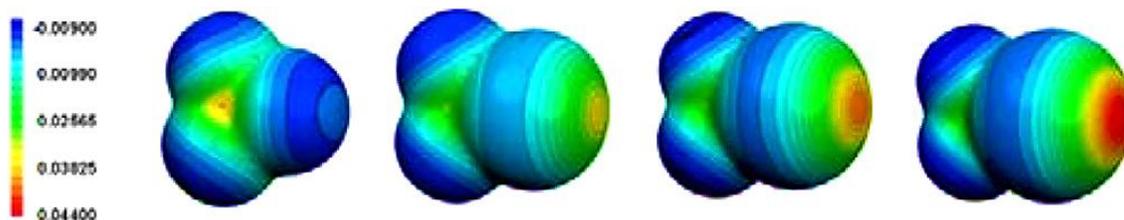


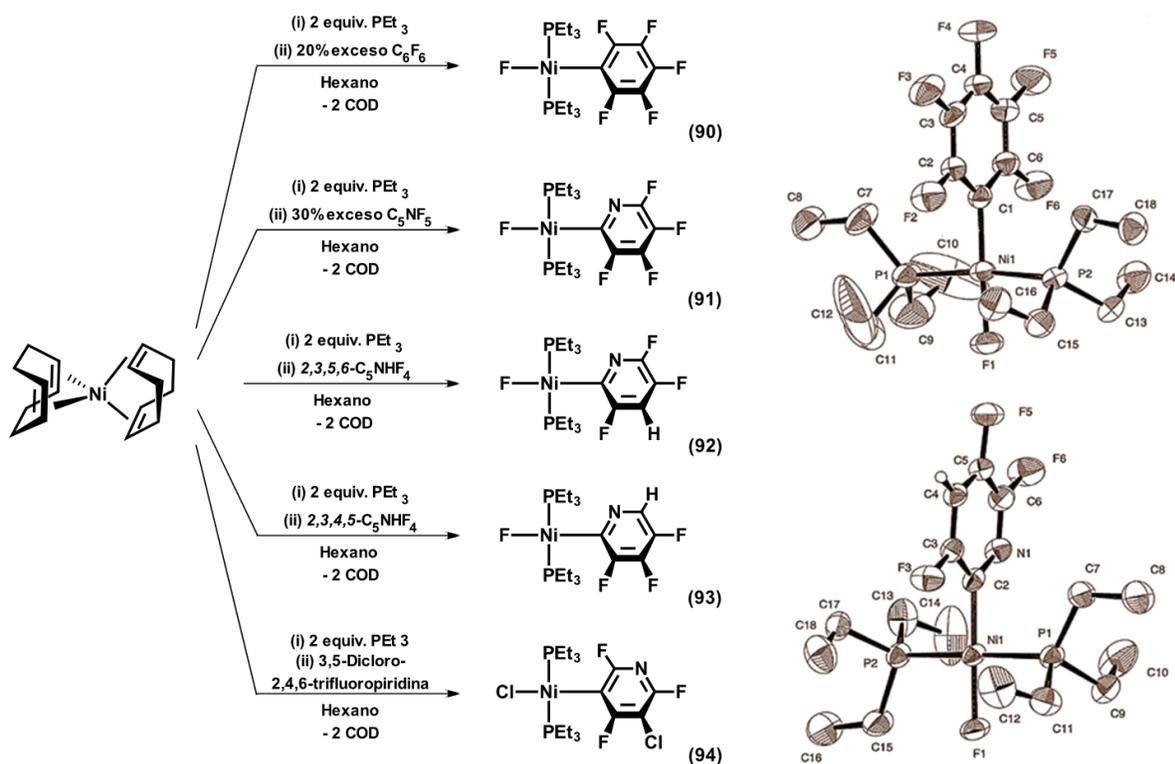
Figura 8.1. Potencial electrostático, en hartrees, de la familia de compuestos CF_3X ($X = F, Cl, Br$ y I) al 0.001 $e/bohr^3$ de isodensidad en superficie.

Los halógenos son sustituyentes ampliamente observados en una variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y frecuentemente se encuentran en estado monovalente. Generalmente se encuentran en las periferias de las moléculas, lo que permite la fácil interacción de éstos hacia diferentes tipos de sustancias para la formación de interacciones no covalentes. En la literatura existen referencias sobre interacciones de enlace XB de complejos de coordinación que poseen halógenos enlazados directamente al metal. En este sentido, los estudios han demostrado que los complejos metal-haluro, [M-X], son excelentes aceptores para enlaces de hidrógeno ^[5] y de enlace de halógeno. ^[6] El uso potencial de complejos metálicos basados en flúor, [M-F], para la formación de diversas interacciones como las descritas para el enlace de hidrógeno fueron reconocidas en primera instancia por Richmond y colaboradores quienes hicieron mediciones en complejos [M-F] de metales del principio de la serie transicional; ejemplos como en Cp₂TiFX (X = F, C₆F₅) y WF{κ³-C,N,N-(C₆H₄)C(H)N(CH₂)₂NMe₂}(CO)₃. ^[7-9] Evidentemente, la capacidad para formar el enlace tanto de hidrógeno como de halógeno en estas especies [M-F] depende en gran medida del metal y de los ligantes coordinados a éste. Por tanto, el enlace de halógeno que involucra grupos fluoruro resulta ser de las interacciones intermoleculares no covalentes más fuertemente direccionales en química. La excelente habilidad del átomo de flúor para formar enlaces de hidrógeno con donadores de H, ha sido ampliamente documentando en química inorgánica, donde el flúor actúa como una base de Lewis en compuestos de tipo [M-F]^{δ-} ... ^{δ+} [H-A]. ^[10,11] Como se ha mencionado, los halógenos pueden exhibir carácter de ácido o de base de Lewis, que está en función del ambiente químico alrededor de los halógenos. Aunque en años recientes la investigación sobre el estudio de las interacciones intermoleculares de los halógenos ha ido en crecimiento, se conoce poco acerca de las propiedades termodinámicas en estos procesos. Aunado a esto, los estudios experimentales para la determinación de las energías para estas interacciones por enlace de hidrógeno son escasos ^[7,12] y prácticamente nulos para el enlace de halógeno. ^[13]

8.2.3 Complejos fluoruro de níquel, [M-F], de tipo *trans*-[NiF(PR₃)₂(Arilo)]

Los complejos [M-F] han ganado especial interés debido a que estas especies se proponen como intermediarios importantes en procesos catalíticos de activación de enlaces C-F de moléculas orgánicas. ^[14,15] Efectivamente, uno de los mecanismos para poder obtener complejos de coordinación basados en flúor procede a través de la activación carbono – flúor. Los metales del grupo 10 son especialmente de interés debido a que se ha demostrado la fácil escisión del enlace C-F de algunas moléculas pequeñas. Por ejemplo, para el precursor de Ni(0), [Ni(COD)₂], en

presencia de PEt_3 , **Esquema 7.1**, la reacción de hexafluorobenceno (C_6F_6 , 20% exceso) en hexano genera el producto *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$, (**90**).^[16] Cuando el mismo precursor de níquel se hace reaccionar en presencia de pentafluoropiridina, C_5NF_5 , se observa la ruptura del enlace C–F en la posición dos del heterociclo para la formación del complejo *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(2\text{-C}_5\text{NF}_4)]$, (**91**). Es importante mencionar, que la preferencia de la activación del enlace C–F sobre el enlace C–H es determinada experimentalmente al llevar a cabo pruebas de reactividad con el compuesto 2,3,5,6-tetrafluoropiridina, donde el producto observado es el complejo *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(2\text{-C}_5\text{NF}_3\text{H})]$, (**92**). Similar comportamiento se observa cuando se utiliza el isómero 2,3,4,5-tetrafluoropiridina para dar el complejo (**93**).^[17] Cuando la reacción emplea al compuesto halogenado 3,5-dicloro-2,4,6-trifluoropiridina, la ruptura del enlace C–Cl se favorece respecto del enlace C–F, (**94**), que está en acorde con lo observado en la reacción de pentafluoroclorobenceno bajo las mismas condiciones de reacción.



Esquema 8.1. Reactividad de diferentes compuestos halogenados en presencia de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{PEt}_3$ para la formación de los productos de adición oxidativa C–F, favorecida sobre la activación C–H. No obstante, en presencia del enlace C–Cl, la adición oxidativa se lleva a cabo sobre este enlace.

Como se mencionó en párrafos anteriores, los compuestos [M–F] son de especial interés por las propiedades que exhiben en la formación de interacciones no covalentes como el enlace de hidrógeno y de halógeno. Dado que la medición de la fuerza de estas interacciones ha sido poco explorada, los reportes de las propiedades termodinámicas son escasas. En 2008, Perutz et al., mostraron la formación del aducto mediante enlace de hidrógeno entre el complejo **(91)** y la molécula de indol medida mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Multinuclear. ^[18] Observaron en RMN ¹H un desplazamiento químico de la señal del protón del grupo NH a campo bajo que permite la postulación de una interacción de dicho protón ácido hacia el átomo de flúor. Por su parte, la RMN de ¹⁹F para el flúor coordinado al centro metálico presenta también un desplazamiento a campo bajo en ca. 20 ppm cuando se tiene grandes cantidades de indol presentes en disolución. Para algunos complejos fluoruro de tungsteno(II) y de titanio(IV) se ha demostrado que puede presentarse un desplazamiento a campo alto en RMN de ¹⁹F. ^[7] Por su parte, se observan cambios menores (<0.3 ppm) en ¹⁹F para los átomos de flúor restantes de la molécula orgánica, así como también una ligera diferencia en el desplazamiento químico para los átomos de fósforo en RMN de ³¹P (ca. 0.1 ppm). Estos datos son consistentes con la retención del átomo de flúor unido al centro metálico, así como el resto de los ligantes alrededor del átomo de Ni. Llevando a cabo una titulación del complejo **(91)** con diferentes concentraciones de indol a diferentes temperaturas, basándose en sistemas en equilibrio para la formación del aducto [NiF]···[H-NC₈H₆], se puede obtener las curvas de calibración que permiten calcular los parámetros fisicoquímicos de ΔH , ΔS , tal como se muestran en la **Figura 8.2**.

Similar comportamiento se observa para la formación del aducto entre el complejo **(91)** y el compuesto pentafluoriodobenceno (C₆F₅I), el cual ha sido previamente utilizado en otras pruebas debido a que el compuesto es un buen donador de enlace de halógeno debido a la alta fluorinación del anillo, lo que incrementa en gran medida la electrofilicidad del átomo de iodo. ^[19] Debido a que el disolvente desempeña un papel crucial en la formación de las interacciones no covalentes entre distintos sustratos, es remarcable señalar que los datos de titulación del complejo **(91)** con C₆F₅I permiten la identificación de aductos [NiF]:[C₆F₅I] en una relación 1:2 en heptano, en tanto que cuando se usa tolueno como disolvente, sólo se obtiene los parámetros la formación del aducto en una relación molar 1:1. Una posible explicación se debe a que, aunque el tolueno presenta una baja polaridad, puede presentar interacciones fuertes con el pentafluoriodobenceno mediante la formación de aductos por interacciones $\pi - \pi$, o de tipo [C–I]··· π de naturaleza más débil.

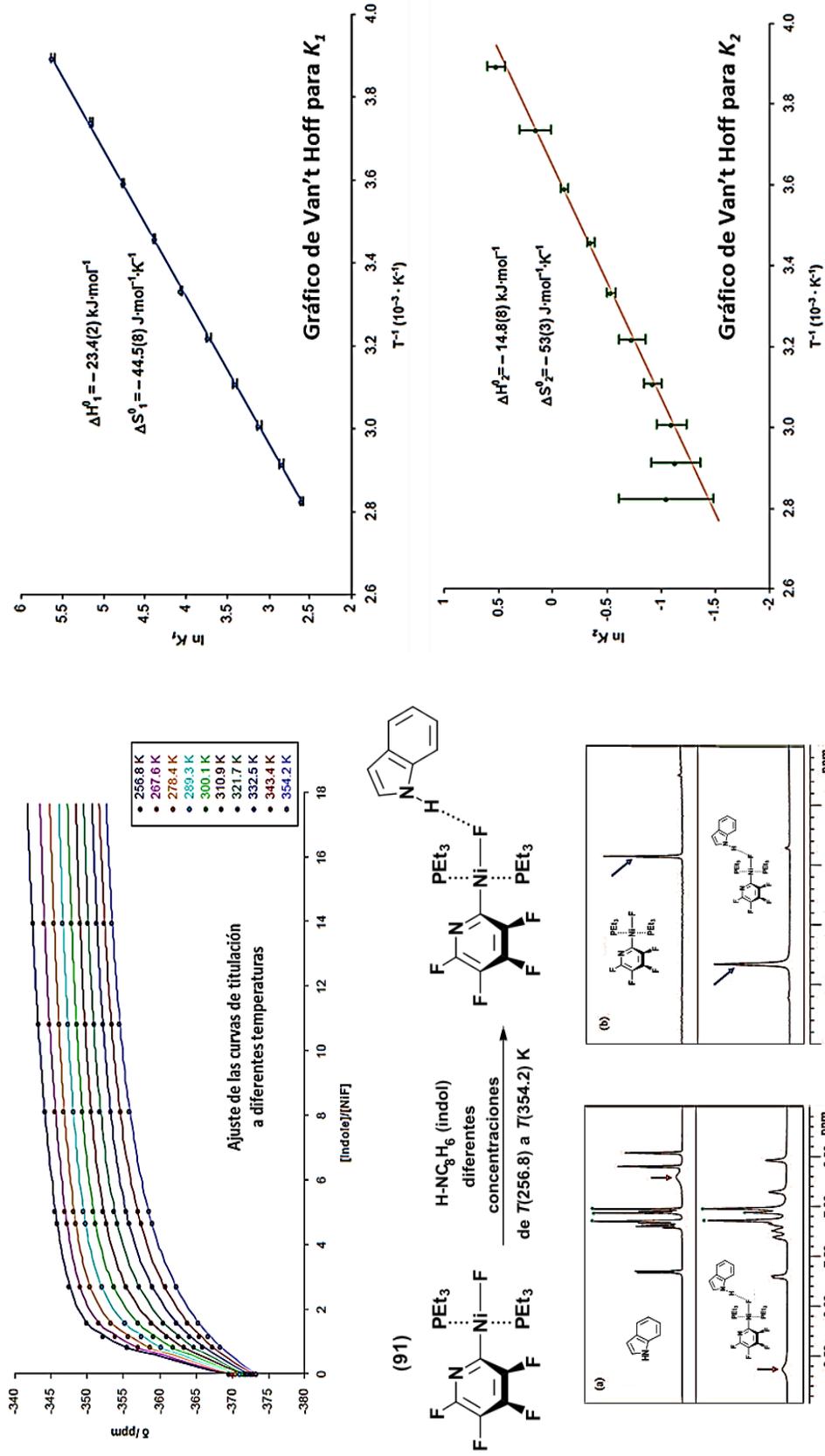


Figura 8.2. Titulación del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(2-C₅F₄N)] con indol. Arriba se observa el ajuste de las curvas de titulación a diferentes temperaturas. A la derecha: gráficas de Van't Hoff para los equilibrios K_1 y K_2 y los parámetros termodinámicos ΔH , ΔS del sistema.

Resultados similares se encontraron para la formación de aductos entre compuestos análogos donde la variación estructural más importante reside en el cambio del metal en los elementos del Grupo 10 (Ni, Pd y Pt). El estudio de la molécula *trans*-[PtF{2-C₅NF₂H(CF₃)}(PⁱPr₃)₂] con alícuotas de pentafluoriodobenceno, muestra que existe interacciones por enlace de halógeno y que además existe una mayor interacción para el complejo de Pt que para los de Ni, así como también un aumento de la constante de acoplamiento J_{Pt} , de 245 en la molécula libre a 360 Hz para el aducto formado. [20]

8.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO *trans*-[NiX(PET₃)₂(*p*-C₆H₄R)]

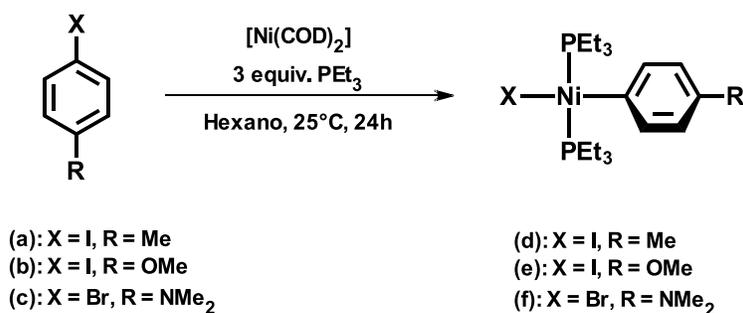
Como se mencionó anteriormente, los complejos tipo [M-F] representan excelentes sustratos para el estudio de las interacciones no covalentes por enlace de halógeno, debido a las propiedades que exhibe el átomo de flúor (tanto acidez como basicidad de Lewis). Por tanto, esta sección describe la síntesis de complejos de haluro de níquel(II) [21,22] y su posterior transformación en complejos fluoruro de níquel(II).

8.3.1 Reactividad de [Ni(COD)₂]/PET₃ hacia haluros de arilo.

La reacción de un equivalente del correspondiente haluro de arilo (*p*-iodotolueno, *p*-iodoanisol, y *p*-bromo-*N,N'*-dimetilanilina) con un equivalente de [Ni(COD)₂] en presencia de tres equivalentes de trietilfosfina, PET₃, en hexano a temperatura ambiente por 24 horas, **Esquema 8.3**, generan sólidos insolubles en el medio. Posterior filtración por cánula del sólido, redisolución y purificación por microcolumna de celita usando hexano como eluyente, y finalmente cristalización del compuesto a -32°C permite la obtención de cristales los cuales se lavan con pentano frío. Los productos puros son muy solubles en benceno, tolueno, y de moderada solubilidad en hexano y pentano.

Los espectros de RMN ¹H, 400 MHz en C₆D₆, para los productos *trans*-[NiX(PET₃)₂(*p*-C₆H₄R)] (con R = Me, OMe y NMe₂), **Anexos – Figuras A.153, A.163 y A.172**, muestran desplazamientos químicos muy similares para los hidrógenos de los grupos metilo y metileno de la trietilfosfina, localizados entre $\delta_{\text{H}} = 0.90$ ppm para los CH₃ y 1.60 ppm para los CH₂.

En el complejo **[Ni(*p*Me)]**, (**1**), la señal a 1.49 ppm asignada al metileno de la fosfina, se observa como un triple de penteto virtual, *vtp*, el cual presenta acoplamientos ${}^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ y $|{}^2J_{\text{HP}} + {}^4J_{\text{HP}}| = 3.5 \text{ Hz}$, causado por el efecto de las fosfinas *trans*. Este mismo comportamiento es observado en los compuestos **[Ni(*p*OMe)]** y **[NiBr(*p*NMe₂)]**. Por otro lado, a 2.19 ppm se observa la señal que corresponde al grupo metilo enlazado al anillo aromático como un singulete. Dos conjuntos de señales que se desdoblan como dobletes se observan a 6.87 y a 7.26 ppm, ambos con una ${}^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ entre hidrógenos *orto* y *meta* vecinales. Dado el efecto inductivo del grupo metilo en el anillo aromático, se propone que la señal a 7.26 ppm corresponde a los hidrógenos *orto*, en tanto que los hidrógenos *meta* se encuentran a 6.87 ppm.



Esquema 8.3. Reactividad de *p*-haluros de arilo en presencia de [Ni(COD)₂]/PEt₃ para la generación de los complejos *trans*-[NiX(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄R)]

Para el complejo **[Ni(*p*OMe)]**, a 3.40 ppm se observa la señal que corresponde al metilo del grupo metoxi enlazado al anillo aromático el cual se presenta como un singulete. A diferencia del complejo **[Ni(*p*Me)]**, la señal se desplaza a campo bajo debido a la presencia del oxígeno. Dos conjuntos de señales que se desdoblan como un multiplete y el segundo como un pseudo *dt*, se observan a 6.77 y a 7.17 ppm, respectivamente. La señal a $\delta_{\text{H}} = 7.17$ presenta traslape con la señal residual de benceno, por lo que la integración correcta para dichos protones no es posible. Dado el efecto del átomo de oxígeno que resulta ser más electronegativo que H y C, se puede deducir que la señal a 7.26 ppm corresponde a los hidrógenos *meta*, en tanto que los hidrógenos *orto* se encuentran a 6.87 ppm ya que el efecto inductivo del oxígeno hace que los hidrógenos *meta* se observen a campo bajo.

En el compuesto **[NiBr(*p*NMe₂)]**, las señales para los metilos y metilenos de la fosfina se observan ligeramente desplazados a campo bajo, a $\delta_{\text{H}} = 1.05$ (*p*, 18H) y 1.43 ppm (*m*, 12H). A 2.60 ppm se observa la señal que corresponde a los CH₃ del grupo dimetilamina enlazado al anillo aromático como un singulete (*s*, 6H). A diferencia de los complejos **[Ni(*p*OMe)]** y **[Ni(*p*Me)]**, la señal se encuentra a un desplazamiento intermedio entre ambos, debido a que el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, pero mayor que la del carbono. Por otro lado, dos conjuntos de señales que se desdoblan como dobles con una ${}^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, se observan a 6.64 y a 7.23 ppm, respectivamente. Nuevamente, en analogía con el efecto inductivo del grupo metoxi, se puede asignar que la señal a 7.23 ppm corresponde a los hidrógenos *meta*, en tanto que los hidrógenos *orto* se encuentran a 6.64 ppm. La RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz) para los diferentes complejos muestran singuletes a $\delta_{\text{P}} = 11.3$ (Me), 11.6 (OMe) y 10.9 ppm (NMe₂), que están en acorde con la simetría de las moléculas en disolución (**Anexos – Figuras A.154, A.165 y A.174** respectivamente).

En el complejo **[Ni(*p*Me)]**, la RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz), **Anexos – Figura A.155**, muestra señales para los carbonos del anillo aromático que, al ser simétrica la molécula, de los 6 carbonos del anillo aromático sólo 4 carbonos son distinguibles por RMN. La señal para el C_{*ipso*} unido a níquel se observa a 154.1 ppm la cual posee una constante de acoplamiento a dos enlaces ${}^2J_{\text{CP}} = 33.4$ Hz. La señal ubicada en 20.95 ppm corresponde al carbono del metilo enlazado al anillo aromático, en tanto que para el carbono del grupo metileno de la fosfina, éste presenta un desdoblamiento de triplete virtual debido a la disposición *trans* que poseen los átomos de fósforo en la molécula, con una constante $|{}^1J_{\text{CP}} + {}^3J_{\text{CP}}| = 13.2$ Hz.

Similar comportamiento es observado para el compuesto **[Ni(*p*OMe)]**, donde la RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra 4 señales para los carbonos del anillo aromático. La señal para el C_{*ipso*} unido a níquel se observa a 144.7 ppm la cual posee una constante de acoplamiento a dos enlaces ${}^2J_{\text{CP}} = 34.1$ Hz. La señal a 156.3 ppm se desdobla como un triplete que corresponde para el C_{*para*}, que posee una ${}^5J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz; el C_{*meta*} se observa a 136.9 ppm como un triplete, con una ${}^4J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz. Finalmente, a 113.9, el C_{*orto*} se observa como un triplete con una ${}^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz. Todas estas señales se asignaron con base en los resultados del experimento 2D HMBC ${}^1\text{H}-{}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, **Anexos – Figura A.166**. La señal ubicada en 54.6 ppm corresponde al carbono del grupo metoxi enlazado al anillo aromático; el carbono del grupo CH₂ de PEt₃, se muestra como triplete virtual con una constante $|{}^1J_{\text{CP}} + {}^3J_{\text{CP}}| = 13.2$ Hz, como se observa en la **Figura 8.3**.

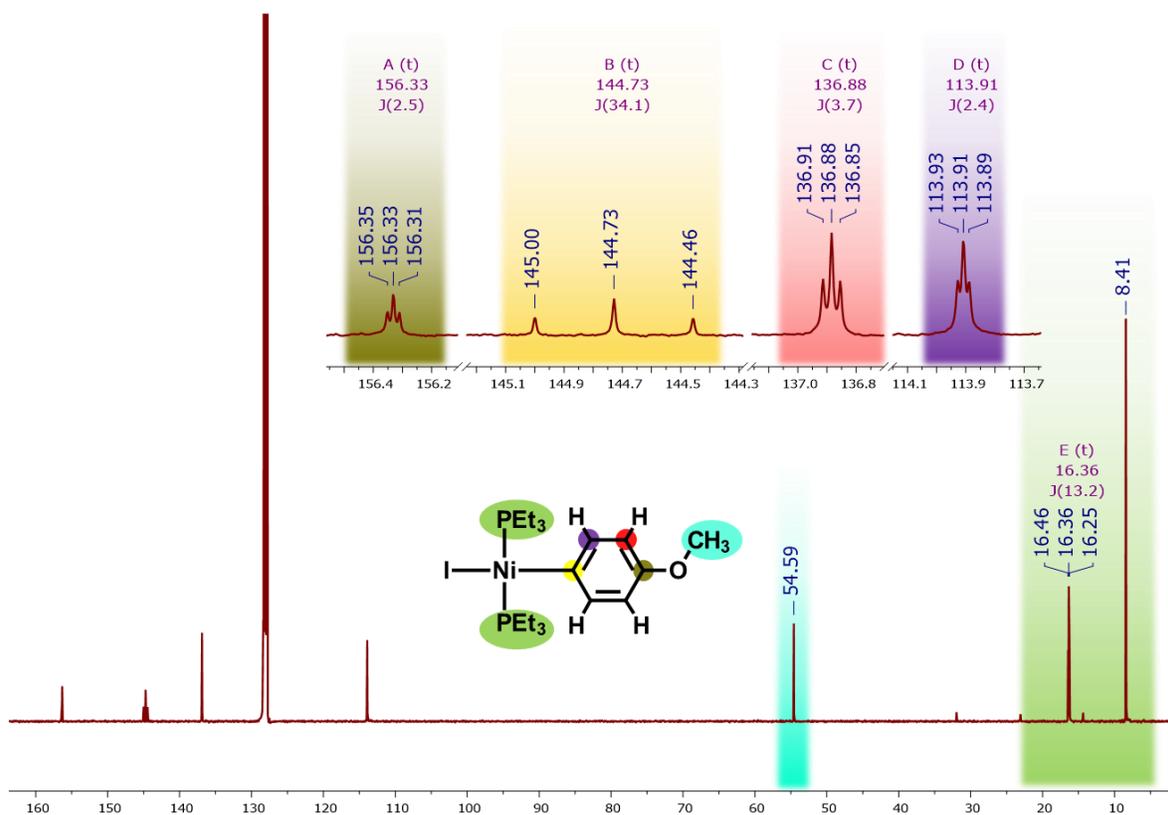
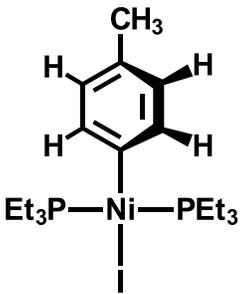


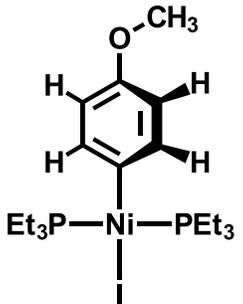
Figura 8.2. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, C_6D_6 , 100.3 MHz del compuesto $\text{NiI}(\text{pOMe})$ a 25°C.

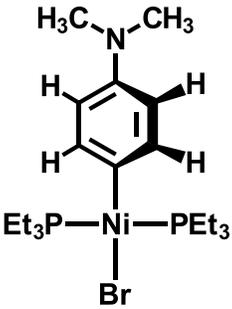
Finalmente, la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{NiBr}(\text{pNMe}_2)]$ muestra 4 señales para los carbonos del anillo aromático. La señal para el C_{ipso} unido a níquel se observa a 136.1 ppm la cual posee una constante de acoplamiento a dos enlaces $^2J_{\text{CP}} = 35$ Hz. La señal a 147.0 ppm se desdobla como un triplete que corresponde para el C_{para} , que posee una $^5J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz; el C_{meta} se observa a 137.1 ppm como un triplete, con una $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz. Finalmente, a 113.9, el C_{orto} se observa como un triplete con una $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz. La señal ubicada en 40.9 ppm corresponde a los carbonos del grupo $-\text{NMe}_2$ enlazado al anillo aromático.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción por Rayos X, crecidos de una solución saturada de hexano a -32°C para los tres compuestos. En las **Tablas 8.1, 8.2 y 8.3** se muestran datos cristalográficos relevantes para los compuestos (**Figuras 8.3, 8.4 y 8.5** respectivamente). Para los tres compuestos, se observa que alrededor del centro metálicos poseen una geometría cuadrada plana con valores de ángulos y distancias de enlace cercanas a 180° . Los ligantes aromáticos se encuentran perpendiculares al plano formado por los átomos P–Ni–P.

En la siguientes **Tablas** se muestran los datos de RMN más relevantes:

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (400 MHz) C_6D_6	7.26 (<i>d</i> , Ar-CH _{orto} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 6.87 (<i>d</i> , Ar-CH _{meta} , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 2.19 (<i>s</i> , Ar-CH ₃ ; 3H), 1.49 (<i>tp</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $ ^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz; 12H), 0.99 (<i>p</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 18H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz)	11.3 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	154.1 (<i>t</i> ; Ni-C _{ipso} , $^2J_{\text{CP}} = 33.4$ Hz), 137.0 (<i>t</i> , Ni-C _{orto} , $^3J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz), 130.2 (<i>t</i> ; Ni-C _{para} , $^5J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz), Ni-C_{meta} (traslape de señales de benceno residual), 20.9 (<i>s</i> , Ar-CH ₃), 16.3 (<i>t</i> ; PCH ₂ CH ₃ , $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz), 8.40 (<i>s</i> , PCH ₂ CH ₃)

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (400 MHz) C_6D_6	7.17 (<i>m</i> , Ar-CH _{meta} ; 1H), 6.77 (pseudo <i>dt</i> , Ar-CH _{orto} , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, $^5J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz; 2H), 3.40 (<i>s</i> , Ar-OCH ₃ ; 3H), 1.48 (<i>qt</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $ ^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz; 12H), 0.99 (<i>p</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 18H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz)	11.64 (<i>s</i>)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	156.3 (<i>t</i> ; Ni-C _{para} , $^5J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz), 144.7 (<i>t</i> ; Ni-C _{ipso} , $^2J_{\text{CP}} = 34.1$ Hz), 136.9 (<i>t</i> ; Ni-C _{meta} , $^4J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz), 113.9 (<i>t</i> ; Ni-C _{orto} , $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz), 54.6 (<i>s</i> , Ar-OCH ₃), 16.4 (<i>t</i> ; PCH ₂ CH ₃ , $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz), 8.41 (<i>s</i> , PCH ₂ CH ₃)
CHN Análisis elemental		Masa monoisotópica: 495.08 uma P.M: 529.04 g/mol; C₁₉H₃₇NiOP₂I Calculado. C = 43.13%, H = 7.05% Encontrado. C = 43.05%, H = 7.06%

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	¹ H (400 MHz) C ₆ D ₆	7.23 (<i>d</i> , Ar-CH _{meta} , ³ J _{HH} = 6.6 Hz; 2H), 6.64 (<i>d</i> , Ar-CH _{orto} , ³ J _{HH} = 6.9 Hz; 2H), 2.60 (<i>s</i> , Ar-N(CH ₃) ₂ ; 6H), 1.43 (<i>m</i> , PCH ₂ CH ₃ ; 12H), 1.05 (<i>p</i> , PCH ₂ CH ₃ ; ³ J _{HH} = 7.6 Hz; 18H)
	³¹ P{ ¹ H} (161.9 MHz)	10.9 (<i>s</i>)
	¹³ C{ ¹ H} (100.3 MHz)	147.0 (<i>t</i> ; Ni-C _{para} , ⁵ J _{CP} = 2.2 Hz), 137.1 (<i>t</i> ; Ni-C _{meta} , ³ J _{CP} = 3.0 Hz), 136.1 (<i>t</i> ; Ni-C _{ipso} , ² J _{CP} = 35.0 Hz), 113.9 (<i>t</i> ; Ni-C _{orto} , ⁴ J _{CP} = 2.4 Hz), 40.9 (<i>s</i> , Ar-N(CH ₃) ₂), 15.0 (<i>t</i> ; PCH ₂ CH ₃ , ¹ J _{CP} + ³ J _{CP} = 12.5 Hz), 8.44 (<i>s</i> , PCH ₂ CH ₃)
	CHN Análisis elemental	Masa monoisotópica: 493.12 uma P.M: 495.08 g/mol; C₂₀H₄₀NiBrNP₂ Calculado. C = 48.52%, H = 8.14%, N = 2.83% Encontra. C = 48.18%, H = 8.21%, N = 2.78%

La distancia de enlace Ni1–I1 en **[NiI(*p*Me)]** de 2.5622(4) Å, se encuentra dentro de los parámetros reportados para otras estructuras. ^[25] No obstante, para **[NiI(*p*OMe)]** éste posee un valor de distancia de enlace Ni1–I1 de 2.8357(9) Å, el cual se encuentra notablemente más alargado por 0.3 Å que para su análogo con metilo. Asimismo, las distancias de enlace Ni1–C1 y Ni1–P1 de 1.890(3) y 2.4505(5) Å se encuentran dentro de lo observado para complejos similares reportados en el grupo. ^[18,20] La distancia de enlace Ni1–Br1 de 2.3800(6) Å está en acorde con lo observado para otros complejos. Asimismo, las distancias de enlace Ni1–C1 y Ni1–P1 de 1.897(3) y 2.2026(6) son parecidas en valor para las distancias observadas en el análogo **[NiI(*p*Me)]**. Debido a la alta simetría y que los ángulos de enlace se encuentran cercanos al ideal de 180° y 90°, resulta evidente que la geometría de los complejos es la de un cuadrado plano. No obstante, esta geometría se corrobora usando el índice de geometría para compuestos tetracoordinados, τ_4' :

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

Para los complejos **[NiI(*p*Me)]**, **[NiI(*p*OMe)]** y **[NiBr(*p*NMe₂)]**, los valores obtenidos son de 0.0446, 0.0177 y 0.0223, aproximadamente cero en todos los casos.

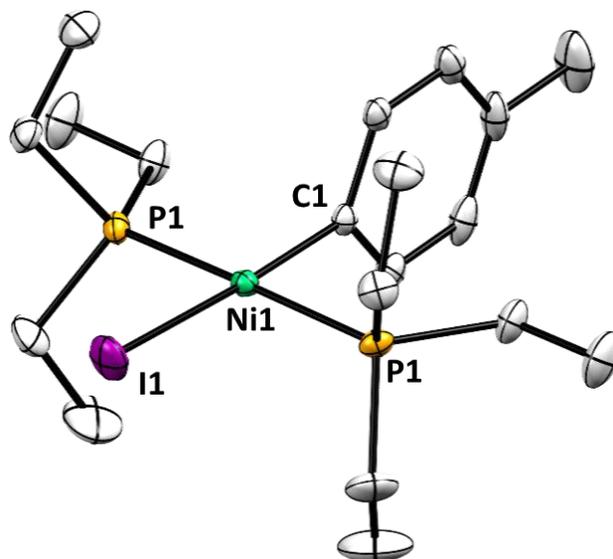


Figura 8.3. Diagrama ORTEP del complejo [Ni(pMe)]. Los hidrógenos han sido removidos para su mejor visualización. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 8.1 – Datos cristalográficos del complejo [Ni(pMe)]

Fórmula Empírica	C ₁₉ H ₃₇ NiP ₂ I
Peso molecular (g/mol)	513.03
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Ortorrómbico (Cmc2 ₁)
a/Å	12.58869(18)
b/Å	13.03800(19)
c/Å	14.2541(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å³	2339.55(6)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.457
“Goodness-of-fit on F²”	1.086
“Índices R finales [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0167, wR ₂ = 0.0390
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0172, wR ₂ = 0.0393

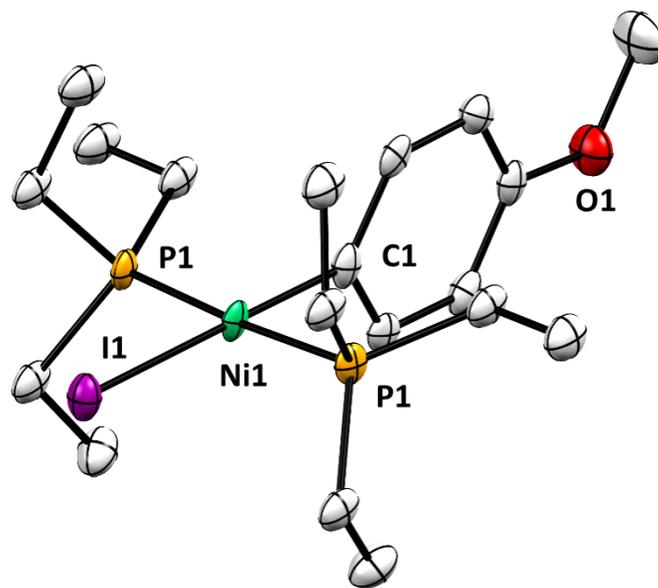


Figura 8.4. Diagrama ORTEP del complejo [Ni(pOMe)]. Los hidrógenos han sido removidos para su mejor visualización. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 8.2 – Datos cristalográficos del complejo [Ni(pOMe)]

Fórmula Empírica	C ₁₉ H ₃₇ NiOP ₂ I
Peso molecular (g/mol)	529.04
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Ortorrómbico (<i>Pnma</i>)
a/Å	17.1268(5)
b/Å	11.1194(3)
c/Å	12.5656(3)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å³	2392.99(11)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.463
“Goodness-of-fit on F²”	1.069
“Índices R finales [I>=2σ(I)]”	R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0967
“Índices R finales [todos los datos]”	R ₁ = 0.0412, wR ₂ = 0.1001

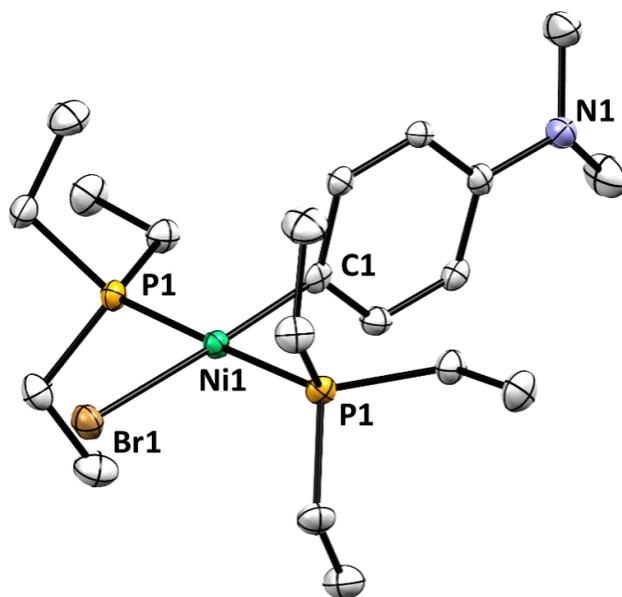


Figura 8.5. Diagrama ORTEP del complejo $[\text{Ni}(\text{pOMe})]$. Los hidrógenos, así como el desorden presente en el grupo NMe_2 han sido removidos para su mejor visualización. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 8.3 – Datos cristalográficos del complejo $[\text{Ni}(\text{pNMe}_2)]$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NiNP}_2\text{Br}$
Peso molecular (g/mol)	495.08
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico ($P2_1/m$)
$a/\text{Å}$	9.5306(3)
$b/\text{Å}$	12.6524(3)
$c/\text{Å}$	11.0141(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.299(4)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å^3	1219.83(7)
Z	2
Densidad calculada ($\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$)	1.348
“Goodness-of-fit on F^2”	1.024
“Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]”	$R_1 = 0.0307$, $wR_2 = 0.0761$
“Índices R finales [todos los datos]”	$R_1 = 0.0454$, $wR_2 = 0.0802$

Tabla 8.4 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para [NiI(*p*Me)]

Ni1 – P1	2.4505(5)	P1 – Ni1 – P1	176.90(3)
Ni1 – C1	1.890(3)	I1 – Ni1 – C1	176.12(9)
Ni1 – I1	2.5622(4)	I1 – Ni1 – P1	90.867(17)
		P1 – Ni1 – C1	89.222(17)

Tabla 8.5 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para [NiI(*p*OMe)]

Ni1 – P1	1.9578(8)	P1 – Ni1 – P1	176.12(8)
Ni1 – C1	2.099(6)	I1 – Ni1 – C1	179.54(16)
Ni1 – I1	2.8357(9)	I1 – Ni1 – P1	91.54(4)
		P1 – Ni1 – C1	88.56(4)

Tabla 8.6 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para [NiI(*p*NMe₂)]

Ni1 – P1	2.2026(6)	P1 – Ni1 – P1	178.56(4)
Ni1 – C1	1.897(3)	Br1 – Ni1 – C1	177.47(10)
Ni1 – Br1	2.3800(6)	Br1 – Ni1 – P1	90.62(2)
		P1 – Ni1 – C1	89.37(2)

8.3.2 Reactividad de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]/\text{PEt}_3$ hacia *p*-iodoanilina

Obtención de cristales de *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$, “[Ni(*p*NH₂)]”

La reacción de un equivalente de *p*-iodoanilina con un equivalente de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ en presencia de tres equivalentes de trietilfosfina, PEt_3 , en benceno a temperatura ambiente por 24 genera una disolución café oscura. Debido a la alta insolubilidad del producto formado, su caracterización completa se vio imposibilitada. No obstante, pequeños cristales adecuados para el estudio en estado sólido fueron medidos.

El compuesto cristaliza en un sistema monoclinico en donde se encuentran 8 moléculas dentro de la red cristalina. Dos moléculas independientes (**Figura 8.6**) cristalizan dentro de la celda, con variaciones en las distancias de enlace para los átomos de P–Ni y Ni–I principalmente. Por ejemplo, se observa que la distancia Ni1–I1 tiene un valor de 2.5393(13) Å, en tanto que para Ni2–I2, la distancia es de 2.5467(13), el cual en realidad posee una mínima diferencia de apenas 0.0074 Å. Misma tendencia tienen las distancias para los pares Ni1–C1 y Ni2–I2 de 1.906(8) y 1.914(7) Å respectivamente. En la **Tabla 8.7** se muestran datos cristalográficos de relevancia para la estructura obtenida.

Usando la ecuación de τ_4' para la medición de la idealidad de la geometría, se puede determinar para cada centro metálico el grado de distorsión de la geometría. Tomando para Ni1 a los ángulos $\alpha = 167.999$ y $\beta = 174.82$, y para Ni2, $\alpha = 174.569$ y $\beta = 177.82$, se tiene que:

$$\tau_4'(\text{Ni1}) \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

$$\tau_4'(\text{Ni1}) = -0.67031 - 1.78141 + 2.55$$

$$\tau_4'(\text{Ni1}) = -2.4517 + 2.55 = 0.0983 \approx 0$$

$$\tau_4'(\text{Ni2}) \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

$$\tau_4'(\text{Ni2}) = -2.5085 + 2.55 = 0.0414 \approx 0$$

Con lo cual se concluye que la geometría alrededor del átomo de níquel es la de un cuadrado plano con una muy ligera desviación de la idealidad.

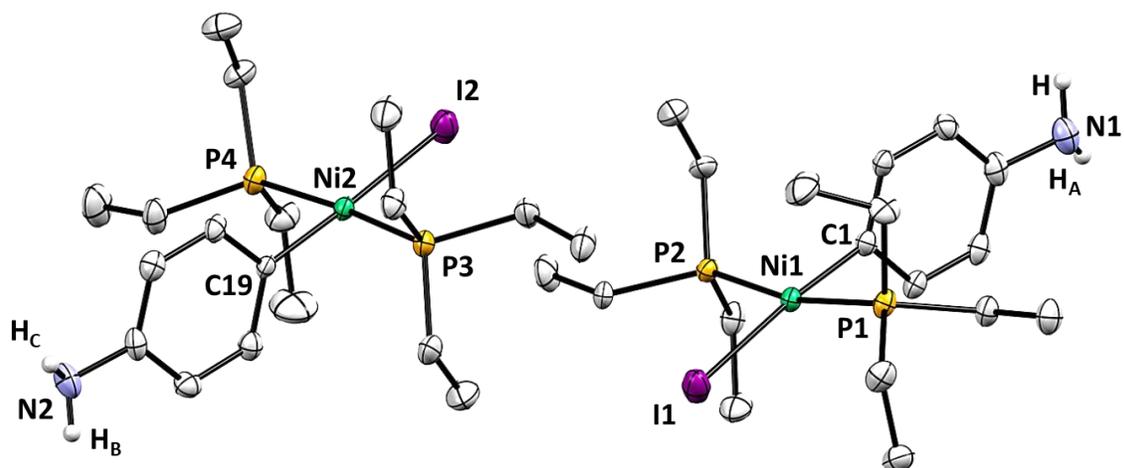


Figura 8.6. Diagrama ORTEP del complejo $[\text{NiI}(\rho\text{NH}_2)]$. Los hidrógenos con excepción de los presentes en el grupo NH_2 , han sido removidos para su mejor visualización. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 8.7 – Datos cristalográficos del complejo $[\text{NiI}(\rho\text{NMe}_2)]$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NiNP}_2\text{I}$
Peso molecular (g/mol)	514.03
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (Cc)
$a/\text{Å}$	14.37941(17)
$b/\text{Å}$	10.66450(14)
$c/\text{Å}$	29.5168(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	100.8388(11)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å^3	4445.62(9)
Z	8
Densidad calculada ($\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$)	1.536
“Goodness-of-fit on F^2”	1.038
“Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]”	$R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.1064$
“Índices R finales [todos los datos]”	$R_1 = 0.0404$, $wR_2 = 0.1068$

Tabla 8.8 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para [NiI(ρ NH₂)]

Ni1 – P1	2.231(2)	P1 – Ni1 – P2	167.99(9)
Ni1 – P2	2.212(2)	I1 – Ni1 – C1	174.8(2)
Ni1 – C1	1.906(8)	I1 – Ni1 – P1	94.60(6)
Ni1 – I1	2.5393(13)	I1 – Ni1 – P2	95.44(7)
		P1 – Ni1 – C1	85.0(2)
		P2 – Ni1 – C1	85.6(2)
Ni2 – P3	2.212(2)	P3 – Ni2 – P4	174.56(9)
Ni2 – P4	2.227(2)	I2 – Ni2 – C19	177.8(2)
Ni2 – C19	1.914(7)	I2 – Ni2 – P3	96.04(7)
Ni2 – I2	2.5467(13)	I2 – Ni2 – P4	89.43(6)
		P3 – Ni2 – C19	85.2(2)
		P4 – Ni2 – C19	89.3(2)

En el cristal si es posible observar interacciones más fuertes entre los protones del grupo NH₂. Efectivamente, interacciones por enlace de hidrógeno se logran visualizar entre los protones del grupo amino y los átomos de yodo con distancias de enlace de 2.897 y 2.902 Å. Incluso es posible observar interacciones entre grupos amino con distancias de enlace de 2.778 y 2.740 Å, tal como se observa en la **Figura 8.7**.

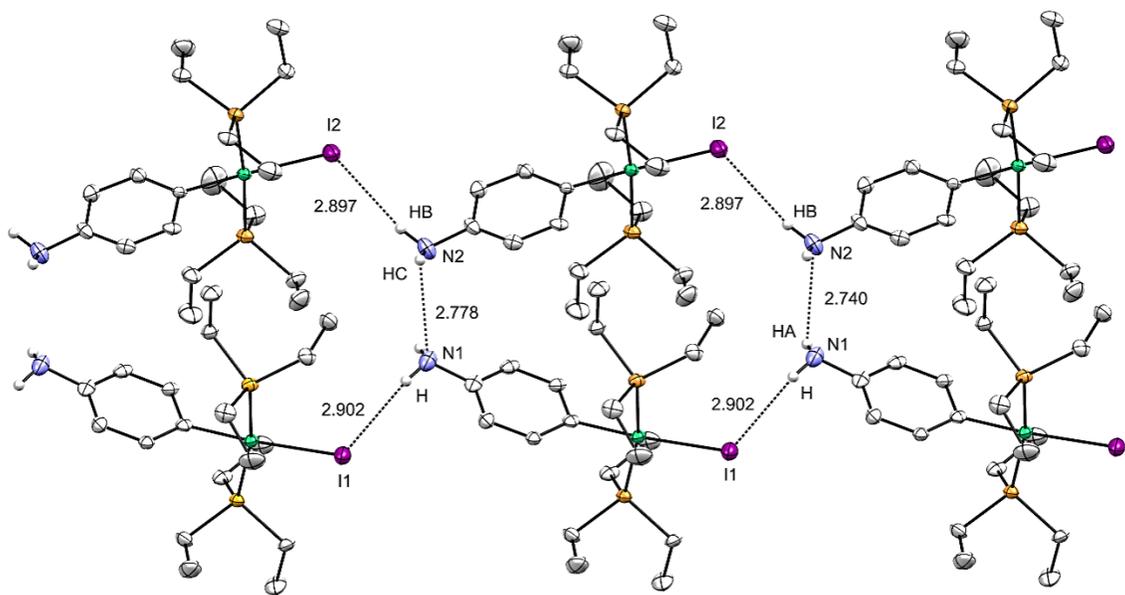


Figura 8.7. Interacciones por enlace de hidrógeno entre moléculas de $[\text{NiI}(\text{pNH}_2)]$.

8.4 SÍNTESIS DE COMPLEJOS TIPO *trans*-[NiF(PET₃)₂(*p*-C₆H₄R)]

8.4.1 Reactividad de complejos tipo [NiX(*p*R)] (R = Me, OMe y NMe₂, y X = I, Br), hacia TMAF

La reacción de metátesis entre un equivalente de los complejos [NiX(*p*R)] (R = Me, OMe y NMe₂, y X = I, Br), con exceso de fluoruro de tetrametilamonio (TMAF) en benceno a temperatura ambiente y con agitación de 4 a 10 horas, produce el intercambio iodo/bromo por flúor como se muestra en el **Esquema 8.3**. Tras filtración y posterior evaporación del disolvente, se obtienen los complejos [NiF(*p*R)] con R = Me y OMe como líquidos viscosos y para [NiF(*p*NMe₂)] como sólido amarillo-verde.



Esquema 8.3. Reacción de TMAF con los complejos [NiX(*p*R)].

Los espectros de RMN ¹H, 400 MHz en C₆D₆, para los productos *trans*-[NiF(PET₃)₂(*p*-C₆H₄R)], **Anexos – Figuras A.153, A.163 y A.172**, muestran desplazamientos químicos muy similares para los hidrógenos de los grupos metilo y metileno de la trietilfosfina, localizados entre δ_H = 1.09 ppm para los CH₃ y 1.27 ppm para los CH₂. Para los protones del compuesto con R = NMe₂, los desplazamientos de las señales se mueven a campo bajo, en δ_H = 1.27 ppm para los CH₃ y 1.45 ppm para los CH₂. Para [NiF(*p*Me)], a 2.19 ppm se observa la señal que corresponde al grupo metilo enlazado al anillo aromático, e ntanto que para [NiF(*p*OMe)] y [NiF(*p*NMe₂)] estos se observan a δ_H = 3.42 y 2.76 ppm, donde los desplazamientos están en acorde con el cambio de electronegatividad del átomo (C < N < O). Asimismo, los desplazamientos químicos de los protones de los anillos aromáticos siguen la misma tendencia que para los análogos con yodo y bromo. La RMN de ³¹P{¹H} para todos los complejos se muestran como dobletes, a δ_{31P} = 10.9, 10.1 y 9.93 ppm (para R = Me, OMe y NMe₂, respectivamente) y con un valor de ²J_{PF} = 50.2 Hz. Por su parte, la RMN de ¹⁹F muestra tripletes a -358 ppm para los tres complejos, los cuales poseen una ²J_{FP} = 50.8 Hz, en acorde con lo observado

en ^{31}P . La RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra 4 señales para los carbonos del anillo aromático en los tres compuestos. Un análisis detallado de los desplazamientos químicos del carbono *ipso* muestra una tendencia respecto del grupo R unido al fenilo, como se muestra en la **Figura 8.8**. Para el complejo **[NiF(*p*Me)]**, $\delta^{13}\text{C}_{ipso} = 145.9$ ppm, en tanto que para los complejos con OMe y NMe₂, los desplazamientos se observan a $\delta^{13}\text{C}_{ipso} = 135.9$ y 130.8 ppm respectivamente, con valores de constantes de acoplamiento $^2J_{\text{CP}} = 34$ Hz y $^2J_{\text{CF}} = 27$ Hz. Para los carbonos en posición *para* que se encuentran enlazados a los grupos funcionales, poseen igualmente una tendencia respecto de los desplazamientos químicos: para el complejo **[NiF(*p*Me)]**, $\delta^{13}\text{C}_{para} = 127.4$ ppm, mientras que para los derivados amino y metoxi, los $\delta^{13}\text{C}_{para} = 146.9$ y 156.3 ppm, respectivamente.

NiF(R)	δC_{para} (ppm)	$\delta\text{C}_{\text{CH}_3}$ (ppm)	$\delta\text{H}_{\text{CH}_3}$ (ppm)	NiF(R)	δC_{ipso} (ppm)
Me	127.4	21.0	2.19	Me	145.9
NMe ₂	146.9	41.2	2.76	OMe	135.9
OMe	156.3	54.6	3.42	NMe ₂	130.8

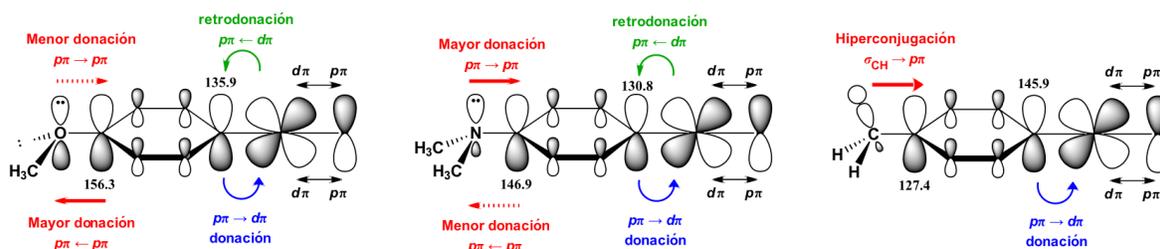
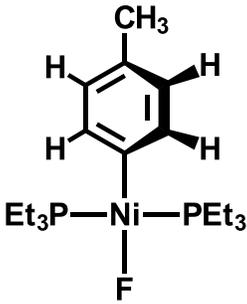


Figura 8.8. Valores de desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H , y esquemas de los orbitales moleculares.

La tendencia observada para los desplazamientos químicos del C_{para} corresponden al cambio de la electronegatividad del átomo enlazado. Por ejemplo, en el compuesto con R = Me, el efecto de hiperconjugación dado por la donación σ del enlace C–H hacia el orbital *p* vacío del anillo aromático, hace que el carbono se encuentre protegido (apantallado) por la densidad electrónica y por tanto se observe a frecuencias bajas (campo alto). En el caso del compuesto con el grupo amino, la existencia del par de electrones del nitrógeno conlleva un efecto similar al observado en el compuesto con el grupo metilo. No obstante, por la mayor electronegatividad del átomo y la posible retrodonación de la densidad electrónica hacia el nitrógeno, el carbono *para* se encontraría más deficiente de electrones y, por tanto, menos apantallado.

El compuesto con grupo metoxi, al ser el oxígeno de mucha mayor electronegatividad y por poseer un orbital *p* de igual simetría, el carbono se encontraría deficiente de electrones por lo que su desplazamiento químico concuerda con encontrarse a frecuencias altas (campo bajo), al encontrarse totalmente desprotegido. No obstante, el análisis detallado de los desplazamientos químicos para el *Cipso* resulta ser ambiguo dado que no sigue la tendencia observada causada por la electronegatividad del grupo funcional del anillo aromático. [23] Por otro lado, un experimento bidimensional HMQC $^1\text{H}-^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **[NiF(*p*Me)]** revela correlaciones entre los protones del grupo metilo enlazado al anillo aromático y los átomos de fósforo. Esta correlación sólo se puede llevar a cabo mediante la existencia de interacciones entre el átomo de flúor y los protones del Ar-CH₃, **Figura 8.9**. Efectivamente, la ausencia de correlación de los protones aromáticos hacia fósforo indica que por la disposición de ellos en el espacio no existe interacción alguna. Debido a la polarización que existe en la molécula, así como el efecto de hiperconjugación del enlace σ_{CH} , se puede postular que los hidrógenos del CH₃ son lo suficientemente ácidos para tener interacciones con el átomo de flúor. Este mismo resultado se observa para el compuesto **[NiF(*p*NMe₂)]**. Un experimento bidimensional HMQC $^1\text{H}-^{19}\text{F}$ permitiría corroborar dicho planteamiento.

A continuación, se muestran los datos de RMN más relevantes.

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (400 MHz) C_6D_6	7.38 (<i>d</i> , Ar-CH _{orto} , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; 2H), 6.83 (<i>d</i> , Ar-CH _{meta} , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 2H), 2.19 (<i>s</i> , Ar-CH ₃ ; 3H), 1.26 (<i>qt</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $ ^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz; 12H), 1.05 (<i>p</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 18H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz)	10.9 (<i>d</i> , $^2J_{\text{PF}} = 50.2$ Hz)
	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.5 MHz)	-358.1 (<i>t</i> , $^2J_{\text{FP}} = 50.8$ Hz)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	145.4 (<i>dt</i> ; Ni- <i>Cipso</i> , $^2J_{\text{CP}} = 34$, $^2J_{\text{CF}} = 27$ Hz) 137.4 (<i>s</i> ; Ni- <i>Corto</i>), 129.6 (<i>t</i> ; Ni- <i>Cmeta</i> , $^5J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz), 127.4 (<i>s</i> ; Ni- <i>Cpara</i>), 21.0 (<i>s</i> , Ar-N(CH ₃) ₂), 13.4 (<i>t</i> ; PCH ₂ CH ₃ , $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz), 8.21 (<i>s</i> , PCH ₂ CH ₃)

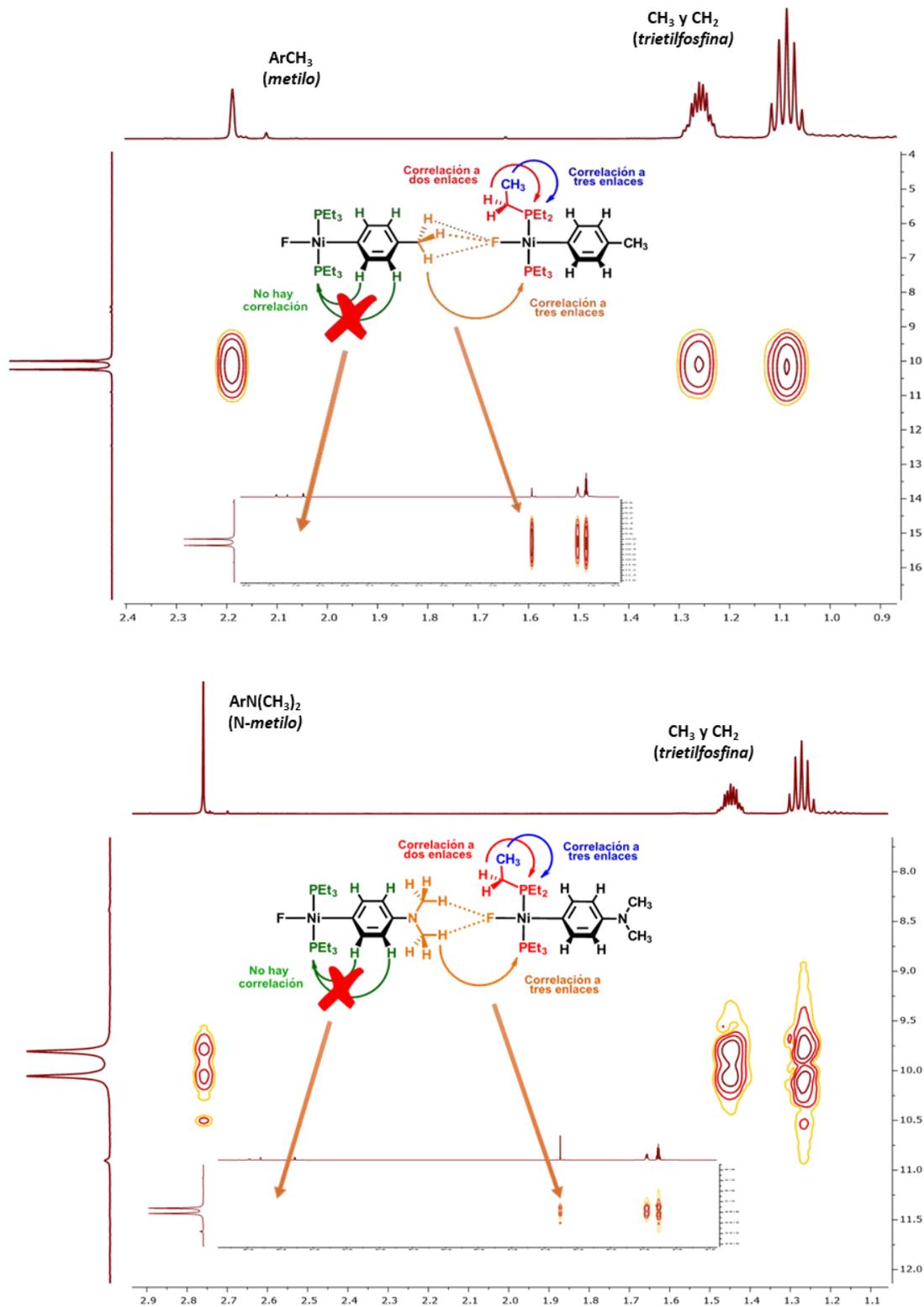
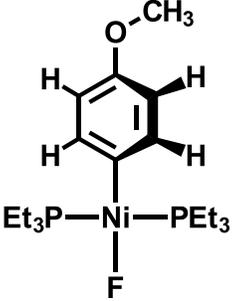
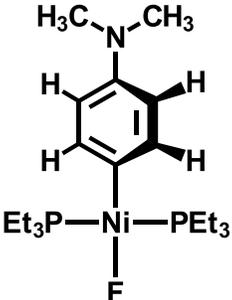


Figura 8.9. Experimentos bidimensionales HMQC ^1H - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, para los compuestos $[\text{NiF}(\text{pMe})]$ y $[\text{NiF}(\text{pNMe}_2)]$.

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (400 MHz) C_6D_6	7.31 (<i>d</i> , Ar-CH _{meta} , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; 2H), 6.76 (pseudo <i>dt</i> , Ar-CH _{meta} , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^5J_{\text{HP}} = 2.1$ Hz; 2H), 3.42 (<i>s</i> , Ar-CH ₃ ; 3H), 1.27 (<i>qt</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $ ^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}} = 3.1$ Hz; 12H), 1.11 (<i>p</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 18H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz)	10.1 (<i>d</i> , $^2J_{\text{PF}} = 49.8$ Hz)
	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.5 MHz)	-358.4 (<i>t</i> , $^2J_{\text{FP}} = 49.8$ Hz)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	156.3 (<i>s</i> ; Ni-C _{para}), 137.2 (<i>s</i> ; Ni-C _{meta}), 135.9 (<i>dt</i> ; Ni-C _{ipso} , $^2J_{\text{CP}} = 35.4$, $^2J_{\text{CF}} = 26.5$ Hz), 113.1 (<i>s</i> ; Ni-C _{orto}), 54.6 (<i>s</i> , Ar-OCH ₃), 13.4 (<i>t</i> ; PCH ₂ CH ₃ , $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz), 8.22 (<i>s</i> , PCH ₂ CH ₃)

Compuesto	Núcleo/Técnica	Desplazamientos químicos (δ)/ppm
	^1H (400 MHz) C_6D_6	7.47 (<i>d</i> , Ar-CH _{orto} , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz; 2H), 6.78 (<i>d</i> , Ar-CH _{meta} , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, $^5J_{\text{HP}} = 2$ Hz; 2H), 2.76 (<i>s</i> , Ar-N(CH ₃) ₂ ; 6H), 1.45 (<i>tp</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $ ^2J_{\text{HP}} + ^4J_{\text{HP}} = 4$ Hz; 12H), 1.05 (<i>p</i> , PCH ₂ CH ₃ ; $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 18H)
	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz)	9.9 (<i>d</i> , $^2J_{\text{PF}} = 50.3$ Hz)
	$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.5 MHz)	-358.3 (<i>t</i> , $^2J_{\text{FP}} = 50.4$ Hz)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz)	146.9 (<i>t</i> ; Ni-C _{para} , $^5J_{\text{CP}} = 2$ Hz); 137.3 (<i>s</i> ; Ni-C _{orto}), 136.1 (<i>dt</i> ; Ni-C _{ipso} , $^2J_{\text{CP}} = 35.1$, $^2J_{\text{CF}} = 27.1$ Hz), 113.7 (<i>s</i> ; Ni-C _{meta}), 41.2 (<i>s</i> , Ar-N(CH ₃) ₂), 13.4 (<i>t</i> ; PCH ₂ CH ₃ , $ ^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz), 8.26 (<i>s</i> , PCH ₂ CH ₃)
CHN Análisis elemental		Masa monoisotópica: 493.12 uma P.M: 495.08 g/mol; C₂₀H₄₀NiBrNP₂ Calculado. C = 48.52%, H = 8.14%, N = 2.83% Encontra. C = 48.18%, H = 8.21%, N = 2.78%

Se obtuvieron cristales adecuados de **[NiF(pNMe₂)]** para su estudio por difracción por Rayos X, crecidos de una solución saturada de hexano a -32°C. En la **Tabla 8.9** se muestran datos cristalográficos de relevancia para la estructura obtenida (**Figura 8.10**); los resultados revelan una estructura altamente simétrica, donde el átomo de níquel presenta una geometría cuadrada plana, con ángulos de enlace cercanos a los 180° para las triadas P1–Ni1–P1 y Br1–Ni1–C1 (**Tabla 8.10**). La distancia de enlace Ni1–F1 de 1.8689(9) Å, se encuentra dentro de lo reportado para otros sistemas obtenidos en el grupo de investigación. ^[X] Asimismo, las distancias de enlace Ni1–C1, Ni1–P1 y Ni1–P2 de 1.8914(15), 2.1859(5) y 2.1846(5) están dentro de los valores reportados. Martínez-Prieto y Càmpera ^[23] reportaron en 2012 complejos de níquel tipo pinza, en donde para el compuesto [(ⁱPrPCPⁱPr)NiF], el valor de la distancia de enlace Ni–F es de 1.857(2) Å, en tanto que para los conjuntos P1–Ni, P2–Ni y C–Ni, las distancias son de 2.158(1), 2.160(1) y 1.908(5) Å.

Como se describió anteriormente, el experimento bidimensional HMQC ¹H–³¹P{¹H} para **[NiF(pNMe₂)]** permite observar la correlación entre los protones del grupo dimetilamino y el átomo de fósforo, lo que sugería posibles interacciones entre los hidrógenos del grupo NMe₂ y el átomo de flúor. Efectivamente, el estudio por Difracción de Rayos X revela que existen interacciones por puente de hidrógeno, con valores de distancia de enlace de 2.367 y 2.406 Å, tal como se muestra en la **Figura 8.11**. Estas interacciones por enlace de hidrógeno hacen que se forme una cadena casi lineal de moléculas a lo largo del eje.

Usando la ecuación de τ_4' para la medición de la idealidad de la geometría, se puede determinar para cada centro metálico el grado de distorsión de la geometría. Tomando a los ángulos $\alpha = 173.962$ y $\beta = 177.616$, se tiene que:

$$\tau_4' \approx -0.00399\alpha - 0.01019\beta + 2.55$$

$$\tau_4' = -2.504 + 2.55 = 0.0459 \approx 0$$

Por otro lado, la suma de los ángulos internos es de 711.6°. Se sabe que, para complejos cuadrados perfectos, la suma de los ángulos es de 720°. Por tanto, considerando el valor del índice τ_4' y el valor de 711.6°, se concluye que el complejo es un cuadrado plano con una muy ligera distorsión de la geometría.

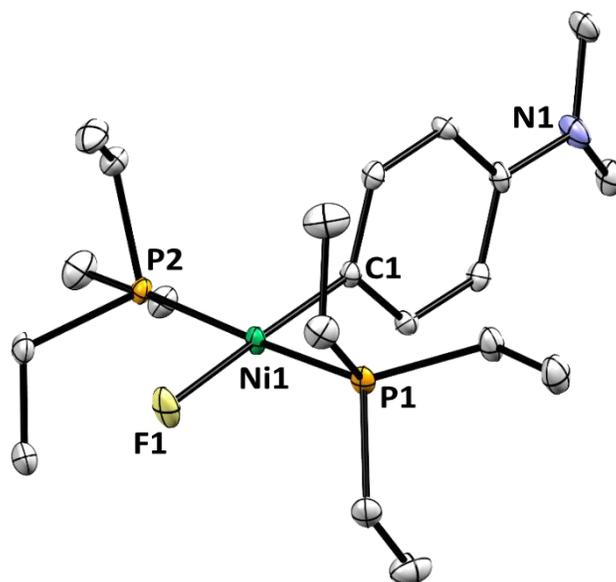


Figura 8.10. Diagrama ORTEP del complejo $[\text{NiF}(\rho\text{NMe}_2)]$. Los hidrógenos han sido removidos para su mejor visualización. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 8.9 – Datos cristalográficos del complejo $[\text{NiF}(\rho\text{NMe}_2)]$

Fórmula Empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{FNNiP}_2$
Peso molecular (g/mol)	434.18
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico ($P2_1/m$)
$a/\text{Å}$	9.5306(3)
$b/\text{Å}$	12.6524(3)
$c/\text{Å}$	11.0141(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	113.299(4)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å^3	1219.83(7)
Z	2
Densidad calculada ($\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$)	1.348
“Goodness-of-fit on F^2”	1.031
“Índices R finales [$I \geq 2\sigma(I)$]”	$R_1 = 0.0285$, $wR_2 = 0.0669$
“Índices R finales [todos los datos]”	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0712$

Tabla 8.10 – Ángulos (°) y distancias (Å) de enlace selectos para [NiI(ρ NMe₂)]

Ni1 – P1	2.1859(5)	P1 – Ni1 – P2	173.96(2)
Ni1 – P2	2.1846(5)	F1 – Ni1 – C1	177.61(6)
Ni1 – F1	1.8689(9)	F11 – Ni1 – P1	92.58(3)
Ni1 – C1	1.8914(15)	F1 – Ni1 – P2	85.07(3)
		P1 – Ni1 – C1	89.80(5)
		P2 – Ni1 – C1	92.54(5)

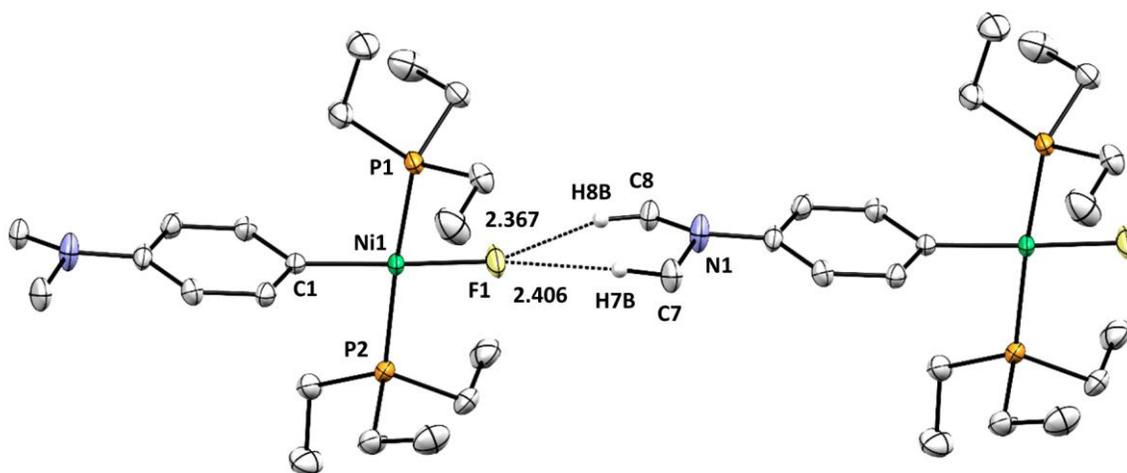


Figura 8.11. Interacciones intermoleculares no covalentes por enlace de hidrógeno en [NiI(ρ NMe₂)]

8.5 ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES POR ENLACE DE HIDRÓGENO Y HALÓGENO

La adición progresiva de una solución Stock de indol en tolueno (20 mg, 0.85 M en tolueno) a una disolución de **[NiF(*p*OMe)]** en benceno deuterado, genera un cambio en el desplazamiento químico de la señal para el flúor del complejo. Se puede observar que la primera adición de 20 μL de indol desplaza la señal a campo bajo en cerca de -358.43 a -346.14 ppm. La posterior adición de 20 μL más de la disolución genera un desplazamiento de la señal en cerca de 10.8 ppm. Tras la adición final de 120 μL de la solución Stock, hay un desplazamiento de la señal de *ca.*27 ppm, lo que permite postular la interacción del hidrógeno ácido del indol con el átomo de flúor de la molécula **[NiF(*p*OMe)]**, **Figura 8.12**. Las señales para algunas de las mediciones se observan como señales anchas debido al equilibrio de la interacción $[\text{Ni-F}] - \text{HNC}_8\text{H}_6$ a temperatura ambiente.

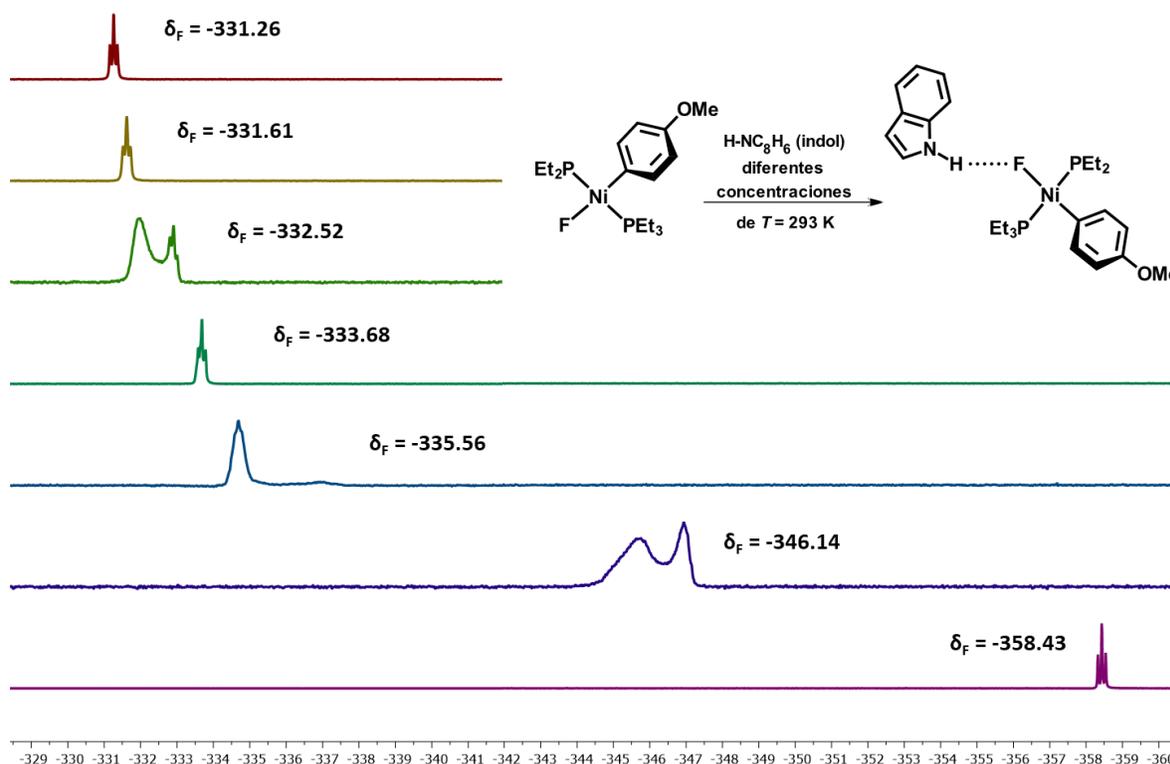


Figura 8.12. Cambio en el desplazamiento químico de la señal de flúor para el aducto entre el complejo $[\text{NiF}(\textit{p}\text{OMe})]$ con indol a diferentes cantidades.

La adición progresiva de una solución Stock de pentafluoriodobenceno a una disolución de $[\text{NiF}(\text{pNMe}_2)]$ en benceno deuterado, genera un cambio en el desplazamiento químico de la señal para el flúor del complejo. Se puede observar que la primera adición de 5 μL de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ desplaza la señal a campo bajo en cerca de 15 ppm. La posterior adición de 5 μL más de la disolución genera un desplazamiento de la señal en cerca de 8.74 ppm. Tras la adición final de 25 μL de la solución Stock, hay un desplazamiento de la señal en cerca de 33.74 ppm, lo que permite postular la interacción la formación del enlace de halógeno entre el complejo $[\text{NiF}(\text{pNMe}_2)]$ y el $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, **Figura 8.13**. Con estos datos se puede generar una gráfica en la que se grafica el desplazamiento químico contra la cantidad de gramos de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ añadidos.

8.6 CONCLUSIONES

- a) Se sintetizaron nuevos complejos organometálicos de Ni(II), que resultan de la reacción del precursor de Ni(0), $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ en presencia de trietilfosfina y el correspondiente haluro de arilo a través de una reacción de adición oxidativa.
- b) Se caracterizaron los complejos mediante Resonancia Magnética Multinuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) así como mediante Difracción de Rayos X para su estudio en estado sólido.
- c) Se realizaron pruebas de reactividad para la formación de aductos mediante enlaces de hidrógeno utilizando indol y al complejo *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(\text{pC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$. Se observa un desplazamiento para la señal en ^{19}F a campo bajo respecto de la del complejo libre (de -358.43 a -331.26 ppm). Este cambio en el desplazamiento químico es indicativo de la formación del aducto entre el complejo metálico y el hidrógeno ácido del indol.
- d) Asimismo, se observa un cambio significativo en las pruebas de reactividad para la formación del aducto entre el complejo *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(\text{pC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$ y el compuesto $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$. Los resultados muestran que, a mayor cantidad de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, la señal correspondiente al núcleo de flúor en RMN de ^{19}F se desplaza a campo bajo, de -358.31 a -324.57 ppm. Esto sugiere la formación de enlace por puente de halógeno entre ambas especies. No obstante, a temperatura ambiente se pueden observar la formación de otras subespecies que aparecen conforme pasa el tiempo.

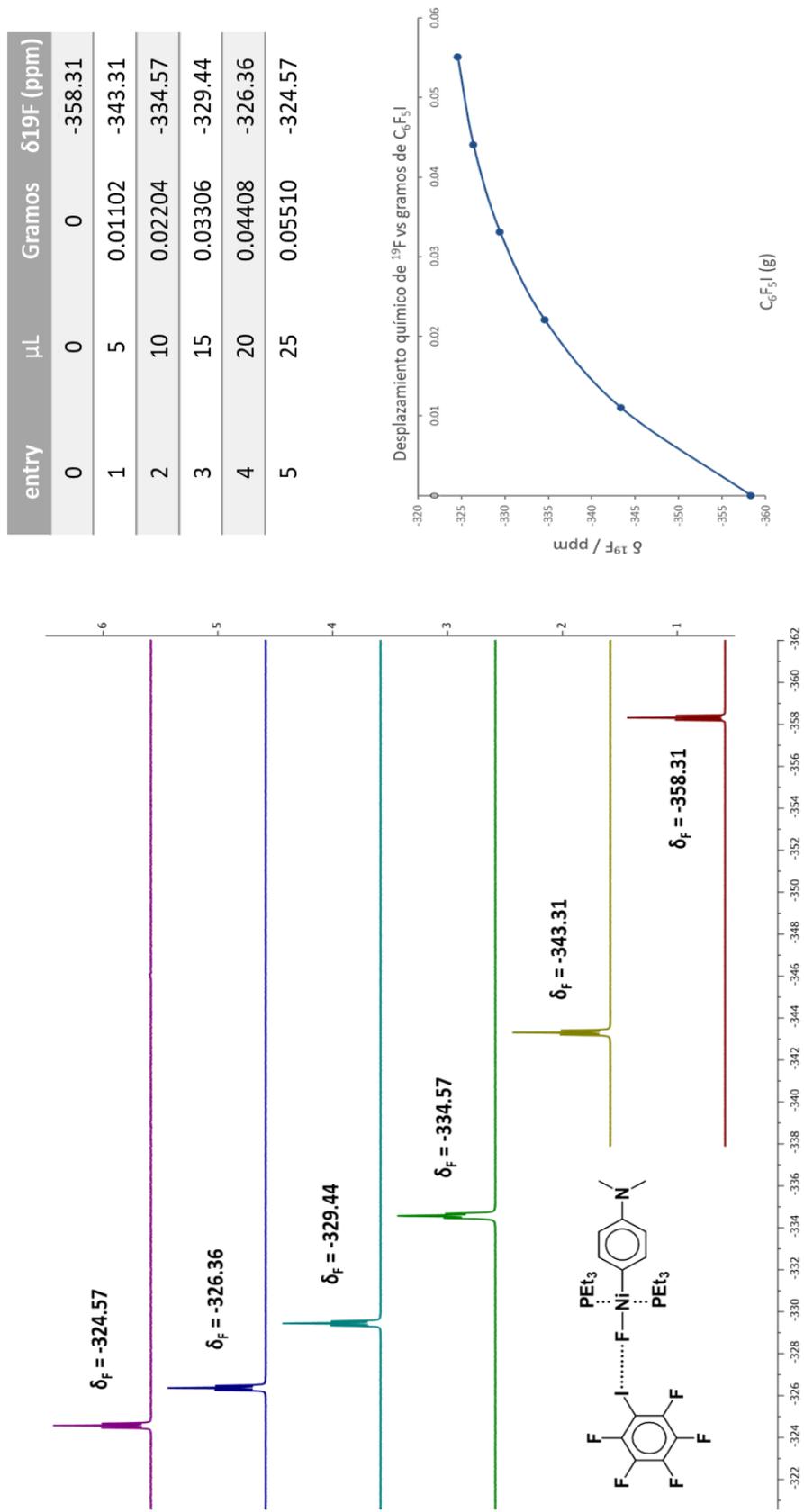


Figura 8.13. Titulación del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(pC₆H₄N(CH₃)₂)] con C₆F₅I. A la izquierda: desplazamiento químico de la señal de ^{19}F a diferentes concentraciones de C₆F₅I a 293K. A la derecha: curva de calibración del desplazamiento químico de ^{19}F contra concentración de C₆F₅I.

8.7 PERSPECTIVAS

- e) Se deberá llevar a cabo un estudio completo de estas interacciones mediante distintos esquemas de reacción en la adición de C_6F_5I o de indol a los complejos $[NiF]$ a diferentes temperaturas y en un número mayor de adiciones, con el fin de poder obtener los parámetros termodinámicos de estas interacciones no covalentes.

8.8 REFERENCIAS

- [1] Blanksby, S. J.; Ellison, G. B., (2003). "Bond dissociation energies of organic molecules." Acc Chem Res **36**(4): 255-263.
- [2] Desiraju Gautam, R. (2013). Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry. **85**: 1711.
- [3] Gilday, L. C. (2015). "Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry." Chem Rev **115**(15): 7118-7195.
- [4] Politzer, P. (2013). "Halogen bonding and other sigma-hole interactions: a perspective." Phys Chem Chem Phys **15**(27): 11178-11189.
- [5] Brammer, L. (2001). "Understanding the Behavior of Halogens as Hydrogen Bond Acceptors." Crystal Growth & Design **1**(4): 277-290.
- [6] Brammer, L. (2003). "Involving metals in halogen-halogen interactions: second-sphere Lewis acid ligands for perhalometallate ions ($M-X\cdots X'-C$)." CrystEngComm **5**(60): 343-345.
- [7] Richmond, T. (1990). "Hydrogen bonding in transition metal fluorides." Coordination Chemistry Reviews **105**(1): 221-250.
- [8] Osterberg, C. E. (1990). "Surprising Basicity of Low Valent Transition Metal Carbonyl Fluorides; Crystallographic Characterization of an sp^2 -CH?F Hydrogen Bond." Angewandte Chemie International Edition in English **29**(8): 888-890.
- [9] Shin, J. H.; Parkin, G.; (1998). "Fluoro Complexes of Permethylytantalocene, Cp^*2TaF_3 and $[Cp^*2TaF_2][BF_4]$: Facile Formation of a Tetrafluoroborate Complex via Corrosion of Borosilicate Glass." Organometallics **17**(26): 5689-5696.
- [10] Clot, E. (2011). "C-F and C-H bond activation of fluorobenzenes and fluoropyridines at transition metal centers: how fluorine tips the scales." Acc Chem Res **44**(5): 333-348.
- [11] Murphy, V. J. (1996). "Hydrogen Bonding to Transition Metal Fluoride Ligands: The Synthesis and Structure of the Bifluoride Complex $Mo(PMe_3)_4H_2F(FHF)$." Journal of the American Chemical Society **118**(31): 7428-7429.

-
- [12] Lee, D.-H. (1999). "Effects of a Nonligating Pendant Hydrogen-Bonding Group in a Metal Complex: Stabilization of an HF Complex." *Organometallics* **18**(9): 1615-1621.
- [13] Hasta el momento de escribir la tesis, los pocos reportes sobre la determinación de las propiedades termodinámicas del enlace de halógeno pertenecen al grupo de Perutz et al., que se detallan en el escrito.
- [14] Doherty, N. M.; Hoffmann, N. W.; (1991). "Transition-metal fluoro compounds containing carbonyl, phosphine, arsine, and stibine ligands." *Chemical Reviews* **91**(4): 553-573
- [15] Braun, T.; Perutz, R. N. Transition-Metal Mediated C-F Bond Activation. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006.
- [16] Cronin, L. (1997). "Rapid Intermolecular Carbon-Fluorine Bond Activation of Pentafluoropyridine at Nickel(0): Comparative Reactivity of Fluorinated Arene and Fluorinated Pyridine Derivatives." *Organometallics* **16**(22): 4920-4928.
- [17] Archibald, S. J. (2000). "Chemistry of nickel tetrafluoropyridyl derivatives: their versatile behaviour with Brønsted acids and the Lewis acid BF₃" *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (13): 2013-2018.
- [18] Libri, S. (2008). "Metal Fluorides Form Strong Hydrogen Bonds and Halogen Bonds: Measuring Interaction Enthalpies and Entropies in Solution." *Journal of the American Chemical Society* **130**(25): 7842-7844.
- [19] Valerio, G. (2000). "Halogen Bonding in Fluoroalkylhalides: A Quantum Chemical Study of Increasing Fluorine Substitution." *The Journal of Physical Chemistry A* **104**(8): 1617-1620
- [20] Beweries, T. (2011). "Energetics of Halogen Bonding of Group 10 Metal Fluoride Complexes." *Journal of the American Chemical Society* **133**(36): 14338-14348.
- [21] Tsou, T. T.; Kochi, J. K.; (1979). "Mechanism of oxidative addition. Reaction of nickel(0) complexes with aromatic halides." *Journal of the American Chemical Society* **101**(21): 6319-6332.
- [22] Tsou, T. T.; Kochi, J. K.; (1979). "Mechanism of biaryl synthesis with nickel complexes." *Journal of the American Chemical Society* **101**(25): 7547-7560.
- [23] Martínez-Prieto, L. M. (2012). "Synthesis and Reactivity of Nickel and Palladium Fluoride Complexes with PCP Pincer Ligands. NMR-Based Assessment of Electron-Donating Properties of Fluoride and Other Monoanionic Ligands." *Organometallics* **31**(4): 1425-1438

SECCIÓN EXPERIMENTAL



L. en C. (Química).
Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

CONTENIDO:

- 8.1 Condiciones generales
- 8.2 Síntesis del precursor $\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$
- 8.3 Síntesis de precursores metálicos de Ir, Rh y Pt
- 8.4 Procedimiento general para síntesis de ligantes $[\text{R}^{\text{PSi-SiP}}]^{\text{Me}}$
- 8.5 Síntesis de complejos tipo ML1 y ML2 con $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ y de los compuestos $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2]^{\text{Me}}$ y RuL1
- 8.6 Síntesis del ligante L3 – $[\text{R}^{\text{PSi-Si}}]^{\text{Me}}$ y del complejo PtL3
- 8.7 Procedimiento general para síntesis de ligantes $[\text{CyPSi-H}]^{\text{R}}$
- 8.8 Síntesis de complejos fosfinosilplatino
- 8.9 Síntesis de complejos haluro de Ni(II)
- 8.10 Referencias

8.1 Condiciones generales

Todos los experimentos fueron realizados en atmósfera de argón usando técnicas estándar Schlenk y caja de guantes MBraun. Los disolventes empleados fueron secados previamente según la metodología reportada para cada uno. ^[1] Los reactivos usados para la síntesis de precursores y complejos finales de Ru, Rh, Ir, Pd y Pt, los compuestos $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ ^[2], $[\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ^[3], $[\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ^[4], PdCl_2 (*anhidro*) ^[5], *cis*-1,5-ciclooctadieno ^[6], trifenilfosfina ^[7] y $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ^[8], así como los silanos para la síntesis de ligantes, los compuestos 1,2-tetraclorodimetilsilano ^[9], cloropentametildisilano ^[10], clorodimetilsilano ^[11], clorodifenilsilano ^[12], clorodiisopropilsilano ^[13] y clorofenilmetilsilano ^[14], así como el precursor dicitclohexil(*o*-tolil)fosfina ^[15], fueron comprados en Sigma Aldrich (ahora Merck) y usados sin mayor purificación.

Los espectros de RMN fueron adquiridos en equipos propios del CIQ: un Varian Mercury 200 MHz (4.7 T), Varian Mercury 400 MHz (9.4 T) y uno de sonda indirecta, así como un equipo Bruker INOVA 500 MHz a temperatura ambiente, de otra forma especificado en su reporte. También se llevaron a cabo experimentos de RMN en equipos propios del CINVESTAV – IPN campus Zacatenco, en equipos Bruker Avance 400 HD y 500 HD. Asimismo, algunos experimentos bidimensionales y de ²⁹Si se realizaron en las instalaciones del LCC, CNRS, Toulouse, Francia, en un equipo Bruker Avance 400HD Liquid. Finalmente se utilizó un equipo Bruker BioSpin GmbH 400 MHz propio del Departamento de Química (Universidad de York, York, UK). Los heteronúcleos fueron referenciados según el caso: ³¹P (85% H_3PO_4 en H_2O); ²⁹Si (tetrametilsilano), ¹⁹F (CFCl_3).

El análisis estructural por difracción de Rayos X se llevó a cabo en un equipo Agilent Technologies SuperNova en las instalaciones del CIQ. Los espectros de Infrarrojo se realizaron en pastilla de KBr en el equipo NICOLET 6700 que se encuentra en el laboratorio 207 del CIQ (UAEM). El Análisis Elemental por Combustión para algunas muestras fue realizado en el Instituto de Química de la UNAM, en un equipo Analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000; Temperatura del horno: 950 °C., y uso de una microbalanza marca Mettler Toledo, modelo XP6. Control de calidad: se utilizó el material de referencia metionina como estándar de verificación, marca Thermo Scientific con número de certificado 237031. El promedio de los valores obtenidos es: N = 9.13 %, C = 40.18 % y H = 7.37 %. Los valores certificados son: N = 9.35 %, C = 40.25 % y H = 7.43.

8.2 Síntesis del precursor $\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

En un matraz Schlenk de dos bocas de 250 mL, se agregaron 2g (82.3 mmol) de $\text{Mg}(0)$ activado, el cual se conectó a la línea de vacío junto con el equipo de reflujo con condensador y embudo de adición. Se adicionó 25 mL de THF seco el cual se llevó a reflujo con vigorosa agitación. Tras alcanzar temperatura de ebullición, se adicionó gota a gota una disolución de *o*-bromotolueno (10 mL) en 25 mL de THF mediante embudo de adición. La adición se realizó lentamente en un periodo de 20 minutos. Tras las primeras gotas de adición se observó burbujeo intenso el cual persiste hasta consumirse todo el Mg. La solución incolora adquiere una tonalidad grisácea (**Figura SE.1a**).

Pasado un lapso de tres horas, se colocó un baño de hielo y con jeringa de plástico se adicionó gota a gota 15.2 mL de clorodifenilfosfina a la disolución de Grignard con vigorosa agitación. La reacción es exotérmica. Se dejó reaccionar durante una hora donde ahora la coloración adquiere una tonalidad amarillenta (**Figura SE.1b**). Con atmósfera de argón se desmontó el equipo de reflujo y se dejó sellado el matraz con agitación durante toda la noche.

Tras aproximadamente 15 horas, sólido de aspecto gelatinoso (en algunos casos) se observó en la disolución. Mediante jeringa se adicionaron 4 mL de agua degasada para eliminar el Mg y remanentes de Grignard sin consumirse. Se agitó vigorosamente y una vez realizado, se trabaja al aire. Una disolución 0.5M NH_4Cl (100 mL agua, 2.7g de NH_4Cl) se adicionó a la disolución de la fosfina la cual se agitó hasta formar dos fases, acuosa y orgánica. Mediante extracciones usando Et_2O (o en su caso, CH_2Cl_2), 3 extracciones de 100 mL, se evapora dejando un residuo sólido blanco (**Figura SE.1c**), el cual se recristalizó usando EtOH caliente, y posteriormente colocando un baño de hielo para obtener sólido blanco cristalino abundante y suficientemente puro para ser usado (19.5 g, 85% rendimiento).

8.3 Síntesis de precursores metálicos de Ir, Rh y Pt

8.3.1 Síntesis de [Pt(PPh₃)₃]

En un matraz de dos bocas Schlenk de 250 mL se colocaron 3.3 g de trifenilfosfina (12.6 mmol, 4.1 equivalentes) con una barra de agitación y se dejó en vacío por 1 hora. Con flujo de argón se montó el sistema para reflujo con condensador y embudo de adición. Una vez purgado el sistema, se agregaron 40 mL de EtOH degasado a través del embudo de adición y se calentó hasta punto de ebullición para disolver toda la PPh₃ del matraz. Una vez disuelta la fosfina, se agregó a través del embudo una disolución degasada (5 mL H₂O: 10 mL de EtOH) de KOH (0.361 g; 2.1 equivalentes). Posteriormente se agregó 2 mL de agua degasada para arrastrar KOH remanente y finalmente se agregó gota a gota la disolución de K₂[PtCl₄] (1.0 g, 3.06 mmol) en 10 mL de H₂O (o la cantidad mínima para disolverlo totalmente) a la disolución de fosfina en EtOH a reflujo, por un periodo de 20 minutos aproximadamente.

Inmediatamente se empezó a formar sólido amarillo pálido abundante (**Figura SE.2a**). Una vez terminado de adicionar todo el platino, se dejó en reflujo por una hora. Terminado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró la disolución hasta obtener un sólido amarillo pálido. Se removió todo el disolvente restante mediante presión reducida (**Figura SE.2b**). Posteriormente el sólido amarillo se disolvió en tolueno, obteniendo una disolución amarillo intenso, casi naranja la cual se filtró para eliminar impurezas del óxido de platino. Finalmente, los filtrados se llevaron a sequedad obteniendo un sólido amarillo canario intenso cristalino.

El sólido se llevó a reflujo en EtOH por 3 horas para eliminar el excedente de trifenilfosfina. Una vez transcurrido este periodo de tiempo, se filtró la disolución caliente, hasta tener un sólido amarillo intenso el cual se lavó con MeOH frío (10 mL), H₂O frío (10 mL) y finalmente hexano o pentano (10 mL), todos los disolventes previamente degasados. El sólido se llevó a sequedad mediante vacío. Se obtuvo el compuesto [Pt(PPh₃)₃] como sólido amarillo canario cristalino (2.1 g, 70% rendimiento). Los porcentajes pueden variar desde el 56 al 72% de rendimiento (**Figura SE.2c**). El complejo es sensible al aire, descomponiendo a un sólido café.

RMN ³¹P{¹H} (80.9 MHz, C₆D₆): 40.3 ppm (*señal muy ancha*)



Figura SE.1. (a) *A la izquierda* – Coloración del compuesto organomagnesio, tras adición completa de *orto*-bromotolueno a una suspensión de Mg en THF a reflujo. (b) *En medio* – Coloración adquirida tras la adición de clorodifenilfosfina a la disolución del organomagnesio a 0°C. (c) *A la derecha* – Obtención del compuesto difenil(*o*-tolil)fosfina como un sólido blanco.



Figura SE.2. (a) *A la izquierda* – Adición del precursor de Pt(II), $K_2[PtCl_4]$ en H_2O , a una disolución en reflujo de PPh_3 en EtOH. (b) *En medio* – obtención del complejo tetrakis(trifenilfosfina) de platino(0), $[Pt(PPh_3)_4]$ de coloración amarillo pálido. (c) *A la derecha* – formación del complejo $[Pt(PPh_3)_3]$ de color amarillo intenso, tras redisolución y filtración en tolueno y posterior reflujo en EtOH por 3 horas.

8.3.2 Síntesis de $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$

En un matraz de dos bocas de 250 mL, bajo atmósfera de argón, 1g de $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 20 mL de EtOH absoluto, seguido de 10 mL de H_2O y finalmente de 4 mL de 1,5.ciclooctadieno, todos previamente degasados. La disolución se dejó en agitación vigorosa y en calentamiento a ebullición por 24 horas mediante sistema para reflujo con condensador. Durante este tiempo, la disolución pasó de color oscuro a un café traslúcido donde se observa al complejo formado como un precipitado rojo-naranja. Tras 24 horas, se dejó alcanzar temperatura ambiente y mediante extracción con pipeta Pasteur, y lavados de MeOH frío (5 lavados de 5 mL c/u), y posterior evaporación de residuos volátiles, se obtuvo al compuesto $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ como un sólido rojo ladrillo o naranja cristalino (0.6 g, 53% rendimiento). Los rendimientos pueden variar desde el 30 al 70% máximo basándose en 1g de precursor.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 4.17 ppm (*m*, 4H), 2.19 ppm (*m*, 4H), 1.46 ppm (*q*, $J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz; 4H).

8.3.3 Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$

En un matraz de dos bocas de 250 mL, bajo atmósfera de argón, 0.5 g de $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2.39 mmol), se disolvieron en una mezcla de 20 mL de EtOH: H_2O (5:1) y 3 mL de 1,5.ciclooctadieno, todos previamente degasados. La disolución se dejó en agitación vigorosa y en calentamiento a ebullición por 24 horas mediante sistema para reflujo con condensador. Durante este tiempo, la disolución pasó de color oscuro a un amarillo intenso donde se observa al complejo formado como un precipitado amarillo-naranja. Tras 24 horas, se dejó alcanzar temperatura ambiente y mediante extracción con pipeta Pasteur, y lavados de MeOH: H_2O frío (5 lavados de 5 mL c/u), y pentano frío (5 mL), con posterior evaporación de residuos volátiles, se obtuvo al compuesto $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ como un sólido amarillo cristalino (0.54 g, 92% rendimiento).

8.4 Procedimiento general para síntesis de ligantes [RPSi-SiP^R]Me

En un matraz Schlenk de 100 mL se agregó 1g (3.62 mmol) del precursor **PL1**, difenil(*o*-tolil)fosfina, o 1g (3.5 mmol) del precursor **PL2**, dicitclohexil(*o*-tolil)fosfina, con una barra de agitación y se dejó purgando durante una hora a vacío. Posteriormente se adicionó mediante jeringa de vidrio, 30 mL de hexano seco y degasado y se dejó en agitación hasta disolver el precursor. Se añadió 1.1 equivalentes de TMEDA (0.6 mL, 4.0 mmol) y se dejó en agitación durante 5 minutos. Se colocó un baño de hielo para mantener a baja temperatura el medio de reacción y gota a gota, se adicionó 1.1 equivalentes de *n*-BuLi 2.5M (1.6 mL, 4 mmol). Tras la adición, la solución adquirió una coloración amarillo-naranja, con aparición de abundante sólido tras 10-15 minutos de reacción (**Figura SE.3**). Lentamente se dejó alcanzar temperatura ambiente y con posterior agitación durante 15 horas.

Pasado el tiempo, se colocó un baño de N₂/MeOH para mantener a baja temperatura el medio de reacción (aproximadamente -70 °C) y con el uso de una jeringa de plástico se adicionó gota a gota 0.6 equivalentes del disilano 1,2-diclorotetrametildisilano (0.42 mL, 2.2 mmol para ambos casos). Tras la adición, se dejó alcanzar temperatura ambiente. Lentamente, durante un periodo de 3 a 5 horas, la coloración cambió de amarillo a un color crema. La reacción se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Finalizado el tiempo, se evaporó el disolvente, y se purificó el crudo de reacción mediante uso de columna cromatográfica de sílice/celita usando tolueno o benceno (cuatro porciones de 10 mL), y finalmente llevando a sequedad el filtrado, obteniendo un polvo cristalino, el cual se lavó con pequeñas porciones de hexano seco (tres porciones de 5 mL) y filtrando el sólido mediante cánula y posterior remoción de disolvente usando alto vacío durante 24 horas. Se obtuvieron los ligantes L1 y L2 como sólidos blancos cristalinos (730 mg, 59% rendimiento para **L1**; 470 mg, 40% rendimiento para **L2**).

Para L1:

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆): 7.40 (*m*, CH arom, 8H), 7.08 (*m*, CH arom, 18H), 6.86 (*m*, CH arom, 2H), 2.65 (*s*, ¹J_{HC} = 122.5 Hz, SiCH₂, 4H), 0.27 ppm (*s*, SiCH₃, 12H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, C₆D₆):** -13.5 ppm (*s*); **RMN ²⁹Si{¹H} (99.4 MHz, C₆D₆):** -16.2 ppm (*s*); **RMN ¹³C{¹H} (50.3 MHz, C₆D₆):** 146.4 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 27.7 Hz), 138.1 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 12.0 Hz), 135.2 (*d*; C arom, J_{CP} = 11.3 Hz), 134.7 (*d*; C arom, J_{CP} = 19.6 Hz), 134.6 (*s*, C arom), 129.8 (*d*; C arom, J_{CP} = 4.8 Hz), 129.5 (*s*, C arom), 129.3 (*s*, C

arom), 129.1 (s), 125.5 (s, C arom), 23.8 (d; SiCH₂, ³J_{CP} = 20.7 Hz, ¹J_{CSi} = 62.3 Hz), -2.56 ppm (d; SiCH₃, ⁵J_{CP} = 4.58 Hz, ¹J_{CSi} = 43.6 Hz). IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹: 3056, 2950 (m); 1952, 1887, 1819, 1755 (w); 695 (s). EIMS: m/z 665. Anal. Calc. C₄₂H₄₄P₂Si₂; C = 75.64%, H = 6.65%; Enc. C = 74.55%, H = 6.69%.

