



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA
DE COMPUESTOS TIPO PINZA Ni (II)-POCOP
ESTÉRICAMENTE IMPEDIDOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

PRESENTA

SHAREMY GÓMEZ DORANTES



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor:	MARTA EVA DE LOS ANGELES RODRIGUEZ PEREZ
VOCAL:	Profesor:	JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET
SECRETARIO:	Profesor:	DAVID MORALES MORALES
1er SUPLENTE:	Profesor:	JUVENTINO JOSE GARCIA ALEJANDRE
2° SUPLENTE:	Profesor:	MARGARITA CHAVEZ MARTINEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 3, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. INSTITUTO DE QUÍMICA. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. DAVID MORALES MORALES

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. REYNA REYES MARTINEZ

SUSTENTANTE:

SHAREMY GÓMEZ DORANTES

***El misterio es la cosa más bonita que podemos experimentar
Es la fuente de todo arte y ciencia verdaderos.***

Albert Einstein.

Agradecimientos

A Dios por haberme dado vida, salud e inteligencia. Por haberme brindado la oportunidad de pertenecer a una maravillosa familia y por guiarme siempre hacia el mejor de los caminos para andar.

A mi Madre, la mejor persona que tengo la fortuna de conocer, por ser mi mejor amiga, mi gran apoyo y mi mejor cómplice, aquella cuyos esfuerzos, desvelos y preocupaciones han dado frutos haciendo de mi la mejor versión que puedo ser, acompañándome y cuidándome en todo momento, lo logramos mami!!!

A mi Padre, quien siempre ha estado a mi lado, apoyarme infinitamente y brindándome su conocimiento y experiencia, aquel con quien podré contar en todo momento y para quien siempre seré la consentida. Sí, las concesiones se ganan... ganamos papi!!!

A Augusto, aquel que ha estado a mi lado desde antes de iniciar esta carrera y que me ha acompañado hasta el final de la misma, siempre brindándome todo su apoyo y cariño. Porque eres el mejor amigo que he podido encontrar y de quien me encuentro sumamente enamorada. En las buenas y en las malas gracias mi vida por estar a mi lado, te amo. Tú, aquí... siempre!!!

A TODOS los miembros de la familia Gómez Aguirre desde mis abuelos Roberto y Oliva hasta la pequeña Nicole. No se ofendan familia pero hice cuentas y somos más de 70, por lo que escribirlos a todos abarcaría demasiado, aun así saben que los quiero mucho a todos y que me siento muy orgullosa de ser parte de esta gran familia.

A TODOS los miembros de la familia Dorantes Manzano desde mis abuelos Manuel y Rafaela hasta Diego. Gracias a la "hermandad" por estar siempre unidas, brindando apoyo a todo el que lo necesita y contagiando de alegría a quienes las rodean. Tampoco se ofendan pero también somos muchos de este lado de la familia, sepan que los quiero, pero bastante jajajaja

A la familia Oropeza Navarrete, por permitirme conocerlos, entrar en sus vidas y hacerme sentir como una más de ustedes, ah! y por convertirse en víctimas de mis locuras jajaja los quiero mucho.

A mis amigos, Abel, Daniel "el Chistín", Isabel, Vivian, Lalo "Pan" y Xóchitl compañeros en la carrera desde sus inicios, con quienes he tenido la oportunidad de vivir grandes sucesos, locuras, aventuras y múltiples estupideces!!!. Espero seguir teniendo el honor de compartir grandes momentos con ustedes. No lo digo a menudo pero los quiero mucho chicos!!!

A Hugo y Alyibb, dos amigos que quizás no se conocen entre sí pero cuya amistad aprecio infinitamente, pues han sabido acompañarme en las buenas y en las no tan buenas jeje, sé que podré contar con ustedes siempre y espero sepan les guardo un cariño muy especial. Gracias.

A los SICARIOS pertenecientes a la GENTUSA, con quienes tuve la oportunidad de vivir excelentes momentos, tortizas y unos cuantos "Copeos Leves" jajaja René, Javier Peña, Javier y Aldo Kuri, Chuchito Brócoli, Dania, Lety, Rechy, Nathaly, Lore, Verito, Memo, Isra, Chavira, Norma, Cedric, Moy, Anahi, Clau. Si me faltó alguno por nombrar, no se ofendan amigos!

Al Dr. David Morales Morales cuya experiencia me hace saber que todo esfuerzo se ve recompensado y que el éxito se alcanza cuando uno es feliz con lo que hace. Gracias David por toda tu paciencia, apoyo y amistad.

A todos los miembros del Laboratorio 3 de Química Inorgánica del Instituto de Química, por permitirme trabajar a su lado y transmitirme su experiencia.

A Fabiola Estudiante Negrete, por brindarme su amistad y guiarme durante todo el desarrollo experimental de este trabajo.

A Reyna Reyes Martínez por ser parte activa en la elaboración de este trabajo tanto en la parte experimental como en la parte escrita.

Finalmente, a las instituciones que apoyaron este trabajo, CONACYT por la beca otorgada para la realización del proyecto 154732 y al DGAPA-UNAM proyecto IN201711.

Índice General

Índice General	1
Resumen	11
Introducción	12
Objetivo General	14
Objetivos Específicos	14
Antecedentes	16
<i>Compuestos fosfinito tipo pinza POCOP</i>	16
<i>Complejos POCOP de Ni</i>	20
<i>Reactividad de los complejos POCOP de Ni</i>	24
<i>Reacciones de formación de enlaces C-S</i>	28
<i>Reacciones de formación de enlaces C-S catalizadas por complejos de Ni(II)</i>	30
Síntesis y caracterización de los Ligantes Fosfinito POCOP $[C_6H_2(4,6-Bu^t)_2\{1,3-(OPPh_2)_2\}]$ (1), $[C_6H_2(4,6-Bu^t)_2\{1,3-(OPPr^i)_2\}]$ (2) y $[C_6H_2(4,6-Bu^t)_2\{1,3-(OPBu^t)_2\}]$ (3)	32
Síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos tipo pinza Ni(II)-POCOP $[NiCl(C_6H(3,5-Bu^t)_2\{2,6-(OPPh_2)_2\})]$ (4), $[NiCl(C_6H(3,5-Bu^t)_2\{2,6-(OPPr^i)_2\})]$ (5) y $[NiCl(C_6H(3,5-Bu^t)_2\{2,6(OPBu^t)_2\})]$ (6)	38
<i>Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P</i>	41
<i>Resonancia Magnética Nuclear de 1H</i>	45
<i>Espectrometría de masas</i>	50
<i>Difracción de Rayos X</i>	55
Evaluación Catalítica	63
<i>Pruebas Preliminares</i>	63
Conclusiones	68

Procedimiento Experimental	69
<i>Instrumentación</i>	69
<i>Reactivos y disolventes</i>	70
<i>Procedimientos de síntesis</i>	70
<i>Evaluación catalítica</i>	74
Anexo I	75
<i>Filtrado por Cánula</i>	75
Anexo II	76
<i>Datos cristalográficos de los compuestos organometálicos</i>	76

Índice de Esquemas

Esquema 1.- Estructura general de los ligantes a obtener.	14
Esquema 2.- Reacción general de formación de los fosfinitos Ni(II)-POCOP derivados del 4,6-ditertbutilresorcinol.	14
Esquema 3.- Reaccion de formación de enlaces C-S a partir de un disulfuro.	15
Esquema 4.- Representación general de un compuesto tipo pinza.	16
Esquema 5.- Reacción de formación de un ligante <i>POCOP</i>.	18
Esquema 6.- Reacción de formación de un compuesto organometálico tipo pinza <i>POCOP</i>.	18
Esquema 7.- Compuestos derivados de 4,6-ditertbutilresorcinol de Rutenio reportados por Bedford.	19
Esquema 8.- Compuesto reportado por Morales-Morales- y Jensen.	20
Esquema 9.- Compuesto reportado por Bedford.	20
Esquema 10.- Reacción general de síntesis de ligantes <i>POCOP</i>.	21
Esquema 11.- Primer compuesto <i>POCOP</i> de Níquel reportado.	21
Esquema 12.- Reactividad del complejo [(<i>POCOP</i>)Ni(OTf)].	25
Esquema 13.- Formación de enlaces C-N promovidas por un compuesto <i>POCOP</i> de Níquel.	26
Esquema 14.- Compuestos Ni(II)-<i>POCOP</i> presentados por Tao Chen.	27
Esquema 15.- Reacción de formación de enlace C-C.	27
Esquema 16.- Algunos compuestos con aplicación farmacéutica que presentan arilsulfuros.	29
Esquema 17.- Reacción de formación de diarilsulfuros reportada por Cristau.	30
Esquema 18.- Reacción de arilación de disulfuros reportada por Taniguchi.	30

Esquema 19.- Reacción de formación del enlace C-S reportada por Morales-Morales.	31
Esquema 20.- Mecanismo de reacción propuesto para la tiolación de iodobenceno con disulfuros.	31
Esquema 21.- Método general de síntesis de los ligantes fosfinito derivados del 4,6-ditertbutilresorcinol.	32
Esquema 22.- Reacción de formación de los compuestos organometálicos tipo pinza Ni(II)-POCOP.	38
Esquema 23- Reacción de formación de enlace C-S a partir del difenildisulfuro y iodobenceno con catalizadores Ni(II)-POCOP.	63

Índice de Figuras

Figura 1. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPPh}_2)_2\}]$ (1).	34
Figura 2. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ (2).	35
Figura 3. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPBu}^t_2)_2\}]$ (3).	36
Figura 4. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPh}_2)_2\})]$ (4).	42
Figura 5. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPr}^i_2)_2\})]$ (5).	43
Figura 6. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPBu}^t_2)_2\})]$ (6).	44
Figura 7. Espectro de RMN de ^1H (300MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPh}_2)_2\})]$ (4).	47
Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (300MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPr}^i_2)_2\})]$ (5).	48
Figura 9. Espectro de RMN de ^{31}P (300MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPBu}^t_2)_2\})]$ (6).	49
Figura 10. Espectro de masas (FAB^+) del compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPh}_2)_2\})]$ (4).	51
Figura 11. Espectro de masas (FAB^+) el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPr}^i_2)_2\})]$ (5).	52
Figura 12. Espectro de masas (FAB^+) del compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPBu}^t_2)_2\})]$ (6).	53
Figura 13. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad de los compuestos (4), (5) y (6). (El desorden en el compuesto (6) es omitido por claridad).	56
Figura 14. Representación de la interacción n-n encontrada en el compuesto (4). (Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad).	59

Figura 15. Arreglo en cadena por interacciones n-n. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.	59
Figura 16. Interacciones C-H...n, los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones mencionadas son omitidos por claridad.	60
Figura 17. Arreglo lineal originado por interacciones débiles C-H...n. (Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones se omiten por claridad).	60
Figura 18. Arreglo formado por las interacciones n-n y C-H...n.	61
Figura 19. Proceso de filtrado por cánula bajo atmósfera inerte.	75

Índice de tablas

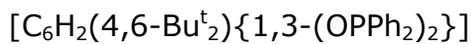
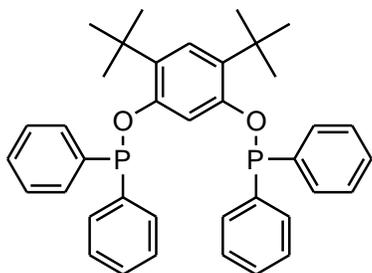
Tabla 1. Rendimientos y puntos de fusión registrados para los compuestos (4), (5) y (6).	39
Tabla 2. Fragmentos principales identificados en los espectros de masas (FAB⁺) obtenidos para los complejos Ni(II)-POCOP.	54
Tabla 3. Datos cristalográficos seleccionados de los compuestos (4), (5) y (6).	57
Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del átomo central, para los compuestos (4), (5) y (6).	58

Símbolos y Abreviaturas

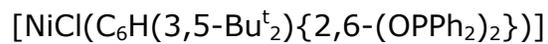
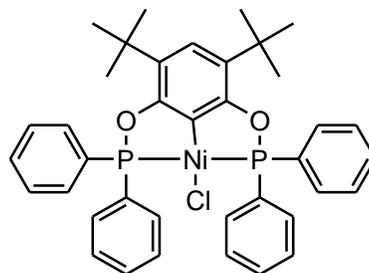
<i>Caracter</i>	<i>Significado</i>
°C	Grados Celsius
bpy	2,2'-Bipiridina
Bu ^t	Tertbutilo
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	Cloruro de metileno
CIPBu ^t ₂	Cloroditertbutilfosfina
CIPPh ₂	Clorodifenilfosfina
CIPPr ⁱ ₂	Clordiisopropilfosfina
COOEt	Acetato de Etilo
Cp	Ciclopentano
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DMF	N,N-Dimetilformamida
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos modalidad de iones positivos
g	Gramos
Me	Metilo
mg	Miligramos
mmol	Milimol
NEt ₃	Trietilamina
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Cloruro de Níquel (II) hexahidratado
OTf	Triflato
Ph	Fenilo
POCOP	Sistema tipo pinza Fosfinito-Carbono-Fosfinito

POCOP-Bu ^t	Sistema tipo pinza Fosfinito-Carbono-Fosfinito con grupos tertbuilo como sustituyentes del átomo de fósforo
POCOP-Ph	Sistema tipo pinza Fosfinito-Carbono-Fosfinito con grupos fenilo como sustituyentes del átomo de fósforo
POCOP-Pr ⁱ	Sistema tipo pinza Fosfinito-Carbono-Fosfinito con grupos isopropilo como sustituyentes del átomo de fósforo
ppm	Partes por millón
Pr ⁱ	Isopropilo

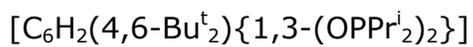
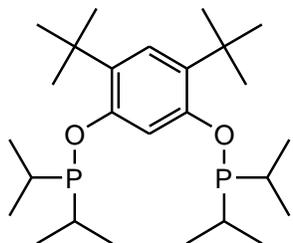
Compuestos sintetizados



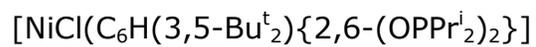
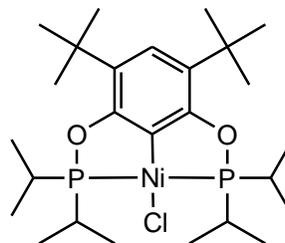
(1)



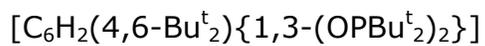
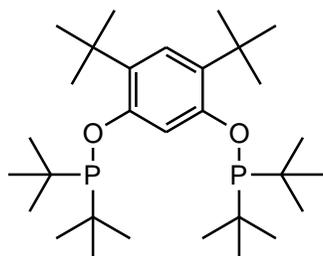
(4)



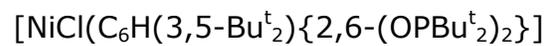
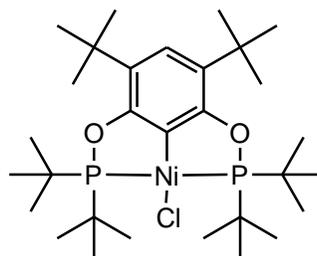
(2)



(5)



(3)



(6)

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de una serie de ligantes fosfinito de fórmula general $[C_6H_2(4,6-Bu^t_2)\{1,3-(OPR_2)_2\}]$ ($R = Ph, Pr^i, Bu^t$) y sus correspondientes derivados tipo pinza *POCOP* de Ni (II).

La síntesis de los ligantes se llevó a cabo a través de métodos previamente establecidos por el grupo de investigación, mediante el tratamiento de 4,6-ditertbutilresorcinol con la clorofosfina correspondiente utilizando NEt_3 como base.

La posterior reacción de estos ligantes con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en condiciones de reflujo, utilizando tolueno como disolvente, produce en todos los casos los compuestos Ni(II)-*POCOP* correspondientes.

Los ligantes fueron caracterizados mediante la técnica de RMN de ^{31}P , mientras que los compuestos tipo pinza Ni(II)-*POCOP* fueron completamente caracterizados a través de diferentes técnicas espectroscópicas como la RMN ^{31}P , RMN 1H , espectrometría de masas FAB^+ y en todos los casos por difracción de rayos X de monocristal.

Finalmente la serie compuestos de Ni(II) fueron evaluados como catalizadores en la reacción de tiolación de una serie de disulfuros con iodobenceno (formación de enlaces C-S).

Introducción

En los últimos años el estudio de los compuestos tipo pinza ha ido en aumento, debido a la gran cantidad de áreas en las cuales estos compuestos, han encontrado aplicación. Que incluyen su empleo como catalizadores en transformaciones orgánicas, como precursores de nanomateriales y más recientemente considerados como compuestos con potencial aplicación farmacéutica¹.

Sin embargo, la mayoría de los estudios sobre compuestos tipo pinza se han concentrado en sus derivados de Pd(II) y Pt(II) aunque hoy en día se conocen compuestos tipo pinza de prácticamente todos los metales de transición. Por otro lado, es importante remarcar el impacto económico que el uso de metales como el Paladio representa, ya que el costo de una investigación se ve directamente afectado por los insumos que se emplean en la misma, siendo esta una de las razones que han motivado el uso de Níquel como átomo central para el desarrollo del presente trabajo reduciendo así los costos de manera considerable². Esperando que en su aplicación como catalizadores, se obtenga el mismo o incluso mejor rendimiento que el de sus compuestos análogos de Paladio y Platino.

Es por esto que, el presente trabajo persigue el objetivo de estudiar la síntesis y reactividad de compuestos tipo pinza Ni(II)-POCOP con sustituyentes estéricamente impedidos en el anillo aromático, al estudiar cómo afecta al desempeño de estos compuestos, al incluir en su estructura grupos funcionales voluminosos, haciendo evidente el efecto estérico que estos representan.

¹ The Chemistry of Pincer Compounds, D. Morales-Morales, C. M. Jensen, Ed. ELSEVIER, **2007**.

² . M. Rosen, K. W. Quasdorf, D. A. Wilson, N. Zhang, A. Resmerita, N.K. Garg, V. Percec, *Chem. Rev.*, **111**,(2011), 1346-1416.

El objetivo antes planteado está basado en una de las propiedades más atractivas de los complejos tipo pinza que es la gran variedad de modificaciones que se pueden hacer sobre su estructura básica y por lo tanto el estudio de los efectos (estéricos o electrónicos) que pueden tener sobre las propiedades de estos compuestos, esperando por ejemplo; observar alguna tendencia en términos de facilidad o dificultad en la obtención de estas especies o bien de manera directa, una vez obtenidos, en su reactividad en alguna transformación orgánica de potencial relevancia a nivel industrial.

A continuación se presentan los resultados de este trabajo, después de una breve introducción a la química de estos interesantes compuestos.