Para L2:

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆): 7.36 (d, CH arom, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 7.16 (dd, CH arom, J_{HH} = 19, 7.0 Hz, 4H), 7.03 (t, CH arom, J_{HH} = 7.0 Hz, 2H), 2.94 (s, SiCH₂, ¹J_{HC} = 122.1 Hz, 4H), 2.00 (d, PCy, J_{HH} = 12.3 Hz, 4H), 1.91 (pseudo t, PCy, 4H), 1.73 (m, PCy, 8H), 1.62 (m, PCy, 4H), 1.56 (d, PCy, J_{HH} = 12.5 Hz, 4H), 1.28 (m, PCy, 8H), 1.17 (pseudo t, PCy, 8H), 1.04 (m, PCy, 4H), 0.26 ppm (s, SiCH₃, ¹J_{HC} = 120.4 Hz, 12H); RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, C₆D₆): -15.5 ppm (s); RMN ²⁹Si{¹H} (99.4 MHz, C₆D₆): -16.4 ppm (s); RMN ¹³C{¹H} (50.3 MHz, C₆D₆): 148.2 (d; C arom, ¹J_{CP} = 27.3 Hz), 133.0 (d; C arom, J_{CP} = 2.65 Hz), 132.3 (d; C arom, J_{CP} = 19.3 Hz), 129.8 (d; C arom, J_{CP} = 5.05 Hz), 128.4 (s, C arom), 124.0 (s, C arom), 34.0 (d; PCy (C_{ipso}), ¹J_{CP} = 14.8 Hz), 30.8 (d; PCy, J_{CP} = 16.9 Hz), 29.4 (d; PCy, J_{CP} = 7.81 Hz), 27.7 (d; PCy, J_{CP} = 20.6 Hz), 27.6 (s, PCy), 26.8 (s, PCy), 23.5 (d; SiCH₂, ³J_{CP} = 23.2 Hz), -2.83 ppm (d; SiCH₃, ⁵J_{CP} = 3.07 Hz). IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹: 3068, 3051 (m), 2927, 2851 (s); 1951, 1920, 1890, 1845, 1814 (w) 759 (s). MS FAB+: m/z 691. Anal. Calc. C₄₂H₆₈P₂Si₂; C = 72.99%, H = 9.92%; Enc. C = 72.34%, H = 9.97%

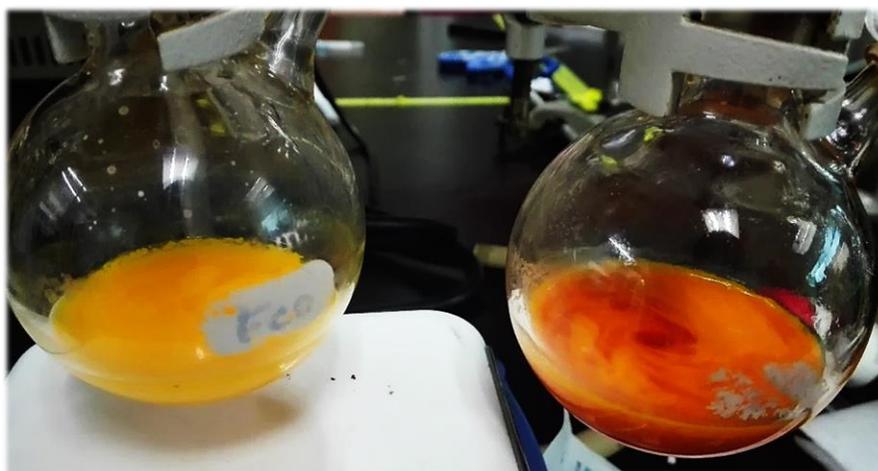


Figura SE.3. A la izquierda – coloración del organolitio del precursor PL2; a la derecha – coloración de la disolución de organolitio del precursor PL1. Ambos a 25°C en hexano seco a 1 hora de reacción.

8.5 Síntesis de complejos tipo ML1 y ML2 con M = Ir, Rh y de los compuestos $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2\text{Me}]$ y RuL1

8.5.1 Síntesis del complejo $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{IrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\})]_2$

En un matraz Schlenk de 25 mL se pesaron 50 mg (0.074 mmol) del precursor $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, y 49.6 mg de ligante **L1** (0.074 mmol); se disolvieron en 3 mL de C_6H_6 seco, agitando durante 24 horas a temperatura ambiente para homogeneizar la disolución. Se concentró hasta el mínimo de disolvente y se agregaron 2 mL de Et_2O seco para inducir precipitación del complejo. Se obtuvo el compuesto **IrL1** como un sólido cristalino naranja (90.8 mg, 91% rendimiento), (Figura SE.5a)

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 7.65 (*pseudo tt*, CH arom, $J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 9$ Hz; 8H), 7.44 – 7.33 (*m*, CH arom, $J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz; 12H), 7.30 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.24 – 7.14 (*m*; CH arom, 4H), 7.09 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 5.08 (*m*; CH=CH (COD), 4H), 2.97 (*m*, CH=CH (COD), 4H), 2.73 (*s*, SiCH_2 , 4H), 2.18 (*m*; CH_2 (COD), 8H), 1.80 (*m*, CH_2 (COD), 4H), 1.59 (*m*, CH_2 (COD), 4H), 0.09 ppm (*s*, SiCH_3 , $^1J_{\text{HC}} = 120.5$ Hz; 12H); **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, CDCl_3):** 15.5 ppm (*s*); **RMN ^{29}Si Directo (99.4 MHz, CDCl_3):** -17.2 ppm; **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz, CDCl_3):** 144.4 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz), 135.3 (*d*; C arom, $^2J_{\text{CP}} = 9.05$ Hz), 134.8 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz), 131.7 (*s*, C arom), 131.1 (*s*, C arom), 130.9 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 8.05$ Hz), 130.7 (*s*, C arom), 130.2 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 1.01$ Hz), 130.1 (*s*, C arom), 128.3 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.56$ Hz), 124.7 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.05$ Hz), 91.2 (*d*; CH=CH (COD), $^2J_{\text{CP}} = 14.44$ Hz), 53.7 (*s*, CH=CH (COD)), 33.6 (*d*; CH_2 (COD), $^2J_{\text{CP}} = 3.17$ Hz); 29.6 (*d*; CH_2 (COD), $^2J_{\text{CP}} = 1.36$ Hz); 25.4 (*d*; SiCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 8.15$ Hz); -2.44 ppm (*s*, SiCH_3); **IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1} :** 3053, 937, 2878, 2828 (*m*), 1960, 1889, 1816, 1772 (*w*); 1433, 1092, 803, 741, 694, 538, 509 (*s*). **Anal Calc. $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{P}_2\text{Si}_2$:** C = 52.04%, H = 5.12%; **Enc.** C = 49.99%, H = 4.97%

8.5.2 Síntesis del complejo $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{IrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\})]_2$

En un matraz Schlenk de 25 mL se pesaron 50 mg (0.074 mmol) del precursor $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, y 51.4 mg de ligante **L2** (0.074 mmol); se disolvieron en 3 mL de C_6H_6 seco, agitando durante 24 horas a temperatura ambiente para homogeneizar la disolución. Se concentró hasta el mínimo de disolvente y se agregaron 2 mL de Et_2O seco para inducir precipitación del complejo. Se obtuvo el compuesto **IrL2** como un sólido cristalino naranja pálido (94.8mg, 94% rendimiento).

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆): 7.55 (*dd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.0, 4.5$ Hz; 2H), 7.26 (*q*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 4H), 7.03 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 5.28 (*m*; 4H), 3.23 (*m*; 4H), 2.36 – 2.05 (*m*; 16H), 1.95 (*m, br*; 6H), 1.79 – 1.42 (*m*; 28H), 1.28 – 0.97 (*m*; 14H), 0.63 ppm (*s*, SiCH₃, $^1J_{\text{HC}} = 120.6$ Hz; 12H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, C₆D₆):** 8.06 ppm (*s*); **RMN ²⁹Si Directo (99.4 MHz, C₆D₆):** -16.1 ppm (*s*); **RMN ¹³C{¹H} (50.3 MHz, C₆D₆):** 147.1 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz), 132.1 (*s*, C arom), 131.9 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz), 129.5 (*s*, C arom), 128.8 (*s*, C arom), 124.1 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz), 88.7 (*br*, CH=CH (COD)), 52.3 (*s*, CH=CH (COD)), 34.1 (*s*, CH=CH (COD)), 30.7 (*d*; CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 9.56$ Hz), 29.7 – 28.2 (*m, br*; PCy), 27.5 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz), 26.5 (*s*, SiCH₂), -1.41 ppm (*s*; SiCH₃, $^1J_{\text{CSi}} = 43.7$ Hz); **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3053, 3002 (*w*), 2926, 2849 (*s*), 2649, 2278, 1588 (*m*), 1465, 1445, 1328, 1114, 1005, 891, 800 (*m*), 538, 497.

8.5.3 Síntesis del complejo [(η^4 -C₈H₁₂)RhP(C₆H₅)₂(*o*-C₆H₄CH₂{Si(CH₃)₂})]₂

En un matraz Schlenk de 25 mL se pesaron 50 mg (0.1 mmol) del precursor [RhCl(COD)]₂, y 67.6 mg de ligante **L1** (0.1 mmol); se disolvieron en 3 mL de C₆H₆ seco, agitando durante 24 horas a temperatura ambiente para homogeneizar la disolución. Se concentró hasta el mínimo de disolvente y se agregaron 2 mL de Et₂O seco para inducir precipitación del complejo. Se obtuvo el compuesto **RhL1** como un sólido cristalino amarillo (108 mg, 92% rendimiento), (**Figura SE.5b**)

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.81 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz; 7H), 7.42 (*dd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.4, 5.2$ Hz; 1H), 7.23 (*m*; 4H), 7.07 (*m*; CH arom, 14H), 6.86 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 2H), 5.74 (*s*; CH=CH (COD), 4H), 3.46 (*s*; CH=CH (COD), 4H), 3.39 (*s*; SiCH₂, 4H), 2.21 (*m*, CH₂ (COD), 8H), 1.75 (*t*, CH₂ (COD), $J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz; 4H), 1.67 (*t*, CH₂ (COD), $J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz; 4H), 0.34 ppm (*s*; SiCH₃, 12H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 21.9 ppm (*d*; $^1J_{\text{PRh}} = 145.6$ Hz); **RMN ²⁹Si Directo (79.5 MHz, C₆D₆):** δ -17.1 ppm; **RMN ¹³C{¹H} (100.3 MHz, C₆D₆):** 144.3 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz), 134.9 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz), 134.3 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz), 132.1 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 39.2$ Hz), 131.1 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz), 129.9 (*s*, C arom), 128.2 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz), 124.8 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz), 102.2 (*dd*; CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 12.5, 7.3$ Hz), 70.2 (*d*; CH=CH (COD), $J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz), 32.9 (*s*), 28.9 (*s*), 25.5 (*d*; SiCH₂, $^3J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz), -2.28 ppm (*s*, SiCH₃). **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3052, 2934, 2917, 2873, 2828 (*m*); 2051, 1990, 1739 (*w*); 1586, 1477, 1469, 1436, 1333, 1242, 1092, 992, 956, 789, 747, 697, 532, 494 (*s*). **Anal Calc.** C₅₈H₆₈Cl₂Rh₂P₂Si₂; C = 60.05%, H = 5.91%; **Enc.** C = 59.06%, H = 6.00%

8.5.4 Síntesis del complejo $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{RhP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\})]_2$

En un matraz Schlenk de 25 mL se pesaron 50 mg (0.1 mmol) del precursor $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, y 70 mg de ligante **L2** (0.1 mmol); se disolvieron en 3 mL de C_6H_6 seco, agitando durante 24 horas a temperatura ambiente para homogeneizar la disolución. Se concentró hasta el mínimo de disolvente y se agregaron 2 mL de Et_2O seco para inducir precipitación del complejo. Se obtuvo el compuesto **RhL2** como un sólido amarillo pálido (104 mg, 87% rendimiento).

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6): 7.60 (*dd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 4.6$ Hz; 2H), 7.26 (*dt*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 11.3, 7.5$ Hz; 4H), 7.01 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 5.72 (*s*; 4H), 3.54 (*s*; 4H), 2.42 – 2.20 (*m, br*; 13H), 1.97 – 1.86 (*m, br*; 5H), 1.83 – 1.65 (*m, br*; 22H), 1.59 – 1.52 (*m, br*; 6H), 1.38 – 1.01 (*m, br*; 22H), 0.70 ppm (*s*; SiCH_3 , 12H); **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, C_6D_6):** 15.5 ppm (*d*; $^1J_{\text{PRh}} = 146.7$ Hz); **RMN ^{29}Si Directo (79.5 MHz, C_6D_6):** -16.5 ppm (*s*); **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.3 MHz, C_6D_6):** 147.3 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 13.1$ Hz), 132.1 (*d*, C arom, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), 131.7 (*s*, C arom), 129.5 (*s*, C arom), 124.1 (*d*, C arom, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz), 101.2 (*m, br*), 78.5 (*d*, $\text{CH}=\text{CH}$ (COD), $J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz), 69.8 (*d*, $\text{CH}=\text{CH}$ (COD), $J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz), 34.0 (*d*, $\text{CH}=\text{CH}$ (COD), $J_{\text{CP}} = 14.6$ Hz), 33.6 (*s*, PCy), 31.0 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz), 29.1 (*s*, PCy), 27.9 (*d*, PCy, $J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz), 26.7 (*s*, SiCH_2), -1.04 ppm (*s*; SiCH_3). **IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1} :** 3058 (*w*), 2934, 2878 (*vs*); 1586, 1469, 1451, 1265, 1112, 1039, 918, 800, 677, 532 (*s, br*)

8.5.5 Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)\}_2]$

En un matraz Schlenk de 25 mL se pesaron 20 mg (0.03 mmol) del precursor $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, y 40 mg (0.1 mmol) de ligante **L1**, que se disolvieron en 10 mL de tolueno seco, agitando durante 1 hora a temperatura ambiente.

Posteriormente se elevó la temperatura a 120 °C durante dos horas, de la cual, al finalizar y alcanzar temperatura ambiente, se evaporó el disolvente quedando un sólido naranja opaco. Utilizando hexano seco, se lavó y filtró el sólido (cuatro porciones de hexano de 5 mL cada uno) obteniendo una disolución amarilla. Evaporación del líquido filtrado permite la obtención de un sólido amarillo pálido abundante. Redisolución del sólido en diclorometano/tolueno (1:3) a -32°C, permite la obtención de pequeños cristales amarillos del compuesto $[\text{Ir}(\text{PhPSi})_2\text{Me}]$ (26 mg, 49% rendimiento).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 8.03 (*m, br*; CH arom, 3H), 7.77 (*dd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 11.5, 6.0$ Hz; 4H), 7.45 (*m*; CH arom, 7H), 7.40 (*d*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 8H), 7.35 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 4H), 7.30 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.11 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.07 (*d*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; 2H), 7.02 (*m*; CH arom, 2H), 2.00 (*vd*, $\text{SiCH}_{2(\text{a})}$, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, $|^4J_{\text{HP}} + ^6J_{\text{HP}}| = 7.0$ Hz; 2H), 1.70 (*d*, $\text{SiCH}_{2(\text{b})}$, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz; 2H), 0.098 (*s*; $\text{SiCH}_{3(\text{a})}$; 6H), -0.776 ppm (*s*; $\text{SiCH}_{3(\text{b})}$; 6H); **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, CDCl_3):** 17.1 ppm (*s*); **RMN ^{29}Si Directo (99.4 MHz, CDCl_3):** 17.7 ppm (*t*; $^2J_{\text{SiP}} = 9.05$ Hz); **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz, CDCl_3):** 148.4 (*vt*; C arom, $|^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}| = 13.1$ Hz), 137.1 (*vt*; C arom, $|^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}}| = 12.1$ Hz), 134.9 (*vt*; C arom, $|^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 10.6$ Hz), 131.6 (*vt*; C arom, $|^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 7.0$ Hz), 131.4 (*vt*; C arom, $|^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}| = 7.5$ Hz), 130.6 (*s*, C arom), 130.5 (*s*, C arom), 130.3 (*s*, C arom), 128.5 (*vt*; C arom, $|^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 10.1$ Hz), 127.7 (*vt*; C arom, $|^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 11.1$ Hz), 124.5 (*vt*; C arom, $|^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}}| = 8.5$ Hz), 32.05 (*vt*; SiCH_2 , $|^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}| = 17.6$ Hz), 8.12 (*s*, SiCH_3), 3.71 ppm (*s*, SiCH_3). **IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1} :** 3058 (*w*), 2934, 2878 (*vs*); 1586, 1469, 1451, 1265, 1112, 1039, 918, 800, 677, 532 (*s, br*).

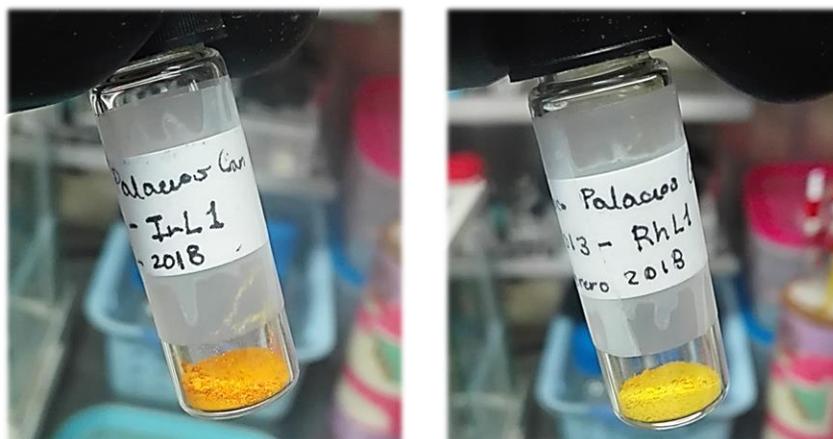


Figura SE.5. (a) A la izquierda – Sólido naranja correspondiente al compuesto **Irl1**. (b) A la derecha – Sólido amarillo correspondiente al compuesto **RhL1**.

8.5.6 Síntesis del complejo $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\}))_2]_2$

En un vial de 10 mL se pesaron 25 mg (0.049 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$. Posteriormente se disolvieron en 2 mL de diclorometano y se agitó vigorosamente. En otro vial, se pesaron 32 mg (0.049 mmol) de ligante L1 y disolvieron en 2 mL de diclorometano. Posteriormente se adicionó la disolución del ligante a la suspensión del metal en diclorometano. Una vez adicionado el ligante, se agregaron 0.5 mL de THF y se dejó en agitación durante 48 horas. Pasado el tiempo, se llevó a presión reducida y el crudo obtenido se extrae con cloroformo (8 mL). Posterior evaporación de disolvente permite la obtención del complejo **RuL1** como un sólido blanco-beige fino (29 mg, 33% rendimiento). El sólido resultante es insoluble en la mayoría de los disolventes comunes.

IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1} : 3056 (w), 2953, 2893, 2854 (vw); 2056, 1987 [CO stretch] (vs); 1588, 1571, 1560, 1481, 1469 (m,sh); 1435 (s, sh); 1265, 1247, 1193, 1092, 1088 (m).

8.6 Síntesis de ligante L3 - [RPSi-Si]^{Me} y del complejo PtL3

En un matraz Schlenk de 100 mL se agregó 1g (3.62 mmol) del precursor **PL1**, difenil(*o*-tolil)fosfina con una barra de agitación y se dejó purgando durante una hora a vacío. Posteriormente se adicionó mediante jeringa de vidrio, 30 mL de hexano seco y degasado y se dejó en agitación hasta disolver el precursor. Se añadió 1.1 equivalentes de TMEDA (0.6 mL, 4.0 mmol) y se dejó en agitación durante 5 minutos. A baja temperatura, gota a gota se adicionó 1.1 equivalentes de *n*-Buli 2.5M (1.6 mL, 4 mmol). Tras la adición, la solución adquirió una coloración amarillo-naranja, con aparición de abundante sólido tras 10-15 minutos de reacción. Lentamente se dejó alcanzar temperatura ambiente y con posterior agitación durante 15 horas.

Posteriormente se enfrió a -78°C y con el uso de una jeringa de plástico se adicionó gota a gota 0.6 equivalentes del compuesto cloropentametildisilano (0.8 mL, 4.0 mmol). Lentamente, durante un periodo de 3 a 5 horas, la coloración cambió de amarillo a un color crema. La reacción se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se evaporó el disolvente y se purificó el crudo de reacción mediante uso de columna cromatográfica de sílice/celita usando tolueno o benceno (4 porciones de 10 mL), y finalmente llevando a sequedad el filtrado obteniendo sólido el cual se lavó con pequeñas porciones de pentano seco y frío (3 porciones de 5 mL) y filtrando el sólido mediante cánula y posterior remoción de disolvente usando alto vacío durante 24 horas. Se obtuvo al ligante L3 como sólido blanco cristalino (1.31g, 89% rendimiento).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): 7.24 – 7.20 (*m*; CH arom, 6H), 7.17 – 7.12 (*m*; CH arom, 4H), 7.10 (*td*, $J_{\text{HH}} = 1.5, 7.5$ Hz; 1H), 6.94 (*ddd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 1.0, 4.9, 7.7$ Hz; 1H), 6.87 (*td*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 1.4, 7.5$ Hz; 1H), 6.71 (*ddd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 1.3, 4.1, 7.7$ Hz; 1H), 2.33 (*s*, SiCH₂, $^1J_{\text{HC}} = 117.1$ Hz; 2H), -0.034 (*s*; -SiMe₃, 9H), -0.044 ppm (*s*; -SiMe₂-, 6H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, CDCl₃):** -14.0 ppm (*s*); **RMN ²⁹Si{¹H} (99.4 MHz, CDCl₃):** -15.9 (*s*; -SiMe₂-), -18.7 ppm (*s*; -SiMe₃); **RMN ¹³C{¹H} (50.3 MHz, CDCl₃):** 146.0 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 26.9$ Hz), 137.2 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz), 134.2 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 10.33$ Hz), 134.0 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz), 133.8 (*s*, C arom), 129.1 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 4.6$ Hz), 128.8 (*s*, C arom), 128.6 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz), 128.5 (*s*, C arom), 124.6 (*s*, C arom), 23.7 (*d*; -SiCH₂, $^3J_{\text{CP}} = 20.9$ Hz), -1.93 (*s*, -SiMe₃), -3.35 ppm (*d*; -SiMe₂-, $^5J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz). **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3056, 2950 (*m*); 1952, 1887, 1819, 1755 (*w*); 695 (*s*). **EIMS:** *m/z* 407. **Anal. Calc.** C₂₄H₃₁PSi₂; C = 70.89%, H = 7.68%; **Enc. C** = 69.67%, H = 7.75%.

8.6.1 Síntesis del complejo [Pt{Ph₂P(*o*-C₆H₄CH₂SiMe₂)}(PPh₃)(Si(CH₃)₃)]

En un matraz de 25 mL, se pesaron 100 mg (0.1 mmol) de [Pt(PPh₃)₃] que se disolvieron en 5 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesaron 41.5 mg (0.1 mmol) de ligante L3 que se disolvieron en 3 mL de benceno seco. Gota a gota se adicionó la disolución de ligante al metal en agitación, observando un cambio de coloración gradual de amarillo intenso a amarillo pálido. La disolución se dejó en agitación durante 24 horas, de la cual tras finalizar se evaporó el disolvente hasta quedar un aceite de color beige. Adición de 2 mL de hexano seco induce la precipitación de sólido. Mediante uso de microcolumna de celita (pipeta Pasteur con algodón y celita), se lava el sólido con hexano (cinco porciones de 2 mL) para eliminar trifenilfosfina y ligante libre. Con el uso de diclorometano se recupera el compuesto, insoluble en hexano, de la columna cromatográfica. La disolución obtenida se evaporó rápidamente para evitar descomposición. Se obtuvo al compuesto **PtL3** como sólido beige (67 mg, 76% de rendimiento).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): 7.19 (*m, br*, CH arom, 1H), 7.13 (*pseudo dd*, CH arom, 6H), 7.07 (*qd*, CH arom, $J_{HH} = 7.1, 1.5$ Hz; 5H), 7.02 (*m*, CH arom., 5H), 6.99 (*pseudo dd*, CH arom, $J_{HH} = 6.6, 1.3$ Hz; 6H), 6.91 (*m*, CH arom, 4H), 6.87 (*ddd*, CH arom, $J_{HH} = 7.5, 4.8, 1.3$ Hz; 1H), 6.78 (*tt*, CH arom, $J_{HH} = 7.5, 1.5$ Hz; 1H), 6.27 (*ddd*, CH arom, $J_{HH} = 9.3, 7.8, 1.3$ Hz; 1H), 1.76 (*pseudo t*, SiCH₂; $^3J_{HPt} = 31.5$ Hz, $^4J_{HP} = 4.4$ Hz; 2H), 0.23 (*d*, (CH₃)₂SiPt; $^3J_{HPt} = 25$ Hz, $^4J_{HP} = 2.2$ Hz; 6H), -0.28 ppm (*d*, Me₃SiPt; $^3J_{HPt} = 23.5$ Hz, $^4J_{HP} = 2.5$ Hz; 9H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, CDCl₃):** 31.7 (*d*, LigPh₂PPT; $^1J_{PPt} = 1643.3$ Hz; $^2J_{PP} = 21.1$ Hz; $^2J_{PSi\ trans} = 140.2$ Hz), 20.2 ppm (*d*, PPh₃Pt; $^1J_{PPt} = 1429.6$ Hz; $^2J_{PP} = 21.1$ Hz; $^2J_{PSi\ trans} = 137.6$ Hz); **RMN ²⁹Si{¹H} (79.4 MHz, CDCl₃):** 30.5 (*dd*, (CH₃)₂SiPt; $^1J_{SiPt} = 1196.5$ Hz; $^2J_{SiP\ trans} = 139.9$ Hz; $^2J_{SiP\ cis} = 17.5$ Hz; $^1J_{SiC} = 44.5$ Hz), 0.22 ppm (*dd*, (CH₃)₃SiPt; $^1J_{SiPt} = 1172.6$ Hz; $^2J_{SiP\ trans} = 138.3$ Hz; $^2J_{SiP\ cis} = 15.1$ Hz; $^1J_{SiC} = 41.3$ Hz); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, CDCl₃):** 148.3 (*d*; C arom, $^1J_{CP} = 14.07$ Hz; $J_{CPt} = 9.4$ Hz), 137.0 (*dd*; C arom, $J_{CPt} = 19.1$ Hz; $J_{CP} = 4.0$ Hz), 134.9 (*d*; C arom, $J_{CPt} = 17.1$ Hz; $J_{CP} = 13.0$ Hz), 134.8 (*d*; C arom, $J_{CPt} = 11.0$ Hz; $J_{CP} = 14.0$ Hz), 133.3 (*d*; C arom, $J_{CP} = 35$ Hz), 131.1 (*d*; C arom, $J_{CPt} = 10$ Hz; $J_{CP} = 5.1$ Hz), 130.2 (*dd*; C arom, $J_{CP} = 4$ Hz), 129.8 (*d*; C arom, $J_{CP} = 7$ Hz), 129.7 (*d*; C arom, $J_{CP} = 1.0$ Hz), 129.5 (*s*, C arom), 129.5 (*s*, C arom), 127.9 (*d*; C arom, $J_{CP} = 10$ Hz), 127.7 (*d*; C arom, $J_{CP} = 10$ Hz), 123.4 (*d*; C arom, $J_{CP} = 7$ Hz), 32.8 (*dd*; SiCH₂, $J_{CPt} = 8.5$ Hz; $J_{CP} = 24, 5.0$ Hz), 8.22 (*dd*; (CH₃)₂SiPt, $^2J_{CPt} = 72.5$ Hz; $^3J_{CP} = 7.0, 3.0$ Hz), 5.26 ppm (*dd*; Me₃SiPt, $^2J_{CPt} = 97.3$ Hz; $^3J_{CP} = 7.0$ Hz). **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3052, 2970, 2931, 2878 (*m*); 1975, 1959, 1946, 1909, 1891, 1814 (*w*); 1585, 1477, 1433, 1326, 1095, 1027 (*s, sh*), 809, 744, 697, 509. **Anal. Calc. C₄₂H₄₆P₂PtSi₂;** C = 58.38%, H = 5.37%; **Enc.** C = 58.40%, H = 4.95%.

8.7 Procedimiento general para síntesis de ligantes [^{Cy}PSi-H]^R

En un matraz Schlenk de 100 mL se agregó 400 mg (1.4 mmol) del precursor dicitclohexil(*o*-tolil)fosfina, con una barra de agitación y se dejó purgando durante una hora a vacío. Posteriormente se adicionó mediante jeringa de vidrio, 20 mL de hexano seco y se deja en agitación hasta disolver el precursor. Se añadió 1.1 equivalentes de TMEDA (0.3 mL, 1.52 mmol) y se dejó en agitación durante 5 minutos. A continuación, se puede llevar a cabo la reacción tanto a baja temperatura como a 25 °C. Bajando temperatura: se colocó un baño de N₂/MeOH para mantener a baja temperatura el medio de reacción y gota a gota, se adicionó 1.1 equivalentes de *n*-BuLi 2.5M (1.6 mL, 4 mmol). Pasado 40 minutos, la solución adquiere una coloración amarilla (**Figura SE.4a**), con abundante sólido. Lentamente se dejó alcanzar temperatura ambiente y con posterior agitación durante 15 horas.

Terminado el lapso, gota a gota a baja temperatura (-70°C; N₂/MeOH), se agregó el correspondiente silano (Me₂ClSiH, 0.2 mL, 1.52 mmol, 1.1 equiv.; (*i*Pr)₂ClSiH, 0.26 mL, 1.52 mmol, 1.1 equiv.; Ph₂ClSiH, 0.3 mL, 1.52 mmol, 1.1 equiv.; MePhClSiH, 0.2 mL, 1.52 mmol, 1.1 equiv.). Tras la adición, la tonalidad amarilla cambió a un color crema, y se dejó alcanzar temperatura ambiente y en posterior agitación durante 24 horas, **Figura SE.4b**. Finalizado el tiempo, se evaporó el disolvente, y se purificó el crudo de reacción mediante columna cromatográfica de sílice/celita usando hexano (cuatro porciones de 10 mL cada uno), y finalmente llevando a sequedad el filtrado, y dejando a alto vacío por 24 horas para eliminar trazas de disolvente y silano sin reaccionar.

Se obtuvieron los ligantes **L4**, **L5**, **L6** y **L7** como líquidos viscosos transparentes: (317 mg, 66% rendimiento para L4; 452 mg, 81% rendimiento para L5; 509 mg, 78% rendimiento para L6; 431 mg, 76% rendimiento para L7), (**Figura SE.4c**).

Si se desea aislar el organolitado, bajo atmósfera de argón, se filtra el sólido producto de la reacción del precursor **dicitclohexil(*o*-tolil)fosfina** con *n*BuLi, mediante cánula y posteriormente se evapora los volátiles a presión reducida por 24 horas, obteniendo un sólido amarillo canario (partiendo de 200 mg de ^{Cy}PCH₂-Li, se obtiene 265 mg, 93% rendimiento).

Para L4:

RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6): 7.38 (*dt*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.7$ Hz; 1H), 7.06 – 7.13 (*m*, CH arom, 2H), 7.02 (*ddd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6, 6.9, 2.0$ Hz; 1H), 4.33 (*dn*, SiH, $^1J_{\text{HSi}} = 188$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, $^5J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz; 1H), 2.76 (*d*, SiCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $^1J_{\text{HC}} = 121.8$ Hz; 2H), 2.00 – 1.86 (*m*, PCy, 4H), 1.73 – 1.66 (*m*, PCy, 4H), 1.63 – 1.52 (*m*, PCy, 4H), 1.36 – 1.00 (*m*, PCy, 10H), 0.13 ppm (*dd*, SiCH_3 , $^1J_{\text{HC}} = 119.9$ Hz, $^2J_{\text{HSi}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.2$ Hz; 6H); **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, C_6D_6):** -16.1 ppm (*s*); **RMN DEPT $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz, C_6D_6):** -11.3 ppm (*s*); **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz, C_6D_6):** 147.9 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 26.7$ Hz), 133.2 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 3.11$ Hz), 132.7 (*d*; C arom, $^2J_{\text{CP}} = 19.4$ Hz), 129.6 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.01$ Hz), 128.7 (*s*, C arom), 124.3 (*s*, C arom), 34.4 (*d*; PCy, $^1J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz), 30.9 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 17.3$ Hz), 29.5 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 8.26$ Hz), 27.6 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz), 27.5 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz), 26.8 (*s*, PCy), 23.5 (*d*; SiCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 24.2$ Hz), -2.83 ppm (*d*; SiCH_3 , $^5J_{\text{CP}} = 1.92$ Hz). **IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1}** = 3052, 3003 (*w*); 2920, 2850 (*s*, *br*); 2790 (*w*); 2114 [Si-H] *stretch* (*vs*, *br*); 1586, 1466, 1446, 1248, 1157, 884, 747 (*s*). **MS FAB+:** *m/z* 345. **Anal. Calc. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{PSi}$:** C = 72.78%, H = 10.18%; **Enc.** C = 72.51%, H = 10.24%

Para L5:

RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6): 7.38 (*dt*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.6, 1.8$ Hz; 1H), 7.25 (*ddd*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.8, 4.5, 1.3$ Hz; 1H), 7.11 (*td*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.4$ Hz; 1H), 7.01 (*td*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.5, 1.2$ Hz; 1H), 4.02 (*d*, SiH, $^1J_{\text{HSi}} = 184.5$ Hz, $^5J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz; 1H), 2.82 (*d*, SiCH_2 , $^1J_{\text{HC}} = 120.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz; 2H), 2.01 – 1.94 (*m*, *br*; PCy, 2H), 1.90 (*pseudo t*, *br*; PCy, 2H), 1.76 – 1.66 (*m*, *br*; PCy, 4H), 1.65 – 1.60 (*m*, *br*; PCy, 2H), 1.59 – 1.53 (*m*, *br*; PCy, 2H), 1.37 – 1.13 (*m*, PCy, 9H), 1.13 – 1.06 ppm (*m*; PCy, Si-*i*Pr, 15H); **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, C_6D_6):** δ -16.7 ppm (*s*); **RMN DEPT $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.4 MHz, C_6D_6):** 7.81 ppm (*d*; $^1J_{\text{HSi}} = 184.1$ Hz); **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (50.3 MHz, C_6D_6):** 148.3 (*d*; C arom, $^1J_{\text{CP}} = 27.7$ Hz), 133.3 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 3.77$ Hz), 132.9 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz), 130.0 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.02$ Hz), 128.7 (*s*, C arom), 124.3 (*s*, C arom), 33.6 (*d*; PCy, $^1J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz), 30.1 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz), 28.6 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 8.79$ Hz), 26.7 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz), 26.6 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 13.8$ Hz), 25.9 (*s*, PCy), 18.5 (*s*, SiCH-*i*Pr), 17.6 (*d*; SiCH_2 , $^3J_{\text{CP}} = 25.1$ Hz), 10.3 ppm (*s*, *i*Pr- CH_3). **IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1} :** 3076, 3052 (*m*); 2929, 2852 (*s*, *br*); 2722, 2658 (*w*); 2098 [Si-H] *stretch* (*vs*, *br*); 1586, 1466, 1445, 1217, 1159, 1003, 839, 753 (*s*). **MS FAB+:** *m/z* 401. **Anal. Calc. $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{PSi}$:** C = 74.57%, H = 10.76%; **Enc.** C = 74.05%, H = 10.97%

Para L6:

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆): 7.67 – 7.63 (*m*, CH arom., 4H), 7.37 – 7.34 (*m*, CH arom., 1H), 7.17 – 7.13 (*m*, CH arom., 6H), 7.08 – 7.04 (*m*, CH arom., 1H), 6.97 (*m*, CH arom., 2H), 5.35 (*td*, SiH, ¹J_{H_{Si}} = 200.5 Hz, ³J_{HH} = 3.5 Hz, ⁵J_{HP} = 2.5 Hz; 1H), 3.37 (*d*, SiCH₂, ¹J_{HC} = 125 Hz, ³J_{HH} = 3.5 Hz; 2H), 2.00 – 1.93 (*m*, PCy, 2H), 1.93 – 1.85 (*m*, PCy, 2H), 1.73 – 1.66 (*m*, PCy, 2H), 1.65 – 1.55 (*m*, PCy, 6H), 1.35 – 1.21 (*m*, PCy, 5H), 1.17 – 1.03 ppm (*m*, PCy, 5H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, C₆D₆):** -16.3 ppm (*s*); **RMN DEPT ²⁹Si{¹H} (99.4 MHz, C₆D₆):** -12.77 ppm (*s*); **RMN ¹³C{¹H} (100.3 MHz, C₆D₆):** 146.74 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 26.9 Hz), 135.95 (*s*, C arom), 134.55 (*s*, C arom), 133.36 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 2.8 Hz), 130.03 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 5.0 Hz), 128.69 (*s*, C arom), 128.29 (*s*, C arom), 124.68 (*s*, C arom), 34.56 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 14 Hz), 31.0 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 17.5 Hz), 29.39 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 8.4 Hz), 27.63 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 14.5 Hz), 27.53 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 9.9 Hz), 26.79 (*s*, PCy), 22.28 ppm (*d*; SiCH₂, ³J_{CP} = 26.1 Hz); **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3067, 3052, 2926, 2849 (*s*), 2696 (*w*), 2134 [Si-H] *stretch* (*vs*, *br*), 1951, 1884, 1819, 1589, 1466, 1430, 1268, 1118, 818, 736 (*s*). **MS FAB+:** *m/z* 469. **Anal. Calc. C₃₁H₃₉PSi;** C = 79.10%, H = 8.35%; **Enc. C = 79.06%, H = 8.83%**

Para L7:

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆): 7.62 – 7.58 (*m*, CH arom., 2H), 7.38 (*pseudo-d*, CH arom., ¹J_{HH} = 7.4 Hz; 1H), 7.20 – 7.17 (*m*, CH arom., 3H), 7.07 – 7.04 (*m*, CH arom., 2H), 7.04 – 6.99 (*m*, CH arom., 1H), 4.82 (*m*, SiH, ¹J_{H_{Si}} = 194.8 Hz; 1H), 3.07 (*dd*, SiCH₂, ²J_{HH} = 13.5 Hz, ³J_{HH} = 2.9 Hz; 1H), 2.94 (*dd*, SiCH₂, ²J_{HH} = 13.5 Hz, ³J_{HH} = 4.2 Hz; 1H), 2.01 – 1.84 (*m*, PCy, 4H), 1.72 – 1.52 (*m*, PCy, 8H), 1.38 – 1.00 (*m*, PCy, 10H), 0.36 ppm (*d*, SiCH₃, ³J_{HH} = 3.75 Hz; 3H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, C₆D₆):** -16.5 ppm (*s*); **RMN DEPT ²⁹Si{¹H} (99.4 MHz, C₆D₆):** -11.99 ppm; **RMN ¹³C{¹H} (50.3 MHz, C₆D₆):** 146.9 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 28.15 Hz), 136.2 (*s*, C arom), 134.6 (*s*, C arom), 132.9 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 3.02 Hz), 132.6 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 18.09 Hz), 129.4 (*d*; C arom, ¹J_{CP} = 5.02 Hz), 129.3 (*s*, C arom), 128.4 (*s*, C arom), 127.8 (*s*, C arom), 124.1 (*s*, C arom), 34.1 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 15.1 Hz), 30.6 (*dd*; PCy, ¹J_{CP} = 18.1, 1.0 Hz), 29.1 (*dd*; PCy, ¹J_{CP} = 12.1, 8.0 Hz), 27.21 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 23.1 Hz), 27.18 (*m*; PCy); 26.4 (*d*; PCy, ¹J_{CP} = 2.0 Hz); 23.1 (*d*; SiCH₂, ³J_{CP} = 25.13 Hz), -5.81 ppm (*d*; SiCH₃, ⁵J_{CP} = 2.01 Hz); **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3067, 2999, 2923, 2850 (*s*), 2125 [Si-H] *stretch* (*vs*, *br*), 1951, 1881, 1814 (*w*), 1586, 1448, 1428 (*m*), 1268, 1249, 1158, 1115, 876, 840, 698, 488. **MS FAB+:** *m/z* 345. **Anal. Calc. C₂₆H₃₇PSi;** C = 76.42%, H = 9.13%; **Enc. C = 76.28%, H = 9.76%.**

Para ^cPCH₂-Li:

RMN ¹H (500 MHz, C₆D₆): 7.15 (*m*, CH arom; 1H), 7.04 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 7.11$ Hz; 2H), 6.97 (*m*, CH arom; 1H), 6.34 (*br*, CH₂; 1H), 2.49 (*br*, CH₂, 1H), 2.08 (*m*, 6H), 1.92 (*s*, CH₃ TMEDA, 12H), 1.80 – 1.60 (*s*, 4H para CH₂N de la TMEDA coordinada; *m*, PCy 4H), 1.65 (*d*, PCy, $J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 2H), 1.46 (*dd*, PCy, $J_{\text{HH}} = 25.3, 12.7$ Hz, 2H), 1.35 – 1.05 (*m*, PCy, 8H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, C₆D₆):** -14.2 ppm (*s*); **RMN ⁷Li (77.4 MHz, C₆D₆):** 0.8 ppm (*s*); **RMN ¹³C{¹H} (50.3 MHz, C₆D₆):** 132.6 (*s*), 131.7 (*s*), 130.3 (*d*; $J_{\text{CP}} = 5.03$ Hz), 128.4 (*s*), 125.1 (*s*), 121.09 (*br*), 106.4 (*br*), 56.3 (*s*), 45.2 (*s*), 33.7 (*d*; $J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz), 32.2 (*d*; $J_{\text{CP}} = 3.78$ Hz), 30.68 (*s, br*), 30.25 (*d*; $J_{\text{CP}} = 9.72$ Hz), 28.9 (*d*; $J_{\text{CP}} = 8.57$ Hz), 27.3 (*d*, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz), 26.6 (*s*); **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3055, 3023, 2952, 2923, 2846, 2799 (*br, vs*); 1884, 1834 (*w*); 1577, 1466, 1295, 1027, 953, 718, 597, 482 (*sh, s*).



Figura SE.4. (a) *A la izquierda* – Coloración de la disolución del organolitio PL2 tras una hora de reacción después de la adición de *n*-BuLi. (b) *En medio* – Coloración adquirida tras adición del correspondiente silano, con formación de HCl gas. (c) *A la derecha* – apariencia de los ligantes tras purificación y evaporación de disolvente.

8.8 Síntesis de complejos fosfinosililplatino

8.8.1 Síntesis del complejo $[\text{Pt}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)\}_2]$

En un matraz de 25 mL, se pesaron 50 mg (0.051 mmol) de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ que se disolvieron en 5 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesaron 35 mg (0.1 mmol) de ligante L4 que se disolvieron en 2 mL de benceno seco. Gota a gota se adicionó la disolución de ligante al metal en agitación, observando un cambio de coloración gradual de amarillo a incoloro tras 20 minutos de reacción. La disolución se dejó en agitación durante 24 horas, de la cual tras finalizar se evaporó el disolvente hasta quedar un aceite de color beige. Adición de 2 mL de hexano seco induce la precipitación de sólido y formación de pequeños cristales. Mediante uso de microcolumna de celita (pipeta Pasteur con algodón y celita), se lava el sólido con hexano (cinco porciones de 2 mL) para eliminar trifenilfosfina y ligante libre. Con el uso de diclorometano se recupera el compuesto, insoluble en hexano, de la columna cromatográfica. Se obtuvo al compuesto **PtL4** como sólido beige-blanquecino (23 mg, 51% de rendimiento).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 7.29 (*pseudo t*, CH arom., 2H), 7.14 (*t*, CH arom., $J_{\text{HSi}} = 6.1$ Hz; 2H), 7.10 (*t*, CH arom., $J_{\text{HSi}} = 6.9$ Hz; 2H), 6.93 (*pseudo dd*, CH arom., 2H), 2.49 – 2.38 (*m*, 2H), 2.21 (*dd*, AB SiCH_2^- , $^2J_{\text{HH gem}} = 12.9$, $^3J_{\text{HPt}} = 40$ Hz, 2H), 2.17 (*t*, PCy, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 2H), 1.99 – 1.78 (*m*, $-\text{SiCH}_2^-$, $^3J_{\text{HPt}} = 35$ Hz; PCy, 10H), 1.78 – 1.70 (*pseudo d*, PCy, 2H), 1.69 – 1.57 (*pseudo d*, PCy, 8H), 1.57 – 1.50 (*m*, PCy, 4H), 1.48 – 1.41 (*pseudo d*, PCy, 2H), 1.38 – 1.02 (*m*, PCy, 13H), 1.01 – 0.91 (*pseudo ddt*, PCy, 2H), 0.37 (*q*, $J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz; PCy, 2H), 0.13 (*s*, SiCH_3 , $^3J_{\text{HPt}} = 32$ Hz; 6H), -0.33 ppm (*s*, SiCH_3 , $^3J_{\text{HPt}} = 21$ Hz; 6H); **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, CDCl_3):** 17.5 ppm (*s*, $^1J_{\text{PPt}} = 1575.4$ Hz; $^2J_{\text{PSi trans}} = 130.6$ Hz); **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.5 MHz, CDCl_3):** 150.9 (*d*; $^1J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz), 130.7 (*s*), 129.3 (*s*), 128.3 (*s*), 124.0 (*s*), 122.8 (*t*; $J_{\text{CP}} = 19$ Hz), 42.9 (*pseudo t*; $J_{\text{CP}} = 4.0$, $J_{\text{CPt}} = 12.9$ Hz), 36.0 (*t*; $J_{\text{CP}} = 20.5$, $J_{\text{CPt}} = 21.2$ Hz), 31.9 (*t*; $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz), 31.3 (*t*; $-\text{SiCH}_2^-$, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz), 30.4 (*s*; $J_{\text{CPt}} = 18$ Hz), 28.7 (*s*), 28.3 (*pseudo t*; $J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz), 27.6 (*pseudo t*; $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz), 27.4 (*pseudo t*; $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz), 27.3 (*pseudo t*; $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz), 26.7 (*t*; $J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz), 26.6 (*s*), 26.3 (*s*), 6.89 (*pseudo t*; $^3J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz; $^2J_{\text{CPt}} = 132.5$ Hz), 4.48 ppm (*pseudo t*; $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz; $^2J_{\text{CPt}} = 64.1$ Hz). **IR (ν_{max} KBr)/ cm^{-1} :** 3087 (vw); 2931, 2887, 2849 (s); 1945, 1919, 1804 (vw); 1586 (sh); 1471, 1446, 1233, 1112 (sh, s); 1042, 842, 809, 744, 665, 497 (s).

8.8.2 Síntesis del complejo [PtH(PPh₃)₂{(C₆H₁₁)₂P(*o*-C₆H₄CH₂SiPh₂)}]

En un matraz de 25 mL, se pesaron 50 mg (0.051 mmol) de [Pt(PPh₃)₃] que se disolvieron en 5 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesaron 24 mg (0.051 mmol) de ligante L6 que se disolvieron en 2 mL de benceno seco. Gota a gota se adicionó la disolución de ligante al metal en agitación, observando un cambio de coloración gradual de amarillo a incoloro. La disolución se dejó en agitación durante 24 horas, de la cual tras finalizar se evaporó el disolvente hasta quedar un aceite de color beige. Adición de 2 mL de hexano seco induce la precipitación de sólido. Mediante uso de microcolumna de celita (pipeta Pasteur con algodón y celita), se lava el sólido con hexano (cinco porciones de 2 mL) para eliminar trifenilfosfina y ligante libre. Con el uso de diclorometano se recupera el compuesto, insoluble en hexano, de la columna cromatográfica y posterior evaporación mediante presión reducida. Se obtuvo al compuesto **PtL6** como sólido blanco (23 mg, 49% de rendimiento).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): 7.58 (*t*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz; 5H), 7.46 (*d*, CH arom, $J_{\text{HH}} = 6$ Hz; 3H), 7.26 – 7.19 (*m*, CH arom., 15H), 7.11 – 7.04 (*m*, CH arom., 6H), 2.88 (*d*, SiCH₂, $^4J_{\text{HP}} = 4.8$ Hz; $^3J_{\text{HPt}} = 46.4$ Hz; 2H), 1.88 (*m*, PCy 2H), 1.52 – 1.36 (*m*, PCy, 8H), 1.29 – 1.21 (*m*, PCy, 2H), 1.14 – 0.96 (*m*, PCy, 6H), 0.90 – 0.75 (*m*, PCy, 4H), -1.87 ppm (*dd*, PtH, $^2J_{\text{HP trans}} = 145.6$ Hz; $^2J_{\text{HP cis}} = 28.4$ Hz; $^1J_{\text{HPt}} = 973.8$ Hz; 1H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, CDCl₃):** 33.15 (*s*, PtPPh₃, $^1J_{\text{PPt}} = 1632.9$ Hz; $^2J_{\text{PSi trans}} = 147.4$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10.1$ Hz), 23.5 ppm (*s*; Cy₂Pt, $^1J_{\text{PPt}} = 2394.4$ Hz; $^2J_{\text{PP}} = 10.1$ Hz); **RMN ²⁹Si{¹H}{³¹P} (79.4 MHz, CDCl₃):** 12.32 ppm (*s*, $^1J_{\text{SiPt}} = 1181.4$ Hz); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, CDCl₃):** 150.1 (*d*; C arom $^1J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz), 145.8 (*d*, C arom, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz), 137.7 (*d*, C arom, $J_{\text{CP}} = 35.8$ Hz, $J_{\text{Cpt}} = 16$ Hz), 135.6 (*s*, C arom, $J_{\text{Cpt}} = 24$ Hz), 134.8 (*d*, C arom, $J_{\text{CP}} = 13$ Hz, $J_{\text{Cpt}} = 19.4$ Hz), 132.9 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz), 131.6 (*s*, C arom), 129.6 (*s*, C arom), 129.3 (*s*, C arom), 128.0 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz), 126.8 (*s*, C arom), 123.7 (*d*; C arom, $J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz), 36.1 (*d*, PCy_{ipso}, $^1J_{\text{CP}} = 24.7$ Hz), 29.8 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz), 28.6 (*s*; PCy, $J_{\text{Cpt}} = 19.1$ Hz), 27.5 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz), 27.0 (*d*; SiCH₂, $J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz), 26.6 (*d*; PCy, $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz), 26.1 ppm (*s*, PCy). **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3062, 3046, 2926, 2835 (*m*); 2035 [Pt-H] *stretch* (*m, sh*); 1959, 1884, 1812, 1586 (*w*); 1475, 1435, 1260, 1089, 1026, 1003, 849, 770, 738, 698, 493 (*s*).

8.8.3 Síntesis del complejo [Pt{(C₆H₁₁)₂P(o-C₆H₄CH₂Si(C₆H₅)(CH₃))₂]

En un matraz de 25 mL, se pesaron 50 mg (0.051 mmol) de [Pt(PPh₃)₃] que se disolvieron en 5 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesaron 42 mg (0.1 mmol) de ligante L7 que se disolvieron en 2 mL de benceno seco. Gota a gota se adicionó la disolución de ligante al metal en agitación, observando un cambio de coloración gradual de amarillo intenso a un amarillo pálido. La disolución se dejó en agitación durante 24 horas, de la cual tras finalizar se evaporó el disolvente hasta quedar un aceite de color beige. Adición de 2 mL de hexano seco induce la precipitación de sólido. Mediante uso de microcolumna de celita (pipeta Pasteur con algodón y celita), se lava el sólido con hexano (cinco porciones de 2 mL) para eliminar trifenilfosfina y ligante libre. Con el uso de diclorometano se recupera el compuesto, insoluble en hexano, de la columna cromatográfica y posterior evaporación mediante presión reducida. Se obtuvo al compuesto **PtL7** como sólido beige (21 mg, 41% de rendimiento).

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): 7.42 – 7.35 (*m*, CH arom., 6H), 7.24 – 7.11 (*m*, CH arom., 10H), 6.91 - 6.38 (*m*, CH arom., 2H), 2.70 (*dd*, AB –SiCH₂, ²J_{HH gem} = 12.9, ³J_{HPt} = 42.4 Hz, 2H), 2.63 (*m*, PCy, 2H), 2.47 (*t*, J_{HH} = 12 Hz; 2H), 2.23 – 2.08 (*m*, SiCH₂, PCy, 8H), 2.00 (*d*, J_{HH} = 13.2 Hz), 1.93 – 1.76 (*m*, 10H), 1.59 – 1.44 (*m*, 7H), 1.40 – 1.19 (*m*, 8H), 1.17 – 1.05 (*m*, 2H), 0.5 (*q*, J_{HH} = 12.8 Hz, 2H), -0.95 ppm (*s*, SiCH₃, ³J_{HPt} = 21.1 Hz; 6H); **RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, CDCl₃):** 14.29 ppm (*s*, ¹J_{PPt} = 1508.2 Hz; ²J_{PSi trans} = 134.5 Hz); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, CDCl₃):** 150.3 (*m*, C arom), 148.3 (*m*, C arom), 134.4 (*s*, C arom), 130.9 (*m*, C arom), 130.8 (*s*, C arom), 129.6 (*s*, C arom), 127.1 (*s*, C arom), 126.5 (*s*, C arom), 124.4 (*s*, C arom), 42.7 (*m*, PCy), 35.7 (*m*, PCy), 32.1 (*t*, PCy, J_{CP} = 6 Hz), 29.8 (*s*, PCy), 29.2 (*s*, PCy), 28.6 (*s*), 27.4 (*pseudo dt*), -1.94 ppm (*t*, SiCH₃, ³J_{CP} = 5.4 Hz). **IR (ν_{max} KBr)/cm⁻¹:** 3065, 3045, 2930, 2846 (*m to s, br*); 1952, 1882, 1809 (*w*); 1586, 1465, 1445, 1264, 1116, 912, 800, 735, 497

8.9 Síntesis de complejos haluro de Ni(II)

8.9.1 Síntesis general de complejos $[\text{NiX}(\text{PEt}_3)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{R})]$, con X = Br, I, y R = Me, OMe, NMe₂

En un matraz de 25 mL, se pesaron 300 mg (1.1 mmol) de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ al cual se agregó 10 mL de hexano seco con vigorosa agitación. Con el uso de una microjeringa, se adicionó gota a gota 486 μL de PEt_3 . La disolución inmediatamente adquirió una tonalidad naranja intensa, la cual se dejó en agitación durante 10 minutos. En un vial, se pesó el correspondiente haluro de arilo el cual se disolvió en 5 mL de hexano seco: 240 mg (1.1 mmol) de 4-iodotolueno; 220 mg (1.1 mmol) de 4-bromo-N,N-dimetilanilina; 257 mg (1.1 mmol) de 4-iodoanisol.

Gota a gota se agregó la disolución del correspondiente haluro de arilo en la disolución de Ni/ PEt_3 , el cual se dejó en agitación durante 24 horas. Finalizado este tiempo, el sólido formado se filtró usando cánula con filtro y se dejó a vacío para eliminar trazas de tretilfosfina. Posteriormente, el sólido se disolvió en 15 mL de hexano seco el cual se pasó a través de microcolumna de celita (pipeta Pasteur con algodón y celita) para eliminar partículas de níquel metálico. La disolución filtrada se llevó a temperatura baja (-32 °C), de la cual cristales correspondientes se obtuvieron en gran abundancia, y que se lavaron con 2 mL de pentano frío. Se obtuvieron los compuestos: ***trans*- $[\text{NiI}(\text{PEt}_3)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})]$** como cristales amarillo-café (335 mg, 59.4% de rendimiento); ***trans*- $[\text{NiI}(\text{PEt}_3)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})]$** como cristales naranjas (460 mg, 79% de rendimiento); ***trans*- $[\text{NiBr}(\text{PEt}_3)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)]$** como cristales amarillos (490 mg, 90% rendimiento).

Para *trans*- $[\text{NiI}(\text{PEt}_3)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})]$:

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.26 (*d*, Ar-CH_{orto}, ³J_{HH} = 7.5 Hz; 2H), 6.87 (*d*, Ar-CH_{meta}, ³J_{HH} = 7.5 Hz; 2H), 2.19 (*s*, Ar-CH₃; 3H), 1.49 (*tp*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.6 Hz, |²J_{HP} + ⁴J_{HP}| = 3.5 Hz; 12H), 0.99 ppm (*ρ*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.6 Hz; 18H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 11.3 ppm (*s*); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, C₆D₆):** 154.12 (*t*, Ni-C_{ipso}, ²J_{CP} = 33.4 Hz), 137.02 (*t*, Ni-C_{orto}, ³J_{CP} = 3.7 Hz), 130.23 (*t*, Ni-C_{para}, ⁵J_{CP} = 2.8 Hz), Ni-C_{meta} (traslape de señales de benceno residual), 20.95 (*s*, Ar-CH₃), 16.31 (*t*, PCH₂CH₃, |¹J_{CP} + ³J_{CP}| = 13.2 Hz), 8.40 ppm (*s*, PCH₂CH₃).

Para *trans*- $[\text{NiI}(\text{PEt}_3)_2(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})]$:

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.17 (*m*, Ar-CH_{meta}; 1H), 6.77 (pseudo *dt*, Ar-CH_{orto}, ³J_{HH} = 6.9, ⁵J_{HP} = 2.2 Hz; 2H), 3.40 (*s*, Ar-OCH₃; 3H), 1.48 (*qt*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.5, |²J_{HP} + ⁴J_{HP}| = 3.5 Hz; 12H), 0.99 ppm (*ρ*,

PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.6 Hz; 18H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 11.6 ppm (s); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, C₆D₆):** 156.33 (t; Ni-C_{para}, ⁵J_{CP} = 2.5 Hz), 144.73 (t; Ni-C_{ipso}, ²J_{CP} = 34.1 Hz), 136.88 (t; Ni-C_{meta}, ⁴J_{CP} = 3.7 Hz), 113.91 (t; Ni-C_{orto}, ³J_{CP} = 2.4 Hz), 54.59 (s, Ar-OCH₃), 16.36 (t; PCH₂CH₃, |¹J_{CP} + ³J_{CP}| = 13.2 Hz), 8.41 (s, PCH₂CH₃); **Anal. Calc. C₁₉H₃₇NiOP₂I;** C = 43.13%, H = 7.05%; **Enc.** C = 43.05%, H = 7.06%.

Para trans-[NiBr(PEt₃)₂(p-C₆H₄NMe₂)]:

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.23 (d, Ar-CH_{meta}, ³J_{HH} = 6.6 Hz; 2H), 6.64 (d, Ar-CH_{orto}, ³J_{HH} = 6.9 Hz; 2H), 2.60 (s, Ar-N(CH₃)₂; 6H), 1.43 (m, PCH₂CH₃; 12H), 1.05 ppm (p, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.6 Hz; 18H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 10.9 ppm (s); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, C₆D₆):** 147.00 (t; Ni-C_{para}, ⁵J_{CP} = 2.2 Hz), 137.1 (t; Ni-C_{meta}, ³J_{CP} = 3.0 Hz), 136.15 (t; Ni-C_{ipso}, ²J_{CP} = 35.0 Hz), 113.99 (t; Ni-C_{orto}, ⁴J_{CP} = 2.4 Hz), 40.97 (s, Ar-N(CH₃)₂), 15.03 (t; PCH₂CH₃, |¹J_{CP} + ³J_{CP}| = 12.5 Hz), 8.44 ppm (s, PCH₂CH₃); **Anal. Calc. C₁₉H₃₇NiOP₂I;** C = 48.52%, H = 8.14%, N = 2.83%; **Enc.** C = 48.18%, H = 8.21%, N = 2.78%.

8.9.2 Síntesis de complejos [NiF(PEt₃)₂(p-C₆H₄R)], con R = Me, OMe, NMe₂

trans-[NiF(PEt₃)₂(p-C₆H₄Me)]:

En un matraz de 25 mL, se pesaron 300 mg (0.58 mmol) de *trans*-[NiI(PEt₃)₂(p-C₆H₄Me)], que se disolvieron en 10 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesó 163 mg (1.75 mmol, 3 equivalentes) de fluoruro de tetrametilamonio (TMAF). Posteriormente se agregó el TMAF a la disolución del complejo de níquel y se dejó en agitación durante 10 horas. Pasado el tiempo, mediante columna de celita, se filtró la disolución para eliminar trazas de TMAF sin reaccionar. LA disolución filtrada se llevó a presión reducida para eliminar disolvente. Se obtuvo el compuesto *trans*-[NiF(PEt₃)₂(p-C₆H₄Me)] como un líquido viscoso de color café (150 mg, 63% de rendimiento).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.38 (d, Ar-CH_{orto}, ³J_{HH} = 7.2 Hz; 2H), 6.83 (d, Ar-CH_{meta}, ³J_{HH} = 7.6 Hz; 2H), 2.19 (s, Ar-CH₃; 3H), 1.26 (qt, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.3, |²J_{HP} + ⁴J_{HP}| = 3.5 Hz; 12H), 1.05 ppm (p, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.6 Hz; 18H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 10.91 ppm (d, ²J_{PF} = 50.2 Hz); **¹⁹F{¹H} (376.5 MHz, C₆D₆):** -358.14 ppm (t, ²J_{FP} = 50.8 Hz); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, C₆D₆):** 145.42 (dt; Ni-C_{ipso}, ²J_{CP} = 34, ²J_{CF} = 27 Hz) 137.39 (s; Ni-C_{orto}), 129.56 (t; Ni-C_{meta}, ⁵J_{CP} = 2.5 Hz), 127.36 (s; Ni-C_{para}), 21.02 (s, Ar-N(CH₃)₂), 13.37 (t; PCH₂CH₃, |¹J_{CP} + ³J_{CP}| = 11.2 Hz), 8.21 (s, PCH₂CH₃).

***trans*–[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OMe)]:**

En un matraz de 25 mL, se pesaron 300 mg (0.56 mmol) de *trans*–[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OMe)], que se disolvieron en 10 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesó 158 mg (1.70 mmol, 3 equivalentes) de fluoruro de tetrametilamonio (TMAF). Posteriormente se agregó el TMAF a la disolución del complejo de níquel y se dejó en agitación durante 4 horas. Pasado el tiempo, mediante columna de celita, se filtró la disolución para eliminar trazas de TMAF sin reaccionar. LA disolución filtrada se llevó a presión reducida para eliminar disolvente. Se obtuvo el compuesto *trans*–[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄Me)] como un líquido viscoso de color amarillo (160 mg, 67% de rendimiento).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.31 (*d*, Ar-CH_{meta}, ³J_{HH} = 6.2 Hz; 2H), 6.76 (pseudo *dt*, Ar-CH_{meta}, ³J_{HH} = 7.6, ⁵J_{HP} = 2.1 Hz; 2H), 3.42 (*s*, Ar-CH₃; 3H), 1.27 (*qt*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.4, |²J_{HP} + ⁴J_{HP}| = 3.1 Hz; 12H), 1.11 ppm (*p*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.5 Hz; 18H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 10.06 ppm (*d*, ²J_{PF} = 49.8 Hz); **¹⁹F{¹H} (376.5 MHz, C₆D₆):** -358.43 ppm (*t*, ²J_{FP} = 49.8 Hz); **RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, C₆D₆):** 156.26 (*s*; Ni-C_{para}), 137.23 (*s*; Ni-C_{meta}), 135.93 (*dt*; Ni-C_{ipso}, ²J_{CP} = 35.4, ²J_{CF} = 26.5 Hz), 113.14 (*s*; Ni-C_{orto}), 54.56 (*s*, Ar-OCH₃), 13.40 (*t*; PCH₂CH₃, |¹J_{CP} + ³J_{CP}| = 11.2 Hz), 8.22 ppm (*s*, PCH₂CH₃).

***trans*–[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄NMe₂)]:**

En un matraz de 25 mL, se pesaron 300 mg (0.6 mmol) de *trans*–[NiBr(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄Me₂)], que se disolvieron en 10 mL de benceno seco con vigorosa agitación. En un vial, se pesó 170 mg (1.82 mmol, 3 equivalentes) de fluoruro de tetrametilamonio (TMAF). Posteriormente se agregó el TMAF a la disolución del complejo de níquel y se dejó en agitación durante 4 horas. Pasado el tiempo, mediante columna de celita, se filtró la disolución para eliminar trazas de TMAF sin reaccionar. LA disolución filtrada se llevó a presión reducida para eliminar disolvente. El sólido obtenido se disolvió en hexano (2 mL) y se dejó por 24 horas a -32 °C, del cual pequeños cristales verde-amarillo crecieron los cuales se lavaron con pentano frío. Se obtuvo el compuesto *trans*–[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄Me)] como sólido cristalino de color verde-amarillo (240 mg, 91% de rendimiento).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆): 7.47 (*d*, Ar-CH_{orto}, ³J_{HH} = 6.2 Hz; 2H), 6.78 (*d*, Ar-CH_{meta}, ³J_{HH} = 6.8, ⁵J_{HP} = 2 Hz; 2H), 2.76 (*s*, Ar-N(CH₃)₂; 6H), 1.45 (*tp*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.7, |²J_{HP} + ⁴J_{HP}| = 4 Hz; 12H), 1.05 ppm (*p*, PCH₂CH₃; ³J_{HH} = 7.5 Hz; 18H); **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆):** 9.93 ppm (*d*, ²J_{PF} = 50.3 Hz); **¹⁹F{¹H}**

(376.5 MHz, C₆D₆): -358.31 ppm (*t*, ²J_{FP} = 50.4 Hz); RMN ¹³C{¹H} (100.5 MHz, C₆D₆): 146.97 (*t*; Ni-C_{para}, ⁵J_{CP} = 2 Hz); 137.35 (*s*; Ni-C_{orto}), 136.15 (*dt*; Ni-C_{ipso}, ²J_{CP} = 35.1, ²J_{CF} = 27.1 Hz), 113.66 (*s*; Ni-C_{meta}), 41.21 (*s*, Ar-N(CH₃)₂), 13.44 (*t*; PCH₂CH₃, |¹J_{CP} + ³J_{CP}| = 11.1 Hz), 8.26 ppm (*s*, PCH₂CH₃); **Anal.** **Calc.** C₂₀H₄₀NiFP₂N; C = 55.33%, H = 9.29%, N = 3.23%; **Enc.** C = 54.83%, H = 9.32%, N = 3.26%.



Figura SE.5. (a) A la izquierda – Coloración adquirida tras la adición de PEt₃ a la disolución de [Ni(COD)]₂ en hexano tras 10 minutos de reacción. (b) *En medio* – formación del complejo *trans*-[NiBr(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄NMe₂)], tras 24 horas de reacción. (c) A la derecha – complejo *trans*-[NiBr(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄NMe₂)] purificado en estado sólido.

8.10 REFERENCIAS

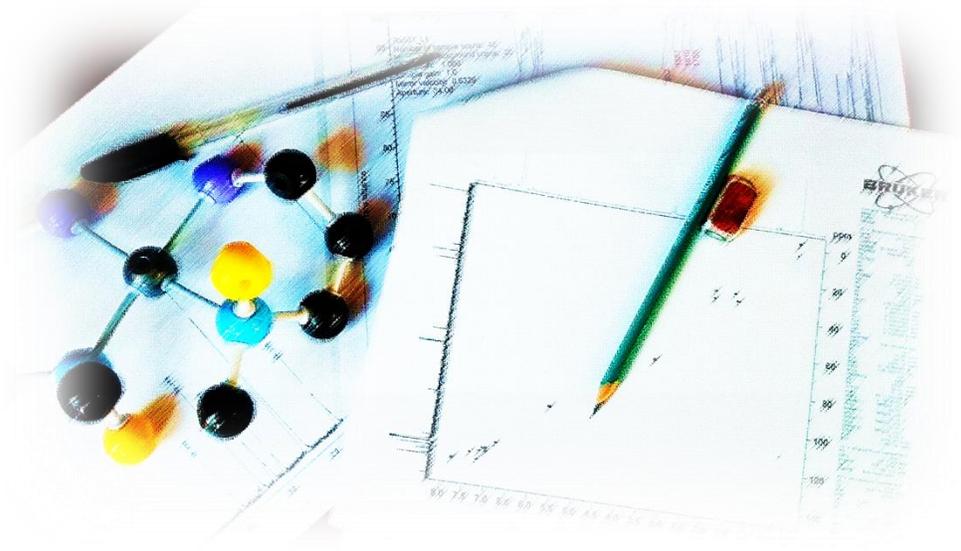
- [1] Armarego, W. L. (2017). Purification of laboratory chemicals, Butterworth-Heinemann.
- [2] Tricarbonyldichlororuthenium(II) dimer:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/288144?lang=es®ion=MX>
- [3] Rhodium(III) chloride hydrate:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/520772?lang=es®ion=MX>
- [4] Iridium(III) chloride hydrate:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/206245?lang=es®ion=MX>
- [5] Palladium(II) chloride anhydrous:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/76050?lang=es®ion=MX>

-
- [6] *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/29580?lang=es®ion=MX>
- [7] Triphenylphosphine:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/93092?lang=es®ion=MX>
- [8] Potassium tetrachloroplatinate(II):
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/520853?lang=es®ion=MX>
- [9] 1,2-dichlorotetramethyldisilane:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/415456?lang=es®ion=MX>
- [10] Chloropentamethyldisilane:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/490407?lang=es®ion=MX>
- [11] Chlorodimethylsilane:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/144207?lang=es®ion=MX>
- [12] Chlorodiphenylsilane:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/673935?lang=es®ion=MX>
[&cm_sp=Insite- -prodRecCold_xviews- -prodRecCold5-4](#)
- [13] Chlorodiisopropylsilane:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/375896?lang=es®ion=MX>
[&cm_sp=Insite- -prodRecCold_xviews- -prodRecCold5-5](#)
- [14] Chloro(methyl)phenylsilane:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/68645?lang=es®ion=MX>
[&cm_sp=Insite- -prodRecCold_xviews- -prodRecCold5-3](#)
- [15] Dicyclohexyl(2-methylphenyl)phosphine, (*discontinued*)*:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/651885?lang=es®ion=MX>

* Para esta tesis se usaron los últimos productos producidos hasta antes de ser descontinuado el producto.

ANEXOS

Datos de espectroscopía de RMN y cristalografía de Rayos X.



L. en C. (Química). Francisco José Palacios Can
Universidad Autónoma del Estado de Morelos

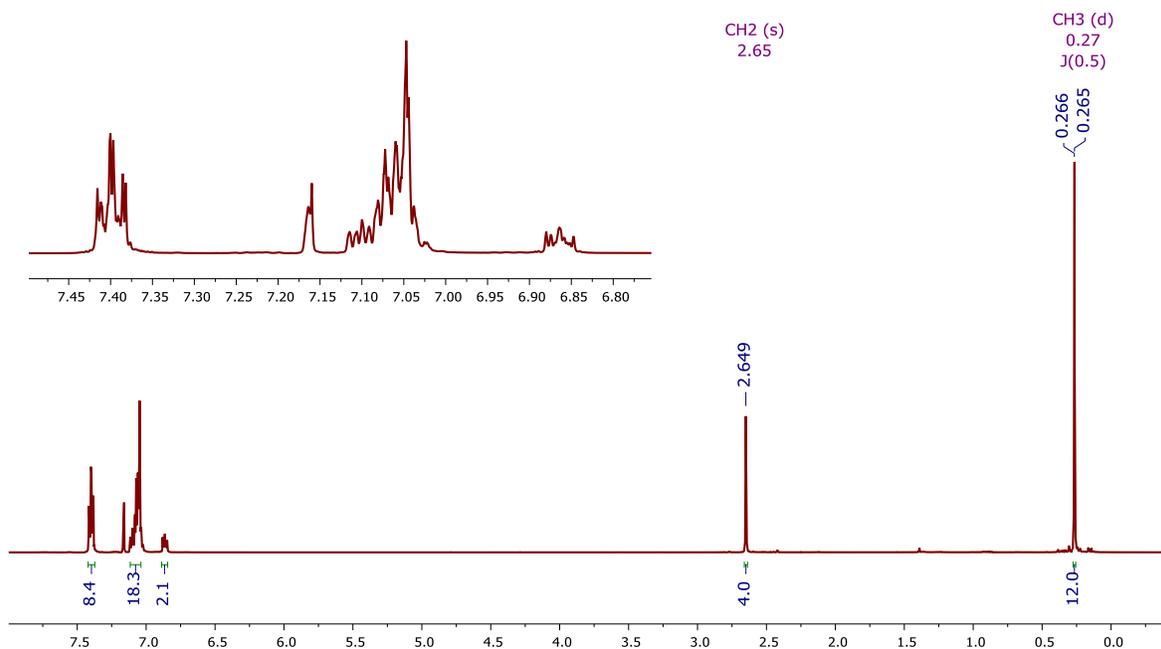


Figura A.1 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L1 en C_6D_6 a 25°C

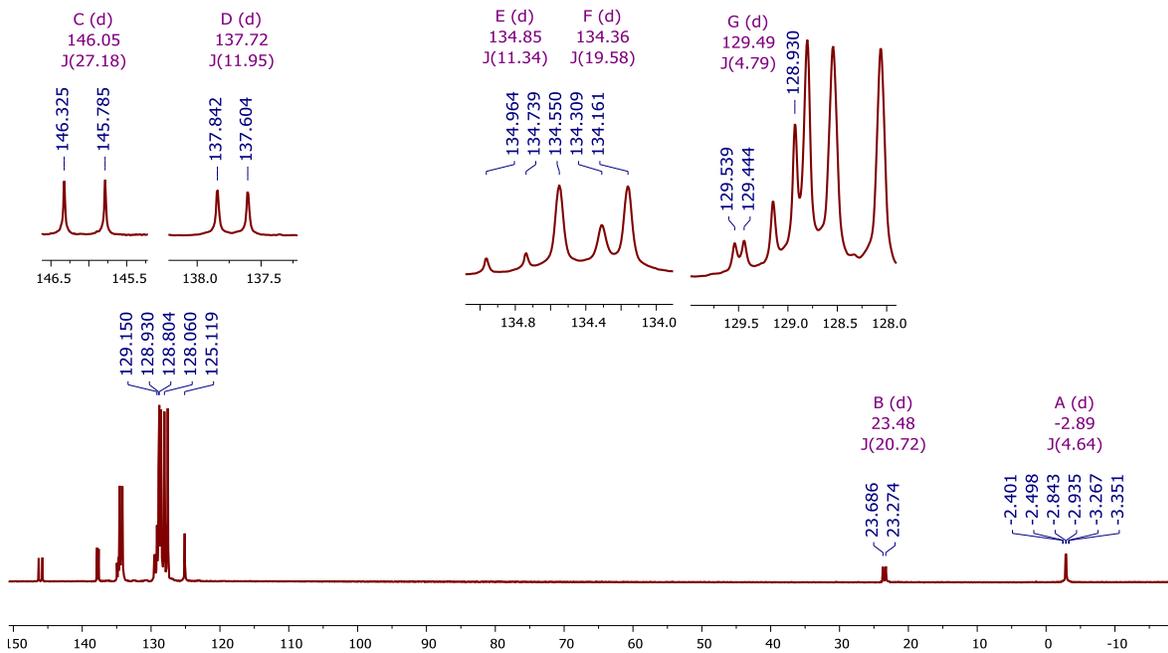


Figura A.2 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50.3 MHz del ligante L1 en C_6D_6 , a 25°C

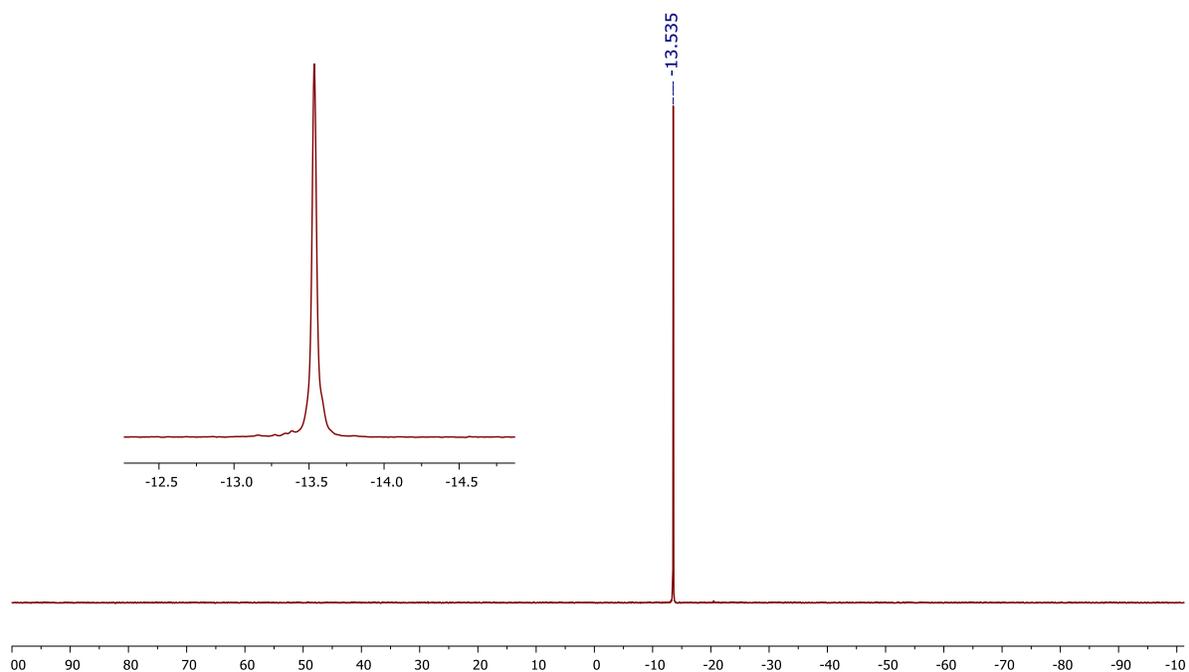


Figura A.3 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L1, en C_6D_6 a 25°C

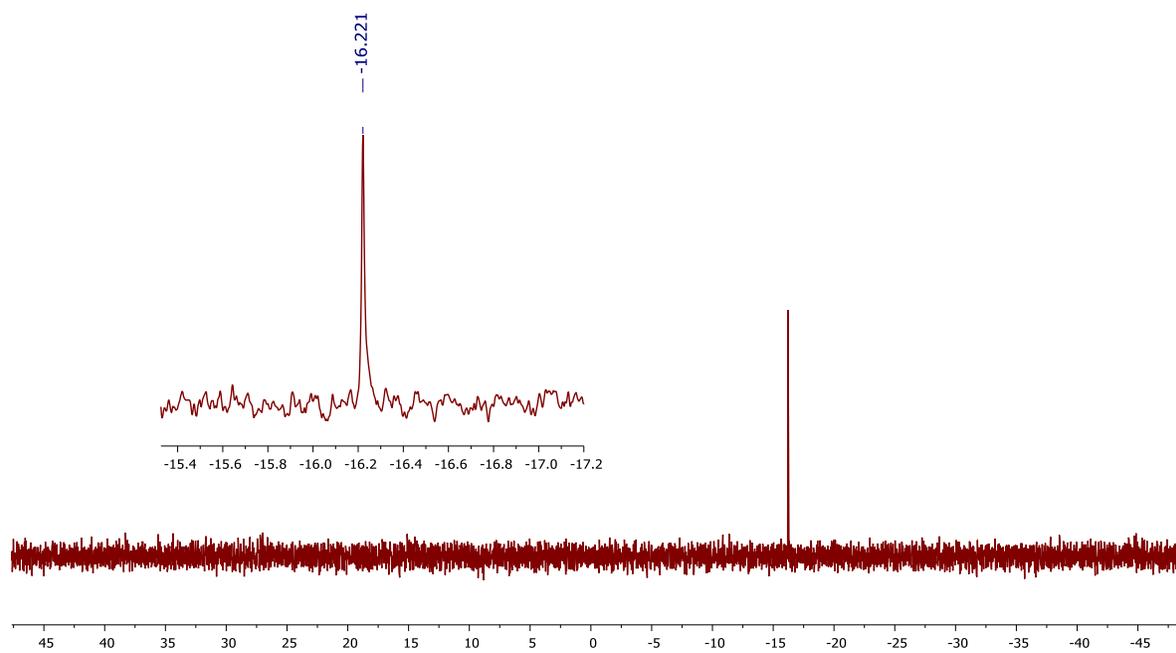


Figura A.4 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 99.4 MHz del ligante L1 en C_6D_6 , a 25°C

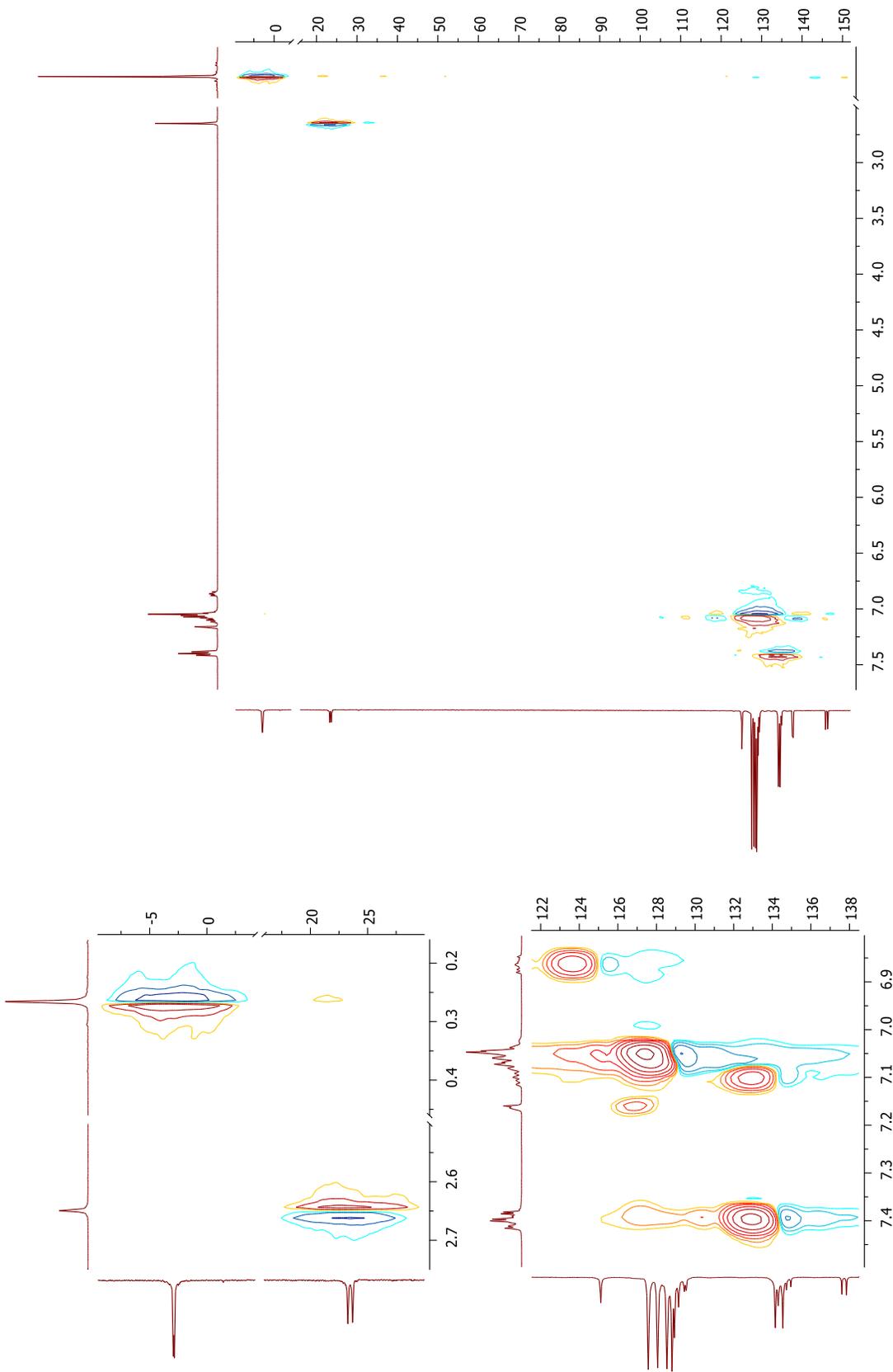


Figura A.5 – RMN HSQC ^1H - ^{13}C (^1H), 400 MHz del ligante L1 en C_6D_6 , a 25°C

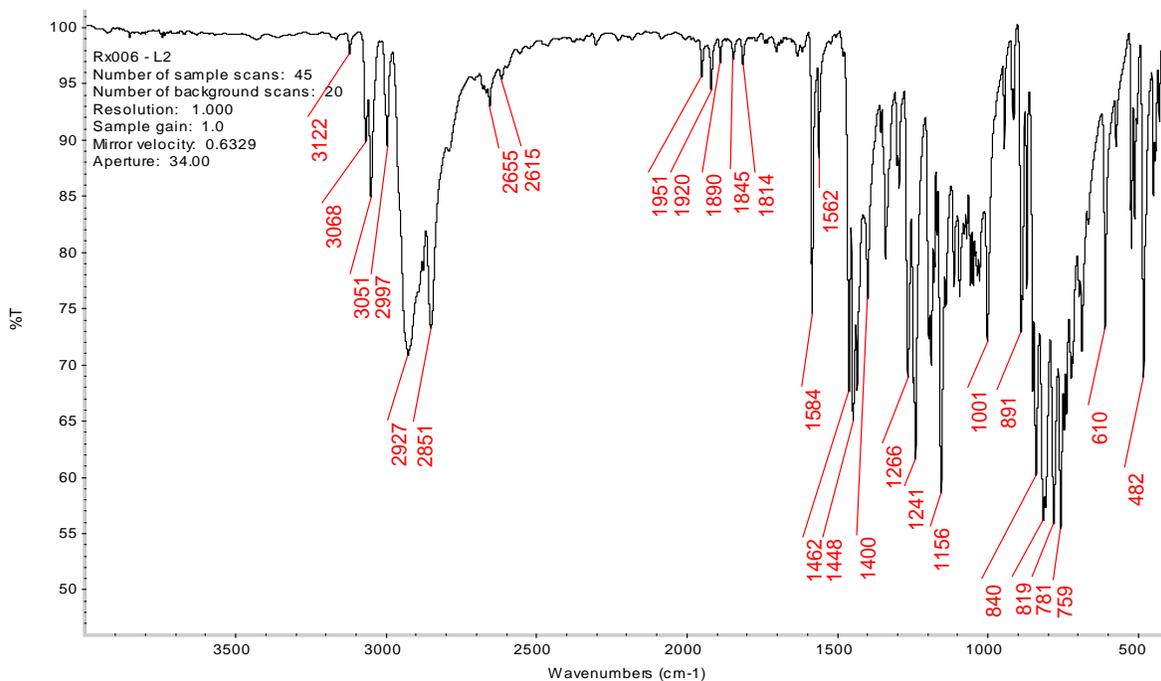


Figura A.6 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L1 a 25°C

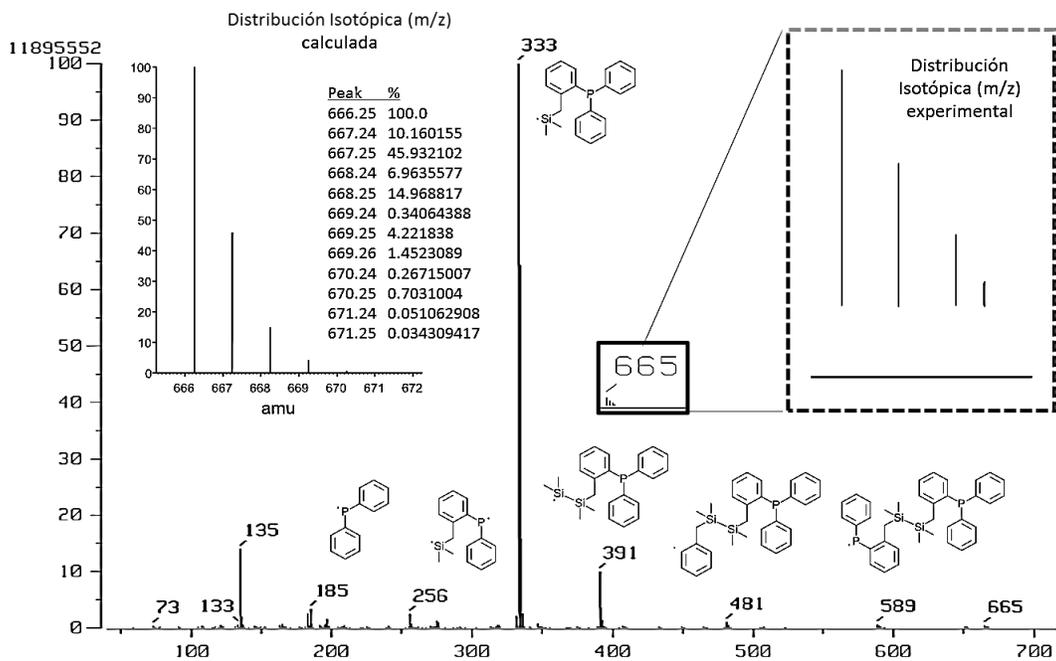


Figura A.7 – Espectro de Masas del ligante L1, técnica: impacto electrónico (EI+). Ion molecular: 665

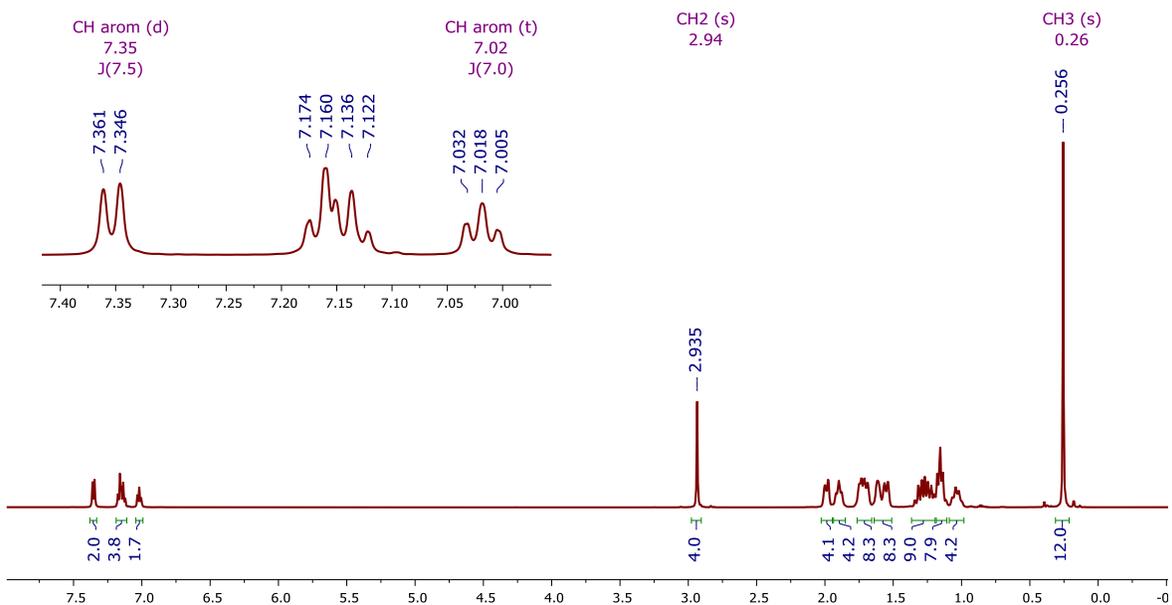


Figura A.8 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L2 en C_6D_6 a 25°C

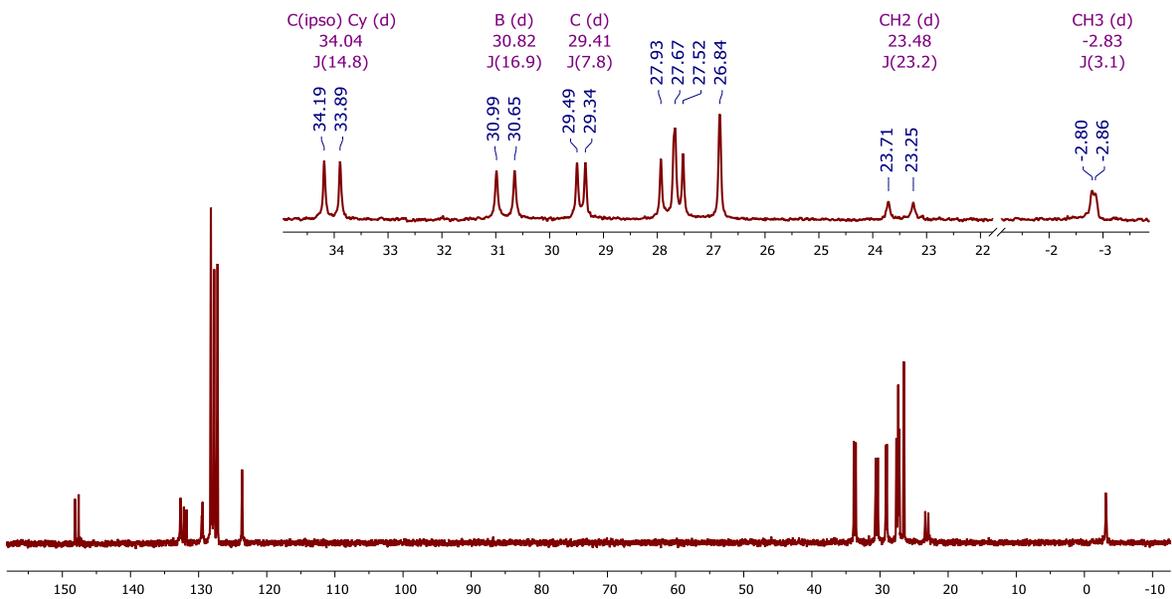


Figura A.9 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50.3 MHz del ligante L2 en C_6D_6 , a 25°C

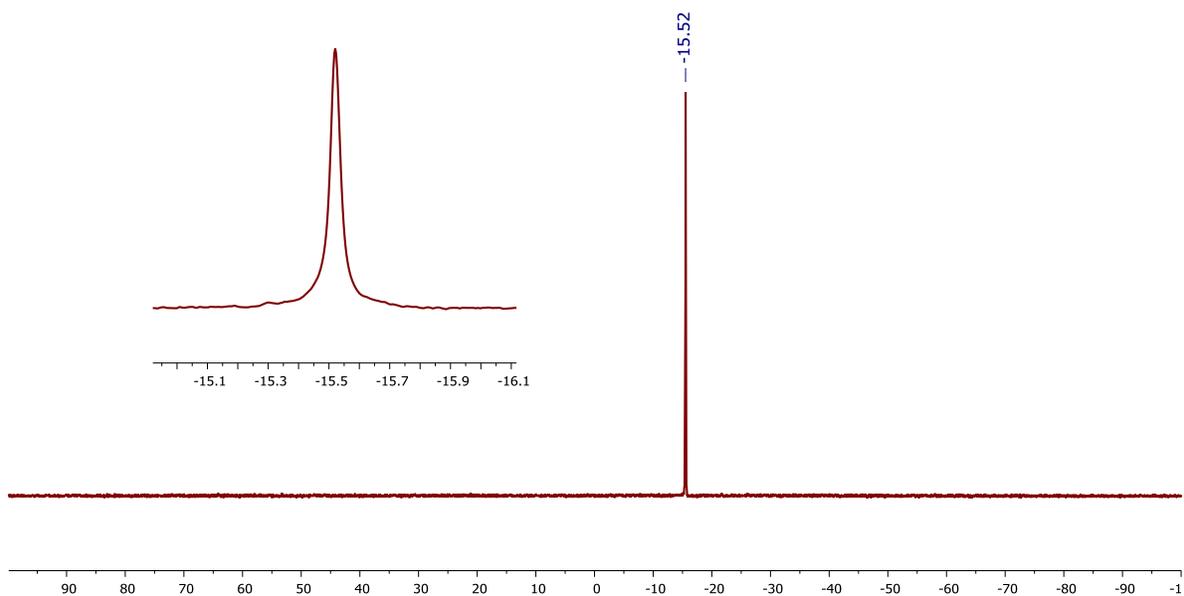


Figura A.10 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L2, en C_6D_6 a 25°C

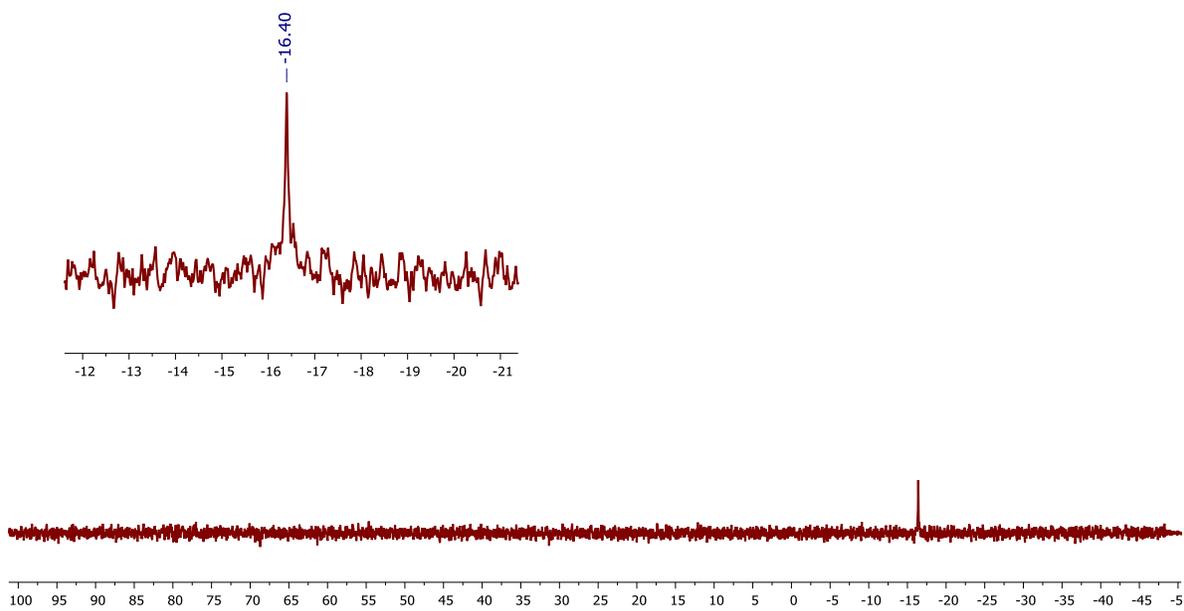


Figura A.11 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 99.4 MHz del ligante L2 en C_6D_6 , a 25°C

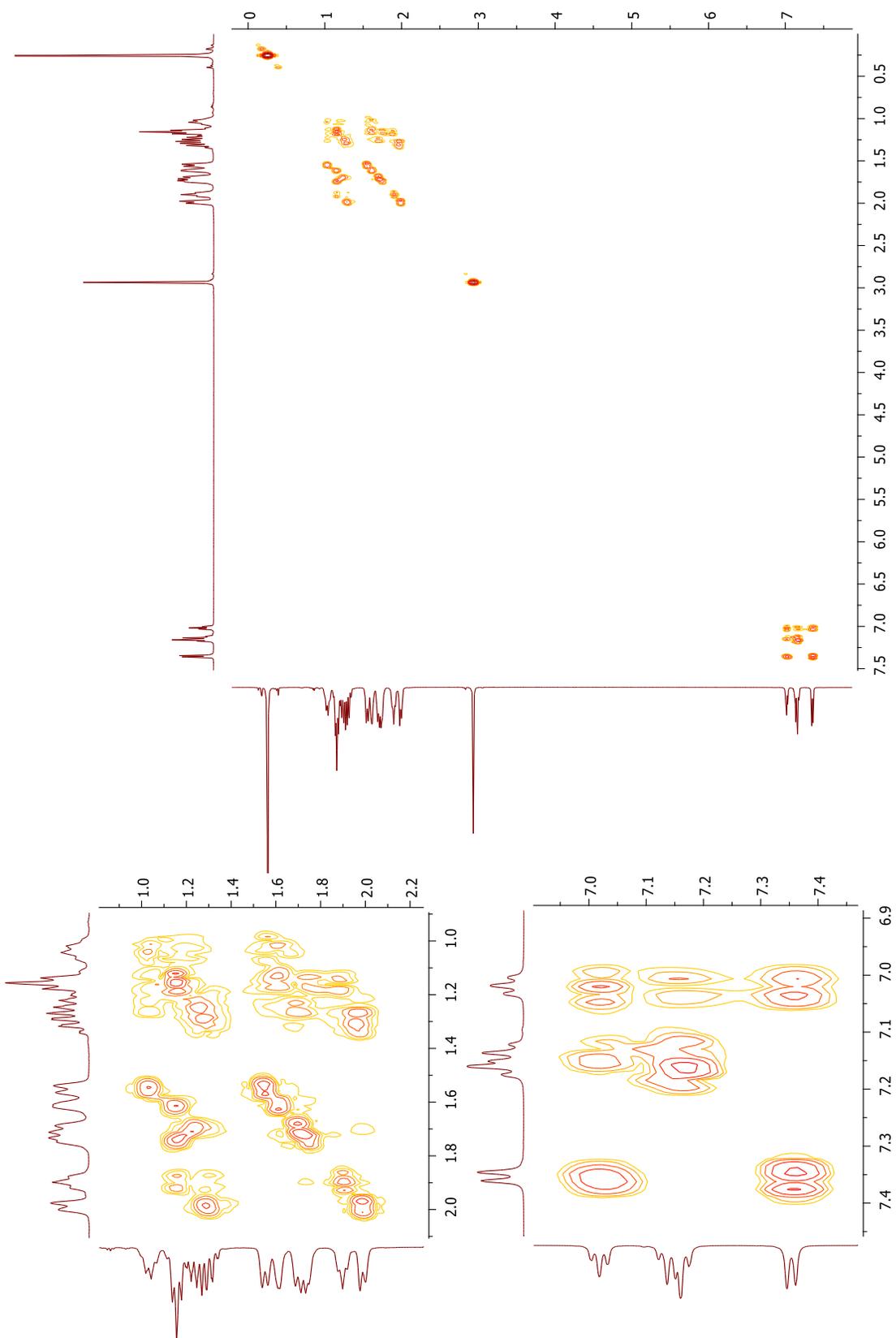


Figura A.12 – RMIN COSY (¹H, ¹H), 500 MHz del ligante L2 en C₆D₆, a 25 °C

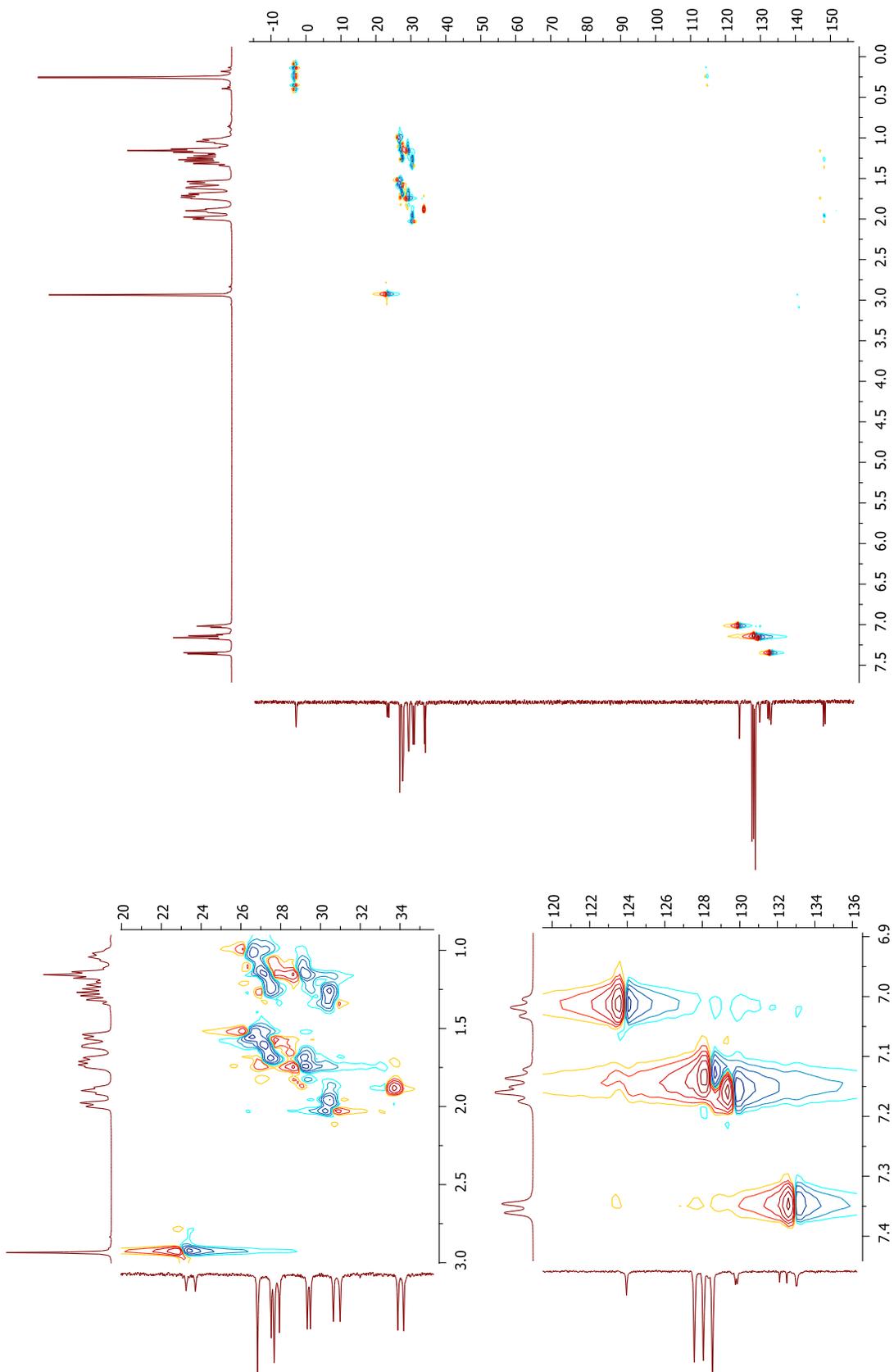


Figura A.13 – RMN HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 400 MHz del ligante L2 en C_6D_6 , a 25°C

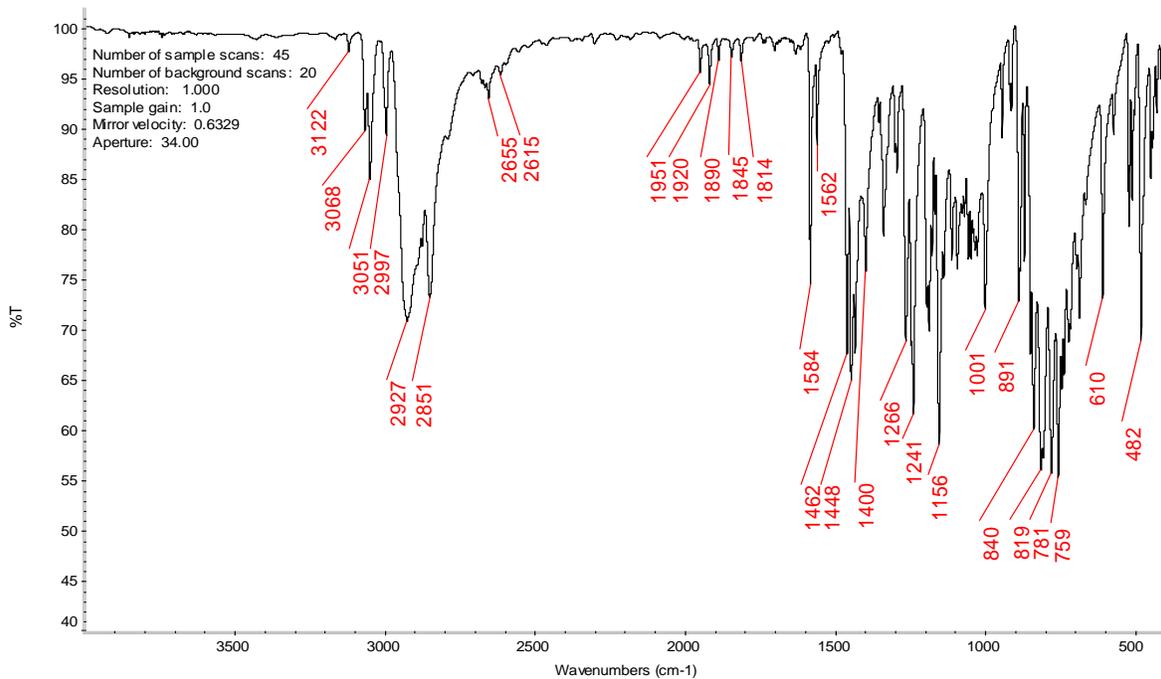


Figura A.14 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L2 a 25°C

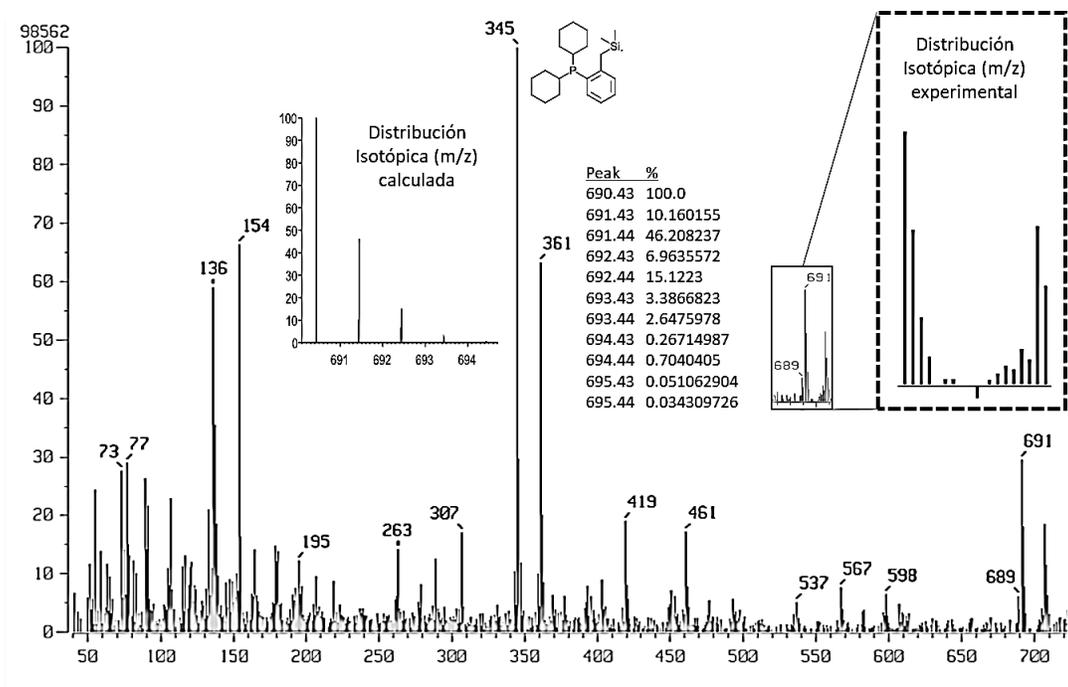


Figura A.15 – Espectro de Masas del ligante L2, técnica: FAB+. Ion molecular: 691

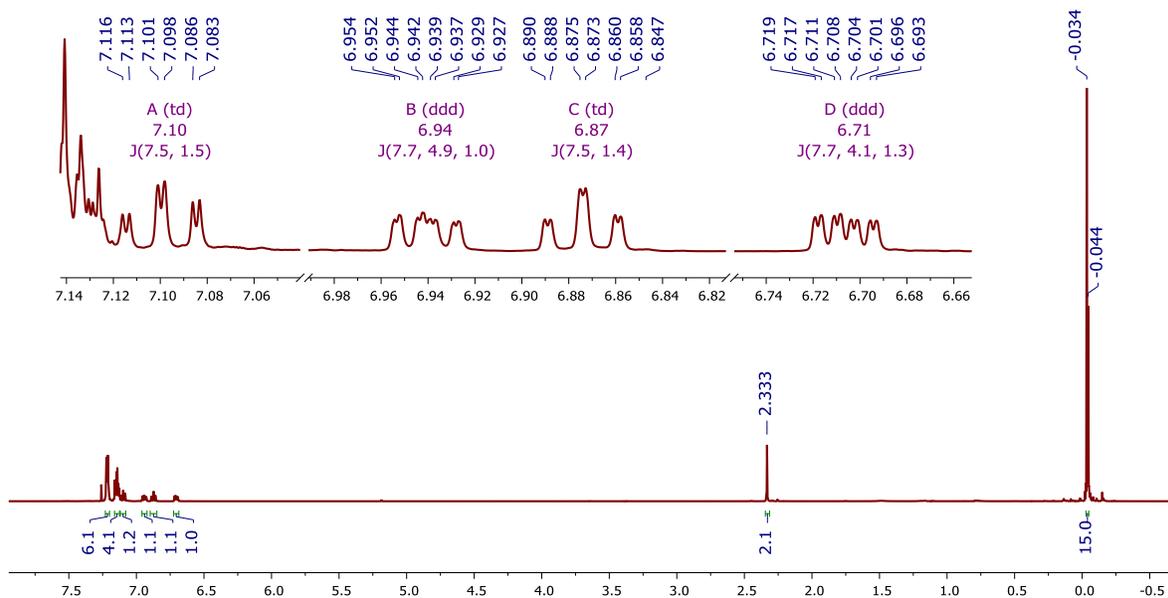


Figura A.16 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L3, en CDCl_3 a 25°C

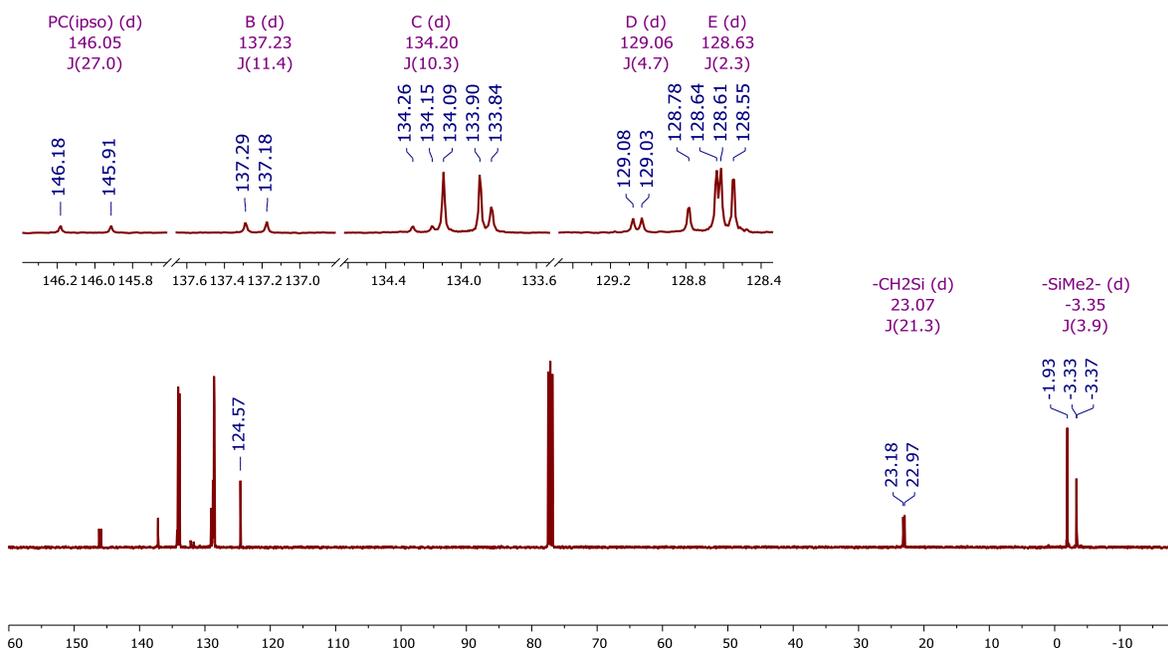


Figura A.17 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50.3 MHz del ligante L3, en CDCl_3 a 25°C

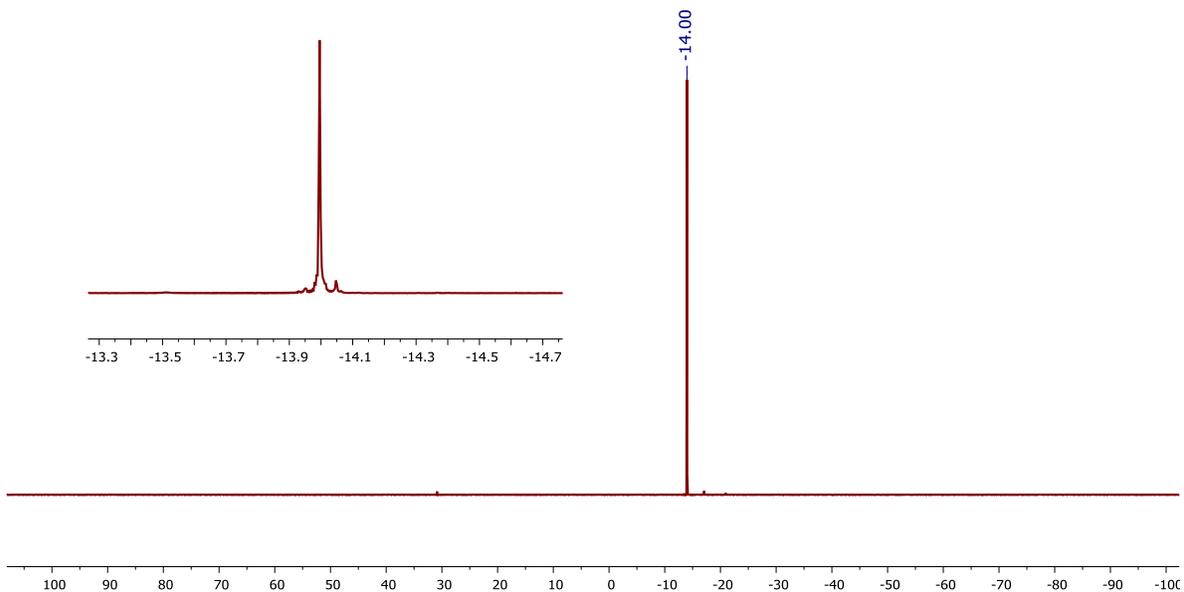


Figura A.18 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L3, en CDCl_3 a 25°C

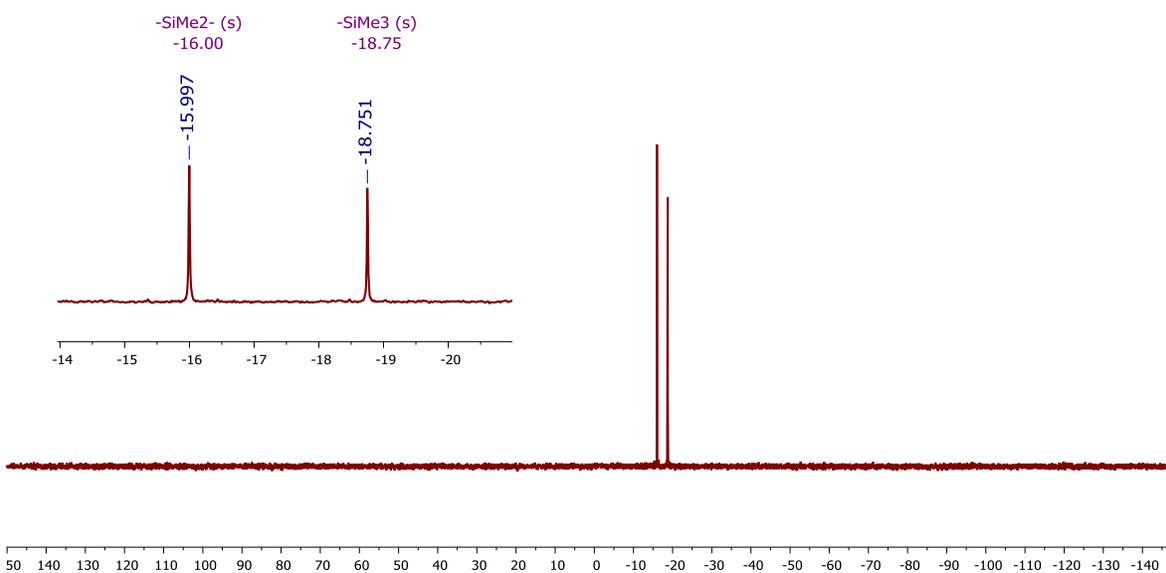


Figura A.19 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 79.5 MHz del ligante L3, en CDCl_3 a 25°C

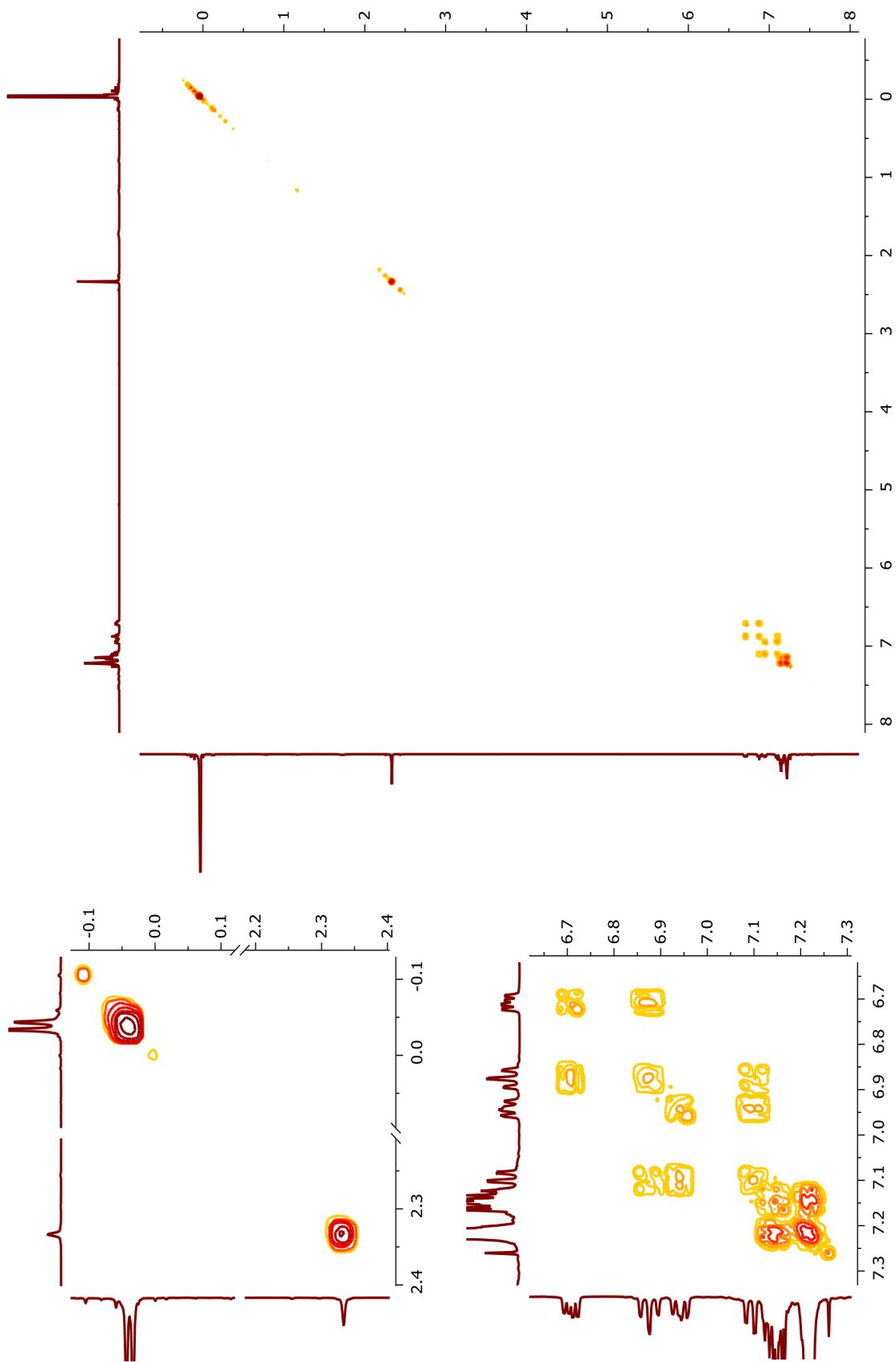


Figura A.20 –RMN COSY (^1H , ^1H), 500 MHz del ligante L3 en CDCl_3 , a 25°C

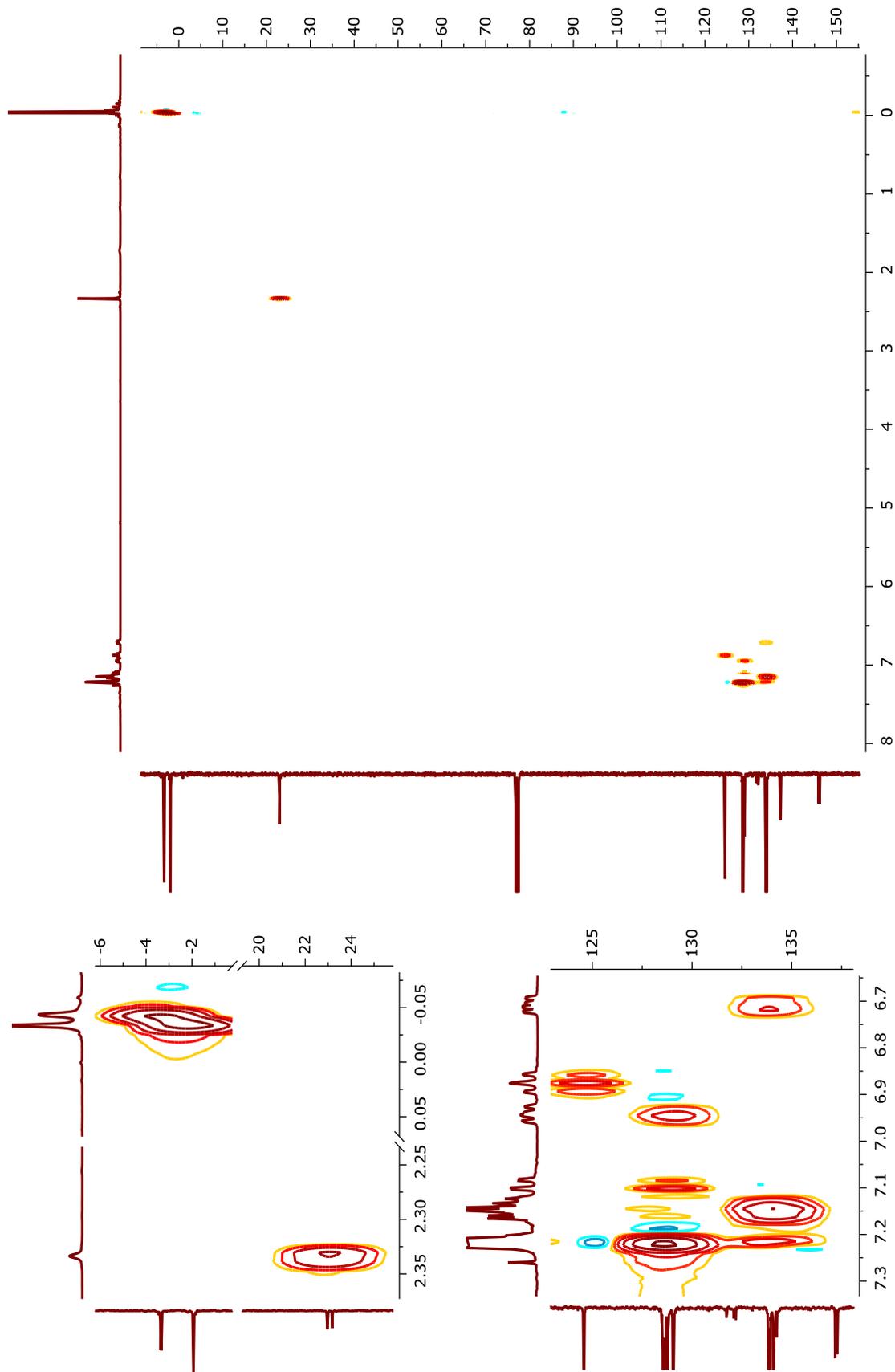


Figura A.21 – RMN HSQC ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 400 MHz del ligante L3 en CDCl_3 , a 25°C

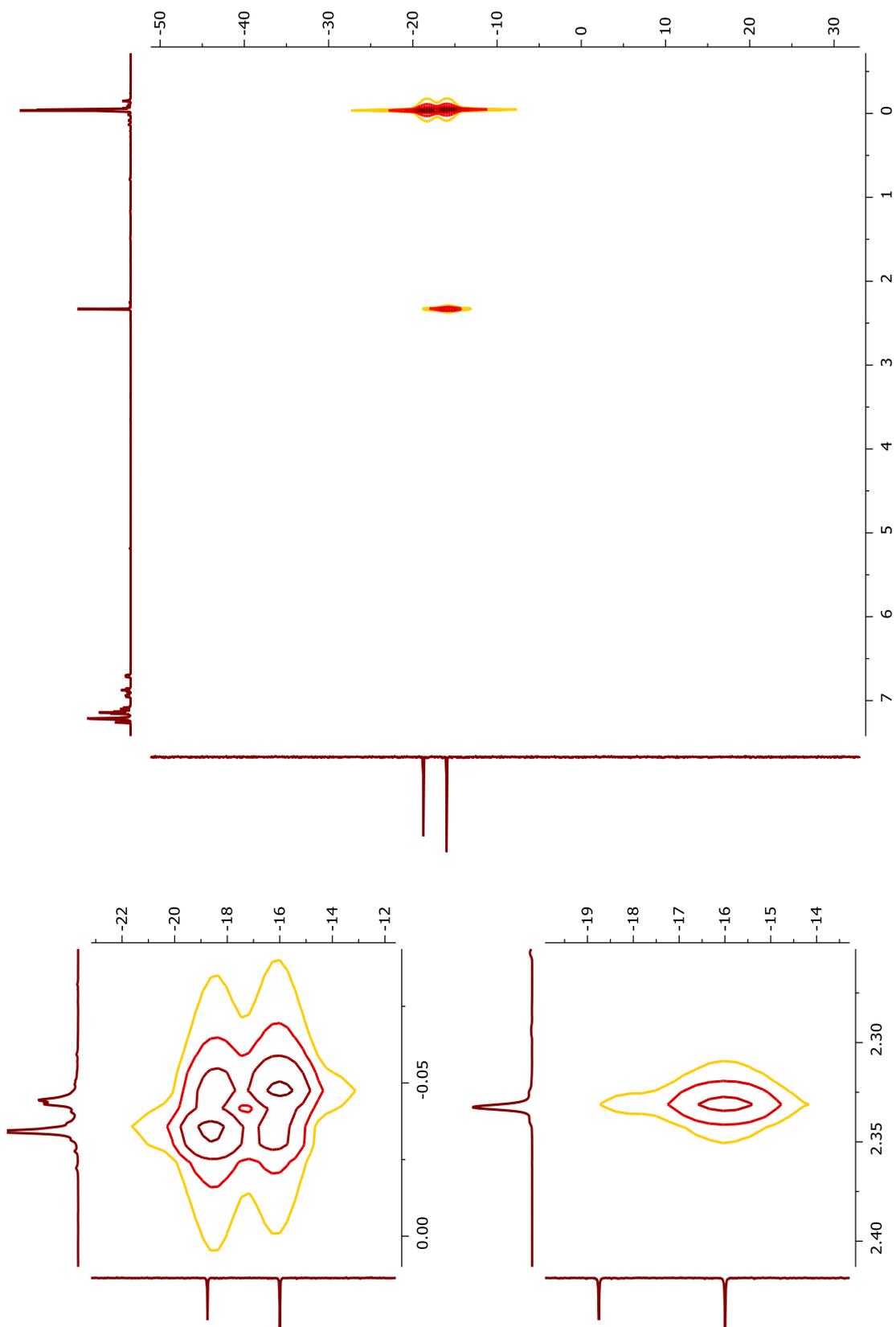


Figura A.22 – RMN HMBC $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 400 MHz del ligante L3 en CDCl_3 , a 25°C

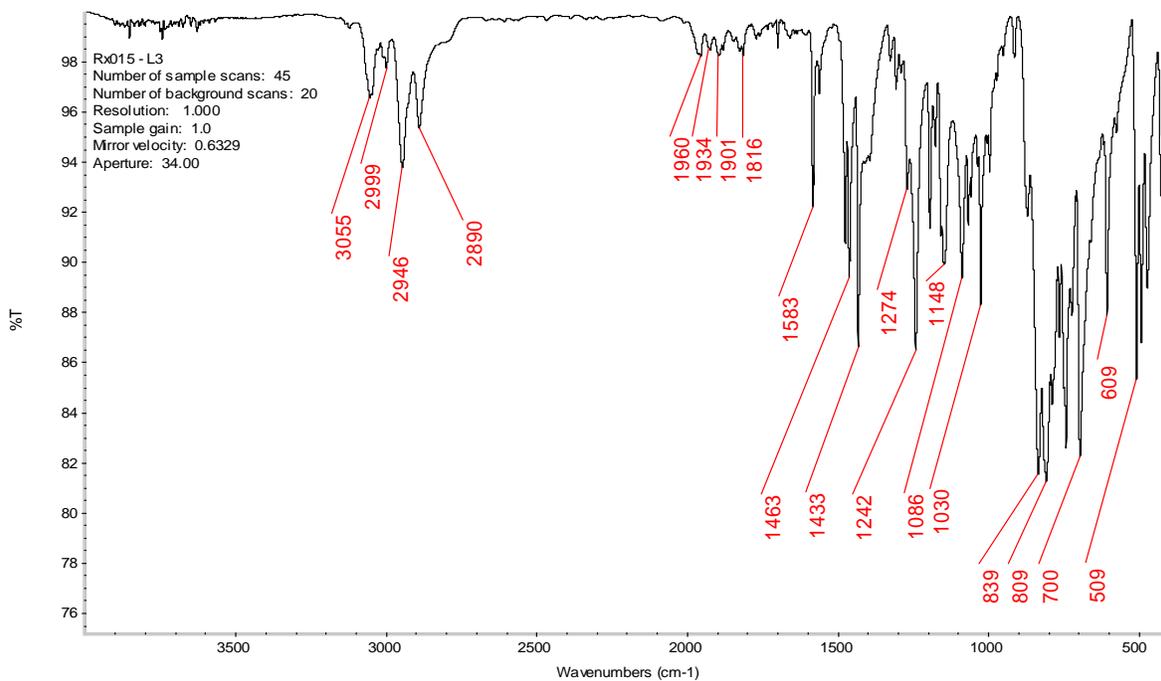


Figura A.23 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L3 a 25°C

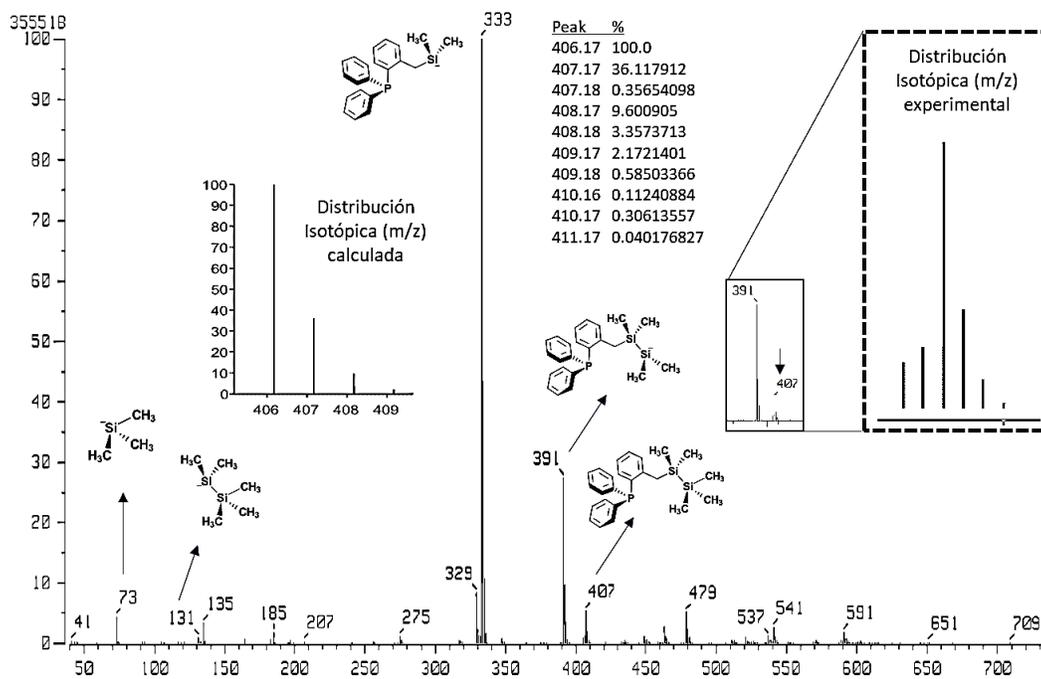


Figura A.24 – Espectro de Masas del ligante L3, técnica: EI+. Ion molecular: 407

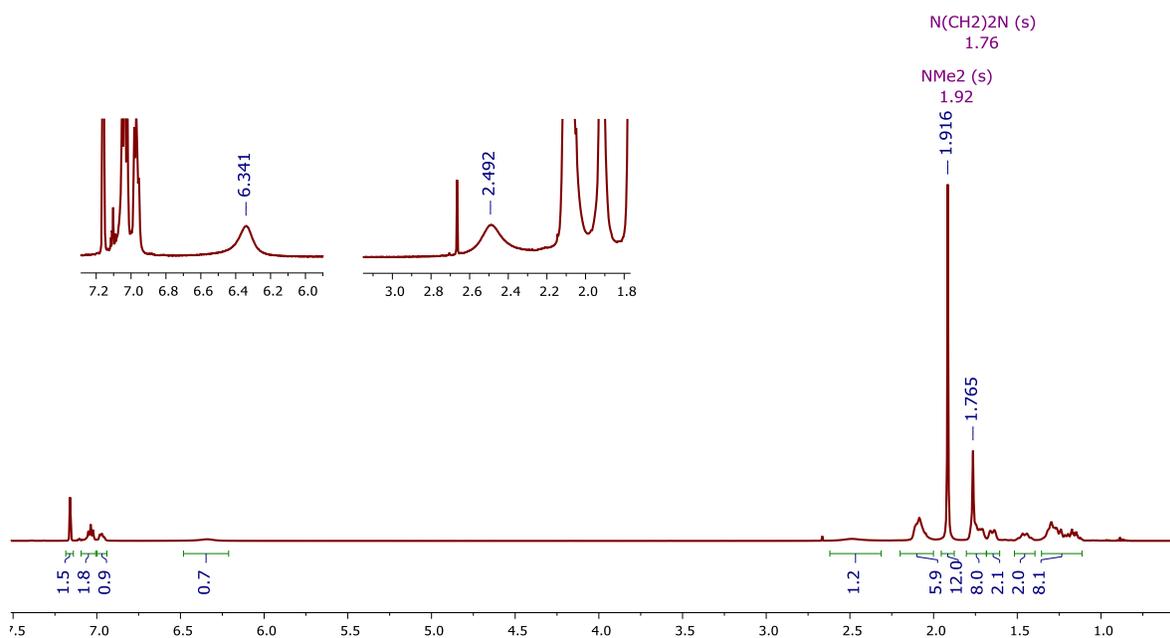


Figura A.25 – RMN 1H , 500 MHz del organolitiado $CyPCH_2-Li$, en C_6D_6 a $25^\circ C$

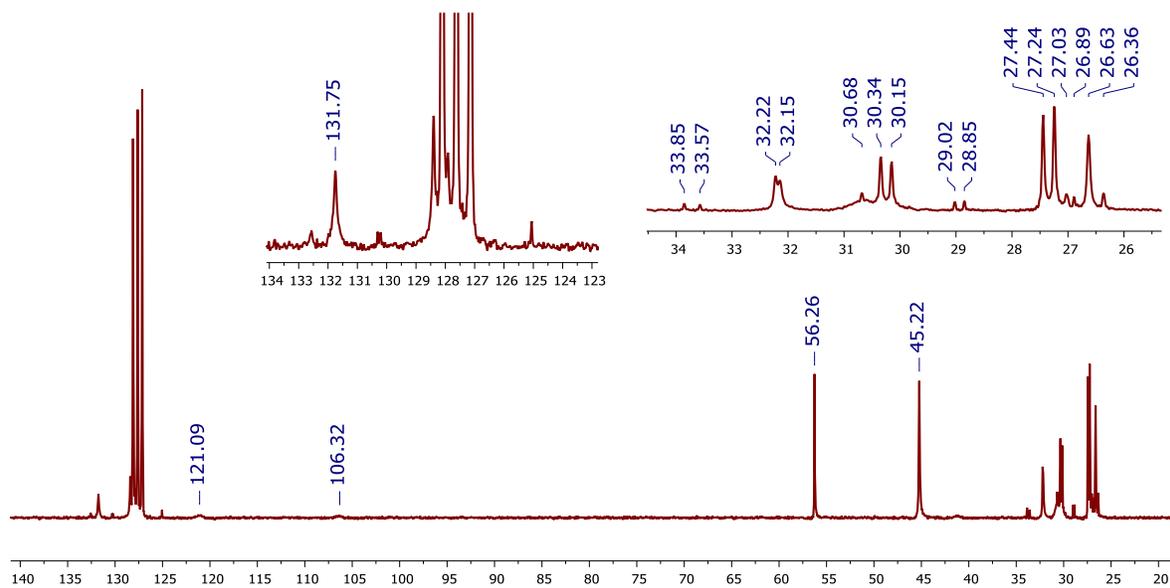


Figura A.26 – RMN $^{13}C\{^1H\}$, 50.3 MHz del organolitiado $CyPCH_2-Li$, en C_6D_6 a $25^\circ C$

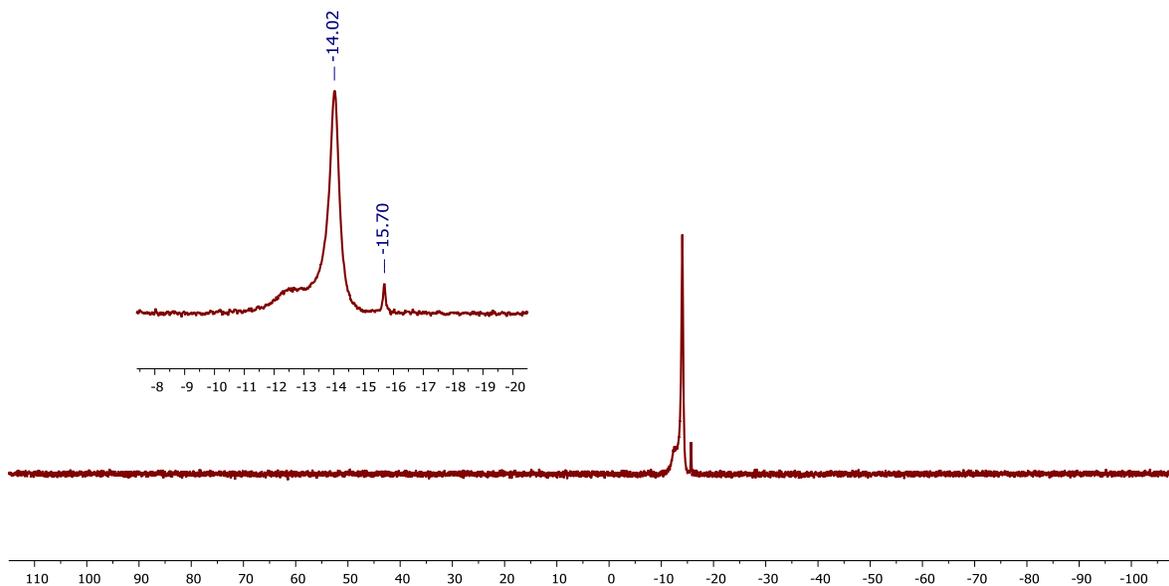


Figura A.27 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del organolitiado $\text{C}^{\text{y}}\text{PCH}_2\text{-Li}$, en C_6D_6 a 25°C

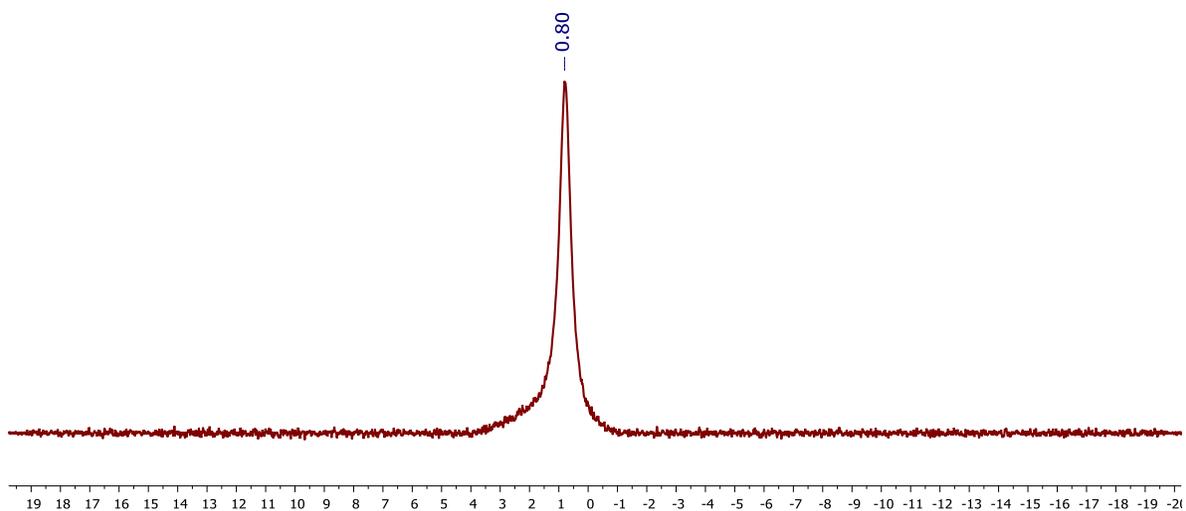


Figura A.28 – RMN ^7Li , 77 MHz del organolitiado $\text{C}^{\text{y}}\text{PCH}_2\text{-Li}$, en C_6D_6 a 25°C

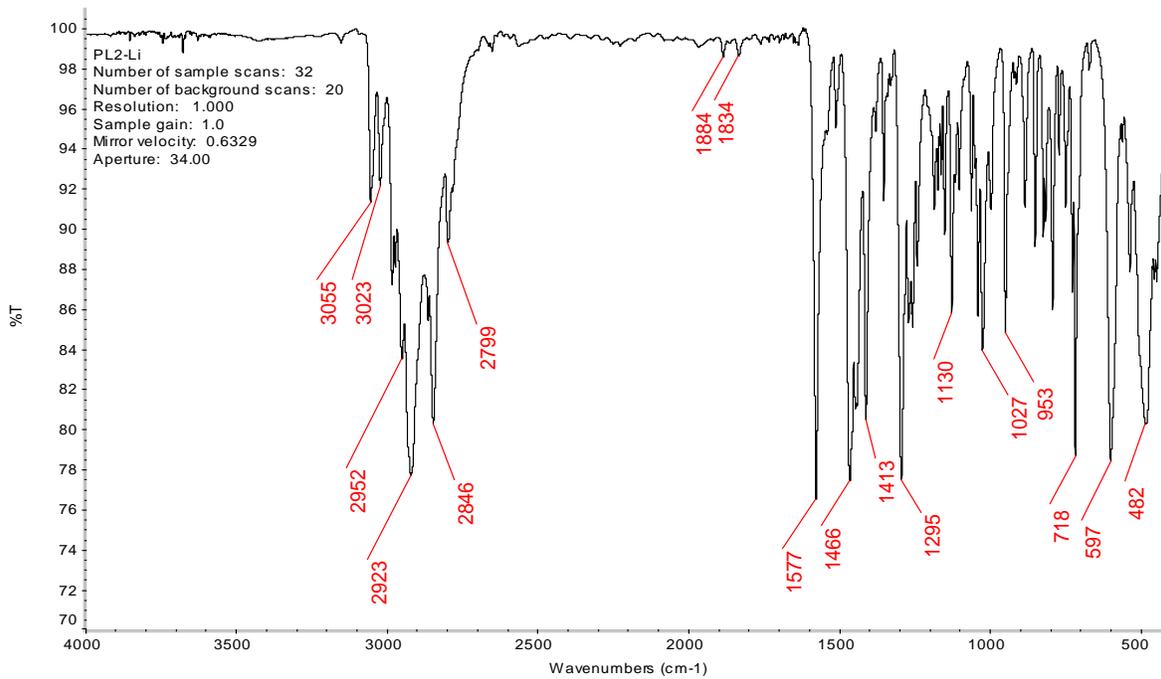


Figura A.29 – Espectro de IR en pastilla de KBr del organolitiado ^{Cy}PCH₂-Li a 25°C

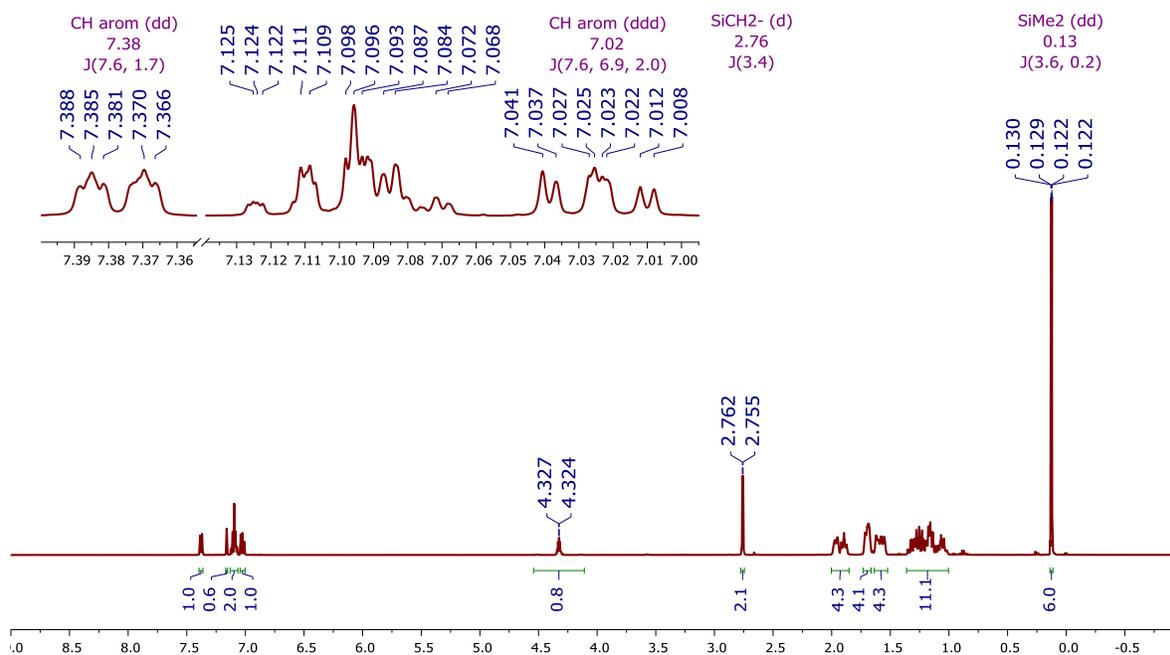


Figura A.30 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L4 en C_6D_6 a 25°C

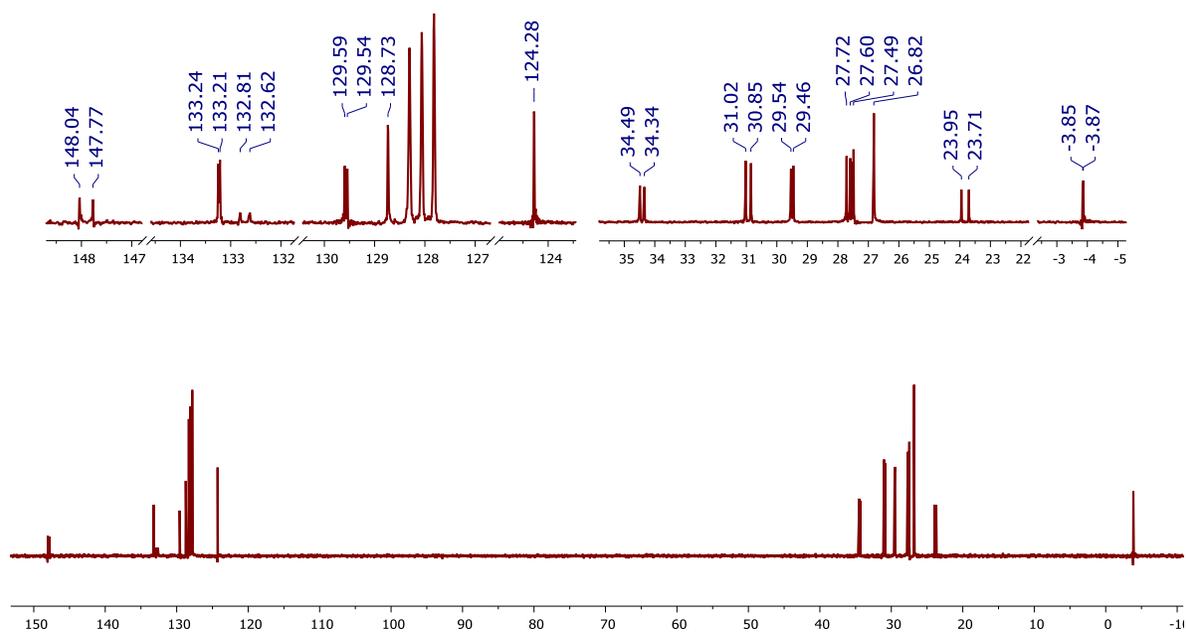


Figura A.31 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del ligante L4 en C_6D_6 , a 25°C

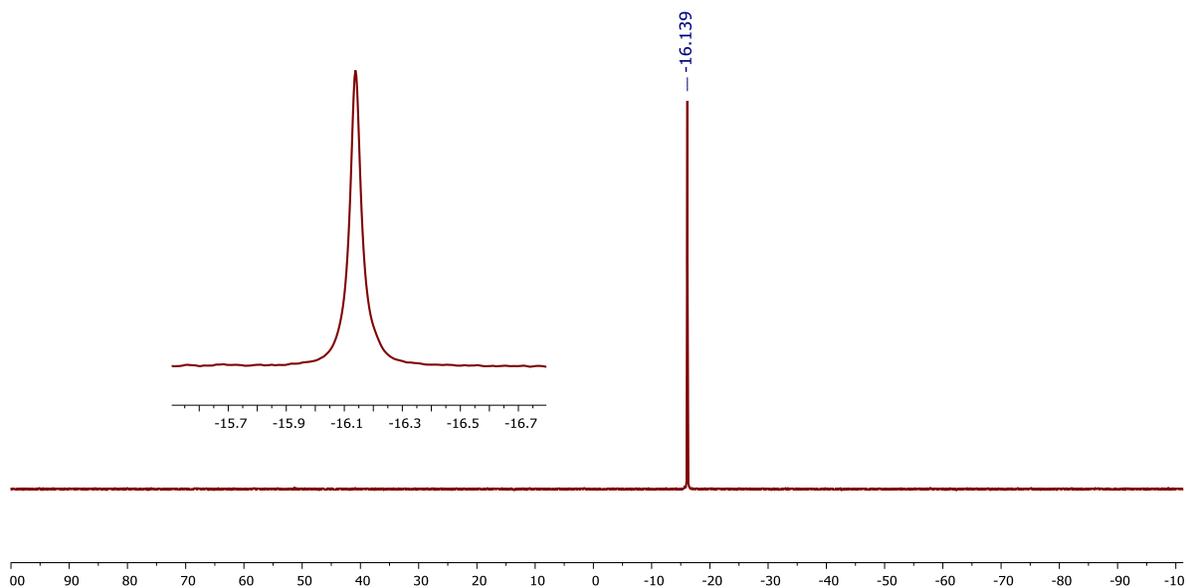


Figura A.32 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L4, en C_6D_6 a 25°C

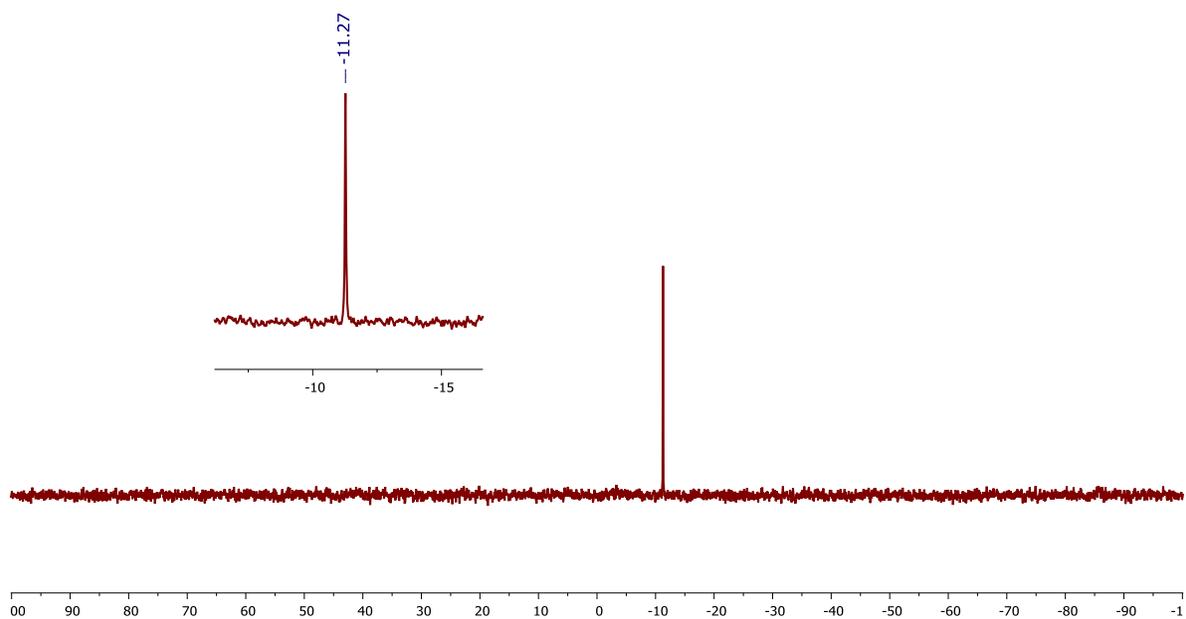


Figura A.33 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, 99.4 MHz del ligante L4 en C_6D_6 , a 25°C

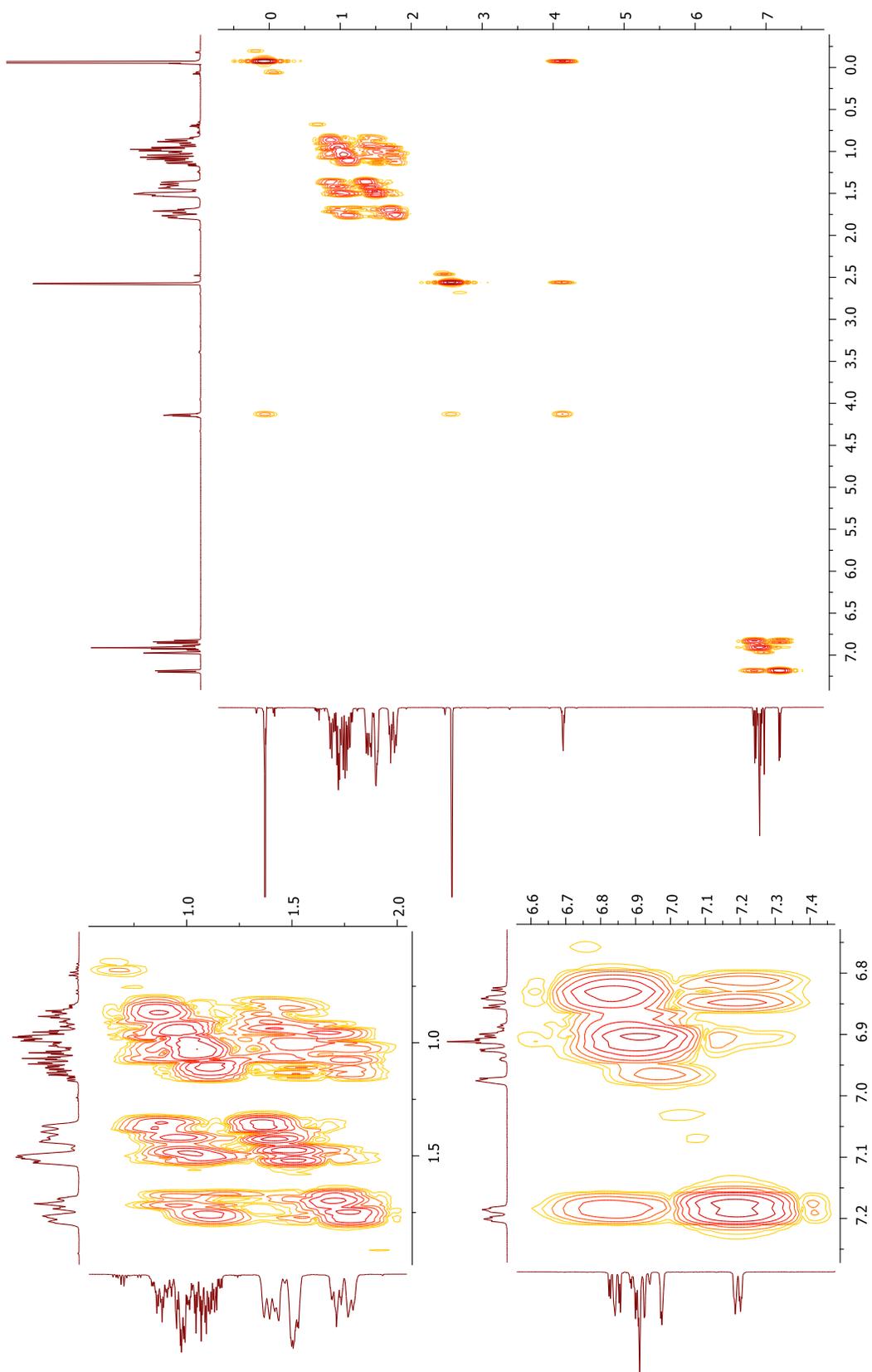


Figura A.34 – RMN COSY (1H , 1H), 500 MHz del ligante L4 en C_6D_6 , a 25°C

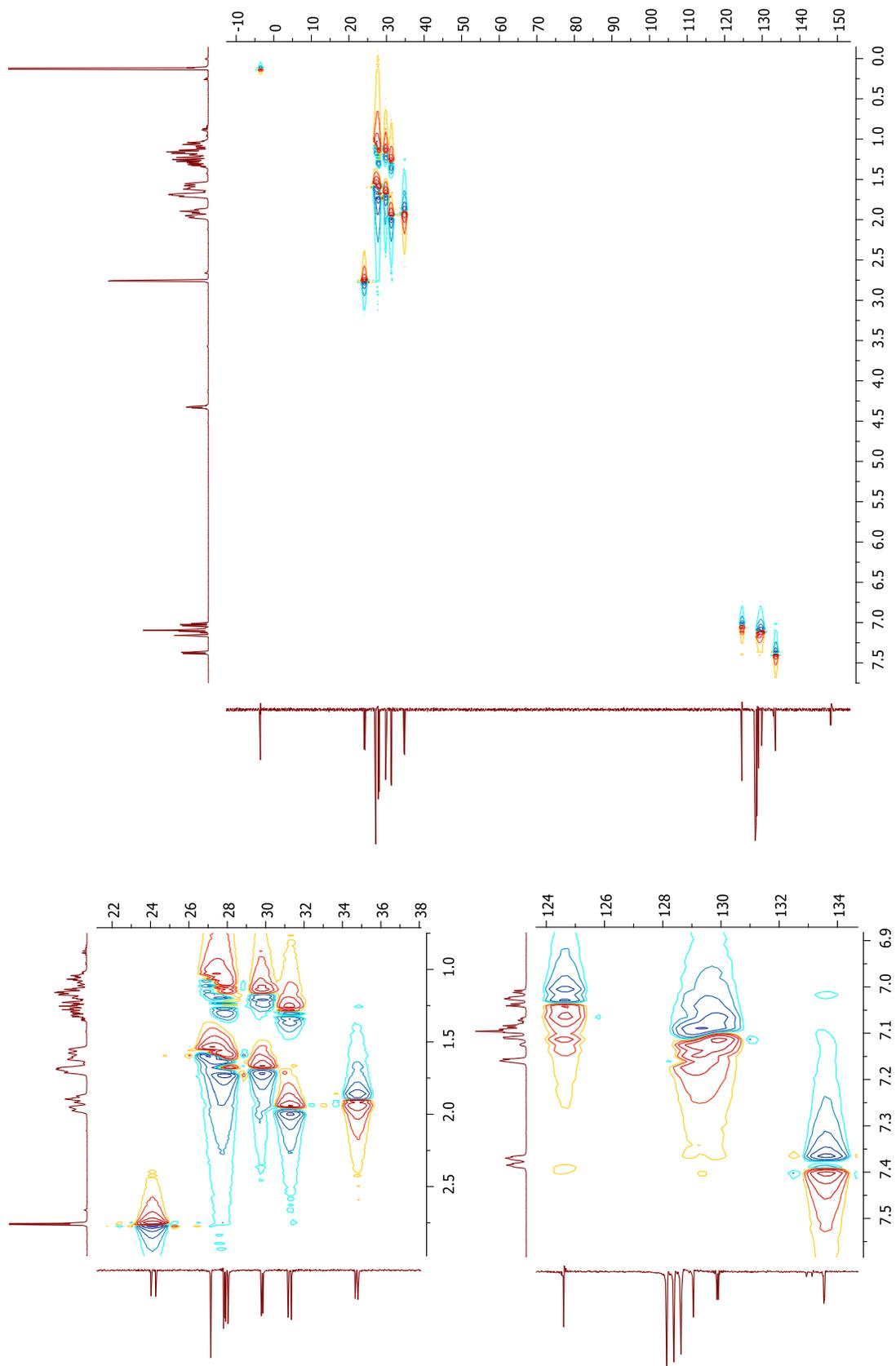


Figura A.35 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del ligante L4 en CD_6 , a 25°C

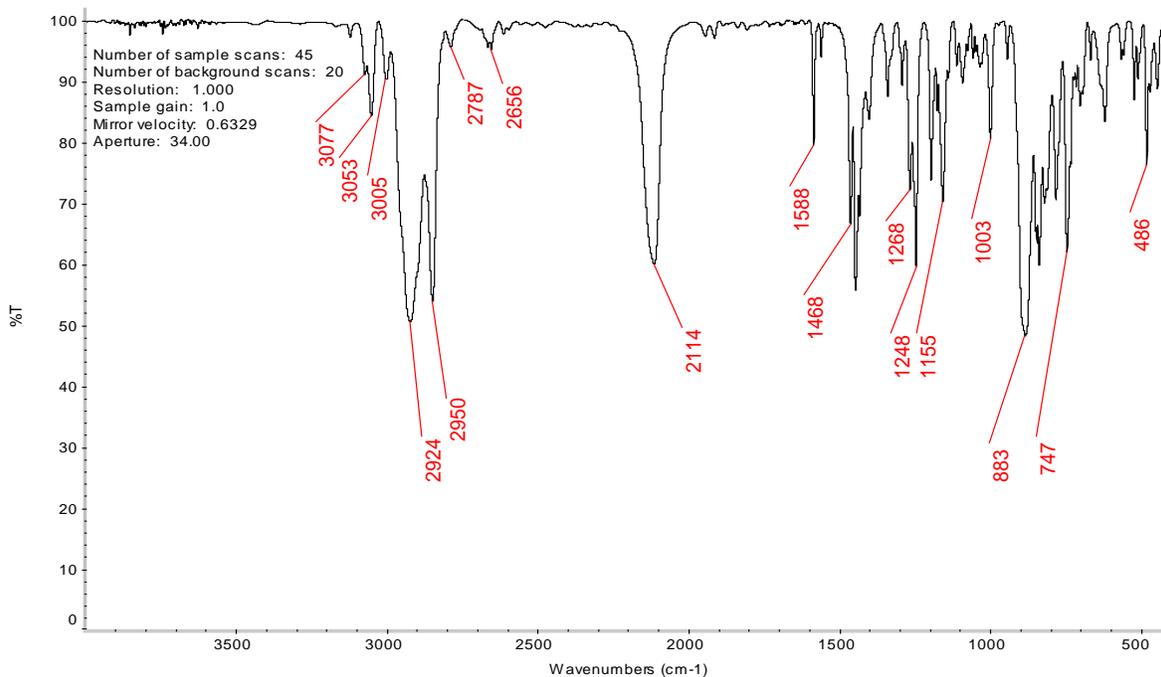


Figura A.36 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L4 a 25°C

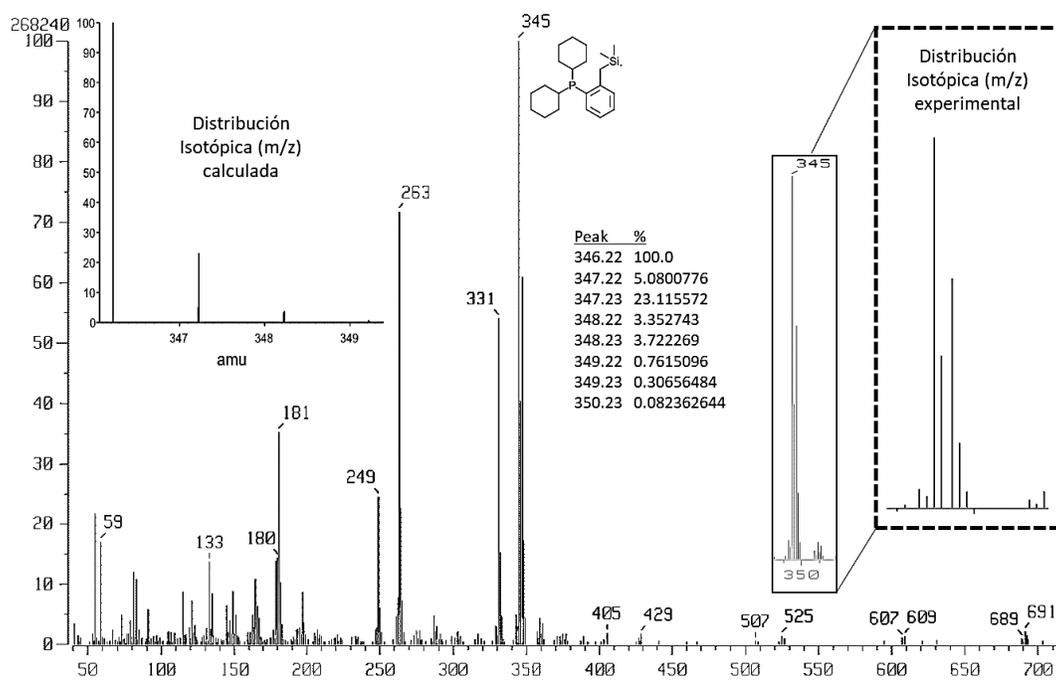


Figura A.37 – Espectro de Masas del ligante L4, técnica: FAB+. Ion molecular: 345

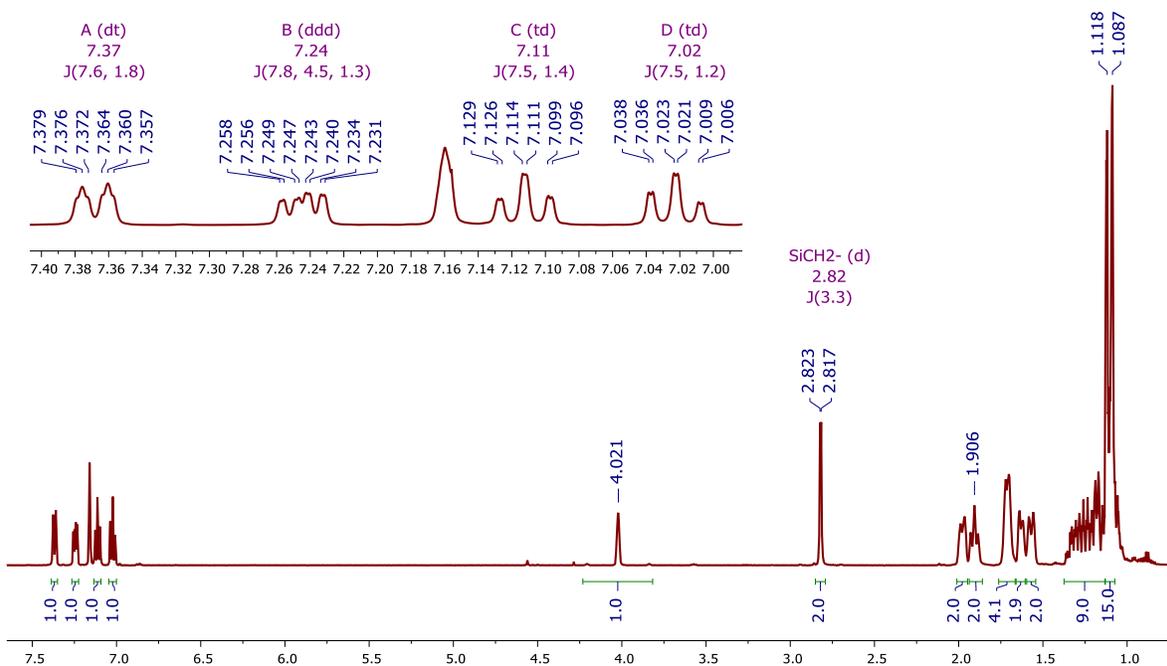


Figura A.38 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L5 en C_6D_6 a 25°C

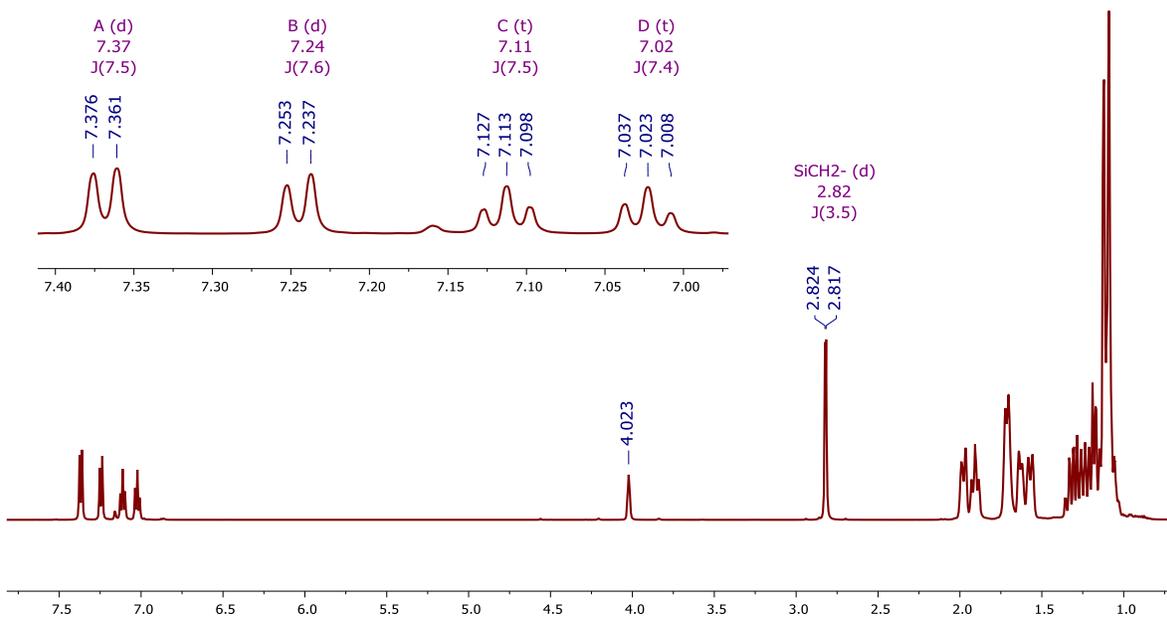


Figura A.39 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 500 MHz del ligante L5 en C_6D_6 a 25°C

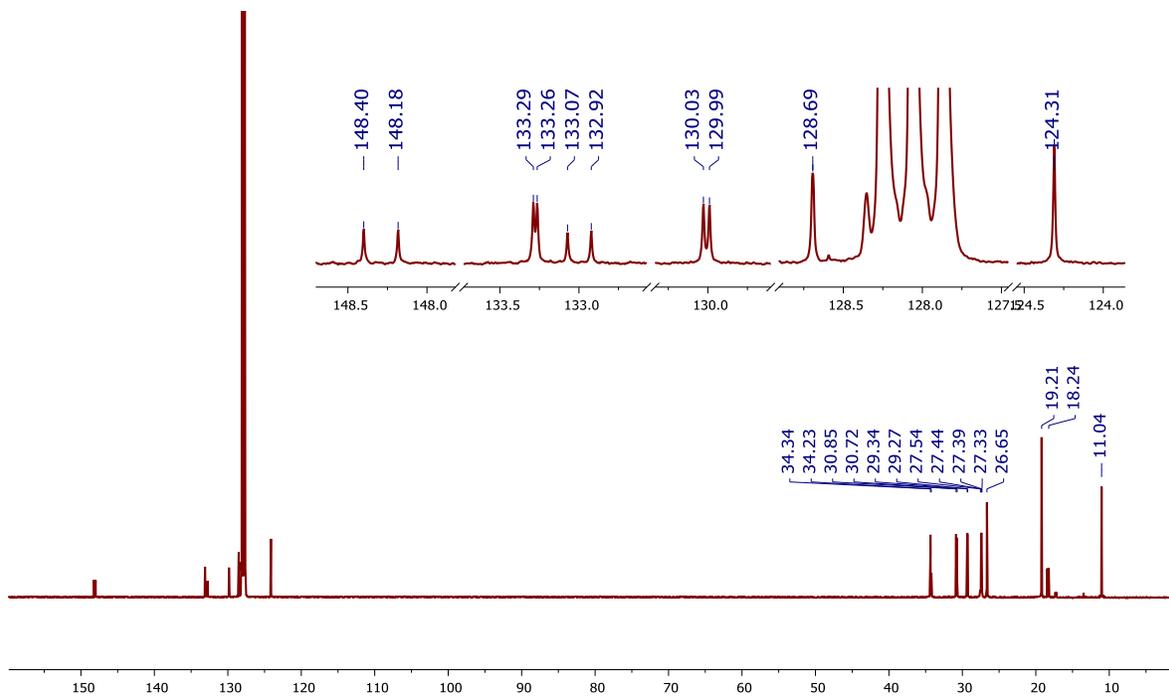


Figura A.40 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 125.7 MHz del ligante L5 en C_6D_6 , a 25°C

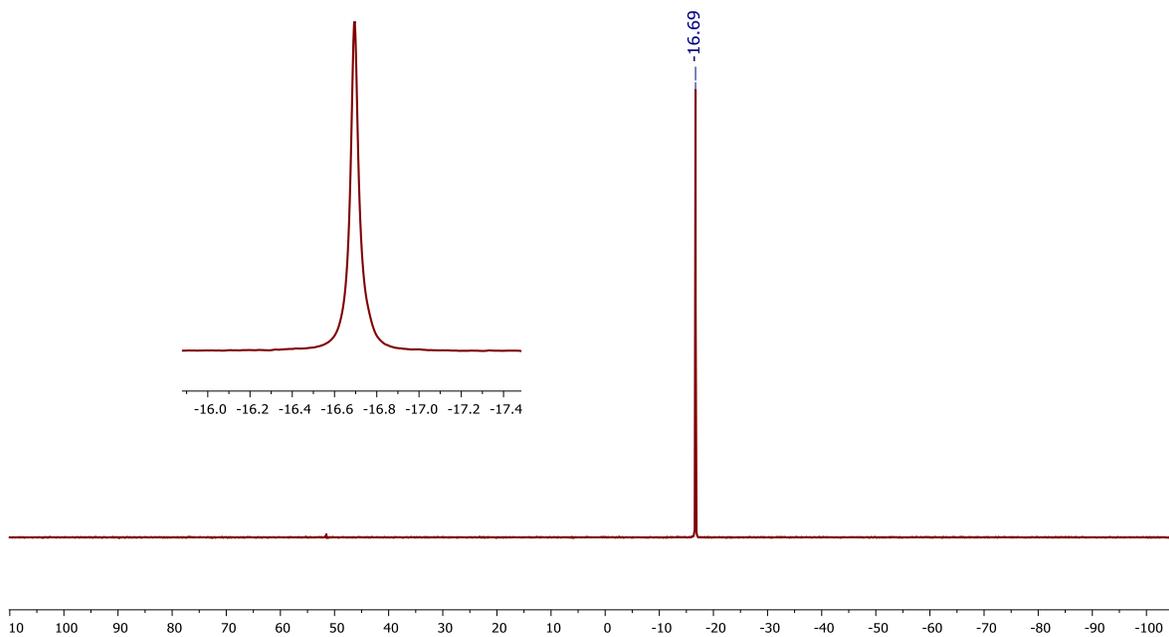


Figura A.41 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L5, en C_6D_6 a 25°C

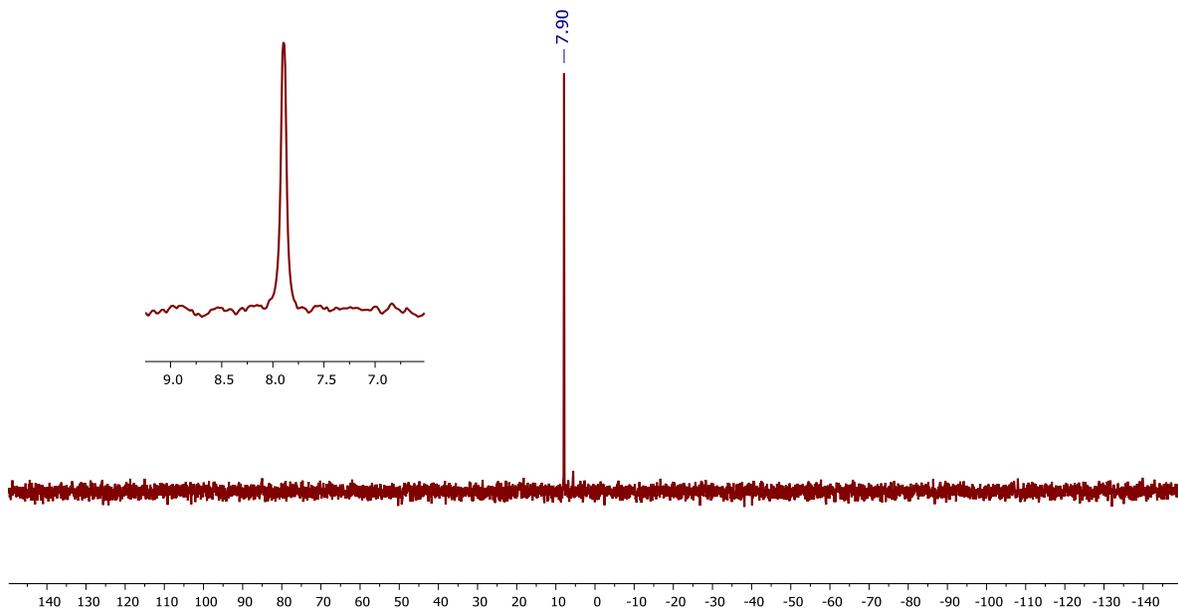


Figura A.42 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, 79.4 MHz del ligante L5 en C_6D_6 , a 25°C

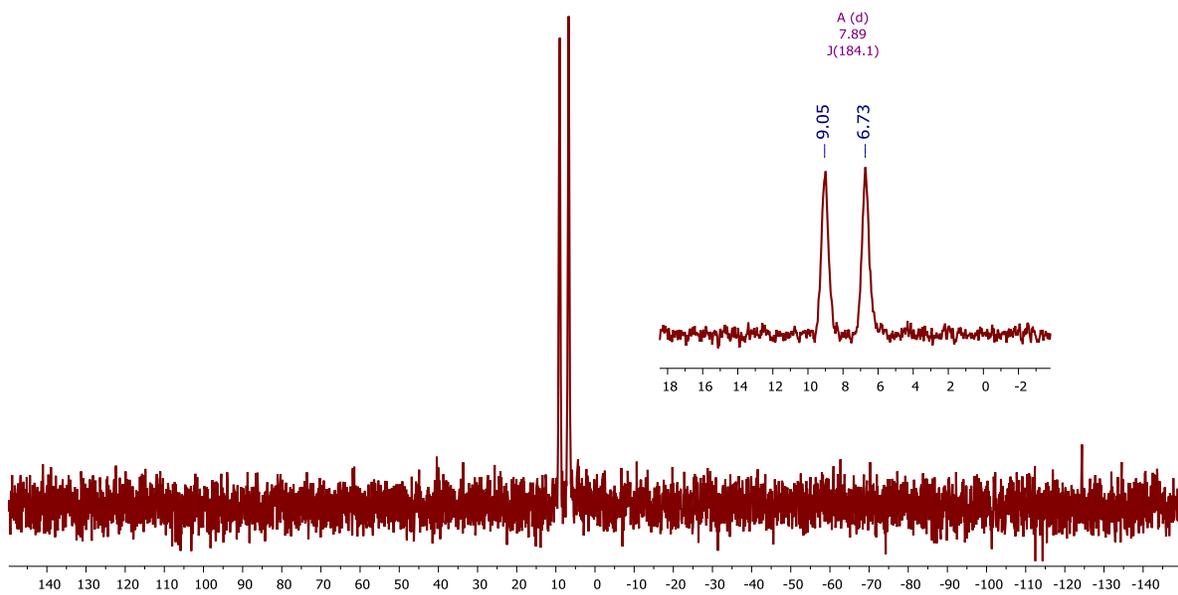


Figura A.43 – RMN ^{29}Si , 79.4 MHz del ligante L5 en C_6D_6 , a 25°C

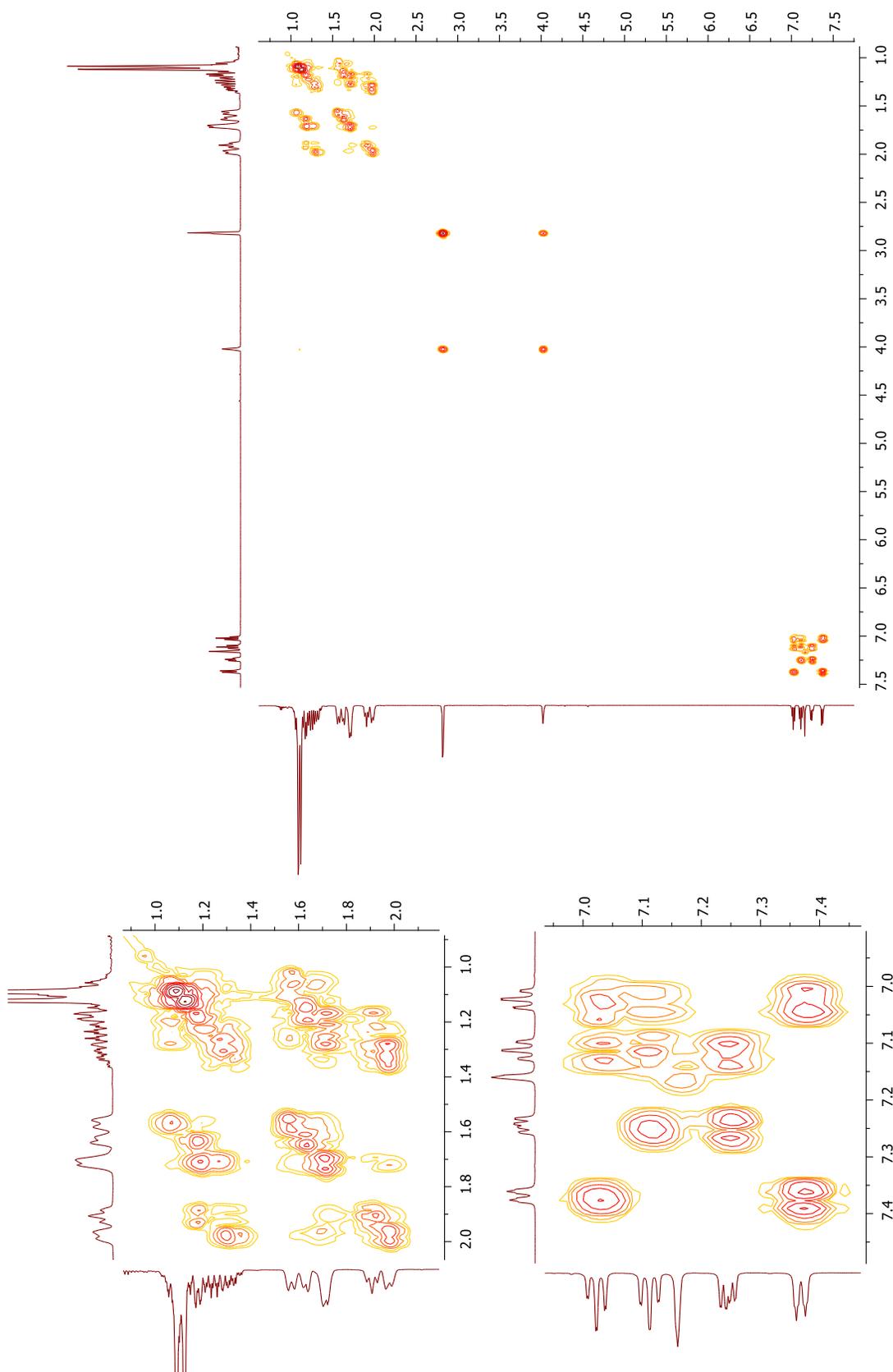


Figura A.44 – RMN COSY (1H , 1H), 500 MHz del ligante L5 en C_6D_6 , a 25°C

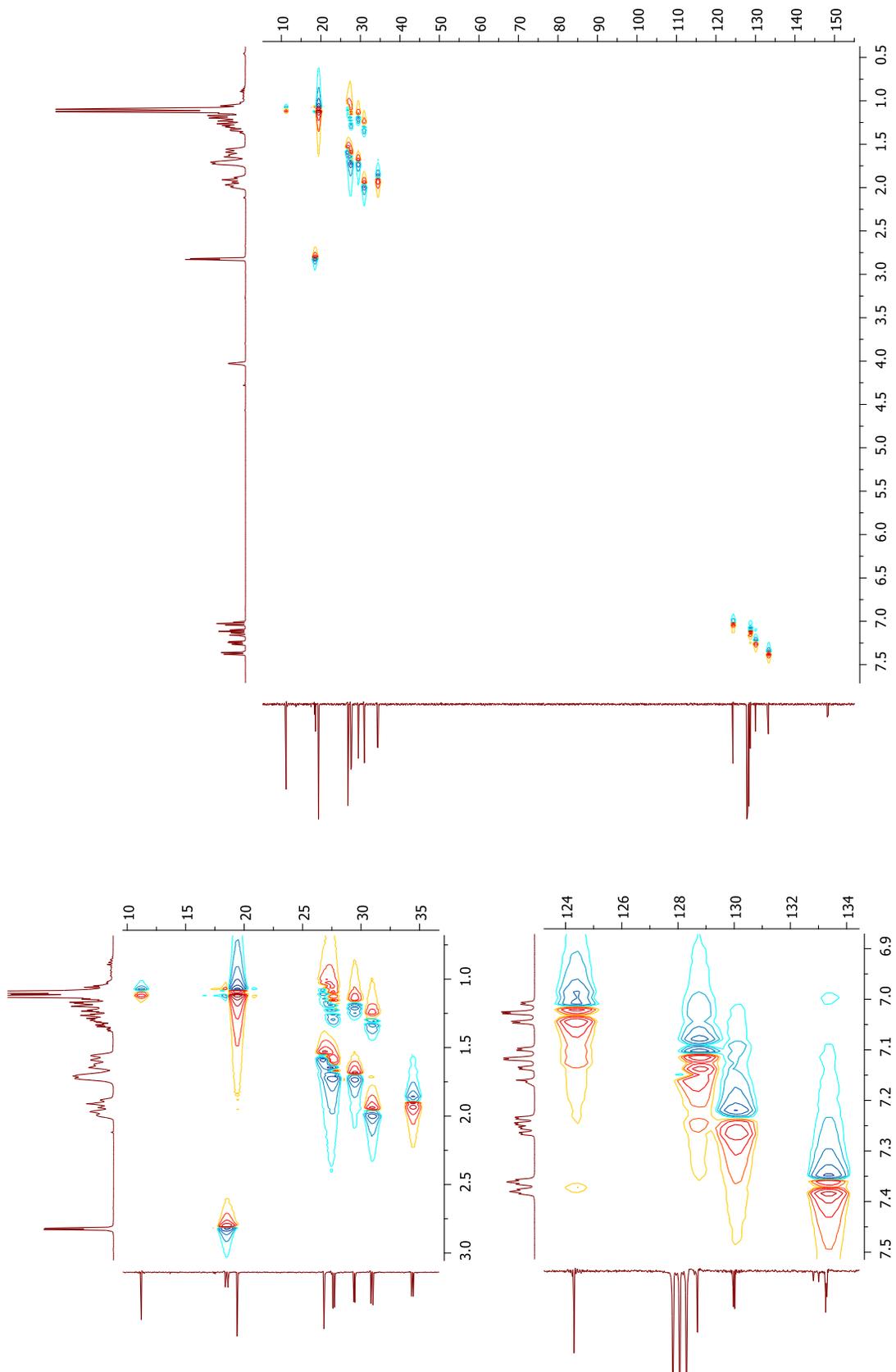


Figura A.45 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del ligante L5 en CD_6 , a 25°C

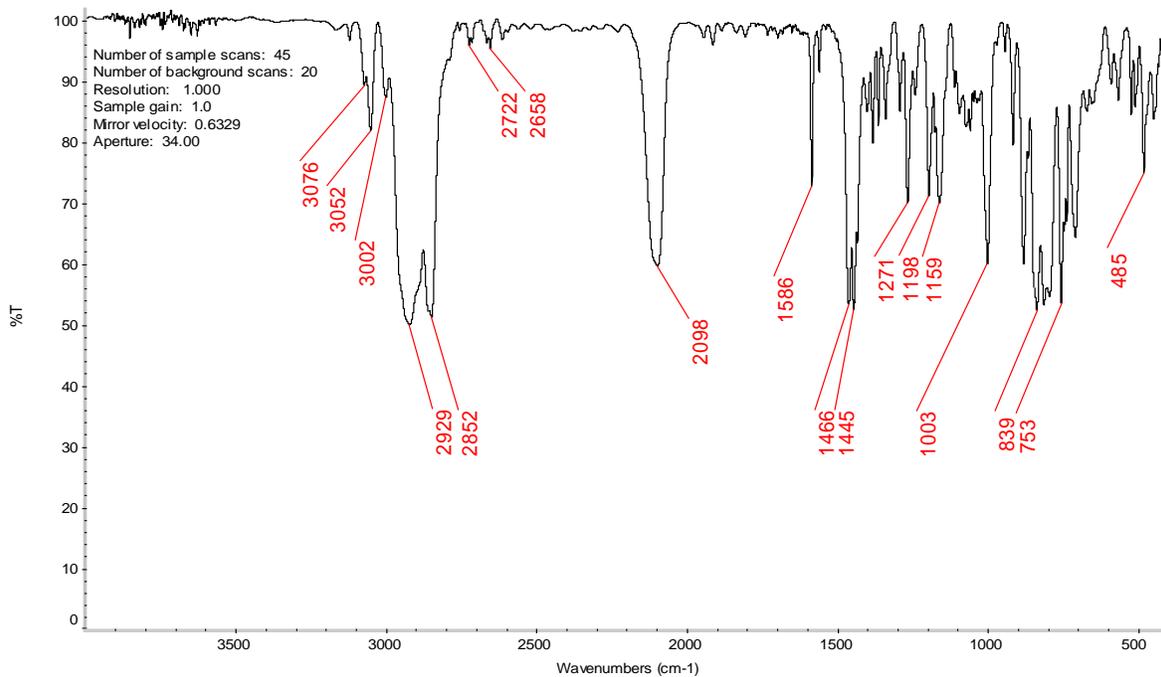


Figura A.46 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L5 a 25°C

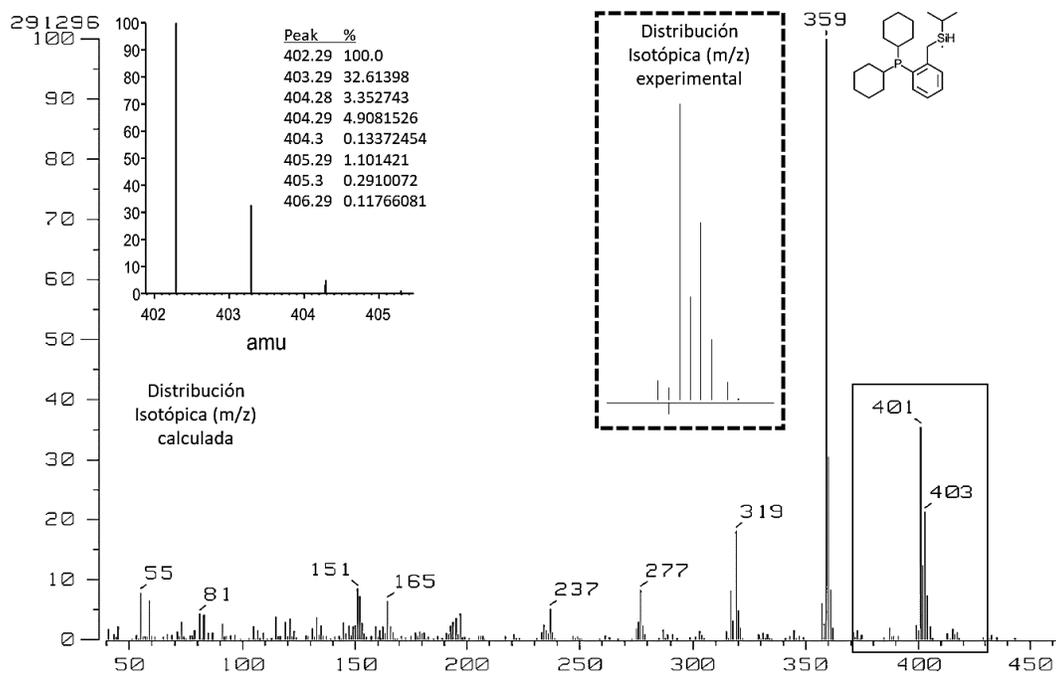


Figura A.47 – Espectro de Masas del ligante L5, técnica: FAB+. Ion molecular: 401

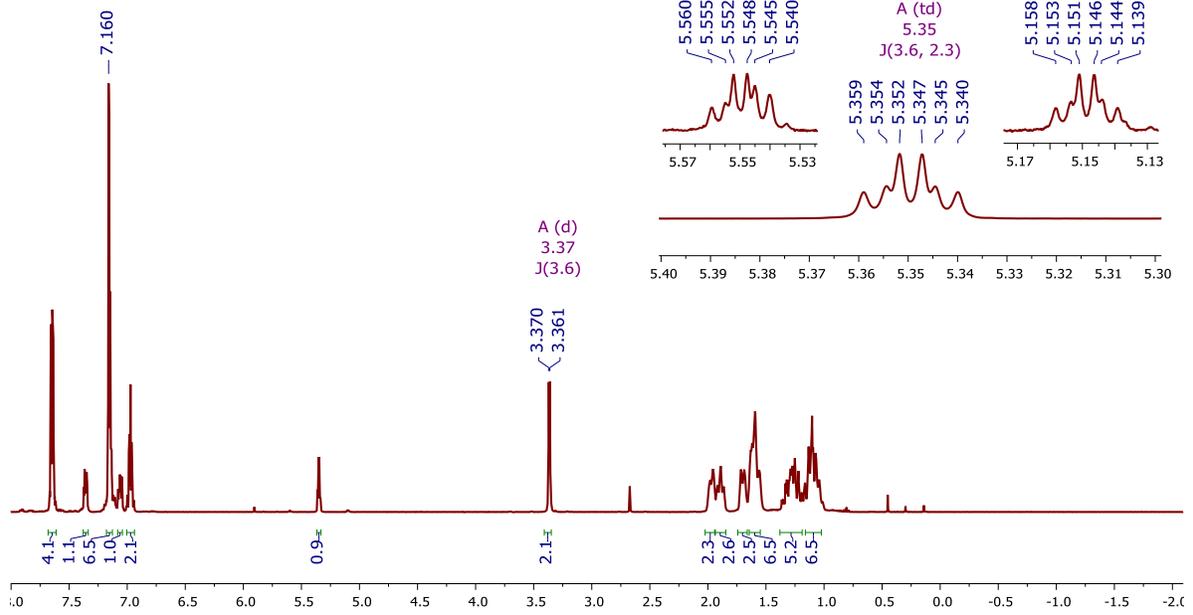


Figura A.48 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L6 en C_6D_6 a 25°C

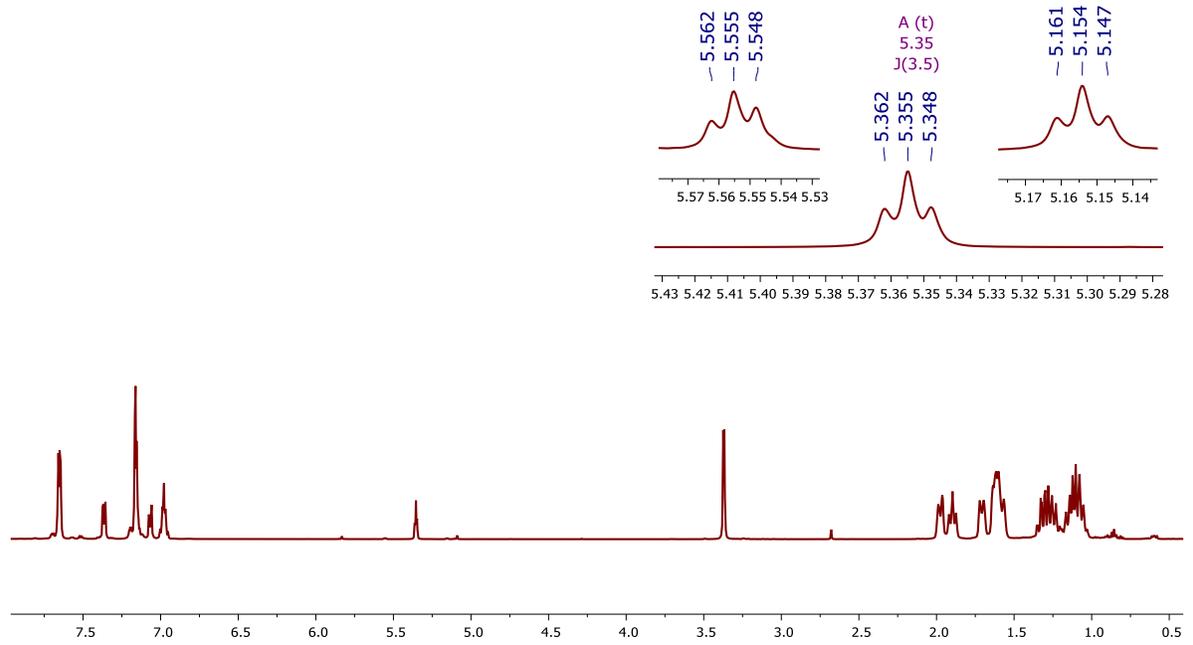


Figura A.49 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 500 MHz del ligante L6 en C_6D_6 a 25°C

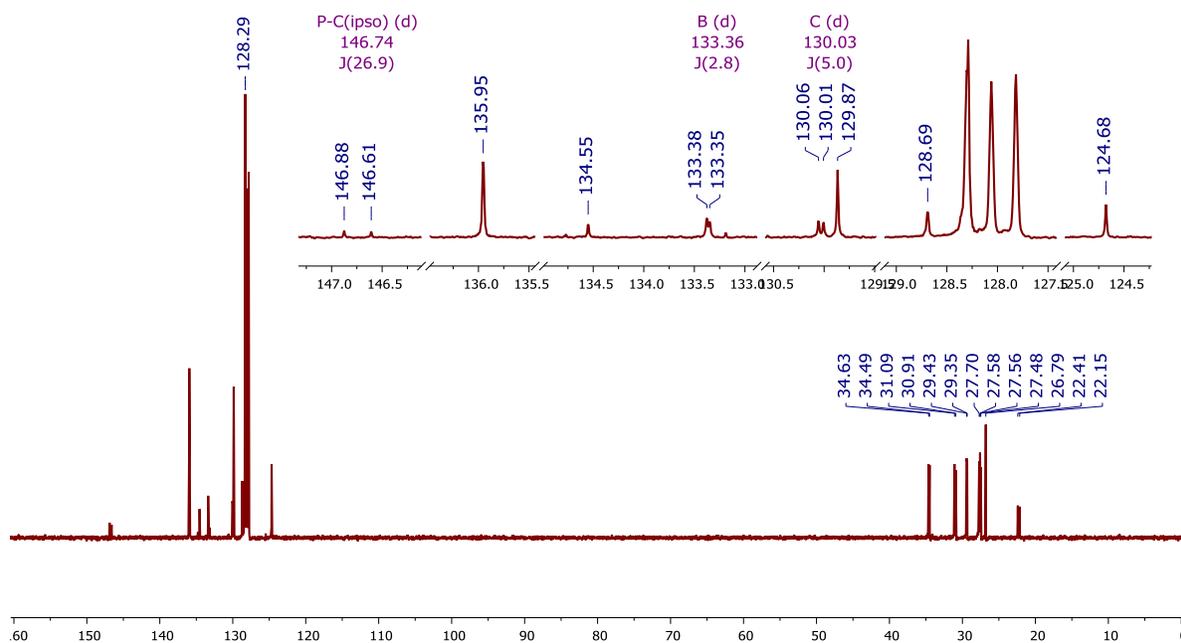


Figura A.50 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C

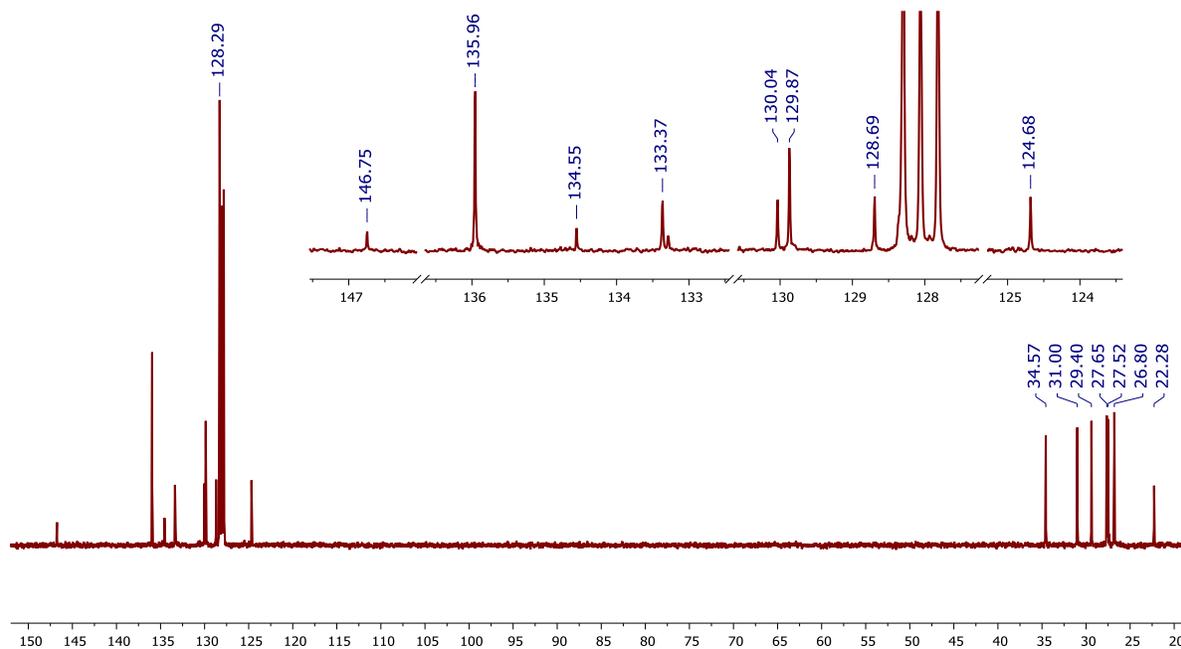


Figura A.51 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, 100.3 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C

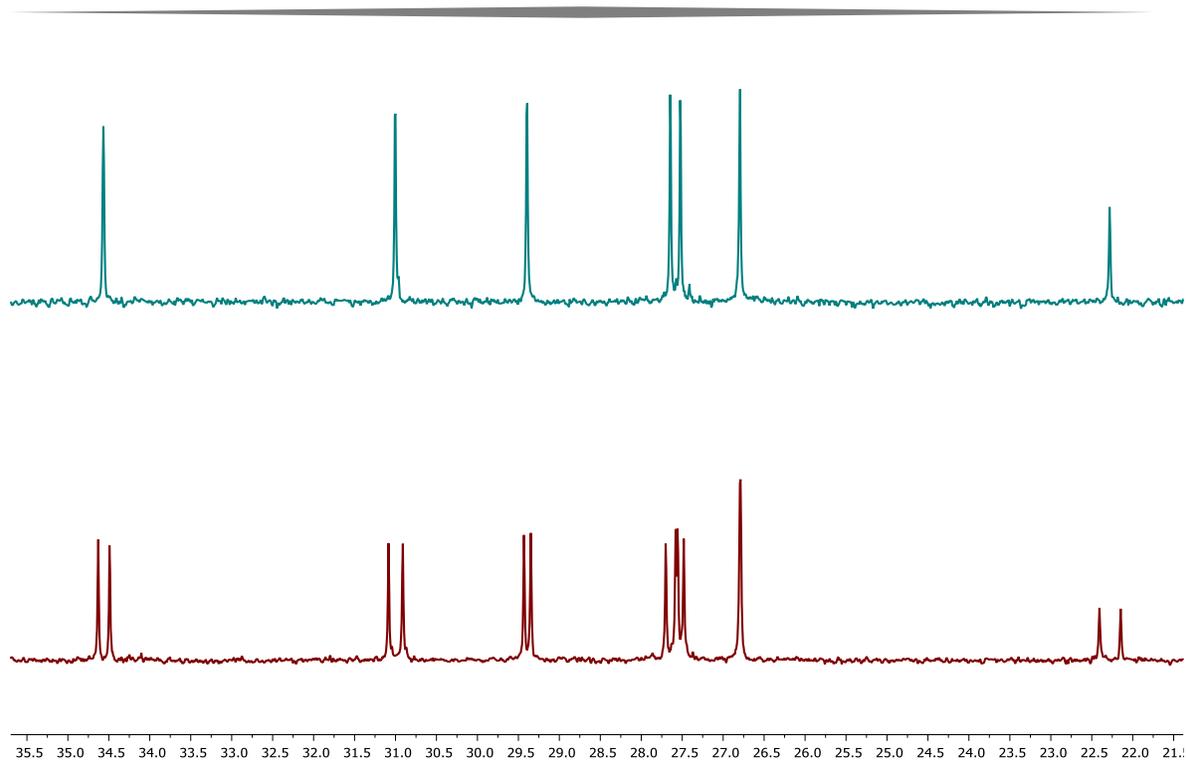


Figura A.52 – RMN parcial $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (zona de carbonos de anillos de ciclohexilo), 100.3 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C

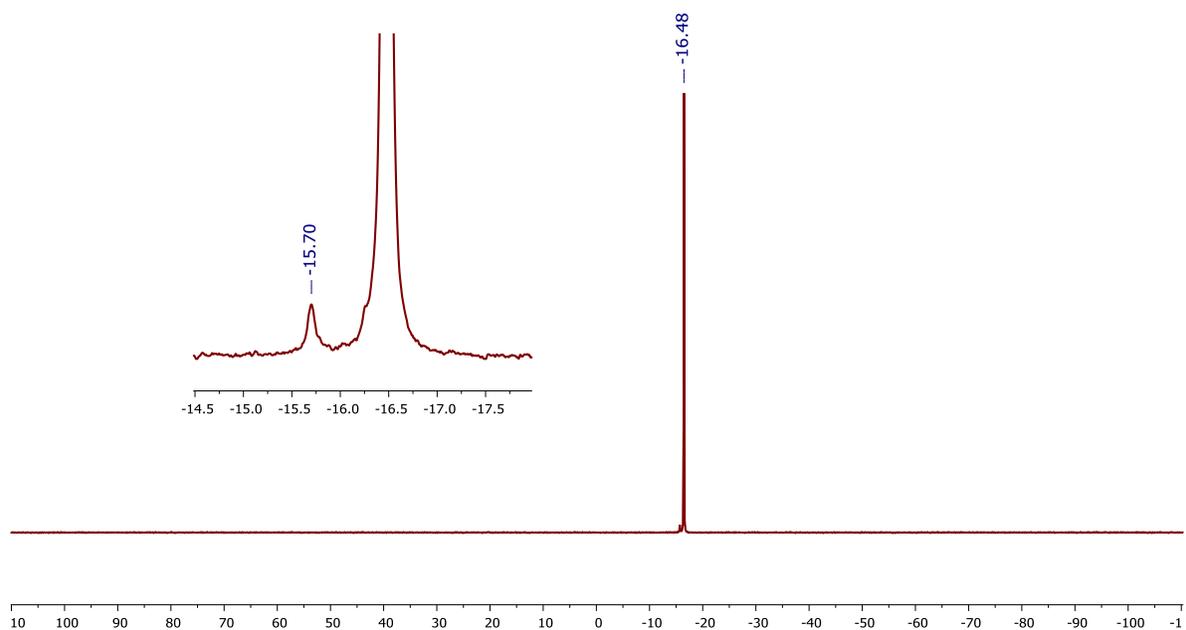


Figura A.53 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L6, en C_6D_6 a 25°C

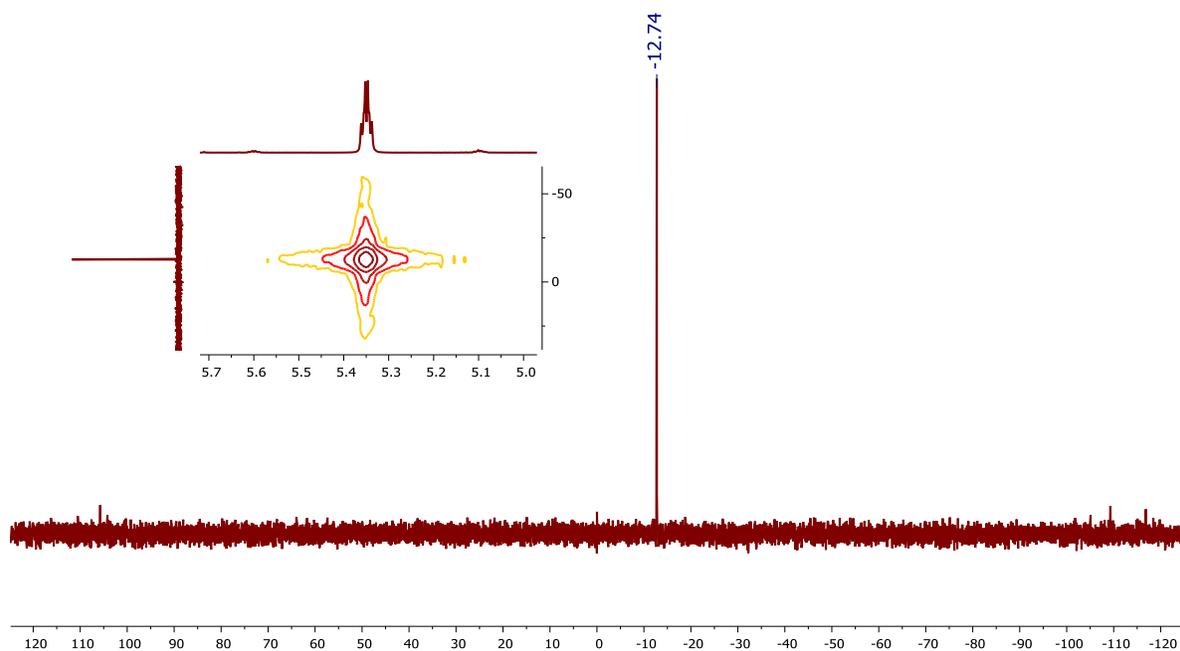


Figura A.54 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, 79.4 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C , con expansión de un experimento 2D HMQC $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$.