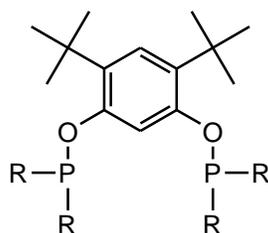
Objetivo General

Sintetizar y caracterizar compuestos fosfinito tipo pinza de Ni(II)-POCOP con sustituyentes voluminosos en el anillo aromático como una alternativa económica y de toxicidad reducida para su empleo como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-S.

Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar los ligantes fosfinito tipo pinza:

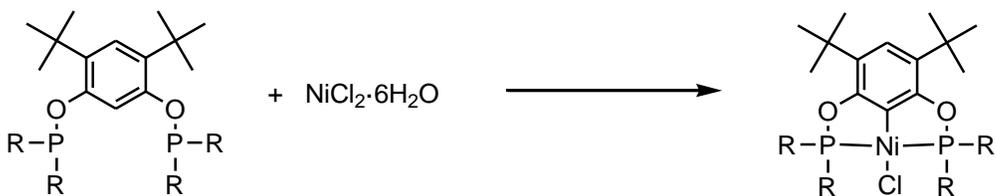
- $[C_6H_2(4,6-Bu^t_2)\{1,3-(OPPh_2)_2\}]$ **(1)**
- $[C_6H_2(4,6-Bu^t_2)\{1,3-(OPPr^i_2)_2\}]$ **(2)**
- $[C_6H_2(4,6-Bu^t_2)\{1,3-(OPBu^t_2)_2\}]$ **(3)**



R= Ph **(1)**, Prⁱ **(2)**, Bu^t **(3)**.

Esquema 1.- Estructura general de los ligantes a obtener.

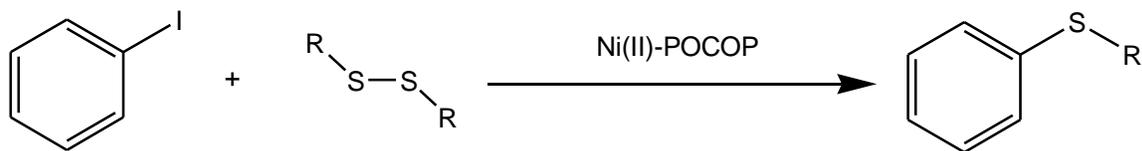
Estudiar la reactividad de estos ligantes frente a $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y caracterizar los compuestos a obtener (Esquema 2).



R= Ph **(4)**, Prⁱ **(5)**, Bu^t **(6)**.

Esquema 2.- Reacción general de formación de los fosfinitos Ni(II)-POCOP derivados del 4,6-ditertbutilresorcinol.

Con los derivados de Ni(II) obtenidos, realizar pruebas catalíticas en reacciones de acoplamiento C-S.(Esquema 3).

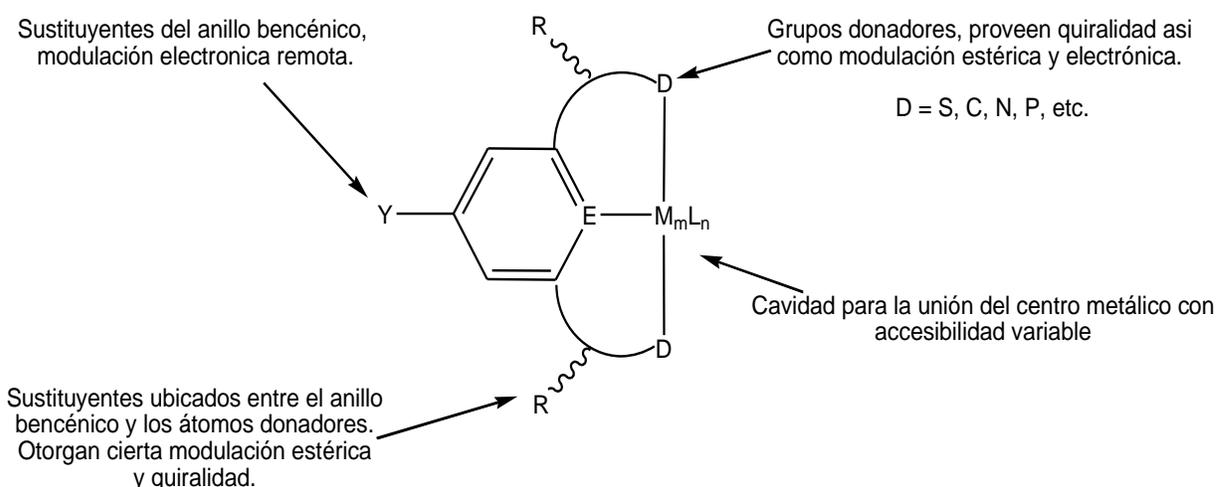


Esquema 3.- Reaccion de formación de enlaces C-S a partir de un disulfuro.

Antecedentes

Compuestos fosfinito tipo pinza POCOP

En 1976 Moulton y Shaw reportaron, por primera vez, una especie de compuestos que recibirían el nombre de "compuestos tipo pinza" debido a la coordinación tan peculiar que el ligante adopta alrededor del centro metálico. Los ligantes tipo pinza (Esquema 4), son moléculas orgánicas en las que los átomos donadores se encuentran organizados de tal forma que le confieren la capacidad de coordinarse de manera tridentada.



Esquema 4.- Representación general de un compuesto tipo pinza.

Existen diversos factores que hacen que los compuestos tipo pinza sean complejos atractivos para su estudio, por ejemplo, sus propiedades térmicas, ya que algunos compuestos de este tipo exhiben puntos de fusión superiores a los 200°C, es decir, poseen un gran estabilidad térmica³.

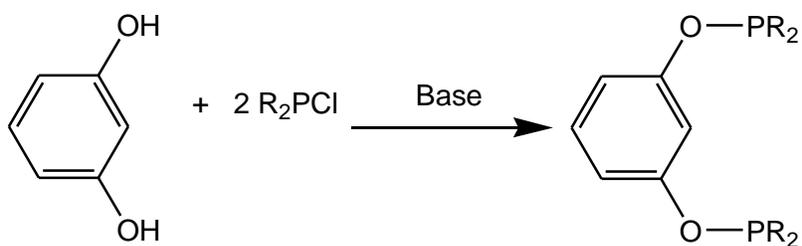
³ D. Morales-Morales, *Mini Reviews in Organic Chemistry*, 5, (2008), 141-152.

Además los complejos tipo pinza con metales de transición han atraído el interés de muchos científicos alrededor del mundo debido a su química tan versátil y a sus propiedades, que varían conforme lo hace su estructura básica en cualquiera de sus componentes, es decir, el metal de transición, el heteroátomo donador así como los diversos sustituyentes que este pueda tener además de los diferentes sustituyentes que se pueden incluir en el anillo aromático principal⁴.

De esta forma, actualmente existen una gran cantidad de compuestos tipo pinza, reconociéndose entre los más comunes los SCS, NCN, CNC y PCP nombrados así de acuerdo a sus átomos donadores, es decir, se conoce como PCP a aquellos compuestos que tienen fósforo como átomo donador, SCS a aquellos en los que se incluye azufre, etc. Si bien, la gama de modificaciones que pueden efectuarse sobre la estructura de los compuestos tipo pinza resulta fascinante, la síntesis de los mismos se realiza a través de una metodología en muchas ocasiones tediosa y complicada, razón por la cual los compuestos POCOP, cuya metodología de síntesis resulta más sencilla y menos engorrosa, se han situado como uno de los tipos de compuestos tipo pinza más estudiados en la actualidad. Además de que dichos complejos exhiben, en esencia las mismas características de estabilidad e incluso una mejor reactividad que algunos de sus análogos tipo PCP.

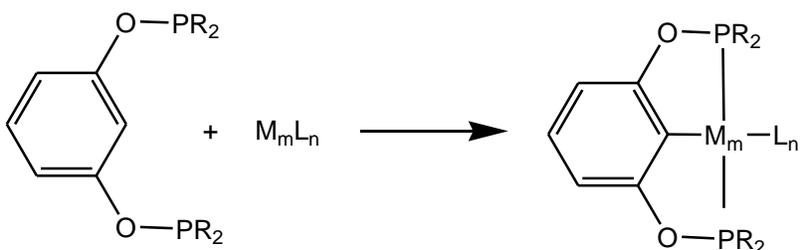
De manera general, la síntesis de los ligantes POCOP consiste en el tratamiento del resorcinol con la clorofosfina correspondiente en presencia de una base¹, dicha reacción se encuentra representada en el Esquema 5.

⁴ C.C. Eichman, I. P. Stambuli, *Molecules*, 16, (2011), 590-680.



Esquema 5.- Reacción de formación de un ligante POCOP.

Mientras que la síntesis del compuesto organometálico tipo pinza, se logra las más de las veces simplemente tratando al ligante con una sal del metal deseado⁵ (Esquema 6).

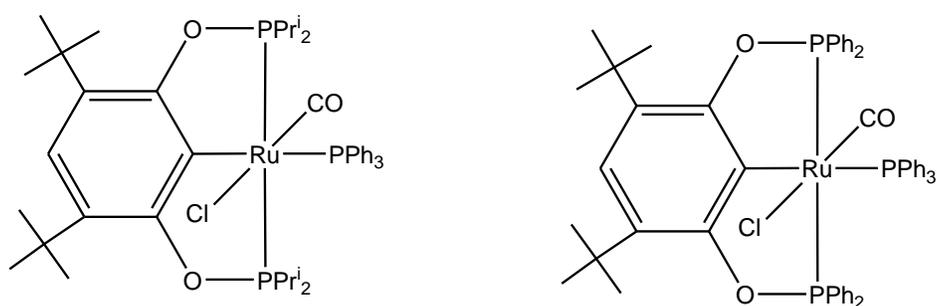


Esquema 6.- Reacción de formación de un compuesto organometálico tipo pinza POCOP.

Desde que la metodología de obtención de los fosfinitos tipo pinza fue dada a conocer, una gran cantidad de investigadores han enfocado sus estudios a observar el cambio de las propiedades que exhiben dichos compuestos al modificar la estructura básica de los ligantes precursores.

⁵ V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Letters*, 47, (2006), 5059- 5062.

Tal es el caso de Robín B. Bedford quien en el 2006 presentó la síntesis y caracterización de diversos fosfinitos tipo pinza de Rutenio⁶ provenientes del 4,6-ditertbutilresorcinol, los cuales se representan en el Esquema 7, demostrando que no solo es posible su obtención sino también que la formación de estos depende directamente de las características de sus sustituyentes, es decir, del efecto estérico que estos otorgan a la molécula y también de manera fundamental del precursor metálico empleado.



Esquema 7.- Compuestos derivados de 4,6-ditertbutilresorcinol de Rutenio reportados por Bedford.

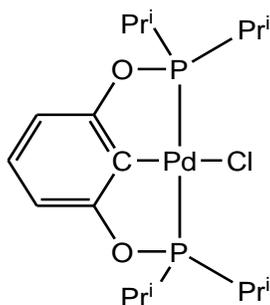
Si bien la modificación de los componentes de la estructura orgánica ha ampliado enormemente el potencial de los compuestos tipo pinza, es importante destacar que la manipulación del centro metálico los hace aún más interesantes para el ámbito de la catálisis, razón por la cual han recibido notable atención los compuestos tipo pinza de Pd, Pt, Rh, y Ru, aumentando así la cantidad de compuestos y reacciones que se han reportado en años recientes utilizando estos complejos. Sin embargo a últimas fechas ha ido creciendo el interés por los compuestos tipo pinza de Níquel ya que representa una alternativa de bajo costo, haciéndolo una opción mas accesible y de menor toxicidad que con otros metales de transición⁷.

⁶ R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, S. J. Coles, S. M. Draper, M. B. Hursthouse, P. N. Scully, *Inorg. Chem. Acta*, 359, (**2006**), 1870-1878.

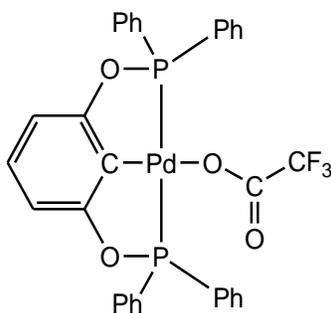
⁷ T. Chen, L. Yang, L. Li, K. Huang, *Tetrahedron*, 68, (**2012**), 6152-6157.

Complejos POCOP de Ni

Los compuestos tipo pinza de paladio basados en grupos donadores bis-fosfinito dados a conocer en 2000 por los grupos de investigación de Morales-Morales, Jensen (Esquema 8) y Bedford (Esquema 9) han demostrado ser altamente efectivos promoviendo las reacciones de acoplamiento, tales como Heck y Suzuki. Desde entonces los complejos POCOP de otros metales han ido surgiendo y algunos de ellos han demostrado tener incluso una mejor reactividad en comparación a sus compuestos análogos, es decir, los complejos PCP¹.

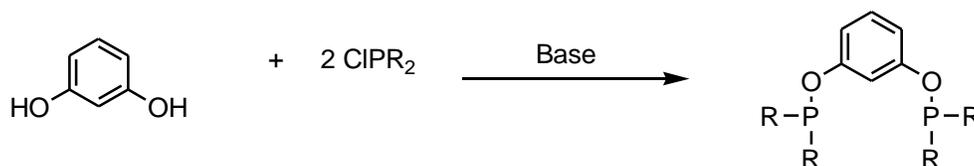


Esquema 8.- Compuesto reportado por Morales-Morales- y Jensen.



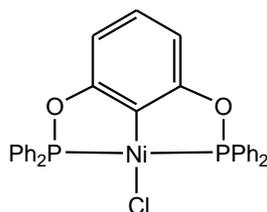
Esquema 9.- Compuesto reportado por Bedford

La síntesis de los ligantes POCOP resulta sumamente conveniente debido a su fácil operación mientras que su capacidad para someterse a la metalación es similar a la de los ligantes PCP, haciendo esta familia de ligantes y complejos muy atractivos para estudios de reactividad (Esquema 10).



Esquema 10.- Reacción general de síntesis de ligantes POCOP.

El primer compuesto POCOP de Níquel (POCOP-Ph)NiCl, fue presentado en el 2006 por el grupo de investigación de Morales-Morales⁵ (Esquema 11) y poco tiempo después Pandarus^{8,9} reportó los complejos (POCOP-Prⁱ)NiX (X=Cl, Br, I), abriendo así el campo de los fosfinitos POCOP de Níquel. Estos estudios hicieron hincapié en la importancia que tiene el precursor de Níquel para la síntesis de sus complejos POCOP, demostrando que la mínima diferencia influye de manera directa, tal es el caso de los complejos NiBr₃L_n (L=THF o MeCN n=1.5 o mayor) que mostraron ser mejores comparados con NiBr₂ para la formación del fosfinito correspondiente. Además, se ha observado que los precursores bromados generan reacciones más limpias y con rendimientos superiores a aquellas que involucran los análogos de cloro ó iodo. Otros precursores tales como el [Ni(AcO)₂] o el [Ni(NO₃)₂] resultaron también menos efectivos, aunque poco esfuerzo se ha invertido en la optimización de la reacción de metalación con estos precursores.



Esquema 11.- Primer compuesto POCOP de Níquel reportado.

⁸ V. Pandarus, D. Zargarian, *Chem Commun.*, (2007), 978–980.

⁹ V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics.*, 26, (2007), 4321–4334.

Durante la búsqueda de los factores que influyen directamente la síntesis de los compuestos POCOP, se encontró que la presencia de una base como DMAP ó NEt_3 resulta benéfica en cuestiones de rendimiento, como es el caso del compuesto $[(\text{POCOP-Ph})\text{NiBr}]$, el cual puede obtenerse con un rendimiento del 80-95% en una reacción a temperatura ambiente a partir del ligante POCOP con $[\text{NiBr}_2(\text{MeCN})]$ en presencia de NEt_3 ; de igual forma, trabajos recientes muestran que es posible obtener rendimientos del 90% o superiores y en escala de gramos, gracias a la inclusión de una base en la reacción. Sin embargo, cabe mencionar que las bases afectan sólo a los rendimientos de los complejos finales y no son esenciales para la reacción de metalación del enlace C-H; de hecho Morales-Morales ha reportado que el complejo $[(\text{POCOP-Ph})\text{NiCl}]$ puede ser preparado con un rendimiento del 80% sin la adición de base alguna, aunque no resulta claro cómo el HCl generado *in-situ* es neutralizado o removido del medio de reacción, siendo este último punto importante para entender el mecanismo de la metalación con Ni.

La formación de los complejos $[(\text{POCOP})\text{NiX}]$ también se ve afectada por los sustituyentes sobre el átomo de fósforo debido al efecto que estos causan sobre la capacidad de coordinación del ligante, por ejemplo, la formación del $[(\text{POCOP-Ph})\text{NiBr}]$ resulta más lenta que la del complejo $[(\text{POCOP-Pr}^i)\text{NiBr}]$, (12 horas a temperatura ambiente vs. minutos).

Otros Ni-halógeno derivados POCOP reportados recientemente por Salah y colaboradores, incluyen el compuesto $[(\text{POCOP-Ph})\text{NiBr}]$ mientras que Guan y colaboradores han reportado la síntesis de los compuestos $[(\text{POCOP-R})\text{NiCl}]$

Otra peculiaridad sobre los compuestos POCOP es que el átomo de fósforo suele estar sustituido por grupos voluminosos, por lo que el sistema (POCOP-CH_3) , reportado por el grupo de investigación de Guan, es de particular interés pues se conocen muy pocos complejos POCOP donde los sustituyentes del fósforo resultan ser tan pequeños.

Si bien, todos los factores antes mencionados influyen en la síntesis de estos compuestos, también resulta importante destacar las propiedades que muestran una vez obtenidos. La mayoría de los complejos tipo pinza muestran alta estabilidad térmica y los complejos POCOP no son la excepción, por ejemplo las disoluciones de (POCOP-Prⁱ)NiX en DMF pueden ser calentadas hasta los 200°C sin sufrir alteración alguna, además dichos complejos son estables en estado sólido cuando se les expone al medio, sin embargo, las mismas especies en disolución sufren descomposición de manera gradual bajo las mismas condiciones.

Basados en que los grupos fosfinito son más ácidos que las fosfinas de las que provienen, los potenciales de reducción de los sistemas POCOP indican que estos complejos son más difíciles de oxidar y estudios estructurales indican que poseen menores distancias de enlace Ni-C y Ni-P que sus análogos PCP, siendo esto congruente con las propiedades que ostentan¹⁰.

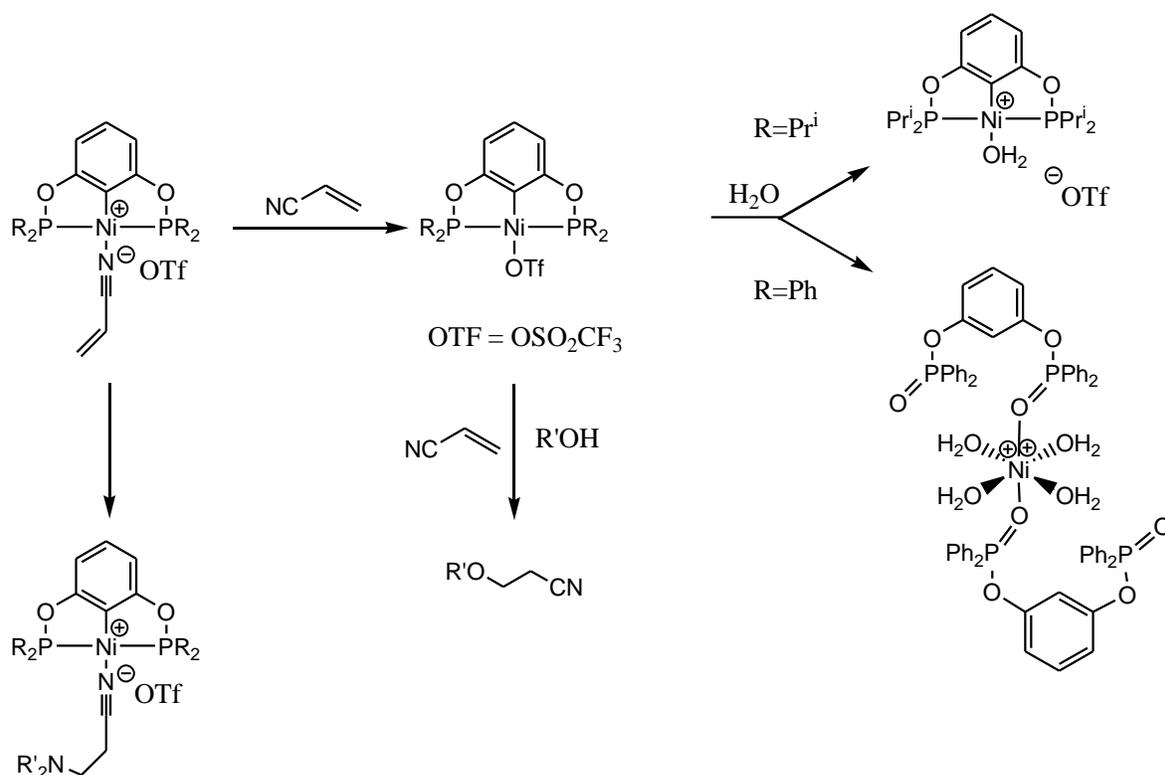
¹⁰ D. Zargarian, A. Castoguary, D. M. Spasyuk, *Organomet Chem*, 40, (2013), 131-174.

Reactividad de los complejos POCOP de Ni

Aductos catiónicos de acrilonitrilo con ligantes POCOP, pre-formados o generados *in-situ* han mostrado buena reactividad como ácidos de Lewis en hidroaminaciones tipo Michael que conllevan a la formación del enlace C-N. Los datos de IR del $[\text{LNi}(\text{NCR})]^+$ donde L= POCOP, son particularmente útiles para evaluar el carácter electrofílico del fragmento catiónico $[\text{LNi}]^+$ y por extensión, la fuerza como donador del ligante pinza. La comparación de los valores del número de onda $\nu(\text{CN})$ en los complejos POCOP y PCP indica que los cationes base POCOP son más electrofílicos que sus análogos PCP lo cual es consistente con la mayor reactividad de los complejos POCOP en la promoción de la reacción de hidroaminación tipo Michael.

Además, la actividad catalítica de los precursores POCOP^R varía en función de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo, en compuestos con isopropilos, se observa mayor actividad catalítica para la hidroaminación del acrilonitrilo, especialmente en presencia de NEt_3 como agente de transferencia de H^+ debido a que la amina compite con el acrilonitrilo por la coordinación con el Níquel en el compuesto análogo de fenilo. Sin embargo, este último promueve la formación del enlace C-N en presencia de pequeñas cantidades de agua como agente transferente de H^+ .

De igual manera el compuesto $[(\text{POCOP-Ph})\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)]$ resulta ser un mejor catalizador para la alcoholisis del acrilonitrilo comparado con su análogo de isopropilo (Esquema 12). Resulta interesante observar que, mientras las aminaciones tipo Michael proceden más fácilmente con aminas nucleofílicas, la formación del enlace O-C (alcoholisis) procede mejor con alcoholes menos nucleofílicos. Observaciones experimentales indican que la reacción de alcoholisis procede a través de especies Ni-OR neutras¹⁰.

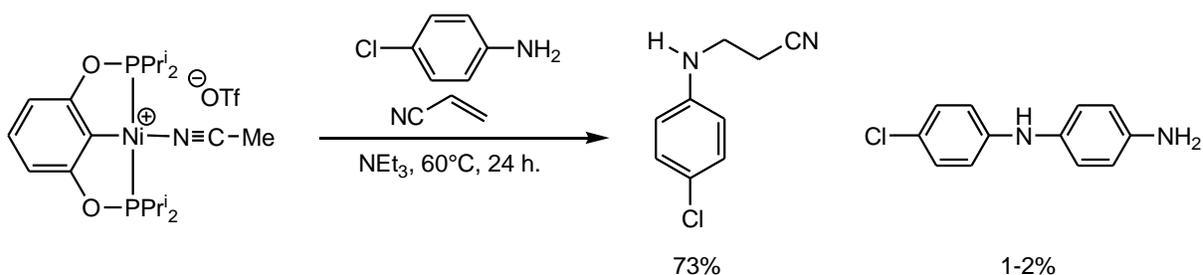


Esquema 12.- Reactividad del complejo [(POCOP)Ni(OTf)]

La naturaleza de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo también influye en la reactividad de los complejos POCOP de Níquel. Por ejemplo, los complejos triflato [(POCOP^R)Ni(OSO₂CF₃)] reaccionan de manera diferente con el agua dependiendo de la naturaleza del sustituyente R; el grupo triflato en el compuesto con isopropilos se desplaza fácilmente al entrar en contacto con la humedad ambiental para formar el correspondiente aducto con agua [(POCOP-Prⁱ)-Ni(OH₂)] [OSO₂CF₃], mientras que el análogo de fenilo sufre una hidrólisis oxidativa en presencia de un exceso de agua, dando lugar a un compuesto dicatiónico octaédrico poco común con cuatro moléculas de agua como ligantes y dos grupos P=O (Esquema 12).

Otro ejemplo claro de la influencia de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo, se ubica en el compuesto [(POCOP-Prⁱ)NiR] donde es posible sintetizar y caracterizar fácilmente aquellos derivados en los que R=Me y Et, mientras que los análogos del correspondiente POCOP de fenilo no se pueden sintetizar.

Por otro lado, numerosas observaciones se han realizado durante el estudio de hidroaminaciones tipo Michael promovidas por sistemas POCOP-Ni, inicialmente la reacción de la *p*-cloroanilina con acrilonitrilo catalizada por un complejo $[(\text{POCOP-Pr}^i)\text{Ni}(\text{NCR})]^+$ lleva a la formación del enlace N-C_{acrilonitrilo} además de otros productos a nivel de trazas derivados de la formación inesperada del enlace N-C_{arilo} (Esquema 13).

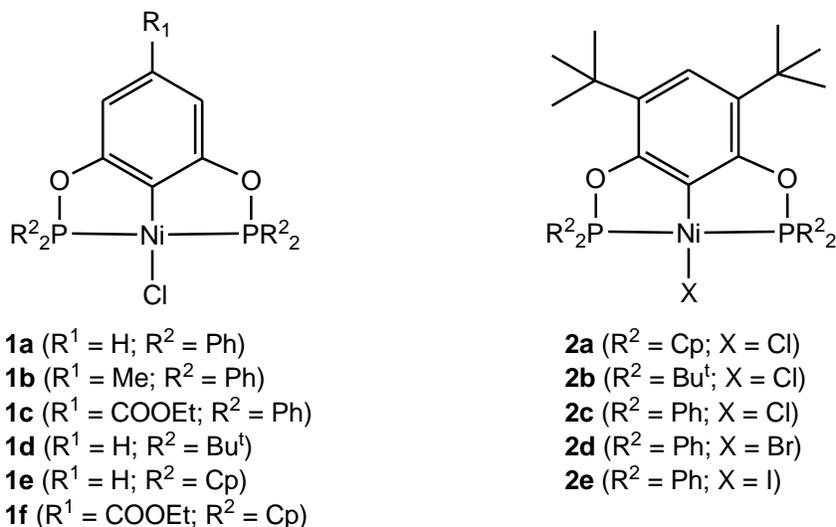


Esquema 13.- Formación de enlaces C-N promovidas por un compuesto POCOP de Níquel.

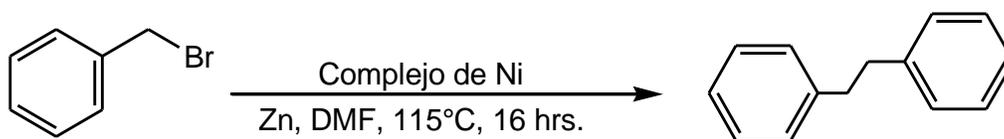
Un reporte reciente realizado por el grupo de investigación de Sun, ha mostrado que el complejo $[(\text{POCOP-Ph})\text{NiCl}]$ puede catalizar la reacción de formación del enlace C-C que involucra el acoplamiento a temperatura ambiente de $\text{RC}\equiv\text{Cl}$ y $\text{R}'\text{-X}$ (R= Ph, SiMe₃; R= alquil; X= Cl, Br, I.) Se ha observado también que la reacción procede mejor con halogenuros primarios (I > Br > Cl).

El tipo de disolvente utilizado parece ser un factor crucial en el éxito de la reacción, siendo la NMP ó la DMF las mejores opciones en disolventes, de hecho el acoplamiento $\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{sp}}^3$ parece llevarse a cabo en NMP con un 50% de rendimiento incluso en ausencia de Ni¹⁰.

En la misma temática, un ejemplo muy reciente es el reportado por Tao Chen y su grupo de investigación, quienes en 2012 han dado a conocer la síntesis y la estructura de los compuestos Ni(II)-POCOP⁷ presentados en el Esquema 14. Estos compuestos fueron empleados en reacciones de formación de enlaces C-C obteniéndose en todos los casos un rendimiento superior al 75%, para la reacción mostrada en el Esquema 15.



Esquema 14.- Compuestos Ni(II)-POCOP presentados por Tao Chen.



Esquema 15.- Reacción de formación de enlace C-C.

Reacciones de formación de enlaces C-S

Cuando se habla de reacciones de acoplamiento cruzado, estas son comúnmente asociadas a la catálisis asistida por paladio, es como si ambos términos fueran componentes inseparables de un mismo idioma. Durante la última década se ha dado un gran desarrollo de las metodologías para la formación de enlaces C-C y C-heteroátomo catalizadas por paladio, lo cual ha impulsado esta forma de pensar.

Se requiere de un gran esfuerzo para darse cuenta de que el acoplamiento cruzado es en realidad mucho más antiguo y que existe un metal que antecede al paladio en este tipo de reacciones, el cobre.

Tanto la reacción de Ullmann como otros métodos muy relacionados son conocidos desde hace más de un siglo y se han utilizado para la formación de enlaces C-N, C-S, C-O, entre otros. La formación de enlaces C-C ha sido exitosa utilizando como herramienta principal la química de los organocupratos¹¹.

El uso de metales de transición como catalizadores ha cambiado dramáticamente la cara de la química orgánica moderna al introducir una amplia variedad de metodologías de síntesis novedosas.

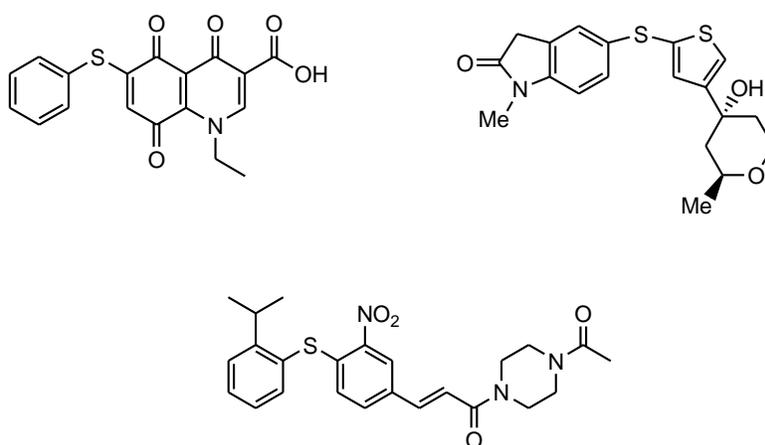
Un gran número de sistemas catalíticos han sido desarrollados en años recientes que son aplicados en transformaciones altamente selectivas de toda clase de compuestos orgánicos. Siendo así que resulta de particular interés los fascinantes logros catalíticos alcanzados en el campo de la formación de enlaces carbono-heteroátomo, ya que ha sido posible el desarrollo de sistemas catalíticos de alta eficiencia para la formación de enlaces C-N, C-O y C-P así como muchos otros enlaces C-Z (Z=Si, B, Ge, etc).

¹¹ I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Coordination Chemistry Rev.*, 248, (2004) 2337-2364.

Hasta hace poco tiempo la formación eficiente y selectiva de enlaces C-S catalizada por metales de transición se mantenía relativamente inexplorada en comparación con los métodos desarrollados para la formación de otros enlaces C-Heteroátomo. El envenenamiento del catalizador por las especies azufradas, en particular los tioles y disulfuros (RSH y R₂S₂) era uno de los factores limitantes para dicho desarrollo, de hecho se ha reportado que aún con bajas concentraciones estas especies pueden desactivar de manera rápida e irreversible un catalizador.

El problema se ha ido superado de manera exitosa en las últimas décadas, pues se han encontrado excelentes sistemas catalíticos para la formación del enlace C-S, llevando así al desarrollo de metodologías para la síntesis orgánica llegando incluso a extenderse hacia la formación de enlaces análogos C-Se e incluso existen algunos ejemplos de la formación de enlaces C-Te¹².

La creciente necesidad de progresar en la química de la formación del enlace C-S está garantizada, al menos en el ámbito farmacéutico, ya que en gran cantidad de productos naturales y sintéticos (Esquema 16), que exhiben actividad farmacológica contra diferentes tipos de cáncer, VIH, Alzheimer y asma entre otras enfermedades, existe la presencia de grupos diarilsulfuro, por lo que representan un campo de aplicación vasto y abierto a la exploración⁴.

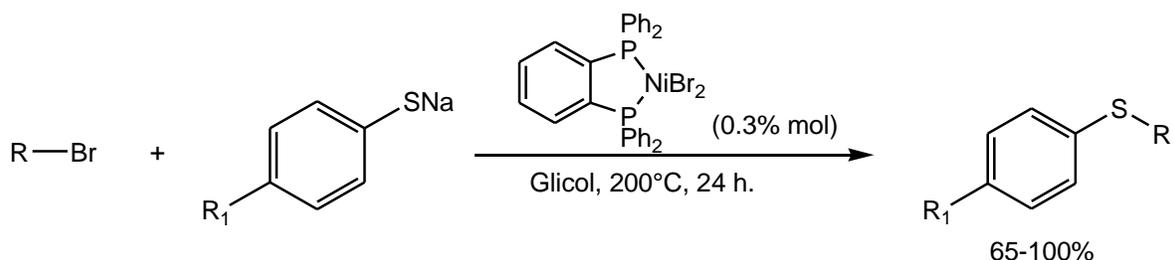


Esquema 16.- Algunos compuestos con aplicación farmacéutica que presentan arilsulfuros.

¹² I. P. Beletskaya, V.P. Ananikov, *Chem. Rev.*, 111, (2001), 1596-1636.

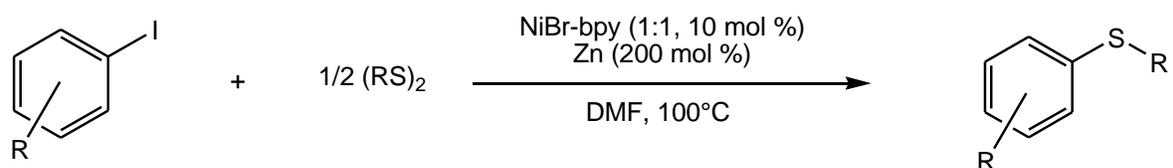
Reacciones de formación de enlaces C-S catalizadas por complejos de Ni(II)

En 1987 Cristau⁴ y sus colaboradores reportaron un proceso para la síntesis de biarilsulfuros utilizando como catalizador un complejo de Ni(II) con un ligante fosfino bidentado (Esquema 17). En este caso, la reacción requiere altas temperaturas y largos tiempos de reacción obteniendo buenos rendimientos.



Esquema 17.- Reacción de formación de diarilsulfuros reportada por Cristau.

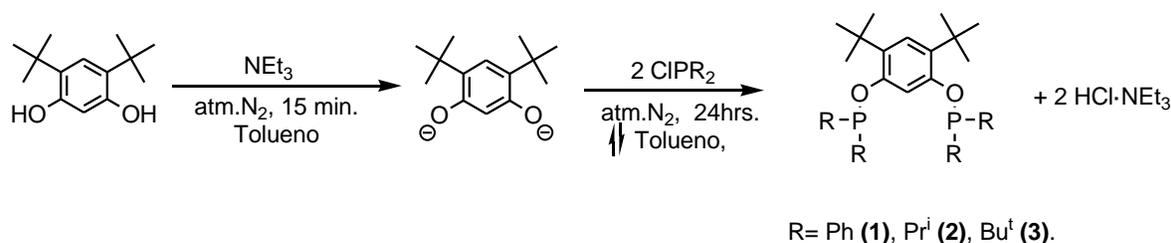
Por otro lado en 2004 Taniguchi reportó la arilación de disulfuros en presencia de bromuro de bipyridil níquel, utilizando Zn como base, partiendo del yodobenceno⁴ (Esquema 18).



Esquema 18.- Reacción de arilación de disulfuros reportada por Taniguchi.

Síntesis y caracterización de los Ligantes Fosfinito POCOP
 $[C_6H_2(4,6-Bu^t)_2\{1,3-(OPPh_2)_2\}]$ (1), $[C_6H_2(4,6-Bu^t)_2\{1,3-(OPPr^i)_2\}]$
(2) y $[C_6H_2(4,6-Bu^t)_2\{1,3-(OPBu^t)_2\}]$ (3)

La preparación de los ligantes de interés (Esquema 21) consiste en el tratamiento del 4,6-ditertbutilresorcinol con NEt_3 promoviendo así la desprotonación del resorcinol, para finalmente hacerlo reaccionar con la fosfina correspondiente obteniendo el ligante deseado.



Esquema 21.- Método general de síntesis de los ligantes fosfinito derivados del 4,6-ditertbutilresorcinol.

Esta metodología se elige como la más adecuada debido a que no sólo resulta sencilla sino que, de acuerdo a evaluaciones previas realizadas por el grupo de trabajo empleando otros derivados del resorcinol, dichas condiciones llevan a la obtención exitosa y con altos rendimientos del producto deseado.