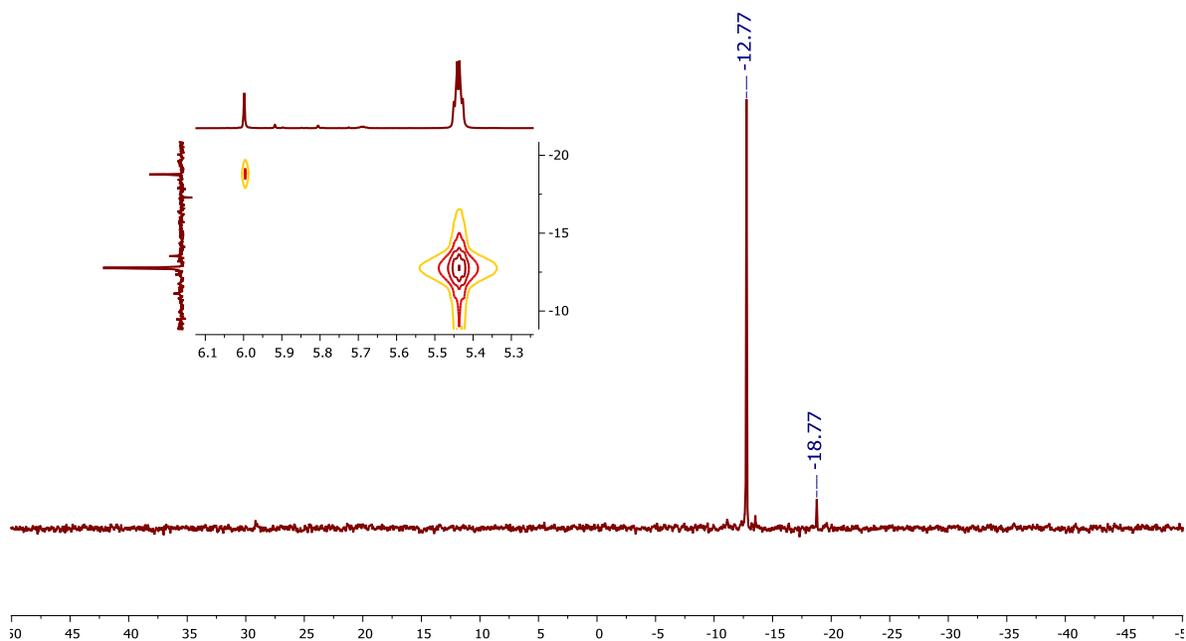


Figura A.55 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, 79.4 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C , con expansión de un experimento 2D HMQC $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ con impureza de HSiClPh_2 libre en -18.77 ppm.

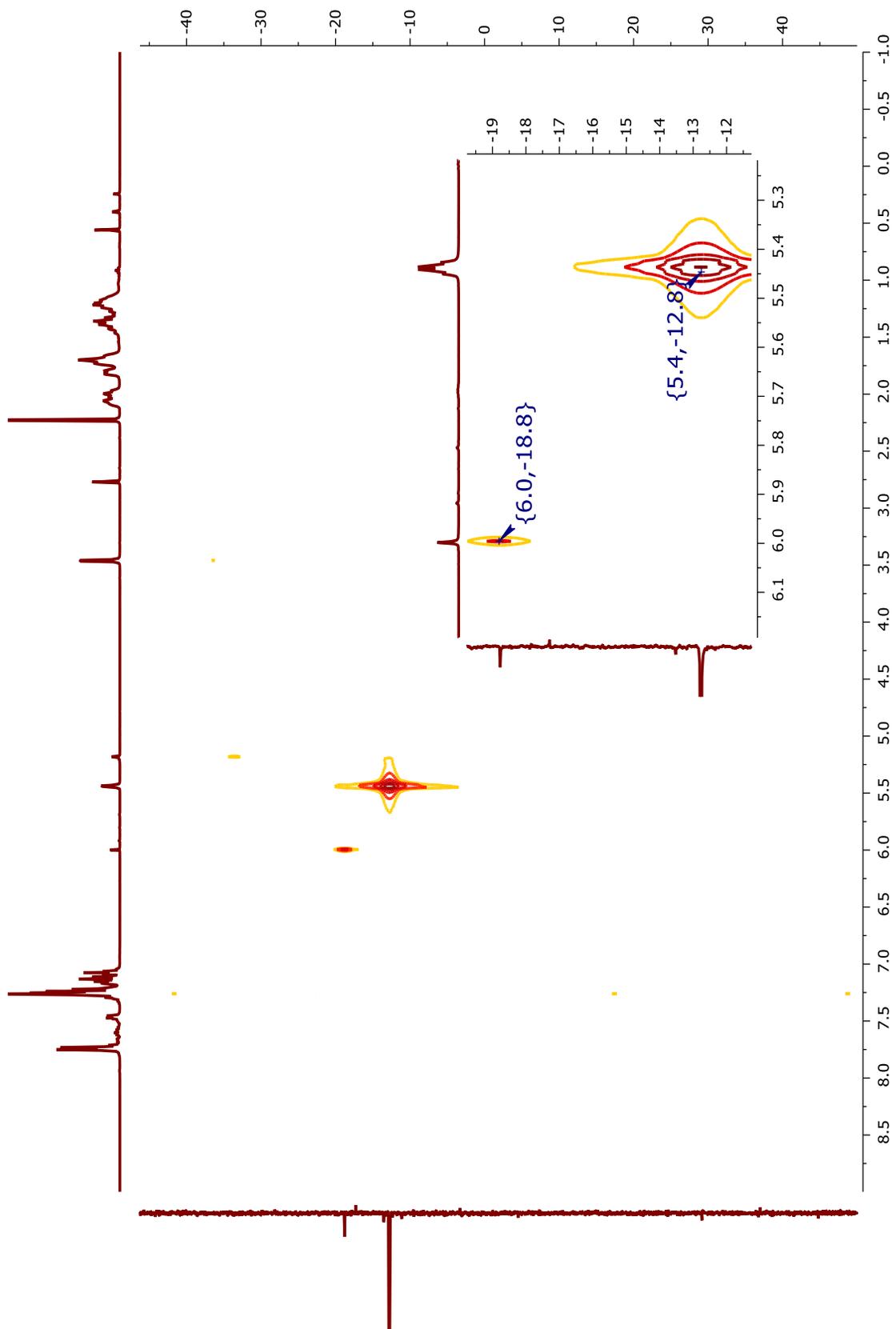


Figura A.56 – RMN HMQC $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}(^1\text{H})$, 79.4 MHz del ligante L6 en CD_6 , a 25°C

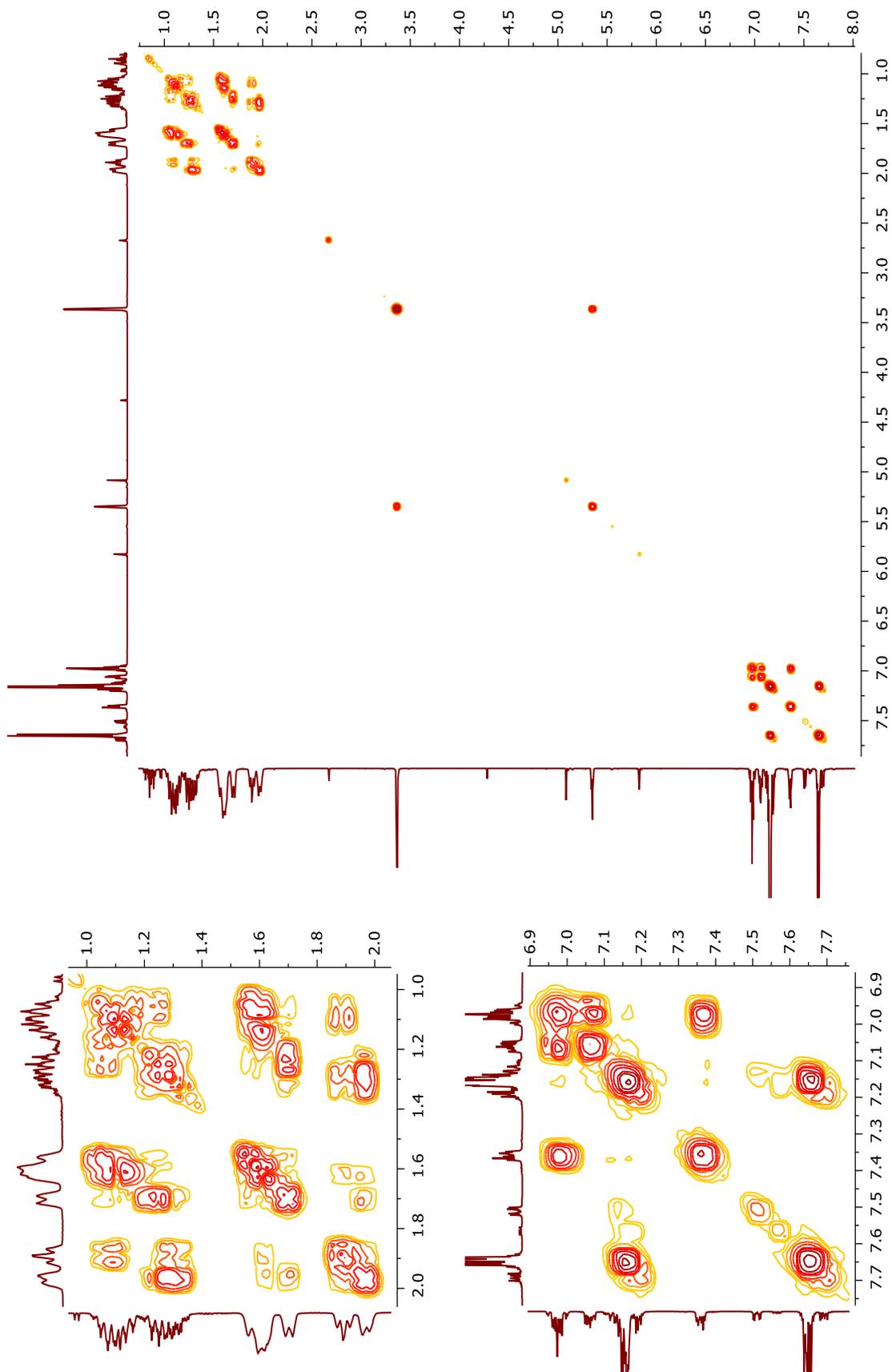


Figura A.57 – RMN COSY ($^1H, ^1H$), 500 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a $25^\circ C$

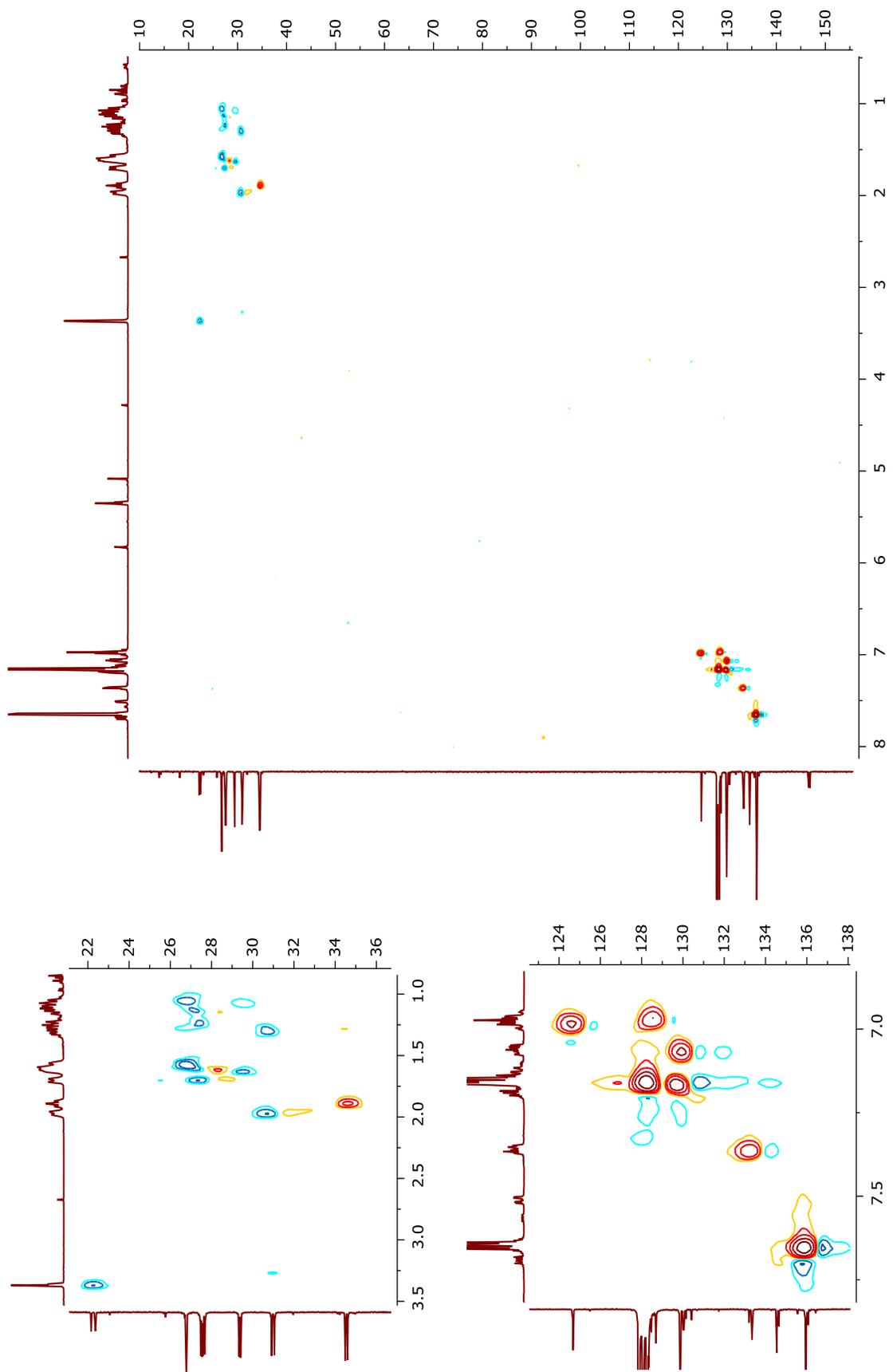


Figura A.58 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C

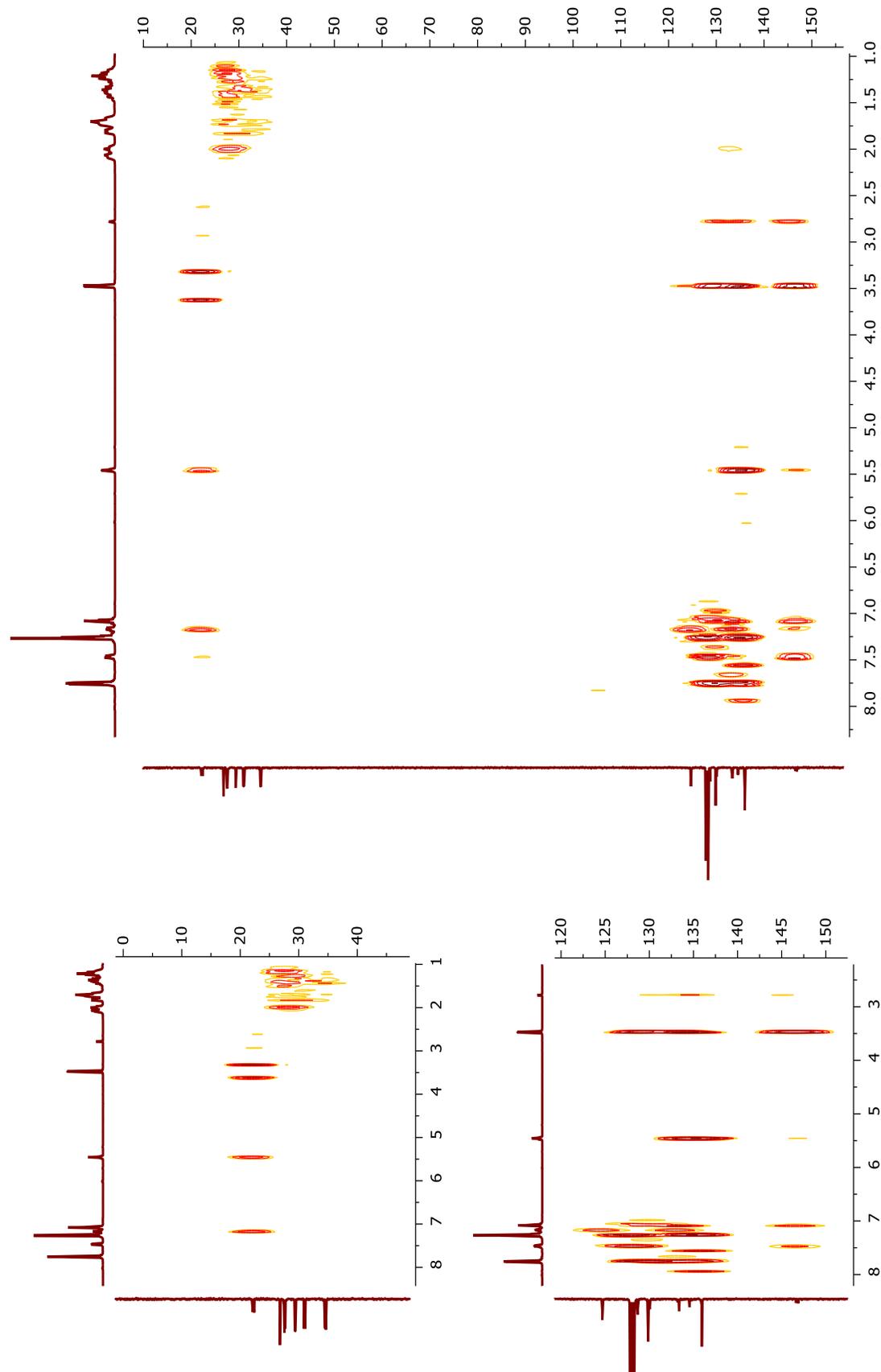


Figura A.59 – RMN HMBC (¹H, ¹³C{¹H}), 400 MHz del ligante L6 en C₆D₆, a 25°C

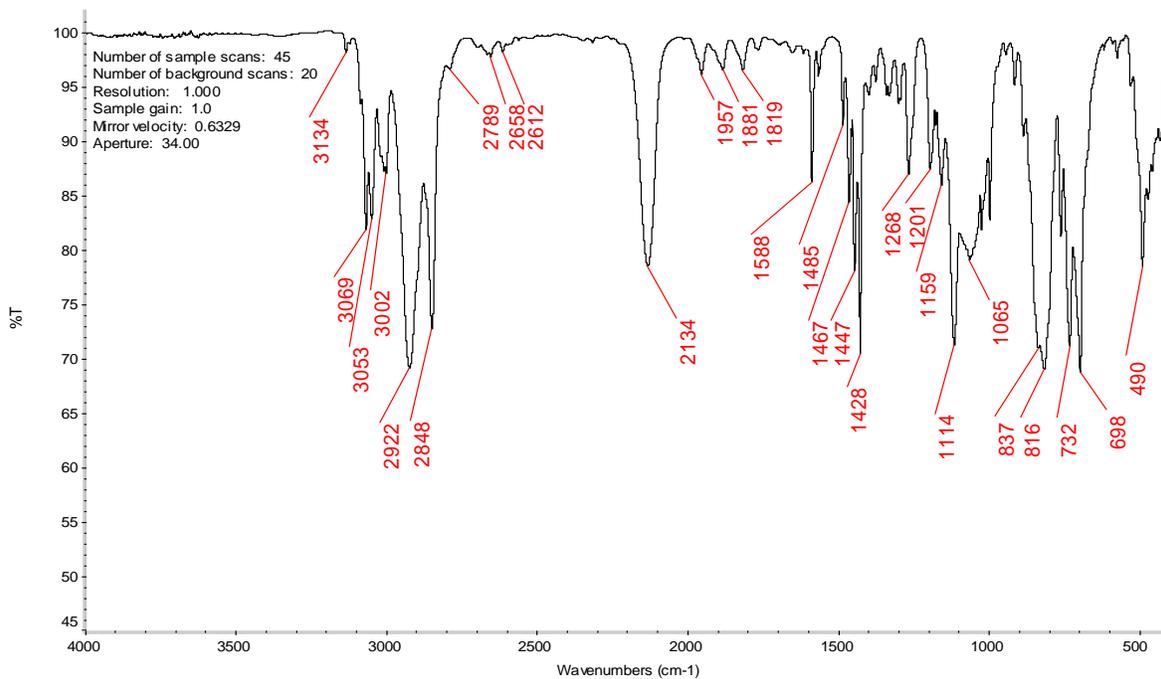


Figura A.60 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L6 a 25°C

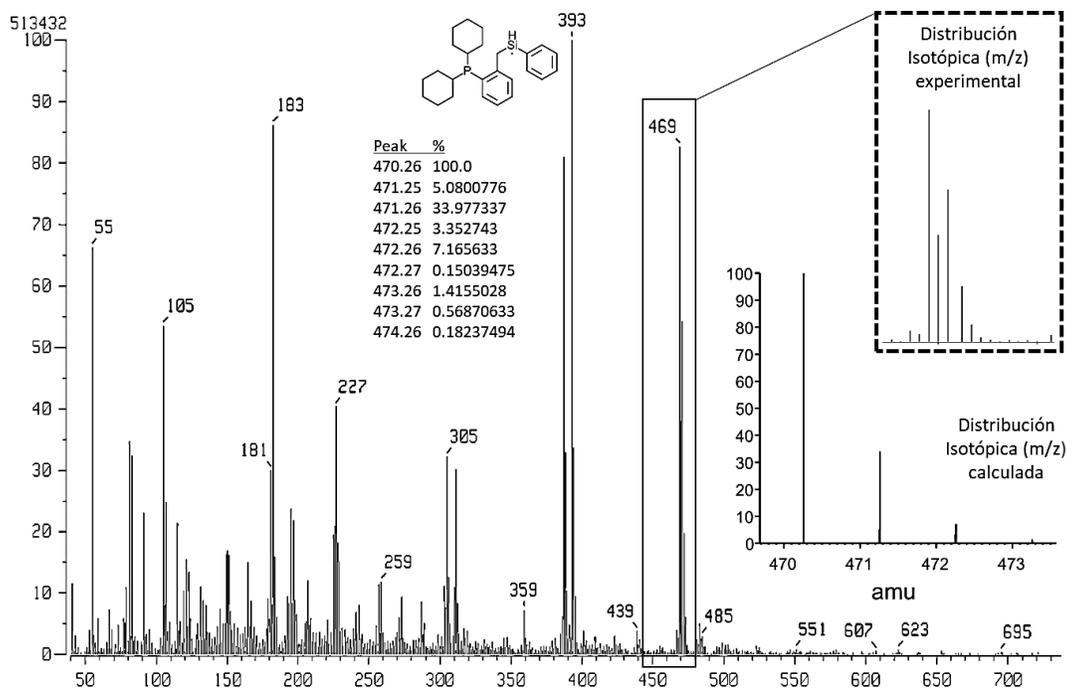


Figura A.61 – Espectro de Masas del ligante L6, técnica: FAB+. Ion molecular: 469

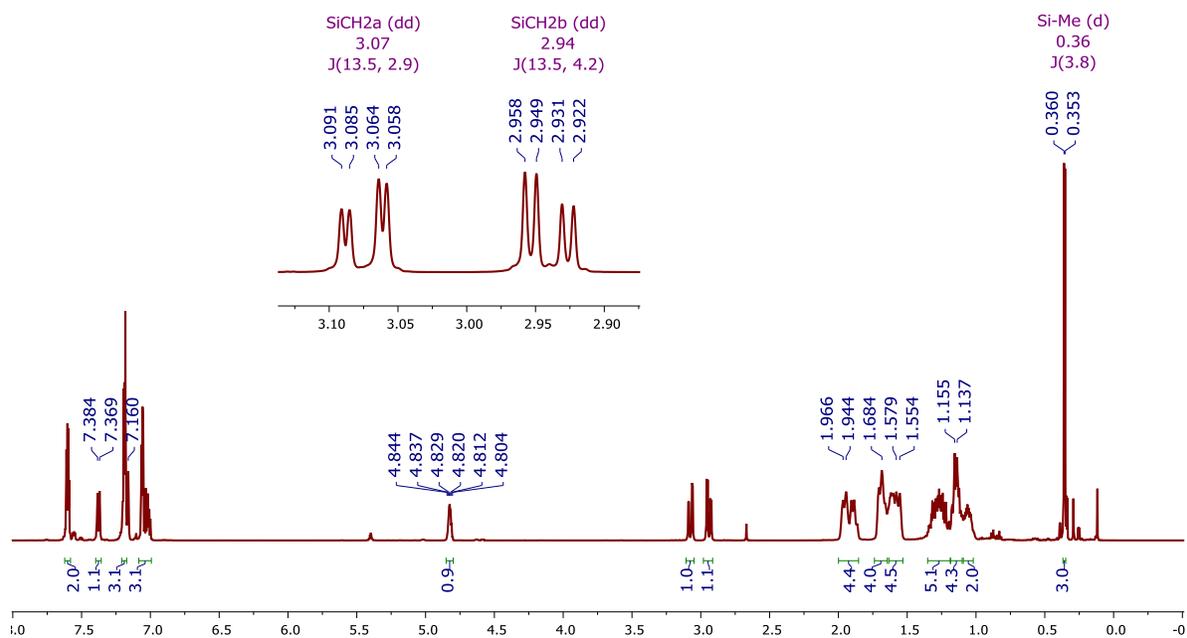


Figura A.62 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L7 en C_6D_6 a 25°C

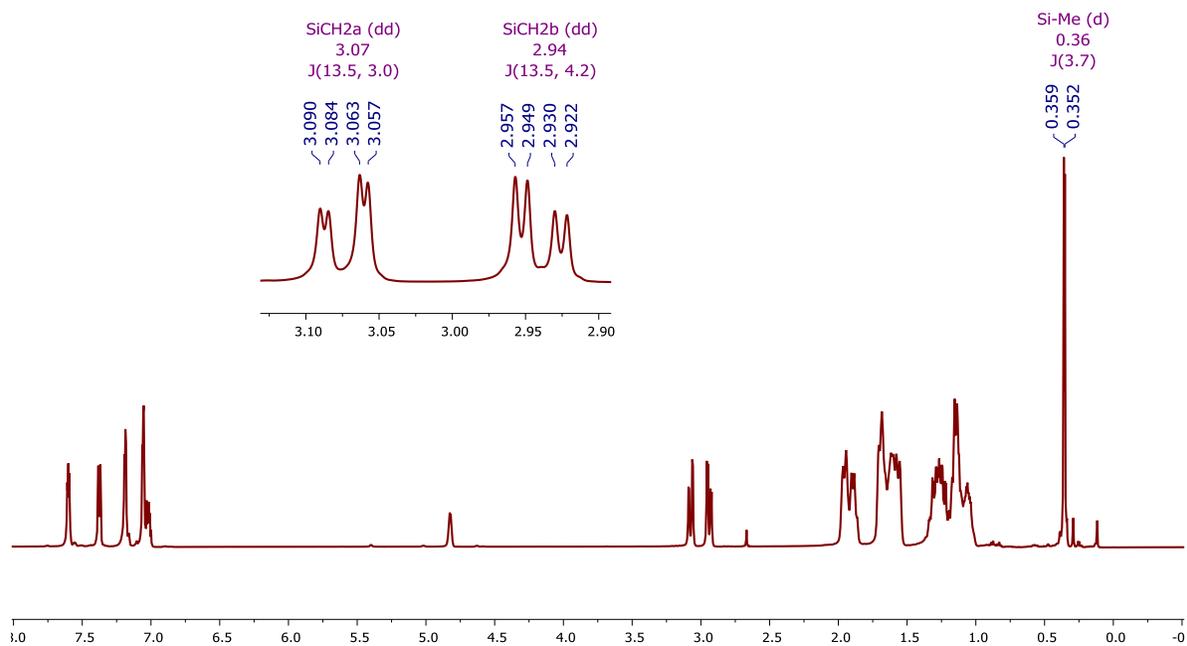


Figura A.63 – RMN ^1H , 500 MHz del ligante L7 en C_6D_6 a 25°C

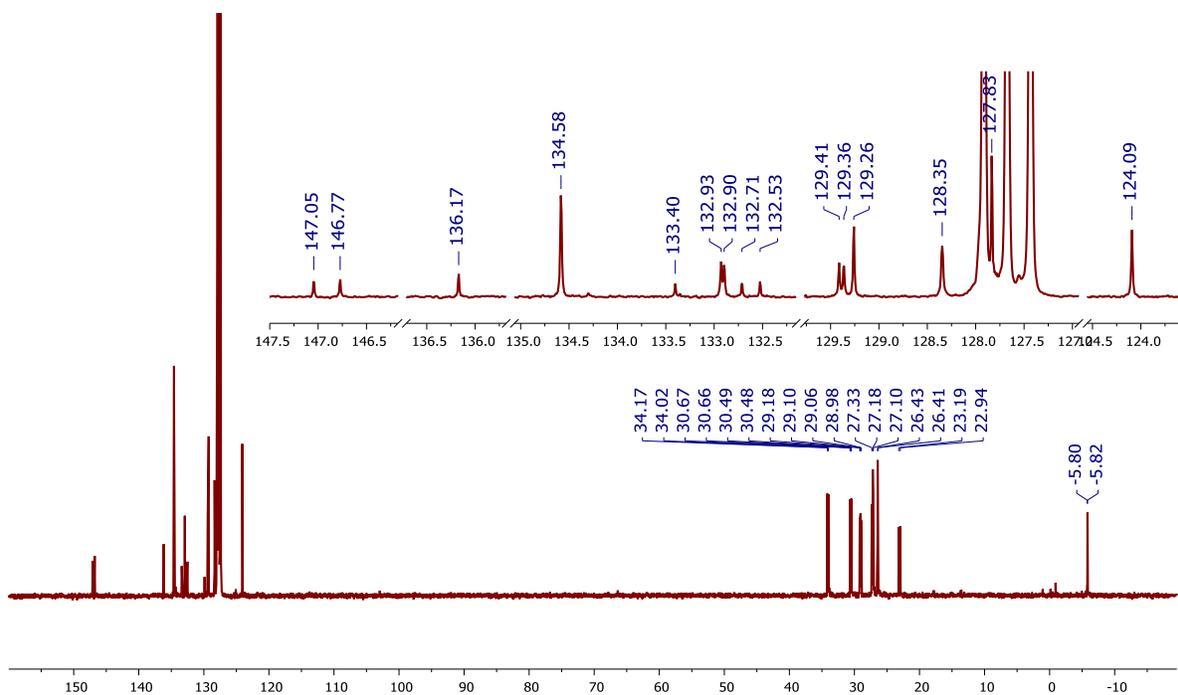


Figura A.64 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 125.7 MHz del ligante L7 en C_6D_6 , a 25°C

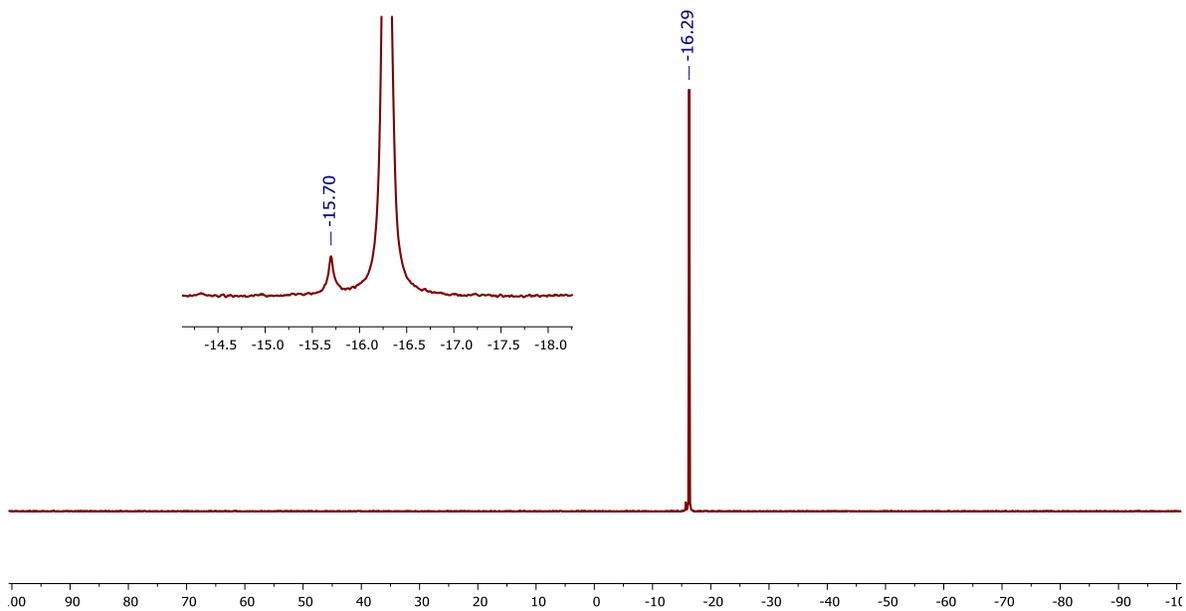


Figura A.65 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del ligante L7, en C_6D_6 a 25°C

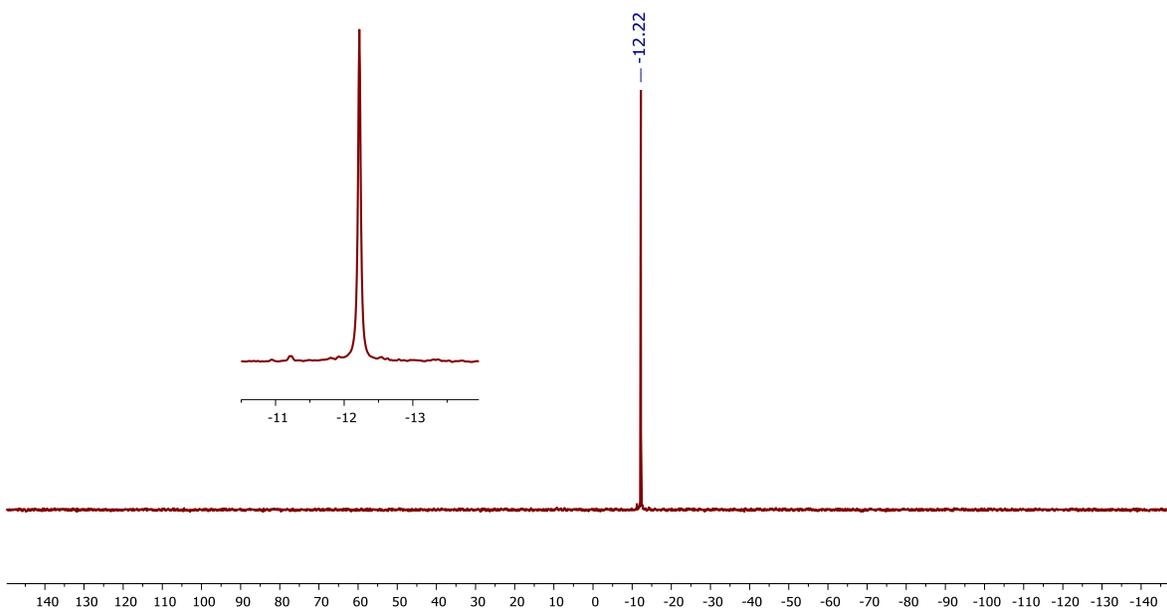


Figura A.66 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, 79.4 MHz del ligante L6 en C_6D_6 , a 25°C

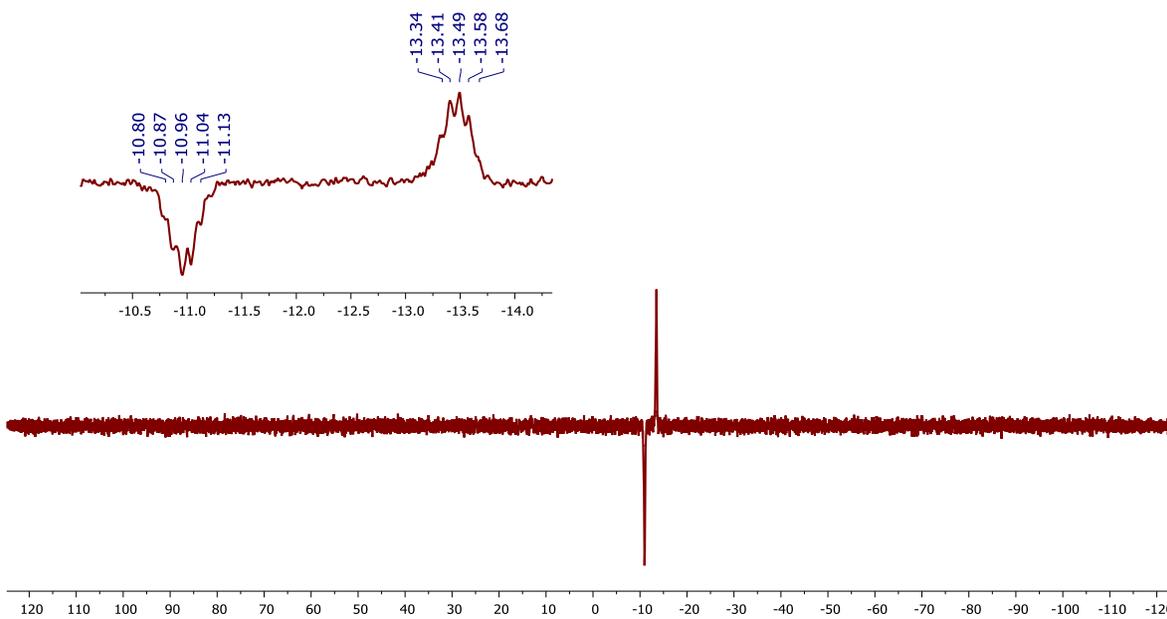


Figura A.67 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ INEPT, 79.4 MHz del ligante L4 en C_6D_6 , a 25°C

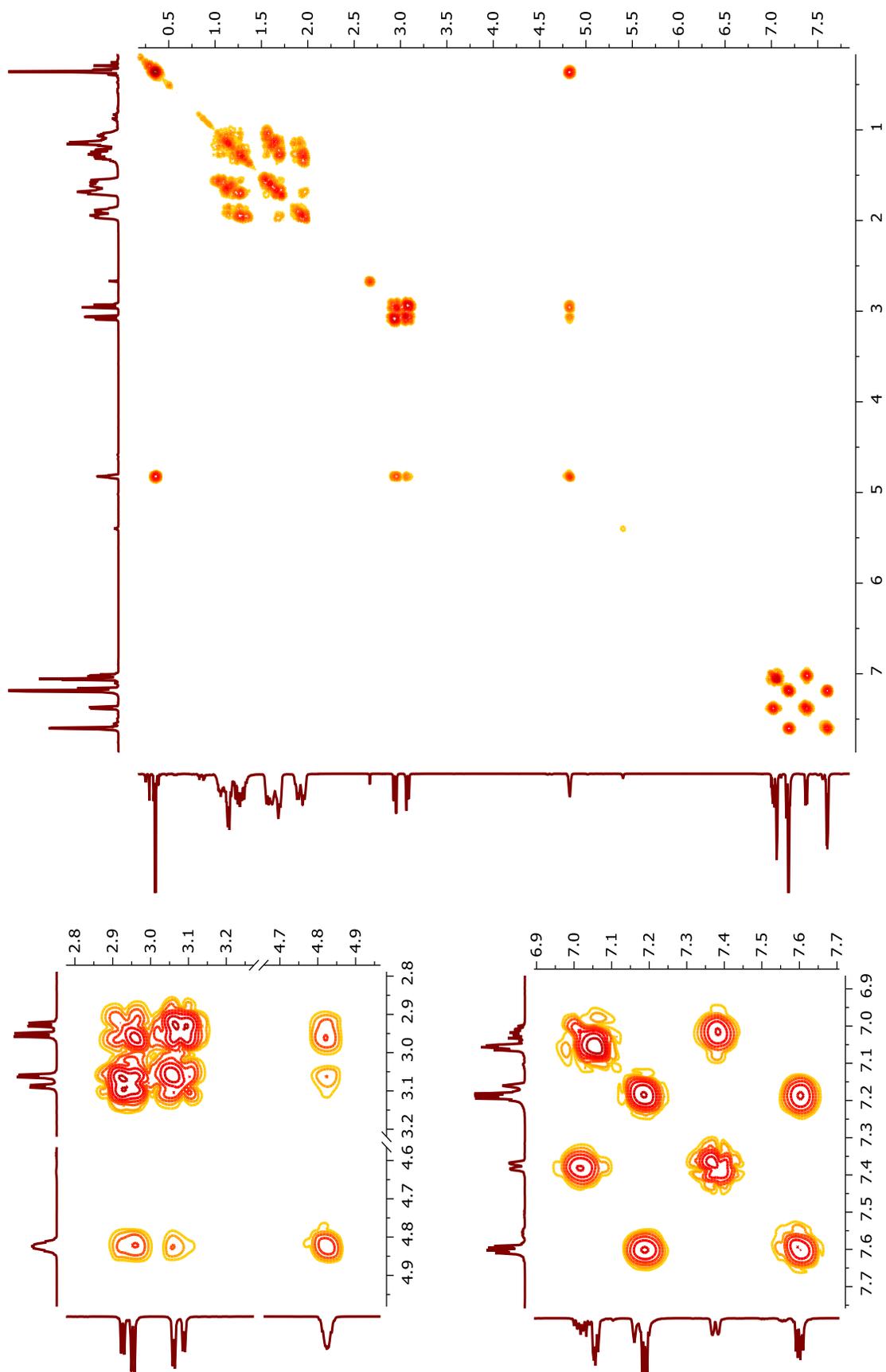


Figura A.68 – RMN COSY (1H , 1H), 500 MHz del ligante L7 en C_6D_6 , a $25^\circ C$

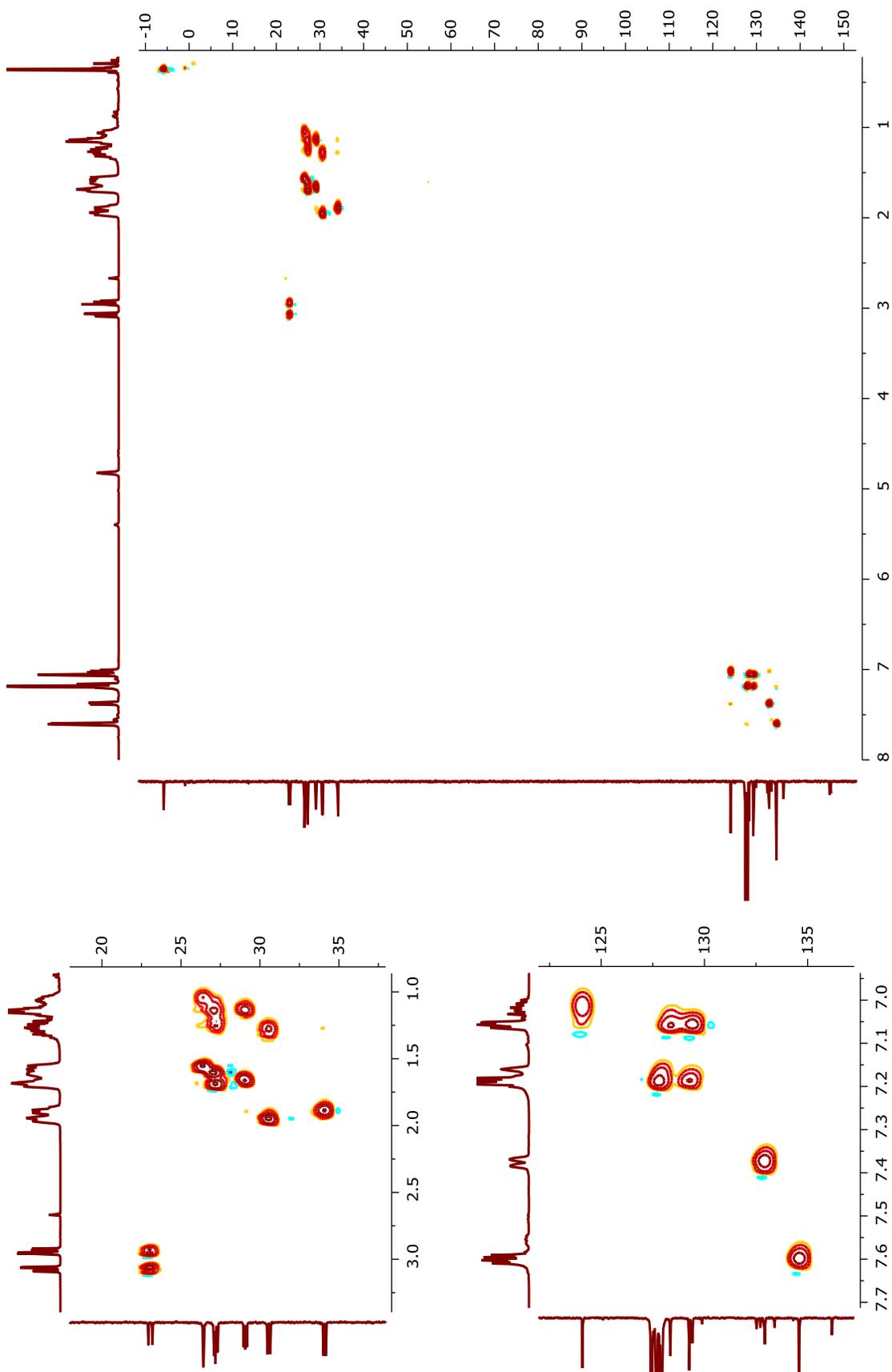


Figura A.69 – RMN HSQC (¹H, ¹³C{¹H}), 400 MHz del ligante L7 en C₆D₆, a 25°C

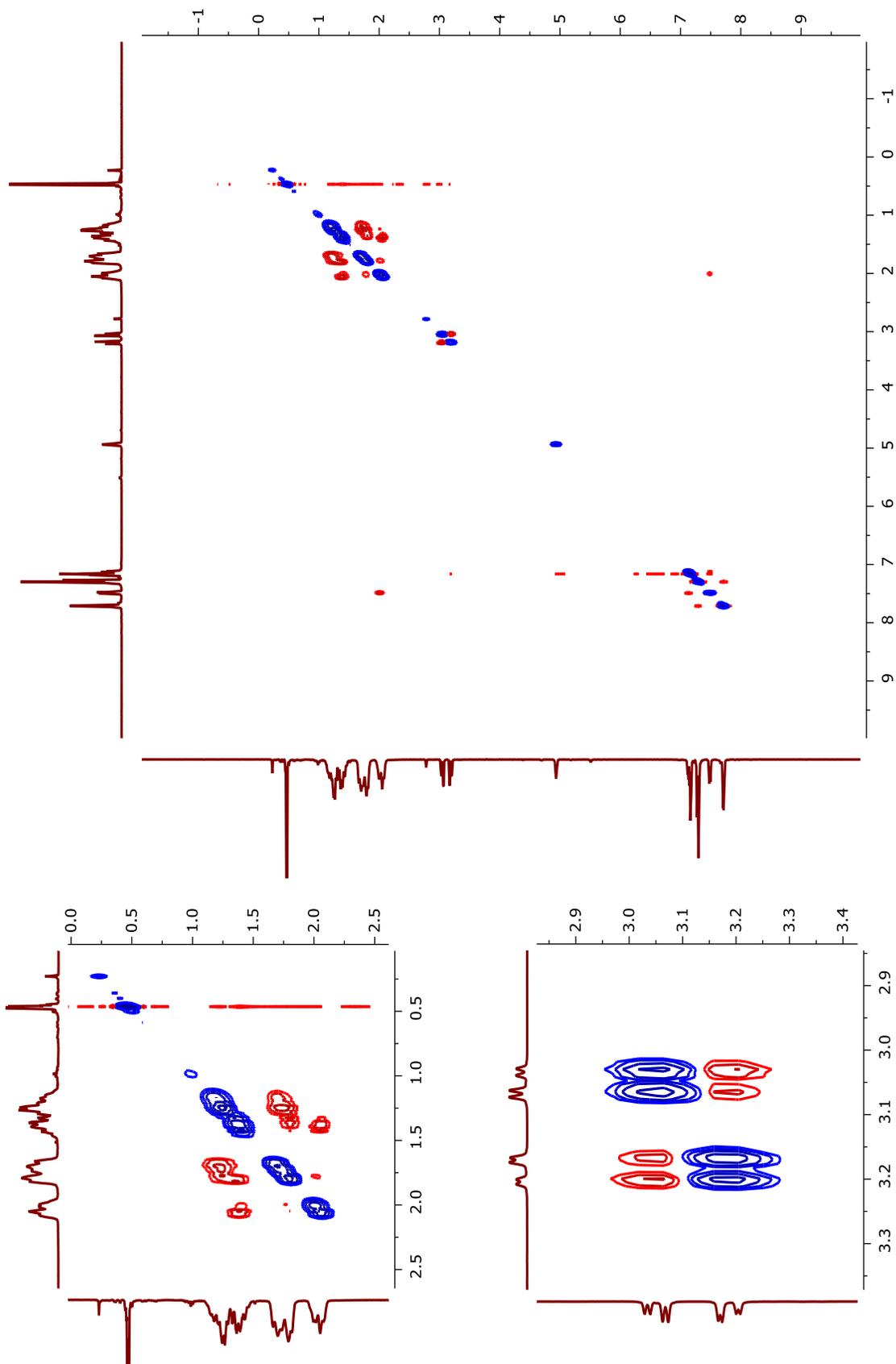


Figura A.70 – RMN NOESY (¹H,¹H), 400 MHz del ligante L7 en CD₆, a 25°C

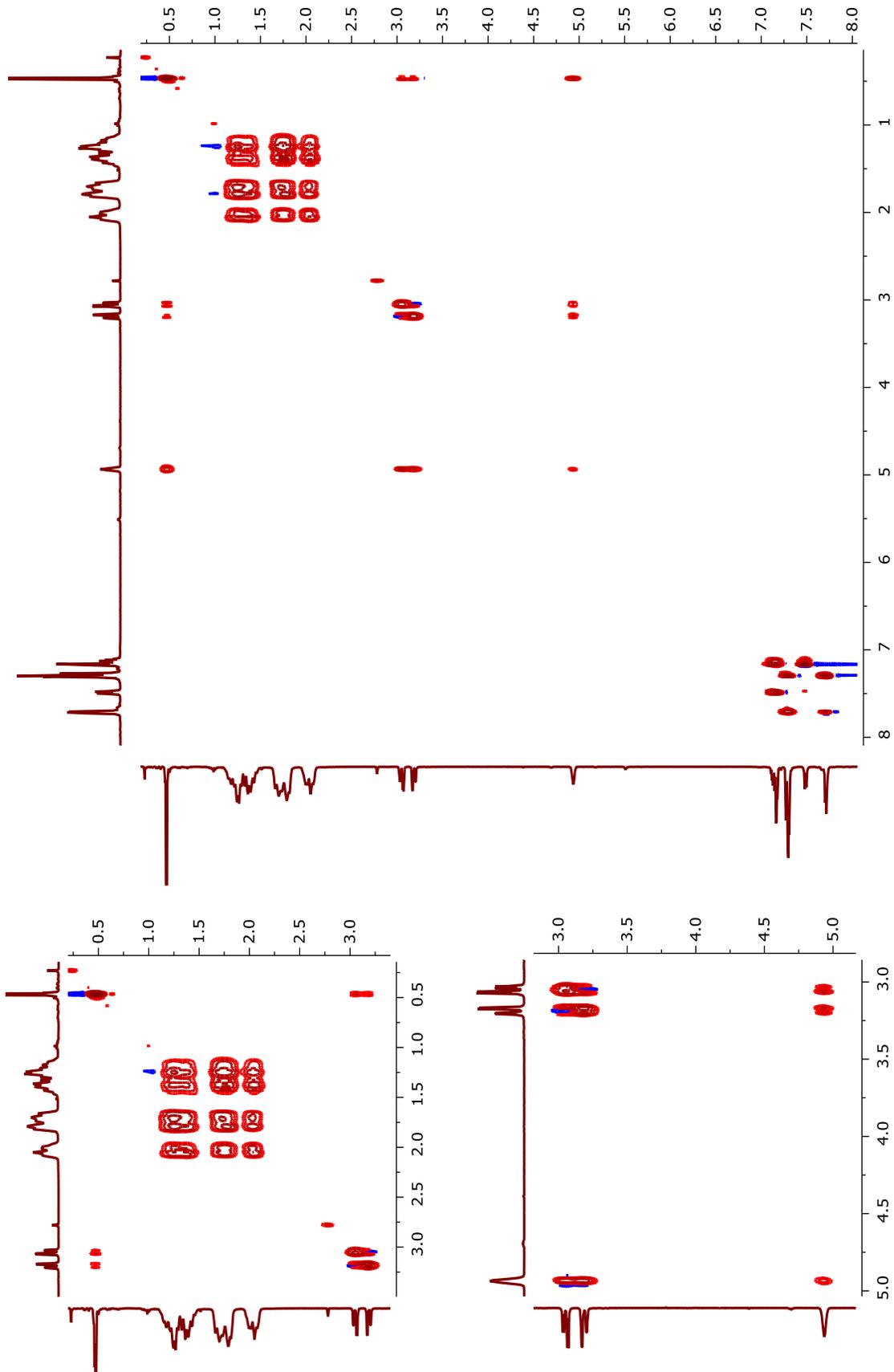


Figura A.71 – RMN TOCSY (^1H , ^1H), 400 MHz del ligante L7 en Ca_6D_6 , a 25°C

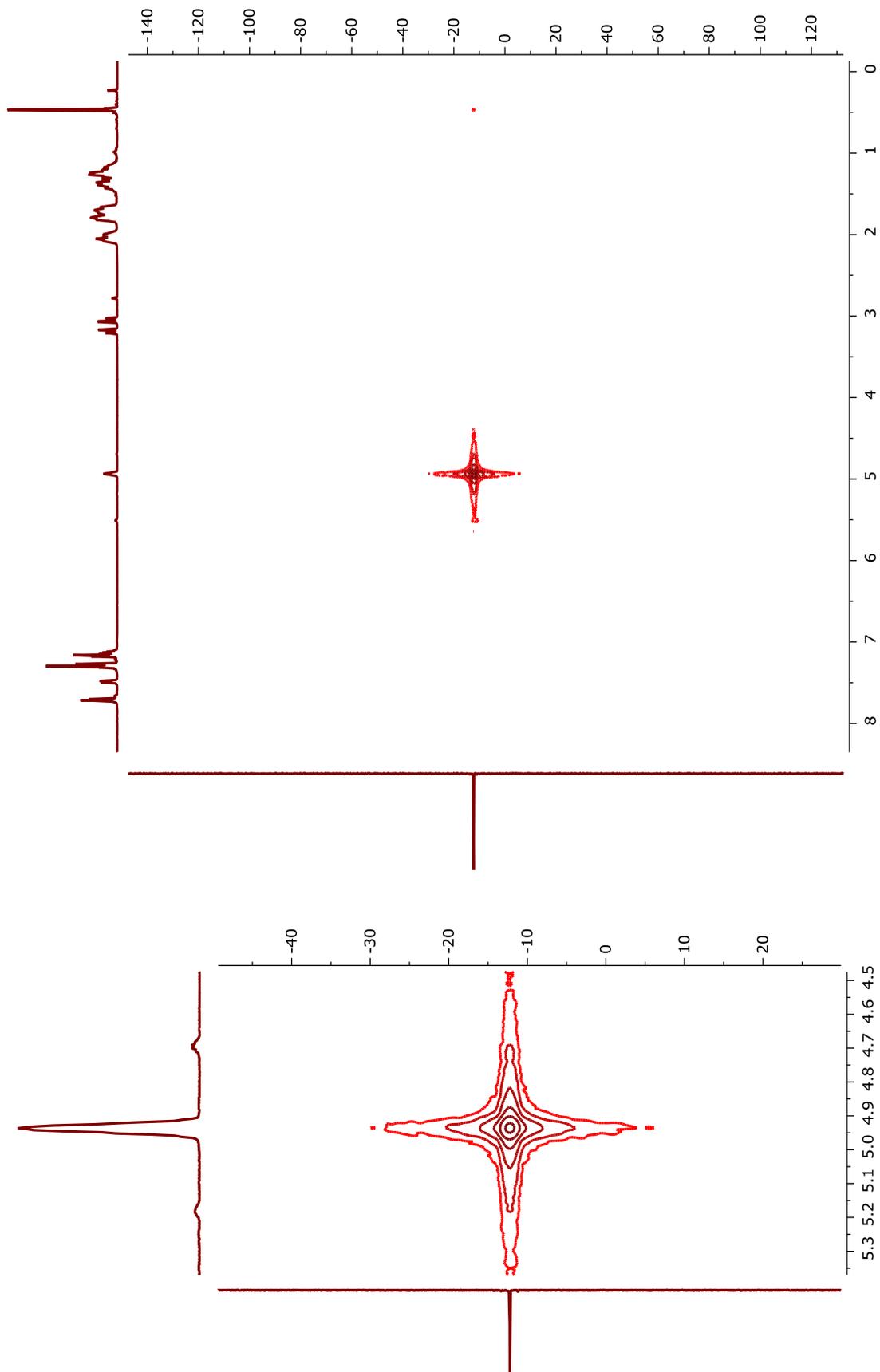


Figura A.72 – RMN HMQC (^1H , ^{29}Si), 400 MHz del ligante L7 en C_6D_6 , a 25°C

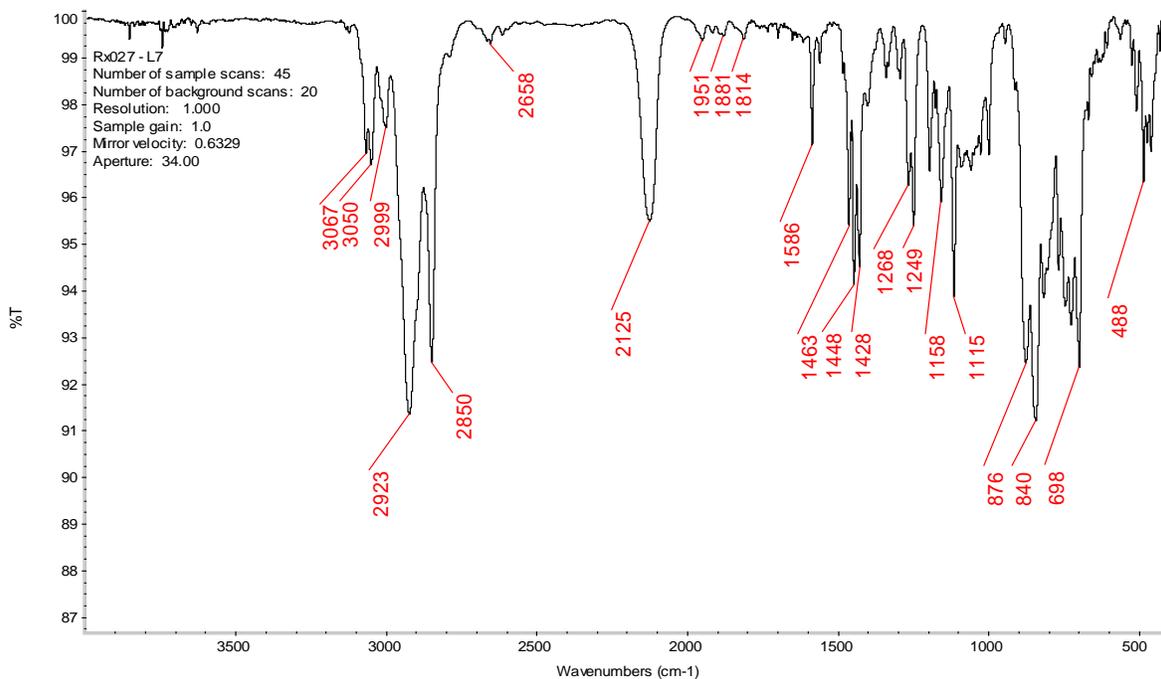


Figura A.73 – Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante L7 a 25°C

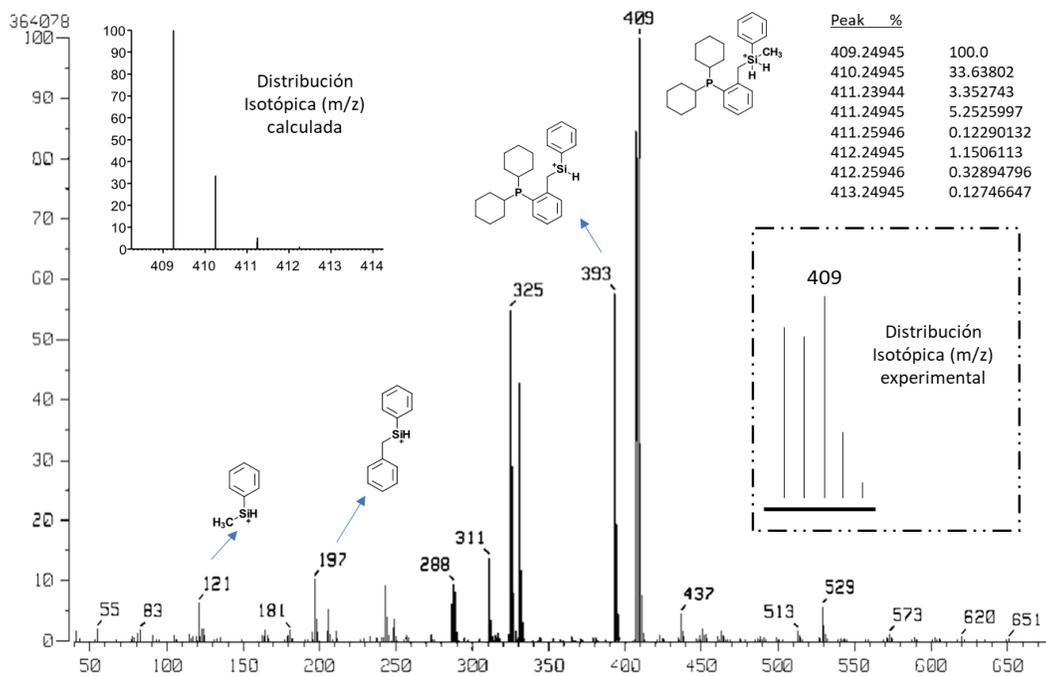


Figura A.74 – Espectro de Masas del ligante L7, técnica: FAB+. Ion molecular: 409

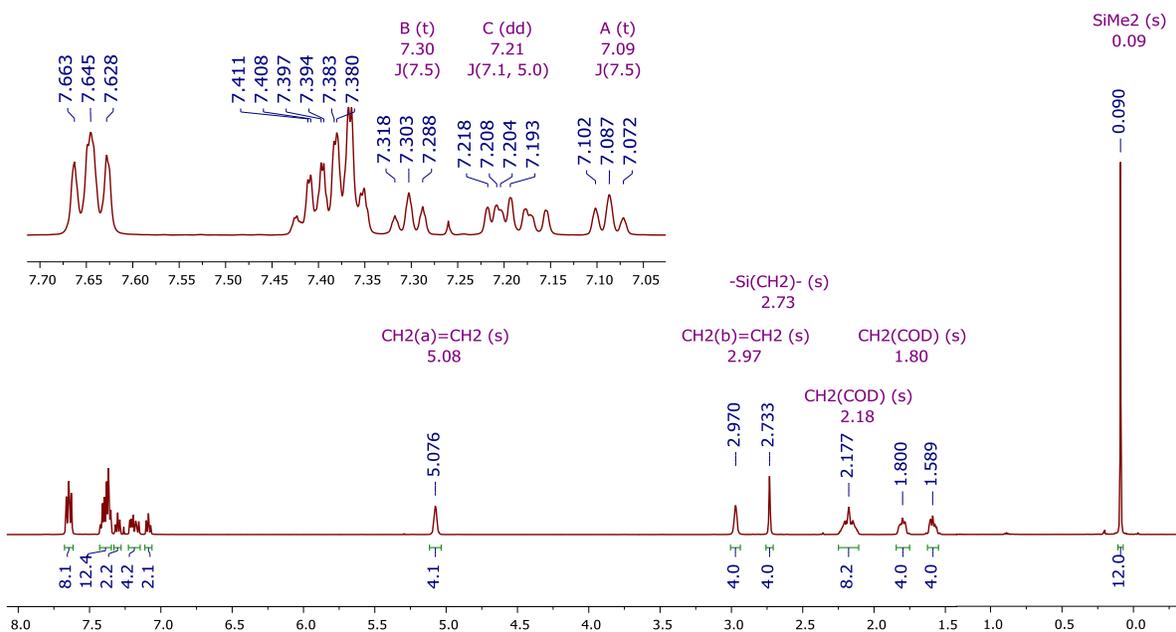


Figura A.75 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo IrL1 en CDCl_3 a 25°C

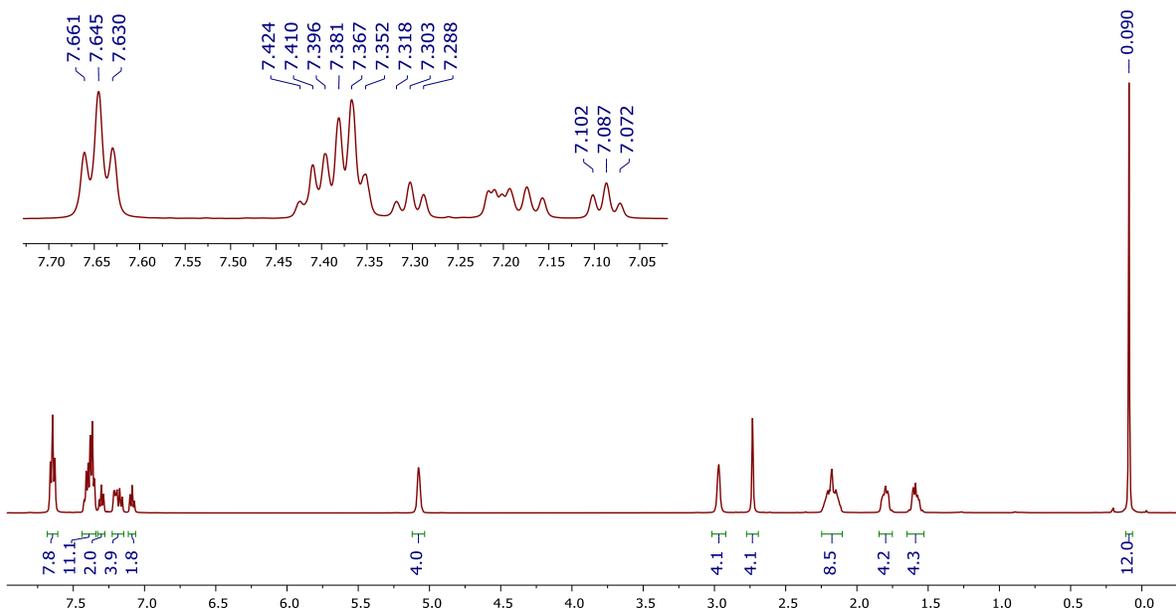


Figura A.76 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 500 MHz del complejo IrL1 en CDCl_3 a 25°C

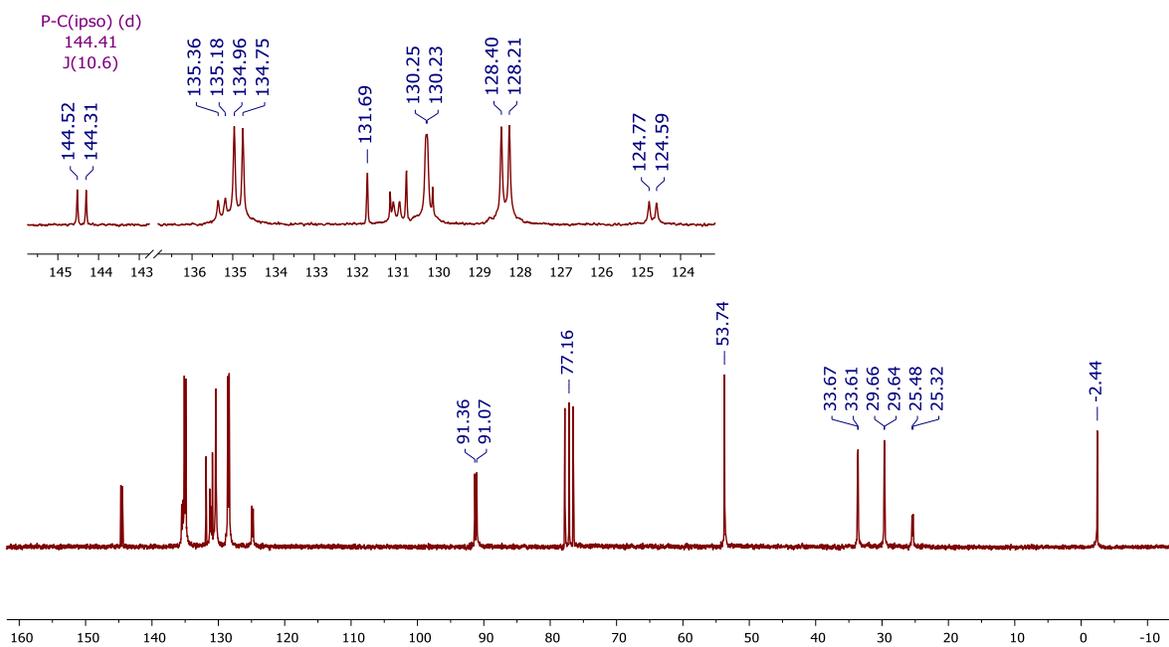


Figura A.77 – RMN ¹³C{¹H}, 50.3 MHz del complejo IrL1 en CDCl₃ a 25°C

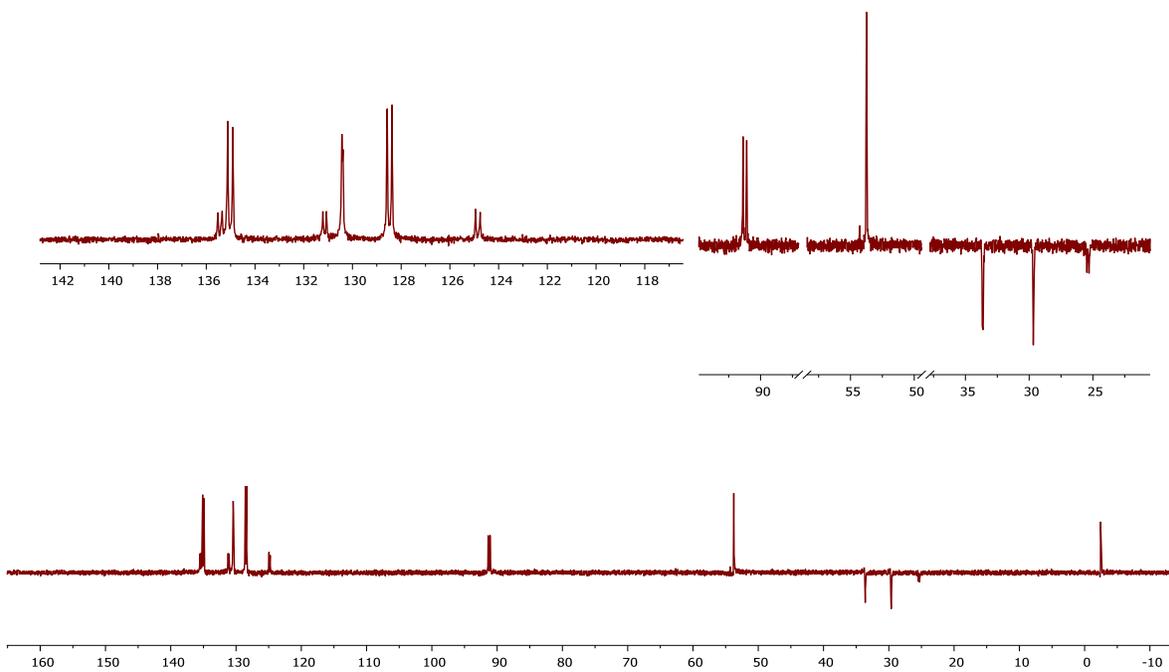


Figura A.78 – RMN ¹³C{¹H} DEPT-135, 50.7 MHz del complejo IrL1 en CDCl₃ a 25°C

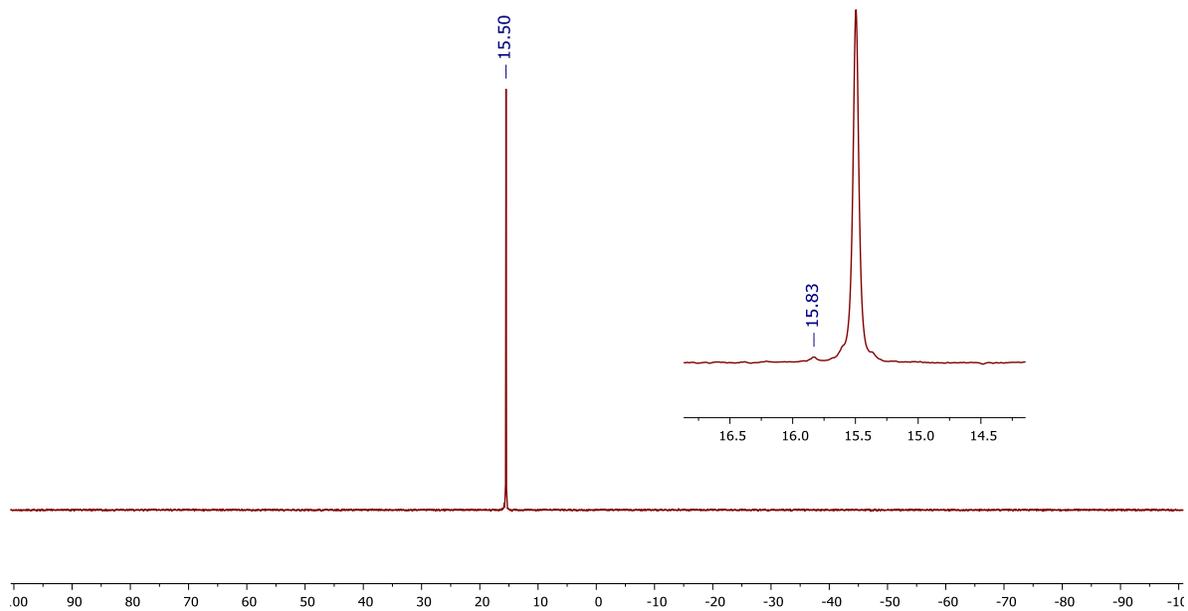


Figura A.79 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo IrL1 en CDCl_3 a 25°C

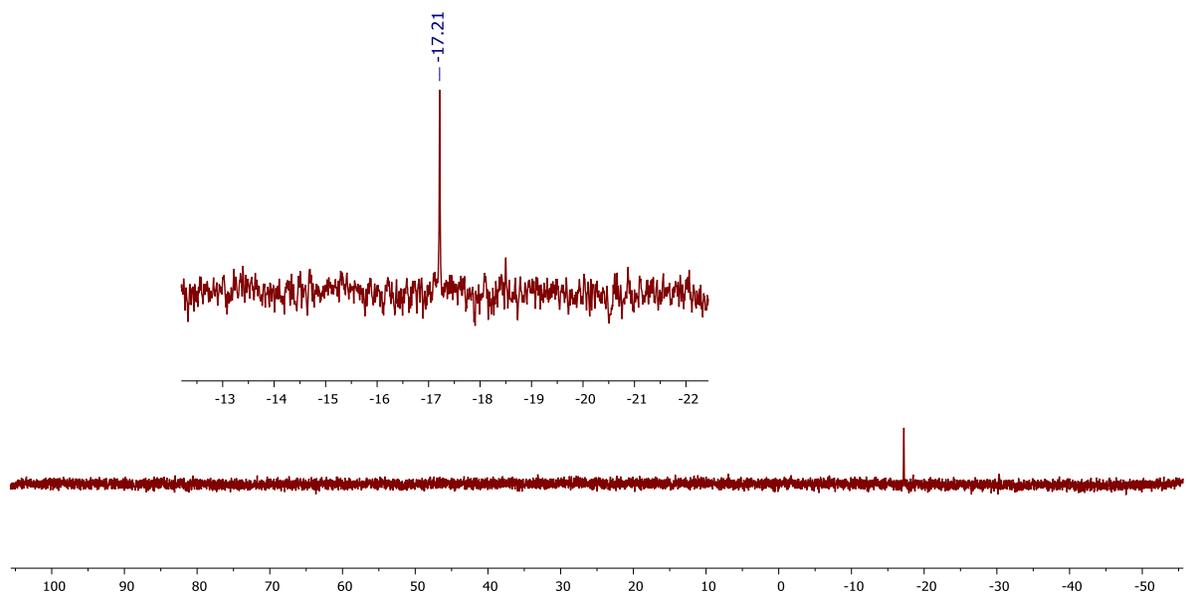


Figura A.80 – RMN ^{29}Si directo, 99.4 MHz del complejo IrL1 en CDCl_3 a 25°C

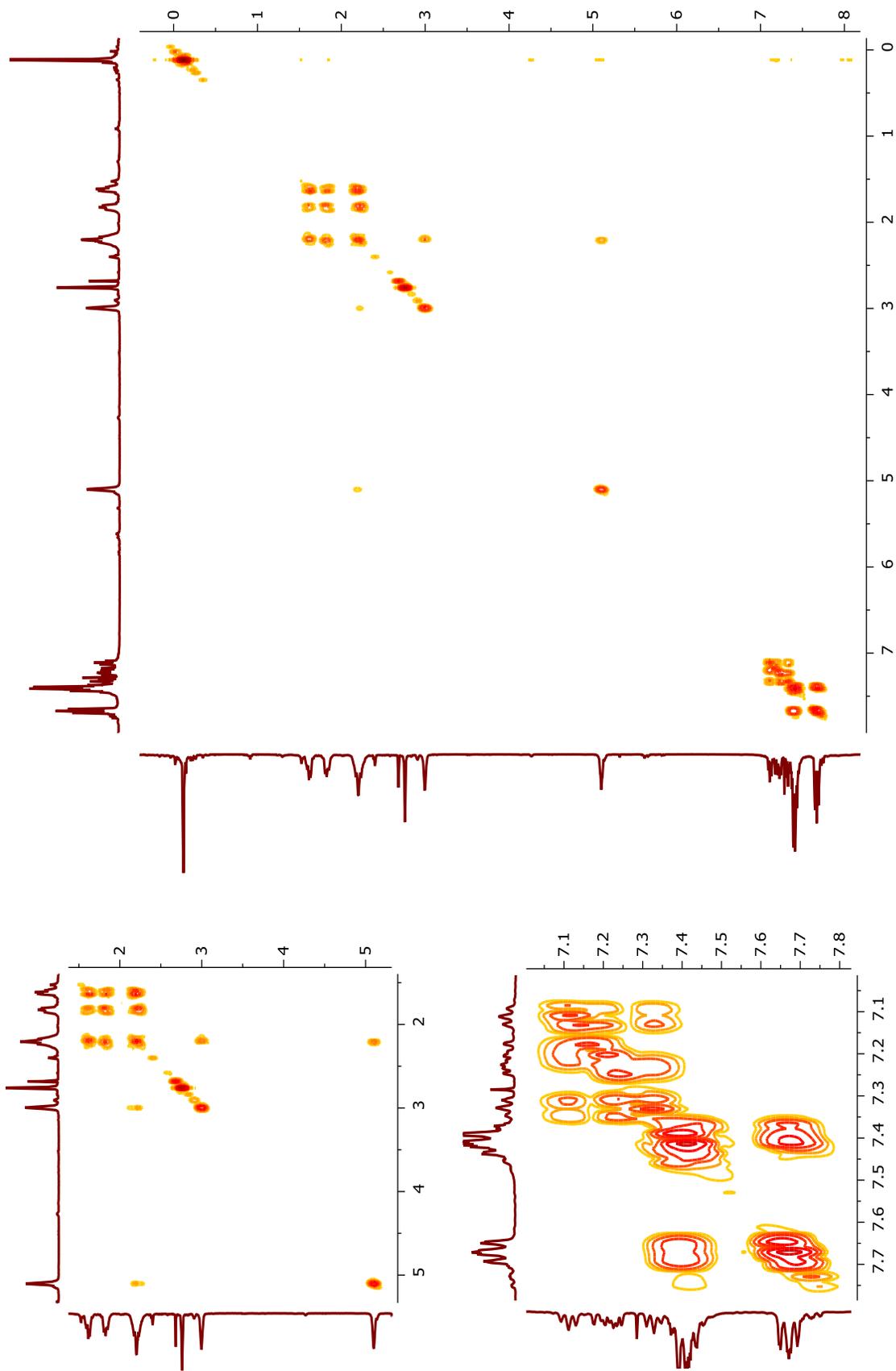


Figura A.81 – RMN COSY (^1H , ^1H), 500 MHz del complejo IrL1 en CDCl_3 , a 25°C

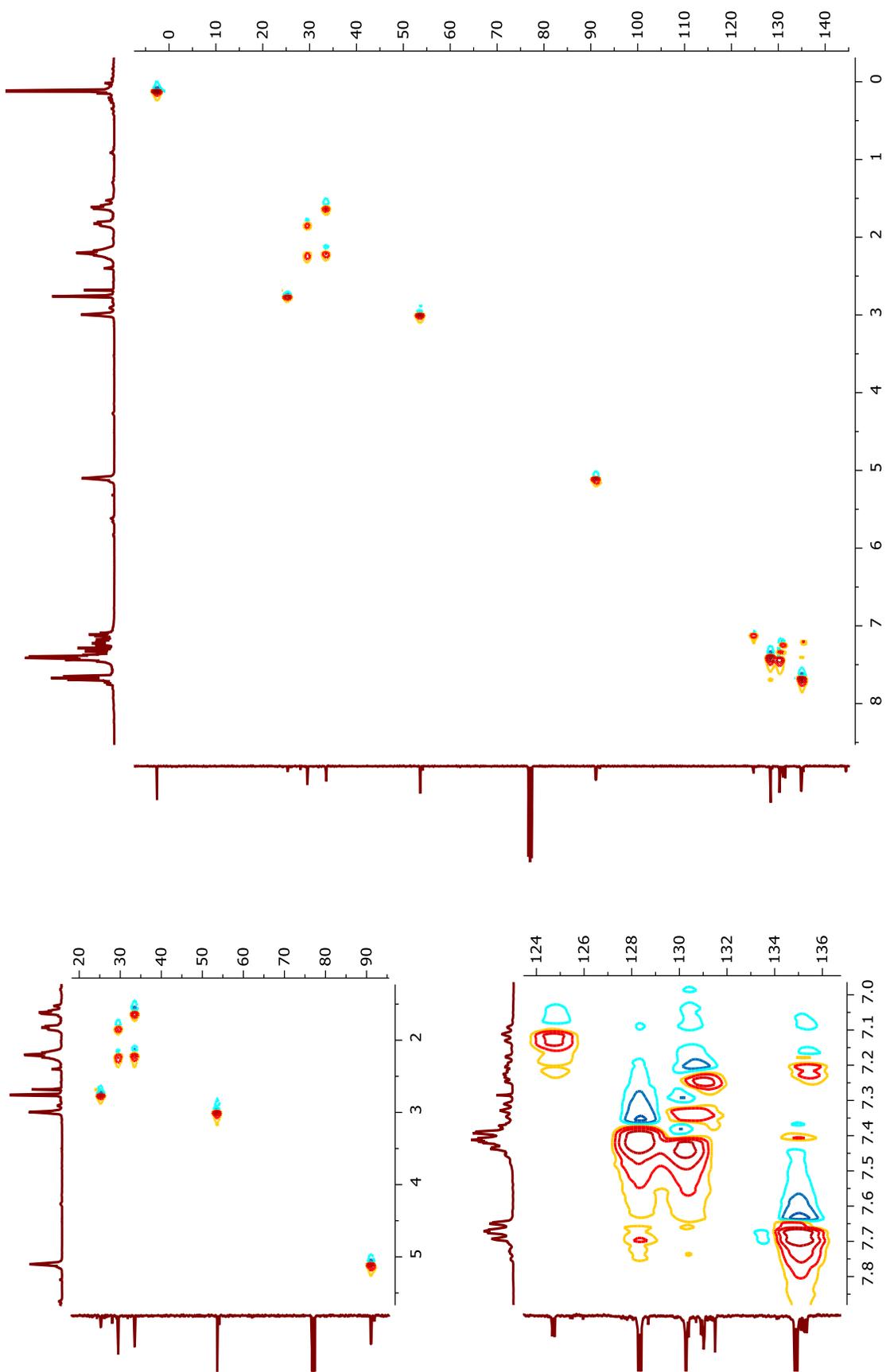


Figura A.82 – RMN HSQC (¹H, ¹³C(¹H)), 400 MHz del complejo IrL1 en CDCl₃, a 25°C

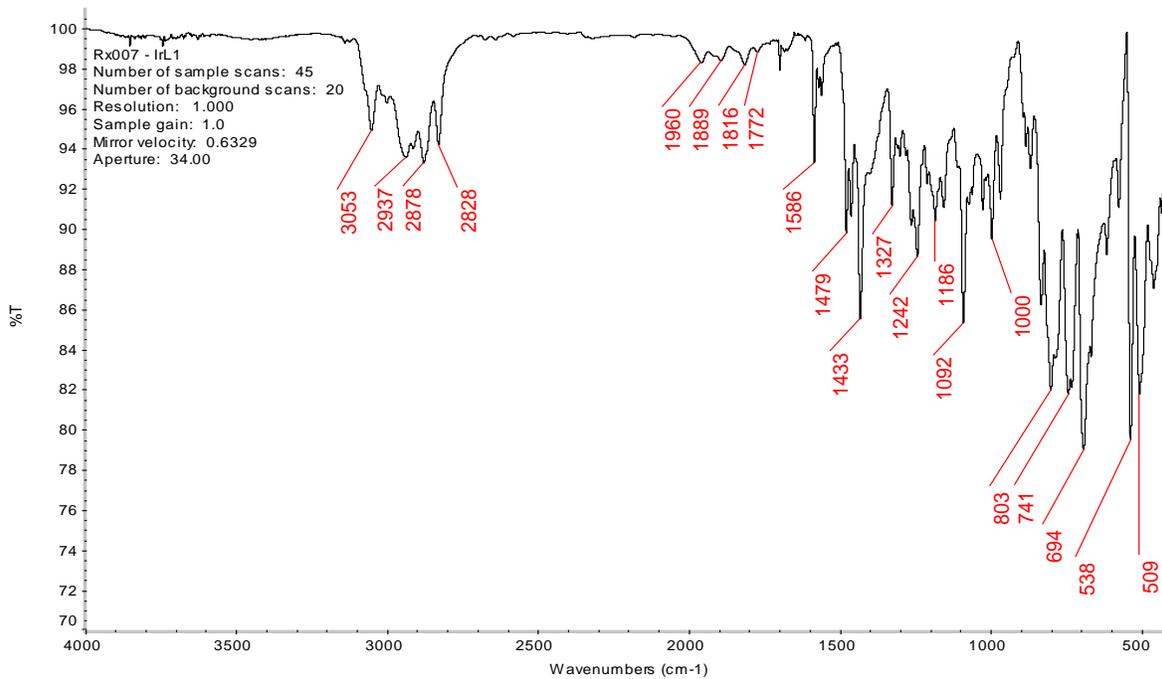


Figura A.83 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo IrL1 a 25°C

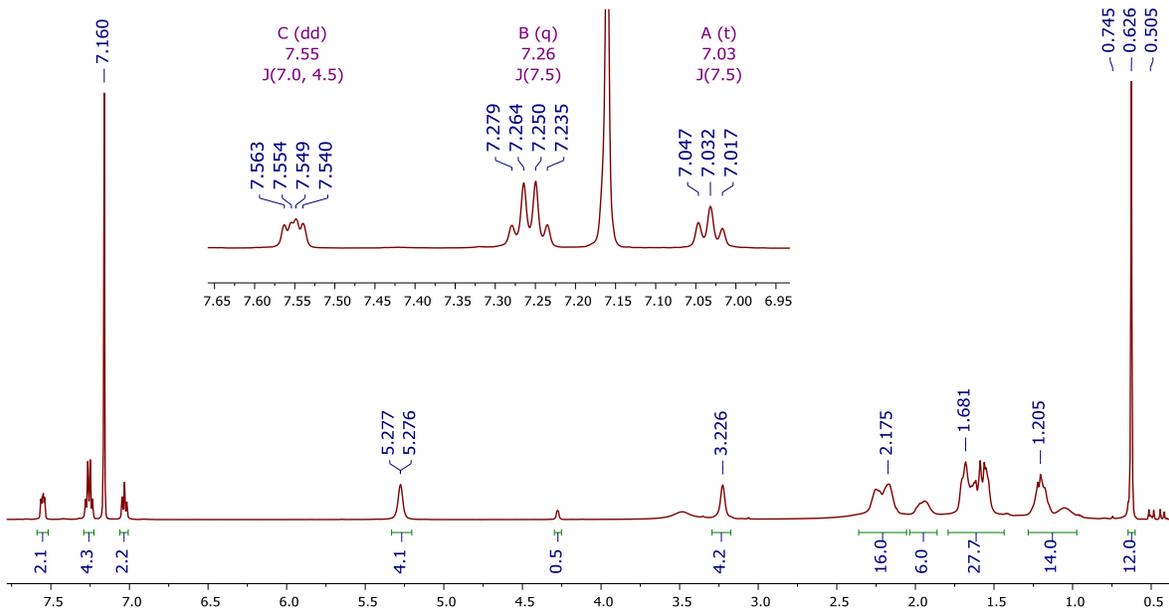


Figura A.84 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo IrL2 en C_6D_6 a 25°C

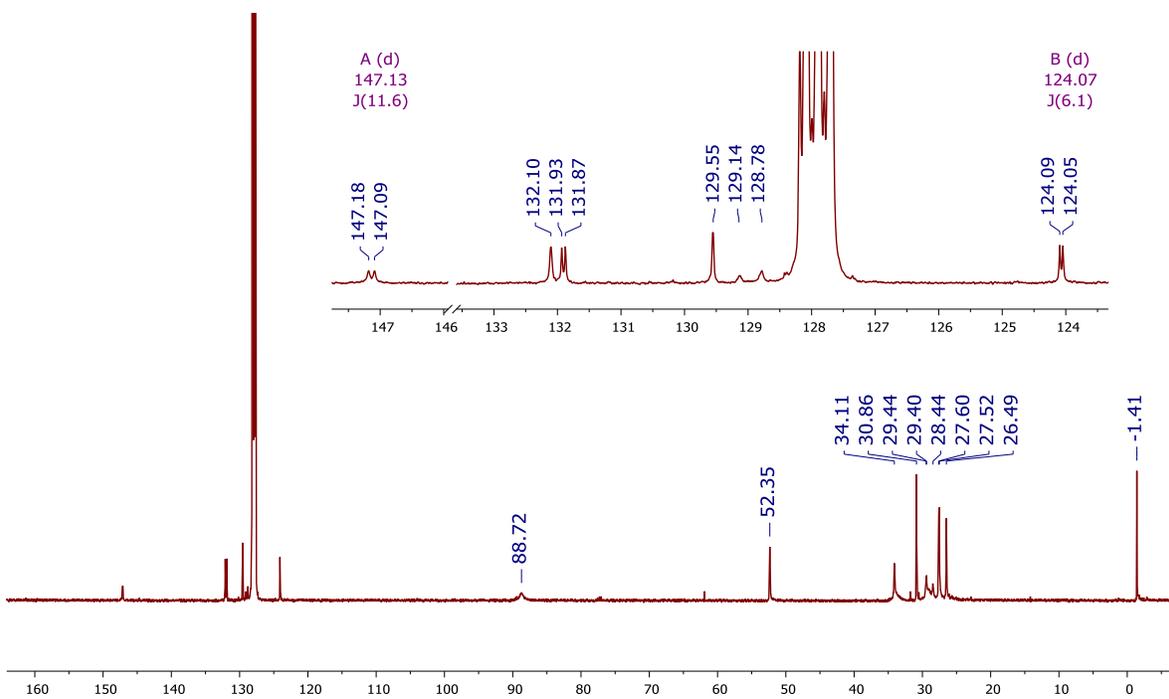


Figura A.85 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50.3 MHz del complejo IrL2 en C_6D_6 a 25°C

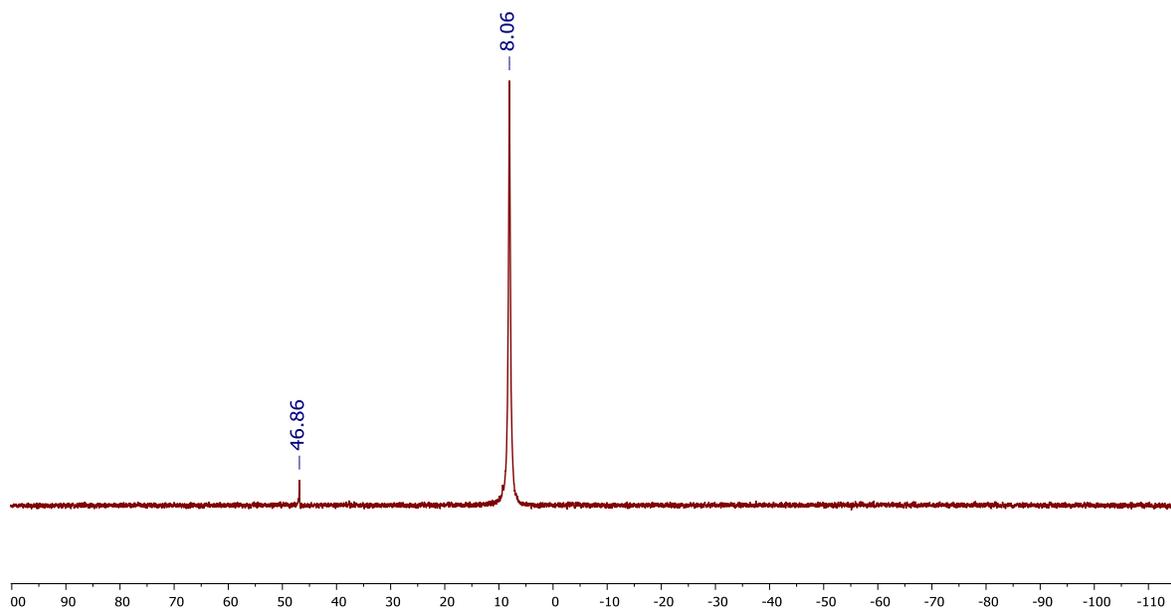


Figura A.86 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo IrL2 en C_6D_6 a 25°C