Los tres compuestos se presentan **(1)**, **(2)** y **(3)** como aceites de color amarillo/ámbar, sensibles al oxígeno y humedad ambiental.

Debido a la naturaleza de estos compuestos, sólo fueron caracterizados por RMN de ^{31}P . Se ha elegido esta técnica debido a que no sólo permite que la muestra se prepare bajo condiciones de atmósfera inerte, sino que es el núcleo de fósforo quien proporciona información determinante sobre la formación del ligante, además de que permite tener una idea clara de la pureza del mismo.

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P

Toda vez que los ligantes son muy similares estructuralmente, el análisis de estos ligantes se hará de manera conjunta destacando las diferencias y posibles tendencias debidas al cambio en los sustituyentes R sobre los átomos de fósforo.

En el espectro de RMN de ^{31}P para el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPPh}_2)_2\}]$ **(1)** (Figura 1), se observa, un singulete a un desplazamiento químico de δ 108.89 ppm; de igual forma, en el espectro obtenido para el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ **(2)** (Figura 2) se destaca entre las señales presentes, aquella que se encuentra a δ 138.12 ppm, mientras que en el espectro del ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPBu}^t_2)_2\}]$ **(3)** (Figura 3), se aprecia un singulete a un desplazamiento químico de δ 146.22 ppm.

Todas las señales mencionadas anteriormente se asignan respectivamente a los dos átomos de fósforo presentes en cada molécula al ser química y magnéticamente equivalentes.

Los valores obtenidos en la RMN de ^{31}P para los ligantes **(1)** y **(3)** son similares a los reportados por Tao Chen y colaboradores⁷.

A continuación se presentan los espectros de RMN ^{31}P obtenidos para cada ligante.

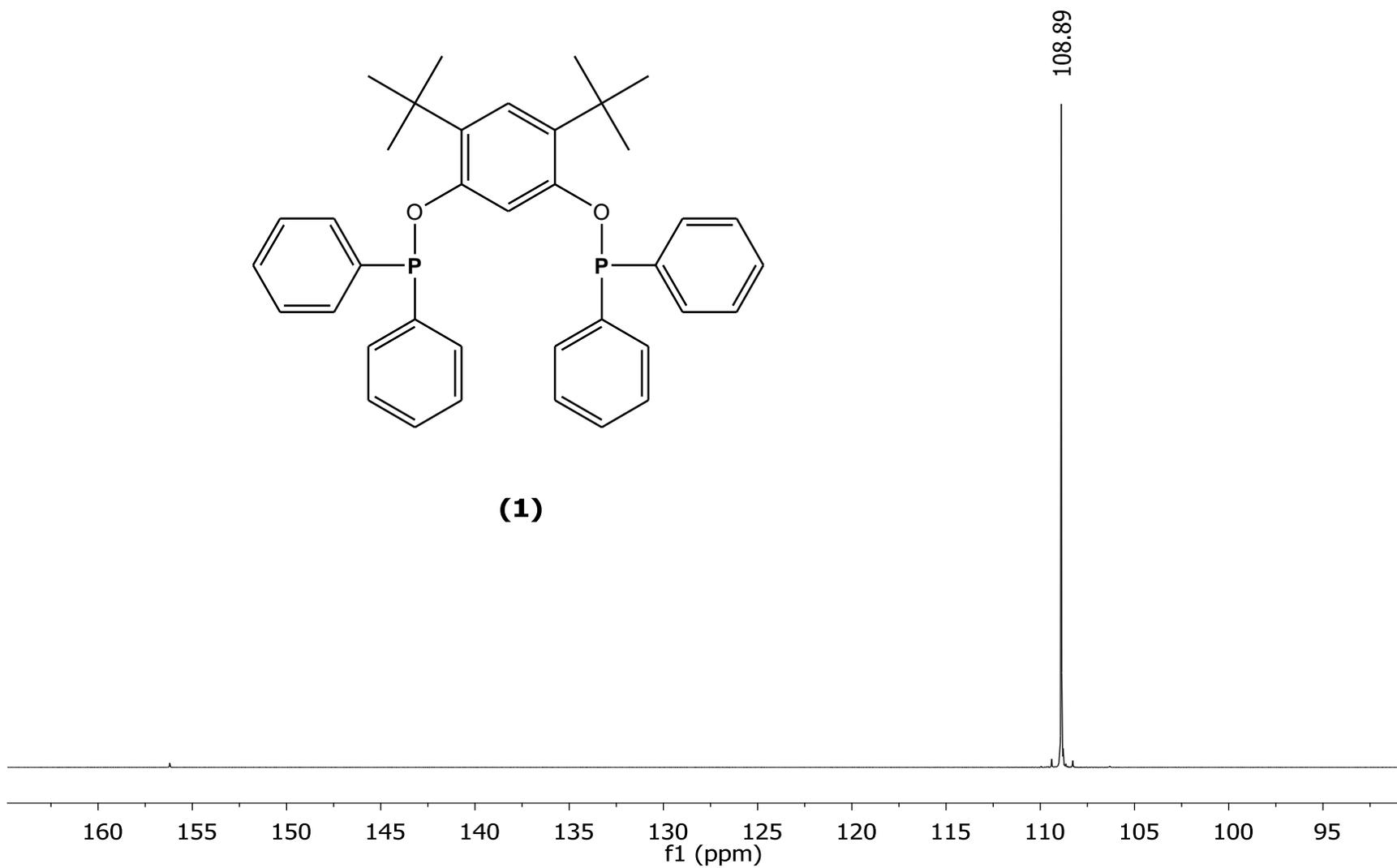


Figura 1. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) del ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPh}_2)_2\}]$ **(1)**.

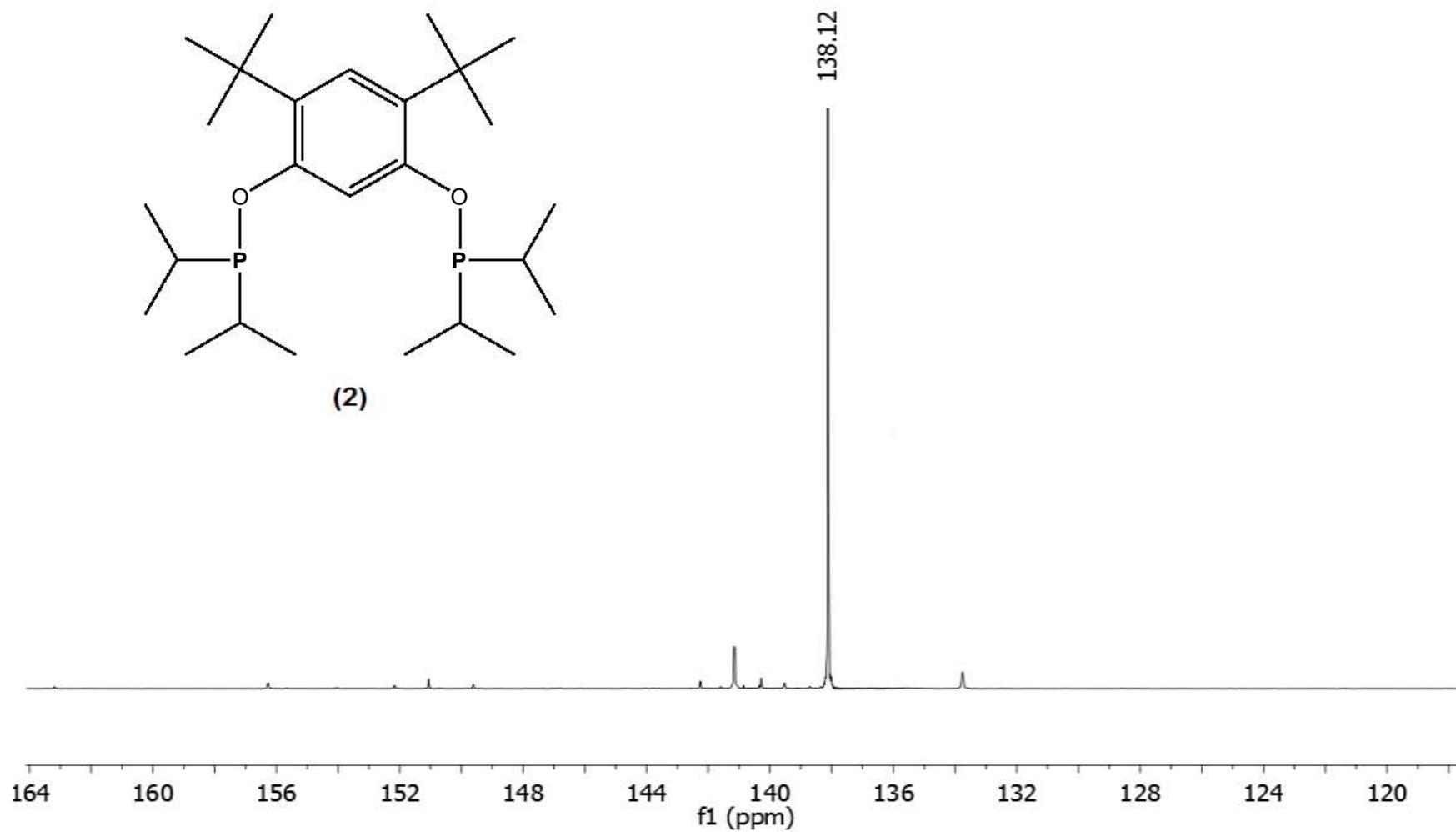


Figura 2. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPPr}^i_2)_2\}]$ (2).

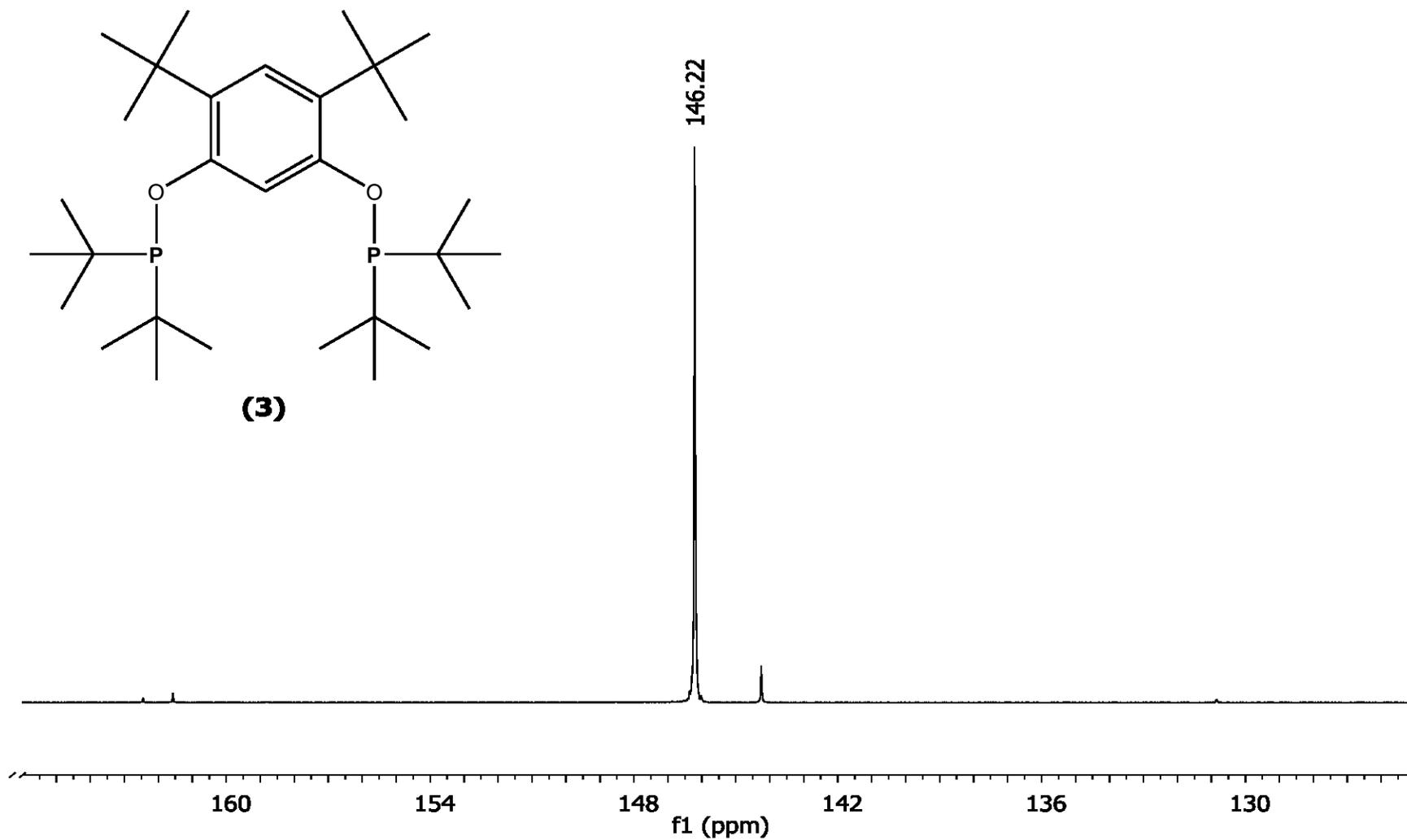


Figura 3. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el ligante $[\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Bu}^t_2)\{1,3\text{-(OPBu}^t_2)_2\}]$ (3).

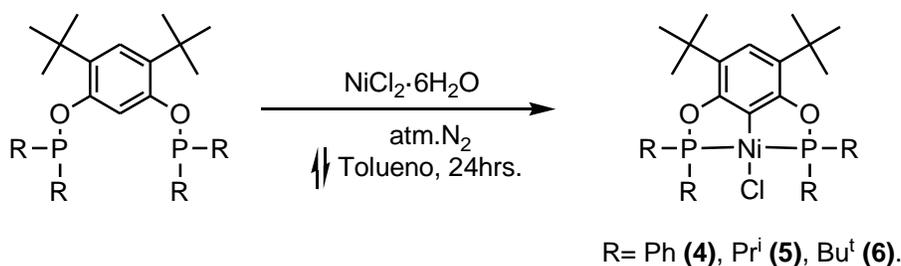
Como se mencionó anteriormente, la simpleza de los espectros permite a primera vista identificar los ligantes sintetizados, estos espectros también permiten tener una idea de la pureza con la que los compuestos se están obteniendo ya que si sólo una señal es observada indica que al menos en fósforo, sólo se tiene un compuesto, esto es notable ya que la mayoría de las veces, las impurezas de estas especies van asociadas a otros derivados de fósforo, productos de descomposición e inclusive clorofosfina sin reaccionar.

Adicionalmente los desplazamientos químicos observados de δ 108.89 ppm para fenilo, δ 138.12 para isopropilo y de δ 146.22 ppm para tertbutilo, permiten ver el efecto inductivo de estos sustituyentes sobre los átomos de fósforo donde, como era de esperarse, el grupo tertbutilo es el que "mete" más densidad electrónica al átomo de fósforo haciendo que el desplazamiento químico de su señal sea la que se encuentra en campo más bajo, congruente con que sea la fosfina más básica¹³.

¹³ T. Allman, R.G. Goel, *Can. J. Chem.*, 60, (**1982**), 716-722.

Síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos tipo pinza Ni(II)-POCOP $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{2,6-(OPPh}_2)_2\})]$ **(4)**, $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{2,6-(OPPr}^i_2)_2\})]$ **(5)** y $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{2,6(OPBu}^t_2)_2\})]$ **(6)**

El procedimiento general para la formación de los compuestos $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{1,3-(OPPh}_2)_2\})]$ **(4)**, $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{1,3-(OPPr}^i_2)_2\})]$ **(5)** y $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{1,3-(OPBu}^t_2)_2\})]$ **(6)** consiste en la reacción de una disolución del ligante fosfito con una suspensión de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en tolueno en condiciones de reflujo (Esquema 22).

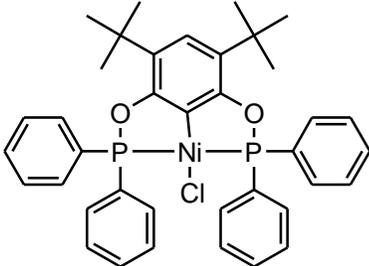
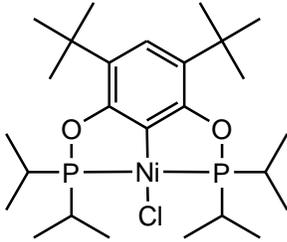
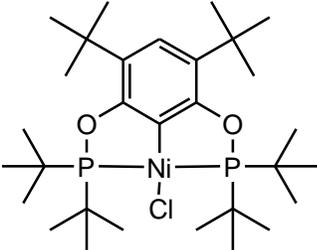


Esquema 22.- Reacción de formación de los compuestos organometálicos tipo pinza Ni(II)-POCOP

En el apartado "Procedimiento Experimental" de esta tesis se describirá de manera detallada la metodología seguida para la obtención de cada compuesto, así como de los ligantes precursores.

Para la caracterización de los compuestos fosfito tipo pinza Ni(II)-POCOP se utilizaron diversas técnicas espectroscópicas como RMN de ^1H , RMN de ^{31}P , espectrometría de masas FAB^+ y difracción de Rayos-X de monocristal; a continuación se presentan los resultados obtenidos para cada compuesto.

Tabla 1. Rendimientos y puntos de fusión registrados para los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)**.

Compuesto	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
 <p>[NiCl(C₆H(3,5-Bu^t₂){1,3-(OPPh₂)₂})] (4)</p>	25.83	232-234
 <p>[NiCl(C₆H(3,5-Bu^t₂){1,3-(OPPr_i)₂})] (5)</p>	40.62	179-180
 <p>[NiCl(C₆H(3,5-Bu^t₂){1,3-(OPBu^t)₂})] (6)</p>	14.17	276-278

En la Tabla 1. se muestra el punto de fusión .y el rendimiento obtenido para cada compuesto, en base al NiCl₂·6H₂O. Los altos puntos de fusión obtenidos son prueba de la gran estabilidad térmica que presentan los compuestos tipo pinza Ni(II)-POCOP, indicando a su vez la dificultad que acarrea su formación conforme aumenta el impedimento estérico provocado por los grupos sustituyentes sobre el átomo de fósforo.

Por ejemplo, el compuesto **(6)** presenta un bajo rendimiento y un punto de fusión sumamente alto lo cual indica que, si bien su formación resulta difícil, una vez sintetizado, tiene una gran estabilidad.

El caso contrario se presenta en el compuesto **(5)** donde los sustituyentes del fósforo son grupos isopropilo, los cuales provocan un menor efecto estérico, obteniendo así el rendimiento más alto y el menor punto de fusión de entre los tres compuestos evaluados.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P

En el espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **(4)** (Figura 4) se observa una sola señal a un desplazamiento químico de δ 141.52 ppm; de manera similar, el espectro del compuesto **(5)** (Figura 5) muestra un singulete en δ 182.08 ppm mientras que en el espectro del compuesto **(6)** (Figura 6) se observa una señal en δ 186.40 ppm, lo cual coincide con lo esperado para cada caso ya que dichos singuletes corresponden a ambos átomos de fósforo en cada molécula debido a que son magnéticamente equivalentes.

Esto a su vez, es indicativo de la pureza de los compuestos sintetizados al presentar una sola señal en todos los casos, lo cual implica que se ha obtenido sólo un compuesto, en cuanto a fósforo se refiere.

En todos los casos es posible observar un desplazamiento de la señal del fósforo hacia campo bajo con respecto al ligante precursor correspondiente, lo cual era de esperarse ya que cuando se ha coordinado el fósforo con el níquel, la densidad electrónica alrededor del fósforo disminuye (cede su par electrónico para reducirse) provocando así el desplazamiento de su señal hacia campo bajo.

Los valores obtenidos en la RMN de ^{31}P para los compuestos **(4)** y **(6)** son coincidentes con los reportados por Tao Chen y colaboradores⁷.

A continuación se presentan los espectros de RMN ^{31}P obtenidos para cada compuesto.

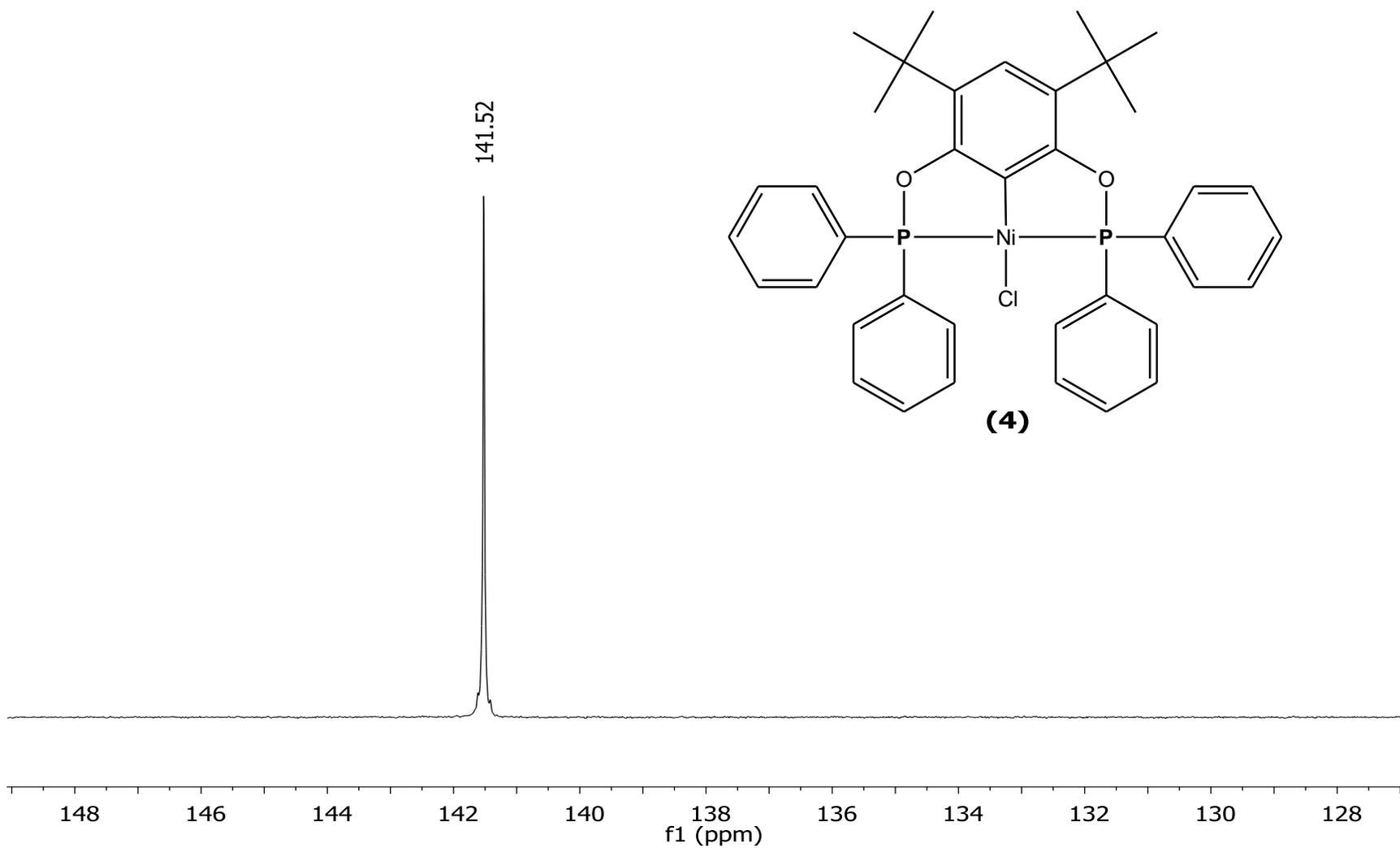


Figura 4. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_3(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-}(\text{OPh}_2)_2\})]$ **(4)**.

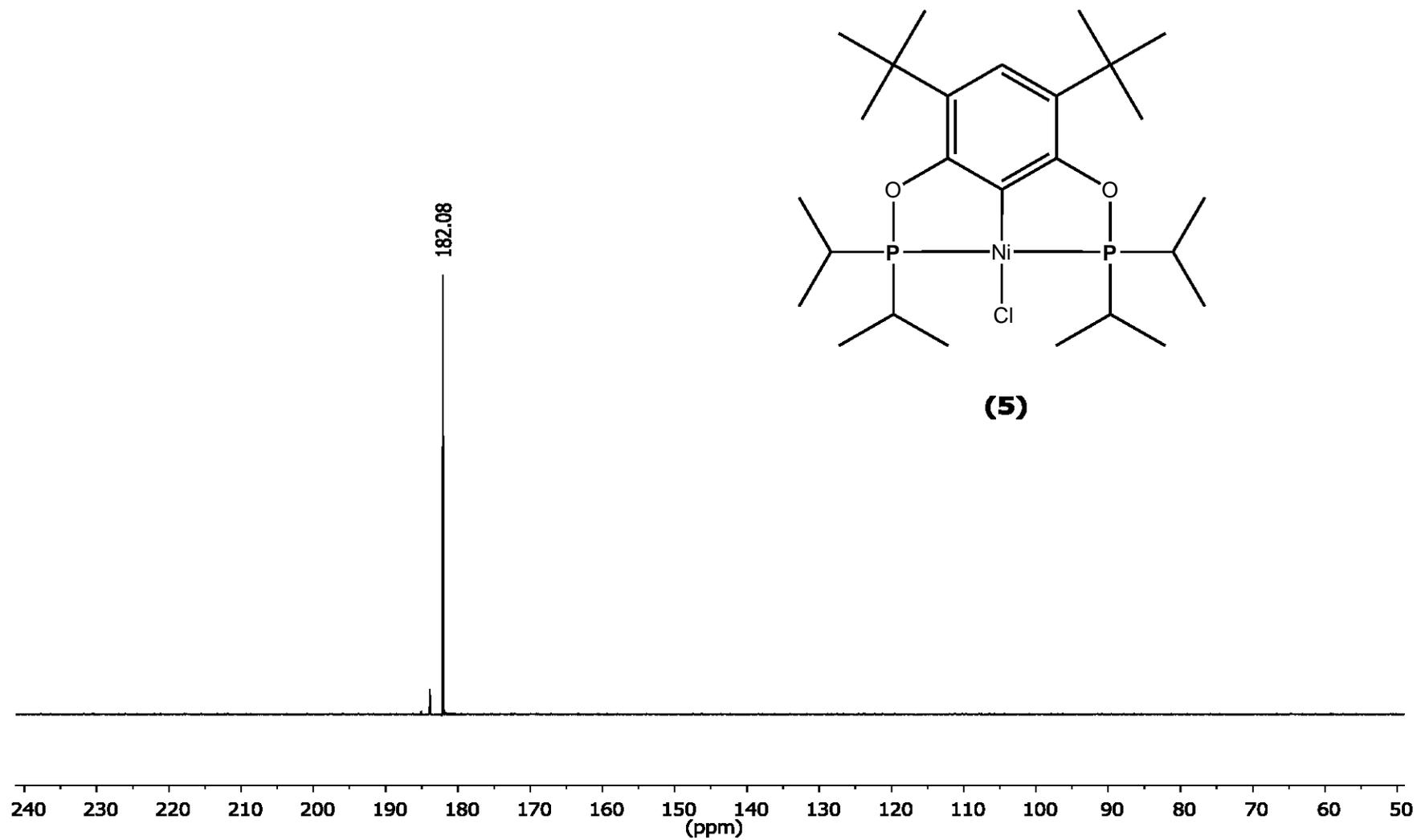


Figura 5. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{\text{2,6-}(\text{OPPr}^i_2)_2\})]$ **(5)**.

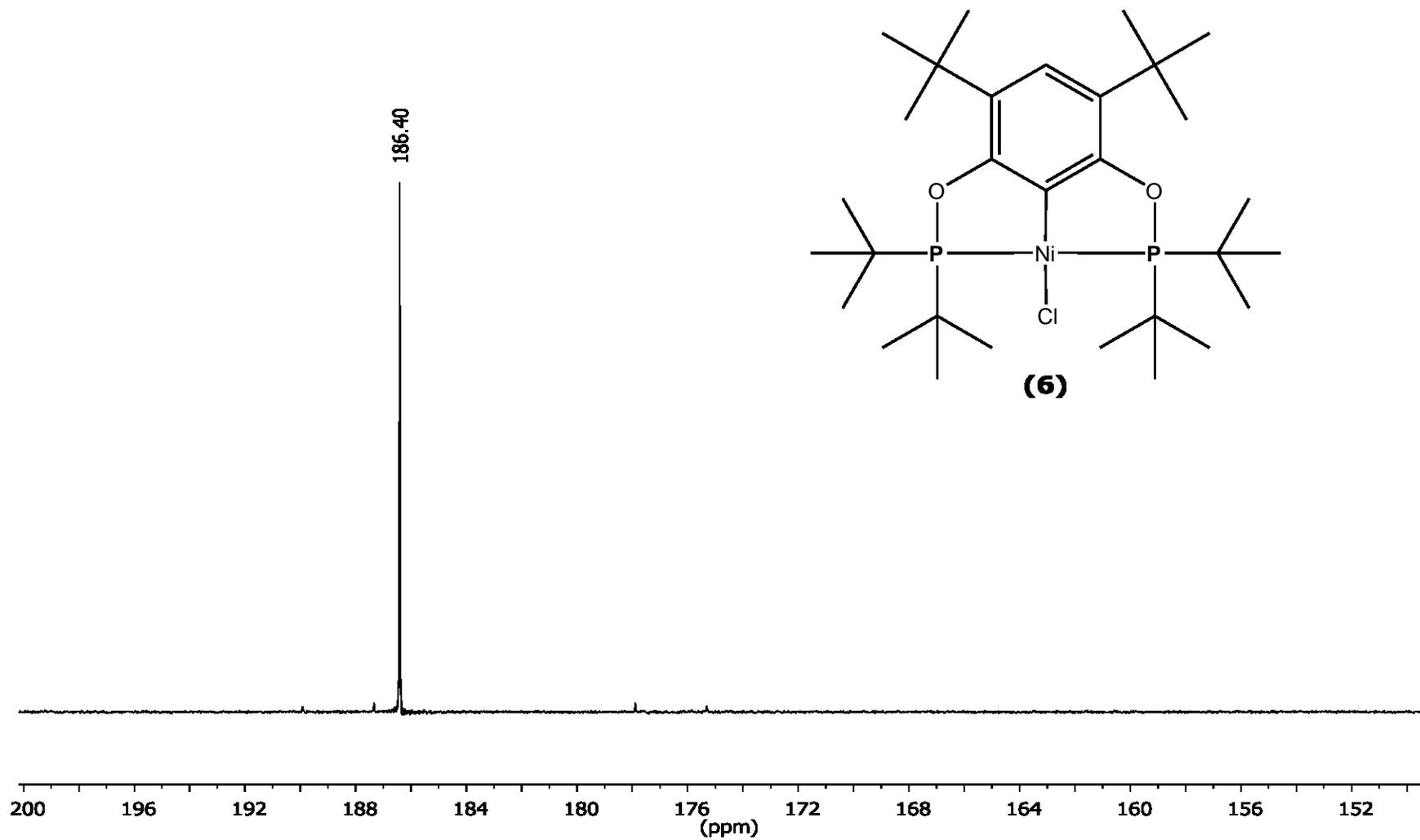


Figura 6. Espectro de RMN de ^{31}P (121MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPBu}^t_2)_2\})]$ **(6)**.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

El espectro de RMN de ^1H obtenido para el compuesto **(4)** (Figura 7) presenta 4 singuletes a diferente desplazamiento químico, el primero se ubica en δ 1.38 ppm e integra para 18 núcleos equivalentes (H_a), es decir, los átomos de hidrógeno de los grupos tertbutilo; el siguiente singulete aparece en δ 7.09 ppm y corresponde al único átomo de hidrógeno (H_b) dentro del anillo aromático central del compuesto, posteriormente se observa una señal en δ 7.46 ppm la cual se asigna a los hidrógenos H_d y H_e de los anillos bencénicos sustituyentes del fósforo, mientras que para los hidrógenos de las posiciones 2 y 6 se aprecia un último singulete en δ 8.01 ppm.

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **(5)** (Figura 8) inicialmente se observa un singulete a δ 1.32 ppm que integra para 18 átomos de hidrógeno (H_a) siendo estos los correspondientes a los grupos tertbutilo de la molécula, para los átomos de hidrógeno de los metilos del isopropilo (H_c) se presenta un cúmulo de señales que van desde δ 1.35 ppm a δ 1.48 ppm mientras que para el átomo de hidrógeno ubicado en el carbono central de los grupos isopropilo (H_d), se observa un septuplete a δ 2.43 ppm y finalmente para el hidrógeno restante en el anillo bencénico central (H_b) se distingue un singulete en δ 7.26 ppm.

En la Figura 9 se presenta el espectro de RMN de ^1H obtenido para el compuesto **(6)** donde se identifican las siguientes señales; un singulete en δ 1.36 ppm que corresponde a los átomos de hidrógeno de los grupos tertbutilo que sustituyen directamente al anillo bencénico central; un conjunto de señales a un desplazamiento químico que va de δ 1.50 ppm a 1.56 ppm y un singulete que aparece a δ 2.17 ppm son asignados a los átomos de hidrógeno de los grupos tertbutilo sustituyentes del fósforo, se cree que se obtuvieron señales distintas para estos núcleos debido a su posición con respecto al fósforo, a pesar de que se creían equivalentes entre sí. Finalmente se observa un singulete a δ 7.26 ppm correspondiente al hidrógeno del anillo aromático de la molécula.

Aunque la similitud entre los espectros de RMN de ^1H obtenidos para los **(4)**, **(5)** y **(6)** no resulta tan evidente como en la RMN de ^{31}P , es posible observar que estos espectros comparten las señales que provienen de la estructura básica del compuesto, es decir la provocada por los grupos tertbutilo y el hidrógeno del anillo bencénico central.

A continuación se presentan los espectros de RMN de ^1H obtenidos para los **(4)**, **(5)** y **(6)**.

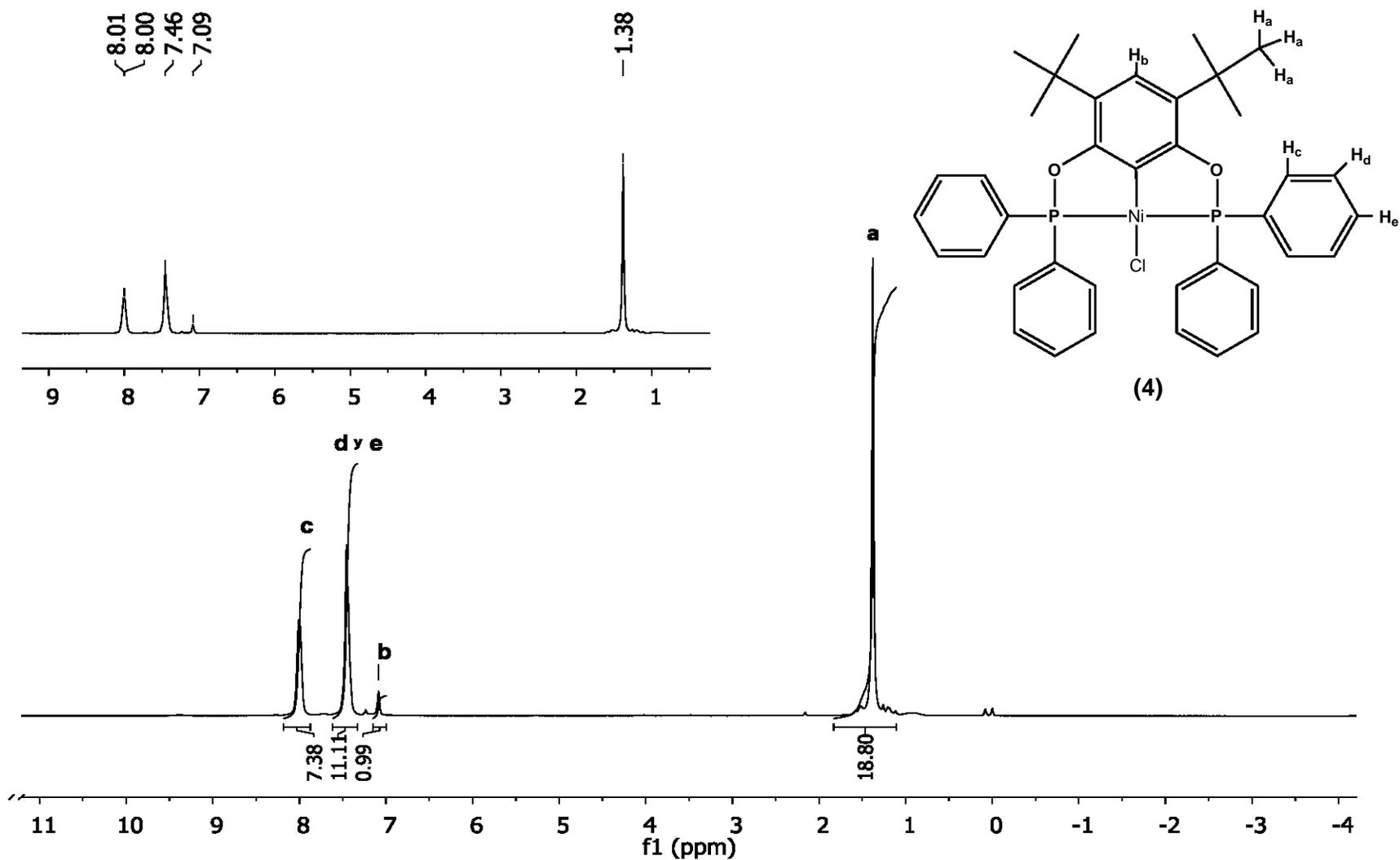


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H (300MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_3(3,5\text{-Bu}^t_2)\{2,6\text{-}(\text{OPh}_2)_2\})]$ (**4**).