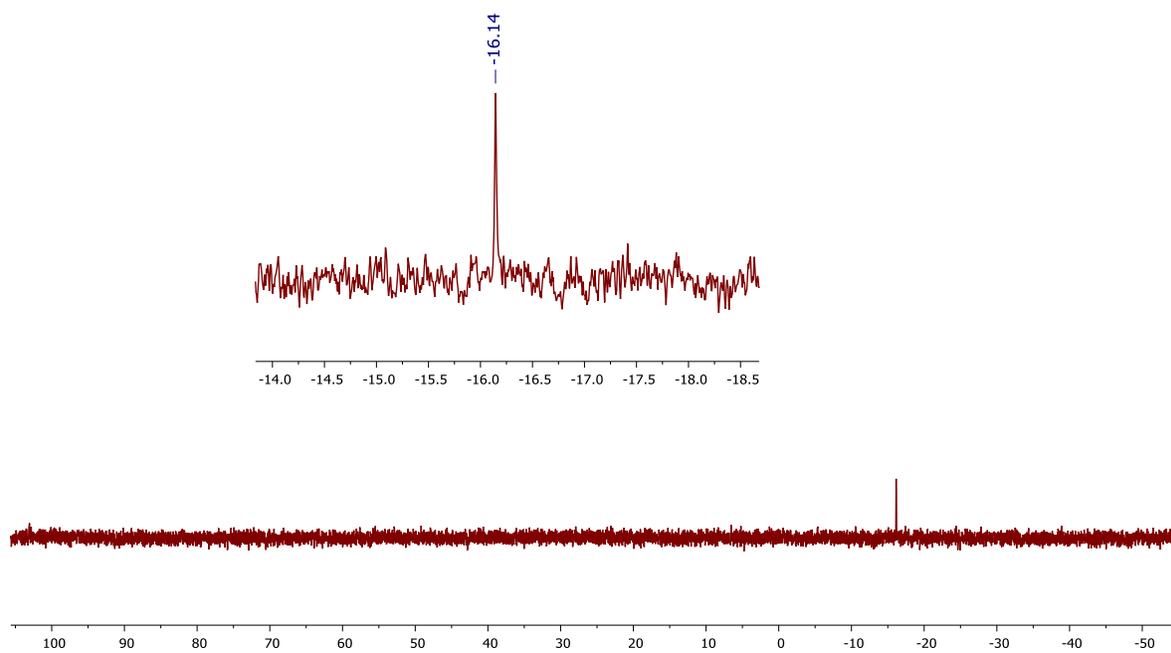


Figura A.87 – RMN ^{29}Si directo, 99.4 MHz del complejo IrL2 en C_6D_6 a 25°C

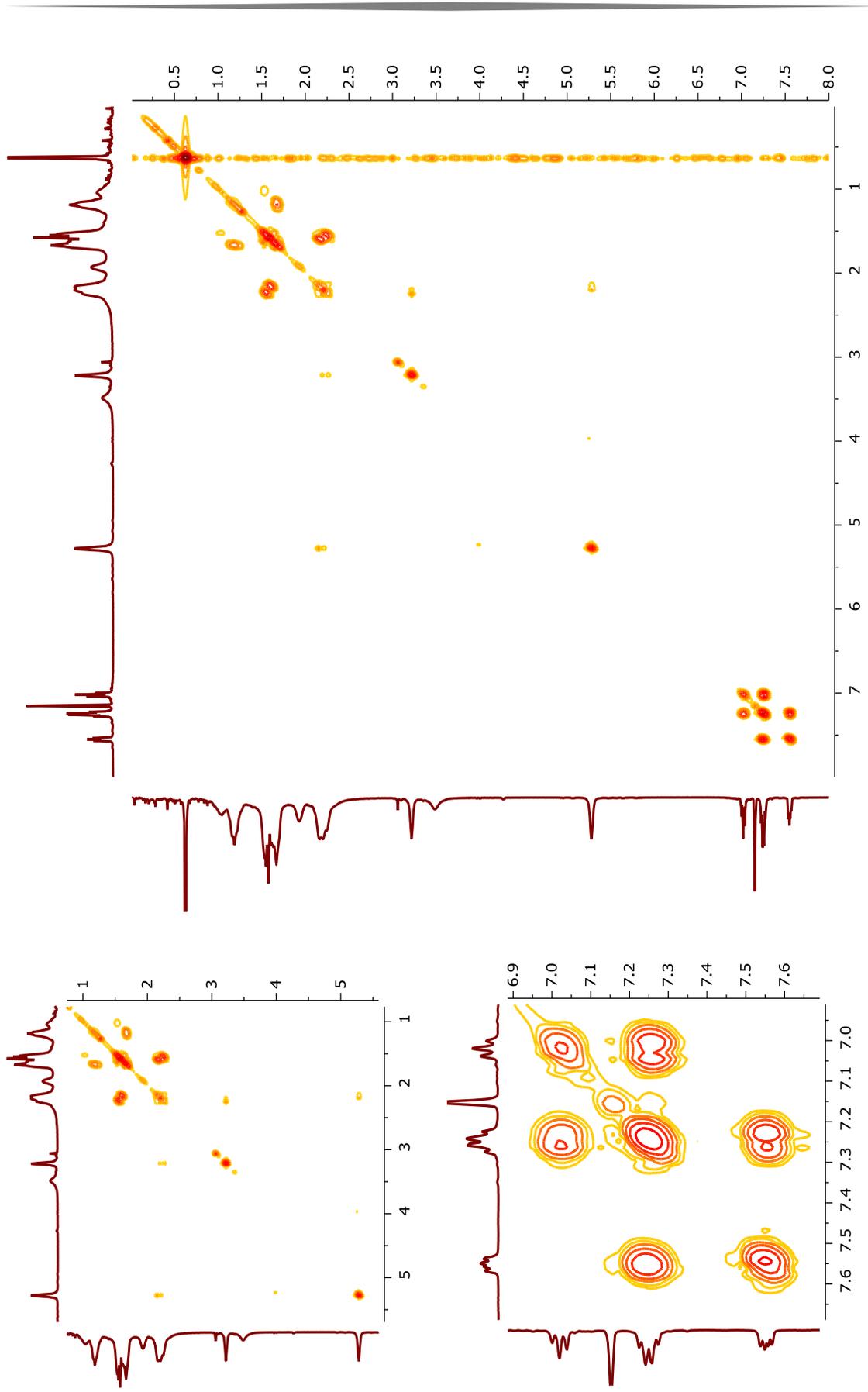


Figura A.88 – RMN COSY (^1H , ^1H), 500 MHz del complejo IrL2 en C_6D_6 , a 25°C

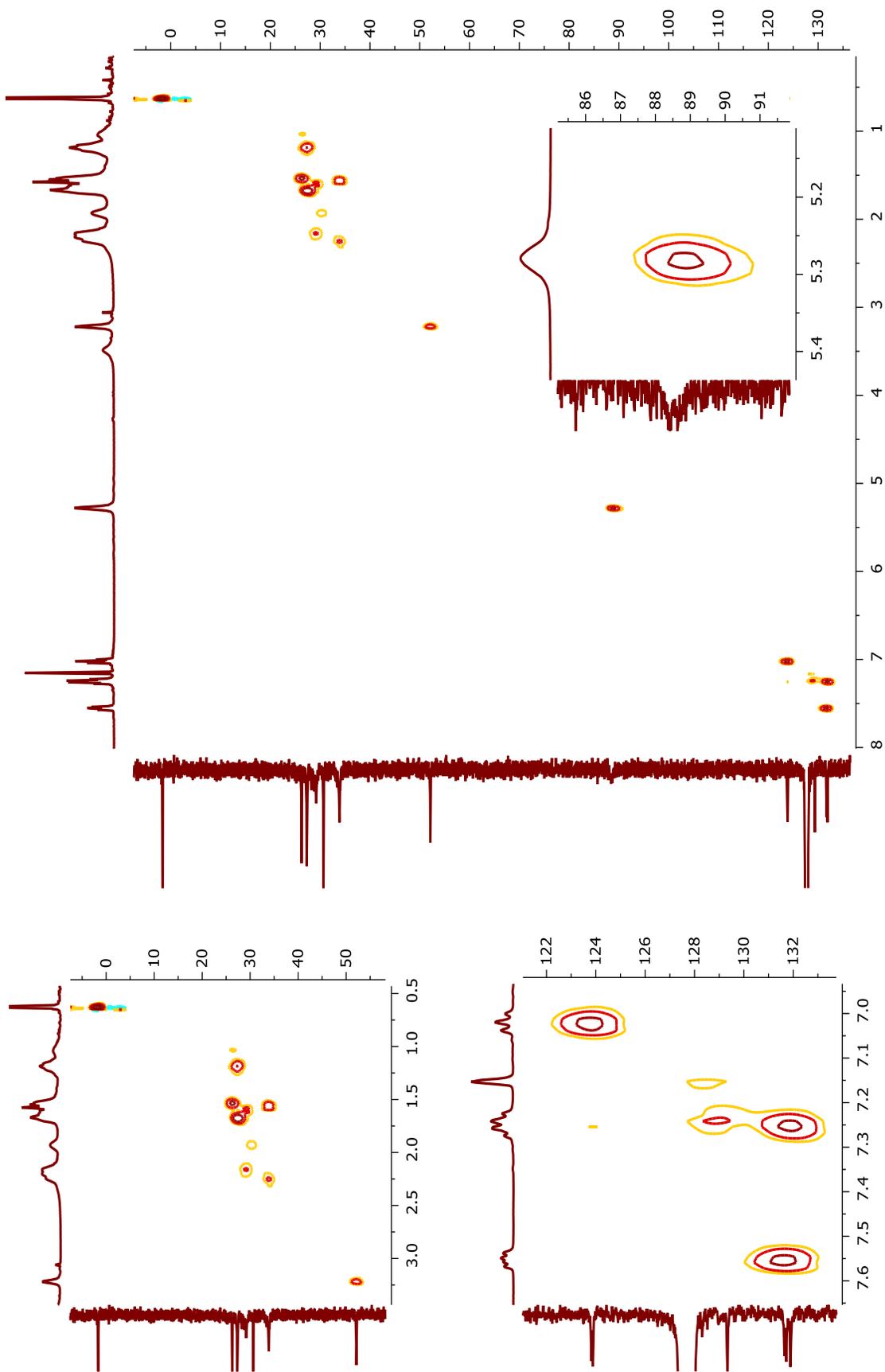


Figura A.89 – RMN HSQC (1H , ^{13}C), 400 MHz del complejo IrL2 en C_6D_6 , a $25^\circ C$

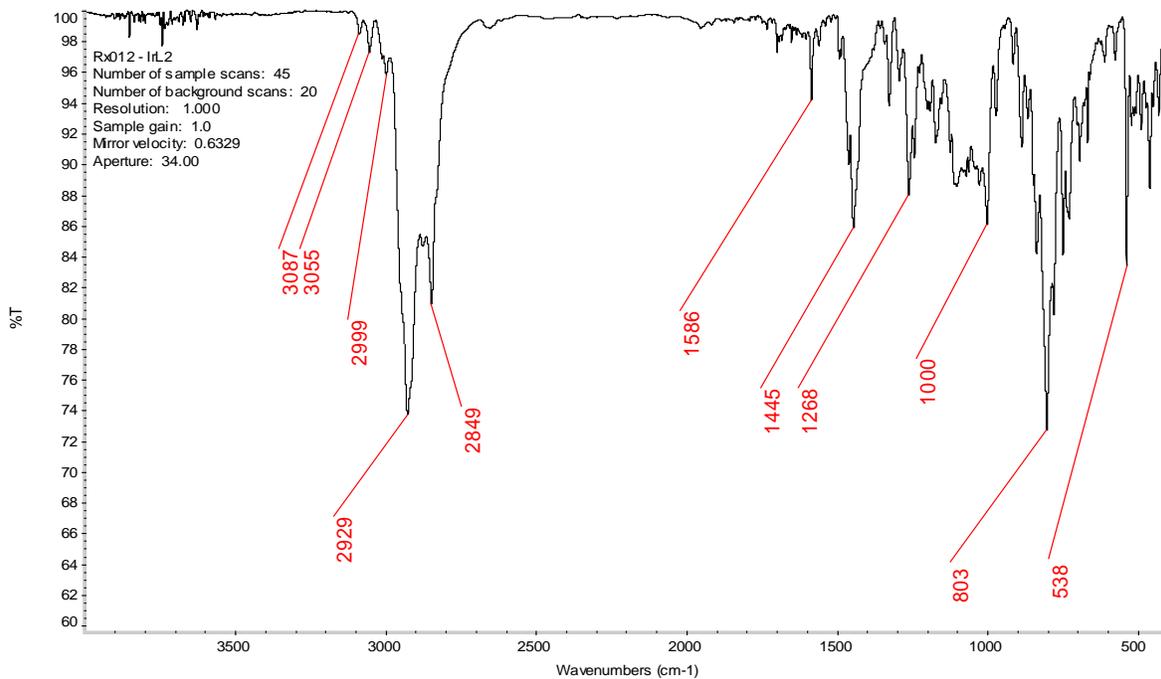


Figura A.90 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo IrL2 a 25°C

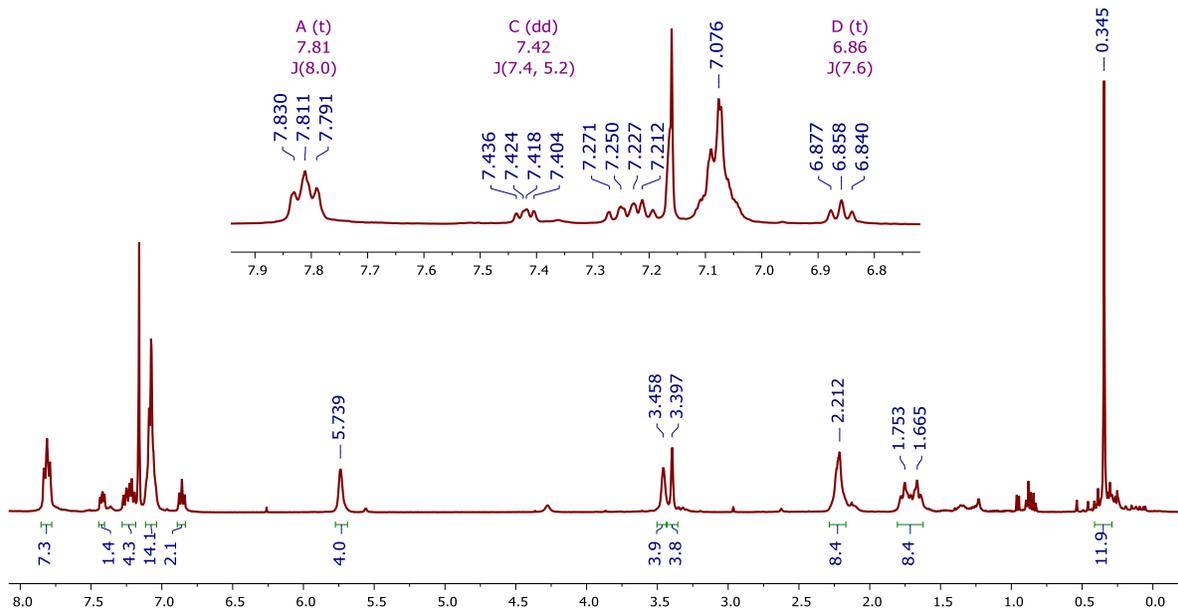


Figura A.91 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo RhL1 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ a 25°C

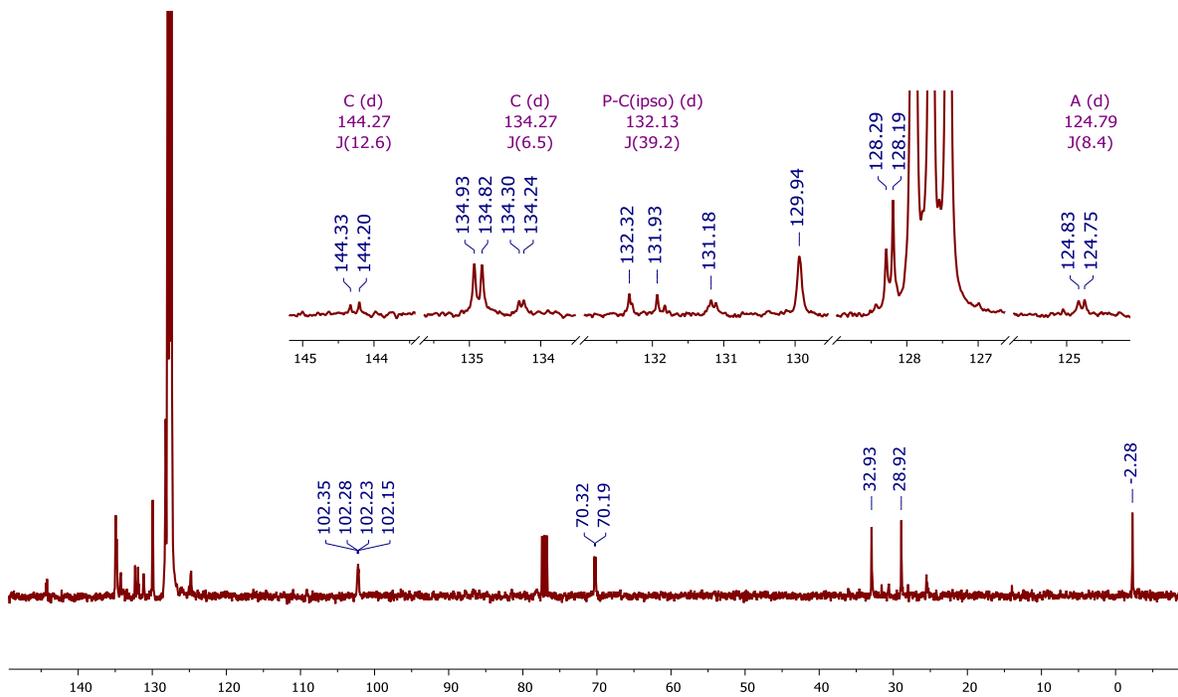


Figura A.92 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo RhL1 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ a 25°C

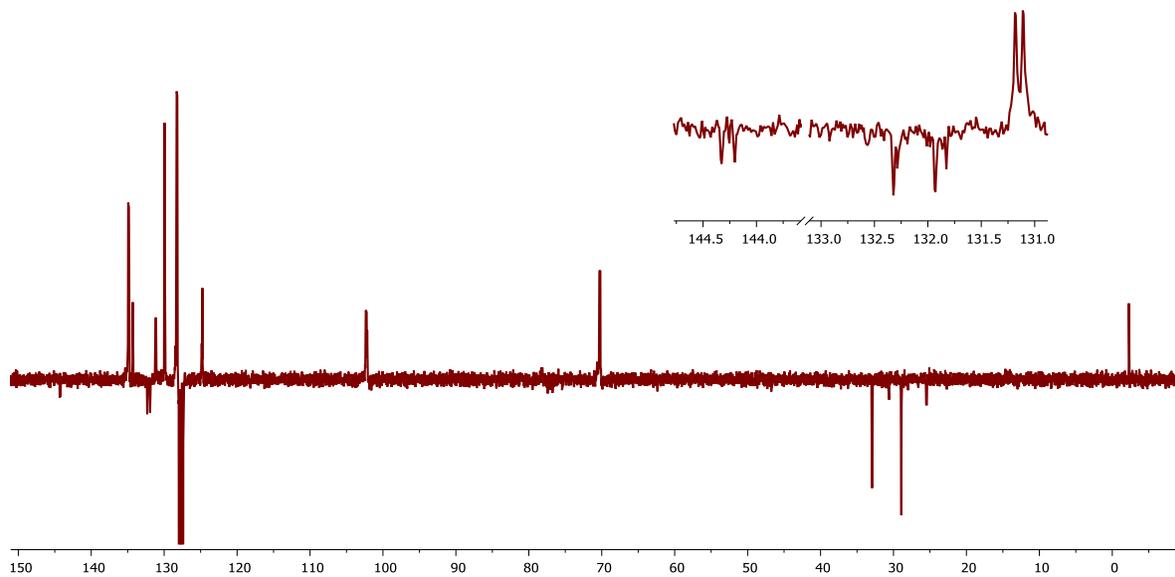


Figura A.93 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT-135, 100.5 MHz del complejo RhL1 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ a 25°C

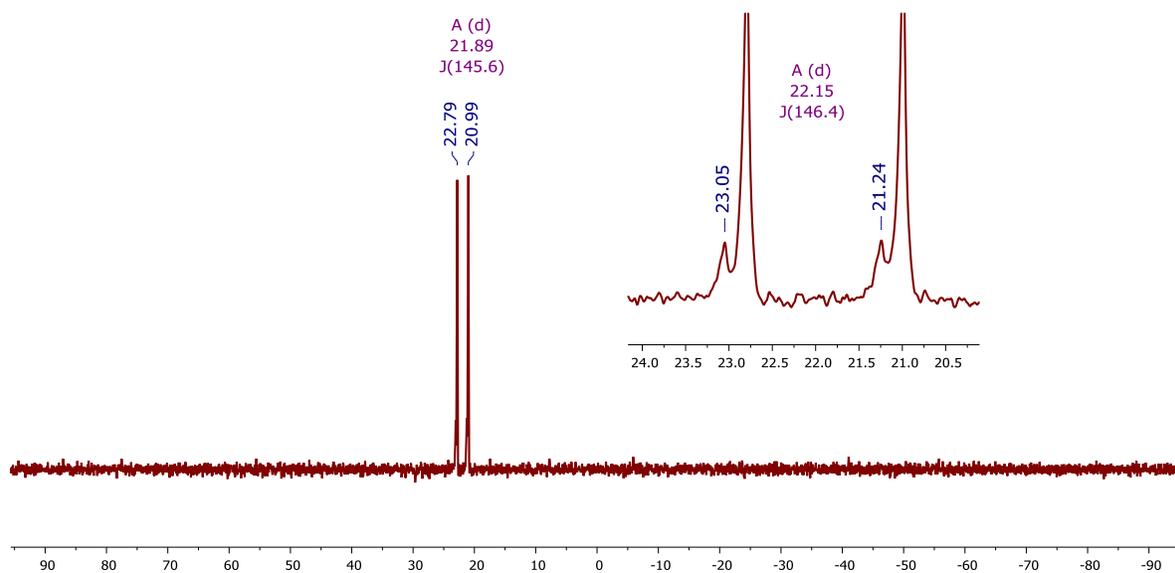


Figura A.94 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 80.9 MHz del complejo RhL1 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$, a 25°C

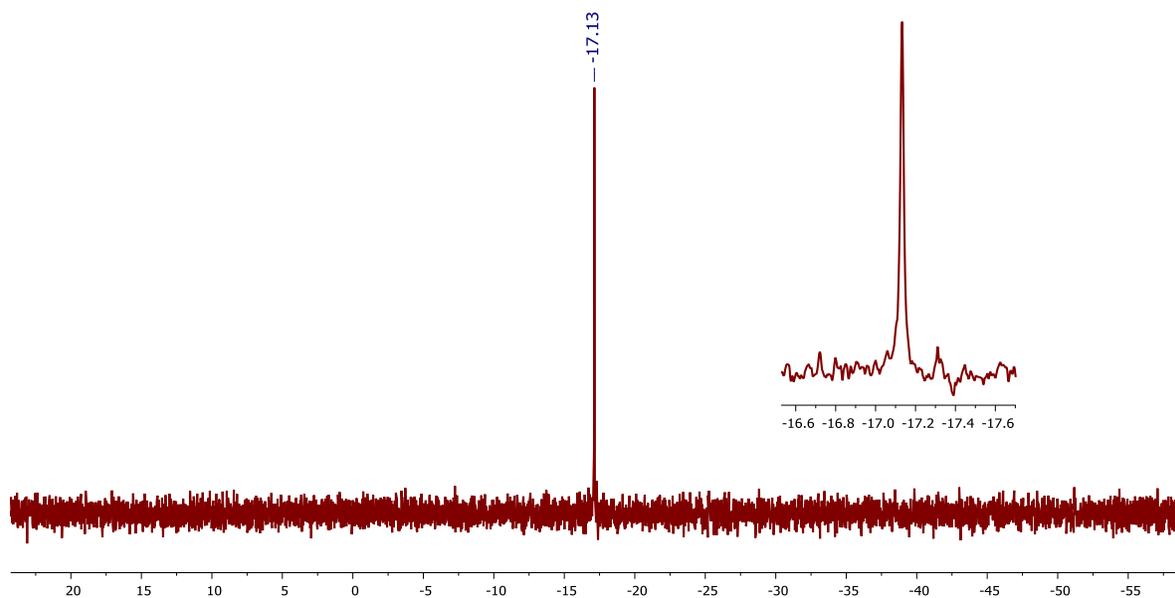


Figura A.95 – RMN ^{29}Si directo, 79.5 MHz del complejo RhL1 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ a 25°C

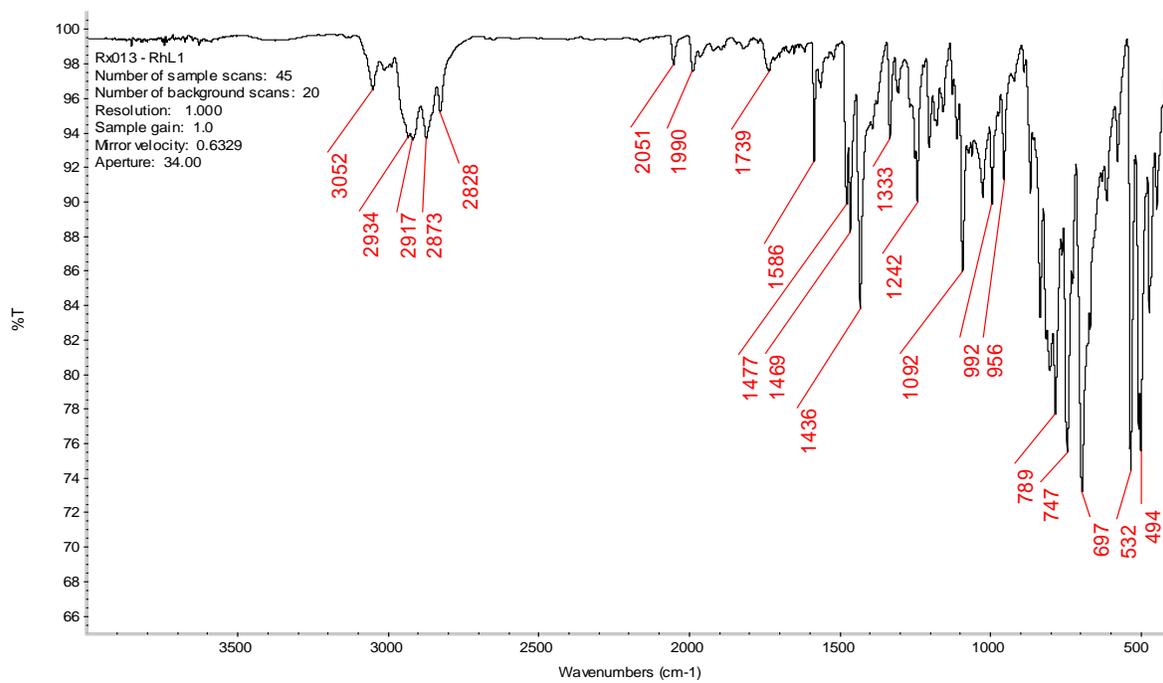


Figura A.96 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo RhL1 a 25°C

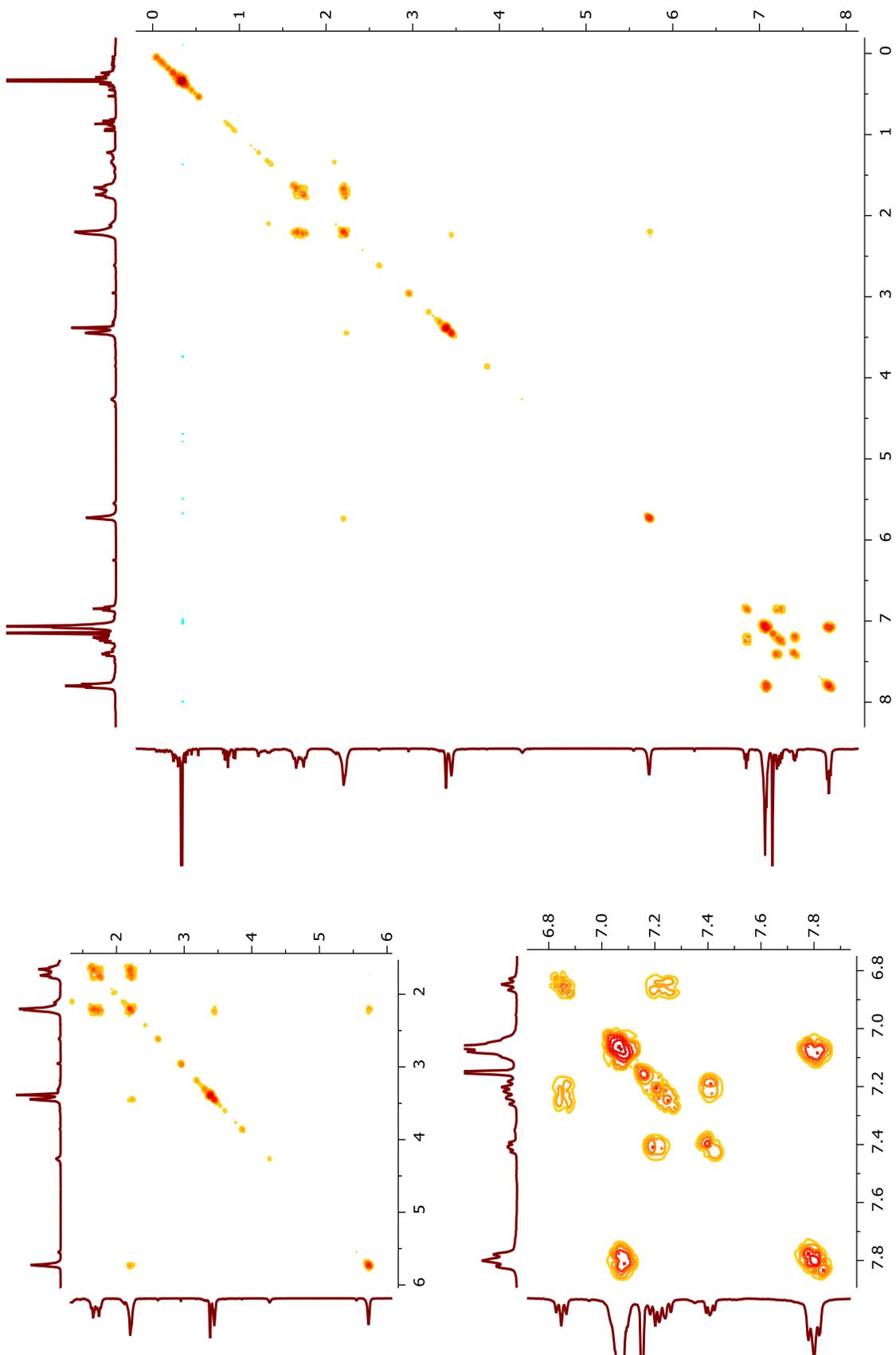


Figura A.97 – RMN COSY (^1H , ^1H), 400 MHz del complejo RhL1 en CDCl_3 , a 25°C

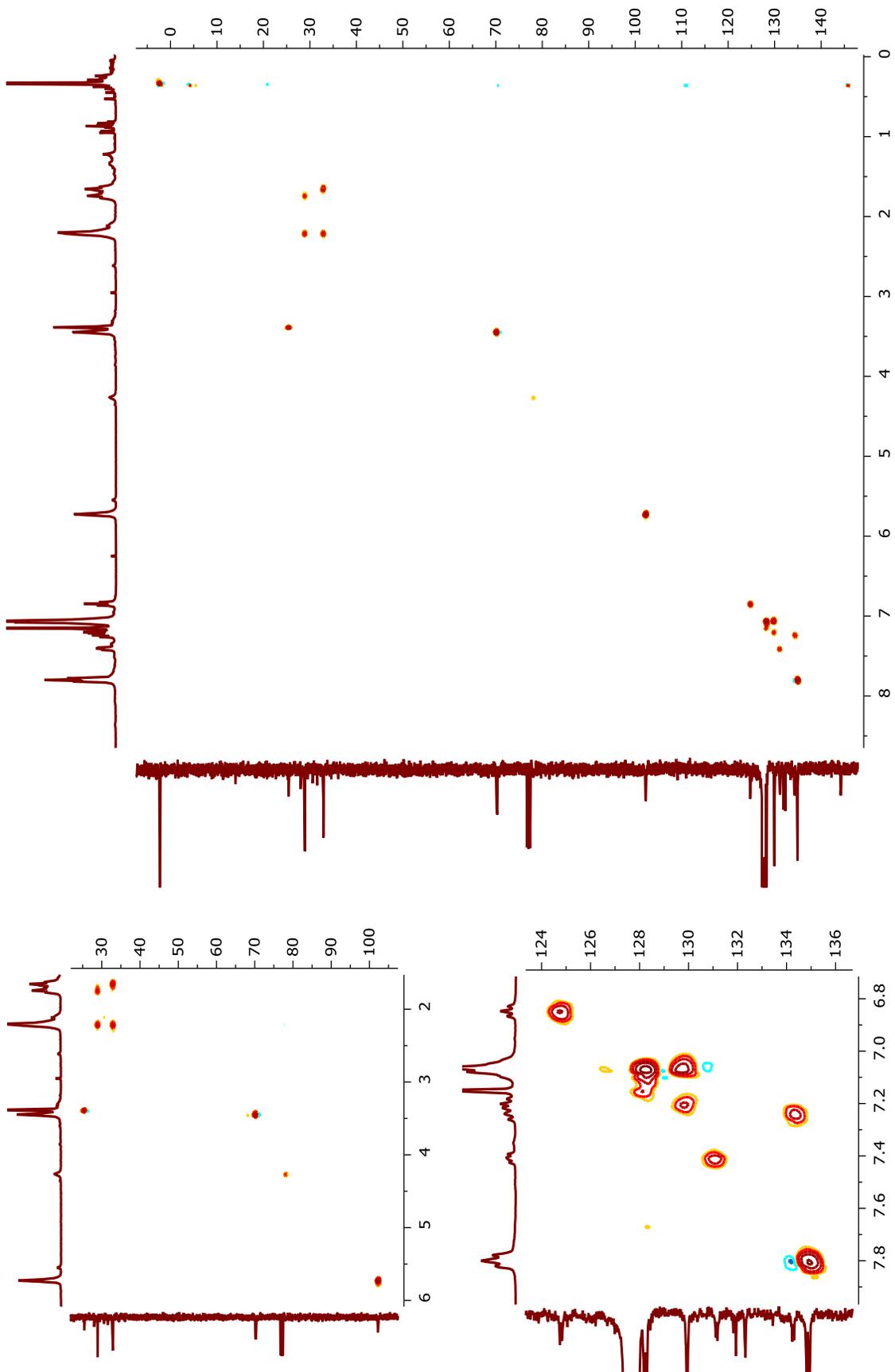


Figura A.98 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo RhL1 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$, a 25°C

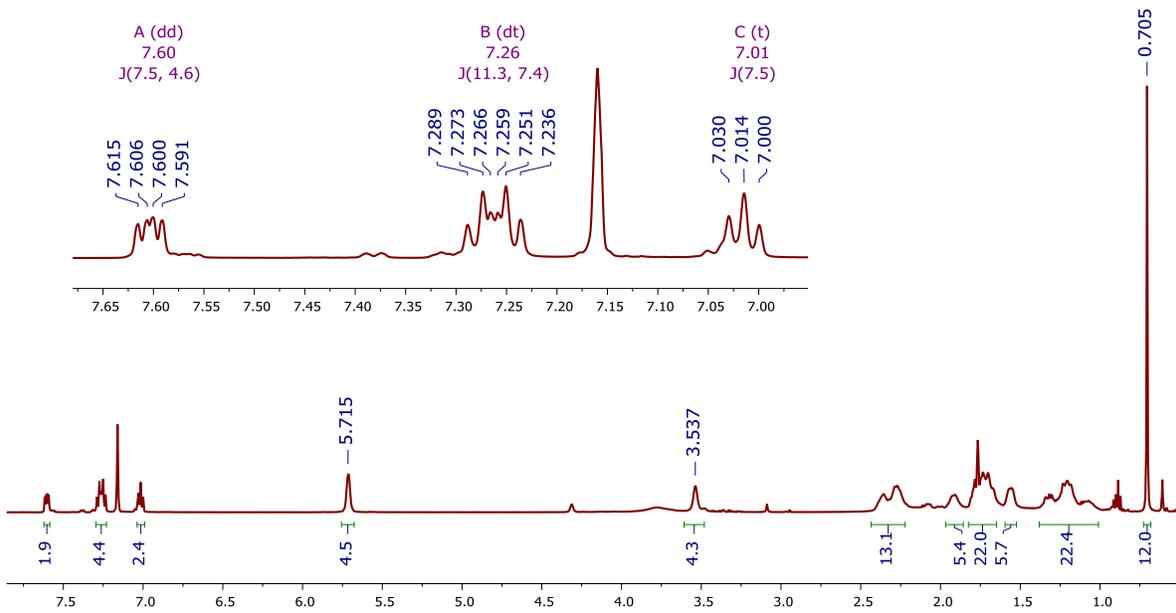


Figura A.99 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo RhL2 en C_6D_6 a 25°C

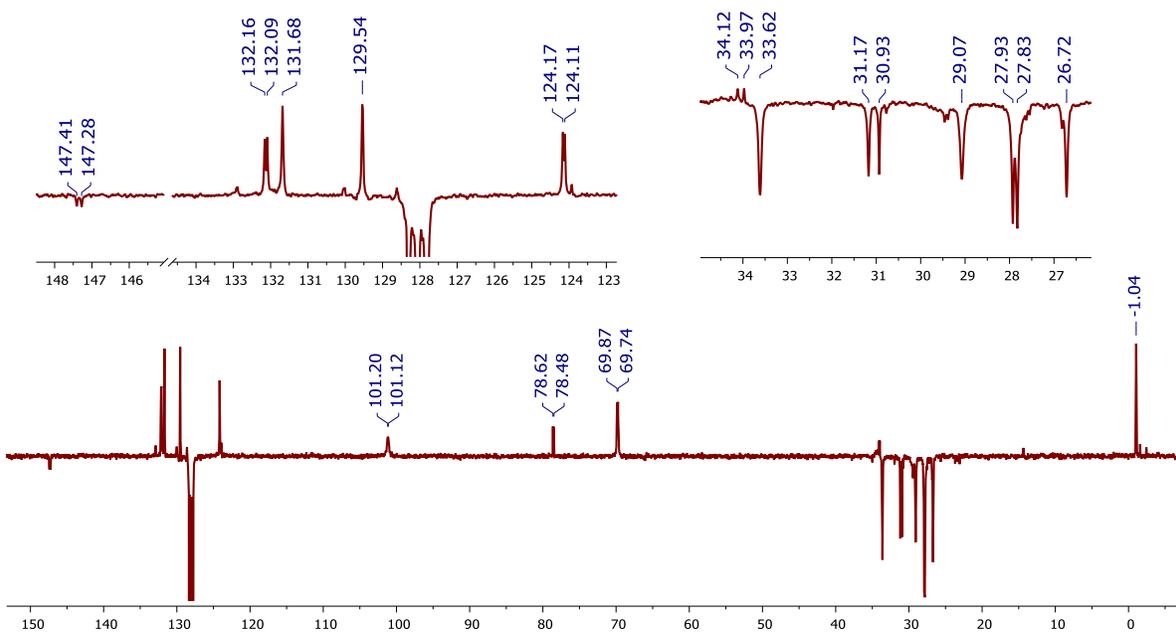


Figura A.100 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPTQ, 100.5 MHz del complejo RhL2 en C_6D_6 a 25°C

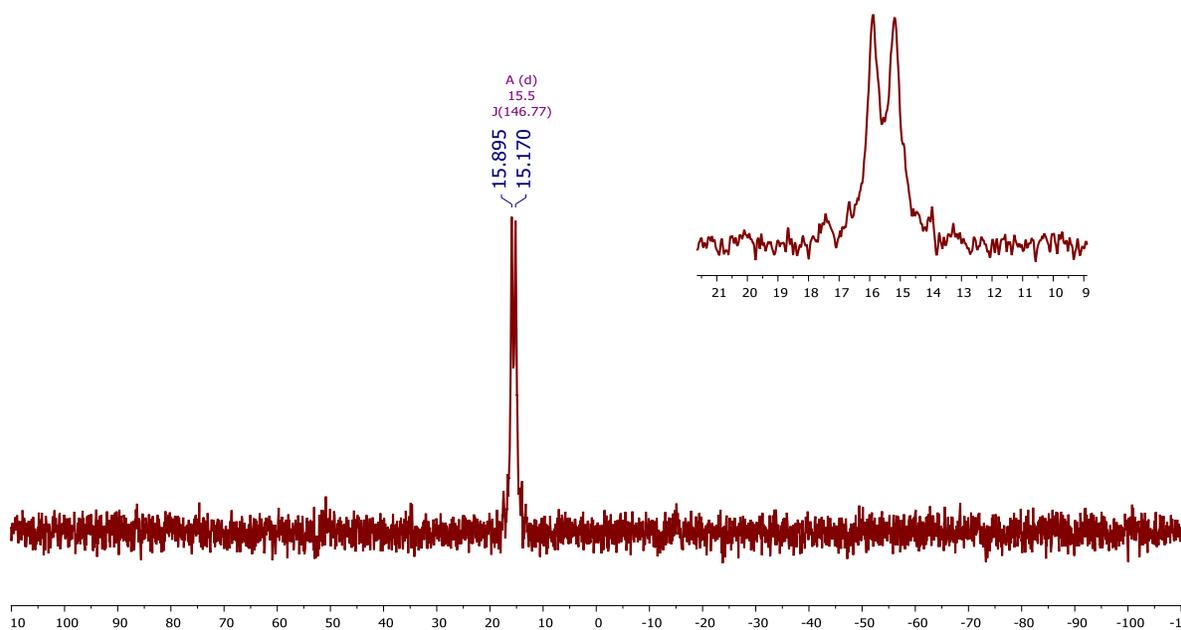


Figura A.101 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo RhL2 en C_6D_6 , a 25°C

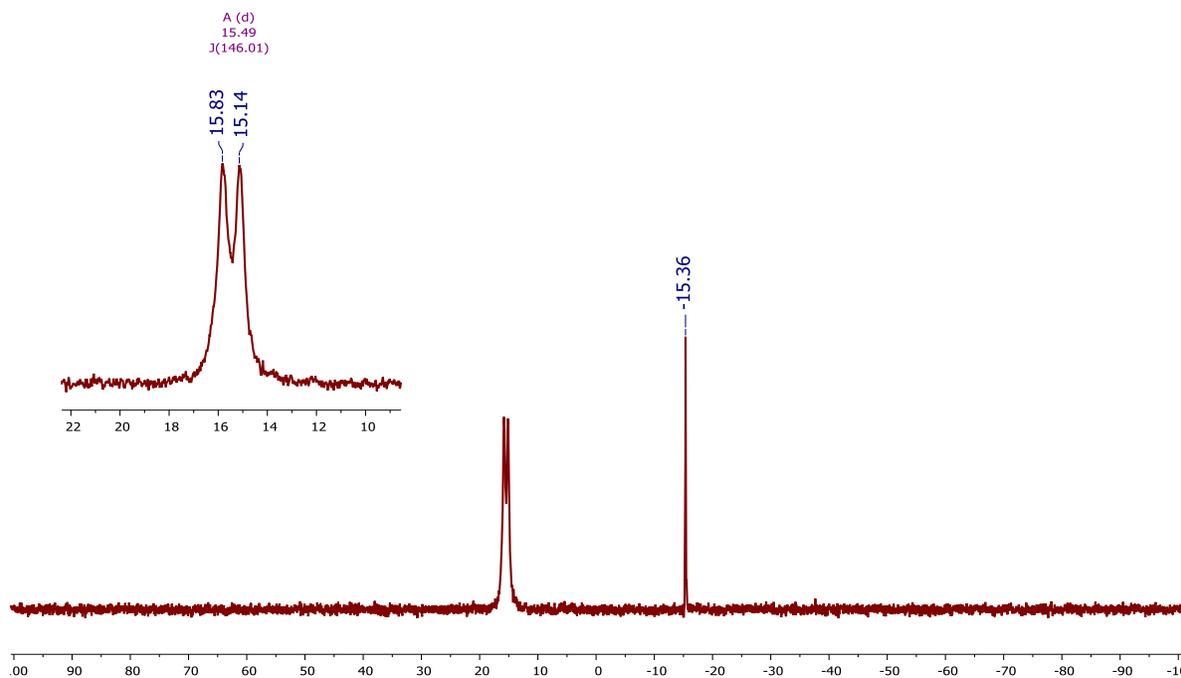


Figura A.102 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo RhL2 en C_6D_6 más ligante libre, a 25°C

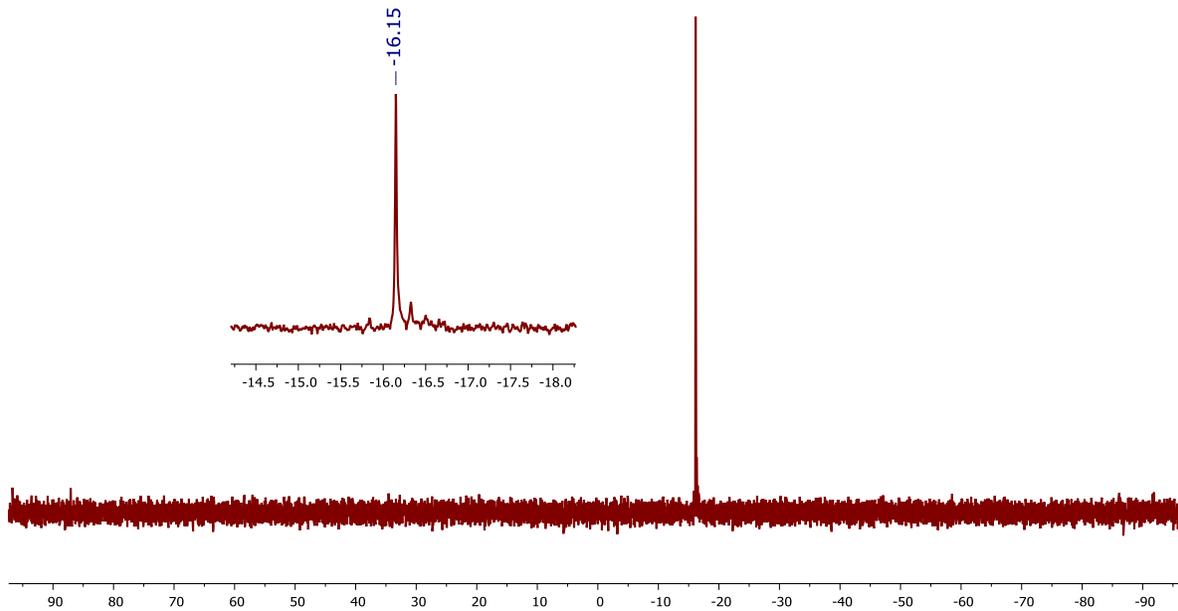


Figura A.103 – RMN ^{29}Si directo, 79.5 MHz del complejo RhL2 en $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$ a 25°C

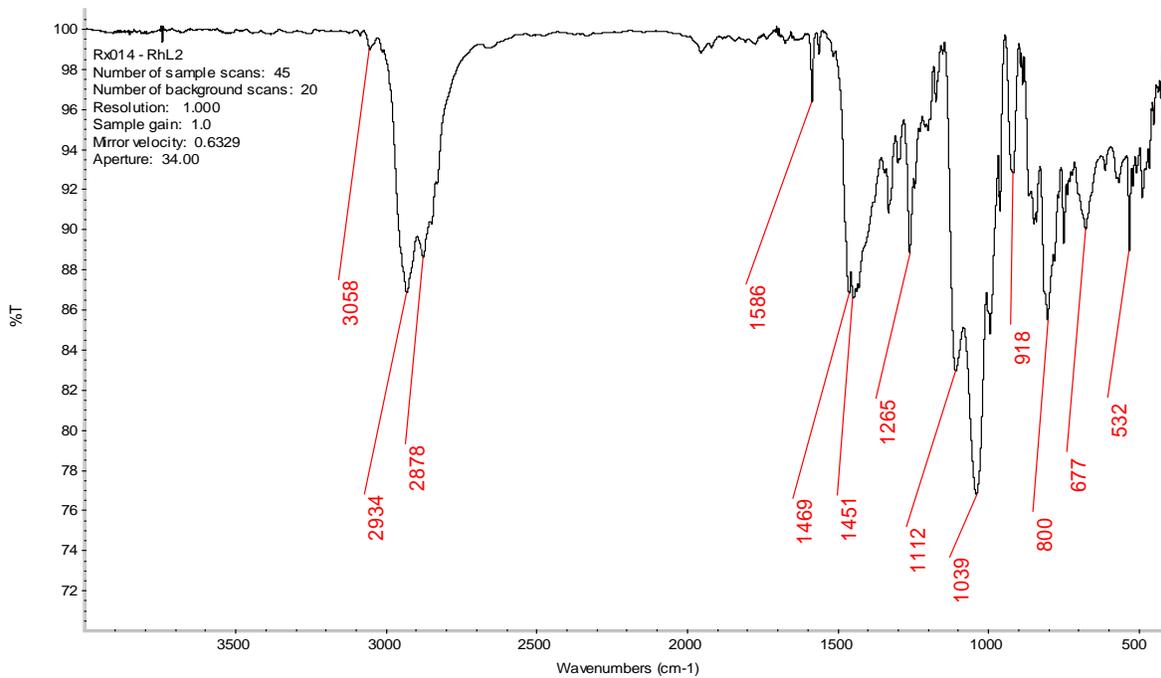


Figura A.104 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo RhL1 a 25°C

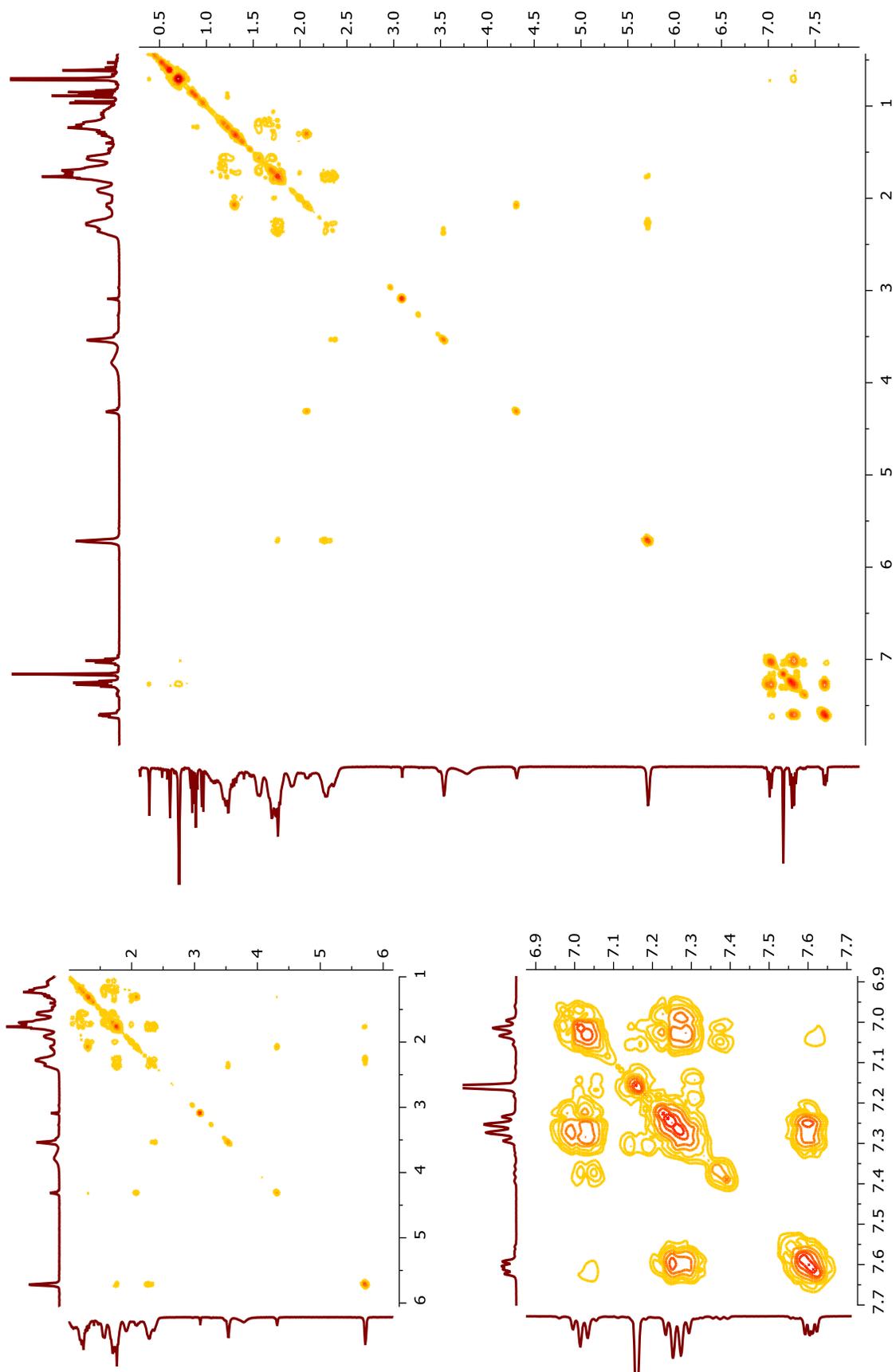


Figura A.105 – RMN COSY (¹H-¹H), 400 MHz del complejo RhL2 en C₆D₆, a 25°C

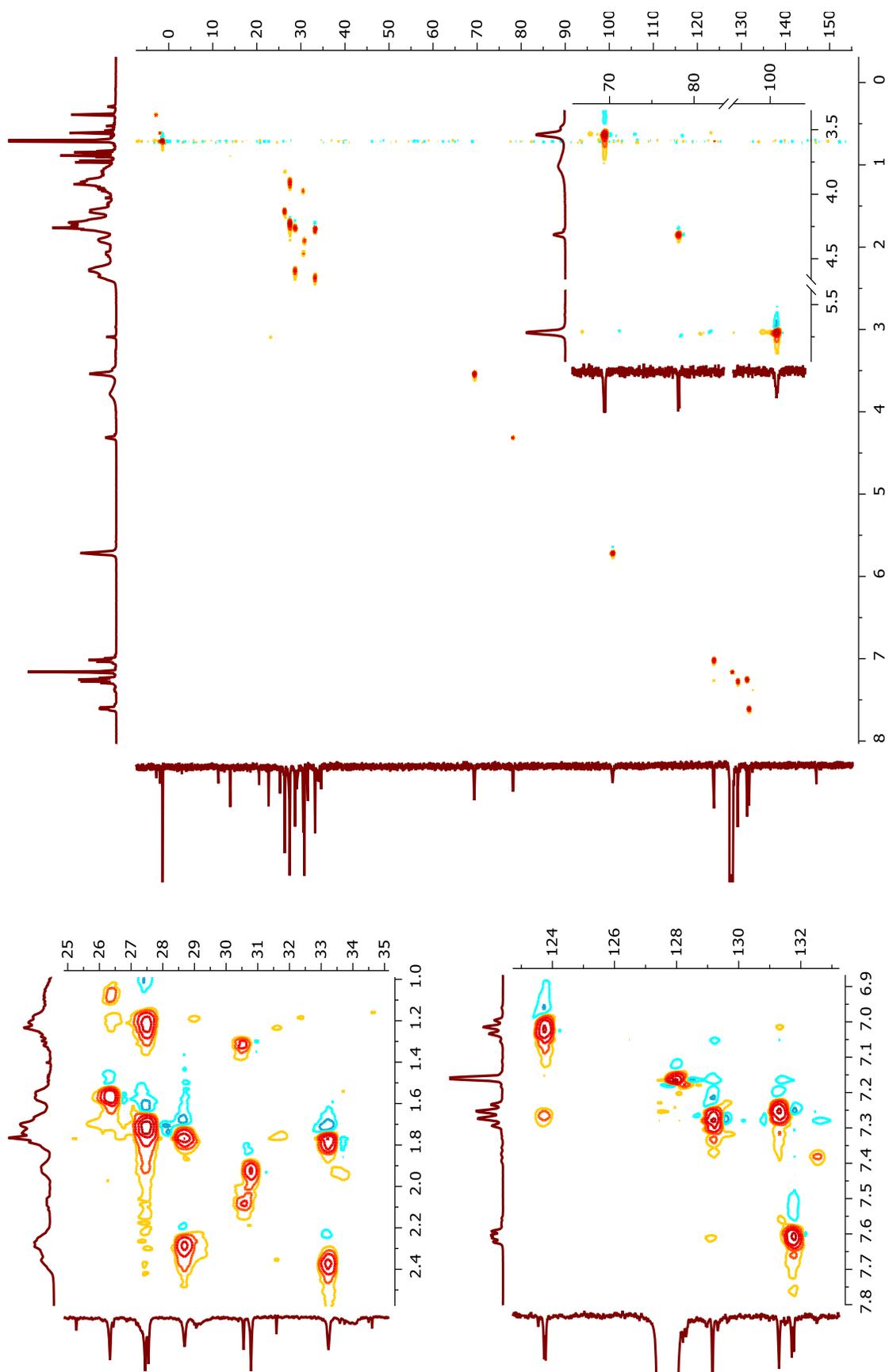


Figura A.106 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo Rh12 en C_6D_6 a 25°C

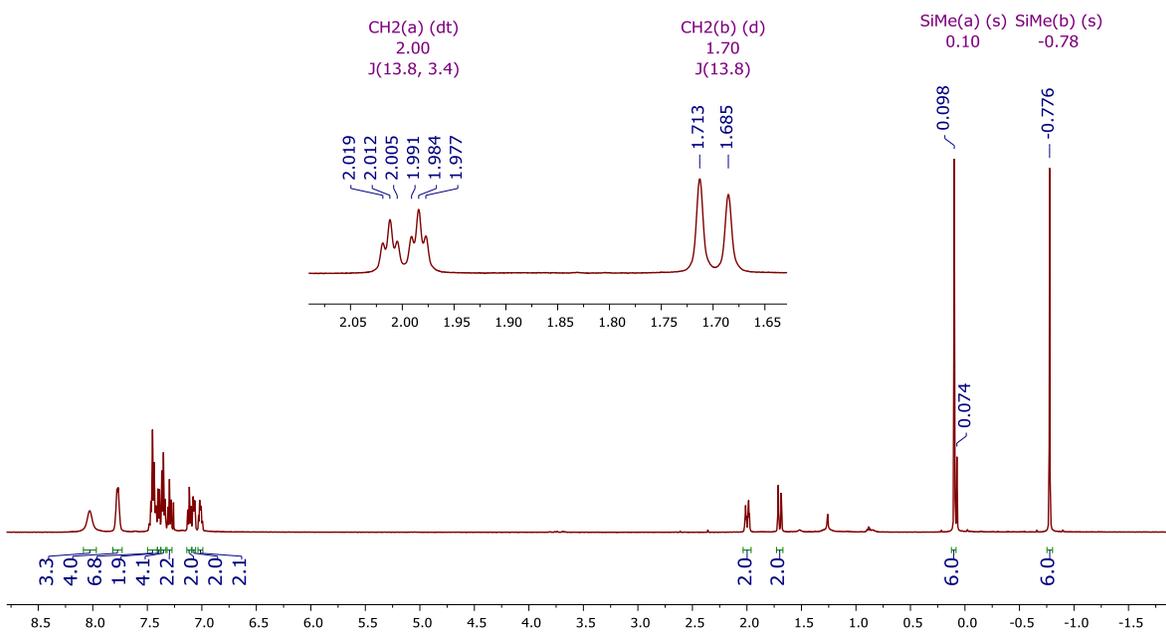


Figura A.107 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo (57), $[\text{Ir}\{\text{PhSi}\}_2\text{Me}]$ en CDCl_3 a 25°C

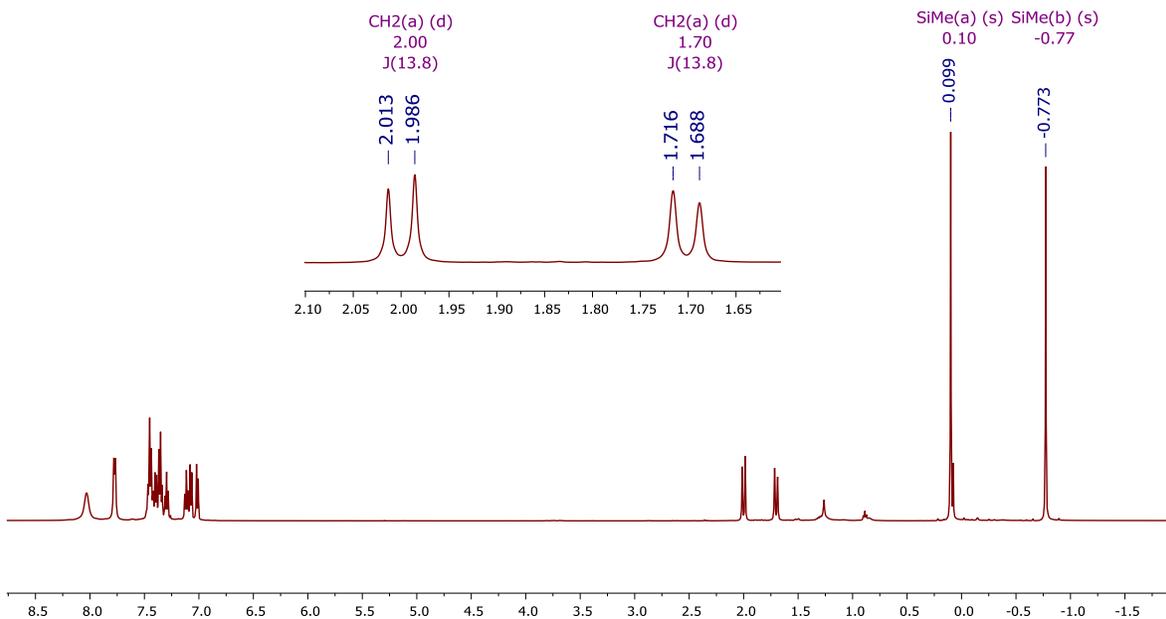


Figura A.108 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 500 MHz del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhSi}\}_2\text{Me}]$ en CDCl_3 a 25°C

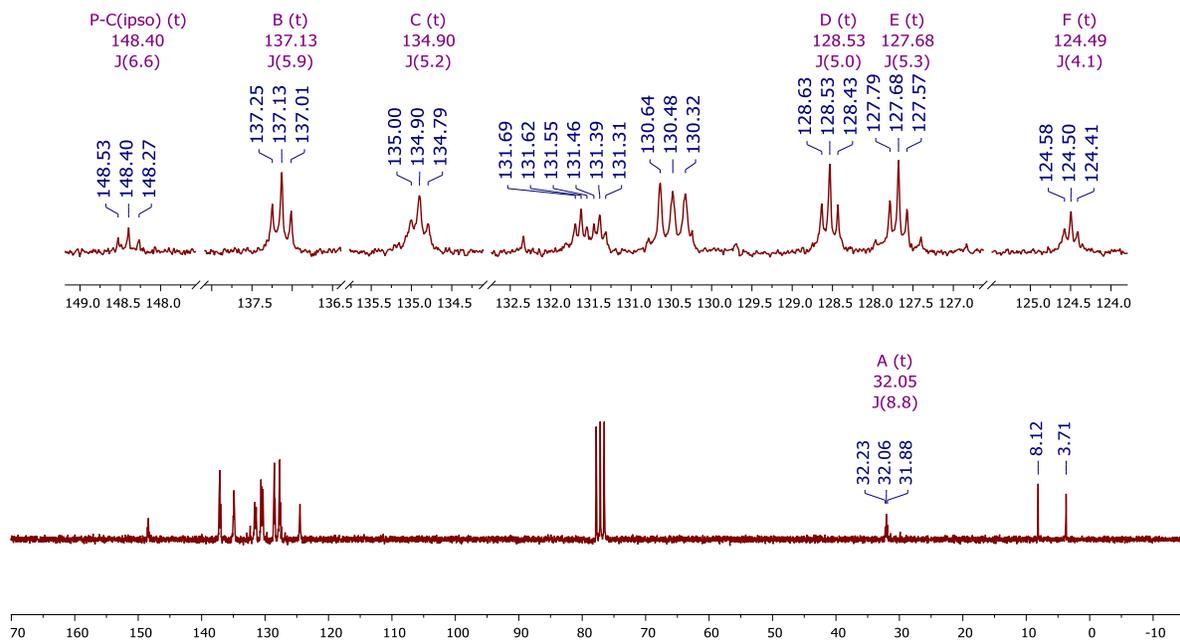


Figura A.108 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 50.3 MHz del complejo $[\text{Ir}^{\text{PhPSi}}_2\text{Me}]$ en CDCl_3 a 25°C

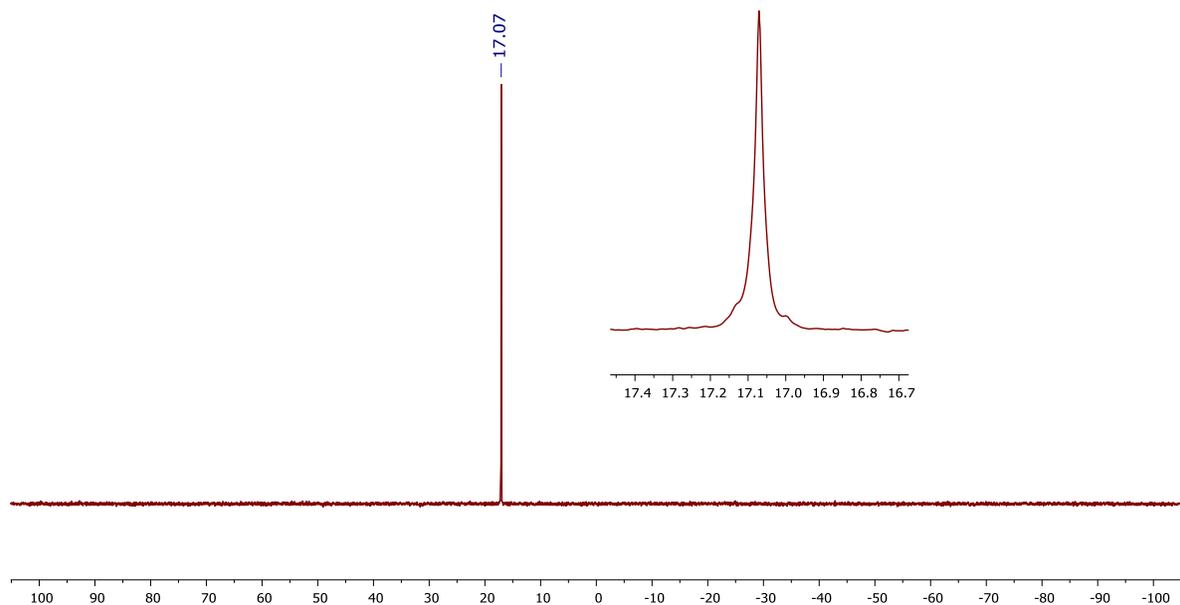


Figura A.109 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo (57), $[\text{Ir}^{\text{PhPSi}}_2\text{Me}]$ en CDCl_3 , a 25°C

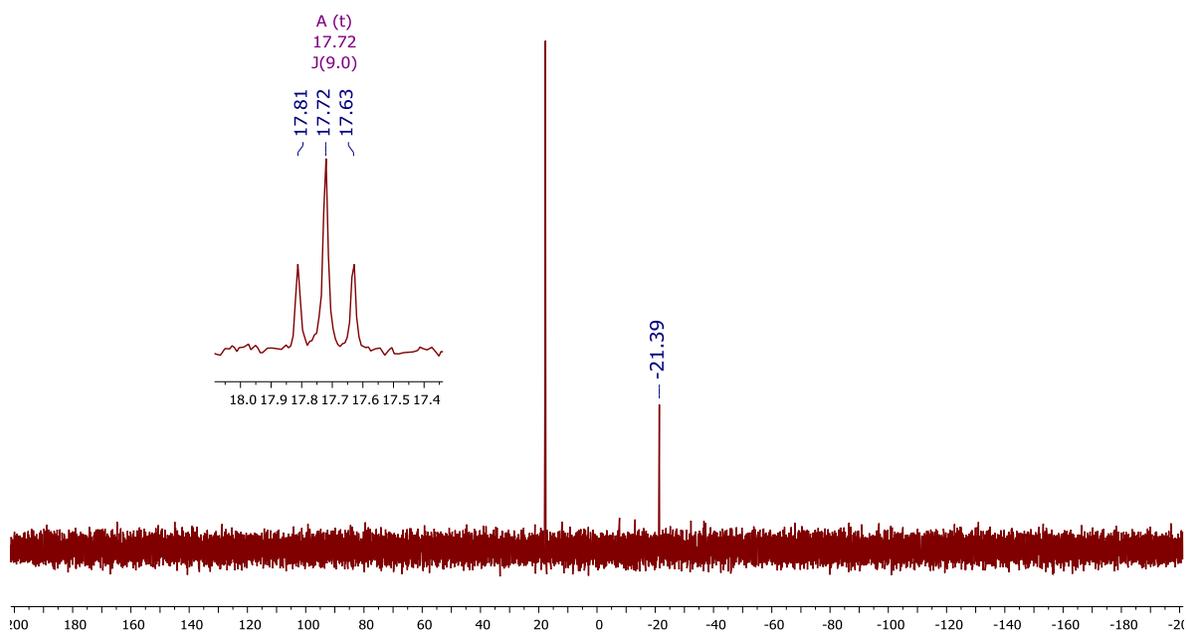


Figura A.110 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 99.4 MHz del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2\text{Me}]$ y grasa (-21.4 ppm), en CDCl_3 a 25°C

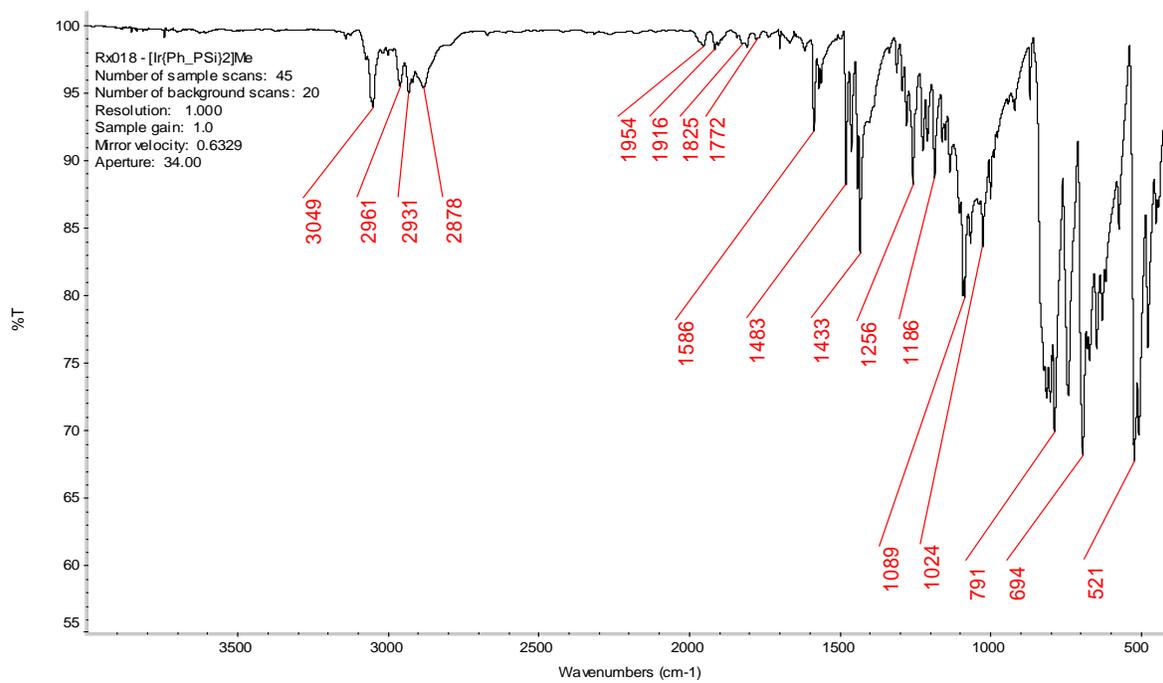


Figura A.111 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhPSi}\}_2\text{Me}]$ a 25°C

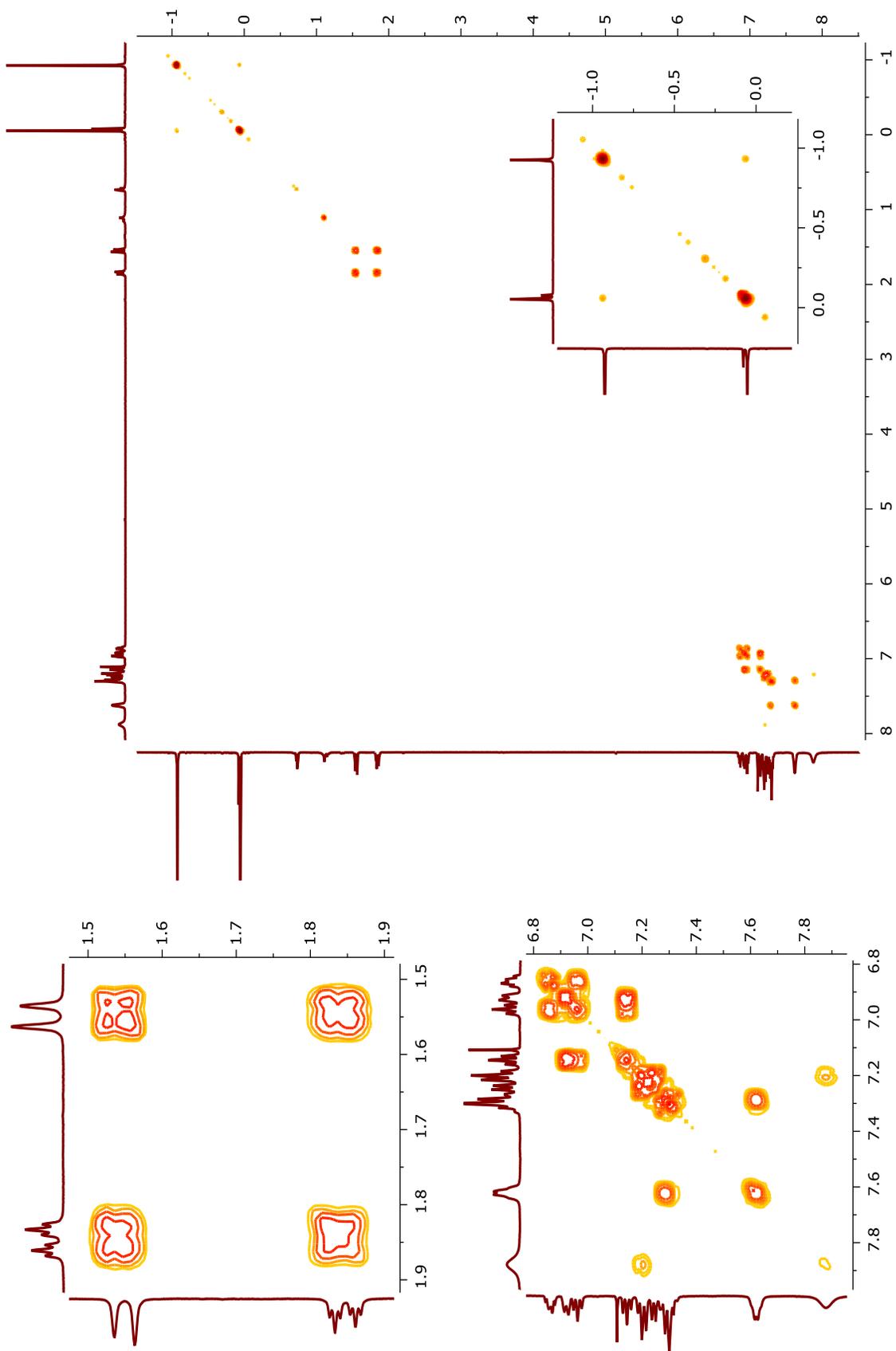


Figura A.112 – RMN COSY (¹H, ¹H), 400 MHz del complejo [Ir{^{Ph}PSI}₂Me] en CDCl₃, a 25°C

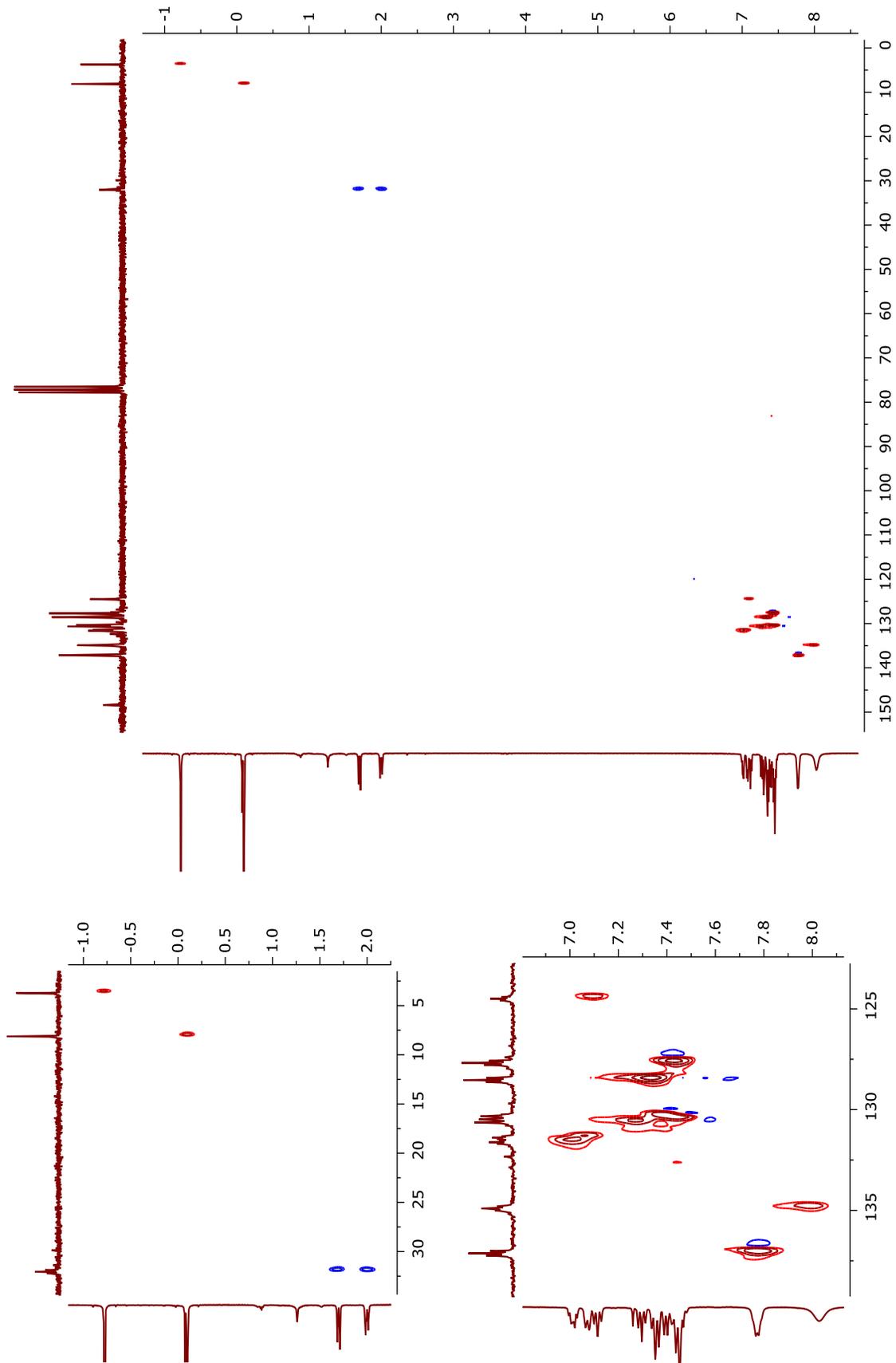


Figura A.113 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo $[\text{Ir}\{\text{PhSi}\}_2\text{Me}]$ en CDCl_3 , a 25°C

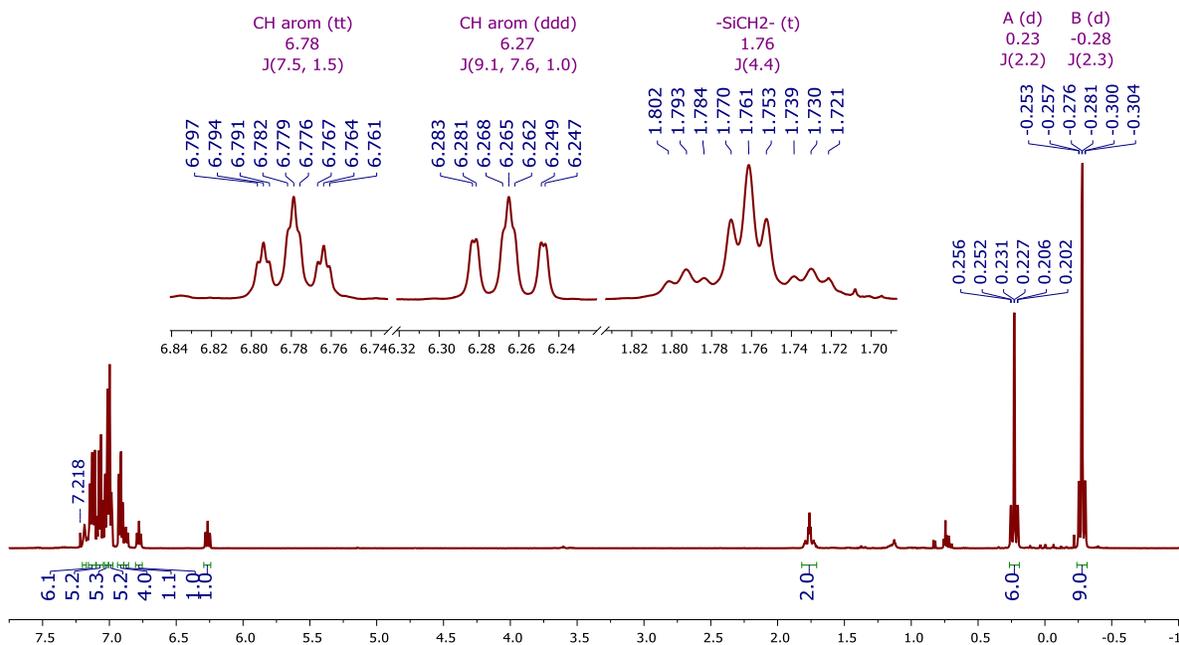


Figura A.114 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 a 25°C

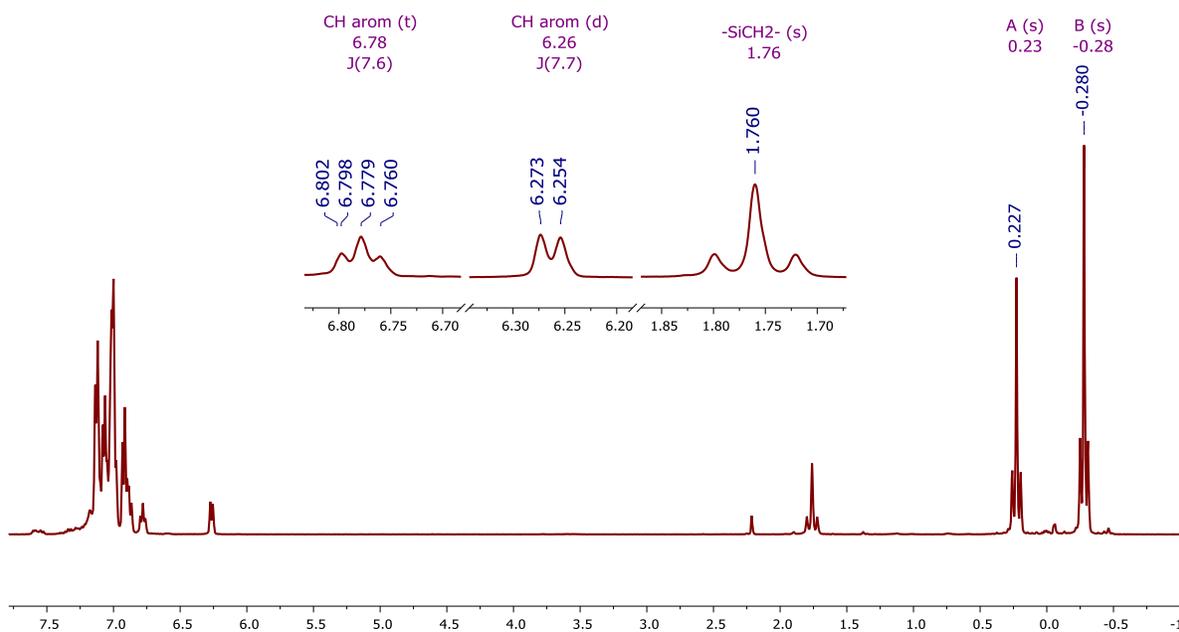


Figura A.115 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 500 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 a 25°C

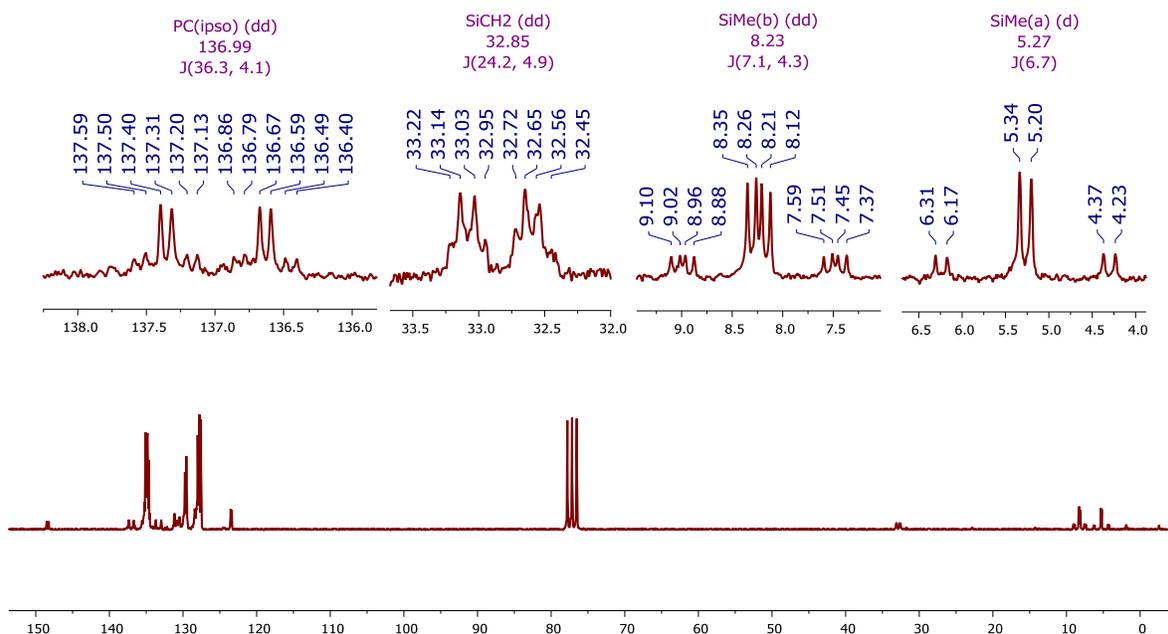


Figura A.116 – RMN ¹³C{¹H}, 50.3 MHz del complejo PtL3 en CDCl₃ a 25°C

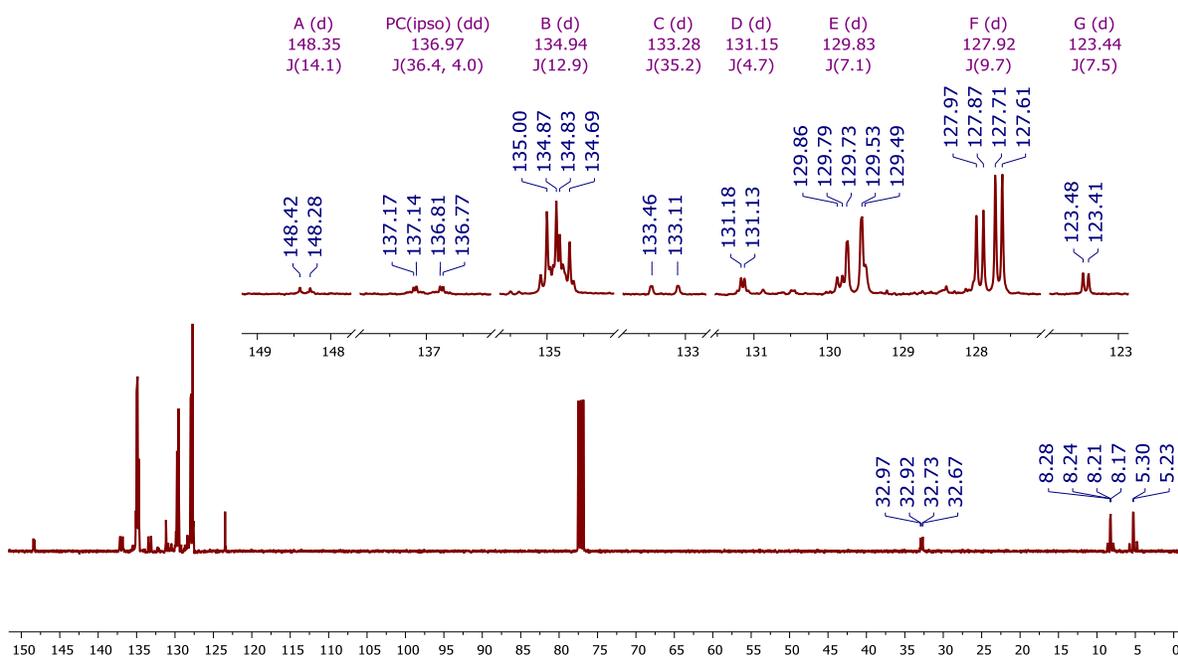


Figura A.117 – RMN ¹³C{¹H}, 100.3 MHz del complejo PtL3 en CDCl₃ a 25°C

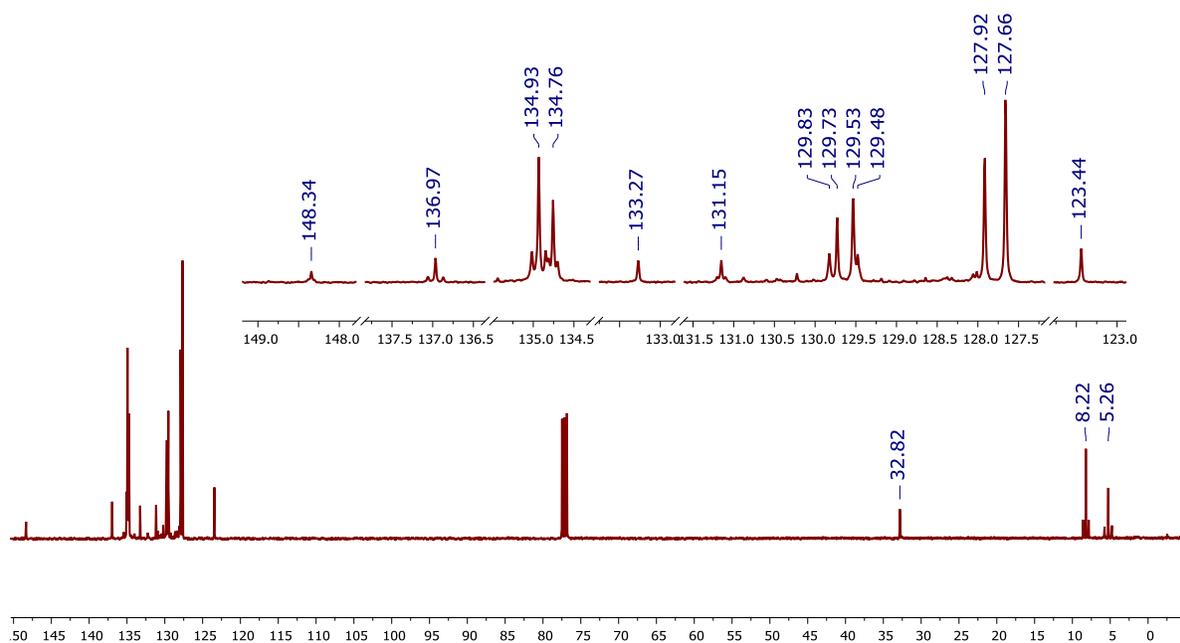


Figura A.118 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, 100.3 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 a 25°C

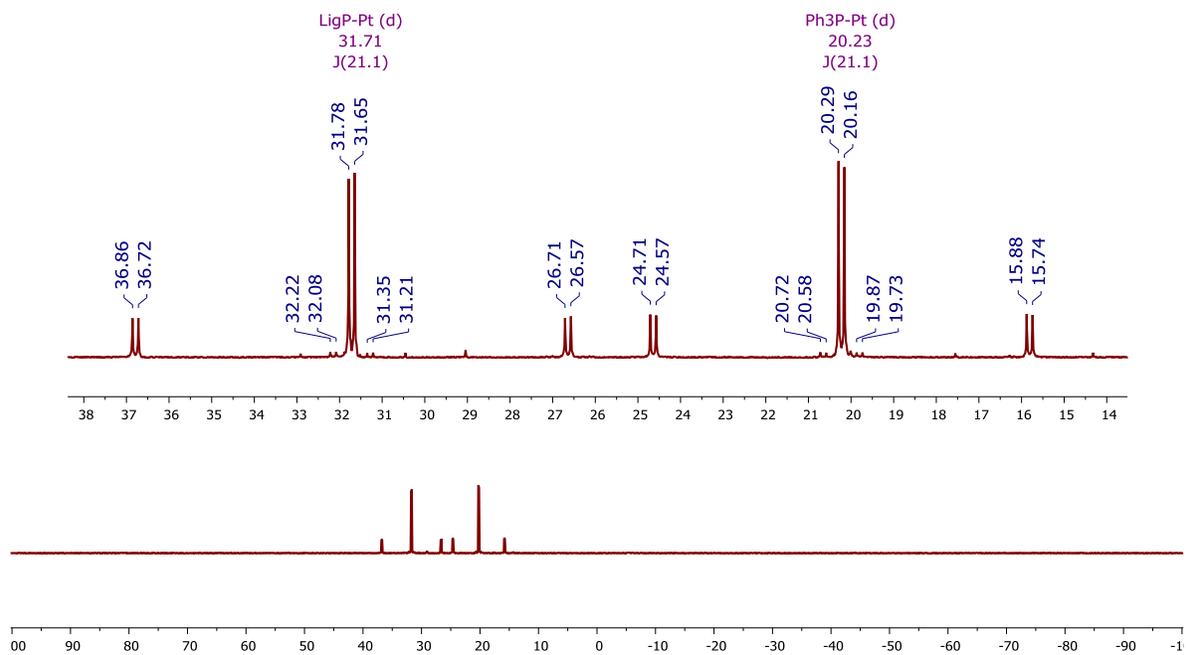


Figura A.119 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 161.9 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 , a 25°C

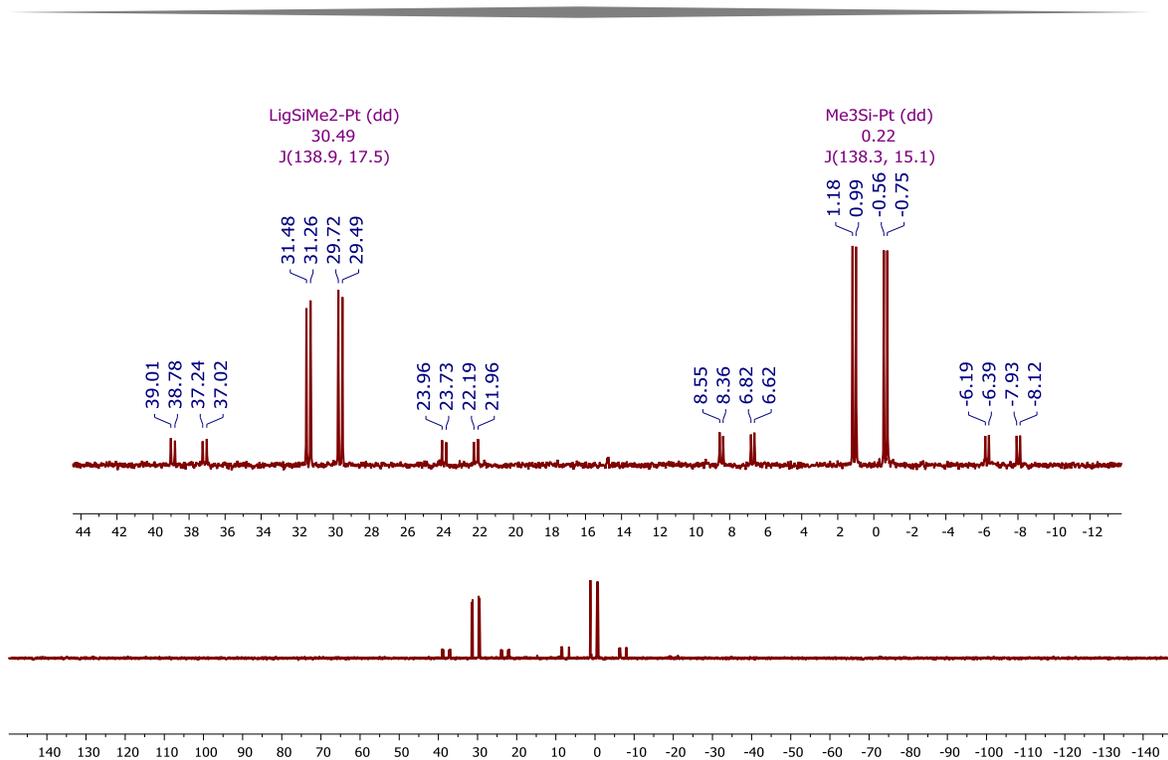


Figura A.120 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, 79.5 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 a 25°C

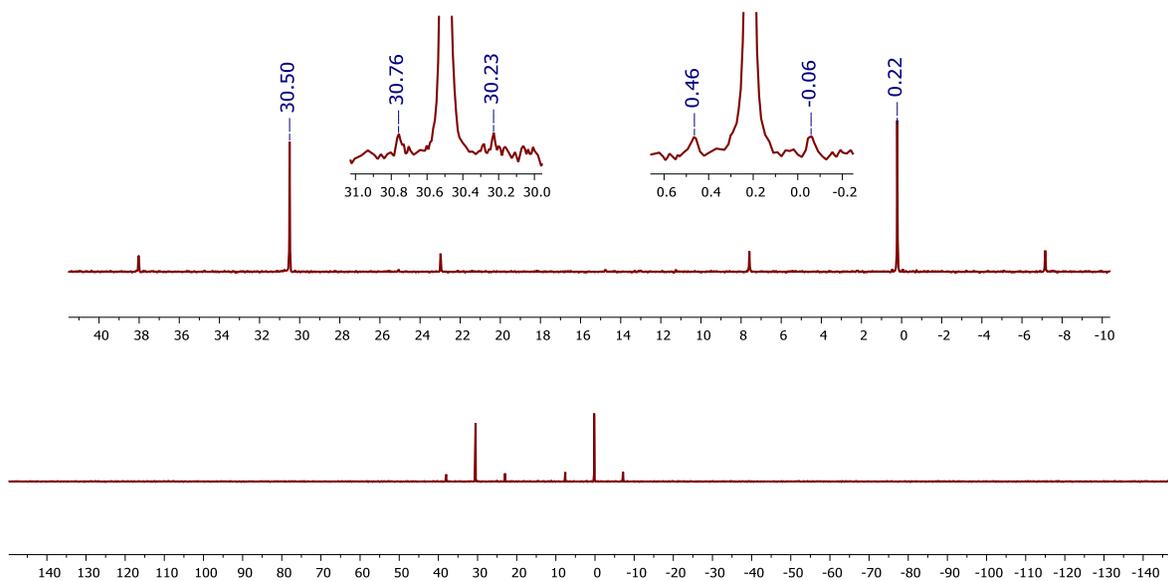


Figura A.121 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, 79.5 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 a 25°C

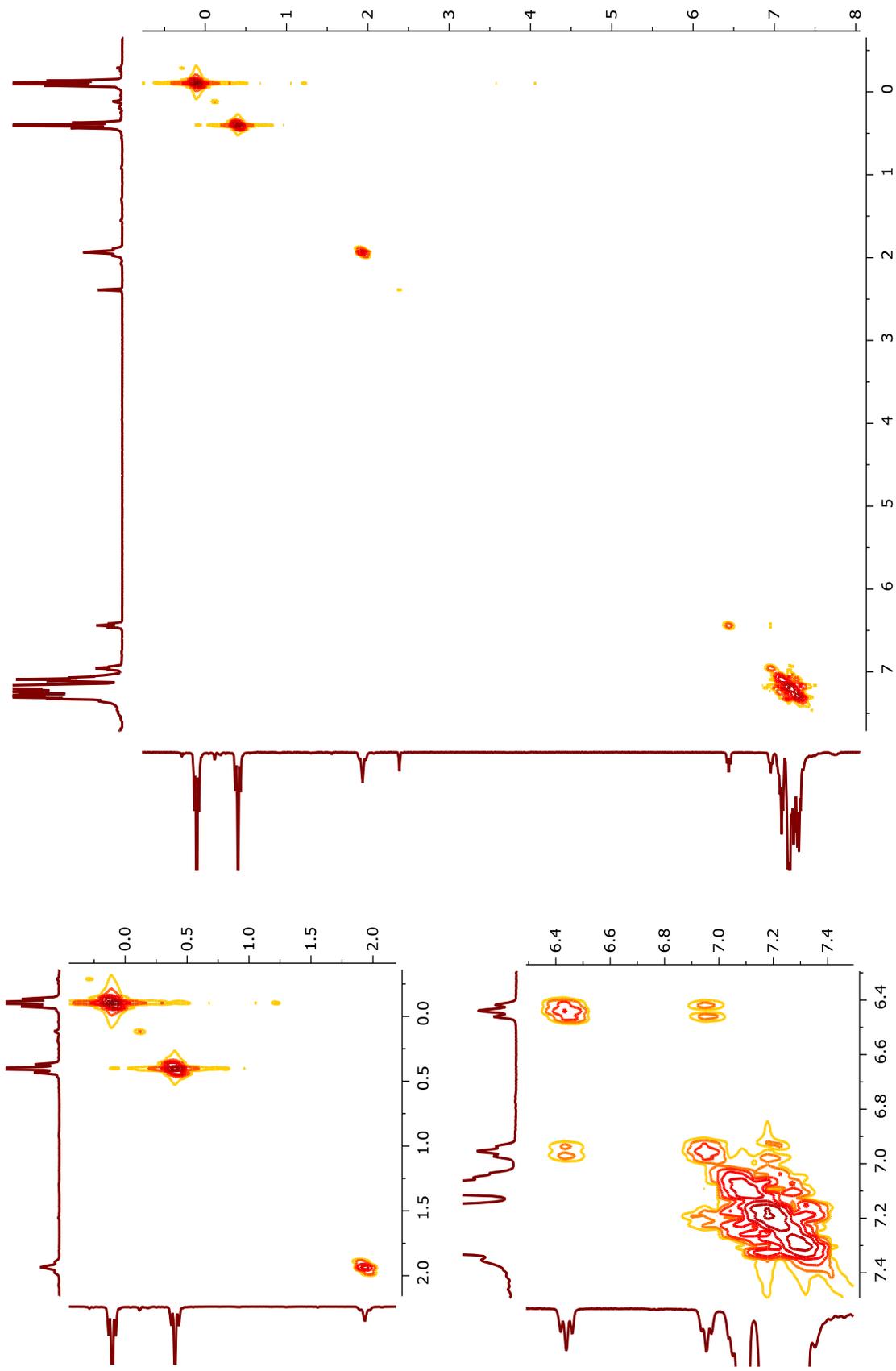


Figura A.122 – RMN COSY (^1H , ^1H), 400 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 , a 25°C

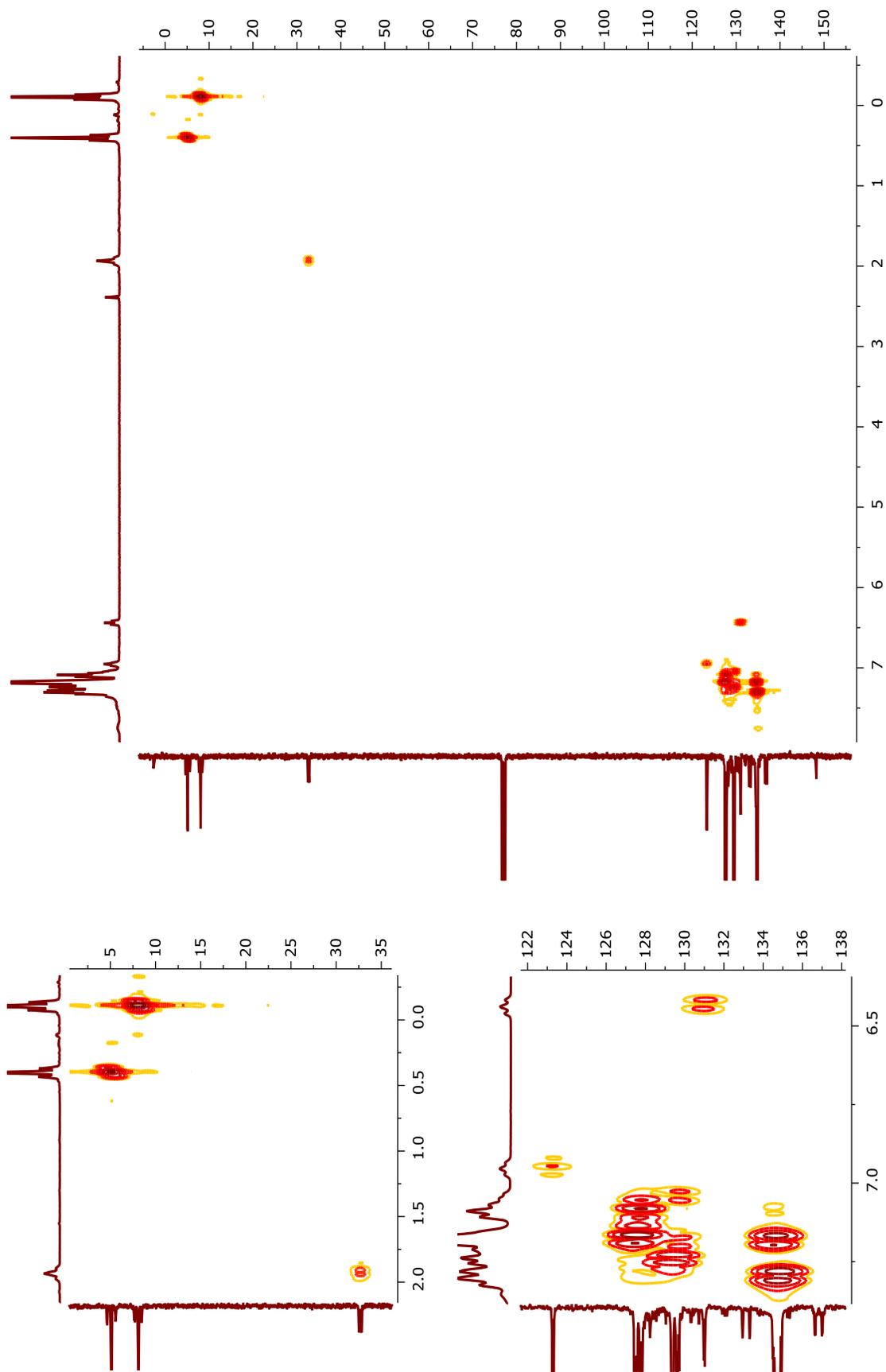


Figura A.123 – RMN HMQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 , a 25°C