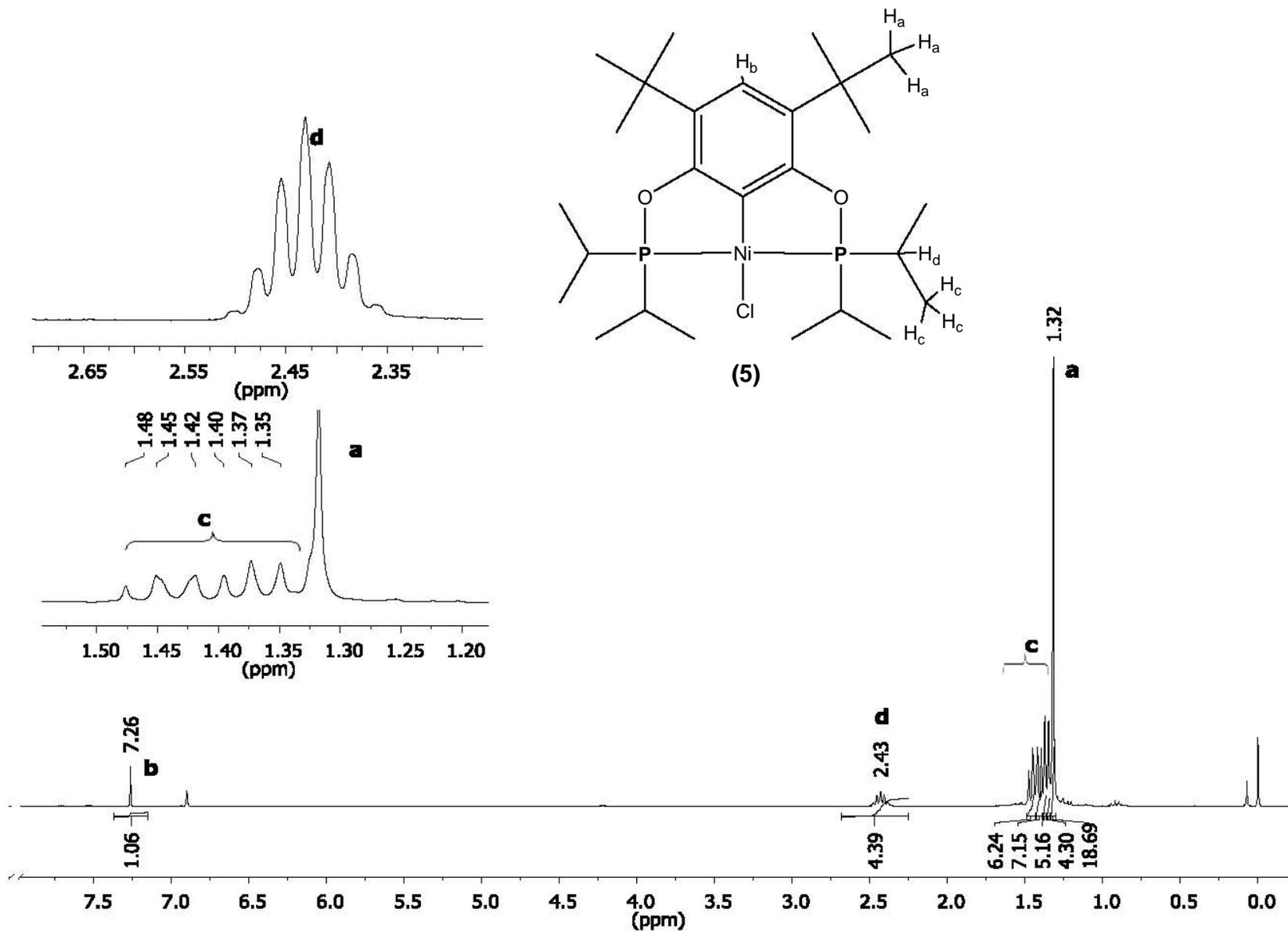


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (300MHz, 20°C , CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2.6\text{-(OPPr}^i_2)_2\})]$ (**5**).

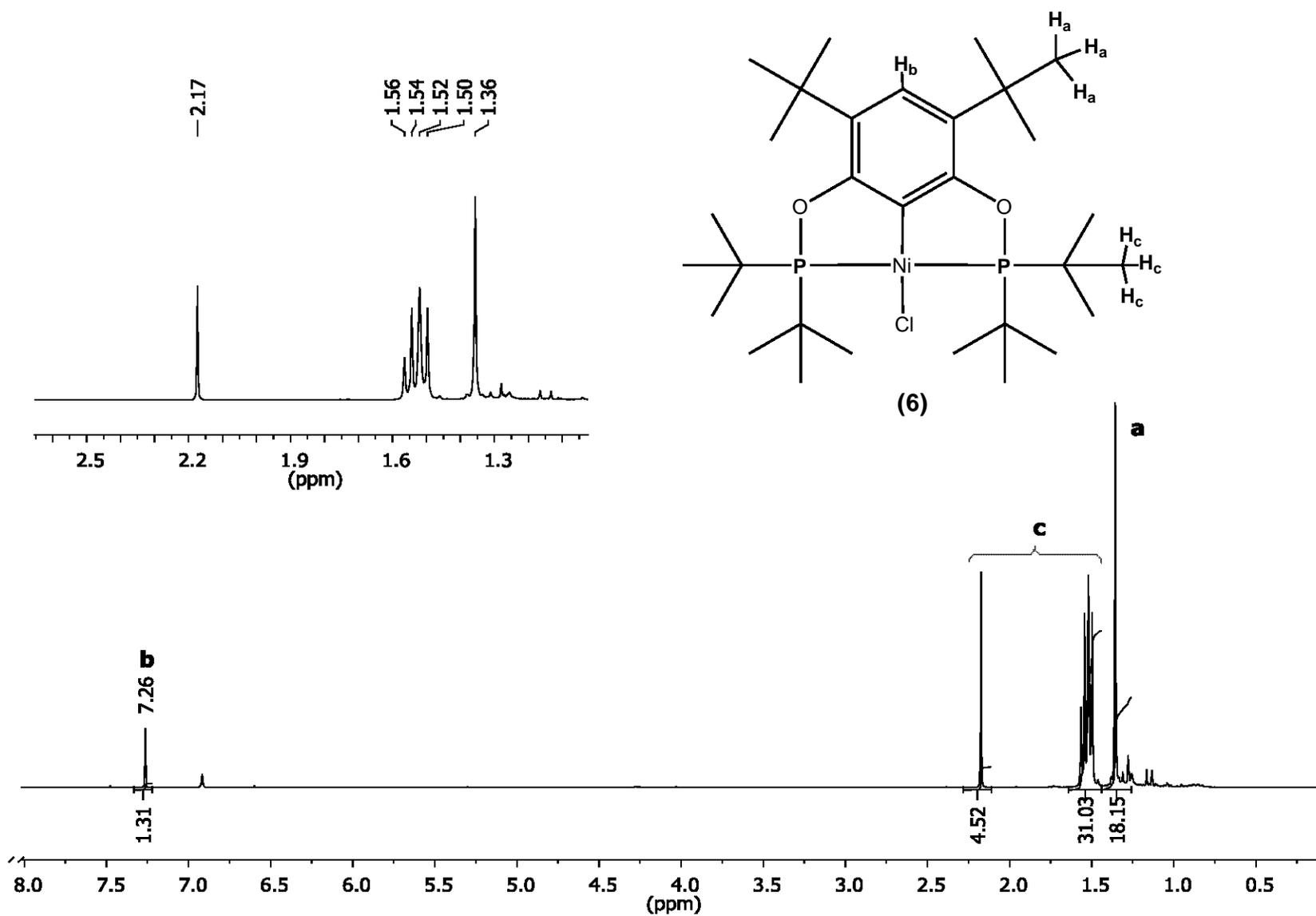


Figura 9. Espectro de RMN de ^{31}P (300MHz, 20°C, CDCl_3) para el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPBu}^t_2)_2\})]$ **(6)**.

Espectrometría de masas

Los espectros de masas obtenidos para los compuestos **(4)** (Figura 10), **(5)** (Figura 11) y **(6)** (Figura 12) tienen patrones de fragmentación que coinciden con la estructura propuesta para cada uno de ellos, lo cual es un indicio de que la formulación propuesta para los complejos es adecuada. Además la relación m/z del ion molecular es coincidente con el valor de la masa molecular del compuesto.

A su vez, se observan grandes similitudes entre estos espectros ya que presentan fragmentaciones análogas, por ejemplo, en todos los casos se observa, seguida del ion molecular, una señal que corresponde a la pérdida del átomo de cloro de cada molécula.

A continuación se presentan los espectros de masas obtenidos para los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)** mientras que en la Tabla 2 se muestran tanto las estructuras de los fragmentos representativos de cada compuesto, como la relación m/z a la cual aparecen.

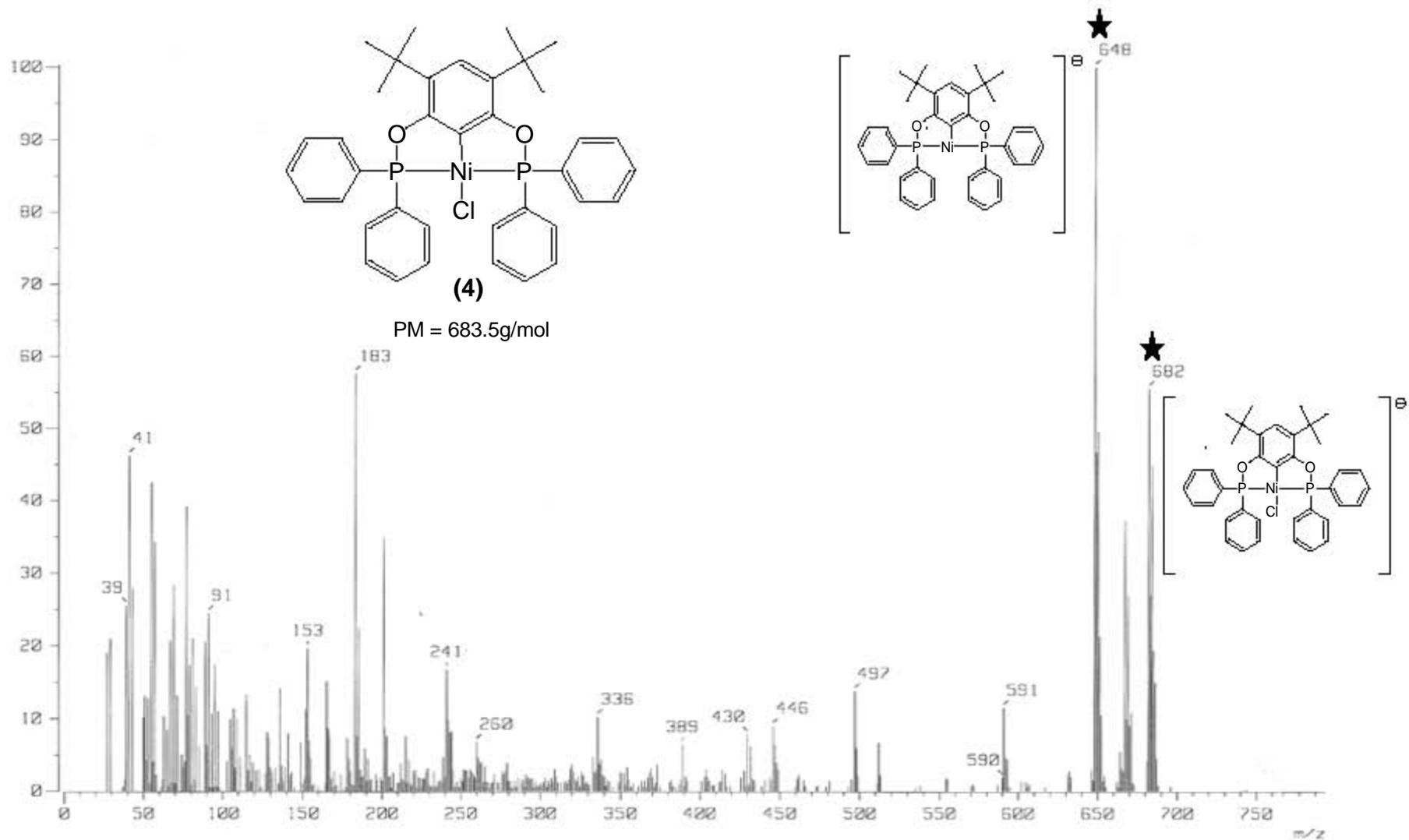


Figura 10. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6\text{-(OPPh}_2)_2\})]$ (4).

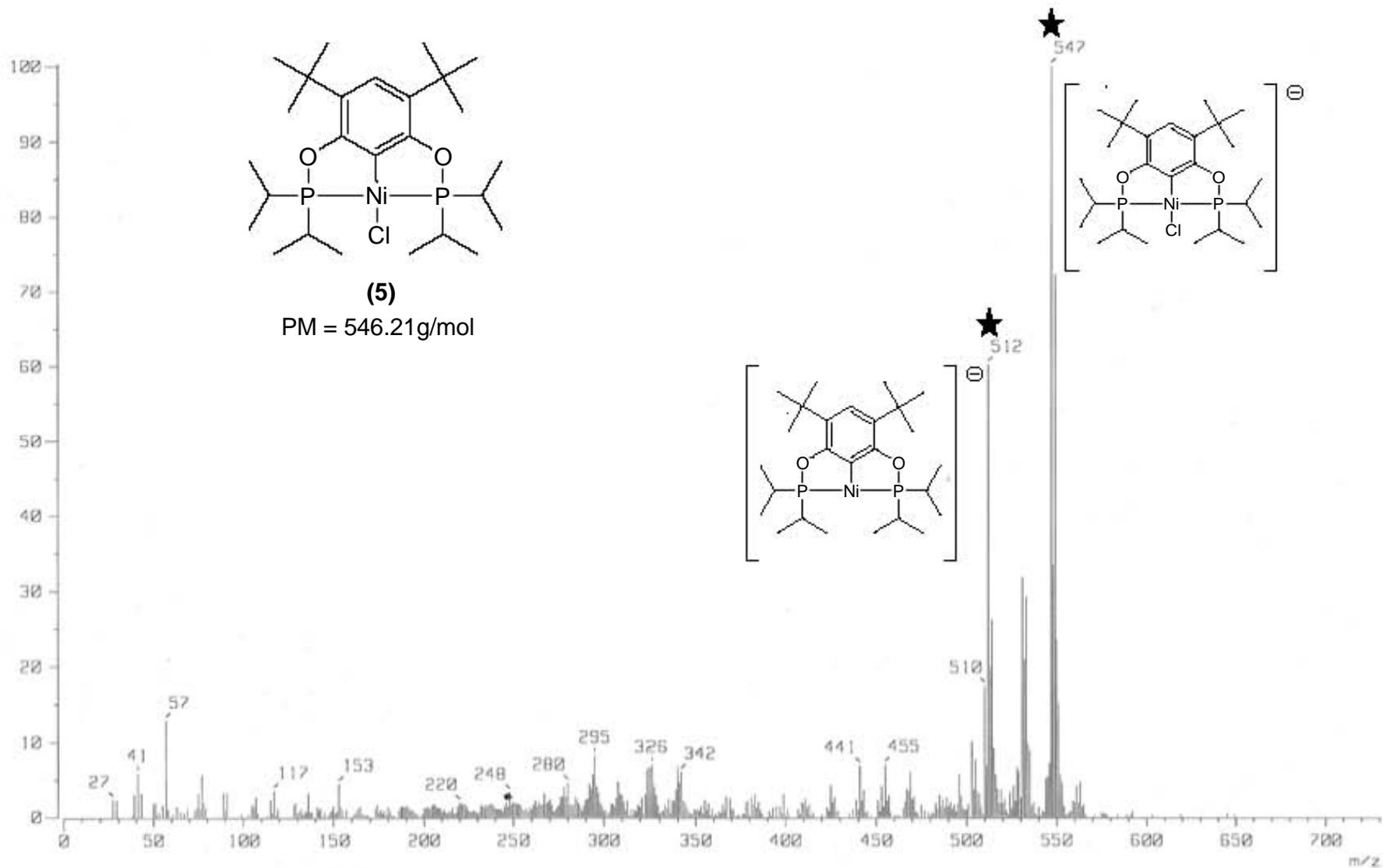


Figura 11. Espectro de masas (FAB⁺) el compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{Bu}^t)_2)\{\text{2,6-(OPPr}^i)_2\}]$ **(5)**.

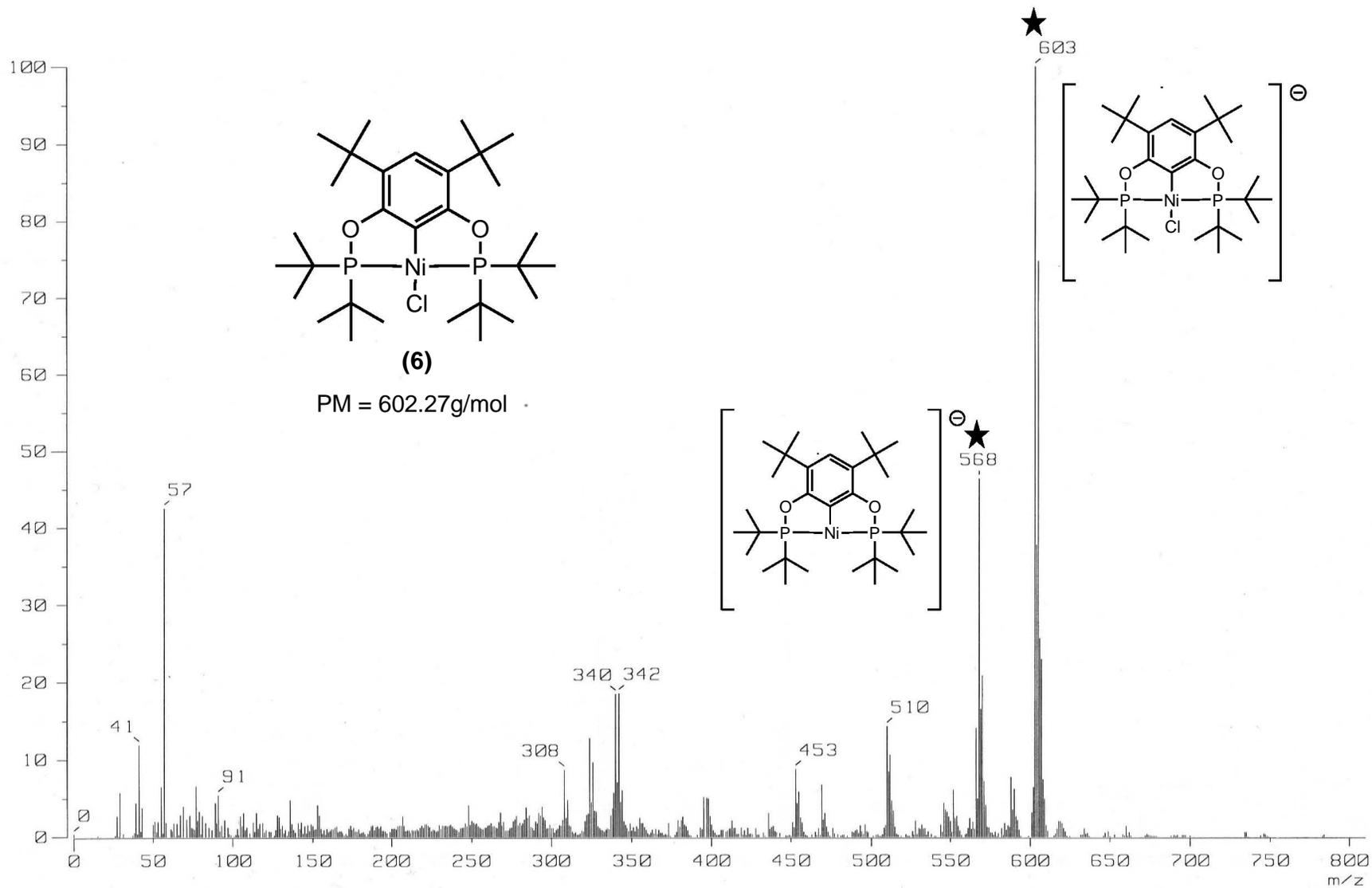
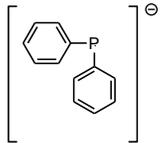
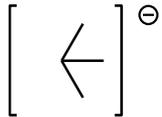
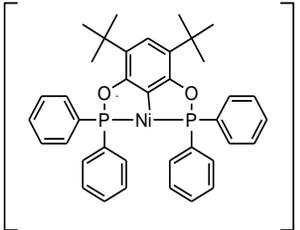
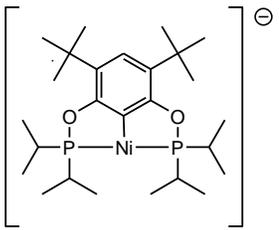
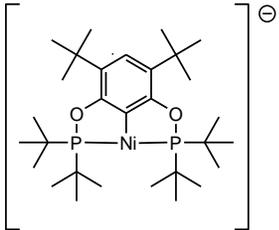
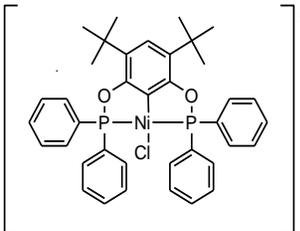
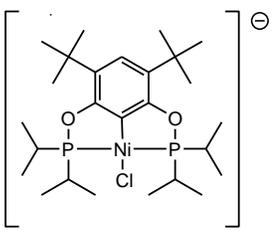
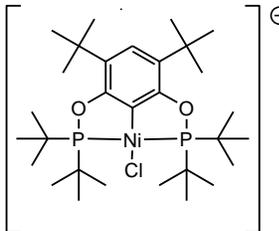


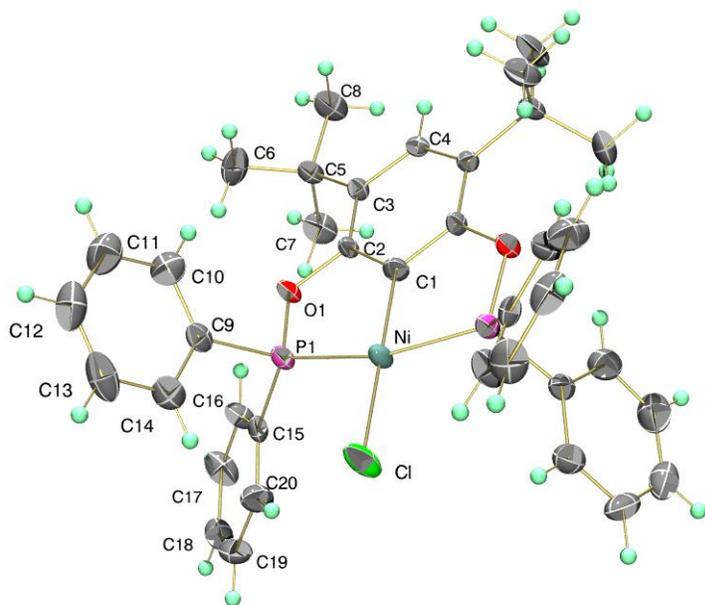
Figura 12. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}_3(3,5\text{-Bu}_t)_2)\{2,6\text{-}(\text{OPBu}_t)_2\}_2]$ (6).

Tabla 2. Fragmentos principales identificados en los espectros de masas (FAB⁺) obtenidos para los complejos Ni(II)-POCOP

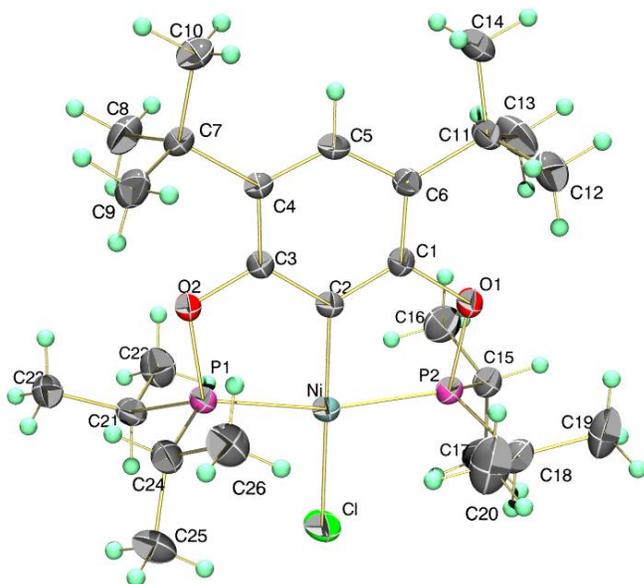
<i>Fragmentos principales del compuesto (4)</i>	<i>Relación m/z</i>	<i>Fragmentos principales del compuesto (5)</i>	<i>Relación m/z</i>	<i>Fragmentos principales del compuesto (6)</i>	<i>Relación m/z</i>
	183				57
	648		512		568
	682		547		603

Difracción de Rayos X

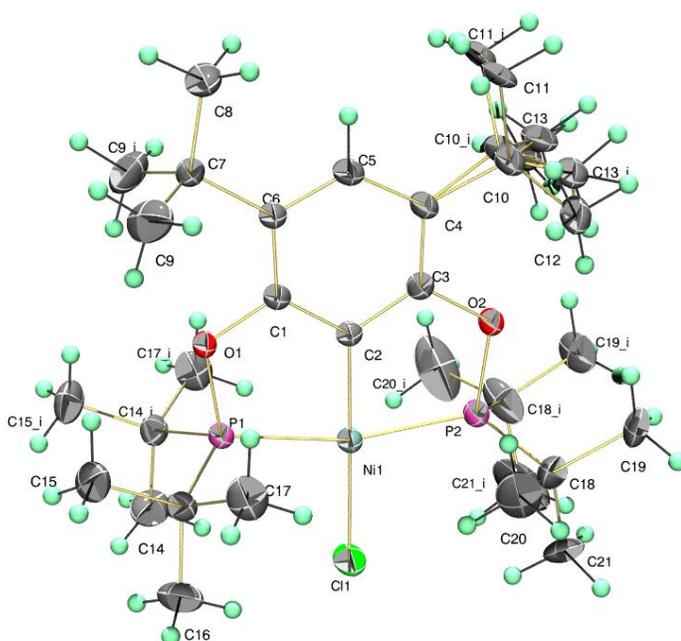
Estructura de los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)** obtenida por difracción de rayos X de monocristal.



Compuesto (4)



Compuesto (5)



Compuesto (6)

Figura 13. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad de los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)**. (El desorden en el compuesto **(6)** es omitido por claridad).

De los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)** fueron obtenidos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal, lo cual corroboró de manera inequívoca la estructura de los compuestos objetivo de este trabajo. Los compuestos fueron cristalizados por evaporación lenta de disoluciones saturadas de los complejos en CH_2Cl_2 . Para el análisis de las estructuras así como de los arreglos en estado sólido fueron utilizados los programas Mercury¹⁴ y Platon¹⁵, mientras que para la elaboración de las figuras se utilizó el programa Diamon 3.1c¹⁶

¹⁴ Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3 (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>)

¹⁵ PLATON is designed as a Multipurpose Crystallographic Tool. (C) 1980-2011 Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands. A.L.Spek, Acta Cryst. **2009**, D65, 148-155.

¹⁶ DIAMOND, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany **2006**.

La estructura molecular, así como las etiquetas asignadas a los átomos de los compuestos se presentan en la Figura 13. Los tres compuestos cristalizaron en el sistema monoclinico, los compuestos **(4)** y **(5)** presentan cuatro moléculas en la celda unitaria y el compuesto **(6)** presenta sólo dos moléculas.

Tabla 3. Datos cristalográficos seleccionados de los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)**.

	Compuesto (4)	Compuesto (5)	Compuesto (6)
Fórmula	C38H39CINiO2P2	C26H47CINiO2P2	C30H55CINiO2P2
Peso Molecular	683.79	547.74	603.84
Sistema cristalino	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	C2/c	P21/n	P21/m
Parámetros de celda			
a (Å)	20.742(3)	10.5037(10)	11.4428(12)
b (Å)	11.4110(17)	14.1230(13)	12.9266(14)
c (Å)	17.394(3)	20.5779(19)	11.9873(13)
α (°)	90	90	90
β (°)	125.307(2)	101.218(2)	107.543(2)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	3359.7(9)	2994.3(5)	1690.7(3)
Z	4	4	2
ρ (g/cm ³)	1.352	1.215	1.163
R (%)	6.96	3.39	3.84

Como átomo central de los compuestos está el átomo de Níquel tetracoordinado con una geometría de plano cuadrado ligeramente distorsionado como lo muestran los ángulos con valores en el intervalo de 82 a 98°. La esfera de coordinación del átomo de Níquel está compuesta por dos átomos de fósforo provenientes de los ligantes fosfinito, un ligante cloruro y el átomo de carbono del ligante pinza. Las distancias de enlace alrededor del átomo de Níquel se muestran en la Tabla 4, como se puede apreciar las distancias de enlace P-Ni están en el intervalo de 2.13 a 2.17 Å, Cl-Ni en 2.16 a 2.19 Å y las distancias C-Ni están alrededor de 1.8 Å.

El compuesto **(6)** presenta desorden en los grupos tertbutilo tanto en el ligante pinza como en los ligantes fosfinito. Los compuestos **(5)** y **(6)** no presentan interacciones significantes en la estructura cristalina, sin embargo el compuesto **(4)** está estabilizado por interacciones π - π y C-H \cdots π .

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del átomo central, para los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)**.

	Compuesto (4)	Compuesto (5)	Compuesto (6)
Ni-C (Å)	1.886(7)	1.891(2)	1.894(4)
Ni-Cl (Å)	2.167(2)	2.1859(8)	2.1971(11)
Ni-P (Å)	2.148(2)	2.1427(7) 2.1381(7)	2.1650(9) 2.1702(10)
\angle CNiP (°)	82.01(4)	82.65(6) 82.63(6)	82.53(11) 82.50(11)
\angle PNiCl (°)	97.99(4)	97.37(3) 97.35(3)	97.02(4) 97.95(4)

El compuesto **(4)** es centrosimétrico. El grupo fenilo constituido por los átomos de carbono C15 – C20 muestra interacciones π - π entre moléculas vecinas con distancias entre centroide-centroide (Cg-Cg) de 3.785(4) Å (Figura 14). Las interacciones π - π dan origen a un arreglo en cadena que se extiende a lo largo del eje c, (Figura 15).

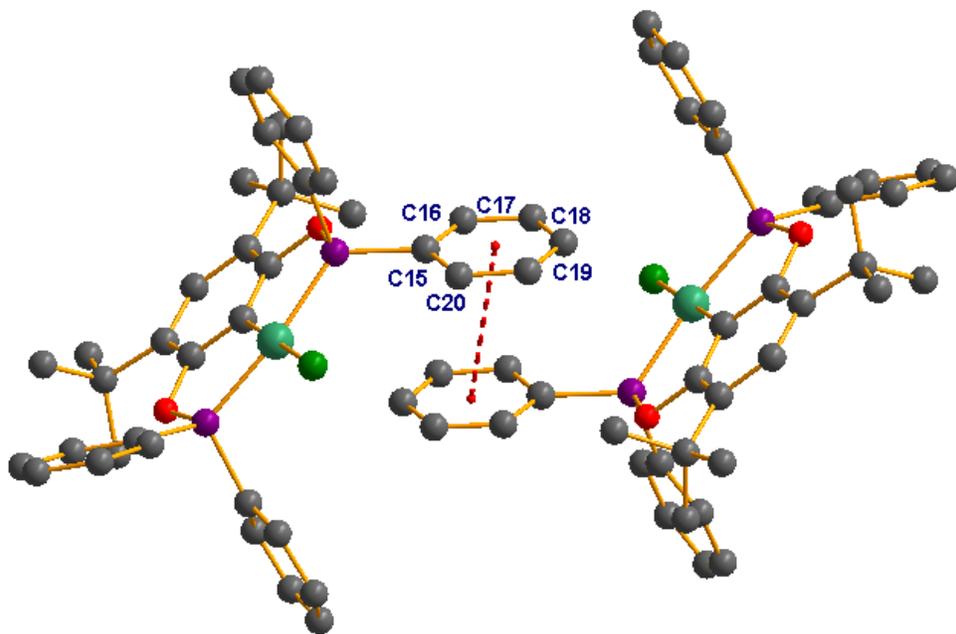


Figura 14. Representación de la interacción π - π encontrada en el compuesto **(4)**. (Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad).

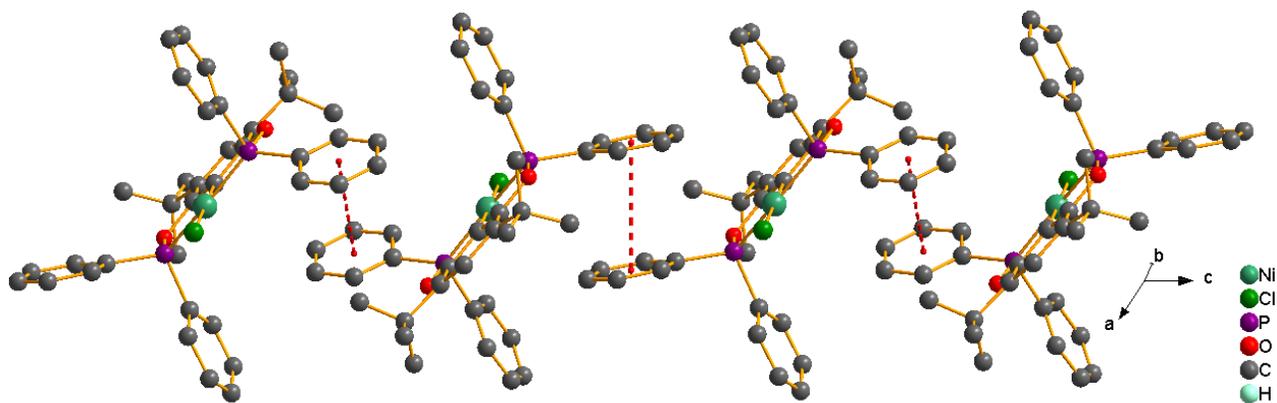


Figura 15. Arreglo en cadena por interacciones π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

Los sistemas aromáticos unidos a los átomos de fósforo presentan interacciones de enlace de hidrógeno débiles C-H...n con los átomos de hidrógeno de los grupos metilo, con distancias de 3.082 y 3.098 Å. Las interacciones C-H...n se extienden para formar un arreglo en cadena.

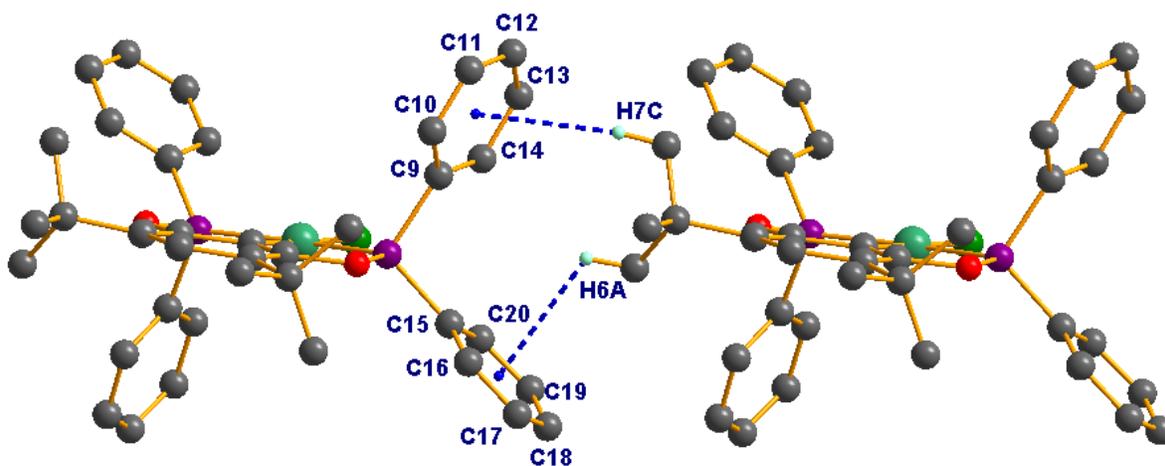


Figura 16. Interacciones C-H...n, los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones mencionadas son omitidos por claridad.

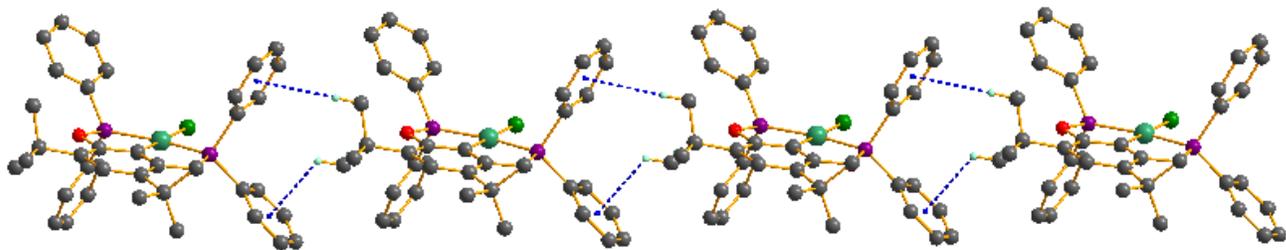


Figura 17. Arreglo lineal originado por interacciones débiles C-H...n. (Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones se omiten por claridad).