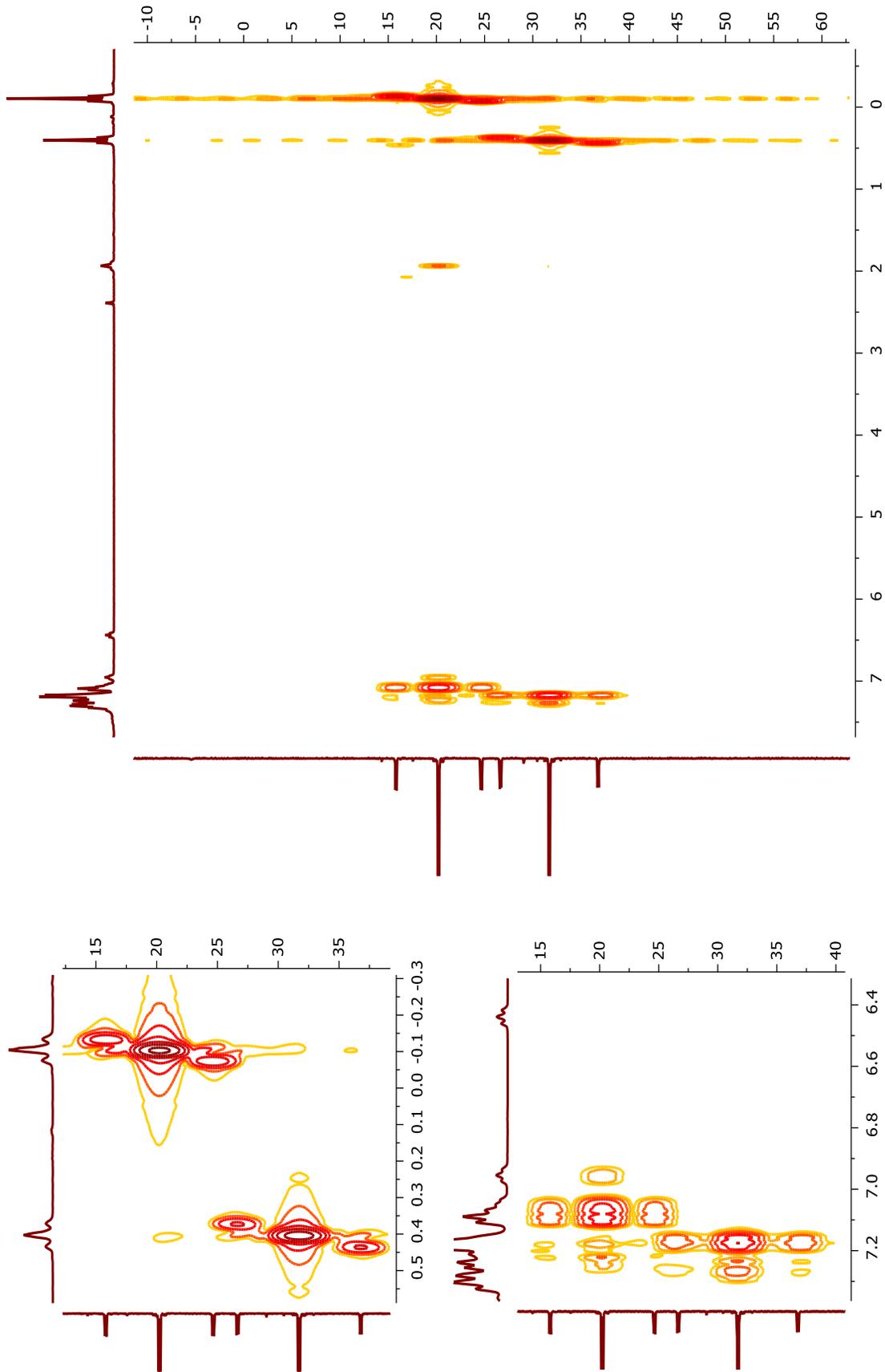


Figura A.124 – RMN HMQC (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 , a 25°C

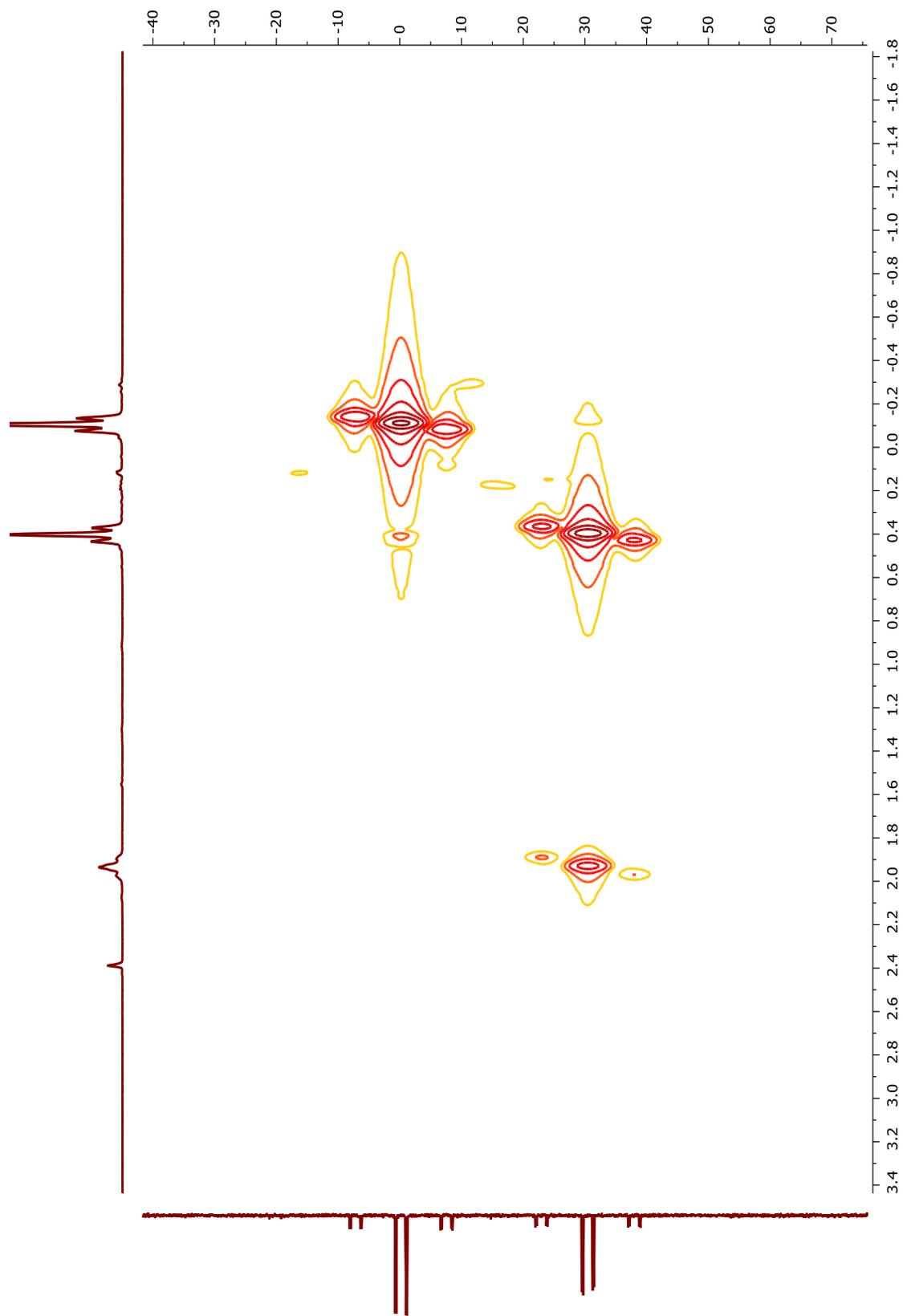


Figura A.125 – RMN HMQC (^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo PtL3 en CDCl_3 , a 25°C

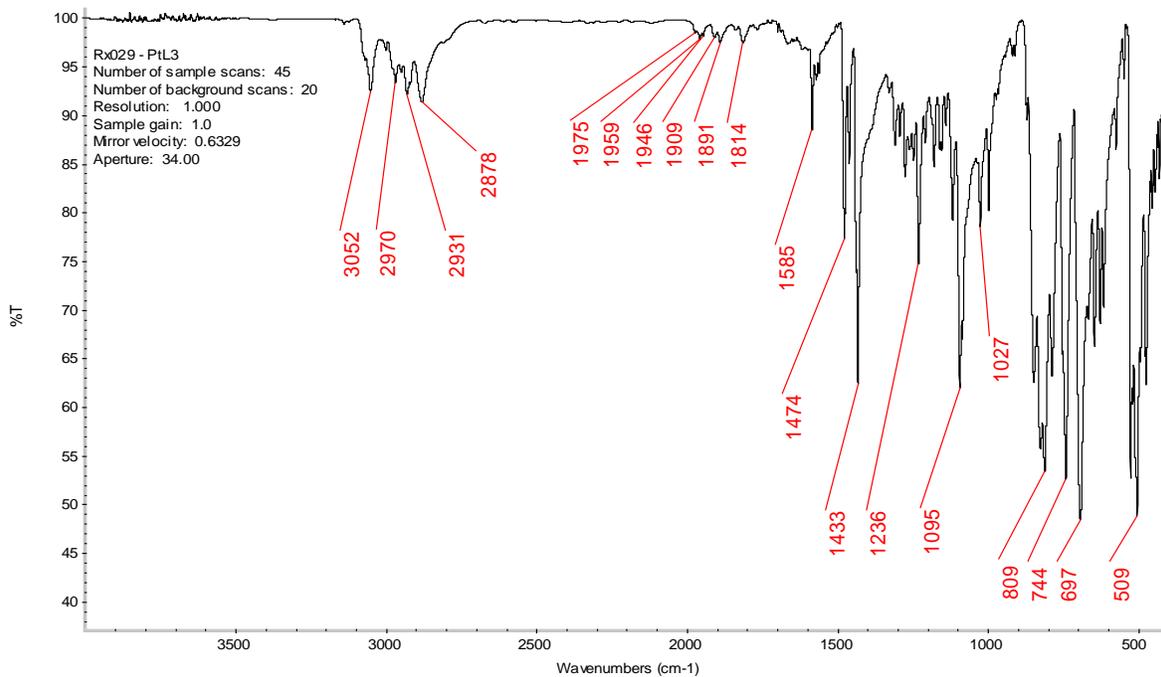


Figura A.126 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo PtL3 a 25°C

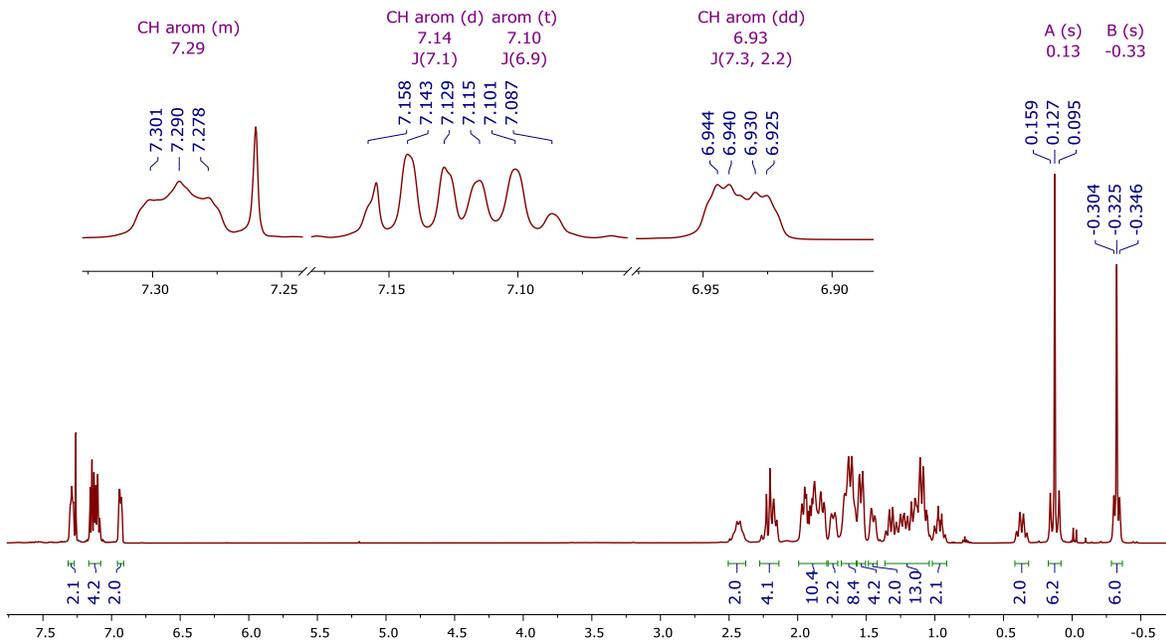


Figura A.127 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 a 25°C

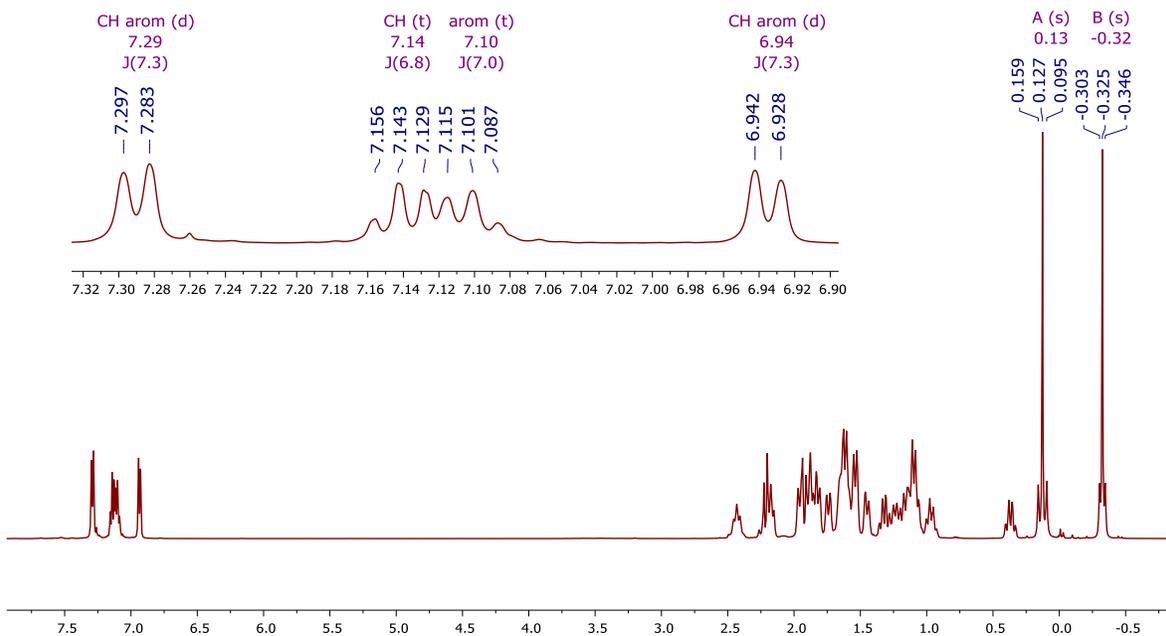


Figura A.128 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 500 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 a 25°C

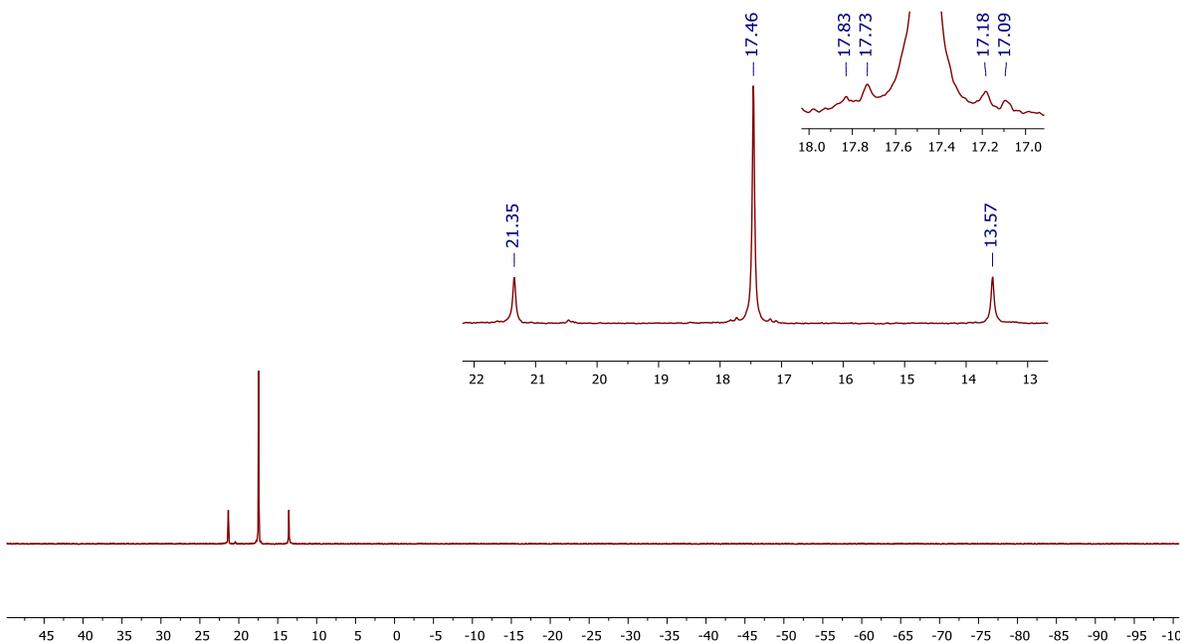


Figura A.129 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 , a 25°C

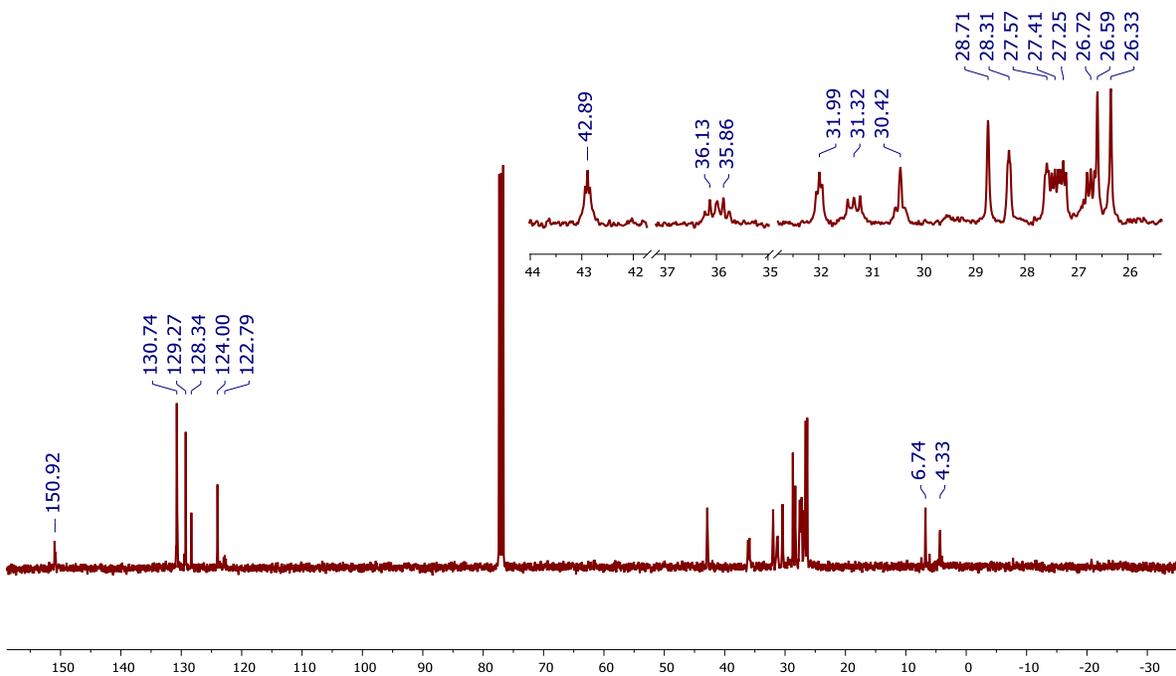


Figura A.130 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 a 25°C

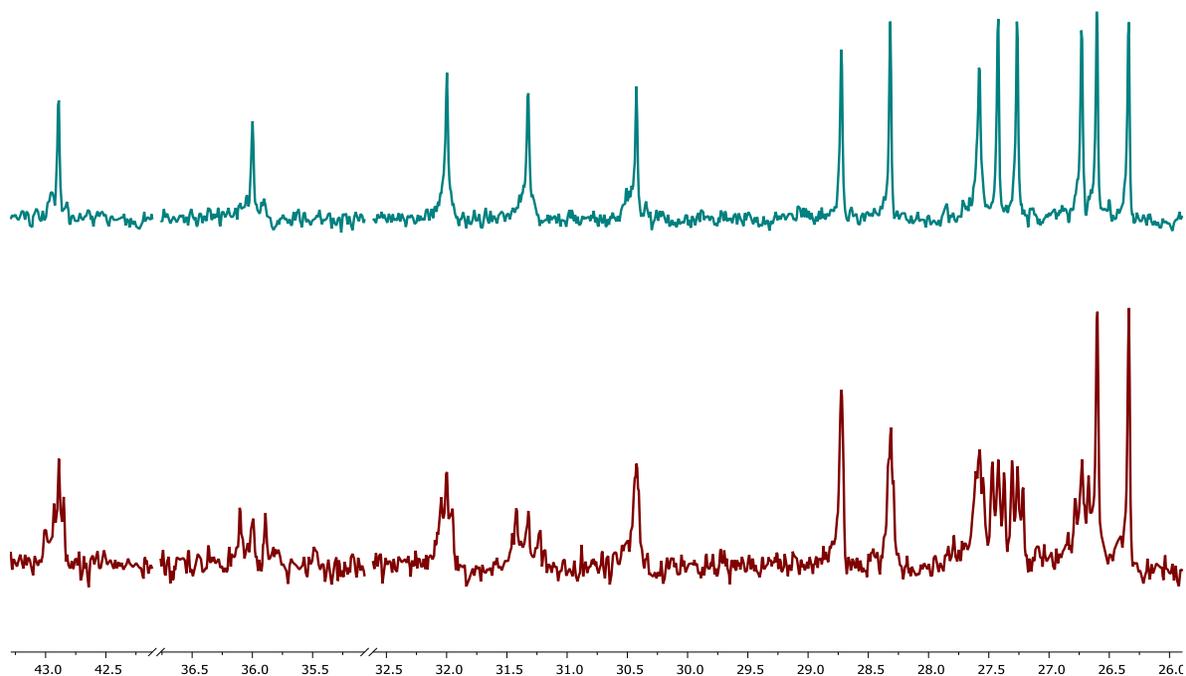


Figura A.131 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ – arriba- y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - abajo, 100.3 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 a 25°C para la región de ciclohexilos.

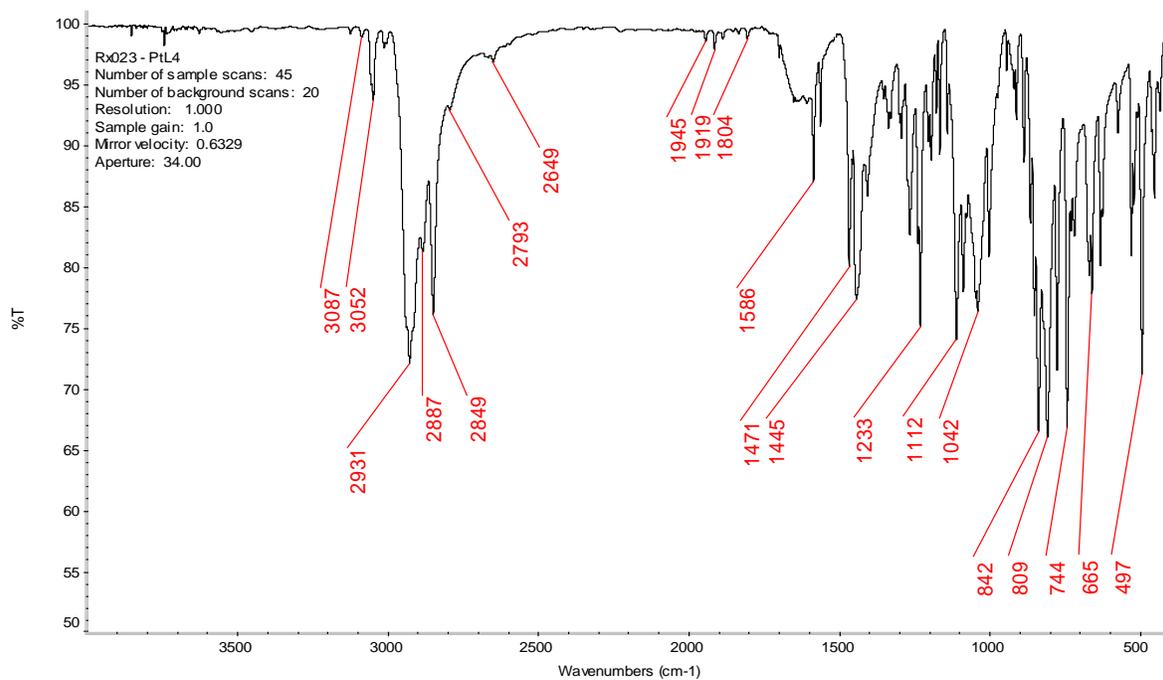


Figura A.132 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo PtL3 a 25°C

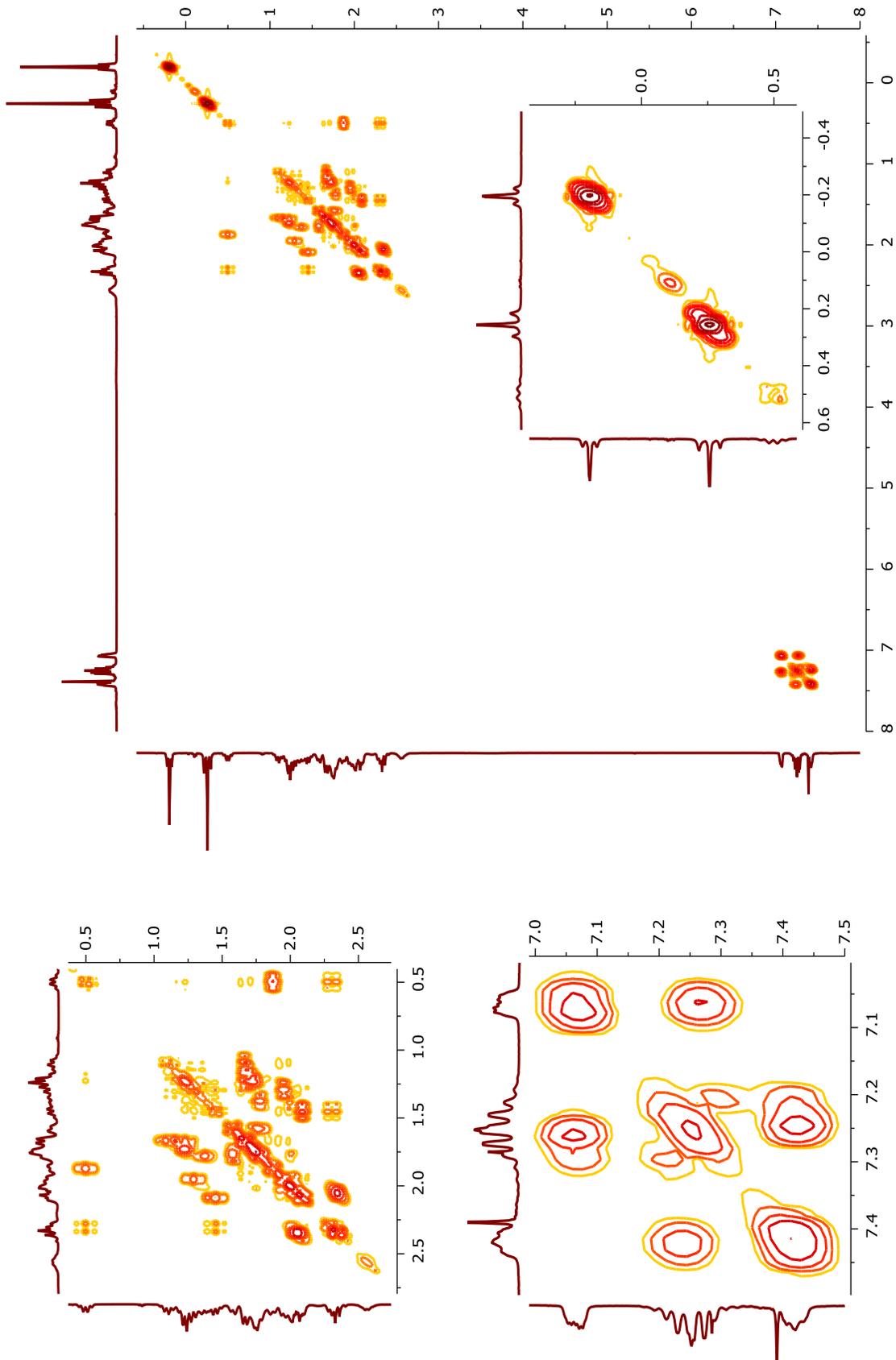


Figura A.133 – RMN COSY (^1H , ^1H), 400 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 , a 25°C

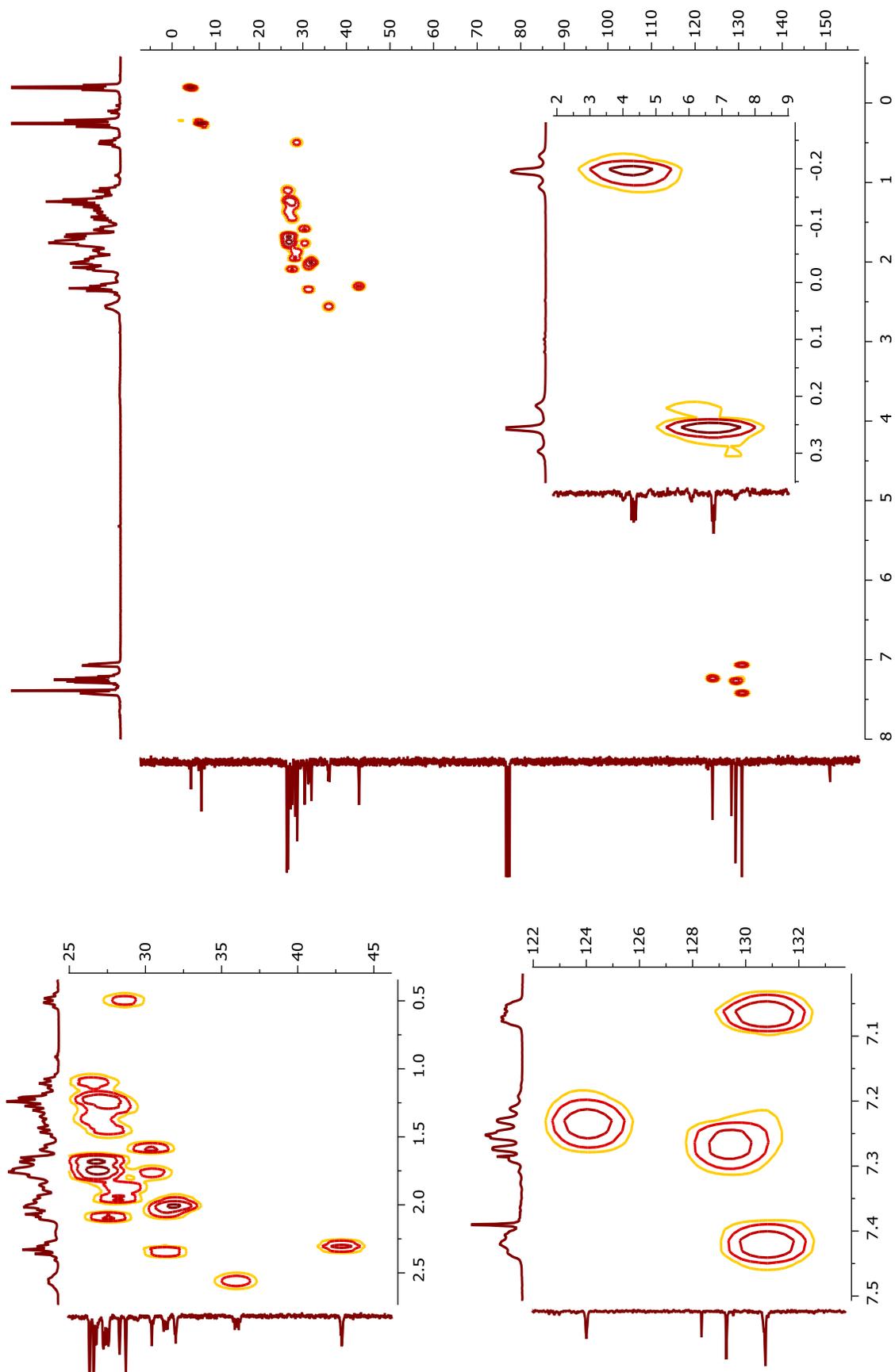


Figura A.134 – RMN HSQC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo Ptl.4 en CDCl_3 , a 25°C

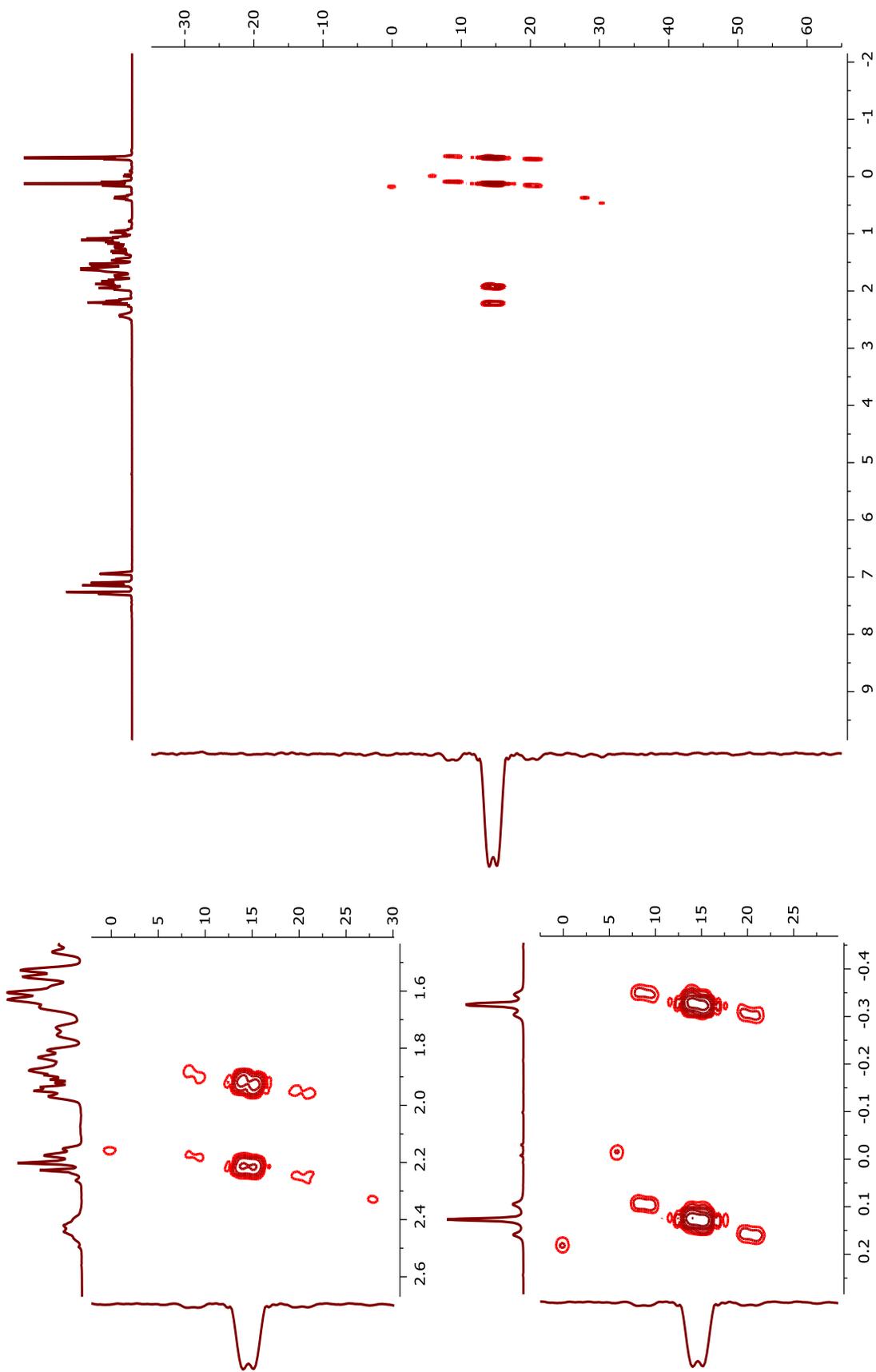


Figura A.135 – RMN HMQC ($^1\text{H} - ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$), 500/99.4 MHz del complejo PtL4 en CDCl_3 , a 25°C

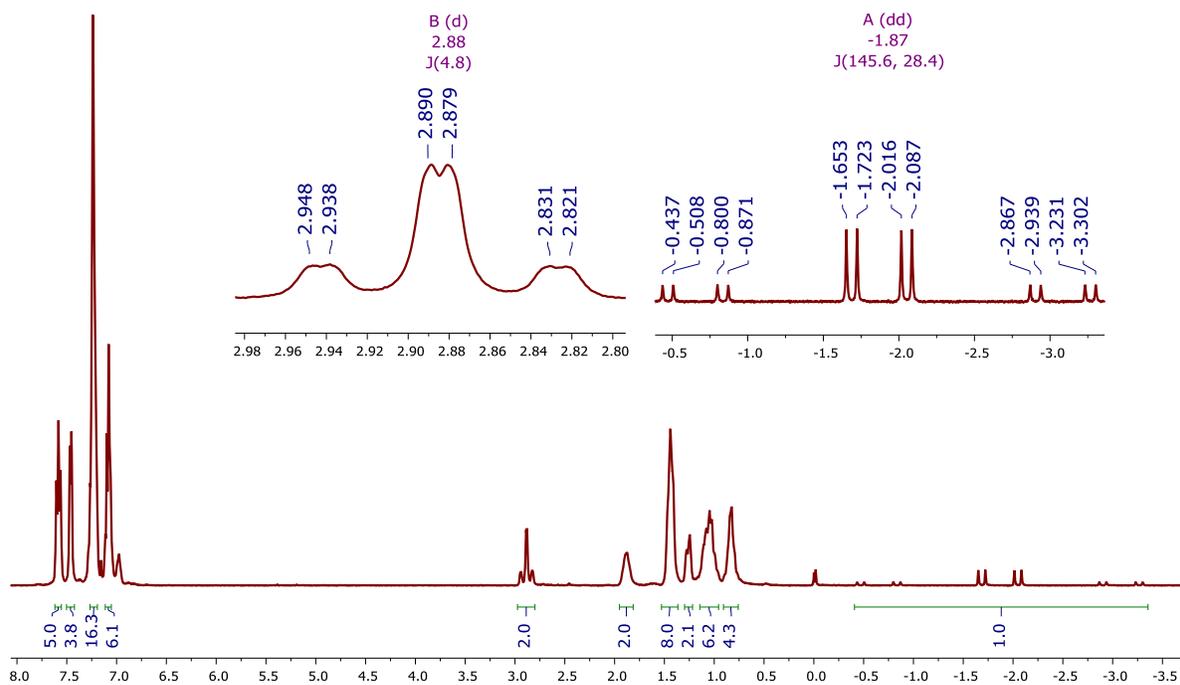


Figura A.136 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 a 25°C

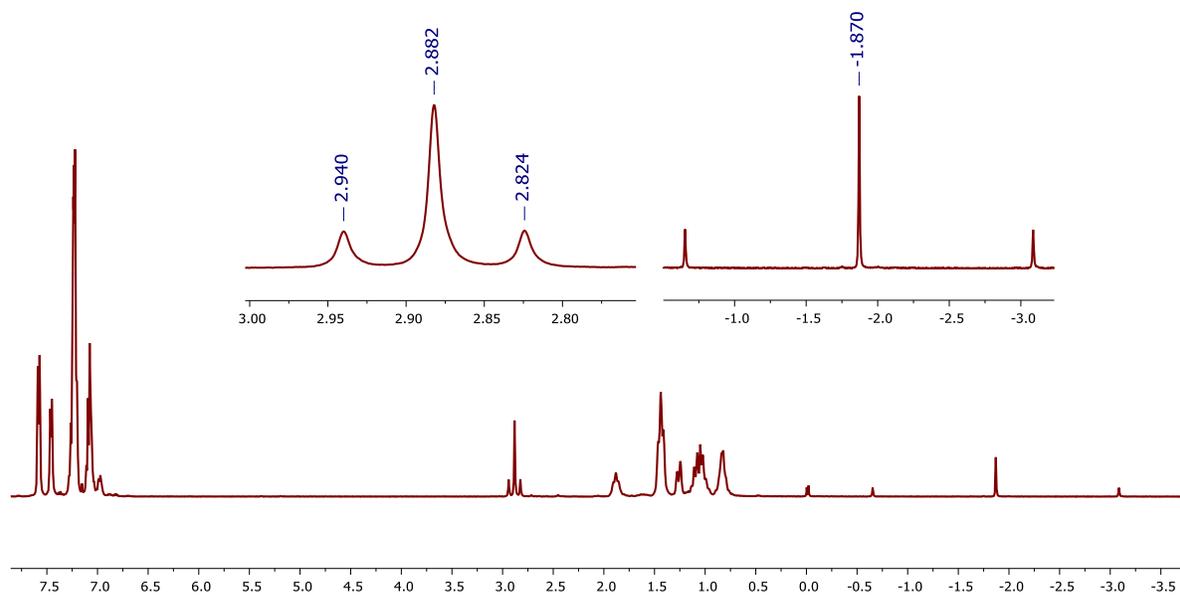


Figura A.137 – RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, 400 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 a 25°C

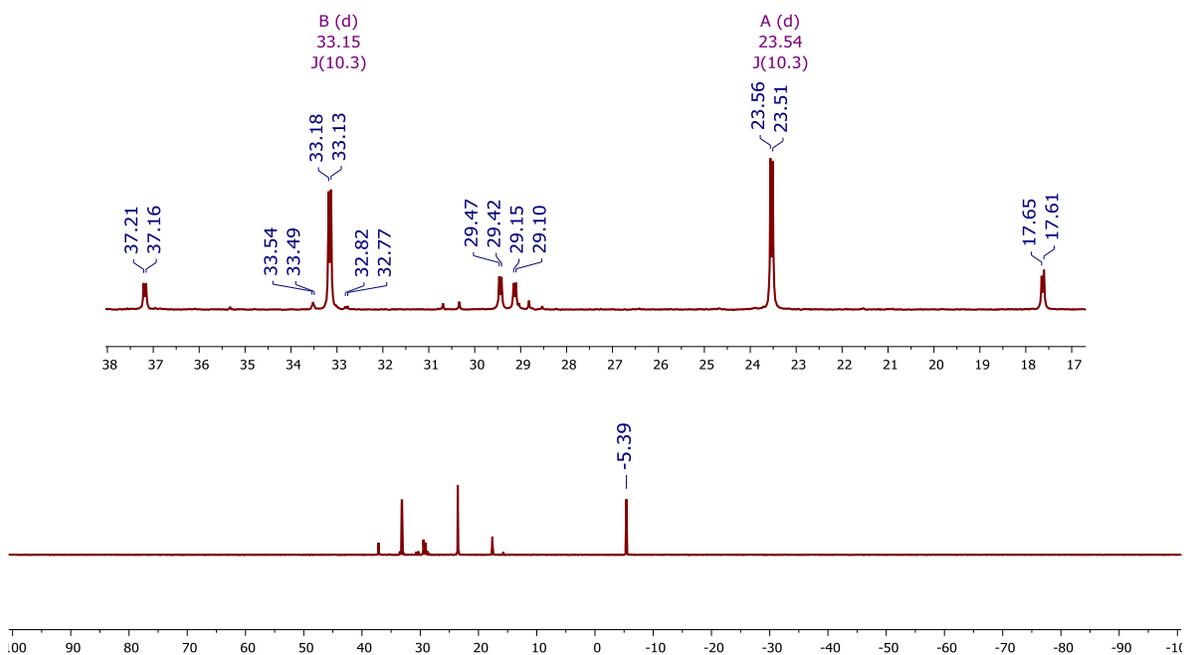


Figura A.138 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 , a 25°C

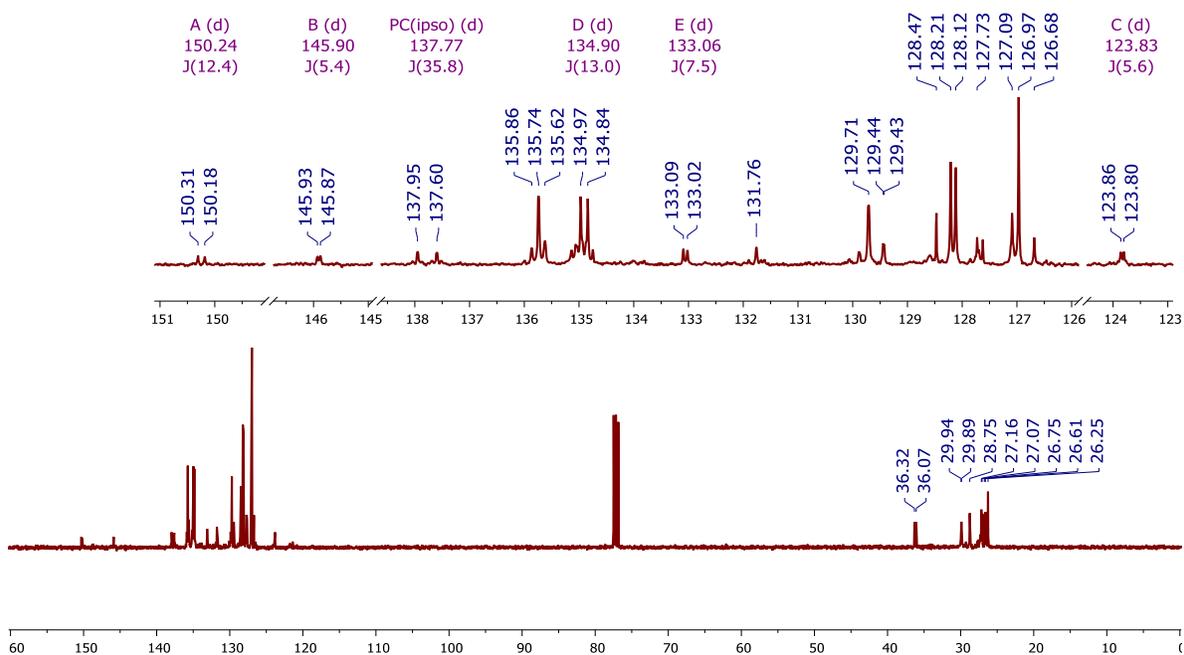


Figura A.139 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 a 25°C

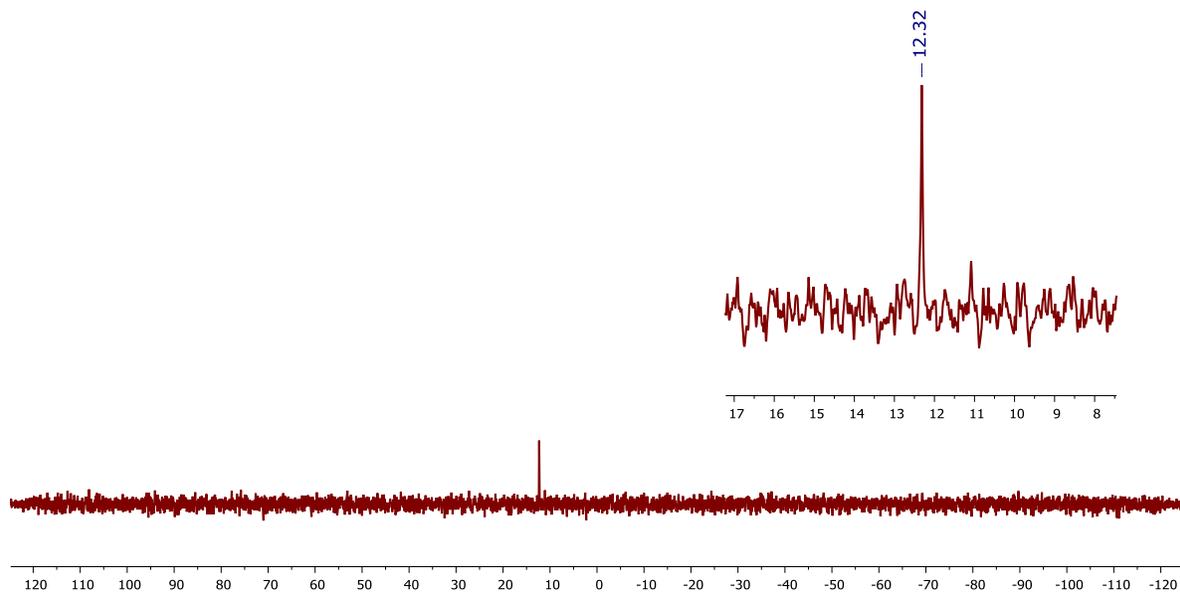


Figura A.140 – RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$, 79.5 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 a 25°C

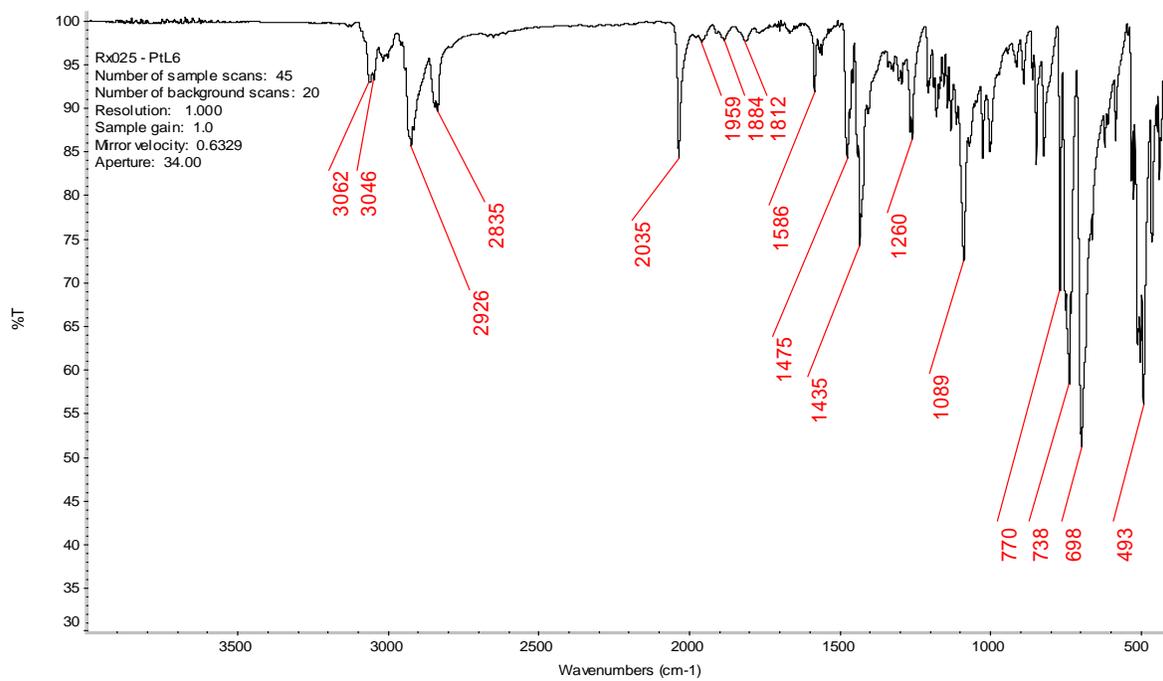


Figura A.141 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo PtL6 a 25°C

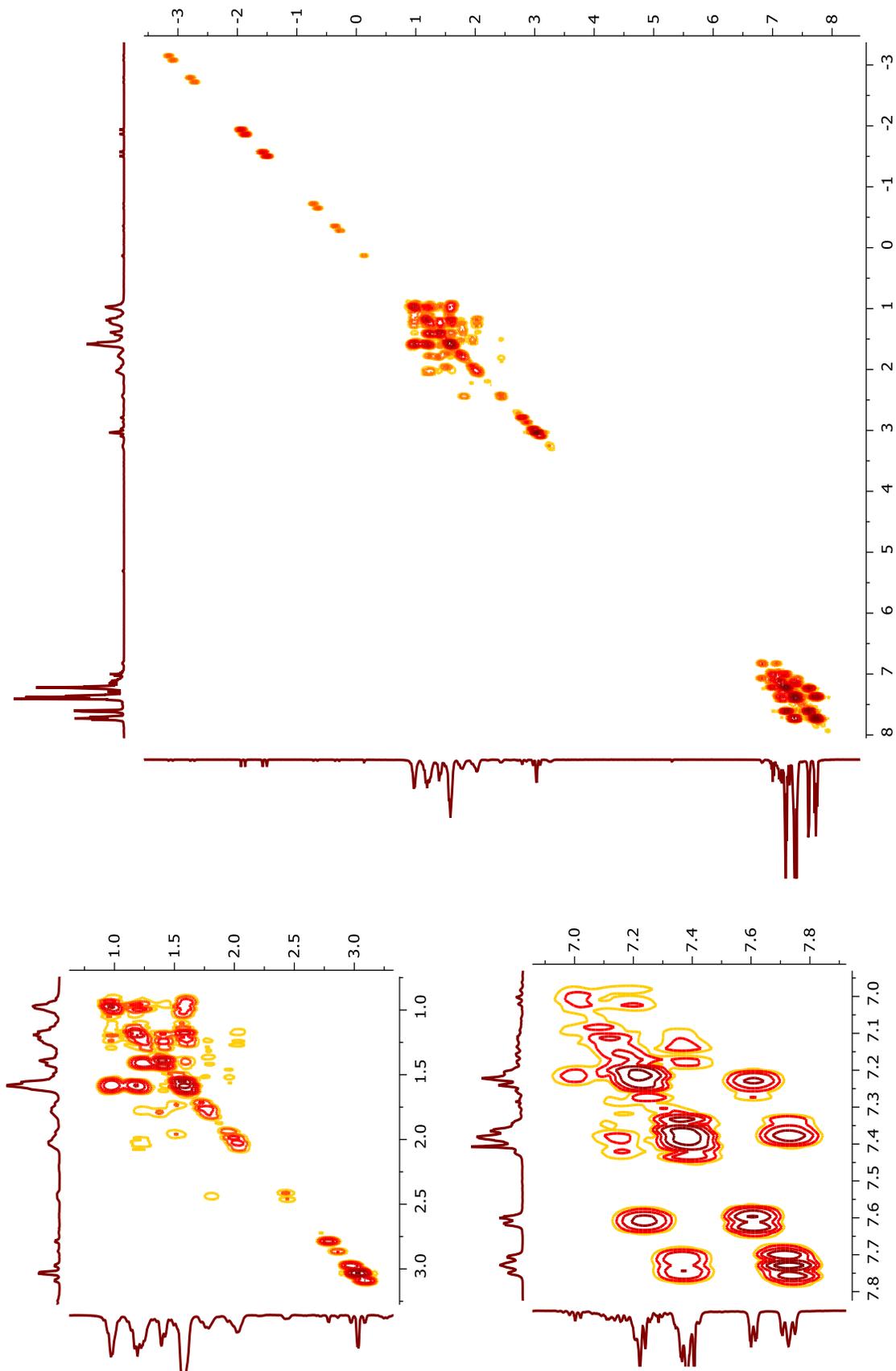


Figura A.142 – RMN COSY (¹H, ¹H), 400 MHz del complejo PtL6 en CDCl₃, a 25°C

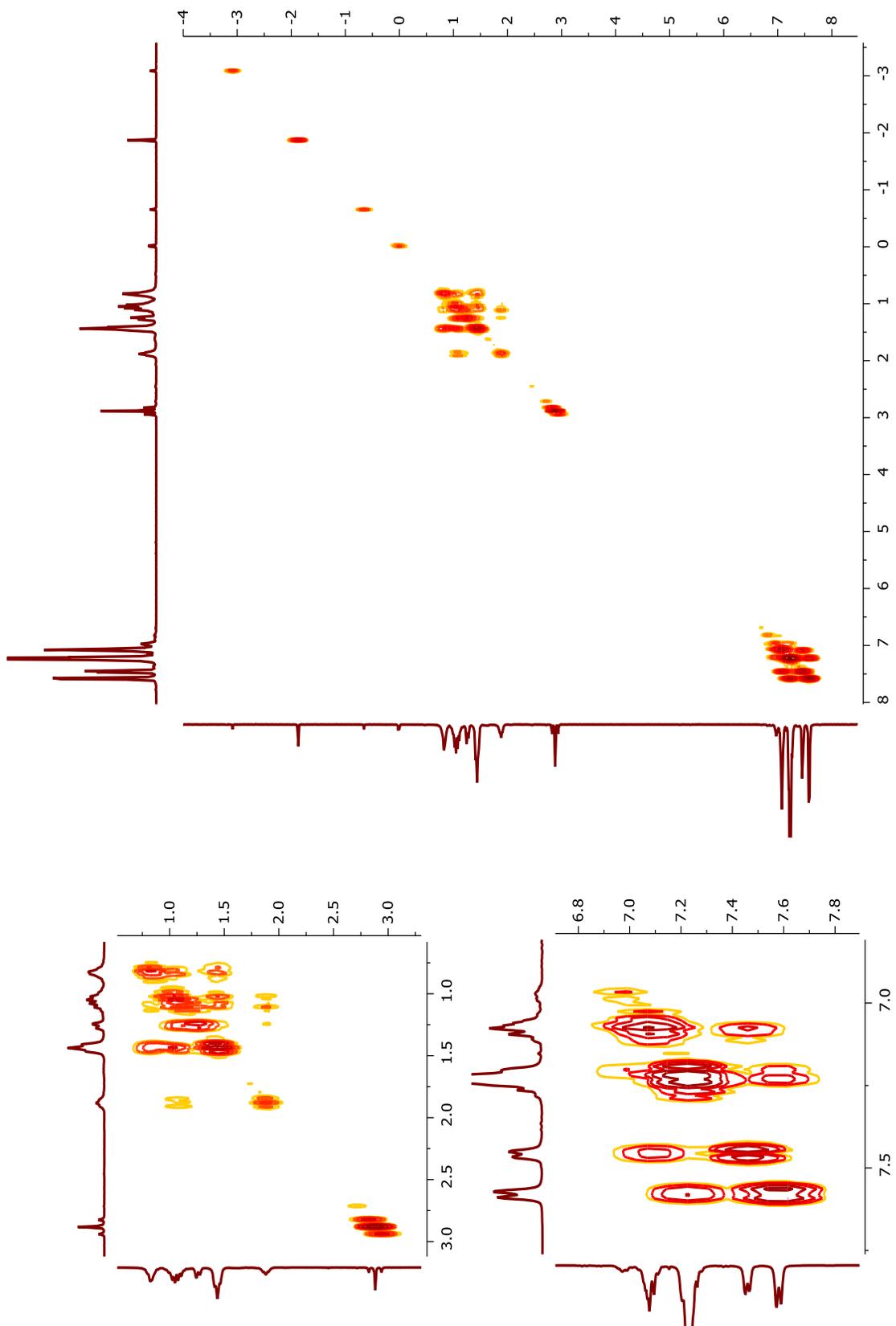


Figura A.143 – RMN COSY ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}, ^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$), 400 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 , a 25°C

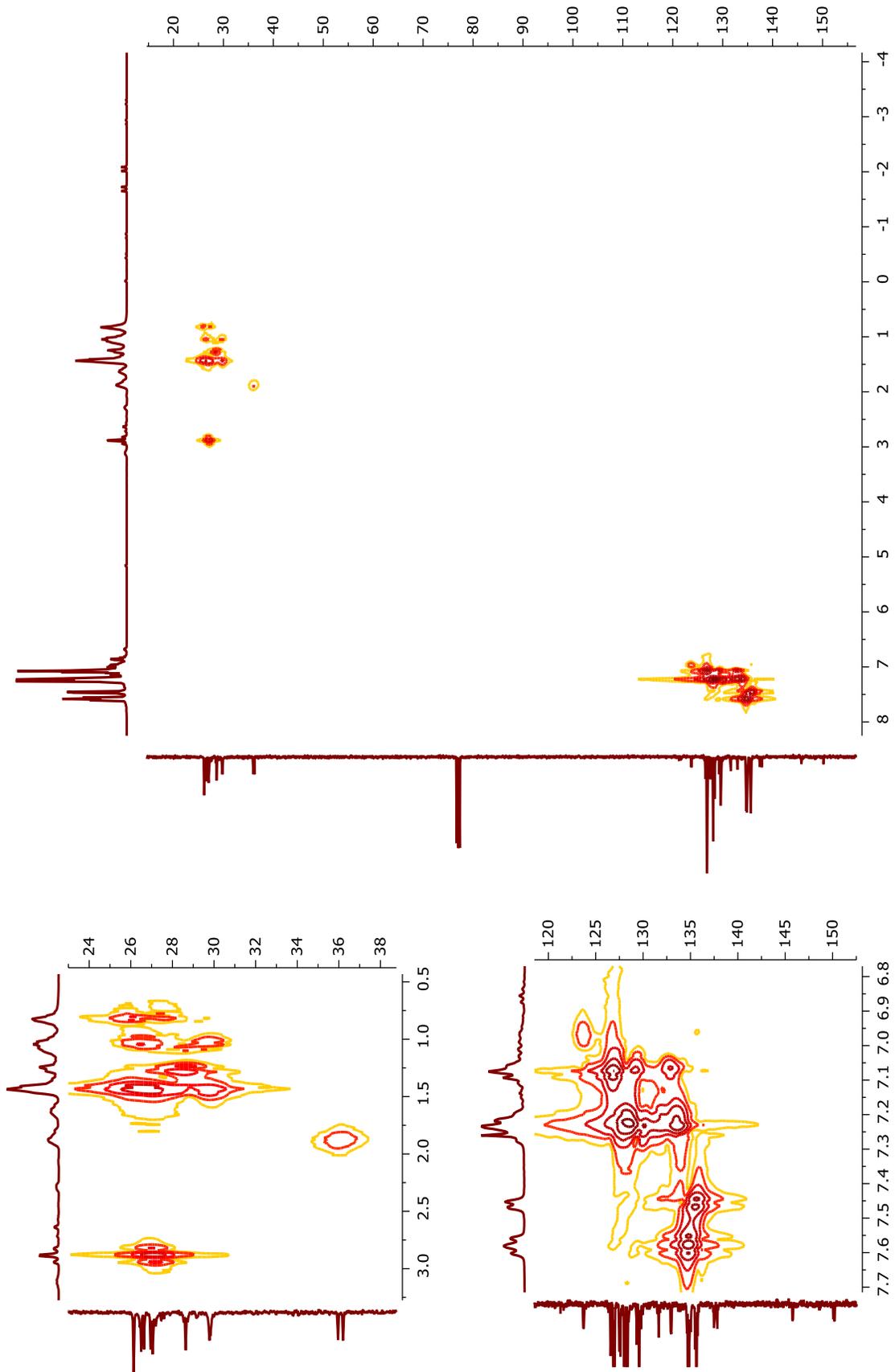


Figura A.144 – RMN HSQC (¹H – ¹³C{¹H}), 400 MHz del complejo PtL6 en CDCl₃, a 25°C

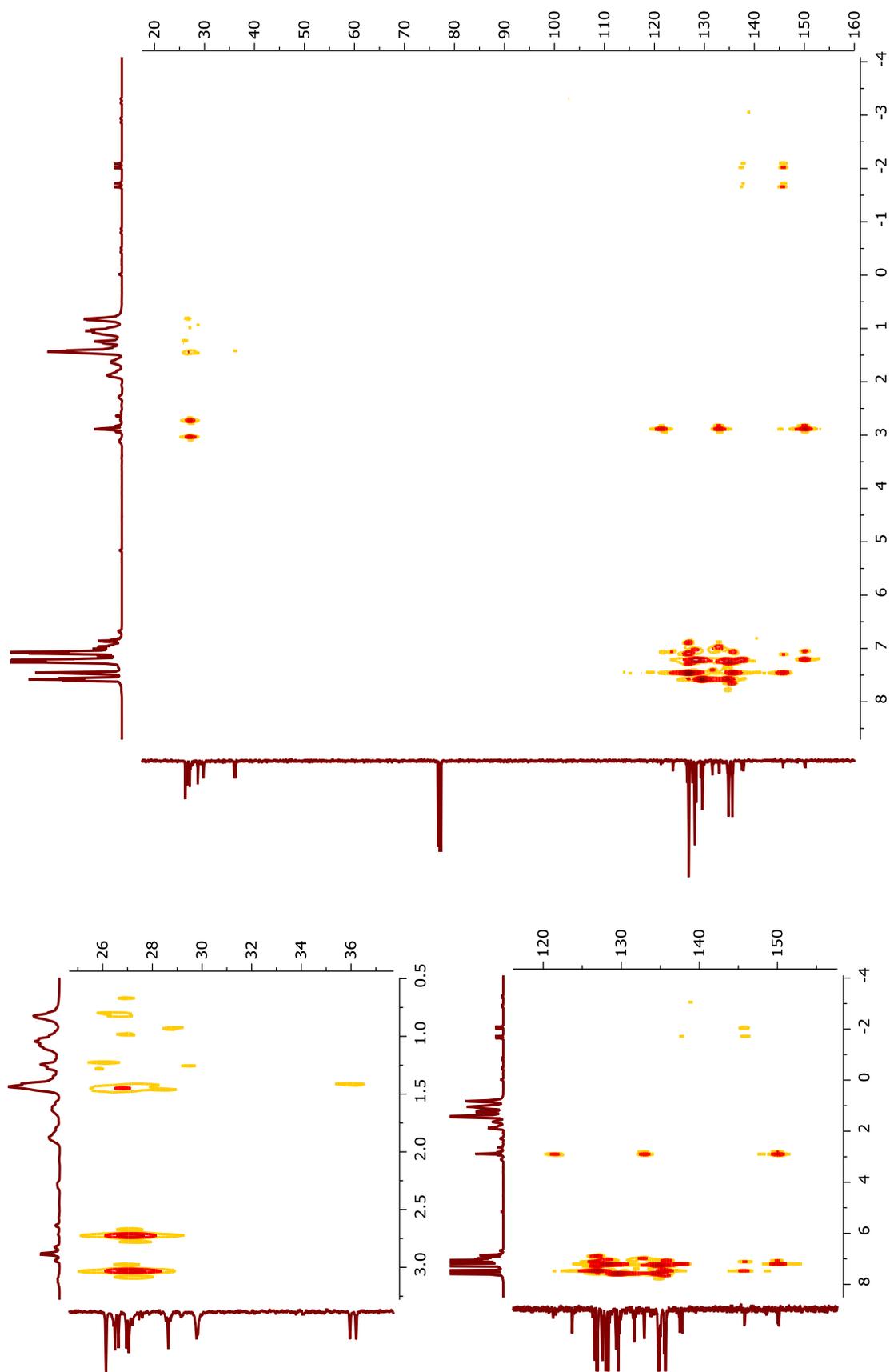


Figura A.145 – RMN HMBC ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo PtL6 en CDCl_3 , a 25°C

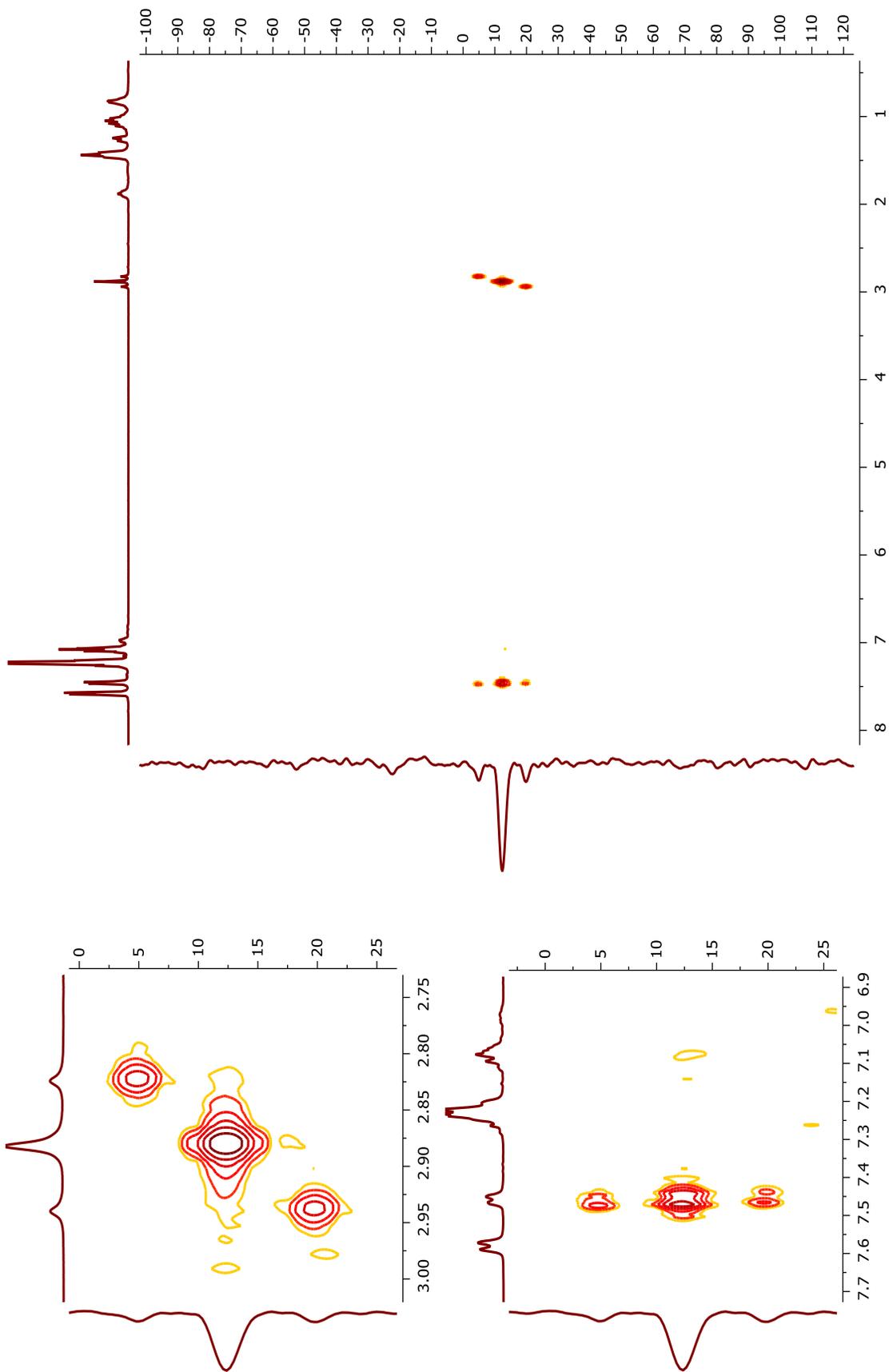


Figura A.146 – RMN HMQC ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\} - ^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$), 400 MHz del complejo Ptl6 en CDCl_3 , a 25°C

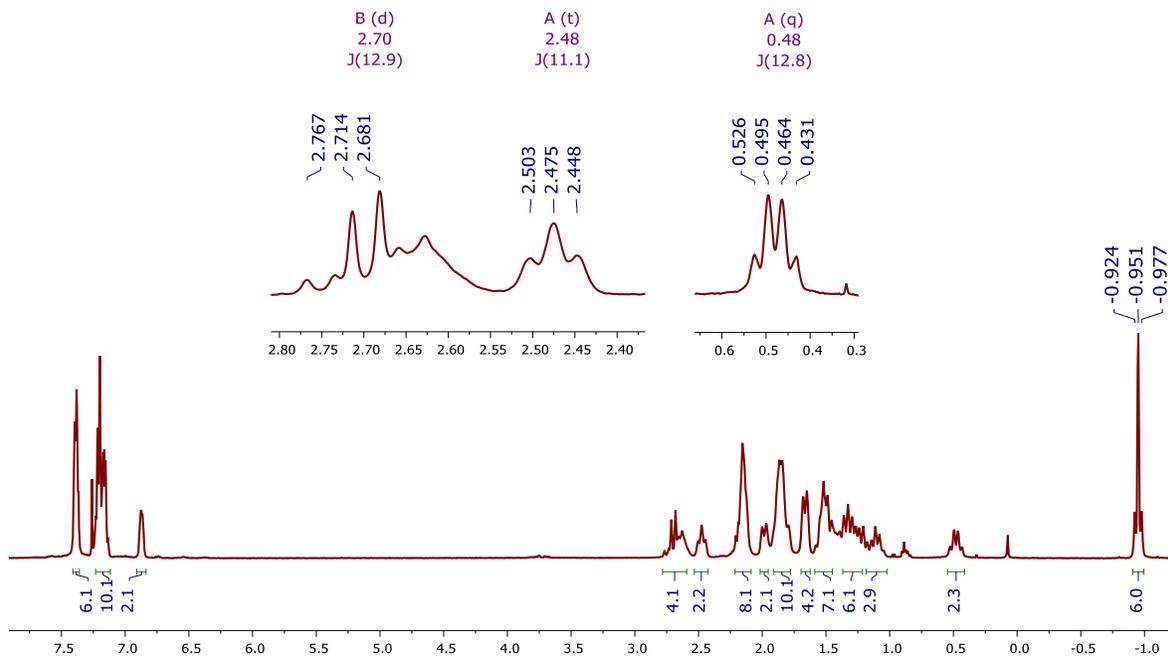


Figura A.147 – RMN ^1H , 500 MHz del complejo PtL7 en CDCl_3 a 25°C

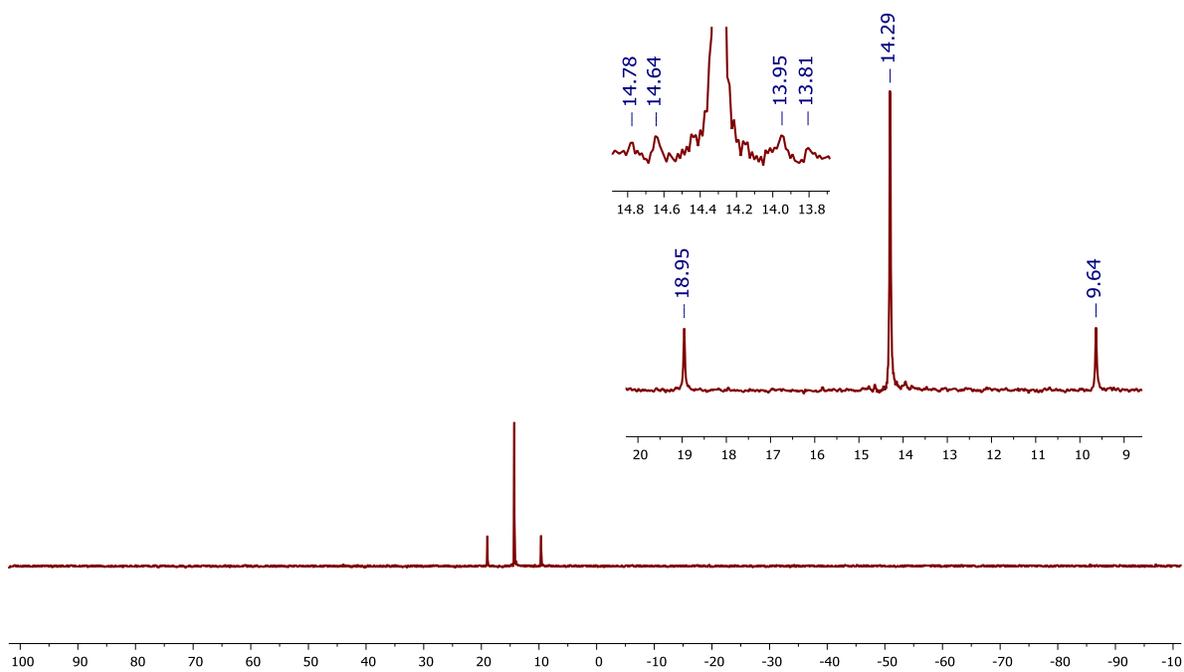


Figura A.148 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 202.5 MHz del complejo PtL7 en CDCl_3 , a 25°C

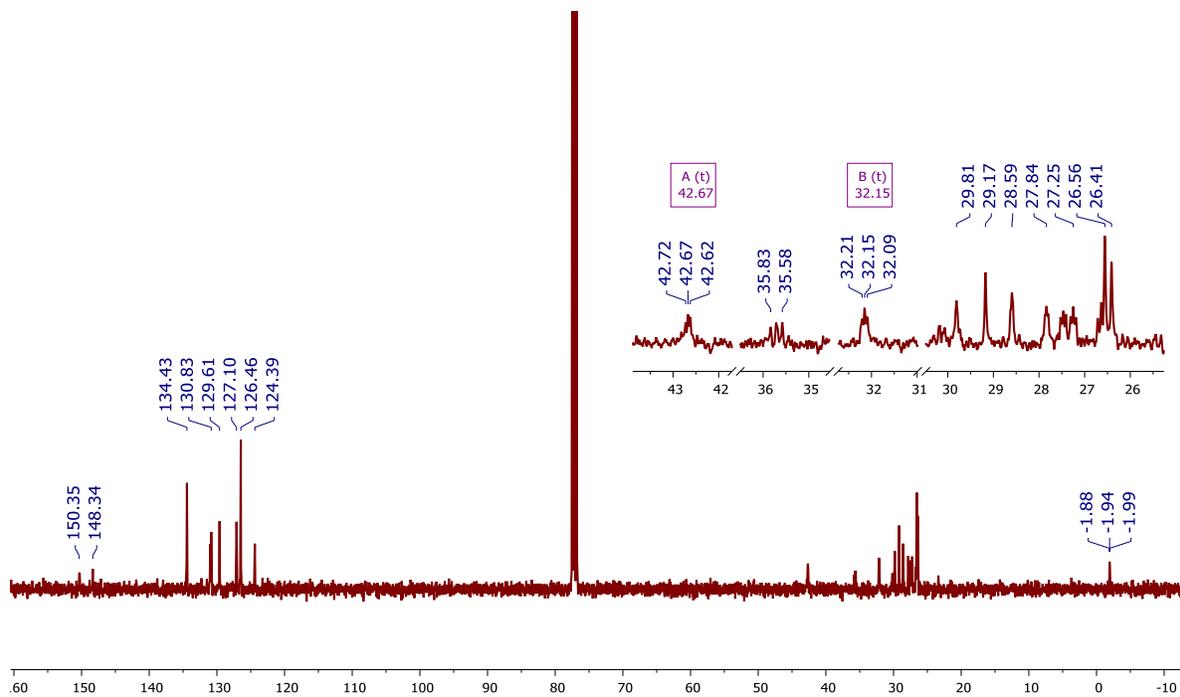


Figura A.149 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo PtL7 en CDCl_3 a 25°C

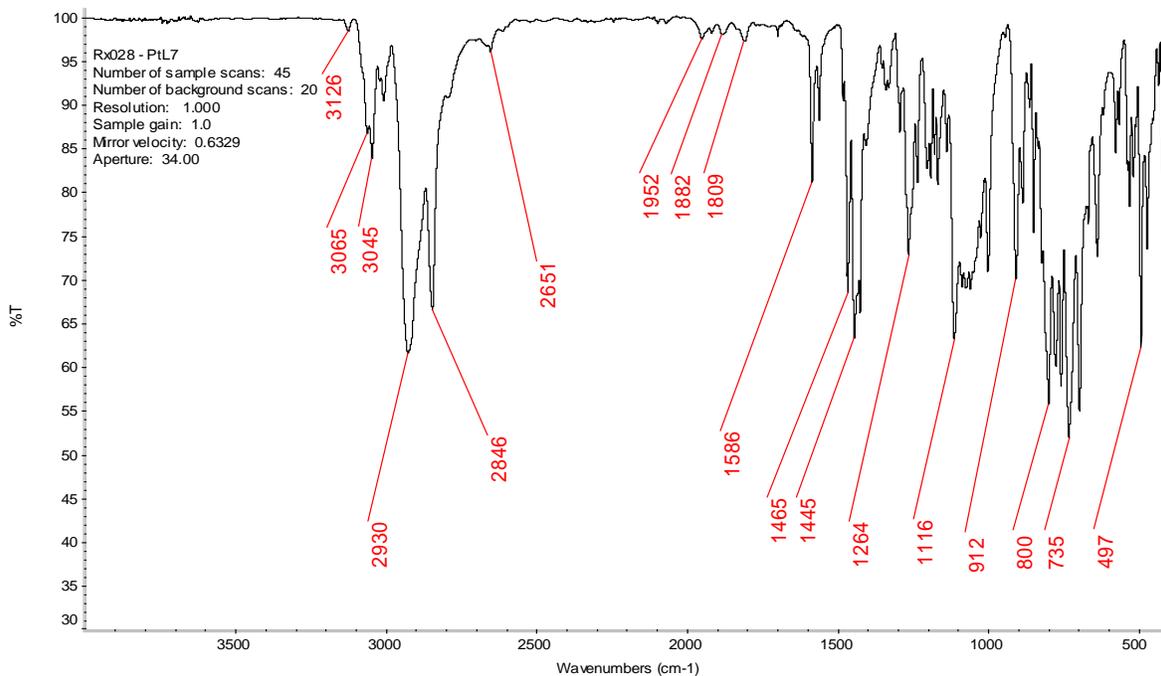


Figura A.150 – Espectro de IR en pastilla de KBr del complejo PtL7 a 25°C

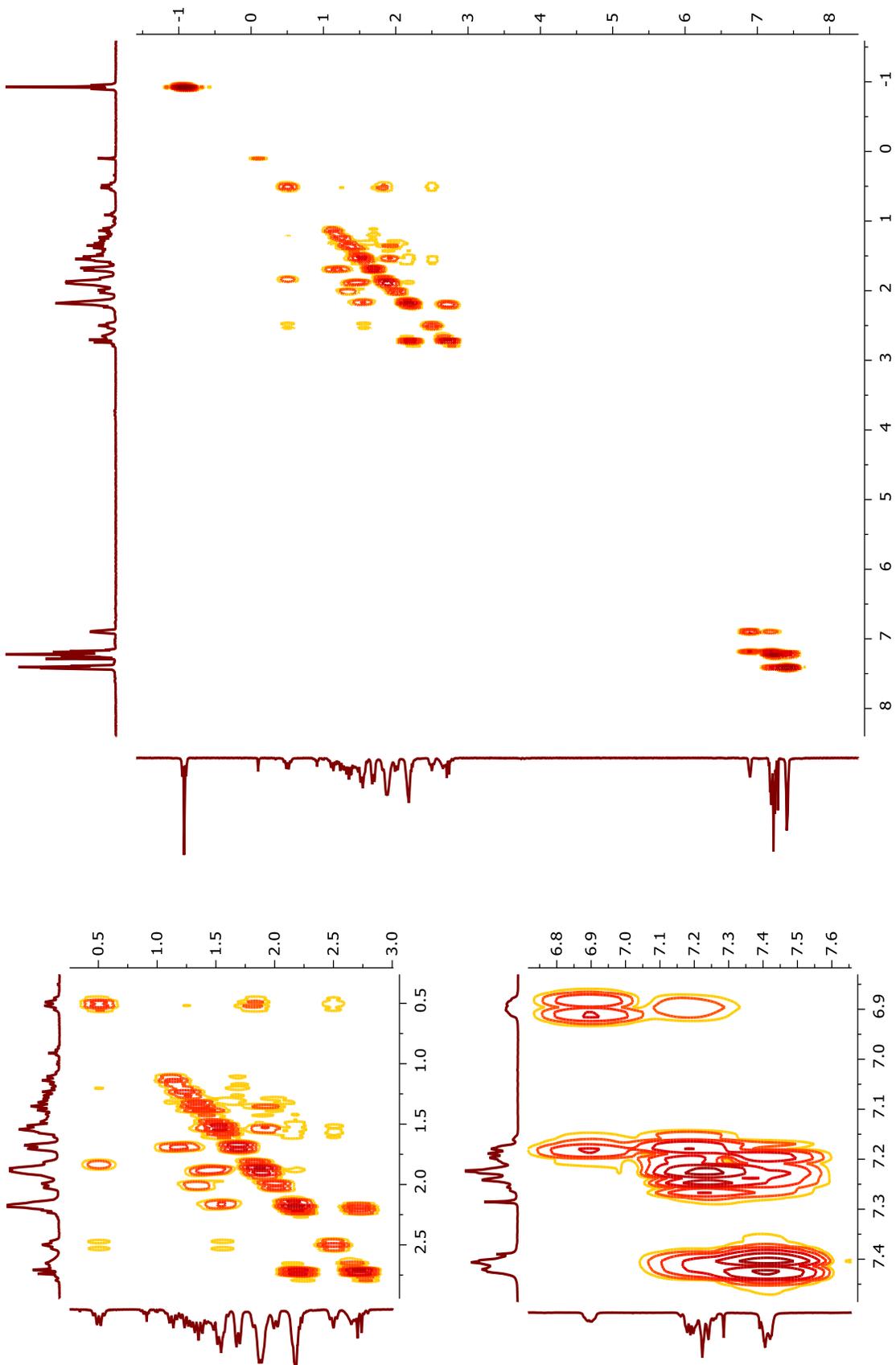


Figura A.151 – RMN COSY (^1H , ^1H), 400 MHz del complejo PtL7 en CDCl_3 , a 25°C

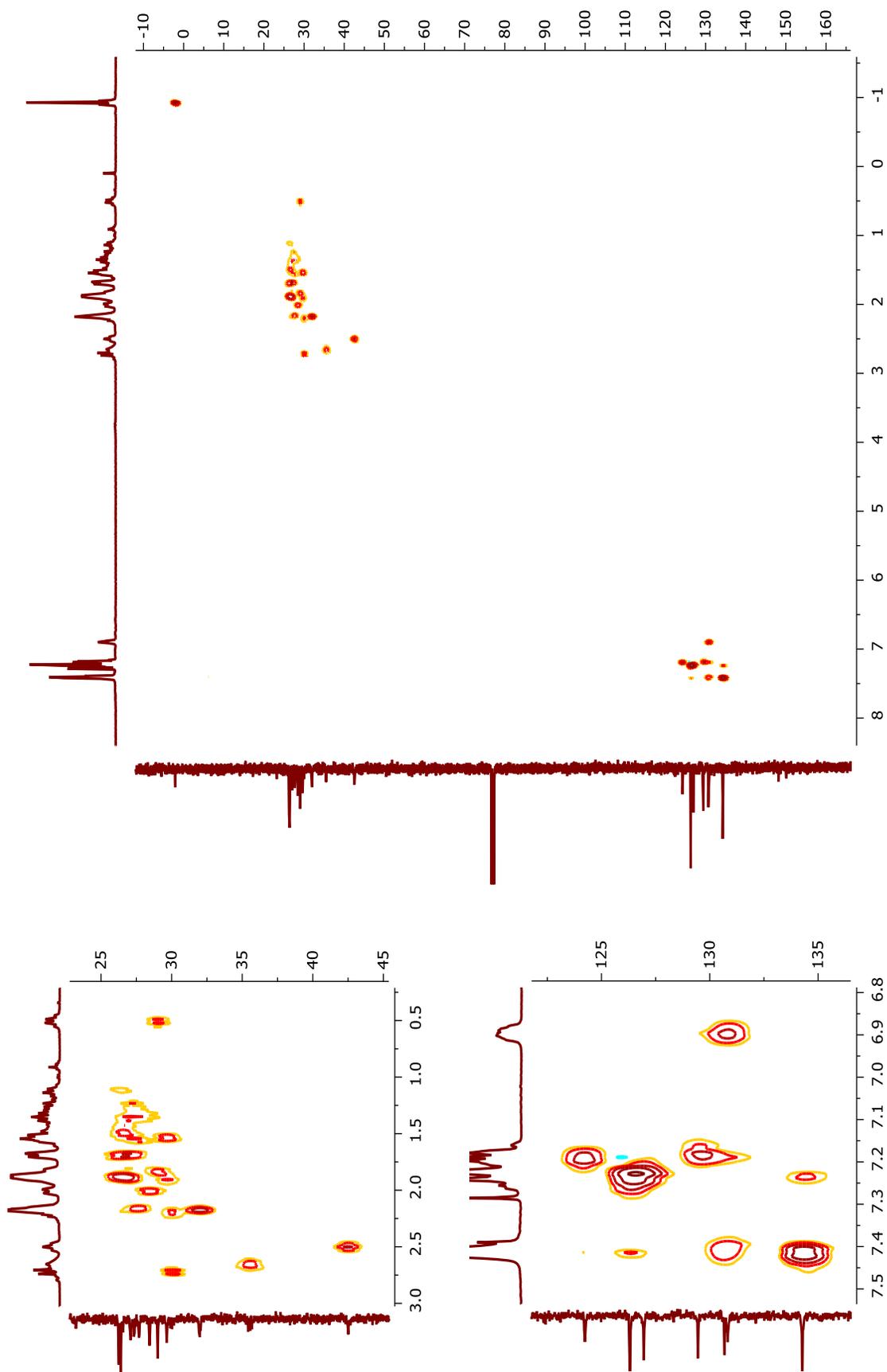


Figura A.152 – RMN HSQC (¹H, ¹³C(¹H)), 400 MHz del complejo PtL7 en CDCl₃, a 25°C

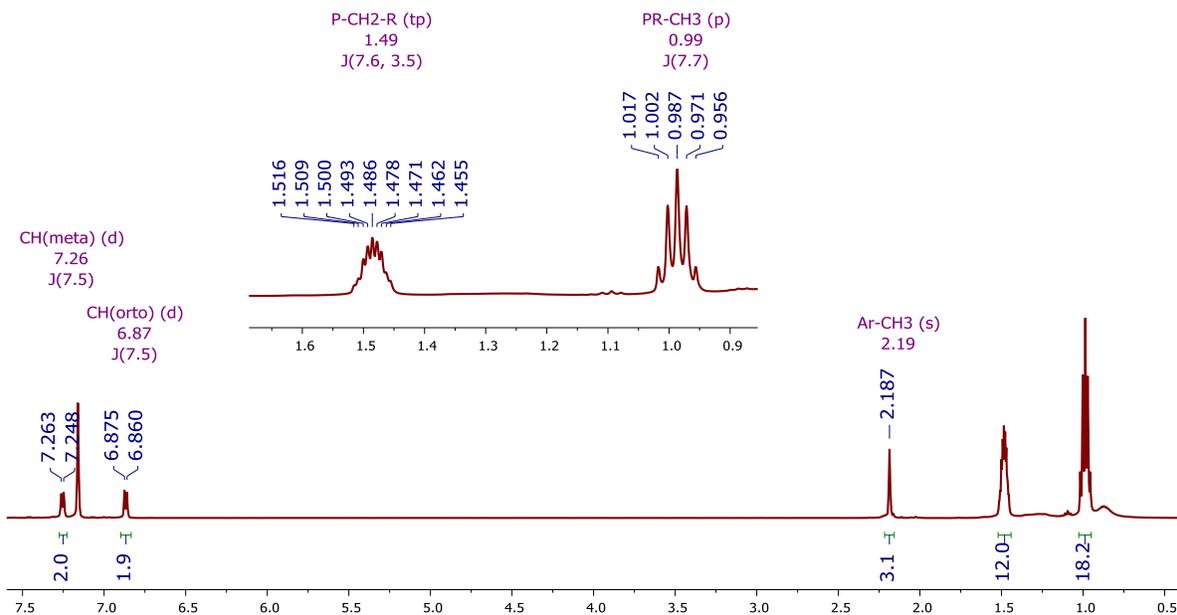


Figura A.153 – RMN ¹H, 400 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄CH₃)] en C₆D₆, a 25°C

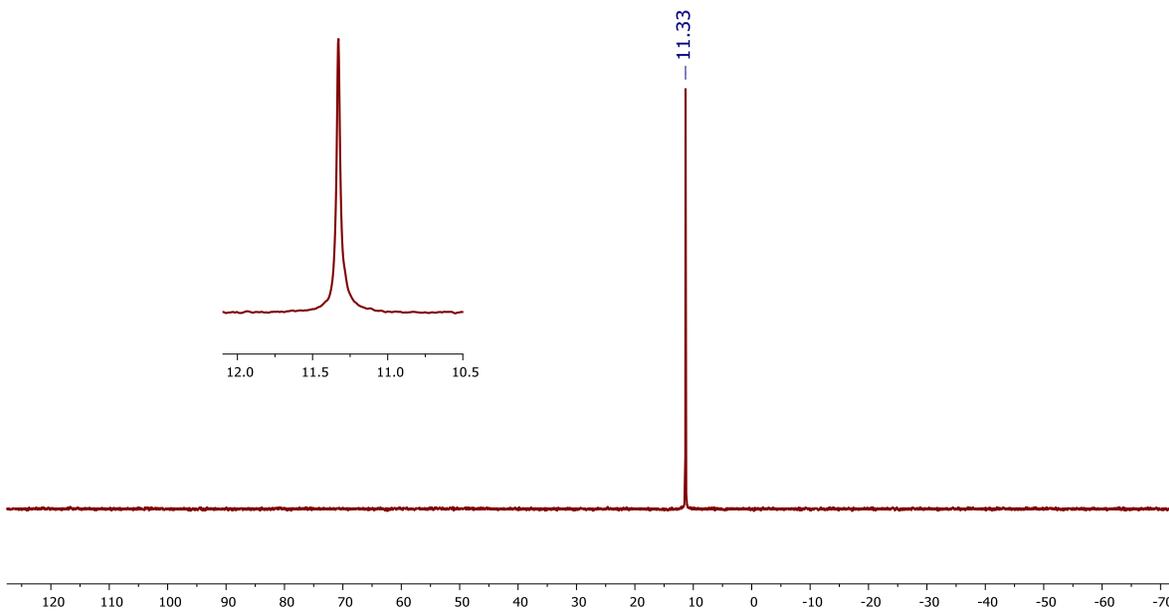


Figura A.154 – RMN ³¹P{¹H}, 161.9 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄CH₃)] en C₆D₆, a 25°C

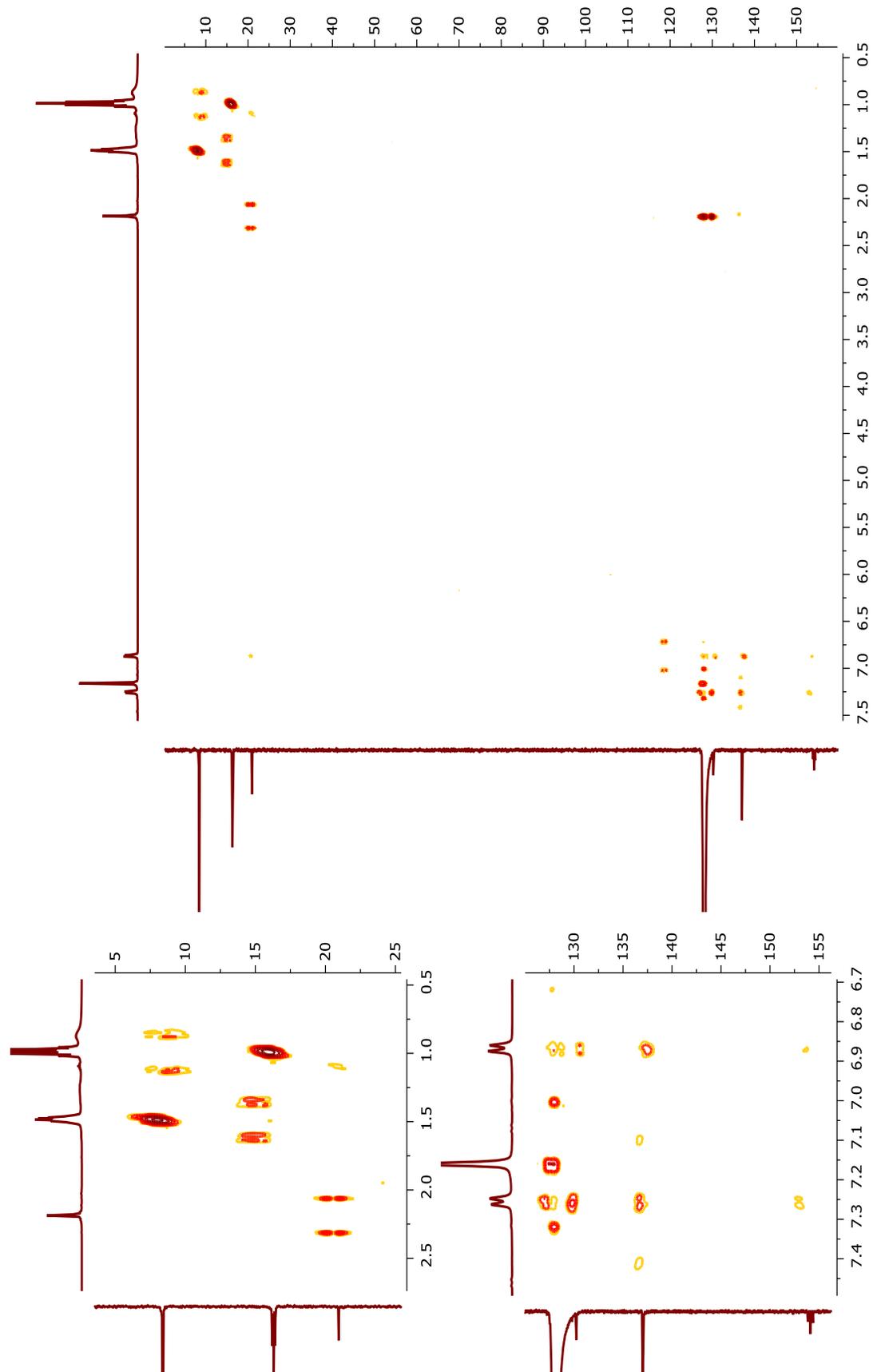


Figura A.156 – RMN HMBC (¹H, ¹³C{¹H}), 400 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄CH₃)] en C₆D₆, a 25°C

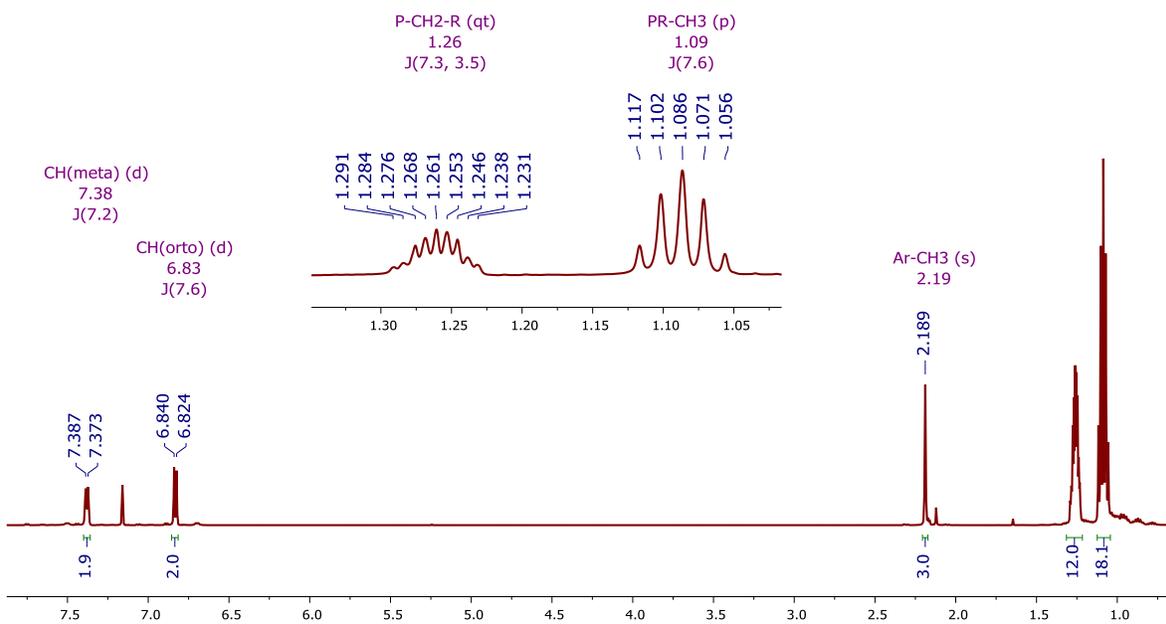


Figura A.157 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo $\text{trans-}[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

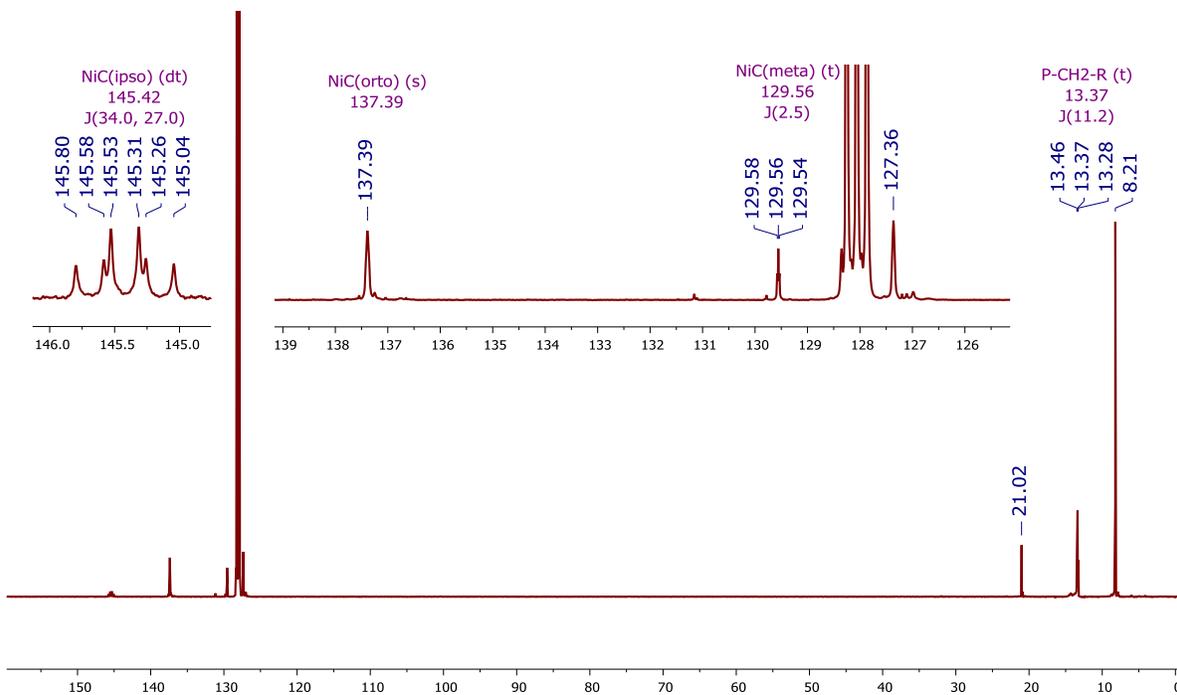


Figura A.158 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo $\text{trans-}[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

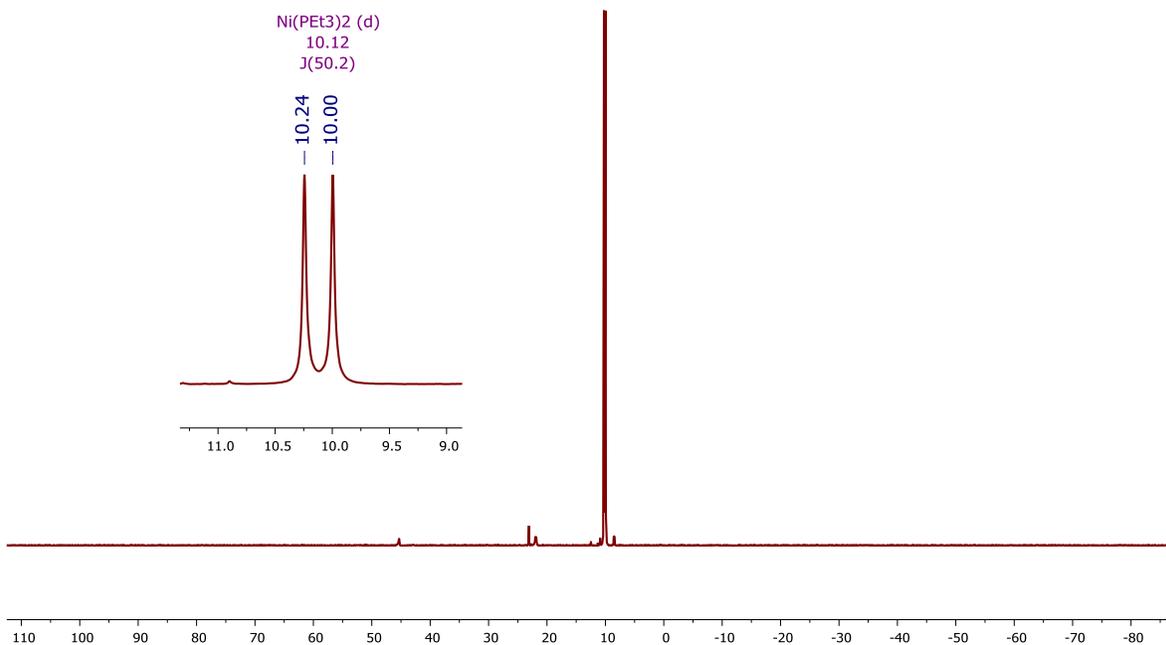


Figura A.159 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 161.9 MHz del complejo *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

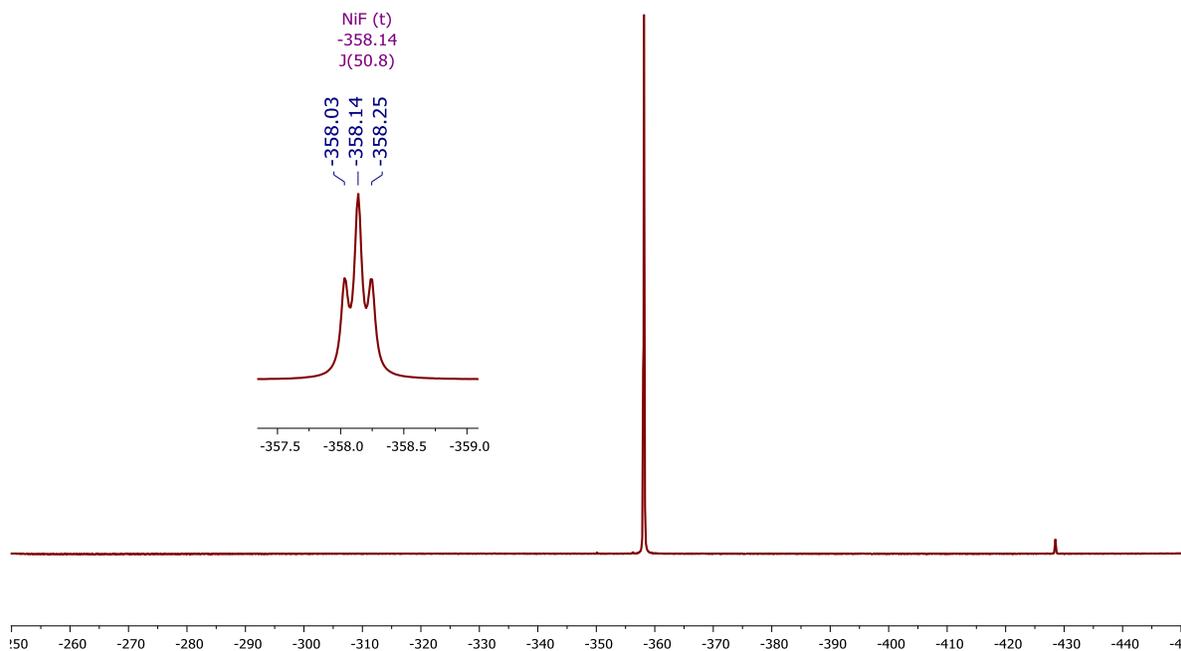


Figura A.160 – RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, 376.5 MHz del complejo *trans*- $[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

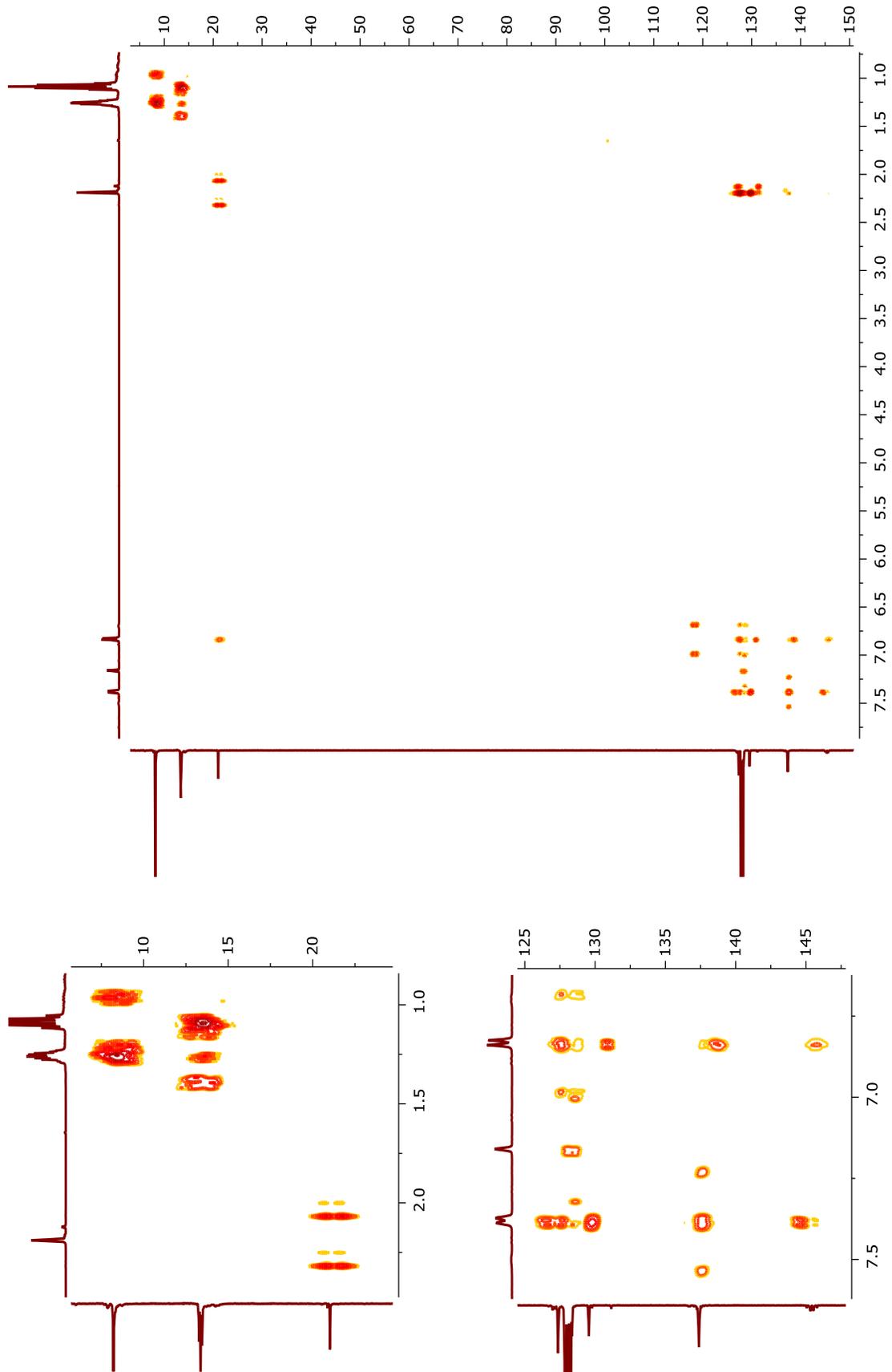


Figura A.161 – RMN HMBC (¹H, ¹³C{¹H}), 400 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄CH₃)] en C₆D₆, a 25°C

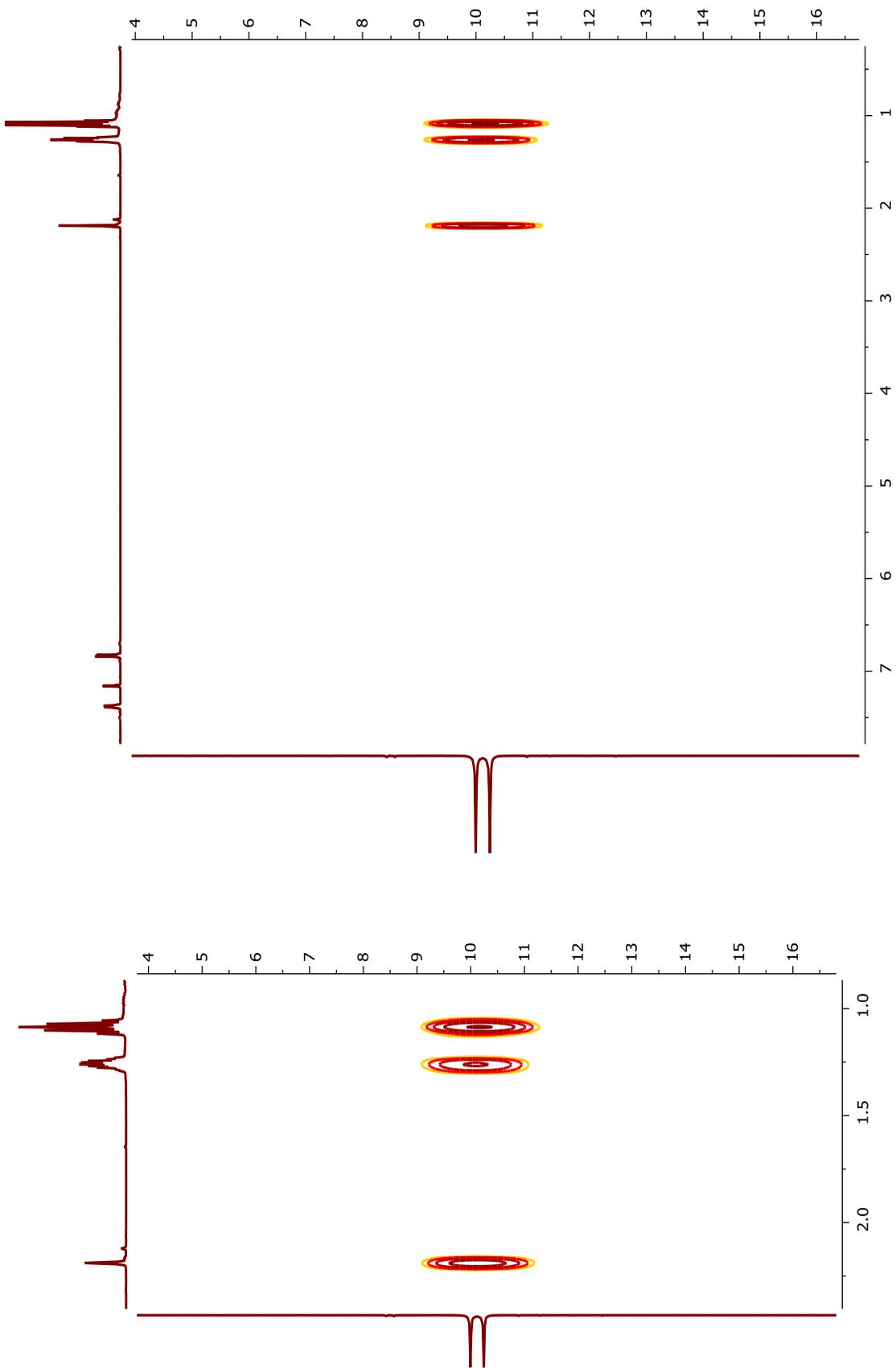


Figura A.162 – RMN HMQC (¹H, ³¹P(¹H)), 400 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄CH₃)] en C₆D₆, a 25°C

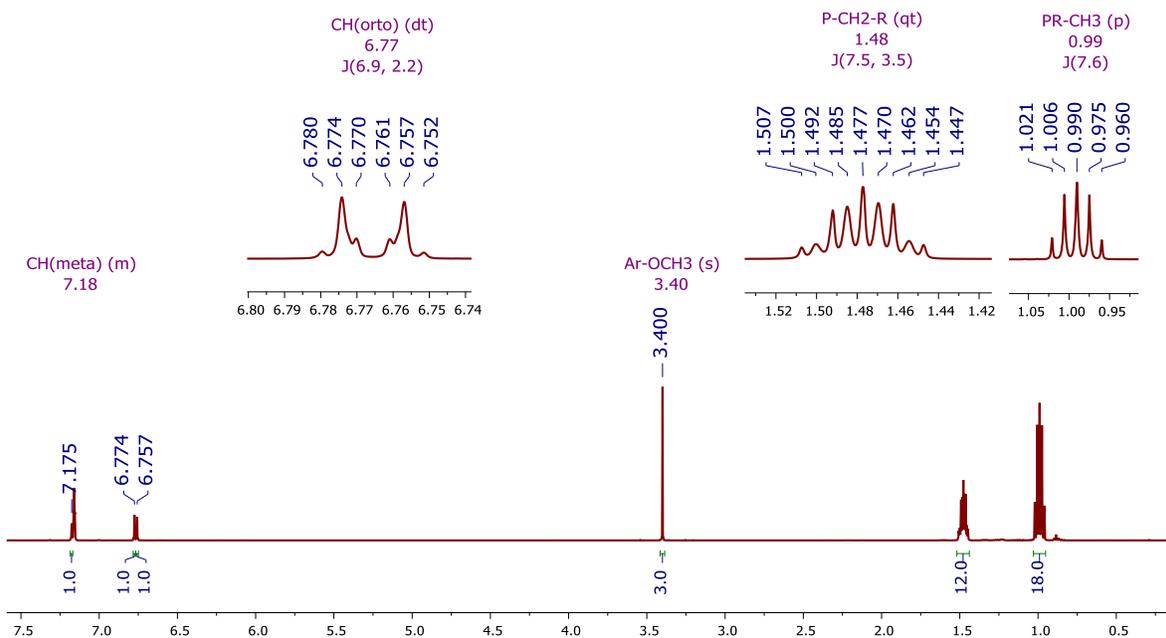


Figura A.163 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo $\text{trans-[NiI(PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

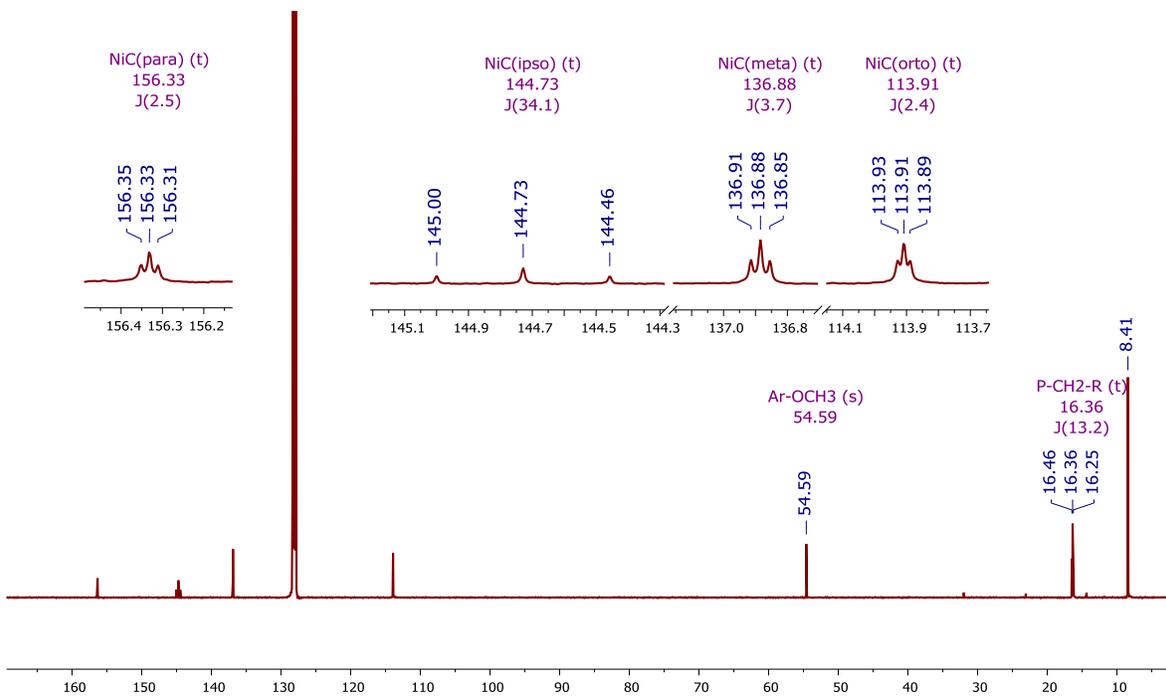


Figura A.164 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo $\text{trans-[NiI(PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

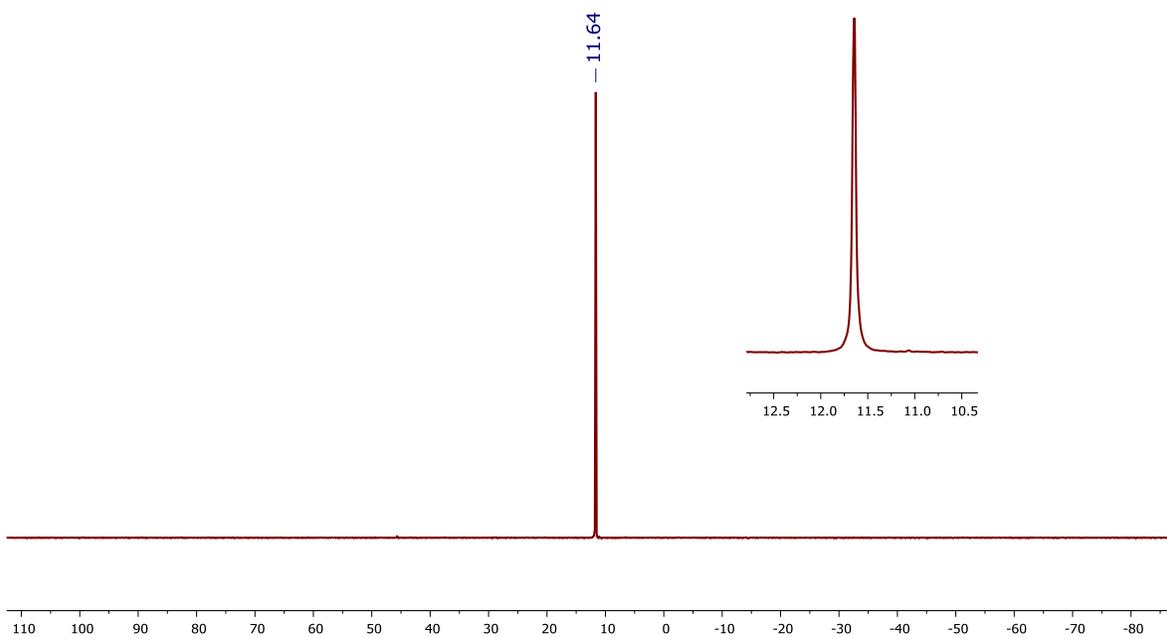


Figura A.165 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 161.9 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OCH₃)] en C₆D₆, a 25°C

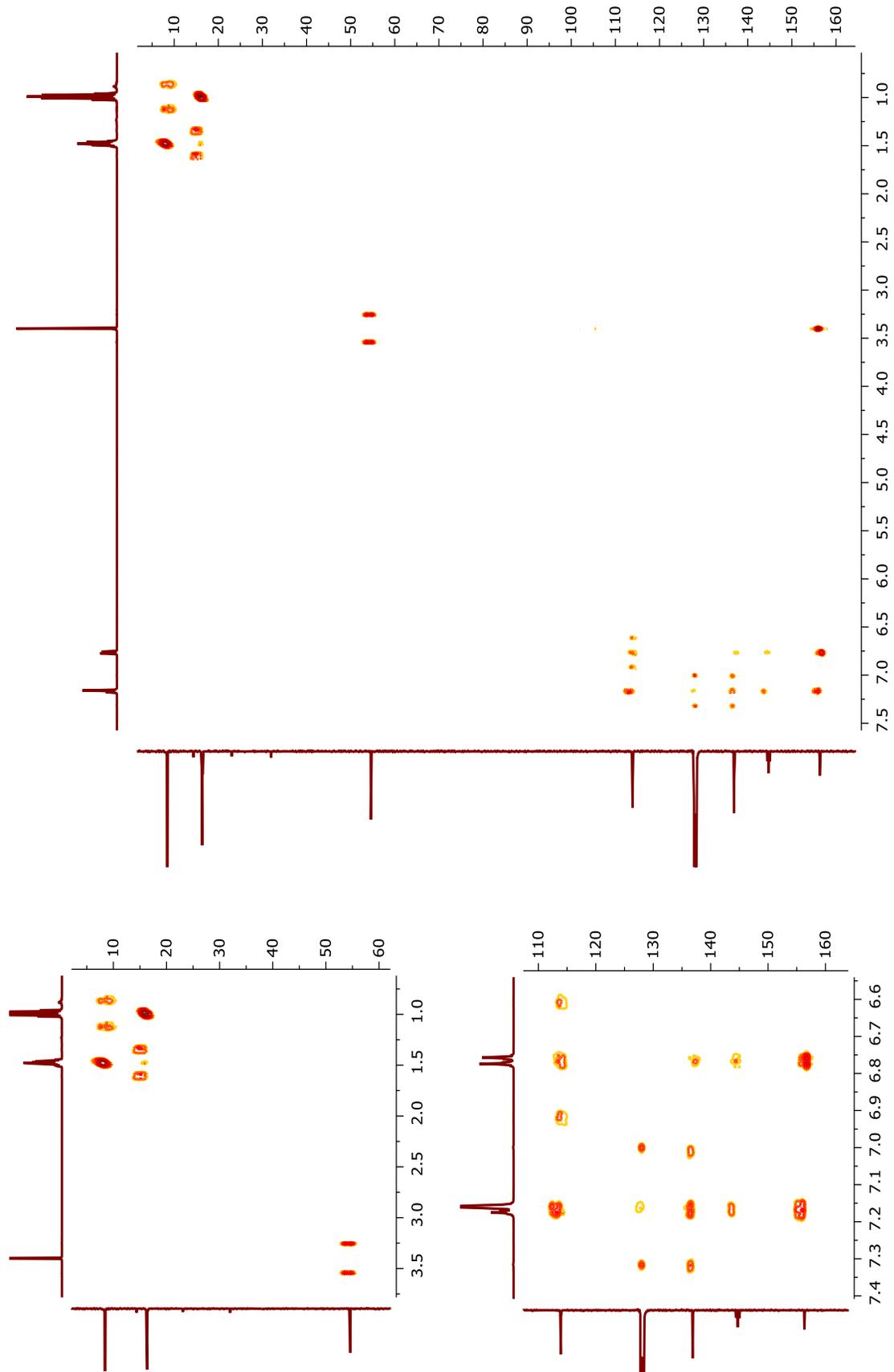


Figura A.166 – RMN HMBC (¹H, ¹³C{¹H}), 400 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OCH₃)] en CD₆, a 25°C

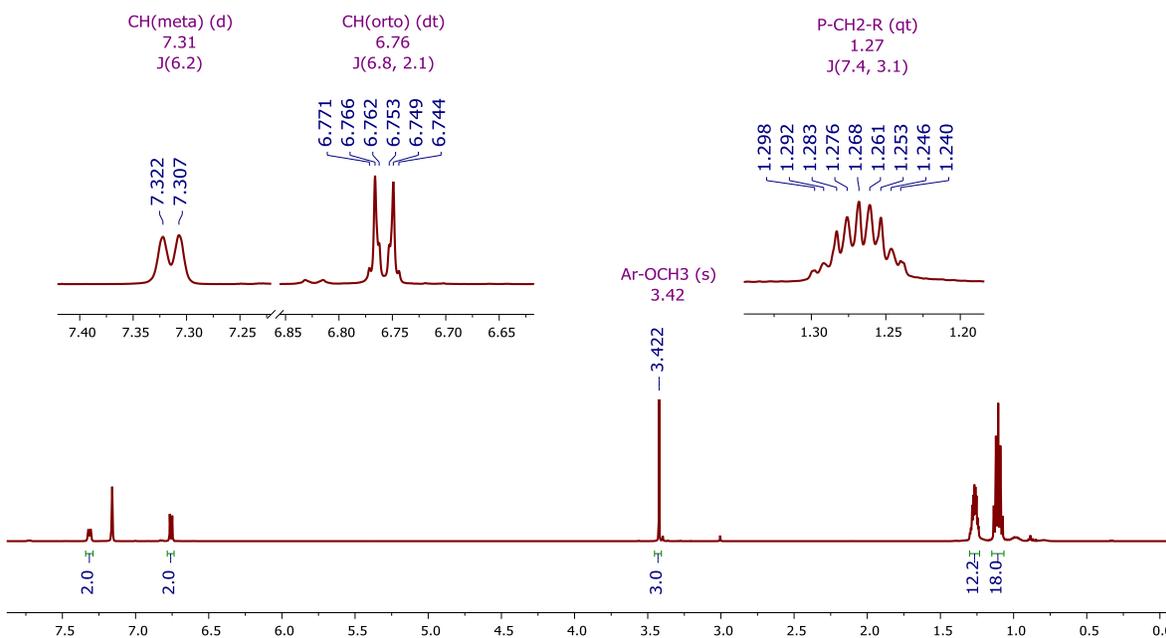


Figura A.167 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OCH₃)] en C₆D₆, a 25°C

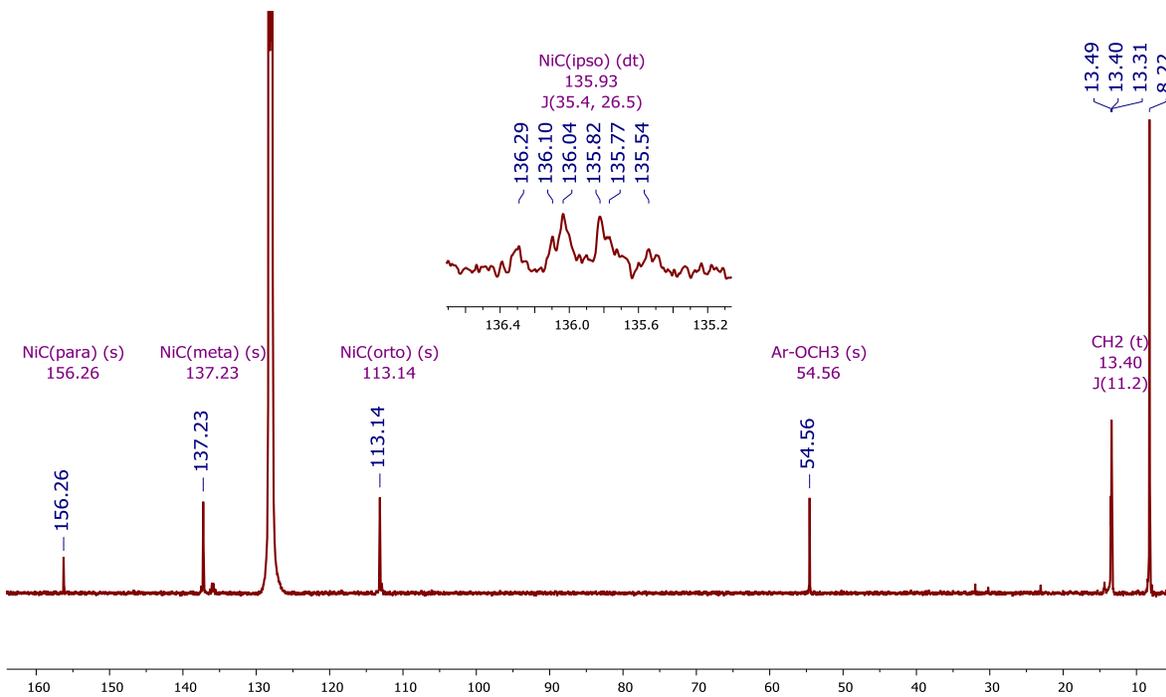


Figura A.168 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OCH₃)] en C₆D₆, a 25°C

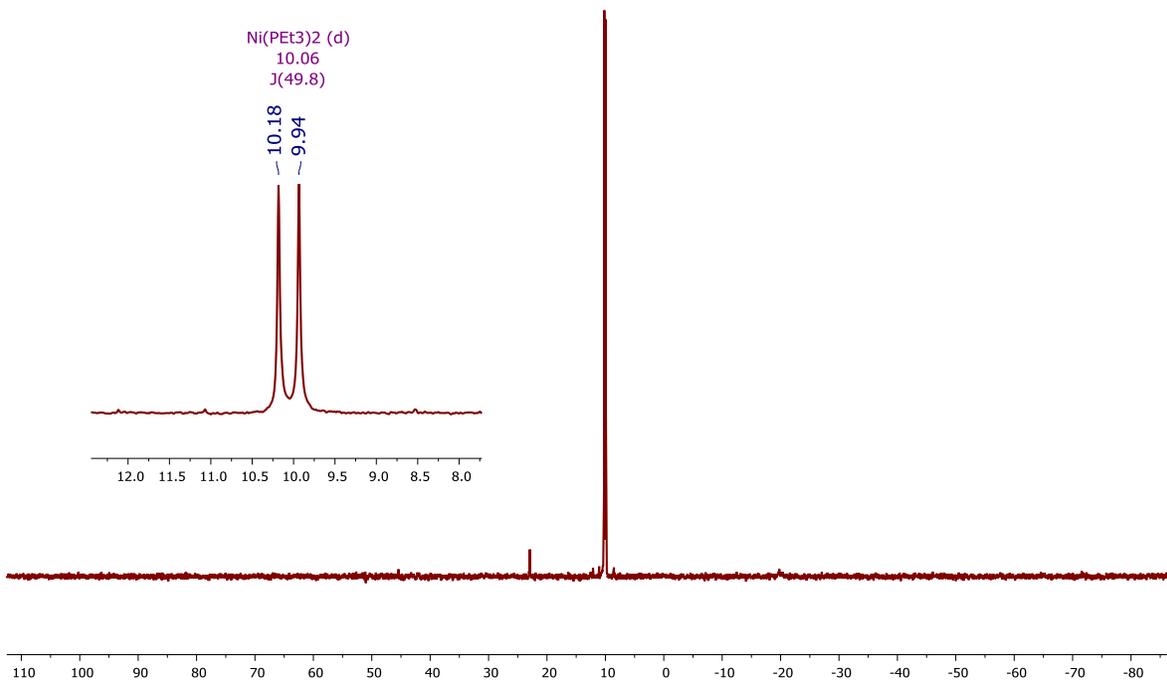


Figura A.169 – RMN ³¹P{¹H}, 161.9 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OCH₃)] en C₆D₆, a 25°C

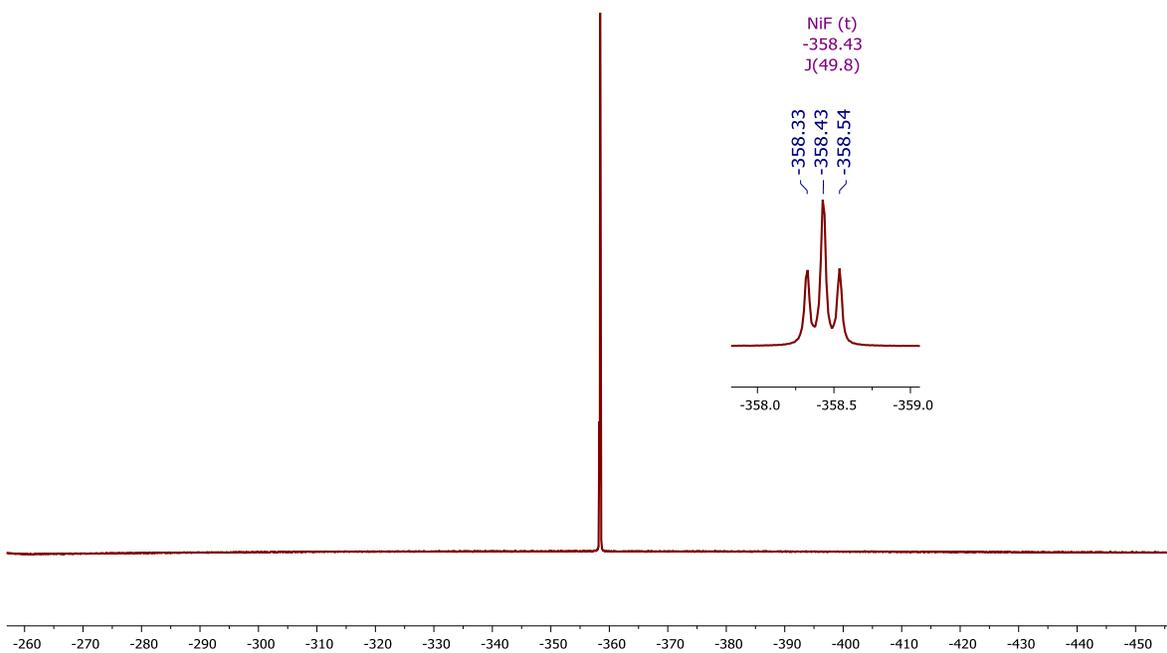


Figura A.170 – RMN ¹⁹F{¹H}, 376.5 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄OCH₃)] en C₆D₆, a 25°C

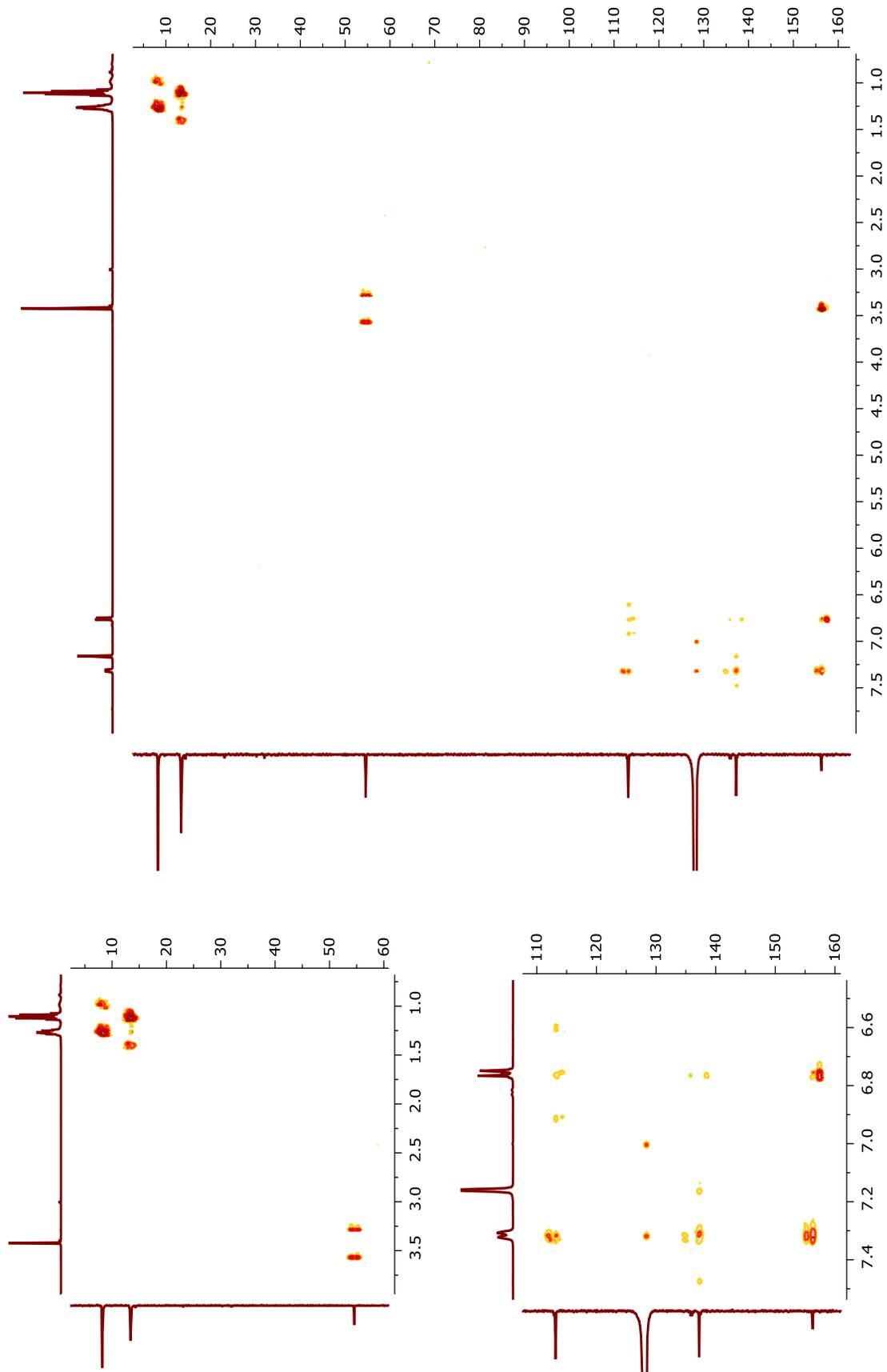


Figura A.171 – RMN HMBC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo *trans*- $[\text{NiF(PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$ en C_6D_6 , a 25°C

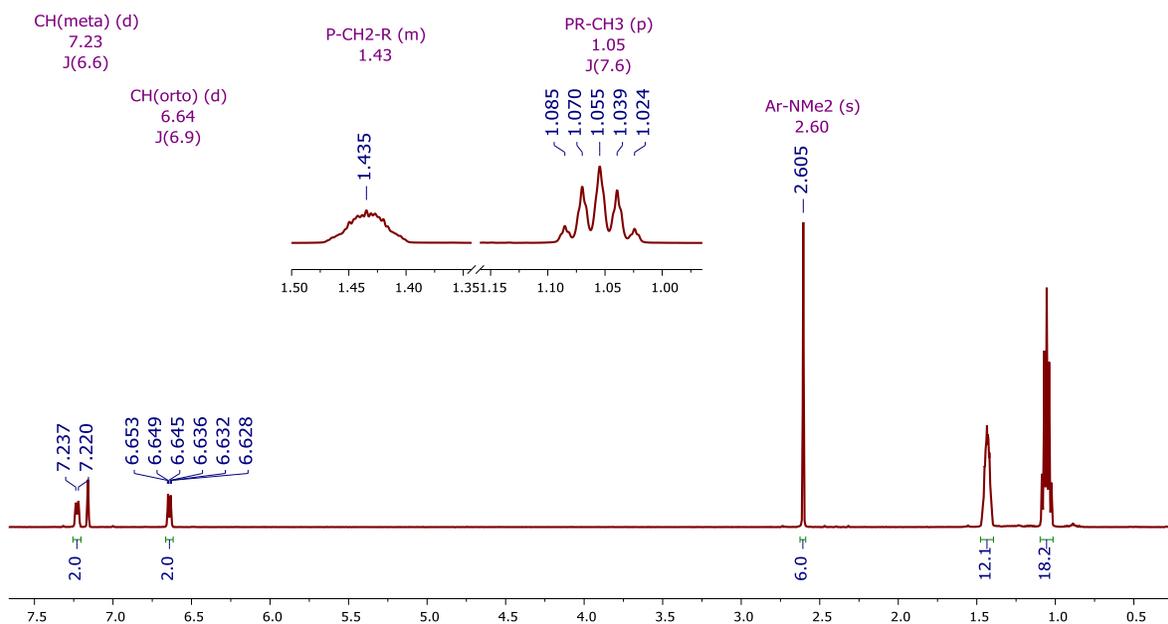


Figura A.172 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

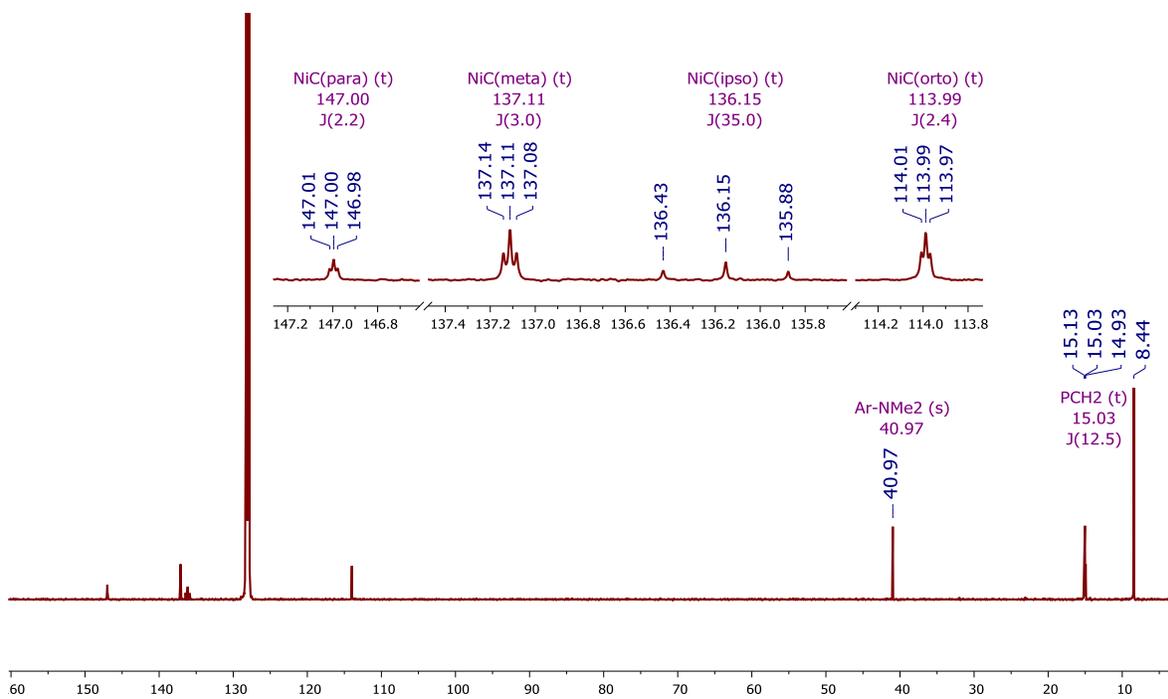


Figura A.173 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

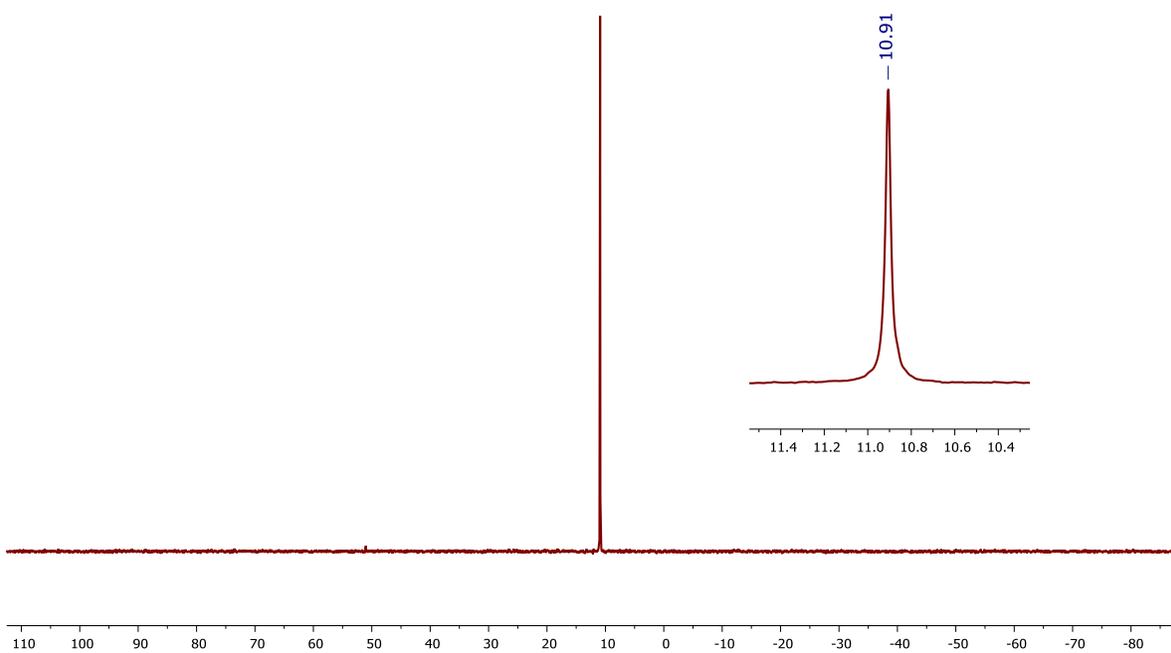


Figura A.174 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 161.9 MHz del complejo *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

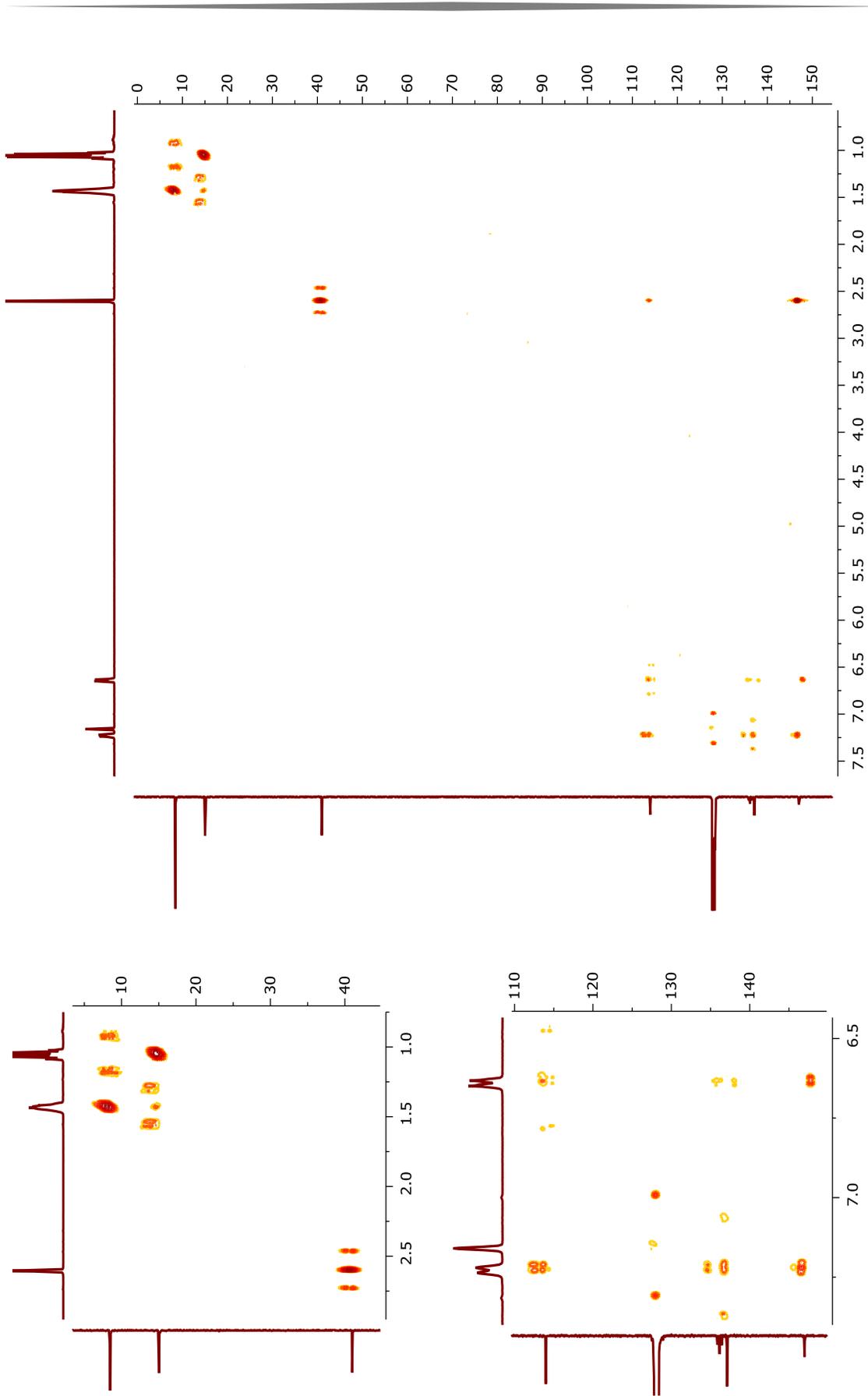


Figura A.175 – RMN HMBC (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo *trans*- $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ en CD_6 , a 25°C

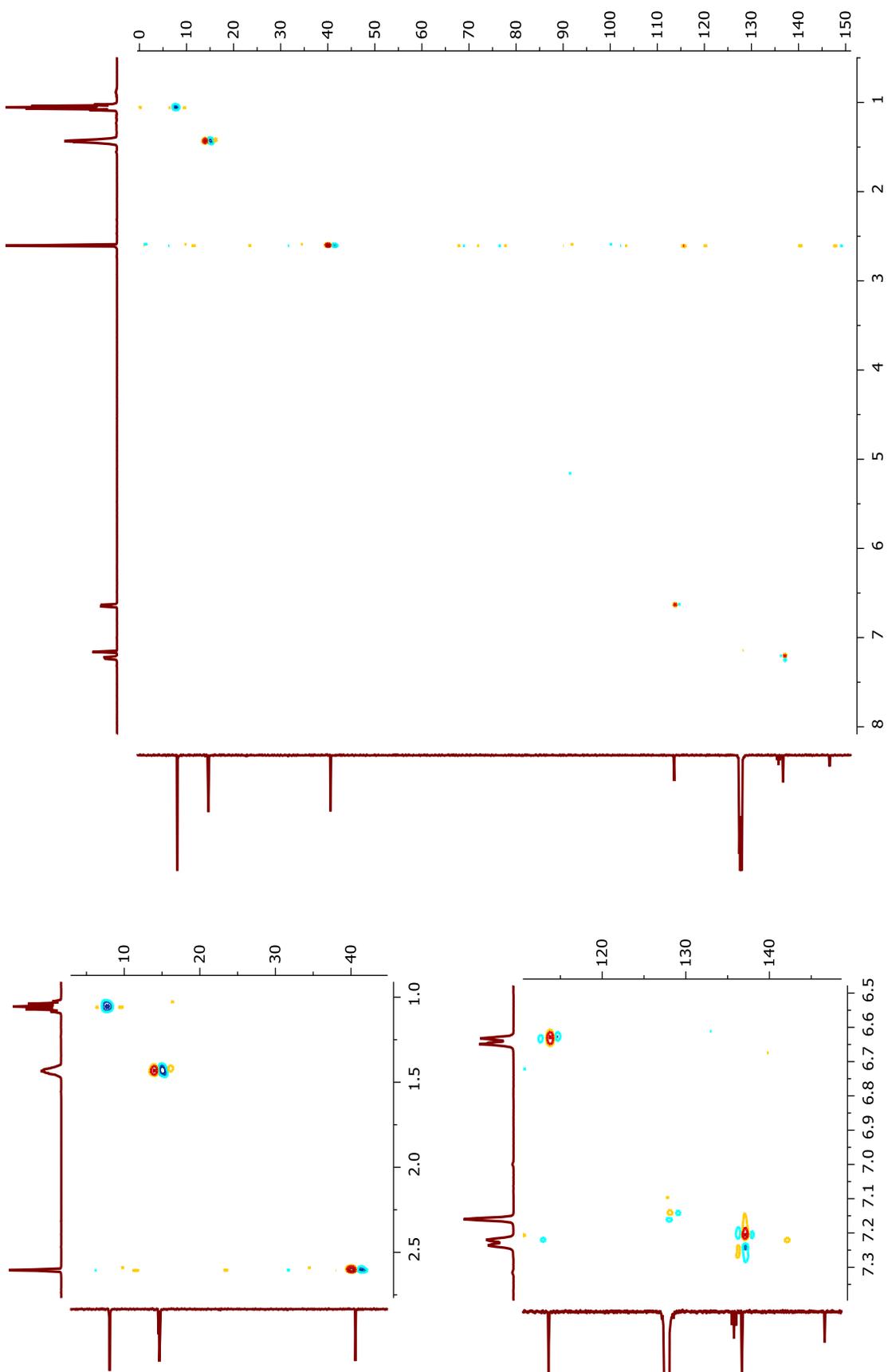


Figura A.176 – RMN HSQC (¹H, ¹³C/¹H), 400 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄N(CH₃)₂)] en C₆D₆, a 25°C

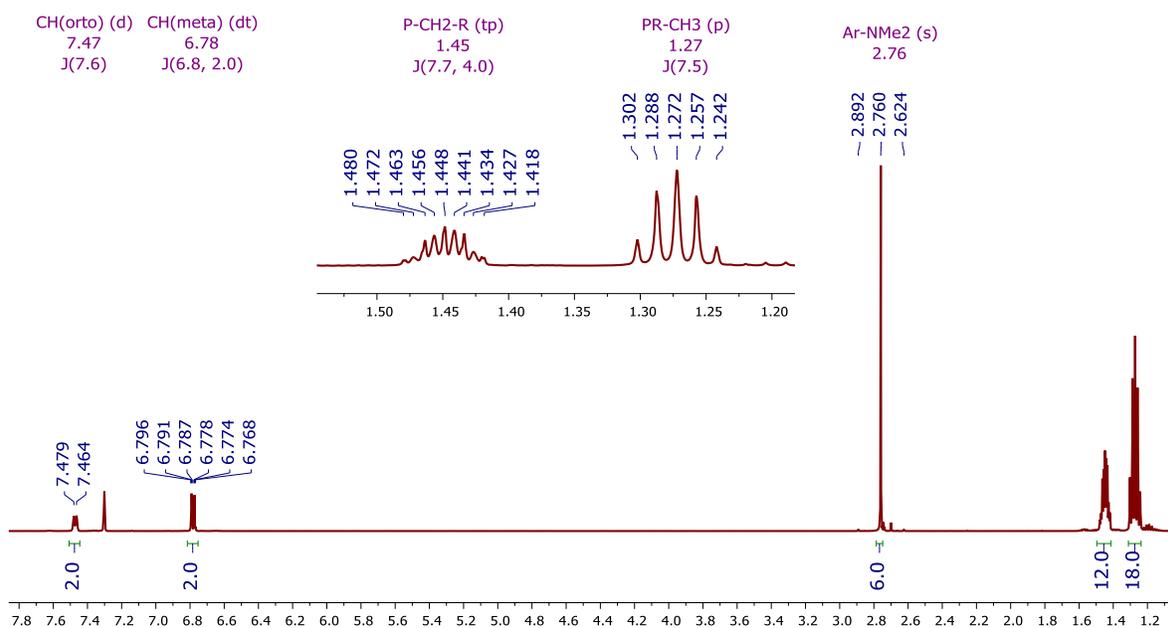


Figura A.177 – RMN ^1H , 400 MHz del complejo $\text{trans-}[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

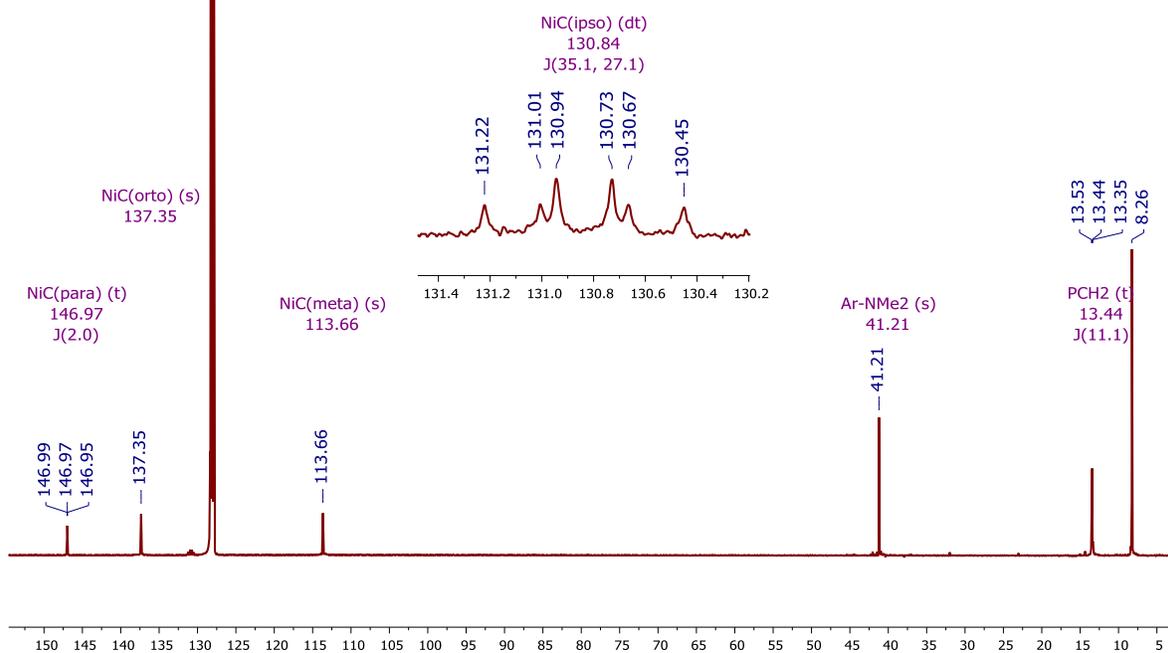


Figura A.178 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 100.3 MHz del complejo $\text{trans-}[\text{NiF}(\text{PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

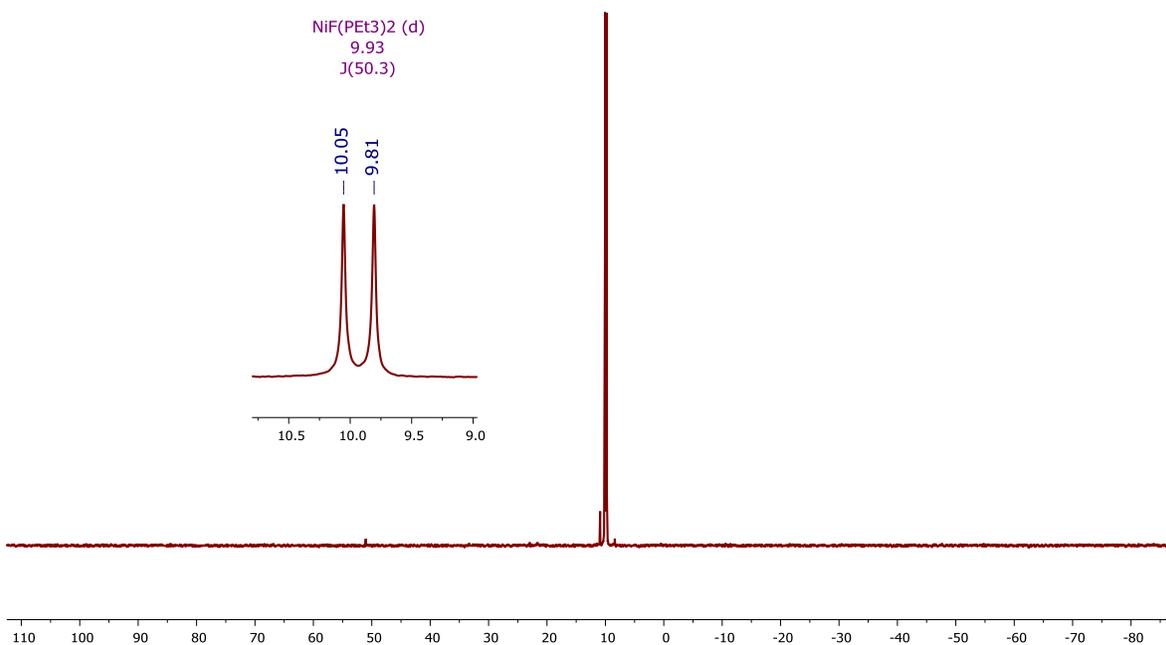


Figura A.179 – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 161.9 MHz del complejo *trans*- $[\text{NiF(PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

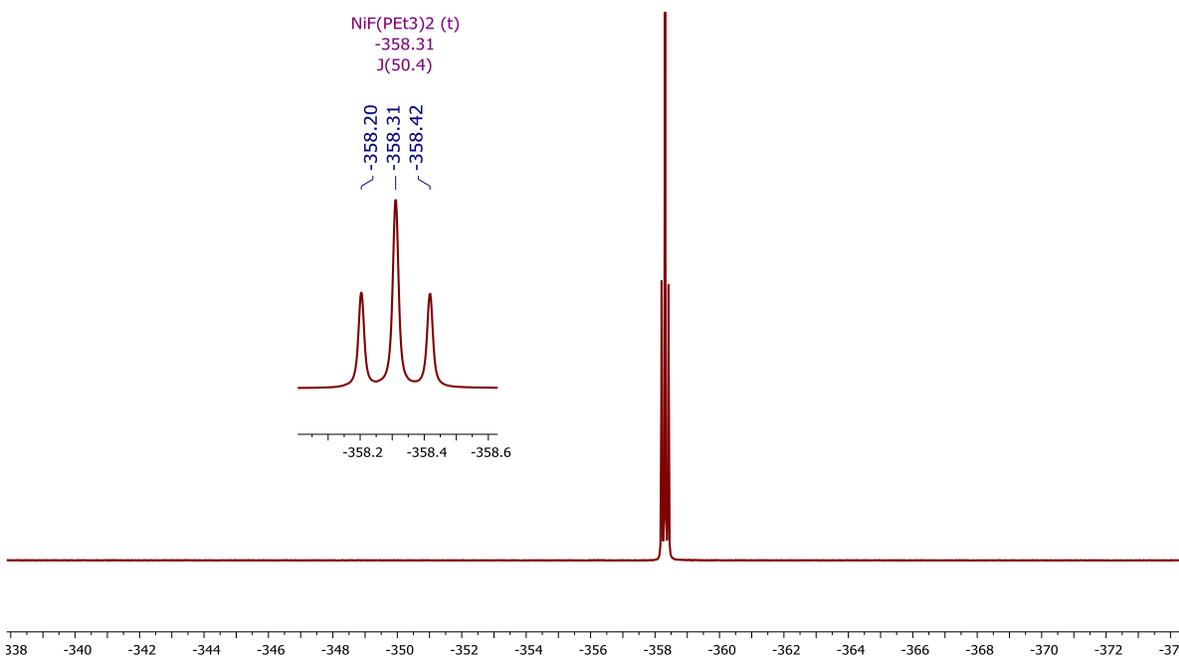


Figura A.180 – RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, 376.5 MHz del complejo *trans*- $[\text{NiF(PEt}_3)_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2)]$ en C_6D_6 , a 25°C

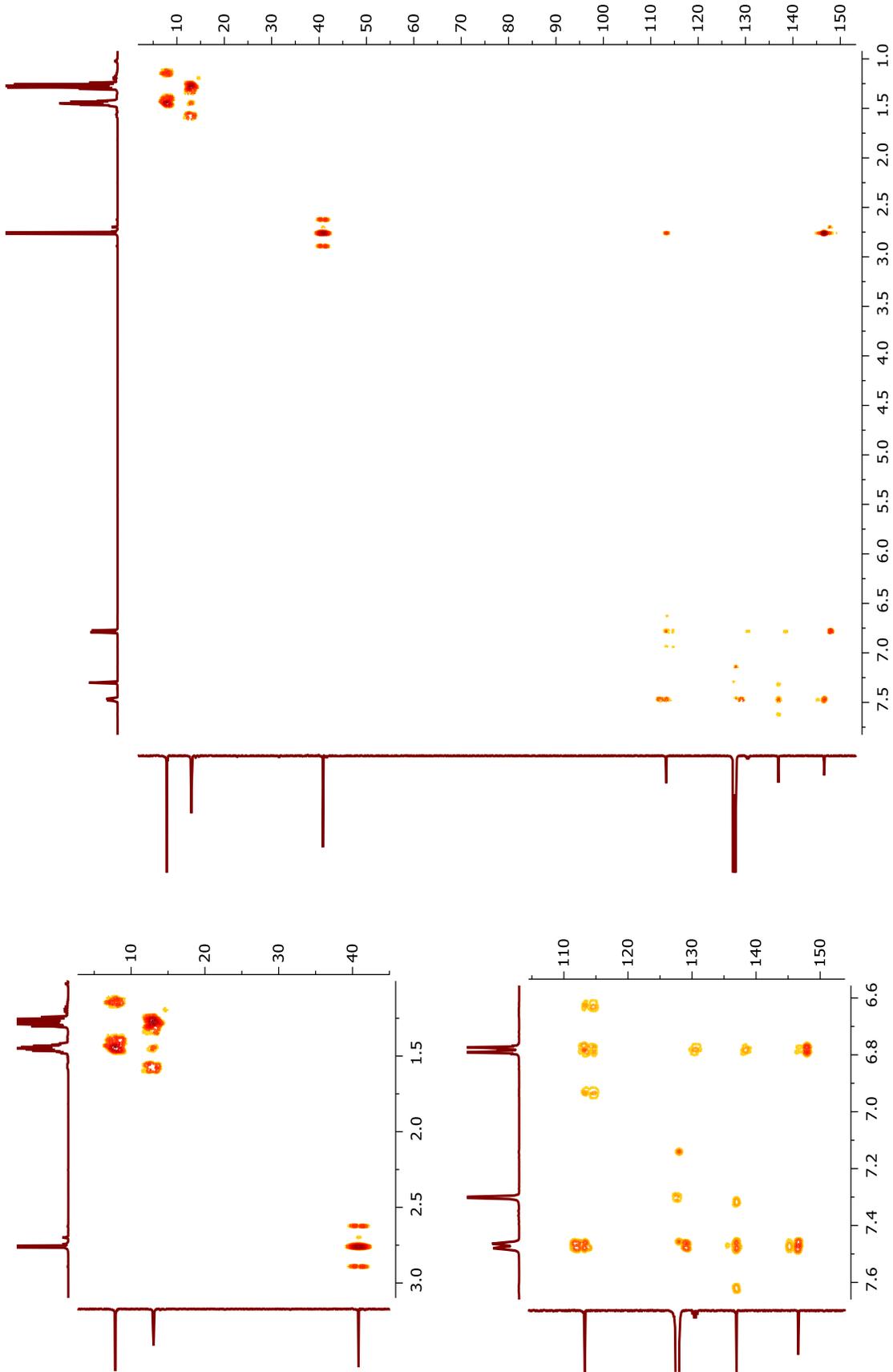


Figura A.181 – RMN HMBC (¹H, ¹³C(¹H)), 400 MHz del complejo *trans*-[Ni(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄N(CH₃)₂)] en C₆D₆, a 25°C

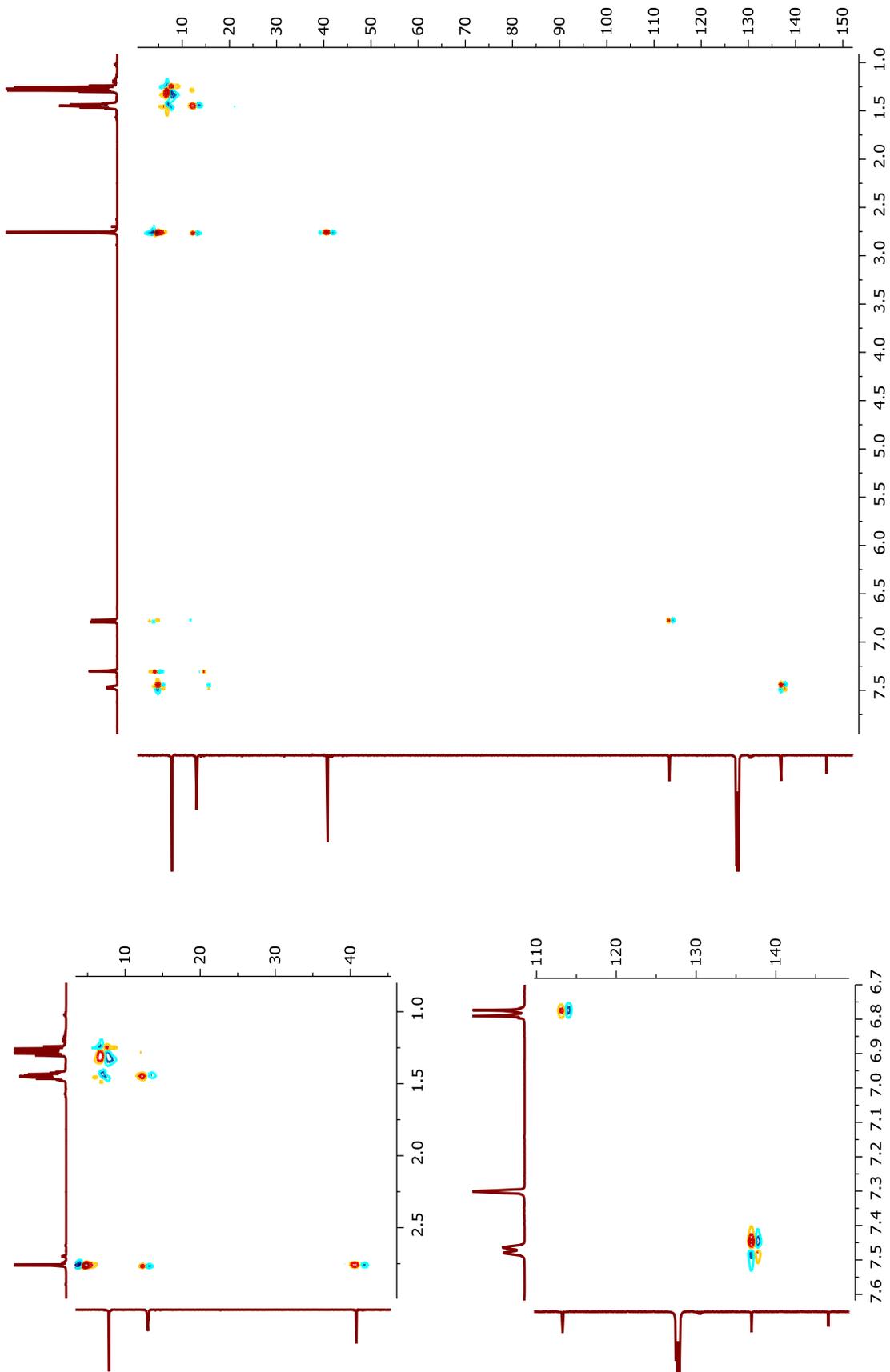


Figura A.182 – RMN HSQC (¹H, ¹³C{¹H}), 400 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄N(CH₃)₂)] en C₆D₆, a 25°C

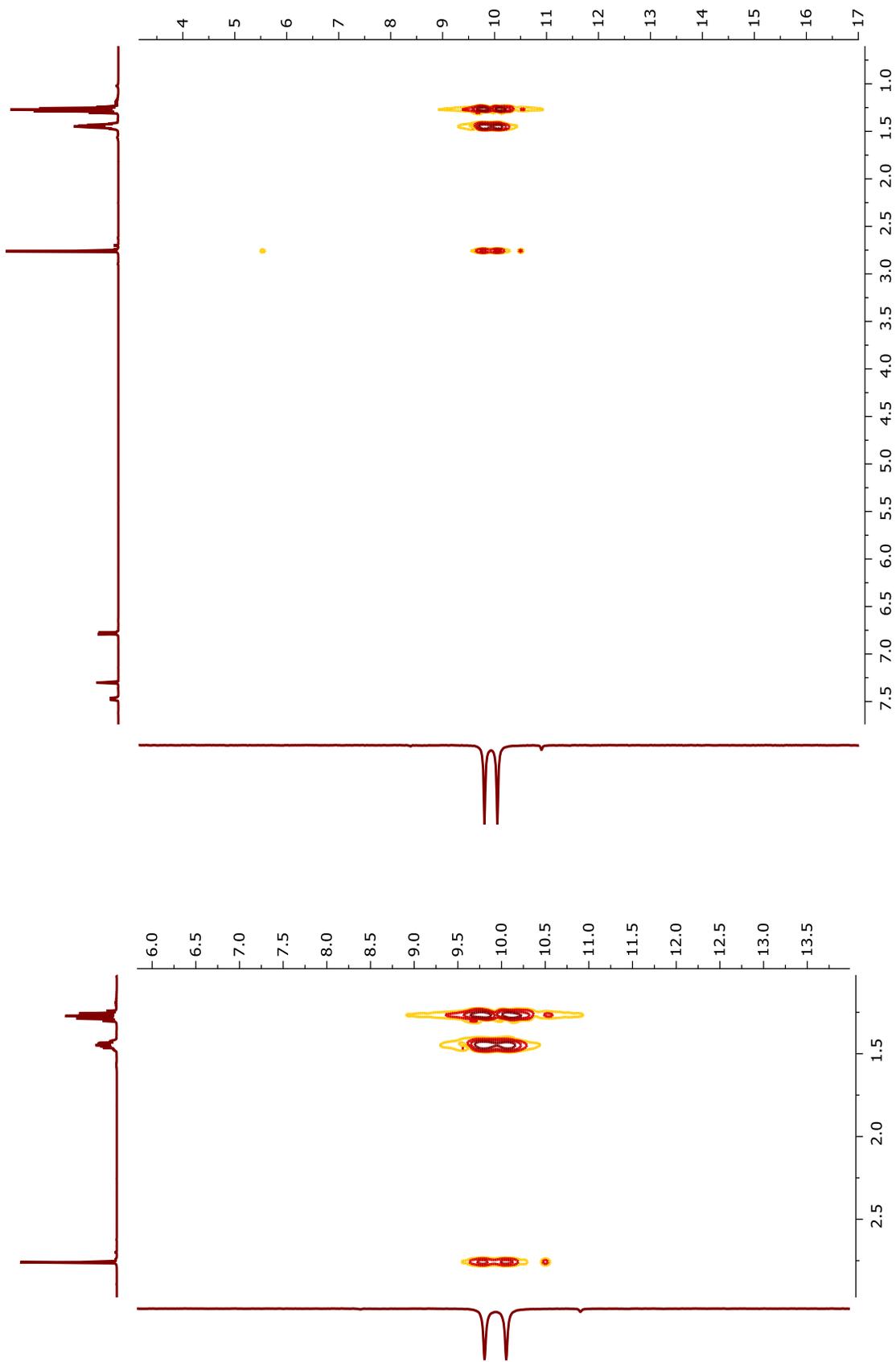


Figura A.183 – RMN HMQC (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), 400 MHz del complejo *trans*-[NiF(PEt₃)₂(*p*-C₆H₄N(CH₃)₂)] en C₆D₆, a 25 °C

Tabla A.1 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de L2.

Código	MM138_a
Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₆₈ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	691.08
Temperatura/K	118
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	9.51085(7)
b/Å	12.84269(10)
c/Å	16.61325(13)
α/°	90
β/°	96.5459(7)
γ/°	90
Volumen/Å³	2015.99(3)
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.138
μ/mm⁻¹	1.738
F(000)	756.0
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54184)
Rango 2θ para la colección /°	8.724 a 145.558
Índice de rangos	-8 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	12750
Reflexiones independientes	3984 [R _{int} = 0.0121, R _{sigma} = 0.0099]
“Completeness to θ_{max}”	0.9913
Datos/restricciones/parámetros	3984/0/210
“Goodness-of-fit on F²”	1.038
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0270, wR ₂ = 0.0706
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0276, wR ₂ = 0.0710
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.30/-0.22

Tabla A.2 – Distancias de enlace de L2 (MM138_a).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P1	C9	1.8462(11)	C15	C14	1.5282(15)
P1	C16	1.8755(11)	C21	C16	1.5359(15)
P1	C10	1.8588(11)	C20	C21	1.5320(15)
Si1	Si1 ¹	2.3469(6)	C16	C17	1.5312(15)
Si1	C3	1.9030(11)	C10	C11	1.5350(14)
Si1	C1	1.8722(12)	C11	C12	1.5306(15)
Si1	C2	1.8814(12)	C7	C6	1.3883(17)
C9	C4	1.4155(15)	C5	C6	1.3878(16)
C9	C8	1.4012(15)	C20	C19	1.5234(16)
C4	C3	1.5119(15)	C13	C14	1.5292(16)
C4	C5	1.3972(15)	C13	C12	1.5278(16)
C8	C7	1.3890(16)	C17	C18	1.5322(16)
C15	C10	1.5399(14)	C18	C19	1.5215(17)

¹1-X, 2-Y, 1-Z

Tabla A.3 – Ángulos de enlace para L2 (MM138_a).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C9	P1	C10	103.13(5)	C9	C4	C3	122.65(10)
C9	P1	C16	102.09(5)	C5	C4	C9	118.63(10)
C10	P1	C16	102.32(5)	C5	C4	C3	118.72(10)
C3	Si1	Si1 ¹	107.21(4)	C4	C3	Si1	116.04(7)
C1	Si1	Si1 ¹	110.58(4)	C21	C16	P1	109.73(7)
C1	Si1	C3	111.40(5)	C17	C16	P1	117.59(7)
C1	Si1	C2	107.76(6)	C17	C16	C21	109.82(9)
C2	Si1	Si1 ¹	111.01(5)	C20	C21	C16	111.76(9)

C2	Si1	C3	108.89(5)	C12	C13	C14	111.07(9)
C4	C9	P1	119.16(8)	C6	C5	C4	121.87(10)
C8	C9	P1	122.20(8)	C6	C7	C8	119.38(10)
C8	C9	C4	118.63(10)	C5	C6	C7	119.66(10)
C19	C20	C21	111.21(9)	C7	C8	C9	121.81(10)
C14	C15	C10	111.65(9)	C16	C17	C18	110.97(9)
C15	C10	P1	107.74(7)	C15	C14	C13	111.94(9)
C11	C10	P1	112.42(7)	C13	C12	C11	111.22(9)
C11	C10	C15	109.46(9)	C19	C18	C17	111.70(10)
C12	C11	C10	110.52(9)	C18	C19	C20	111.01(10)

¹1-X, 2-Y, 1-Z

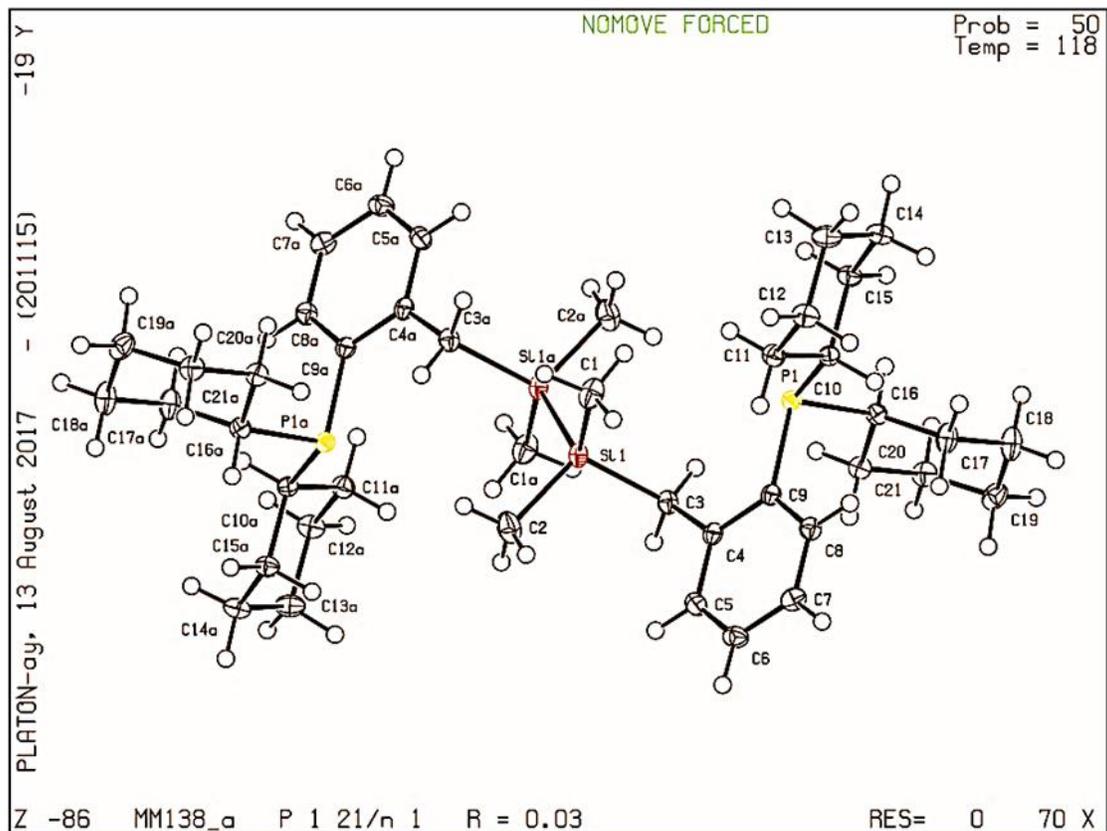


Tabla A.4 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de RuL1.

Código	MM134_sq
Fórmula Empírica	C ₈₄ H ₈₈ Cl ₄ O ₄ P ₄ Ru ₂ Si ₄ * 2CHCl ₃
Peso molecular (g/mol)	1789.82 + 2(119.38)
Temperatura/K	100.0(2)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /c)
a/Å	14.2696(2)
b/Å	21.9569(2)
c/Å	17.1068(2)
α/°	90
β/°	112.0540(10)
γ/°	90
Volumen/Å³	4967.66(11)
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.356
μ/mm⁻¹	6.368
F(000)	2072
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54184)
Rango 2θ para la colección / °	6.684 a 145.902
Índice de rangos	-17 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	35888
Reflexiones independientes	9789 [R _{int} = 0.0218, R _{sigma} = 0.0189]
“Completeness to θ_{max}”	0.9867
Datos/restricciones/parámetros	9789/528/510
Goodness-of-fit on F²	1.046
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0599, wR ₂ = 0.1611
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0610, wR ₂ = 0.1621
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	2.95/-2.42

Tabla A.5 – Distancias de enlace de RuL1 (MM134_sq).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ru1	Cl1	2.4391(10)	C8	C13	1.391(6)
Ru1	P1	2.4159(10)	C9	C10	1.382(7)
Ru1	P2 ¹	2.4228(10)	C10	C11	1.388(7)
Ru1	Cl2	2.411(3)	C11	C12	1.380(7)
Ru1	Cl2A	2.430(3)	C12	C13	1.394(7)
Ru1	C44	1.848(10)	C14	C15	1.403(6)
Ru1	C44A	2.079(9)	C14	C19	1.406(6)
Ru1	C1	1.889(4)	C15	C16	1.380(6)
P1	C2	1.835(4)	C16	C17	1.390(7)
P1	C8	1.831(5)	C17	C18	1.371(7)
P1	C14	1.835(4)	C18	C19	1.408(6)
P2	Ru1 ¹	2.4228(10)	C19	C20	1.513(6)
P2	C27	1.839(4)	C25	C26	1.499(6)
P2	C32	1.833(4)	C26	C27	1.413(6)
P2	C38	1.841(4)	C26	C31	1.410(6)
Si1	Si2	2.3418(18)	C27	C28	1.399(6)
Si1	C20	1.898(4)	C28	C29	1.384(7)
Si1	C21	1.877(5)	C29	C30	1.380(7)
Si1	C22	1.881(6)	C30	C31	1.382(7)
Si2	C23	1.862(5)	C32	C33	1.399(6)
Si2	C24	1.868(5)	C32	C37	1.387(6)
Si2	C25	1.900(5)	C33	C34	1.382(7)
O1	C1	1.127(5)	C34	C35	1.376(8)
Cl2	C44	0.592(9)	C35	C36	1.388(8)
Cl2	O2	0.693(7)	C36	C37	1.399(7)
C44	O2	1.231(12)	C38	C39	1.391(6)

C44A	O2A	0.635(10)	C38	C43	1.396(6)
C2	C3	1.397(6)	C39	C40	1.382(7)
C2	C7	1.395(6)	C40	C41	1.376(7)
C3	C4	1.383(6)	C41	C42	1.383(7)
C4	C5	1.382(7)	C42	C43	1.391(6)
C5	C6	1.383(7)	C45	Cl3	1.746(11)
C6	C7	1.384(6)	C45	Cl4	1.693(10)
C8	C9	1.402(6)	C45	Cl5	2.048(14)

¹1-X, 1-Y, 1-Z

Tabla A.6 – Ángulos de enlace para RuL1 (MM134_sq).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1	Ru1	Cl1	90.43(3)	C3	C2	P1	119.4(3)
P1	Ru1	P2 ¹	172.90(4)	C7	C2	P1	121.8(3)
P1	Ru1	Cl2A	86.29(7)	C7	C2	C3	118.7(4)
P2 ¹	Ru1	Cl1	90.93(4)	C4	C3	C2	120.7(4)
P2 ¹	Ru1	Cl2A	86.61(7)	C5	C4	C3	120.1(4)
Cl2	Ru1	Cl1	88.84(6)	C4	C5	C6	119.8(4)
Cl2	Ru1	P1	93.53(6)	C5	C6	C7	120.5(5)
Cl2	Ru1	P2 ¹	93.47(6)	C6	C7	C2	120.2(4)
Cl2A	Ru1	Cl1	100.23(6)	C9	C8	P1	120.1(3)
C44	Ru1	Cl1	83.87(3)	C13	C8	P1	120.4(3)
C44	Ru1	P1	93.1(3)	C13	C8	C9	119.1(4)
C44	Ru1	P2 ¹	93.9(3)	C10	C9	C8	120.3(4)
C44	Ru1	Cl2	5.0(3)	C9	C10	C11	120.2(4)
C44	Ru1	C1	93.7(3)	C12	C11	C10	119.9(4)
C44A	Ru1	Cl1	91.8(3)	C11	C12	C13	120.4(5)
C44A	Ru1	P1	85.1(3)	C8	C13	C12	120.0(4)

C44A	Ru1	P2 ¹	87.9(3)	C15	C14	P1	116.3(3)
C44A	Ru1	Cl2A	8.6(3)	C15	C14	C19	119.4(4)
C1	Ru1	Cl1	177.57(12)	C19	C14	P1	123.5(3)
C1	Ru1	P1	89.56(13)	C16	C15	C14	121.8(4)
C1	Ru1	P2 ¹	89.38(13)	C15	C16	C17	119.1(4)
C1	Ru1	Cl2	88.73(13)	C18	C17	C16	119.6(4)
C1	Ru1	Cl2A	82.20(13)	C17	C18	C19	122.9(4)
C1	Ru1	C44A	90.7(3)	C14	C19	C18	117.1(4)
C2	P1	Ru1	115.80(14)	C14	C19	C20	124.3(4)
C8	P1	Ru1	120.54(14)	C18	C19	C20	118.4(4)
C8	P1	C2	98.95(19)	C19	C20	Si1	118.5(3)
C8	P1	C14	107.6(2)	C26	C25	Si2	120.6(3)
C14	P1	Ru1	108.59(14)	C27	C26	C25	124.8(4)
C14	P1	C2	103.78(19)	C31	C26	C25	118.2(4)
C27	P2	Ru1 ¹	109.54(13)	C31	C26	C27	117.0(4)
C27	P2	C38	104.1(2)	C26	C27	P2	125.8(3)
C32	P2	Ru1 ¹	120.45(15)	C28	C27	P2	114.7(3)
C32	P2	C27	106.85(19)	C28	C27	C26	119.5(4)
C32	P2	C38	99.89(19)	C29	C28	C27	122.0(4)
C38	P2	Ru1 ¹	114.49(14)	C30	C29	C28	118.9(4)
C20	Si1	Si2	108.09(15)	C29	C30	C31	120.1(4)
C21	Si1	Si2	107.70(18)	C30	C31	C26	122.3(4)
C21	Si1	C20	112.0(2)	C33	C32	P2	118.5(3)
C21	Si1	C22	110.1(3)	C37	C32	P2	121.5(3)
C22	Si1	Si2	109.3(2)	C37	C32	C33	120.0(4)
C22	Si1	C20	109.6(2)	C34	C33	C32	120.3(5)
C23	Si2	Si1	112.41(18)	C35	C34	C33	119.9(5)
C23	Si2	C24	108.4(2)	C34	C35	C36	120.5(5)

C23	Si2	C25	110.1(2)	C35	C36	C37	120.1(5)
C24	Si2	Si1	106.98(18)	C32	C37	C36	119.3(4)
C24	Si2	C25	114.7(2)	C39	C38	P2	119.6(3)
C25	Si2	Si1	104.37(16)	C39	C38	C43	118.6(4)
C44	Cl2	Ru1	15.7(10)	C43	C38	P2	121.6(3)
C44	Cl2	O2	146.7(13)	C40	C39	C38	120.2(4)
O2	Cl2	Ru1	161.6(7)	C41	C40	C39	121.1(5)
Cl2	C44	Ru1	159.3(14)	C40	C41	C42	119.5(4)
Cl2	C44	O2	18.0(7)	C41	C42	C43	119.9(5)
O2	C44	Ru1	174.5(8)	C42	C43	C38	120.6(4)
Cl2	O2	C44	15.3(6)	Cl3	C45	Cl5	93.5(6)
O2A	C44A	Ru1	164.9(15)	Cl4	C45	Cl3	116.3(6)
O1	C1	Ru1	178.4(3)	Cl4	C45	Cl5	90.9(6)

¹1-X, 1-Y, 1-Z

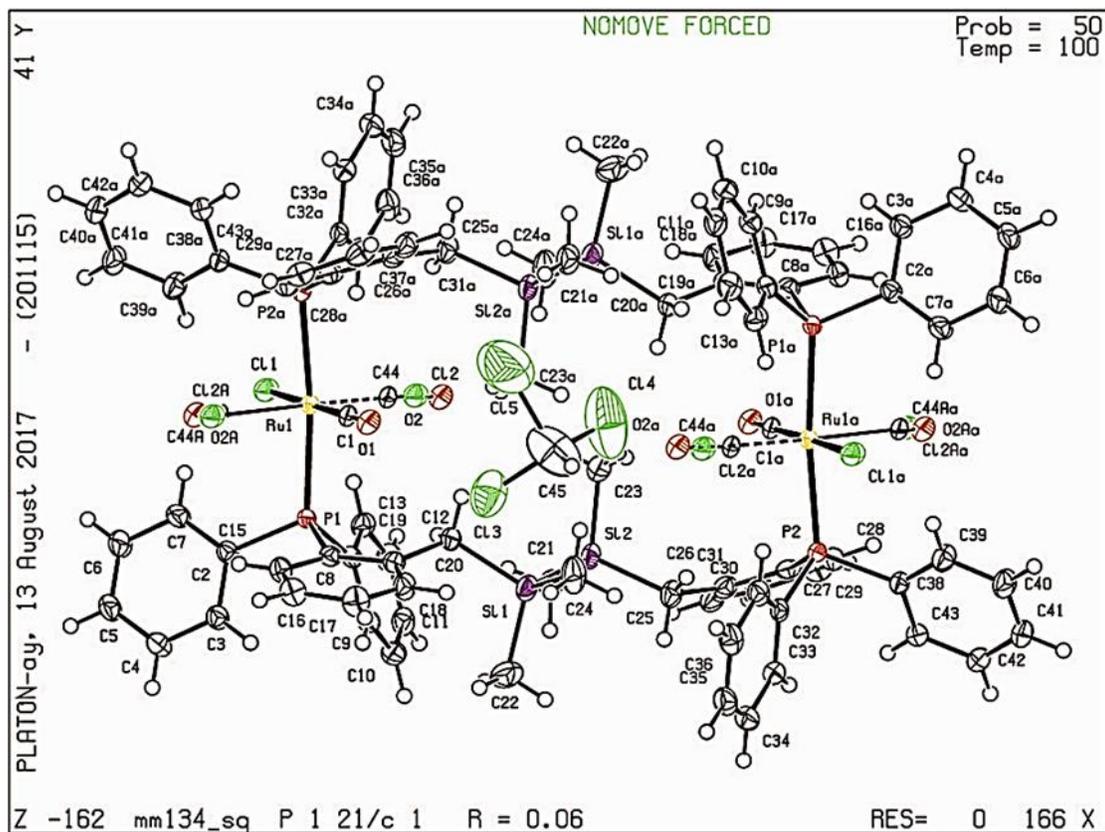


Tabla A.7 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de IrL1.

Código	MM141
Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₆₈ Cl ₂ Ir ₂ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1338.54
Temperatura/K	100(20)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	18.5101(5)
b/Å	16.0745(4)
c/Å	18.0272(5)
α/°	90
β/°	100.927(3)
γ/°	90
Volumen/Å³	5266.6(2)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.688
μ/mm⁻¹	5.294
F(000)	2632.0
Radiación /Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	5.36 a 58.584
Índice de rangos	-25 ≤ h ≤ 25, -20 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	23160
Reflexiones independientes	6333 [R _{int} = 0.0408, R _{sigma} = 0.0416]
“Completeness to θ_{max}”	0.8812
Datos/restricciones/parámetros	6333/287/346
Goodness-of-fit on F²	1.057
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0278, wR ₂ = 0.0558
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0593
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	1.18/-0.84

Tabla A.8 – Distancias de enlace de IrL1 (MM141).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir1	C22	2.112(4)	C9	C10	1.376(5)
Ir1	C23	2.115(3)	C10	C11	1.380(5)
Ir1	C26	2.167(10)	C11	C12	1.380(5)
Ir1	C27A	2.189(10)	C13	C18	1.395(5)
Ir1	C26A	2.201(9)	C13	C14	1.410(4)
Ir1	C27	2.208(10)	C14	C15	1.398(4)
Ir1	P1	2.3304(8)	C14	C19	1.501(5)
Ir1	C11	2.3559(9)	C15	C16	1.382(5)
P1	C7	1.821(3)	C16	C17	1.381(5)
P1	C1	1.833(3)	C17	C18	1.384(5)
P1	C13	1.835(3)	C22	C23	1.413(5)
Si1	C21	1.878(3)	C22	C29A	1.522(7)
Si1	C20	1.882(3)	C22	C29	1.545(7)
Si1	C19	1.897(3)	C23	C24	1.515(5)
Si1	Si1 ¹	2.3414(19)	C24	C25A	1.471(7)
C1	C2	1.389(4)	C24	C25	1.527(7)
C1	C6	1.397(4)	C25	C26	1.522(9)
C2	C3	1.387(5)	C26	C27	1.366(10)
C3	C4	1.383(4)	C27	C28	1.507(8)
C4	C5	1.379(4)	C28	C29	1.526(9)
C5	C6	1.391(4)	C25A	C26A	1.511(8)
C7	C8	1.389(4)	C26A	C27A	1.371(10)
C7	C12	1.390(4)	C27A	C28A	1.505(8)
C8	C9	1.386(5)	C28A	C29A	1.521(9)

¹1-X, +Y, 3/2-Z

Tabla A.9 – Ángulos de enlace para IrL1 (MM141).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C22	Ir1	C23	39.05(13)	C12	C7	P1	117.8(2)
C22	Ir1	C26	87.7(3)	C9	C8	C7	120.2(3)
C23	Ir1	C26	80.2(2)	C10	C9	C8	120.4(3)
C22	Ir1	C27A	83.8(2)	C9	C10	C11	119.7(3)
C23	Ir1	C27A	91.1(2)	C10	C11	C12	120.4(3)
C22	Ir1	C26A	97.6(2)	C11	C12	C7	120.5(3)
C23	Ir1	C26A	81.2(2)	C18	C13	C14	119.6(3)
C27A	Ir1	C26A	36.4(3)	C18	C13	P1	119.7(2)
C22	Ir1	C27	76.6(2)	C14	C13	P1	120.3(2)
C23	Ir1	C27	93.0(2)	C15	C14	C13	117.7(3)
C26	Ir1	C27	36.4(3)	C15	C14	C19	120.0(3)
C22	Ir1	P1	94.22(9)	C13	C14	C19	122.3(3)
C23	Ir1	P1	96.32(9)	C16	C15	C14	122.1(3)
C26	Ir1	P1	171.9(3)	C17	C16	C15	119.7(3)
C27A	Ir1	P1	165.6(3)	C16	C17	C18	119.5(3)
C26A	Ir1	P1	157.3(3)	C17	C18	C13	121.3(3)
C27	Ir1	P1	151.7(3)	C14	C19	Si1	120.6(2)
C22	Ir1	Cl1	157.46(11)	C23	C22	C29A	129.7(5)
C23	Ir1	Cl1	161.72(10)	C23	C22	C29	116.1(5)
C26	Ir1	Cl1	90.9(2)	C23	C22	Ir1	70.58(19)
C27A	Ir1	Cl1	86.3(2)	C29A	C22	Ir1	103.9(4)
C26A	Ir1	Cl1	86.1(2)	C29	C22	Ir1	121.0(4)
C27	Ir1	Cl1	89.1(2)	C22	C23	C24	123.6(3)
P1	Ir1	Cl1	90.32(3)	C22	C23	Ir1	70.4(2)
C7	P1	C1	102.48(14)	C24	C23	Ir1	113.6(2)
C7	P1	C13	103.39(15)	C25A	C24	C23	115.0(4)

C1	P1	C13	104.57(14)	C23	C24	C25	113.6(4)
C7	P1	Ir1	110.28(10)	C26	C25	C24	113.2(6)
C1	P1	Ir1	120.64(11)	C27	C26	C25	124.3(7)
C13	P1	Ir1	113.63(10)	C27	C26	Ir1	73.4(6)
C21	Si1	C20	108.12(16)	C25	C26	Ir1	113.9(5)
C21	Si1	C19	113.23(15)	C26	C27	C28	125.6(7)
C20	Si1	C19	109.79(15)	C26	C27	Ir1	70.2(5)
C21	Si1	Si1 ¹	110.39(12)	C28	C27	Ir1	113.0(5)
C20	Si1	Si1 ¹	109.53(13)	C27	C28	C29	113.4(6)
C19	Si1	Si1 ¹	105.74(11)	C28	C29	C22	105.8(6)
C2	C1	C6	118.9(3)	C24	C25A	C26A	115.1(6)
C2	C1	P1	119.7(2)	C27A	C26A	C25A	124.3(7)
C6	C1	P1	121.4(2)	C27A	C26A	Ir1	71.3(5)
C3	C2	C1	120.8(3)	C25A	C26A	Ir1	109.4(5)
C4	C3	C2	120.1(3)	C26A	C27A	C28A	125.7(7)
C5	C4	C3	119.6(3)	C26A	C27A	Ir1	72.3(6)
C4	C5	C6	120.8(3)	C28A	C27A	Ir1	109.3(5)
C5	C6	C1	119.8(3)	C27A	C28A	C29A	111.8(6)
C8	C7	C12	118.8(3)	C28A	C29A	C22	115.3(6)
C8	C7	P1	123.2(2)				

¹1-X, +Y, 3/2-Z

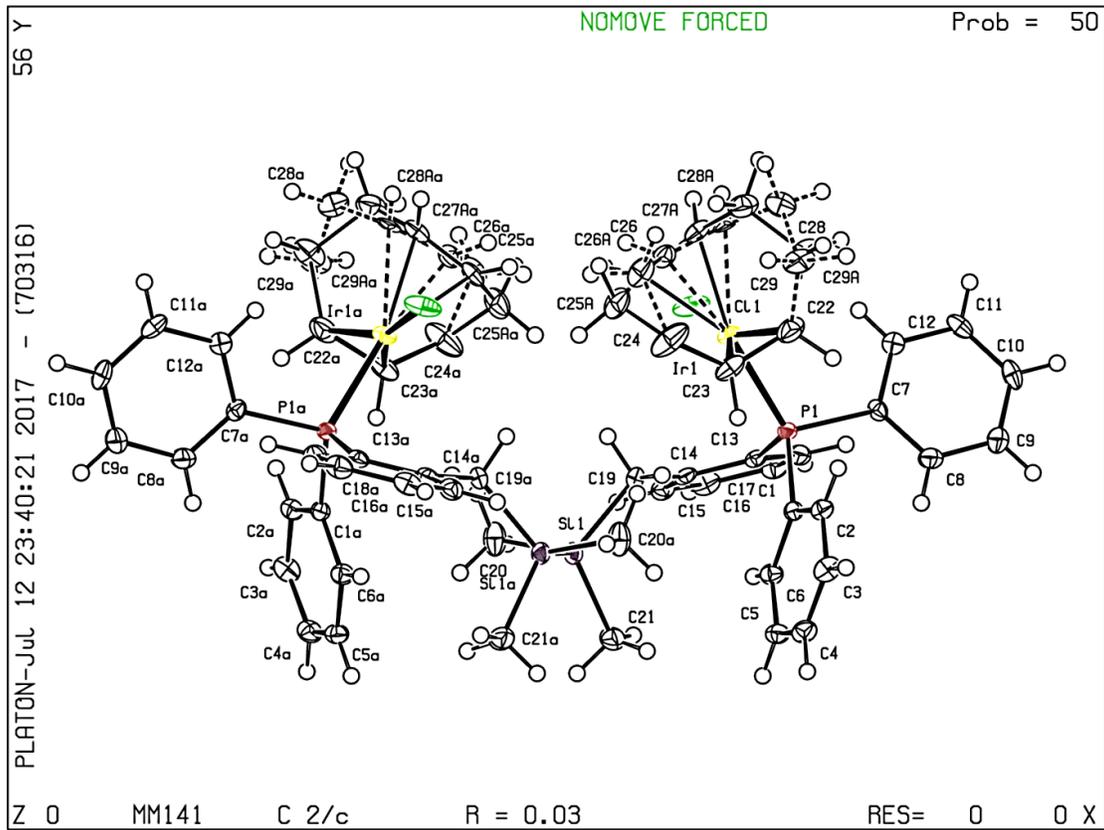


Tabla A.10 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de IrL2 (mm1451_sq).

Código	mm1451_sq
Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₉₂ Cl ₂ Ir ₂ P ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1362.73
Temperatura/K	99.9(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Triclínico (P-1)
a/Å	10.3996(3)
b/Å	12.6869(3)
c/Å	14.4831(5)
α/°	110.811(3)
β/°	104.262(3)
γ/°	94.671(20)
Volumen/Å³	1700.78(10)
Z	1
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.330
μ/mm⁻¹	4.099
F(000)	686.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	5.312 a 58.438
Índice de rangos	-13 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	26187
Reflexiones independientes	8106 [R _{int} = 0.00344, R _{sigma} = 0.0393]
“Completeness to θ_{max}”	0.8769
Datos/restricciones/parámetros	8106/0/294
Goodness-of-fit on F²	1.046
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0258, wR ₂ = 0.0596
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0288, wR ₂ = 0.0610
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	2.08/-0.77

Tabla A.11 – Distancias de enlace de IrL2 (mm1451_sq).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir1	C11	2.3574(7)	C10	C11	1.539(4)
Ir1	P1	2.3507(7)	C10	C15	1.535(4)
Ir1	C22	2.111(3)	C11	C12	1.527(4)
Ir1	C23	2.120(3)	C12	C13	1.526(4)
Ir1	C26	2.176(3)	C13	C14	1.523(4)
Ir1	C27	2.190(3)	C14	C15	1.530(4)
P1	C1	1.843(3)	C16	C17	1.546(4)
P1	C10	1.864(3)	C16	C21	1.541(4)
P1	C16	1.854(3)	C17	C18	1.530(4)
Si1	Si1 ¹	2.3472(17)	C18	C19	1.523(4)
Si1	C7	1.901(3)	C19	C20	1.528(5)
Si1	C8	1.872(4)	C20	C21	1.528(4)
Si1	C9	1.877(3)	C22	C23	1.409(5)
C1	C2	1.404(4)	C22	C29	1.510(4)
C1	C6	1.414(4)	C23	C25	1.519(5)
C2	C3	1.381(4)	C24	C25	1.540(6)
C3	C4	1.387(4)	C24	C26	1.508(5)
C4	C5	1.377(4)	C26	C27	1.390(5)
C5	C6	1.401(4)	C27	C28	1.508(5)
C6	C7	1.516(4)	C28	C29	1.540(4)

¹1-X, 1-Y, 2-Z

Tabla A.12 – Ángulos de enlace para IrL2 (mm1451_sq).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1	Ir1	C11	92.62(2)	C5	C6	C1	117.9(3)
C22	Ir1	C11	160.11(10)	C5	C6	C7	118.1(3)
C22	Ir1	P1	90.97(8)	C6	C7	Si1	118.4(2)

C22	lr1	C23	38.90(13)	C11	C10	P1	115.01(2)
C22	lr1	C26	96.77(12)	C15	C10	P1	113.87(2)
C22	lr1	C27	80.47(12)	C15	C10	C11	110.4(2)
C23	lr1	C11	159.41(11)	C12	C11	C10	110.7(2)
C23	lr1	P1	94.86(9)	C13	C12	C11	112.1(2)
C23	lr1	C26	80.92(13)	C14	C13	C12	110.4(2)
C23	lr1	C27	88.72(12)	C13	C14	C15	111.1(2)
C26	lr1	C11	85.88(9)	C14	C15	C10	110.0(2)
C26	lr1	P1	161.31(10)	C17	C16	P1	119.34(2)
C26	lr1	C27	37.13(13)	C21	C16	P1	111.41(2)
C27	lr1	C11	90.23(9)	C21	C16	C17	109.3(2)
C27	lr1	P1	161.55(10)	C18	C17	C16	109.9(2)
C1	P1	lr1	110.56(9)	C19	C18	C17	112.0(2)
C1	P1	C10	104.51(12)	C18	C19	C20	112.1(3)
C1	P1	C16	105.71(13)	C21	C20	C19	111.8(3)
C10	P1	lr1	116.72(9)	C20	C21	C16	110.5(2)
C16	P1	lr1	110.69(9)	C23	C22	lr1	70.89(18)
C16	P1	C10	107.95(13)	C23	C22	C29	125.4(3)
C7	Si1	Si1¹	107.36(10)	C29	C22	lr1	112.2(2)
C8	Si1	Si1¹	109.91(12)	C22	C23	lr1	70.21(17)
C8	Si1	C7	111.27(15)	C22	C23	C25	122.4(3)
C8	Si1	C9	108.97(17)	C25	C23	lr1	114.8(2)
C9	Si1	Si1¹	108.80(13)	C26	C24	C25	112.8(3)
C9	Si1	C7	110.48(14)	C23	C25	C24	111.3(3)
C2	C1	P1	120.8(2)	C24	C26	lr1	109.5(2)
C2	C1	C6	118.4(3)	C27	C26	lr1	72.00(18)
C6	C1	P1	120.6(2)	C27	C26	C24	125.2(3)
C3	C2	C1	122.2(3)	C26	C27	lr1	70.87(18)

C2	C3	C4	119.3(3)	C26	C27	C28	124.2(3)
C5	C4	C3	119.3(3)	C28	C27	Ir1	113.2(2)
C4	C5	C6	122.8(3)	C27	C28	C29	112.0(2)
C1	C6	C7	123.9(3)	C22	C29	C28	112.6(3)

¹1-X,1-Y,2-Z

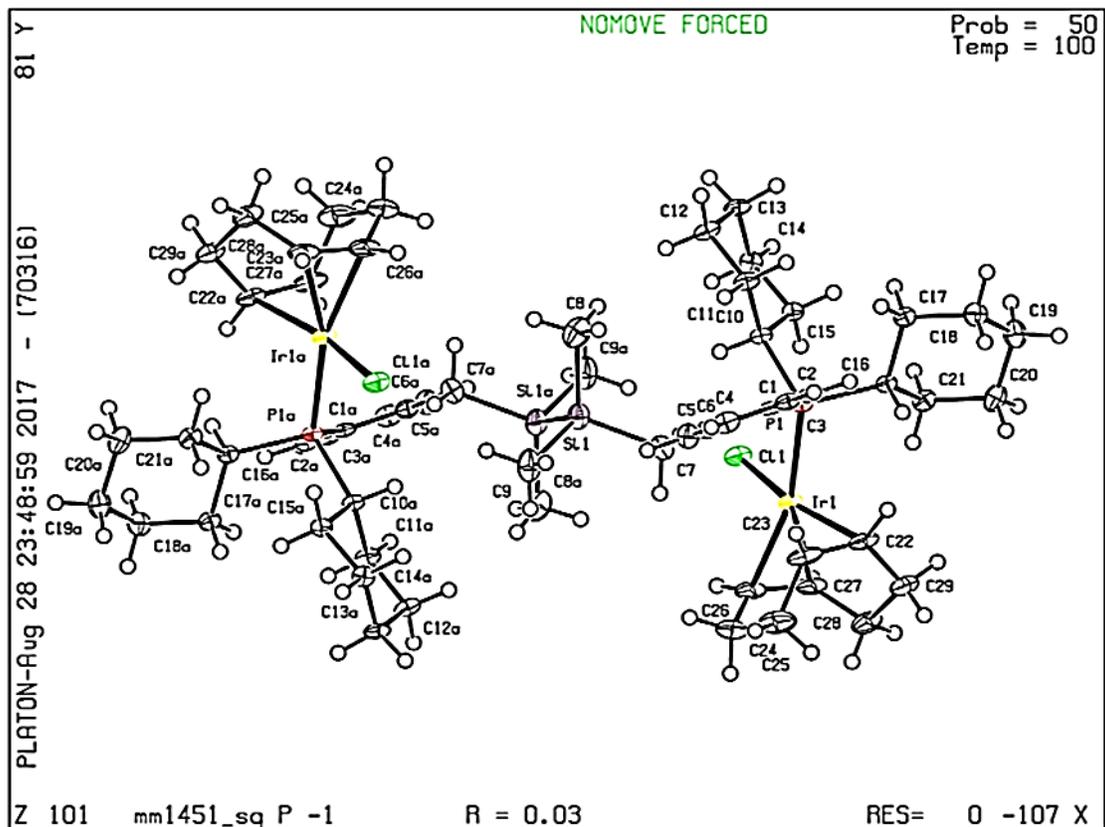


Tabla A.13 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de RhL1.

Código	MM147
Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₆₈ Cl ₂ P ₂ Rh ₂ Si ₂
Peso molecular (g/mol)	1159.96
Temperatura/K	100.00(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	18.0885(5)
b/Å	16.1065(4)
c/Å	18.4782(6)
α/°	90
β/°	101.643(3)
γ/°	90
Volumen/Å³	5272.7(3)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.461
μ/mm⁻¹	7.286
F(000)	2392.0
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54184)
Rango 2θ para la colección / °	8.31 to 153.458
Índice de rangos	-22 ≤ h ≤ 20, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	18139
Reflexiones independientes	5170 [R _{int} = 0.0256, R _{sigma} = 0.0207]
“Completeness to θ_{max}”	0.9309
Datos/restricciones/parámetros	5170/0/300
“Goodness-of-fit on F²”	1.078
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0423, wR ₂ = 0.1173
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.1181
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	1.68/-0.76

Tabla A.14 – Distancias de enlace de RhL1 (MM147).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Rh1	Cl1	2.3253(9)	C10	C11	1.402(5)
Rh1	P1	2.3505(9)	C10	C15	1.395(5)
Rh1	C22	2.096(4)	C11	C12	1.413(6)
Rh1	C23	2.057(4)	C12	C13	1.388(6)
Rh1	C26	2.220(4)	C13	C14	1.397(6)
Rh1	C27	2.226(4)	C14	C15	1.408(6)
P1	C1	1.798(4)	C16	C17	1.363(5)
P1	C10	1.858(4)	C16	C21	1.392(5)
P1	C16	1.830(4)	C17	C18	1.391(5)
Si1	Si1 ¹	2.347(2)	C18	C19	1.380(6)
Si1	C7	1.915(4)	C19	C20	1.353(5)
Si1	C8	1.890(4)	C20	C21	1.383(5)
Si1	C9	1.862(4)	C22	C23	1.432(6)
C1	C2	1.423(5)	C22	C29	1.551(6)
C1	C6	1.415(5)	C23	C24	1.526(6)
C2	C3	1.359(5)	C24	C25	1.513(7)
C2	C7	1.539(5)	C25	C26	1.473(6)
C3	C4	1.423(5)	C26	C27	1.389(7)
C4	C5	1.388(6)	C27	C28	1.520(6)
C5	C6	1.349(5)	C28	C29	1.475(7)

¹-X,+Y,1/2-Z

Tabla A.15 – Ángulos de enlace para RhL1 (MM147).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl1	Rh1	P1	90.19(3)	C6	C5	C4	119.0(3)
C22	Rh1	Cl1	164.33(12)	C5	C6	C1	120.2(3)

C22	Rh1	P1	96.80(11)	C2	C7	Si1	121.2(2)
C22	Rh1	C26	89.40(15)	C11	C10	P1	123.6(3)
C22	Rh1	C27	80.48(16)	C15	C10	P1	117.9(3)
C23	Rh1	Cl1	153.61(13)	C15	C10	C11	118.5(3)
C23	Rh1	P1	92.72(12)	C10	C11	C12	120.8(4)
C23	Rh1	C22	40.35(18)	C13	C12	C11	120.5(4)
C23	Rh1	C26	81.27(16)	C12	C13	C14	118.7(4)
C23	Rh1	C27	96.89(17)	C13	C14	C15	121.2(4)
C26	Rh1	Cl1	88.08(11)	C10	C15	C14	120.3(4)
C26	Rh1	P1	162.28(13)	C17	C16	P1	118.4(3)
C26	Rh1	C27	36.40(18)	C17	C16	C21	118.4(3)
C27	Rh1	Cl1	88.37(11)	C21	C16	P1	123.2(3)
C27	Rh1	P1	161.17(13)	C16	C17	C18	119.7(4)
C1	P1	Rh1	113.40(11)	C19	C18	C17	121.2(4)
C1	P1	C10	102.54(16)	C20	C19	C18	119.4(4)
C1	P1	C16	103.40(16)	C19	C20	C21	119.7(4)
C10	P1	Rh1	111.68(12)	C20	C21	C16	121.6(3)
C16	P1	Rh1	120.83(11)	C23	C22	Rh1	68.4(2)
C16	P1	C10	102.95(16)	C23	C22	C29	125.3(4)
C7	Si1	Si1 ¹	107.31(12)	C29	C22	Rh1	113.7(3)
C8	Si1	Si1 ¹	110.87(14)	C22	C23	Rh1	71.3(2)
C8	Si1	C7	111.90(17)	C22	C23	C24	126.7(4)
C9	Si1	Si1 ¹	107.66(15)	C24	C23	Rh1	109.0(3)
C9	Si1	C7	109.69(19)	C25	C24	C23	114.2(4)
C9	Si1	C8	109.3(2)	C26	C25	C24	110.6(4)
C2	C1	P1	118.7(3)	C25	C26	Rh1	111.9(3)
C6	C1	P1	119.3(3)	C27	C26	Rh1	72.0(2)
C6	C1	C2	121.7(3)	C27	C26	C25	124.3(4)

C1	C2	C7	123.7(3)	C26	C27	Rh1	71.6(2)
C3	C2	C1	117.0(3)	C26	C27	C28	127.5(4)
C3	C2	C7	119.2(3)	C28	C27	Rh1	109.3(3)
C2	C3	C4	120.7(3)	C29	C28	C27	112.3(4)
C5	C4	C3	121.4(3)	C28	C29	C22	115.0(4)

$1-X,+Y,1/2-Z$

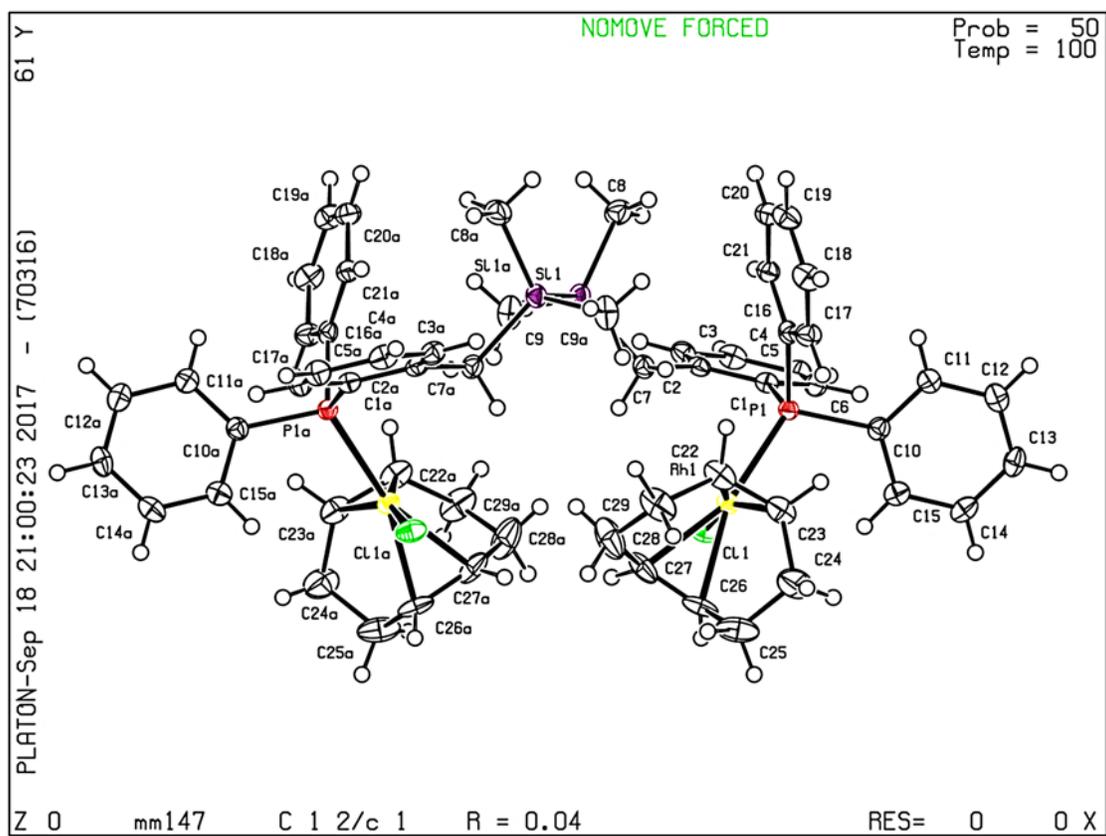


Tabla A.16 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de RhL2.

Código	mm173
Fórmula Empírica	C ₅₈ H ₉₂ Cl ₂ P ₂ Rh ₂ Si ₂ * 2C ₅ H ₁₂
Peso molecular (g/mol)	1184.18 + 2(72.09)
Temperatura/K	100(2)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Triclínico (P-1)
a/Å	10.2970(3)
b/Å	12.6339(4)
c/Å	14.4198(4)
α/°	110.956(3)
β/°	106.744(2)
γ/°	94.368(2)
Volumen/Å³	1643.52(9)
Z	1
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.342
μ/mm⁻¹	0.708
F(000)	706.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	8.31 to 153.458
Índice de rangos	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones colectadas	24396
Reflexiones independientes	7824 [R _{int} = 0.0366, R _{sigma} = 0.0451]
“Completeness to θ_{max}”	0.8742
Datos/restricciones/parámetros	7824/40/347
“Goodness-of-fit on F²”	1.042
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1025
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0474, wR ₂ = 0.1068
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	2.33/-1.06

Tabla A.17 – Distancias de enlace de RhL2 (mm173).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Rh1	C11	2.3602(7)	C11	C12	1.533(4)
Rh1	P1	2.3612(7)	C12	C13	1.525(4)
Rh1	C22	2.131(3)	C13	C14	1.524(4)
Rh1	C23	2.119(3)	C14	C15	1.536(4)
Rh1	C26	2.206(3)	C16	C17	1.540(4)
Rh1	C27	2.195(3)	C16	C21	1.538(4)
P1	C1	1.838(3)	C17	C18	1.532(4)
P1	C10	1.866(3)	C18	C19	1.531(5)
P1	C16	1.862(3)	C19	C20	1.526(4)
Si1	Si1 ¹	2.3520(16)	C20	C21	1.536(4)
Si1	C7	1.905(3)	C22	C23	1.402(5)
Si1	C8	1.871(4)	C22	C29	1.518(4)
Si1	C9	1.875(3)	C23	C24	1.511(4)
C1	C2	1.401(4)	C24	C25	1.537(4)
C1	C6	1.411(4)	C25	C26	1.511(4)
C2	C3	1.386(4)	C26	C27	1.384(5)
C3	C4	1.377(4)	C27	C28	1.510(4)
C4	C5	1.386(4)	C28	C29	1.532(5)
C5	C6	1.402(4)	C30	C31	1.418(8)
C6	C7	1.515(4)	C31	C32	1.267(7)
C10	C11	1.535(4)	C32	C33	1.351(6)
C10	C15	1.543(4)	C33	C34	1.499(7)

¹1-X,1-Y,1-Z

Tabla A.18 – Ángulos de enlace para RhL2 (mm173).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	Rh1	P1	92.30(2)	C6	C7	Si1	118.2(2)
C22	Rh1	Cl1	159.84(9)	C11	C10	P1	113.71(19)
C22	Rh1	P1	95.40(8)	C11	C10	C15	110.5(2)
C22	Rh1	C26	88.47(11)	C15	C10	P1	114.80(18)
C22	Rh1	C27	80.94(12)	C12	C11	C10	109.6(2)
C23	Rh1	Cl1	160.17(9)	C13	C12	C11	111.4(2)
C23	Rh1	P1	90.56(8)	C14	C13	C12	110.5(2)
C23	Rh1	C22	38.52(12)	C13	C14	C15	111.9(2)
C23	Rh1	C26	81.06(11)	C14	C15	C10	110.9(2)
C23	Rh1	C27	97.06(11)	C17	C16	P1	110.06(18)
C26	Rh1	Cl1	90.20(8)	C21	C16	P1	119.60(19)
C26	Rh1	P1	161.25(9)	C21	C16	C17	109.3(2)
C27	Rh1	Cl1	86.02(8)	C18	C17	C16	110.7(2)
C27	Rh1	P1	162.08(9)	C19	C18	C17	111.4(2)
C27	Rh1	C26	36.67(12)	C20	C19	C18	111.4(3)
C1	P1	Rh1	109.94(9)	C19	C20	C21	111.5(2)
C1	P1	C10	102.99(12)	C20	C21	C16	110.2(2)
C1	P1	C16	105.85(12)	C23	C22	Rh1	70.30(16)
C10	P1	Rh1	117.53(9)	C23	C22	C29	123.8(3)
C16	P1	Rh1	111.07(9)	C29	C22	Rh1	114.1(2)
C16	P1	C10	108.59(12)	C22	C23	Rh1	71.18(16)
C7	Si1	Si1 ¹	107.64(10)	C22	C23	C24	125.9(3)
C8	Si1	Si1 ¹	110.09(12)	C24	C23	Rh1	110.29(19)
C8	Si1	C7	111.84(15)	C23	C24	C25	113.1(3)
C8	Si1	C9	109.03(17)	C26	C25	C24	111.9(2)
C9	Si1	Si1 ¹	109.49(12)	C25	C26	Rh1	111.96(19)

C9	Si1	C7	108.72(14)	C27	C26	Rh1	71.26(17)
C2	C1	P1	121.3(2)	C27	C26	C25	124.5(3)
C2	C1	C6	119.0(2)	C26	C27	Rh1	72.08(17)
C6	C1	P1	119.6(2)	C26	C27	C28	125.4(3)
C3	C2	C1	121.5(3)	C28	C27	Rh1	108.9(2)
C4	C3	C2	119.9(3)	C27	C28	C29	112.8(3)
C3	C4	C5	119.4(3)	C22	C29	C28	112.4(3)
C4	C5	C6	122.2(3)	C32	C31	C30	122.5(6)
C1	C6	C7	123.6(2)	C31	C32	C33	127.4(6)
C5	C6	C1	118.0(3)	C32	C33	C34	116.0(5)
C5	C6	C7	118.3(3)				

¹1-X,1-Y,1-Z

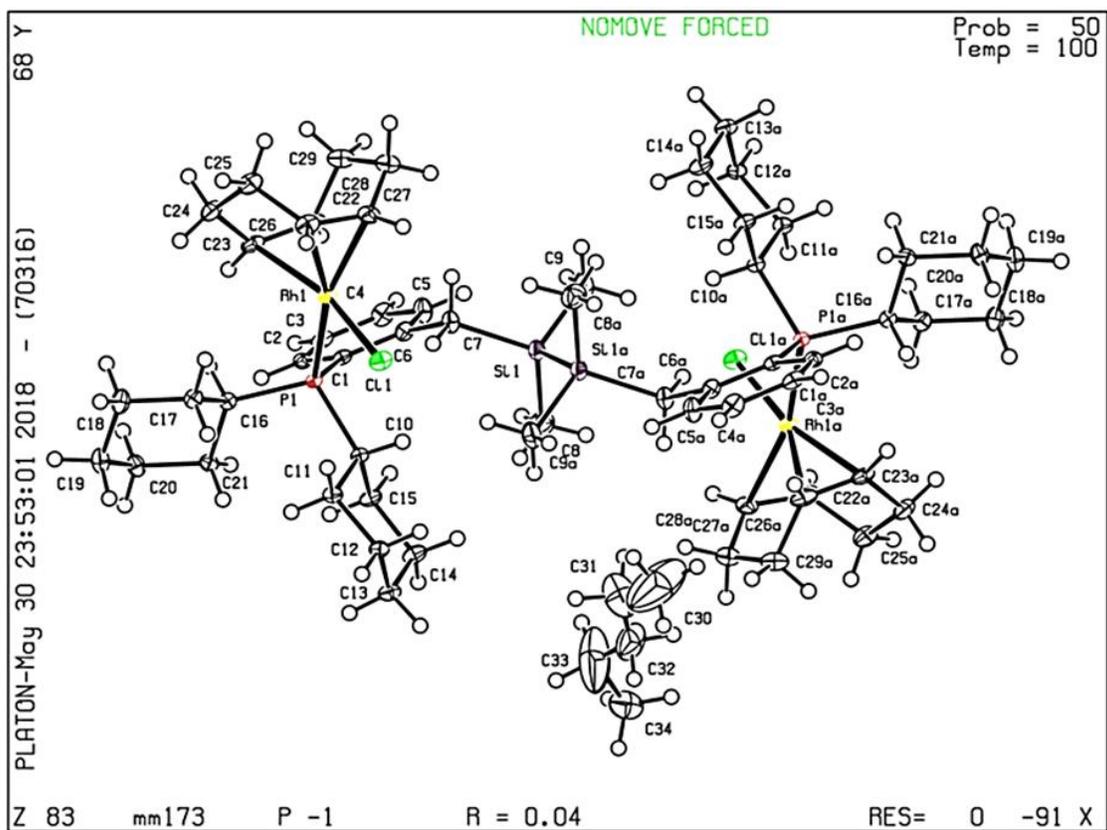


Tabla A.19 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de L6.

Código	vicky060918
Fórmula Empírica	C ₃₁ H ₃₉ PSi
Peso molecular (g/mol)	470.68
Temperatura/K	100(2)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Triclínico (P-1)
a/Å	9.2182(4)
b/Å	9.8239(5)
c/Å	16.5832(8)
α/°	92.234(2)
β/°	96.210(2)
γ/°	115.8070(10)
Volumen/Å³	1337.81(11)
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.168
μ/mm⁻¹	0.165
F(000)	508
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	2.482 to 52.856
Índice de rangos	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	54671
Reflexiones independientes	5493 [R _{int} = 0.0438, R _{sigma} = 0.0193]
“Completeness to θ_{max}”	0.995
Datos/restricciones/parámetros	5493/0/302
“Goodness-of-fit on F²”	1.172
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0332, wR ₂ = 0.0960
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0366, wR ₂ = 0.1005
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.30/-0.37

Tabla A.20 – Distancias de enlace de L6 (vicky060918).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P1	C5	1.8449(13)	C11	C22	1.383(2)
P1	C4	1.8566(13)	C12	C13	1.5253(19)
P1	C15	1.8678(13)	C12	C17	1.5281(19)
Si1	C8	1.8703(14)	C13	C14	1.5339(18)
Si1	C24	1.8707(14)	C14	C15	1.5362(17)
Si1	C7	1.8903(13)	C15	C16	1.5312(17)
C1	C2	1.524(2)	C16	C17	1.5327(18)
C1	C30	1.528(2)	C18	C19	1.385(2)
C2	C3	1.5288(19)	C19	C20	1.385(2)
C3	C4	1.5362(18)	C20	C21	1.3868(19)
C4	C31	1.5333(18)	C22	C23	1.387(2)
C5	C21	1.4014(18)	C24	C29	1.3986(19)
C5	C6	1.4133(18)	C24	C25	1.400(2)
C6	C18	1.3986(19)	C25	C26	1.387(2)
C6	C7	1.5072(18)	C26	C27	1.385(2)
C8	C23	1.398(2)	C27	C28	1.380(2)
C8	C9	1.4000(18)	C28	C29	1.390(2)
C9	C10	1.386(2)	C30	C31	1.5313(19)
C10	C11	1.382(2)			

Tabla A.21 – Ángulos de enlace para L6 (vicky060918).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C5	P1	C4	102.62(6)	C13	C12	C17	110.96(11)
C5	P1	C15	102.10(6)	C12	C13	C14	111.63(11)
C4	P1	C15	103.37(6)	C13	C14	C15	111.84(11)
C8	Si1	C24	110.83(6)	C16	C15	C14	109.98(10)

C8	Si1	C7	110.22(6)	C16	C15	P1	117.94(9)
C24	Si1	C7	110.26(6)	C14	C15	P1	109.26(8)
C2	C1	C30	110.74(12)	C15	C16	C17	111.14(11)
C1	C2	C3	111.32(12)	C12	C17	C16	111.08(11)
C2	C3	C4	111.97(11)	C19	C18	C6	121.43(13)
C31	C4	C3	110.26(11)	C20	C19	C18	119.98(13)
C31	C4	P1	109.27(9)	C19	C20	C21	119.37(13)
C3	C4	P1	108.92(9)	C20	C21	C5	121.85(12)
C21	C5	C6	118.41(12)	C11	C22	C23	120.20(14)
C21	C5	P1	122.35(10)	C22	C23	C8	121.34(13)
C6	C5	P1	119.24(10)	C29	C24	C25	117.92(13)
C18	C6	C5	118.95(12)	C29	C24	Si1	121.84(11)
C18	C6	C7	118.62(12)	C25	C24	Si1	120.23(11)
C5	C6	C7	122.34(12)	C26	C25	C24	120.98(14)
C6	C7	Si1	110.39(9)	C27	C26	C25	119.94(15)
C23	C8	C9	117.28(13)	C28	C27	C26	120.19(14)
C23	C8	Si1	122.30(10)	C27	C28	C29	119.91(14)
C9	C8	Si1	120.41(10)	C28	C29	C24	121.05(14)
C10	C9	C8	121.43(13)	C1	C30	C31	111.27(11)
C11	C10	C9	120.08(13)	C30	C31	C4	111.77(11)
C10	C11	C22	119.66(14)				

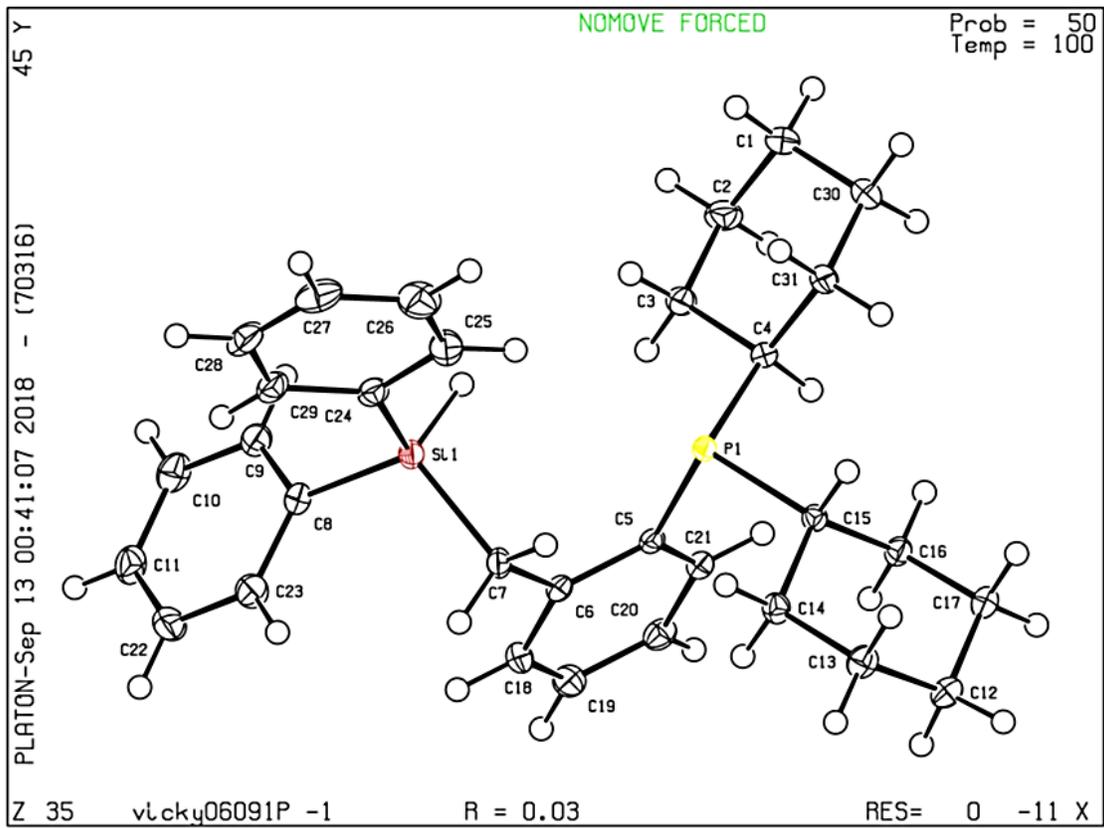


Tabla A.22 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de PtL1.

Código	MM162
Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₄₄ P ₂ Si ₂ Pt * C ₆ H ₆
Peso molecular (g/mol)	861.966 + 78.1134
Temperatura/K	100(1)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	10.8348(4)
b/Å	22.5827(7)
c/Å	17.8070(6)
α/°	90
β/°	105.754(4)
γ/°	90
Volumen/Å³	4193.3(3)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.489
μ/mm⁻¹	3.513
F(000)	1896.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	5.404 to 58.544
Índice de rangos	-14 ≤ h ≤ 13, -28 ≤ k ≤ 29, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	18663
Reflexiones independientes	4976 [R _{int} = 0.0394, R _{sigma} = 0.0419]
“Completeness to θ_{max}”	0.8699
Datos/restricciones/parámetros	4976/0/242
“Goodness-of-fit on F²”	1.041
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0240, wR ₂ = 0.0438
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0273, wR ₂ = 0.0451
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.89/-0.80

Tabla A.23 – Distancias de enlace de PtL1 (MM162).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Pt1	P1	2.3376(6)	C8	C9	1.397(3)
Pt1	P1 ¹	2.3377(6)	C8	C13	1.399(3)
Pt1	Si1 ¹	2.3729(6)	C9	C10	1.382(4)
Pt1	Si1	2.3729(6)	C10	C11	1.384(4)
P1	C1	1.838(2)	C11	C12	1.388(3)
P1	C8	1.827(3)	C12	C13	1.382(4)
P1	C14	1.829(2)	C14	C15	1.398(3)
Si1	C7	1.914(2)	C14	C19	1.390(3)
Si1	C20	1.889(3)	C15	C16	1.383(3)
Si1	C21	1.890(3)	C16	C17	1.381(4)
C1	C2	1.413(3)	C17	C18	1.375(4)
C1	C6	1.394(3)	C18	C19	1.389(3)
C2	C3	1.403(3)	C22	C22 ²	1.386(6)
C2	C7	1.492(3)	C22	C23	1.359(4)
C3	C4	1.383(4)	C23	C24	1.405(4)
C4	C5	1.382(4)	C24	C24 ²	1.366(6)
C5	C6	1.383(3)			

¹1-X,+Y,3/2-Z; ²2-X,+Y,3/2-Z

Tabla A.24 – Ángulos de enlace para PtL1 (MM162).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1	Pt1	P1 ¹	100.99(3)	C4	C3	C2	121.4(2)
P1	Pt1	Si1	88.03(2)	C5	C4	C3	120.4(2)
P1 ¹	Pt1	Si1 ¹	88.03(2)	C4	C5	C6	119.2(2)
P1 ¹	Pt1	Si1	165.98(2)	C5	C6	C1	121.5(2)
P1	Pt1	Si1 ¹	165.98(2)	C2	C7	Si1	116.03(17)

Si1¹	Pt1	Si1	85.29(3)	C9	C8	P1	121.49(18)
C1	P1	Pt1	112.78(7)	C9	C8	C13	118.5(2)
C8	P1	Pt1	117.81(8)	C13	C8	P1	119.92(17)
C8	P1	C1	101.57(10)	C10	C9	C8	120.5(2)
C8	P1	C14	105.41(11)	C9	C10	C11	120.5(2)
C14	P1	Pt1	115.53(8)	C10	C11	C12	119.6(3)
C14	P1	C1	101.67(11)	C13	C12	C11	120.2(2)
C7	Si1	Pt1	112.81(8)	C12	C13	C8	120.7(2)
C20	Si1	Pt1	111.35(8)	C15	C14	P1	116.06(18)
C20	Si1	C7	101.27(11)	C19	C14	P1	125.3(2)
C20	Si1	C21	108.01(12)	C19	C14	C15	118.6(2)
C21	Si1	Pt1	120.54(9)	C16	C15	C14	120.8(2)
C21	Si1	C7	100.75(11)	C17	C16	C15	120.1(3)
C2	C1	P1	118.53(18)	C18	C17	C16	119.7(3)
C6	C1	P1	121.90(18)	C17	C18	C19	120.8(3)
C6	C1	C2	119.6(2)	C18	C19	C14	120.0(3)
C1	C2	C7	121.5(2)	C23	C22	C22²	120.75(18)
C3	C2	C1	117.8(2)	C22	C23	C24	119.2(3)
C3	C2	C7	120.7(2)	C24²	C24	C23	120.09(17)

¹1-X,+Y,3/2-Z; ²2-X,+Y,3/2-Z

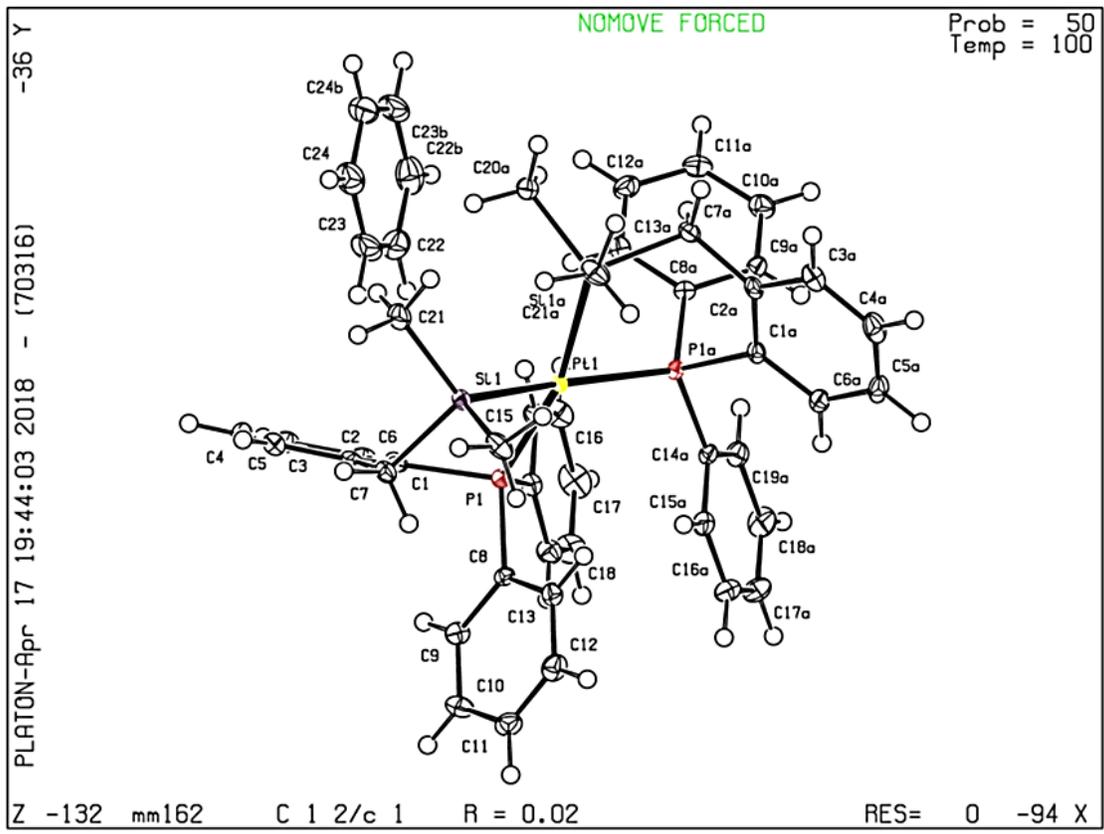


Tabla A.25 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de Ptl3.

Código	PTL8_1
Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₄₆ P ₂ Si ₂ Pt
Peso molecular (g/mol)	864.00
Temperatura/K	180(2)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /c)
a/Å	16.7492(7)
b/Å	11.6746(5)
c/Å	20.3418(9)
α/°	90
β/°	102.488(2)
γ/°	90
Volumen/Å³	3883.5(3)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.478
μ/mm⁻¹	3.785
F(000)	1736.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	4.286 to 61.014
Índice de rangos	-23 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas	70829
Reflexiones independientes	11380 [R _{int} = 0.0376, R _{sigma} = 0.0275]
“Completeness to θ_{max}”	0.9645
Datos/restricciones/parámetros	11380/0/430
“Goodness-of-fit on F²”	1.116
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0585
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.0690
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	2.14/-2.17

Tabla A.26 – Distancias de enlace de PtL3 (PTL8_1).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Pt1	P2	2.3469(8)	C16	C17	1.372(7)
Pt1	P1	2.3599(8)	C17	C18	1.389(6)
Pt1	Si1	2.3613(10)	C19	C24	1.383(5)
Pt1	Si2	2.4197(9)	C19	C20	1.398(5)
Si1	C9	1.891(4)	C20	C21	1.386(5)
Si1	C8	1.892(4)	C21	C22	1.379(7)
Si1	C1	1.913(4)	C22	C23	1.372(6)
Si2	C10	1.891(4)	C23	C24	1.393(5)
Si2	C12	1.893(4)	C25	C30	1.399(5)
Si2	C11	1.897(4)	C25	C26	1.399(5)
P1	C7	1.829(3)	C26	C27	1.390(5)
P1	C13	1.830(3)	C27	C28	1.372(6)
P1	C19	1.830(3)	C28	C29	1.377(6)
P2	C37	1.820(3)	C29	C30	1.392(5)
P2	C31	1.832(3)	C31	C32	1.392(5)
P2	C25	1.843(3)	C31	C36	1.397(5)
C1	C2	1.508(5)	C32	C33	1.392(5)
C2	C3	1.394(5)	C33	C34	1.373(6)
C2	C7	1.399(5)	C34	C35	1.372(6)
C3	C4	1.388(6)	C35	C36	1.390(5)
C4	C5	1.380(6)	C37	C38	1.391(5)
C5	C6	1.388(5)	C37	C42	1.394(5)
C6	C7	1.400(5)	C38	C39	1.386(5)
C13	C14	1.389(5)	C39	C40	1.376(6)
C13	C18	1.392(5)	C40	C41	1.373(6)
C14	C15	1.385(5)	C41	C42	1.389(5)
C15	C16	1.374(7)			

Tabla A.27 – Ángulos de enlace para PtL3 (PTL8_1).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P2	Pt1	P1	101.21(3)	C14	C13	C18	118.8(3)
P2	Pt1	Si1	156.09(3)	C14	C13	P1	118.1(3)
P1	Pt1	Si1	88.07(3)	C18	C13	P1	123.1(3)
P2	Pt1	Si2	92.70(3)	C15	C14	C13	120.7(4)
P1	Pt1	Si2	159.67(3)	C16	C15	C14	119.9(4)
Si1	Pt1	Si2	84.96(3)	C17	C16	C15	120.1(4)
C9	Si1	C8	108.0(2)	C16	C17	C18	120.6(4)
C9	Si1	C1	100.58(19)	C17	C18	C13	119.8(4)
C8	Si1	C1	100.65(19)	C24	C19	C20	119.1(3)
C9	Si1	Pt1	107.60(16)	C24	C19	P1	118.7(3)
C8	Si1	Pt1	125.24(17)	C20	C19	P1	122.2(3)
C1	Si1	Pt1	111.96(11)	C21	C20	C19	119.9(4)
C10	Si2	C12	100.3(2)	C22	C21	C20	120.5(4)
C10	Si2	C11	106.0(2)	C23	C22	C21	119.8(4)
C12	Si2	C11	99.24(19)	C22	C23	C24	120.4(4)
C10	Si2	Pt1	109.20(14)	C19	C24	C23	120.2(4)
C12	Si2	Pt1	119.77(13)	C30	C25	C26	118.5(3)
C11	Si2	Pt1	119.93(14)	C30	C25	P2	121.1(3)
C7	P1	C13	101.81(15)	C26	C25	P2	120.3(3)
C7	P1	C19	102.94(15)	C27	C26	C25	119.9(3)
C13	P1	C19	103.31(16)	C28	C27	C26	121.2(4)
C7	P1	Pt1	113.29(10)	C27	C28	C29	119.6(4)
C13	P1	Pt1	115.59(11)	C28	C29	C30	120.5(4)
C19	P1	Pt1	117.87(12)	C29	C30	C25	120.3(4)
C37	P2	C31	106.70(15)	C32	C31	C36	118.8(3)
C37	P2	C25	102.02(15)	C32	C31	P2	117.6(3)
C31	P2	C25	98.88(15)	C36	C31	P2	123.5(3)
C37	P2	Pt1	117.46(11)	C31	C32	C33	120.4(4)

C31	P2	Pt1	110.43(11)	C34	C33	C32	120.1(4)
C25	P2	Pt1	119.19(10)	C35	C34	C33	120.3(4)
C2	C1	Si1	113.4(2)	C34	C35	C36	120.4(4)
C3	C2	C7	118.5(3)	C35	C36	C31	120.1(4)
C3	C2	C1	120.7(3)	C38	C37	C42	118.1(3)
C7	C2	C1	120.7(3)	C38	C37	P2	123.1(3)
C4	C3	C2	121.6(3)	C42	C37	P2	118.8(3)
C5	C4	C3	119.6(3)	C39	C38	C37	120.6(4)
C4	C5	C6	119.9(4)	C40	C39	C38	120.4(4)
C5	C6	C7	120.7(3)	C41	C40	C39	120.0(4)
C2	C7	C6	119.6(3)	C40	C41	C42	119.9(3)
C2	C7	P1	118.6(3)	C41	C42	C37	121.0(3)
C6	C7	P1	121.7(3)				

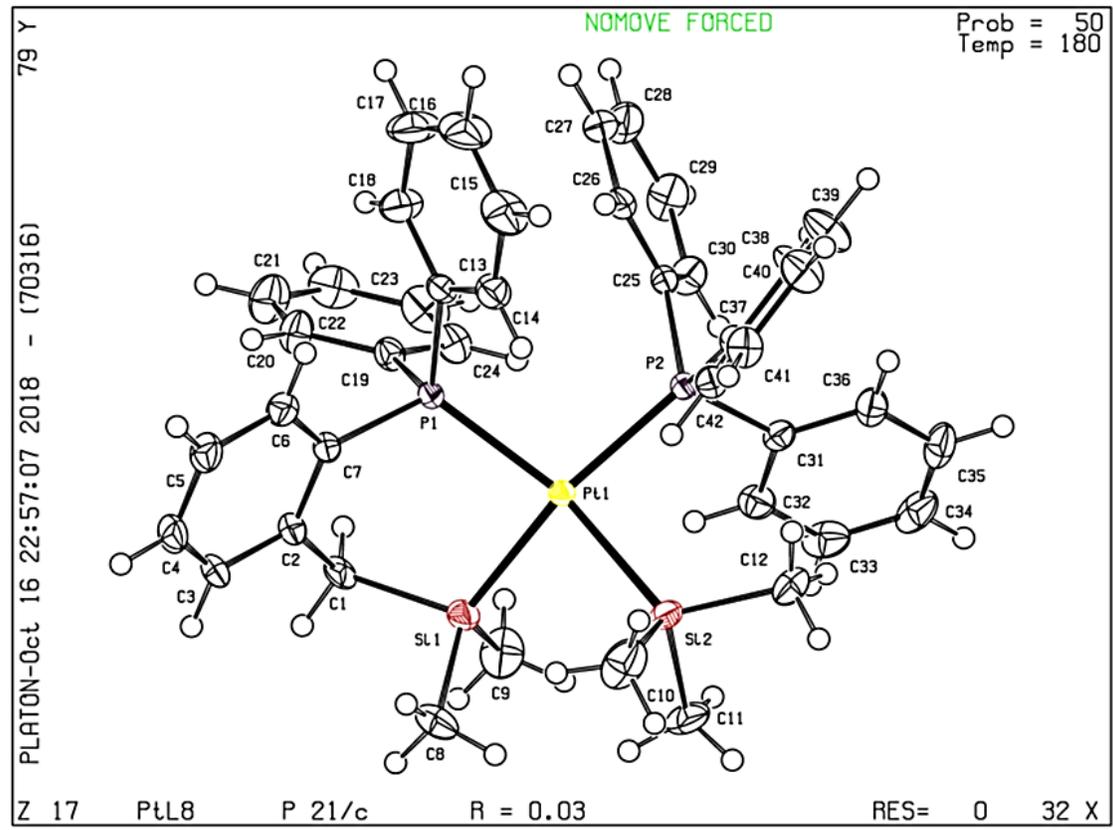


Tabla A.28 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de PtL4.

Código	PtL4
Fórmula Empírica	C ₄₂ H ₆₈ P ₂ Si ₂ Pt
Peso molecular (g/mol)	886.17
Temperatura/K	298(2)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	11.0891(17)
b/Å	20.318(3)
c/Å	18.886(3)
α/°	90
β/°	91.228(6)
γ/°	90
Volumen/Å³	4254.2(11)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.384
μ/mm⁻¹	7.609
F(000)	1824.0
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54178)
Rango 2θ para la colección / °	6.39 to 145.032
Índice de rangos	-13 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	26827
Reflexiones independientes	8410 [R _{int} = 0.1670, R _{sigma} = 0.1205]
“Completeness to θ_{max}”	0.996
Datos/restricciones/parámetros	8410/0/429
“Goodness-of-fit on F²”	1.100
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0715, wR ₂ = 0.1886
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0805, wR ₂ = 0.1991
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	2.07/-2.73

Tabla A.29 – Distancias de enlace de PtL4.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Pt1	P1	2.3892(15)	C8	C13	1.526(9)
Pt1	P2	2.3749(18)	C6	C7	1.478(11)
Pt1	Si2	2.3405(18)	C6	C5	1.414(10)
Pt1	Si1	2.3351(19)	C22	C28	1.490(13)
P1	C35	1.856(6)	C22	C23	1.412(12)
P1	C27	1.843(7)	C34	C29	1.531(9)
P1	C34	1.882(7)	C34	C33	1.535(9)
P2	C14	1.858(6)	C40	C39	1.529(11)
P2	C1	1.827(7)	C15	C16	1.559(11)
P2	C8	1.869(6)	C2	C3	1.391(12)
Si2	C7	1.915(7)	C13	C12	1.520(11)
Si2	C21	1.847(11)	C29	C30	1.547(10)
Si2	C20	1.889(8)	C5	C4	1.366(13)
Si1	C28	1.899(9)	C26	C25	1.377(12)
Si1	C41	1.869(12)	C10	C11	1.493(13)
Si1	C42	1.905(11)	C30	C31	1.509(12)
C14	C15	1.520(10)	C37	C38	1.539(12)
C14	C19	1.529(10)	C19	C18	1.523(12)
C1	C6	1.394(10)	C23	C24	1.338(18)
C1	C2	1.417(11)	C32	C33	1.546(11)
C35	C36	1.536(9)	C32	C31	1.512(14)
C35	C40	1.526(10)	C4	C3	1.377(13)
C27	C22	1.418(11)	C39	C38	1.501(12)
C27	C26	1.386(12)	C18	C17	1.541(16)
C9	C8	1.538(9)	C25	C24	1.363(18)
C9	C10	1.520(9)	C17	C16	1.500(17)
C36	C37	1.523(10)	C12	C11	1.531(14)

Tabla A.30 – Ángulos de enlace para PtL4.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P2	Pt1	P1	107.33(5)	C10	C9	C8	112.6(6)
Si2	Pt1	P1	151.62(6)	C37	C36	C35	110.5(6)
Si2	Pt1	P2	88.83(7)	C9	C8	P2	110.9(4)
Si1	Pt1	P1	88.87(7)	C13	C8	P2	117.5(5)
Si1	Pt1	P2	151.19(7)	C13	C8	C9	108.1(6)
Si1	Pt1	Si2	87.24(8)	C1	C6	C7	122.8(6)
C35	P1	Pt1	105.2(2)	C1	C6	C5	117.5(7)
C35	P1	C34	106.5(3)	C5	C6	C7	119.6(7)
C27	P1	Pt1	119.5(3)	C27	C22	C28	122.6(7)
C27	P1	C35	101.4(3)	C23	C22	C27	116.4(9)
C27	P1	C34	101.3(3)	C23	C22	C28	120.6(9)
C34	P1	Pt1	120.8(2)	C29	C34	P1	110.0(4)
C14	P2	Pt1	105.9(2)	C29	C34	C33	109.0(6)
C14	P2	C8	105.9(3)	C33	C34	P1	116.7(5)
C1	P2	Pt1	119.1(2)	C35	C40	C39	112.1(6)
C1	P2	C14	102.2(3)	C22	C28	Si1	110.9(6)
C1	P2	C8	99.9(3)	C14	C15	C16	109.8(7)
C8	P2	Pt1	121.7(2)	C3	C2	C1	121.8(9)
C7	Si2	Pt1	102.6(2)	C12	C13	C8	111.4(7)
C21	Si2	Pt1	116.7(4)	C6	C7	Si2	112.7(4)
C21	Si2	C7	103.7(4)	C34	C29	C30	109.9(6)
C21	Si2	C20	103.6(5)	C4	C5	C6	123.2(7)
C20	Si2	Pt1	123.6(3)	C25	C26	C27	121.1(10)
C20	Si2	C7	104.2(4)	C11	C10	C9	110.8(7)
C28	Si1	Pt1	102.8(3)	C31	C30	C29	110.6(7)
C28	Si1	C42	103.0(4)	C36	C37	C38	112.4(7)
C41	Si1	Pt1	122.1(4)	C18	C19	C14	110.5(7)
C41	Si1	C28	105.3(5)	C24	C23	C22	122.9(10)

C41	Si1	C42	104.7(6)	C31	C32	C33	110.5(8)
C42	Si1	Pt1	116.7(4)	C34	C33	C32	108.9(6)
C15	C14	P2	110.4(4)	C5	C4	C3	119.5(7)
C15	C14	C19	109.1(7)	C4	C3	C2	119.2(9)
C19	C14	P2	111.7(5)	C38	C39	C40	112.1(7)
C6	C1	P2	121.9(5)	C30	C31	C32	111.4(7)
C6	C1	C2	118.7(7)	C19	C18	C17	110.7(8)
C2	C1	P2	119.3(6)	C24	C25	C26	120.0(11)
C36	C35	P1	111.5(4)	C39	C38	C37	110.0(7)
C40	C35	P1	112.1(5)	C23	C24	C25	120.1(9)
C40	C35	C36	110.3(6)	C16	C17	C18	109.7(10)
C22	C27	P1	120.4(6)	C17	C16	C15	110.5(10)
C26	C27	P1	120.4(6)	C13	C12	C11	111.4(8)
C26	C27	C22	119.2(7)	C10	C11	C12	111.5(7)

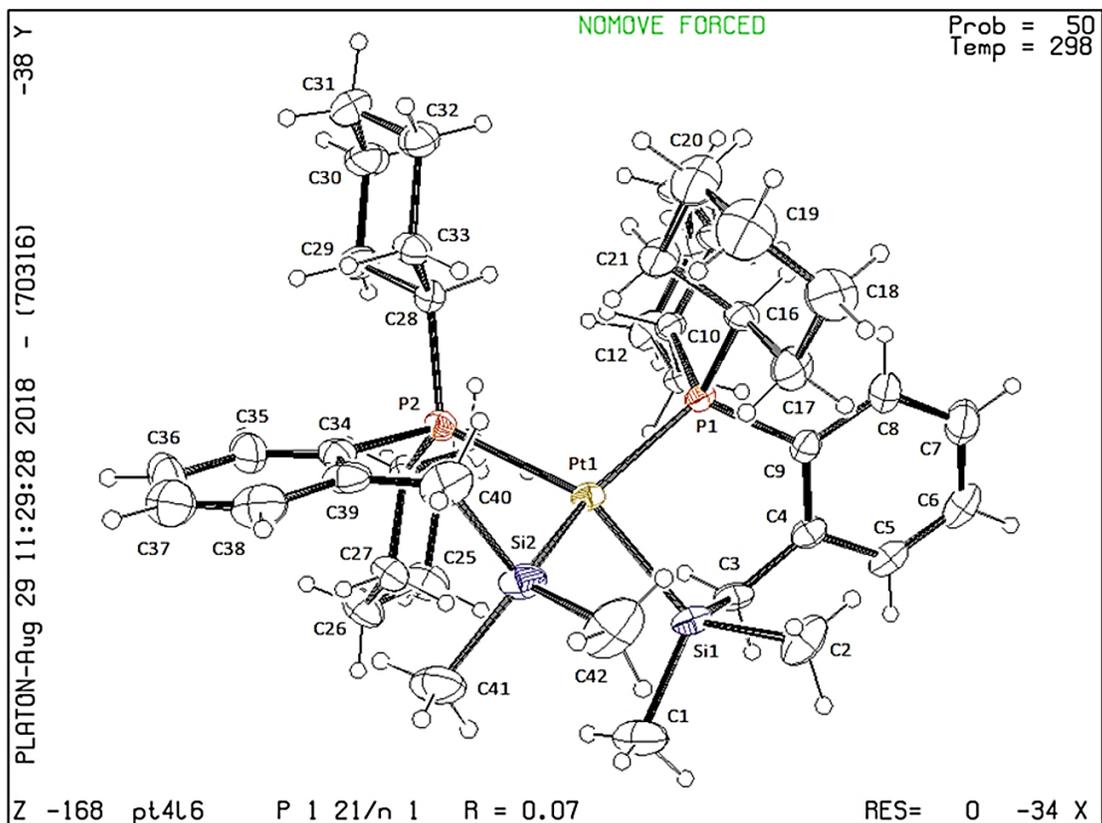


Tabla A.31 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de PtL6.

Código	MM175
Fórmula Empírica	C ₄₉ H ₅₄ P ₂ SiPt
Peso molecular (g/mol)	928.04
Temperatura/K	100.0(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	13.3623(2)
b/Å	17.0671(3)
c/Å	18.4025(3)
α/°	90
β/°	100.6984(17)
γ/°	90
Volumen/Å³	4123.86(13)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.495
μ/mm⁻¹	3.543
F(000)	1880.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	5.278 to 58.444
Índice de rangos	-15 ≤ h ≤ 18, -23 ≤ k ≤ 22, -25 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	20644
Reflexiones independientes	9526 [R _{int} = 0.0275, R _{sigma} = 0.0428]
“Completeness to θ_{max}”	0.850
Datos/restricciones/parámetros	9526/0/481
“Goodness-of-fit on F²”	1.032
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0545
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0599
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.72/-0.81

Tabla A.32 – Distancias de enlace de PtL6 (MM175).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Pt1	P1	2.3112(7)	C20	C21	1.526(4)
Pt1	P2	2.3546(7)	C20	C25	1.522(4)
Pt1	Si1	2.3085(8)	C21	C22	1.533(4)
P1	C1	1.850(3)	C22	C23	1.520(4)
P1	C20	1.854(3)	C23	C24	1.521(4)
P1	C26	1.849(3)	C24	C25	1.528(4)
P2	C32	1.837(3)	C26	C27	1.524(4)
P2	C38	1.840(3)	C26	C31	1.525(4)
P2	C44	1.833(3)	C27	C28	1.529(4)
Si1	C7	1.901(3)	C28	C29	1.512(5)
Si1	C8	1.890(3)	C29	C30	1.519(5)
Si1	C14	1.912(3)	C30	C31	1.531(4)
C1	C2	1.401(4)	C32	C33	1.388(4)
C1	C6	1.411(4)	C32	C37	1.397(4)
C2	C3	1.383(4)	C33	C34	1.393(4)
C3	C4	1.377(4)	C34	C35	1.377(4)
C4	C5	1.380(4)	C35	C36	1.378(4)
C5	C6	1.404(4)	C36	C37	1.395(4)
C6	C7	1.500(4)	C38	C39	1.379(4)
C8	C9	1.400(4)	C38	C43	1.400(4)
C8	C13	1.398(4)	C39	C40	1.384(4)
C9	C10	1.383(4)	C40	C41	1.382(4)
C10	C11	1.369(4)	C41	C42	1.374(4)
C11	C12	1.379(4)	C42	C43	1.384(4)
C12	C13	1.387(4)	C44	C45	1.394(4)
C14	C15	1.396(4)	C44	C49	1.394(4)

C14	C19	1.397(4)	C45	C46	1.383(4)
C15	C16	1.385(4)	C46	C47	1.370(4)
C16	C17	1.388(4)	C47	C48	1.378(4)
C17	C18	1.376(4)	C48	C49	1.382(4)
C18	C19	1.399(4)			

Tabla A.33 – Ángulos de enlace para PtL6 (MM175).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1	Pt1	P2	109.44(3)	C15	C16	C17	119.7(3)
Si1	Pt1	P1	93.90(3)	C18	C17	C16	119.5(3)
Si1	Pt1	P2	155.26(3)	C17	C18	C19	119.9(3)
C1	P1	Pt1	118.99(10)	C14	C19	C18	122.1(3)
C1	P1	C20	102.36(13)	C21	C20	P1	112.9(2)
C20	P1	Pt1	112.23(10)	C25	C20	P1	112.10(19)
C26	P1	Pt1	113.19(9)	C25	C20	C21	109.9(2)
C26	P1	C1	105.43(13)	C20	C21	C22	109.9(2)
C26	P1	C20	102.95(13)	C23	C22	C21	111.5(2)
C32	P2	Pt1	127.14(9)	C22	C23	C24	111.7(3)
C32	P2	C38	100.23(13)	C23	C24	C25	111.0(3)
C38	P2	Pt1	109.48(10)	C20	C25	C24	111.0(2)
C44	P2	Pt1	108.20(9)	C27	C26	P1	116.65(19)
C44	P2	C32	103.37(13)	C27	C26	C31	110.4(3)
C44	P2	C38	106.81(13)	C31	C26	P1	110.6(2)
C7	Si1	Pt1	106.56(9)	C26	C27	C28	111.0(2)
C7	Si1	C14	102.34(13)	C29	C28	C27	110.6(3)
C8	Si1	Pt1	117.39(9)	C28	C29	C30	110.8(3)
C8	Si1	C7	107.79(13)	C29	C30	C31	111.9(3)

C8	Si1	C14	103.75(12)	C26	C31	C30	111.4(2)
C14	Si1	Pt1	117.70(9)	C33	C32	P2	122.4(2)
C2	C1	P1	118.8(2)	C33	C32	C37	118.6(3)
C2	C1	C6	117.9(3)	C37	C32	P2	118.7(2)
C6	C1	P1	123.3(2)	C32	C33	C34	120.3(3)
C3	C2	C1	122.9(3)	C35	C34	C33	120.3(3)
C4	C3	C2	119.1(3)	C34	C35	C36	120.4(3)
C3	C4	C5	119.4(3)	C35	C36	C37	119.4(3)
C4	C5	C6	122.7(3)	C36	C37	C32	120.9(3)
C1	C6	C7	124.5(3)	C39	C38	P2	118.6(2)
C5	C6	C1	118.0(3)	C39	C38	C43	118.0(3)
C5	C6	C7	117.5(3)	C43	C38	P2	123.3(2)
C6	C7	Si1	114.6(2)	C38	C39	C40	121.6(3)
C9	C8	Si1	122.1(2)	C41	C40	C39	119.7(3)
C13	C8	Si1	121.2(2)	C42	C41	C40	119.7(3)
C13	C8	C9	116.5(3)	C41	C42	C43	120.6(3)
C10	C9	C8	121.9(3)	C42	C43	C38	120.4(3)
C11	C10	C9	120.1(3)	C45	C44	P2	118.0(2)
C10	C11	C12	120.1(3)	C49	C44	P2	124.3(2)
C11	C12	C13	119.8(3)	C49	C44	C45	117.7(3)
C12	C13	C8	121.8(3)	C46	C45	C44	121.3(3)
C15	C14	Si1	118.7(2)	C47	C46	C45	119.7(3)
C15	C14	C19	116.0(3)	C46	C47	C48	120.3(3)
C19	C14	Si1	125.3(2)	C47	C48	C49	120.1(3)
C16	C15	C14	122.7(3)	C48	C49	C44	120.9(3)

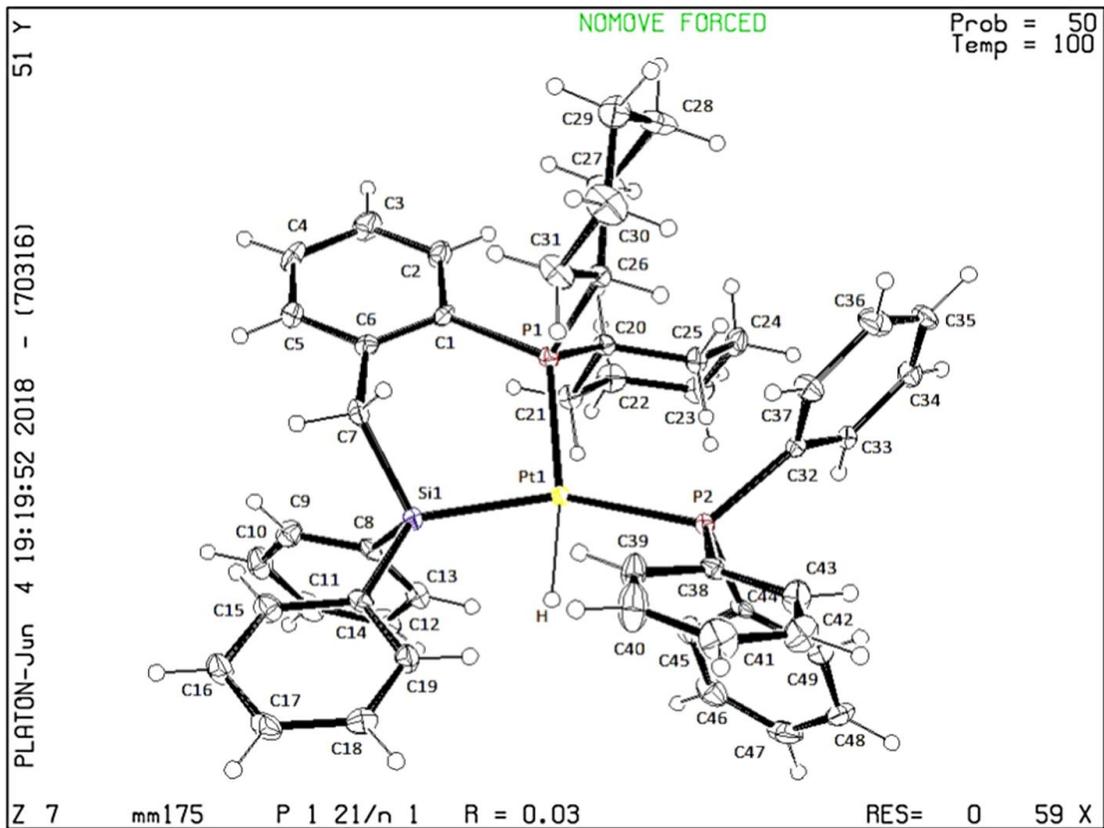


Tabla A.34 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de PtL7.

Código	MM171
Fórmula Empírica	C ₅₂ H ₇₂ P ₂ Si ₂ Pt
Peso molecular (g/mol)	1010.30
Temperatura/K	100.0(4)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (C2/c)
a/Å	19.723(3)
b/Å	12.8695(19)
c/Å	18.999(3)
α/°	90
β/°	98.905(13)
γ/°	90
Volumen/Å³	4764.3(12)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.409
μ/mm⁻¹	3.097
F(000)	2080.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	5.516 to 58.114
Índice de rangos	-26 ≤ h ≤ 23, -17 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	11146
Reflexiones independientes	5442 [R _{int} = 0.0978, R _{sigma} = 0.1624]
“Completeness to θ_{max}”	0.850
Datos/restricciones/parámetros	5442/72/259
“Goodness-of-fit on F²”	1.051
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0830, wR ₂ = 0.1810
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.1121, wR ₂ = 0.2054
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	4.24/-2.50

Tabla A.35 – Distancias de enlace de PtL7 (MM171).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Pt1	P1 ¹	2.390(3)	C8	C13	1.537(11)
Pt1	P1	2.390(3)	C9	C10	1.516(16)
Pt1	Si1 ¹	2.349(3)	C10	C11	1.506(13)
Pt1	Si1	2.349(3)	C11	C12	1.544(15)
P1	C2	1.826(9)	C12	C13	1.533(14)
P1	C8	1.872(10)	C14	C15	1.513(15)
P1	C14	1.858(9)	C14	C19	1.552(12)
Si1	C7	1.907(10)	C15	C16	1.545(13)
Si1	C20	1.864(12)	C16	C17	1.533(14)
Si1	C26	1.897(11)	C17	C18	1.495(16)
C1	C2	1.417(14)	C18	C19	1.532(11)
C1	C6	1.431(15)	C20	C21	1.393(16)
C1	C7	1.477(15)	C20	C25	1.441(19)
C2	C3	1.425(14)	C21	C22	1.388(18)
C3	C4	1.354(14)	C22	C23	1.36(2)
C4	C5	1.370(16)	C23	C24	1.39(2)
C5	C6	1.401(16)	C24	C25	1.40(2)
C8	C9	1.546(14)			

¹1-X,+Y,1/2-Z

Tabla A.36 – Ángulos de enlace para PtL7 (MM171).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1 ¹	Pt1	P1	108.72(14)	C5	C6	C1	120.9(11)
Si1	Pt1	P1 ¹	151.95(9)	C1	C7	Si1	112.6(7)
Si1	Pt1	P1	88.17(10)	C9	C8	P1	118.5(7)
Si1 ¹	Pt1	P1	151.95(9)	C13	C8	P1	109.5(7)

Si1 ¹	Pt1	P1 ¹	88.17(10)	C13	C8	C9	108.6(8)
Si1 ¹	Pt1	Si1	86.24(15)	C10	C9	C8	109.9(9)
C2	P1	Pt1	121.0(4)	C11	C10	C9	112.2(9)
C2	P1	C8	100.8(4)	C10	C11	C12	110.7(8)
C2	P1	C14	100.9(4)	C13	C12	C11	110.4(8)
C8	P1	Pt1	120.2(3)	C12	C13	C8	111.6(8)
C14	P1	Pt1	106.7(3)	C15	C14	P1	112.1(7)
C14	P1	C8	104.6(5)	C15	C14	C19	110.2(7)
C7	Si1	Pt1	103.2(4)	C19	C14	P1	110.8(6)
C20	Si1	Pt1	115.3(4)	C14	C15	C16	109.7(9)
C20	Si1	C7	99.5(5)	C17	C16	C15	111.5(9)
C20	Si1	C26	106.2(6)	C18	C17	C16	111.1(8)
C26	Si1	Pt1	124.3(4)	C17	C18	C19	113.0(10)
C26	Si1	C7	104.7(5)	C18	C19	C14	109.8(8)
C2	C1	C6	118.1(10)	C21	C20	Si1	119.2(10)
C2	C1	C7	122.2(9)	C21	C20	C25	115.9(12)
C6	C1	C7	119.4(10)	C25	C20	Si1	124.4(10)
C1	C2	P1	121.7(8)	C22	C21	C20	123.0(15)
C1	C2	C3	117.4(8)	C23	C22	C21	119.6(15)
C3	C2	P1	120.9(7)	C22	C23	C24	121.1(16)
C4	C3	C2	123.3(10)	C23	C24	C25	119.1(18)
C3	C4	C5	119.9(11)	C24	C25	C20	120.9(15)
C4	C5	C6	120.2(11)				

¹1-X,+Y,1/2-Z

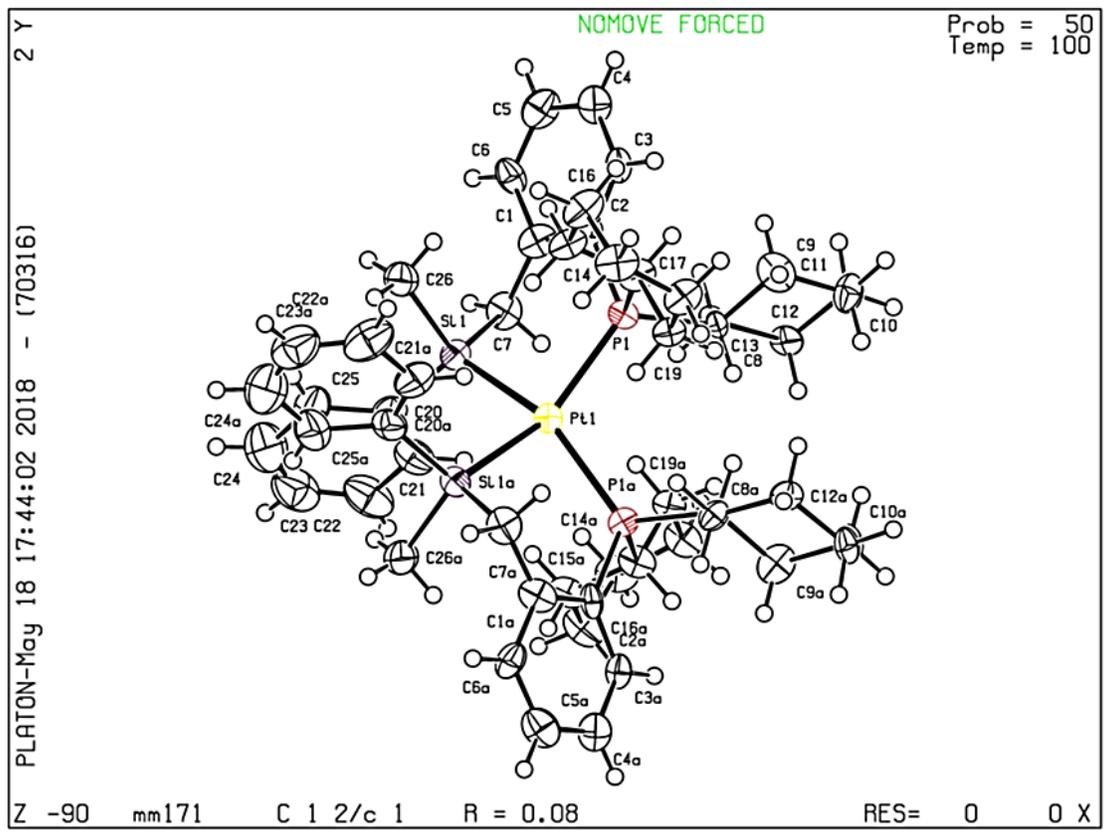


Tabla A.37 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de [NiI(pMe)].

Código	rnp1813
Fórmula Empírica	C ₁₉ H ₃₇ INiP ₂
Peso molecular (g/mol)	513.03
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Ortorrómbico (Cmc2 ₁)
a/Å	12.58869(18)
b/Å	13.03800(19)
c/Å	14.2541(2)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å³	2339.55(6)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.457
μ/mm⁻¹	2.284
F(000)	1048.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	6.874 to 59.138
Índice de rangos	-17 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	5436
Reflexiones independientes	2746 [R _{int} = 0.0162, R _{sigma} = 0.0228]
“Completeness to θ_{max}”	0.81
Datos/restricciones/parámetros	2746/1/122
“Goodness-of-fit on F²”	1.086
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0167, wR ₂ = 0.0390
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0172, wR ₂ = 0.0393
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.38/-0.28

Tabla A.38 – Distancias de enlace de [NiI(pMe)] (rnp1813).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.403(4)	C8	P1	1.828(3)
C1	C6	1.405(4)	C10	C11	1.523(4)
C1	Ni1	1.890(3)	C10	P1	1.825(2)
C2	C3	1.383(4)	C12	C13	1.524(3)
C3	C4	1.392(5)	C12	P1	1.828(2)
C4	C5	1.386(6)	I1	Ni1	2.5622(4)
C4	C7	1.512(5)	Ni1	P1	2.2045(5)
C5	C6	1.394(5)	Ni1	P1 ¹	2.2045(5)
C8	C9	1.520(4)			

¹1-X,+Y,+Z

Tabla A.39 – Ángulos de enlace para [NiI(pMe)] (rnp1813).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	C6	116.2(3)	C1	Ni1	I1	176.12(9)
C2	C1	Ni1	119.9(2)	C1	Ni1	P1	89.222(17)
C6	C1	Ni1	123.8(2)	C1	Ni1	P1 ¹	89.223(17)
C3	C2	C1	121.9(3)	P1 ¹	Ni1	I1	90.866(17)
C2	C3	C4	121.5(3)	P1	Ni1	I1	90.867(17)
C3	C4	C7	121.3(4)	P1 ¹	Ni1	P1	176.90(3)
C5	C4	C3	117.3(3)	C8	P1	C12	102.93(12)
C5	C4	C7	121.4(4)	C8	P1	Ni1	112.81(9)
C4	C5	C6	121.7(3)	C10	P1	C8	104.13(12)
C5	C6	C1	121.3(3)	C10	P1	C12	103.78(11)
C9	C8	P1	111.45(19)	C10	P1	Ni1	113.76(8)
C11	C10	P1	112.92(19)	C12	P1	Ni1	117.90(7)
C13	C12	P1	116.59(19)				

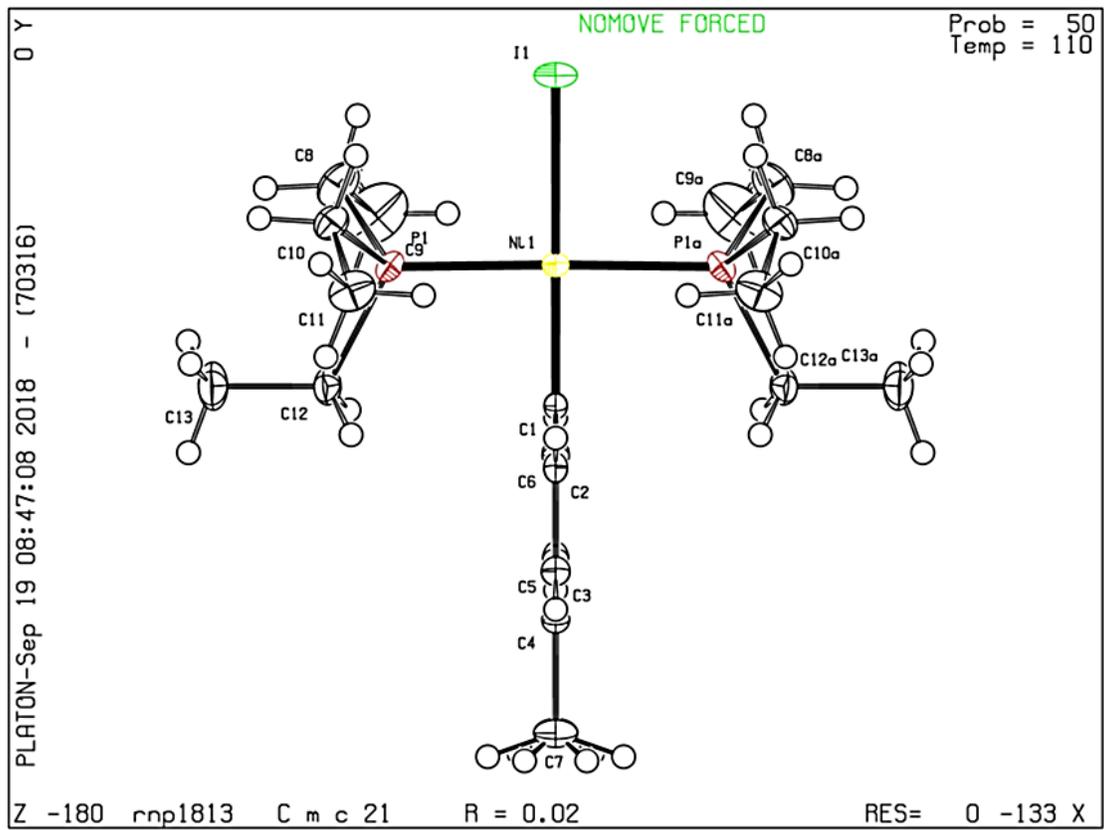


Tabla A.40 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de [NiI(pNH₂)].

Código	rnp1817
Fórmula Empírica	C ₁₈ H ₃₆ INNiP ₂
Peso molecular (g/mol)	514.03
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (Cc)
a/Å	14.37941(17)
b/Å	10.66450(14)
c/Å	29.5168(3)
α/°	90
β/°	100.8388(11)
γ/°	90
Volumen/Å³	4445.62(9)
Z	8
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.536
μ/mm⁻¹	13.503
F(000)	2096.0
Radiación / Å	Mo K _α (λ = 0.71073)
Rango 2θ para la colección / °	10.394 to 134.128
Índice de rangos	-17 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 35
Reflexiones colectadas	12136
Reflexiones independientes	5418 [R _{int} = 0.0220, R _{sigma} = 0.0248]
“Completeness to θ_{max}”	0.68
Datos/restricciones/parámetros	5418/2/432
“Goodness-of-fit on F²”	1.038
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0402, wR ₂ = 0.1064
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.1068
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.99/-1.20

Tabla A.41 – Distancias de enlace de [NiI(pNH₂)] (rnp1817).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.401(10)	C19	C20	1.398(10)
C1	C6	1.416(10)	C19	C24	1.393(10)
C1	Ni1	1.906(8)	C19	Ni2	1.914(7)
C2	C3	1.383(10)	C20	C21	1.392(11)
C3	C4	1.388(12)	C21	C22	1.387(11)
C4	C5	1.406(12)	C22	C23	1.409(12)
C4	N1	1.397(10)	C22	N2	1.400(10)
C5	C6	1.397(11)	C23	C24	1.394(11)
C7	C8	1.528(10)	C25	C26	1.515(13)
C7	P1	1.839(7)	C25	P3	1.840(8)
C9	C10	1.535(11)	C27	C28	1.530(12)
C9	P1	1.839(7)	C27	P3	1.825(8)
C11	C12	1.513(10)	C29	C30	1.534(12)
C11	P1	1.838(8)	C29	P3	1.833(8)
C13	C14	1.543(12)	C31	C32	1.551(11)
C13	P2	1.826(8)	C31	P4	1.822(8)
C15	C16	1.516(11)	C33	C34	1.535(10)
C15	P2	1.822(8)	C33	P4	1.850(8)
C17	C18	1.513(12)	C35	C36	1.534(13)
C17	P2	1.843(7)	C35	P4	1.820(8)
I1	Ni1	2.5393(13)	I2	Ni2	2.5467(13)
Ni1	P1	2.231(2)	Ni2	P3	2.212(2)
Ni1	P2	2.212(2)	Ni2	P4	2.227(2)

Tabla A.42 – Ángulos de enlace para [Ni(pNH₂)] (rnp1817).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	C6	116.0(7)	C20	C19	Ni2	120.6(6)
C2	C1	Ni1	124.2(6)	C24	C19	C20	116.1(7)
C6	C1	Ni1	119.4(6)	C24	C19	Ni2	123.0(5)
C3	C2	C1	122.2(7)	C21	C20	C19	122.9(7)
C2	C3	C4	121.6(7)	C22	C21	C20	120.2(7)
C3	C4	C5	117.7(7)	C21	C22	C23	118.0(7)
C3	C4	N1	121.7(8)	C21	C22	N2	121.6(8)
N1	C4	C5	120.4(8)	N2	C22	C23	120.2(8)
C6	C5	C4	120.5(7)	C24	C23	C22	120.5(7)
C5	C6	C1	121.8(7)	C19	C24	C23	122.1(7)
C8	C7	P1	116.1(5)	C26	C25	P3	112.0(6)
C10	C9	P1	112.8(6)	C28	C27	P3	112.7(6)
C12	C11	P1	112.4(5)	C30	C29	P3	116.7(6)
C14	C13	P2	112.8(6)	C32	C31	P4	115.9(6)
C16	C15	P2	114.0(6)	C34	C33	P4	113.1(5)
C18	C17	P2	116.7(6)	C36	C35	P4	112.2(7)
C1	Ni1	I1	174.8(2)	C19	Ni2	I2	177.8(2)
C1	Ni1	P1	85.0(2)	C19	Ni2	P3	85.2(2)
C1	Ni1	P2	85.6(2)	C19	Ni2	P4	89.3(2)
P1	Ni1	I1	94.60(6)	P3	Ni2	I2	96.04(7)
P2	Ni1	I1	95.44(7)	P3	Ni2	P4	174.53(9)
P2	Ni1	P1	167.99(9)	P4	Ni2	I2	89.43(6)
C7	P1	C9	102.7(4)	C25	P3	Ni2	115.8(3)
C7	P1	Ni1	117.5(3)	C27	P3	C25	102.7(4)
C9	P1	Ni1	108.5(2)	C27	P3	C29	103.1(4)
C11	P1	C7	102.4(3)	C27	P3	Ni2	112.2(3)

C11	P1	C9	102.5(4)	C29	P3	C25	103.7(4)
C11	P1	Ni1	120.9(3)	C29	P3	Ni2	117.4(3)
C13	P2	C17	102.9(4)	C31	P4	C33	103.2(4)
C13	P2	Ni1	116.5(3)	C31	P4	Ni2	117.0(3)
C15	P2	C13	101.5(4)	C33	P4	Ni2	115.2(3)
C15	P2	C17	104.2(4)	C35	P4	C31	105.3(4)
C15	P2	Ni1	112.2(3)	C35	P4	C33	102.1(4)
C17	P2	Ni1	117.6(3)	C35	P4	Ni2	112.5(3)

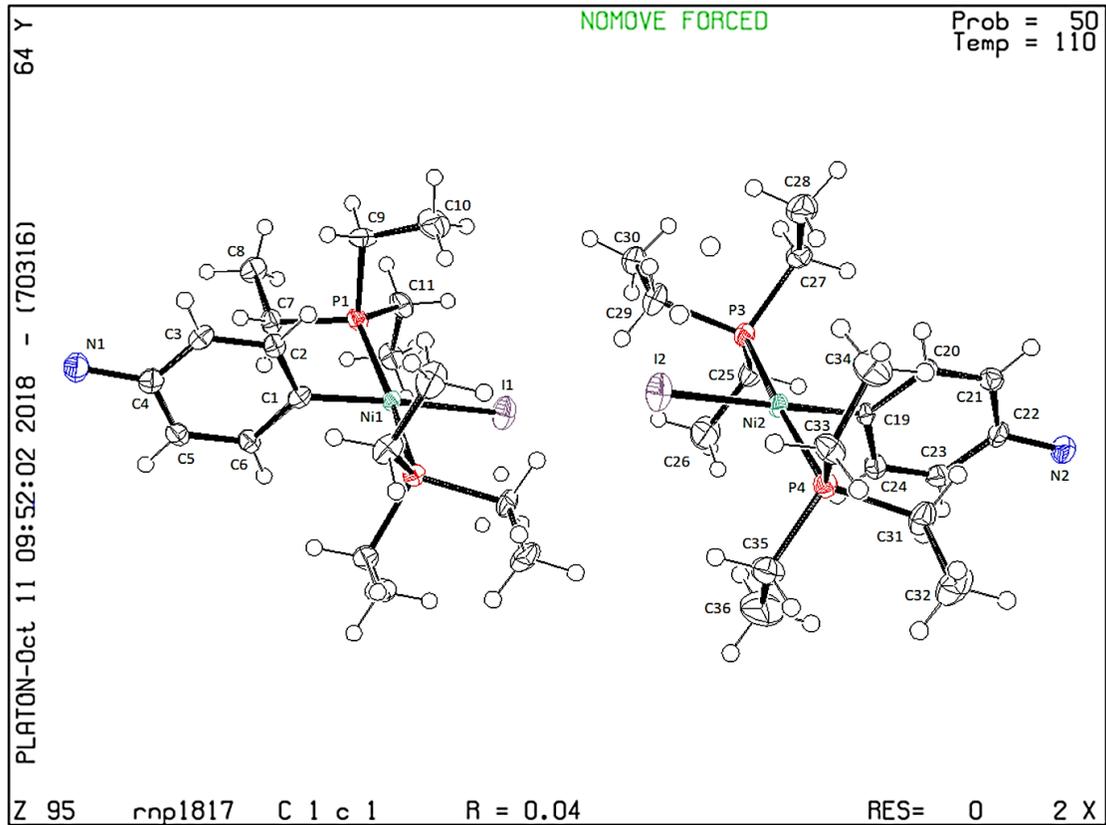


Tabla A.43 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de [NiBr(pNMe₂)].

Código	rnp1815_twin1_hklf4
Fórmula Empírica	C ₂₀ H ₄₀ BrNNiP ₂
Peso molecular (g/mol)	495.09
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /m)
a/Å	9.5306(3)
b/Å	12.6524(3)
c/Å	11.0141(4)
α/°	90
β/°	113.299(4)
γ/°	90
Volumen/Å³	1219.83(7)
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.348
μ/mm⁻¹	4.315
F(000)	520.0
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54184)
Rango 2θ para la colección / °	8.742 to 142.164
Índice de rangos	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones colectadas	4569
Reflexiones independientes	4569 [R _{int} = 0.4028, R _{sigma} = 0.0306]
“Completeness to θ_{max}”	0.995
Datos/restricciones/parámetros	4569/0/154
“Goodness-of-fit on F²”	1.024
“Final R indexes [I>=2σ (I)]”	R ₁ = 0.0307, wR ₂ = 0.0761
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0454, wR ₂ = 0.0802
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.48/-0.52

Tabla A.44 – Distancias de enlace de [NiBr(pNMe₂)] (rnp1815_twin1_hklf4).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Br1	Ni1	2.3800(6)	C8	N1	1.456(11)
C1	C2	1.407(5)	C9	C10	1.526(4)
C1	C6	1.399(5)	C9	P1	1.831(3)
C1	Ni1	1.897(3)	C11	C12	1.524(4)
C2	C3	1.389(8)	C11	P1	1.833(3)
C3	C4	1.402(6)	C13	C14	1.523(3)
C4	C5	1.409(7)	C13	P1	1.830(2)
C4	N1	1.398(6)	Ni1	P1 ¹	2.2026(6)
C5	C6	1.389(8)	Ni1	P1	2.2026(6)
C7	N1	1.442(15)			

¹+X,1/2-Y,+Z

Tabla A.45 – Ángulos de enlace para [NiBr(pNMe₂)] (rnp1815_twin1_hklf4).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	Ni1	122.1(3)	C4	N1	C8	117.2(7)
C6	C1	C2	115.5(3)	C7	N1	C8	114.3(11)
C6	C1	Ni1	122.4(3)	C1	Ni1	Br1	177.47(10)
C3	C2	C1	122.4(4)	C1	Ni1	P1 ¹	89.37(2)
C2	C3	C4	121.6(4)	C1	Ni1	P1	89.37(2)
C3	C4	C5	116.1(5)	P1	Ni1	Br1	90.62(2)
N1	C4	C3	121.4(5)	P1 ¹	Ni1	Br1	90.62(2)
N1	C4	C5	122.5(5)	P1	Ni1	P1 ¹	178.56(4)
C6	C5	C4	121.8(5)	C9	P1	C11	102.76(12)
C5	C6	C1	122.3(4)	C9	P1	Ni1	113.76(9)
C10	C9	P1	113.24(19)	C11	P1	Ni1	111.74(9)
C12	C11	P1	113.31(19)	C13	P1	C9	103.74(12)

C14	C13	P1	116.63(18)	C13	P1	C11	104.68(12)
C4	N1	C7	117.9(8)	C13	P1	Ni1	118.56(8)

$^1+X,1/2-Y,+Z$

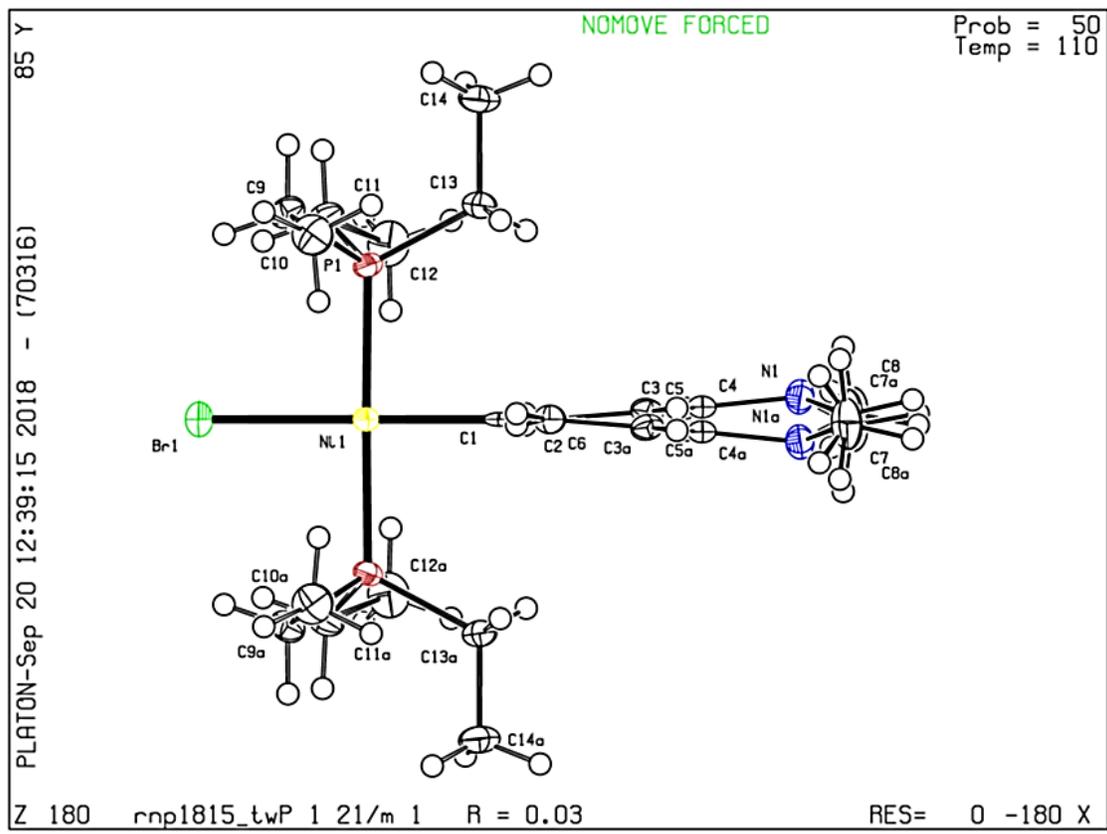


Tabla A.46 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de [NiF(pNMe₂)].

Código	rnp1816
Fórmula Empírica	C ₂₀ H ₄₀ FNNiP ₂
Peso molecular (g/mol)	434.18
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (P2 ₁ /n)
a/Å	11.8002(2)
b/Å	14.8854(2)
c/Å	14.2840(3)
α/°	90
β/°	109.970(2)
γ/°	90
Volumen/Å³	2358.13(8)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}g/cm³)	1.223
μ/mm⁻¹	2.547
F(000)	936.0
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54184)
Rango 2θ para la colección / °	8.43 to 142.39
Índice de rangos	-13 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 17
Reflexiones colectadas	17748
Reflexiones independientes	4519 [R _{int} = 0.0255, R _{sigma} = 0.0241]
“Completeness to θ_{max}”	0.986
Datos/restricciones/parámetros	4519/0/234
“Goodness-of-fit on F²”	1.031
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0285, wR ₂ = 0.0669
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0354, wR ₂ = 0.0712
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	0.44/-0.29

Tabla A.47 – Distancias de enlace de [NiF(pNMe₂)] (rnp1816).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.397(2)	C11	P1	1.8218(17)
C1	C6	1.403(2)	C13	C14	1.522(2)
C1	Ni1	1.8914(15)	C13	P1	1.8263(16)
C2	C3	1.390(2)	C15	C16	1.522(3)
C3	C4	1.402(2)	C15	P2	1.8274(18)
C4	C5	1.400(2)	C17	C18	1.532(2)
C4	N1	1.3961(19)	C17	P2	1.8219(17)
C5	C6	1.388(2)	C19	C20	1.522(3)
C7	N1	1.448(2)	C19	P2	1.8246(17)
C8	N1	1.444(2)	F1	Ni1	1.8689(9)
C9	C10	1.526(2)	Ni1	P1	2.1859(5)
C9	P1	1.8239(17)	Ni1	P2	2.1846(5)
C11	C12	1.522(2)			

Tabla A.48 – Ángulos de enlace para [NiF(pNMe₂)] (rnp1816).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	C6	114.65(14)	C1	Ni1	P1	89.80(5)
C2	C1	Ni1	123.47(11)	C1	Ni1	P2	92.54(5)
C6	C1	Ni1	121.84(12)	F1	Ni1	C1	177.61(6)
C3	C2	C1	123.42(14)	F1	Ni1	P1	92.58(3)
C2	C3	C4	120.99(15)	F1	Ni1	P2	85.07(3)
C5	C4	C3	116.53(14)	P2	Ni1	P1	173.96(2)
N1	C4	C3	122.20(15)	C9	P1	C13	102.56(8)
N1	C4	C5	121.25(15)	C9	P1	Ni1	111.87(6)
C6	C5	C4	121.43(15)	C11	P1	C9	103.74(8)

C5	C6	C1	122.99(15)	C11	P1	C13	105.65(8)
C10	C9	P1	112.11(13)	C11	P1	Ni1	118.35(6)
C12	C11	P1	116.46(12)	C13	P1	Ni1	113.10(6)
C14	C13	P1	113.07(12)	C15	P2	Ni1	108.36(6)
C16	C15	P2	112.38(12)	C17	P2	C15	104.91(9)
C18	C17	P2	115.40(12)	C17	P2	C19	104.73(9)
C20	C19	P2	113.14(13)	C17	P2	Ni1	122.00(6)
C4	N1	C7	118.66(15)	C19	P2	C15	103.09(8)
C4	N1	C8	118.76(14)	C19	P2	Ni1	111.99(6)
C8	N1	C7	116.65(14)				

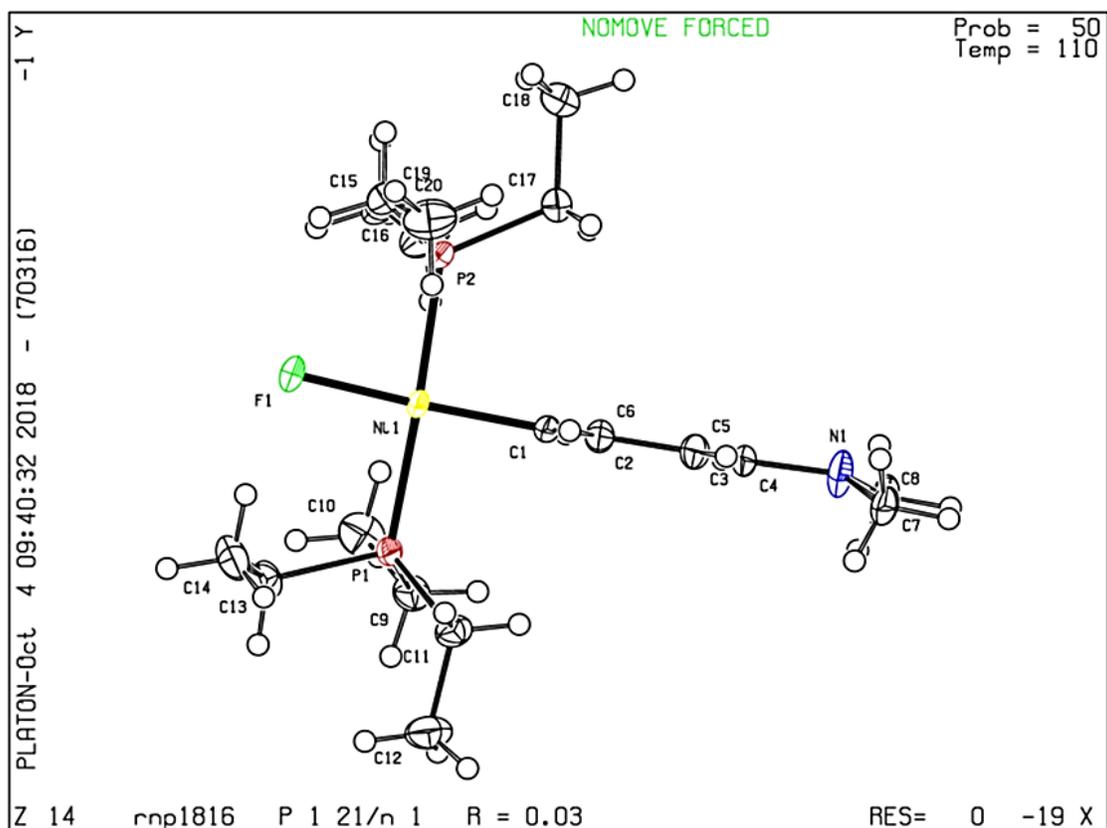


Tabla A.49 – Datos cristalográficos y de refinamiento de estructura de [NiI(pOMe)].

Código	rnp1814
Fórmula Empírica	C ₁₉ H ₃₅ INiOP ₂
Peso molecular (g/mol)	527.02
Temperatura/K	110.05(10)
Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	Monoclínico (Pnma)
a/Å	17.1268(5)
b/Å	11.1194(3)
c/Å	12.5656(3)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/Å³	2392.99(11)
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calc}/cm³)	1.463
μ/mm⁻¹	12.579
F(000)	1072.0
Radiación / Å	Cu K _α (λ = 1.54184)
Rango 2θ para la colección / °	8.728 to 173.266
Índice de rangos	-20 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 7, -10 ≤ l ≤ 13
Reflexiones colectadas	5427
Reflexiones independientes	2230 [R _{int} = 0.0385, R _{sigma} = 0.0386]
“Completeness to θ_{max}”	0.78
Datos/restricciones/parámetros	2230/0/136
“Goodness-of-fit on F²”	1.069
“Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]”	R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0967
“Final R indexes [all data]”	R ₁ = 0.0412, wR ₂ = 0.1001
“Largest diff. peak/hole / e Å⁻³”	1.12/-0.96

Tabla A.50 – Distancias de enlace de [Ni(pOMe)] (rnp1814).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
I1	Ni1	2.8357(9)	C1	C6	1.397(8)
Ni1	P1	1.9578(8)	C2	C3	1.533(8)
Ni1	P1 ¹	1.9578(8)	C4	C5	1.517(8)
Ni1	C1	2.099(6)	C4	C3	1.396(8)
P1	C12B	1.907(4)	C6	C5	1.533(8)
P1	C10A	1.861(11)	C12B	C13A	1.597(12)
P1	C8A	1.962(10)	C12B	C13B	1.482(14)
P1	C10B	1.751(12)	C10A	C11A	1.578(15)
P1	C8B	1.985(10)	C9A	C8A	1.374(15)
O1	C4	1.505(7)	C11B	C10B	1.629(15)
O1	C7	1.564(9)	C9B	C8B	1.362(15)
C1	C2	1.523(8)			

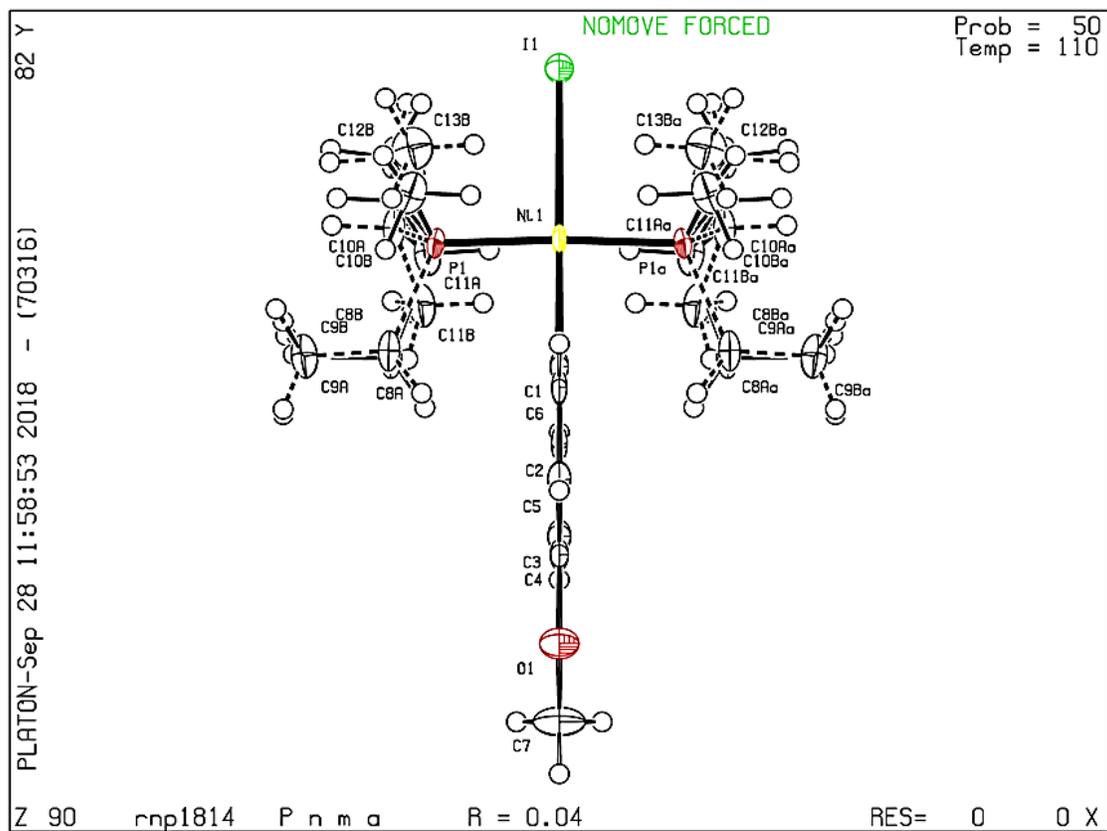
¹+X,3/2-Y,+Z

Tabla A.51 – Ángulos de enlace para [Ni(pOMe)] (rnp1814).

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1 ¹	Ni1	I1	91.45(4)	C4	O1	C7	122.7(4)
P1	Ni1	I1	91.45(4)	C2	C1	Ni1	127.3(4)
P1	Ni1	P1 ¹	176.12(8)	C6	C1	Ni1	120.1(5)
P1 ¹	Ni1	C1	88.56(4)	C6	C1	C2	112.6(5)
P1	Ni1	C1	88.56(4)	C1	C2	C3	128.4(5)
C1	Ni1	I1	179.54(16)	O1	C4	C5	122.0(5)
Ni1	P1	C8A	112.8(2)	C3	C4	O1	122.0(5)
Ni1	P1	C8B	113.2(2)	C3	C4	C5	116.0(5)
C12B	P1	Ni1	109.55(12)	C1	C6	C5	120.5(5)
C12B	P1	C8A	119.7(3)	C4	C5	C6	125.2(5)

C12B	P1	C8B	105.8(3)	C4	C3	C2	117.2(5)
C10A	P1	Ni1	108.1(3)	C13A	C12B	P1	103.5(5)
C10A	P1	C12B	98.7(4)	C13B	C12B	P1	124.4(6)
C10A	P1	C8A	106.4(4)	C11A	C10A	P1	115.0(7)
C10B	P1	Ni1	112.7(3)	C9A	C8A	P1	110.4(10)
C10B	P1	C12B	108.0(4)	C11B	C10B	P1	109.9(7)
C10B	P1	C8B	107.2(4)	C9B	C8B	P1	111.4(10)

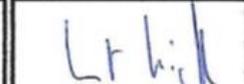
$1+X,3/2-Y,+Z$



DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "ESTUDIO Y REACTIVIDAD DE LIGANTES TIPO DISILILDIFOSFINA Y SILILBENCILFOSFINA FRENTE A PRECURSORES DE METALES DE TRANSICIÓN" que presenta el alumno Francisco José Palacios Can (5620170801) para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Juventino J. García Alejandre FQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Iván Castillo Pérez IQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Nazario López Cruz CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr- Hugo Tlahuext Romero CIQ-UAEM	Aprobado	