La combinación de los dos arreglos formados por las interacciones π - π y las interacciones C-H...n forman un arreglo laminar como se muestra en la Figura 18.

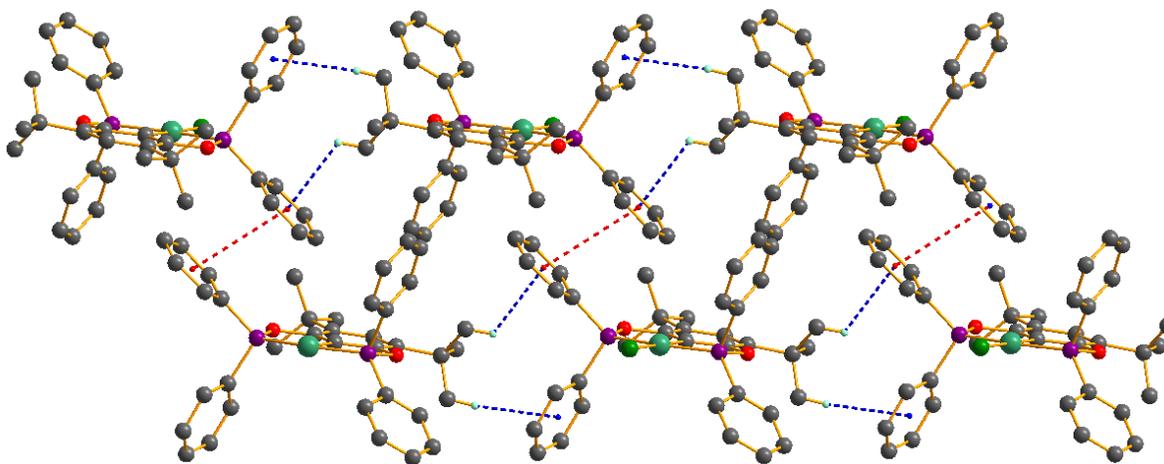


Figura 18. Arreglo formado por las interacciones π - π y C-H \cdots π .

Las interacciones π - π y C-H \cdots π encontradas en este compuesto son consideradas como débiles, sin embargo han mostrado ser de gran interés para el diseño de nuevos materiales, así también se conoce que juegan un rol importante en reconocimiento molecular en sistemas biológicos^{17,18,19}.

¹⁷ L. M. Salonen, M. Ellerman, Francois Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, (2011), 2-37.

¹⁸ C. Bissantz, B. Kuhn, M. Stahl., *J. Med. Chem.*, 53, (2010), 5061-5084.

¹⁹ M. Nishio, *Chem. Phys.*, 13, (2011), 13873-13900.

De manera general, es posible observar una amplia similitud entre los resultados obtenidos en la caracterización de los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)**

Para el caso de la resonancia magnética nuclear de ^{31}P , los tres compuestos muestran una señal única que es coincidente con lo esperado para dichos compuestos pues los átomos de fósforo que contiene cada compuesto son magnéticamente equivalentes entre si, además cabe destacar que dicha señal se ve desplazada hacia campo bajo con respecto a la de sus ligantes precursores, indicando así la coordinación de estos con el níquel.

En cuanto a la espectrometría de masas todos presentan un pico representativo equivalente a la pérdida de 35 unidades después del ion molecular, la cual corresponde en todos los casos a la pérdida del átomo de Cloro contenido en la molécula.

Finalmente para el caso de la difracción de rayos X de monocristal, se muestran las tres estructuras que indican la formación exitosa de los compuestos deseados, teniendo todos ellos una geometría de plano cuadrado ligeramente distorsionado.

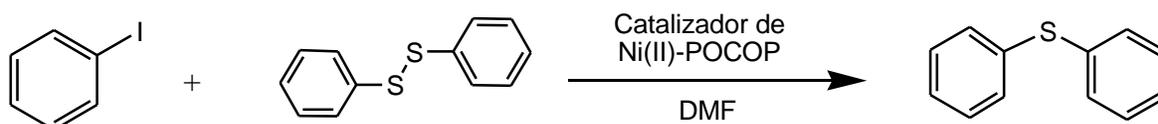
Evaluación Catalítica

Una vez que los compuestos de interés han sido sintetizados y debidamente caracterizados, fueron evaluados como catalizadores en la reacción de formación del enlaces C-S a partir de un disulfuro.

Pruebas Preliminares

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la evaluación catalítica de una serie de disulfuros, se establecen mediante diversas pruebas a través de las cuales se identificó la base de Lewis más adecuada, el tiempo y temperatura de reacción óptimos además del catalizador mas eficiente de entre los tres sintetizados.

En el Esquema 18 se presenta la reacción general de tiolación (acoplamiento C-S) a partir del difenildisulfuro, la cual se utilizó como base para la determinación de las condiciones óptimas de reacción.



Esquema 23- Reacción de formación de enlace C-S a partir del difenildisulfuro y iodobenceno con catalizadores Ni(II)-POCOP.

Determinación del catalizador.

Para conocer cuál de los tres compuestos fosfinito se desempeña mejor como catalizador, se fijan las condiciones:

- Temperatura de Reacción: 110°C
- Tiempo de Reacción: 4 horas
- Zn⁰

Dicha evaluación se lleva a cabo por duplicado obteniendo los resultados que se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. % Conversión para la reacción de formación de enlaces C-S utilizando los compuestos **(4)**, **(5)** y **(6)**.

Compuesto	Evaluación 1 % Conversión	Evaluación 2 % Conversión
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPPh}_2)_2\})] \text{ (4)}$	56.89	58.73
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPPr}^i_2)_2\})] \text{ (5)}$	24.14	26.77
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPBu}^t_2)_2\})] \text{ (6)}$	31.70	32.76

Determinación de la base de Lewis

Para establecer la base de Lewis más adecuada, se efectúa la evaluación representada en el Esquema 23, manteniendo las siguientes condiciones:

- Temperatura de Reacción: 110°C
- Tiempo de Reacción: 4 horas
- Catalizador: $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPPh}_2)_2\})] \text{ (4)}$

Los resultados que arroja dicha prueba se observan en la Tabla 12.

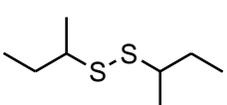
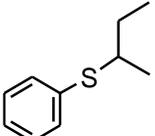
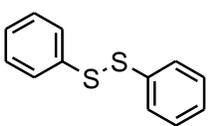
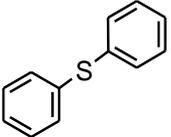
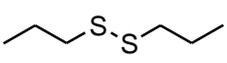
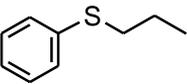
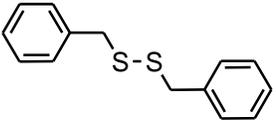
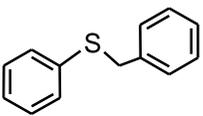
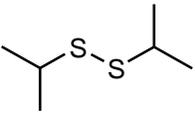
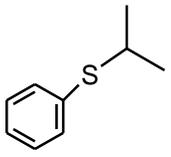
Tabla 12. % Conversión para la reacción de formación de enlaces C-S utilizando diversas bases de Lewis.

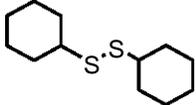
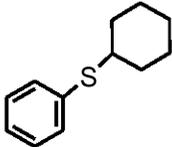
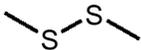
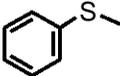
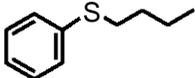
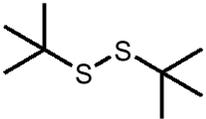
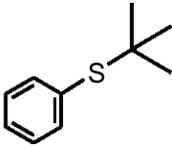
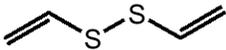
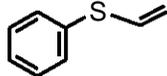
Reductor	% Conversión
Sn	5.11
Mg	1.51
Fe	0.90
Cu	15.06
Zn	63.06

Determinación del tiempo y temperatura de reacción

Debido a que todas las evaluaciones iniciales fueron realizadas manteniendo una temperatura de 110°C y un tiempo de reacción de 4 horas, obteniendo en todos los casos un porcentaje de conversión superior al 55%, se decide efectuar la evaluación de la serie de disulfuros a dichas condiciones obteniendo los resultados presentados en la Tabla 14.

Tabla 14. Formación de enlaces C-S mediada por **(4)**
[NiCl(C₆H₃(3,5-Bu^t)₂{2,6-(OPh₂)₂}]

<i>Disulfuro</i>	<i>Producto</i>	<i>% Conversión</i>
		73.04
		65.85
		34.4
		11.53
		1.40

<i>Disulfuro</i>	<i>Producto</i>	<i>% Conversión</i>
		0.32
		-----
		-----
		-----
		-----

Conclusiones

El desarrollo del presente trabajo trajo consigo la síntesis exitosa de tres compuestos fosfinito tipo pinza de Ni(II) cuya estructura ha sido comprobada mediante un análisis cristalográfico de Rayos-X.

Es posible observar que existe una diferencia significativa entre los 3 compuestos logrados, en cuanto a eficiencia de reacción se refiere, aún cuando se sintetizan bajo un proceso completamente análogo. Esto se atribuye al efecto estérico que tienen los sustituyentes unidos a los átomos de fósforo, siendo notable que mientras más voluminosos son dichos sustituyentes, resulta más difícil la obtención del complejo.

De manera distinta a lo esperado, la eficiencia de este grupo de compuestos, como catalizadores en la reacción de tiolación, resulta exigua, sin embargo no se descarta la posibilidad de evaluarlos otros procesos catalíticos tales como acoplamiento C-C.

Procedimiento Experimental

Instrumentación

Los análisis de RMN fueron efectuados en un equipo BRUKER - Avance de 300MHz para ^1H y de 121MHz para ^{31}P ; en todos los casos se utilizó CDCl_3 como disolvente.

La espectrometría de masas fue realizada en un espectrofotómetro JEOL JMS-SX102-A utilizando como técnica de ionización el método FAB^+ .

Los análisis cristalográficos se llevaron a cabo bajo la técnica de difracción de rayos X de monocristal en un equipo BUCKER SMART APEX CCD.

El porcentaje de conversión durante la evaluación catalítica fue obtenido mediante el uso de un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N Network acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector con una columna DB-IMS-30m, utilizando para todos los casos CH_2Cl_2 como disolvente de las muestras y N_2 como gas acarreador.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo MEL-TEMP de tubos capilares con una rampa de temperatura de 5°C .

Reactivos y disolventes

El 4,6-ditertbutilresorcinol utilizado, es un reactivo comercial perteneciente a la marca Fluka en una presentación de 250g.

El $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue adquirido comercialmente y corresponde a la marca Sigma-Aldrich Chemical Co.

Todas las fosfinas utilizadas, ClPPh_2 , ClPPr^i_2 y ClPBu^t_2 fueron adquiridas de la compañía Sigma-Aldrich Chemical Co. al igual que toda la serie de disulfuros empleados en la evaluación catalítica y fueron empleados como se recibieron, sin posterior purificación.

Los disolventes empleados, acetona, DMF y CH_2Cl_2 , son grado analítico de la marca Sigma-Aldrich Chemical Co. y J.T Baker. El tolueno empleado fue secado de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Procedimientos de síntesis

Todas las reacciones de síntesis fueron efectuadas en una línea doble de vacío/gas inerte, utilizando N_2 de alta pureza.

Síntesis del ligante [4,6-(Bu^t) $_2\text{C}_6\text{H}_2\{1,3\text{-(OPPh}_2)_2\}](1)$

Se colocan en un matraz Schlenk 251 mg de 4,6-Ditertbutilresorcinol (1.133 mmol), se adapta el sistema a una canastilla de calentamiento con una parrilla de agitación debajo de ella, se adicionan 30 mL de tolueno anhidro y se somete a agitación, se agregan lentamente 0.315 mL de NEt_3 (2.266 mmol) y se procede a calentar el matraz.

La mezcla de reacción se deja bajo reflujo durante 15 minutos, tiempo tras el cual se debe observar un cambio en la coloración del sistema, el cual pasa de ser un amarillo ámbar a un color naranja-rojizo.

Posteriormente se agregan 0.406 mL de ClPPh_2 (2.266 mmol) a la mezcla de reacción, la cual debe mantenerse bajo reflujo durante 24 horas con agitación continua, al cabo de las cuales la disolución obtenida se filtra por canula (Ver anexo I), el filtrado se evapora al vacío obteniendo un aceite de color amarillo que indica la formación del ligante deseado.

Síntesis del ligante [4,6-(Bu^t)₂C₆H₂{1,3-(OPPrⁱ)₂}] (2)

El procedimiento experimental efectuado para la obtención del ligante **(2)** resulta idéntico al descrito para la síntesis del ligante **(1)** modificando únicamente las cantidades empleadas y la fosfina correspondiente, las cuales corresponden a 364 mg de 4,6-Ditertbutilresorcinol (1.638 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 0.456 mL de NEt_3 (3.276 mmol) y 0.521 mL de ClPPr^i_2 (3.276 mmol).

Síntesis del ligante [4,6-(Bu^t)₂C₆H₂{1,3-(OPBu^t)₂}] (3)

La síntesis del ligante **(3)** es completamente análoga al procedimiento seguido para los ligantes **(1)** y **(2)** utilizando las siguientes cantidades de reactivos; 302 mg de 4,6-Ditertbutilresorcinol (1.383 mmol), 30 mL de tolueno anhidro, 0.385 mL de NEt_3 (2.767 mmol) y 0.525 mL de ClPBu^t_2 (2.767 mmol).

Síntesis del compuesto [NiCl(C₆H(3,5-Bu^t)₂{2,6-(OPPh₂)₂})] (4)

Se coloca en un matraz Schlenk 269.3 mg de NiCl₂·6H₂O (1.133 mmol) se purga el sistema en la línea de vacío y se añaden 20 mL de tolueno anhidro, se adiciona una disolución de 0.669 mg (1.133 mmol) de [4,6-(Bu^t)₂C₆H₂{1,3-(OPPh₂)₂}] en 20 mL de tolueno anhidro; el sistema se coloca a reflujo durante un lapso de 24 horas al cabo de las cuales se observa un precipitado blanco en una disolución amarilla-ámbar.

Una vez concluido el tiempo de reflujo, se filtra el contenido del matraz a fin de eliminar los sedimentos obtenidos, correspondientes tanto al óxido de la fosfina como al remanente de la sal de níquel.

Al filtrado obtenido se le evapora el disolvente mediante un rotavapor y finalmente se obtiene un aceite amarillo, al cual se disuelve nuevamente en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ y se le hace pasar por una columna de silica gel empacada.

El eluato se coloca en un vial de vidrio y se deja a evaporación lenta para la obtención de cristales.

Síntesis del compuesto [NiCl(C₆H(3,5-Bu^t)₂{2,6-(OPPrⁱ)₂})] (5)

El complejo **(5)** se sintetiza siguiendo la metodología anteriormente mencionada para el compuesto **(4)**, haciendo la modificación pertinente en las cantidades empleadas, es decir, se utilizan 389.3 mg de NiCl₂·6H₂O (1.638 mmol) y una disolución de 0.744 mg (1.638 mmol) de [4,6-(Bu^t)₂C₆H₂{1,3-(OPPrⁱ)₂}].

Síntesis del compuesto $[NiCl(C_6H(3,5-Bu^t)_2)\{2,6-(OPBu^t)_2\}]$ (6**)**

Para llevar a cabo la obtención del compuesto (**6**) se utiliza el mismo procedimiento que el descrito para los compuestos (**4**) y (**5**), en este caso las cantidades que se emplean corresponden a 328.7 mg de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1.383 mmol) y una disolución de 0.706 mg (1.383 mmol) de $[4,6-(Bu^t)_2C_6H_2\{1,3-(OPBu^t)_2\}]$.

Evaluación catalítica

Para efectuar las pruebas catalíticas con los compuestos sintetizados se siguió la metodología que se describe a continuación.

En un tubo Schlenk de 50 mL se colocan 534.93 mg de fenildisulfuro, 320.31 mg de Zn⁰ y una barra de agitación magnética, se purga el sistema en una doble línea de vacío/gas inerte.

Una vez que se tiene el contenido del matraz bajo una atmósfera de Nitrógeno, se agregan 546 µL de iodobenceno y finalmente se adiciona una disolución de 3 mg de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{H}(\text{3,5-Bu}^t_2)\{2,6-(\text{OPPh}_2)_2\})]$ **(4)** que corresponde al catalizador que está siendo evaluado, en una mínima cantidad de DMF (aproximadamente 3 mL).

Cabe mencionar que todo el procedimiento de adición de sustancias al sistema, debe hacerse manteniendo las condiciones de atmósfera inerte.

Finalmente se coloca el tubo de reacción en un baño de aceite, el cual debe encontrarse a una temperatura de 120°C; se deja bajo agitación durante un periodo de 8 horas.

Una vez concluida la reacción, se analizan los resultados en el cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas, para conocer el grado de conversión logrado en la reacción.

Anexo I

Filtrado por Cánula

El proceso de filtrado por cánula se refiere a la separación de una mezcla heterogénea, en este caso solido/liquido, la cual consiste en hacer pasar la fase líquida de un matraz a otro, descartando los componentes sólidos; la ventaja de esta técnica es que hace posible efectuar filtraciones de sistemas que se encuentren bajo atmósfera inerte y mantener dichas condiciones.

Para dicho proceso se requieren 2 matraces Schlenk, uno debe contener la mezcla a separar y el otro es aquel que ha de recibir el filtrado. Ambos matraces deben encontrarse unidos por medio de una cánula, la cual debe tener en uno de sus extremos (el que va a entrar en contacto con la mezcla) una obstrucción constituida, en este caso, por un papel filtro.

En ambos matraces deben existir condiciones de atmósfera inerte, lo cual se logra al conectarlos a una línea de vacío/N₂ y manteniéndolos cerrados con tapones septum, cabe mencionar que la cánula debe ser capaz de horadarlos.

Una vez que se tiene armado el sistema, basta con promover el flujo de Nitrógeno a través del mismo para efectuar la filtración; esto se logra abriendo la llave del matraz Schlenk que contiene la mezcla y perforando el tapón septum del matraz vacío con una aguja, de esta manera se genera una presión positiva que provoca la transferencia del líquido de un matraz a otro ^[5] (Figura 19).

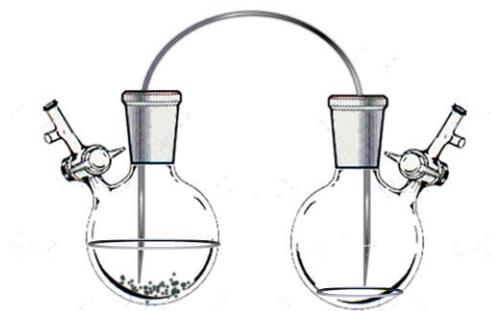


Figura 19. Proceso de filtrado por cánula bajo atmósfera inerte.

Anexo II

Datos cristalográficos de los compuestos organometálicos

Compuesto [NiCl(C₆H(3,5-Bu^t)₂){2,6-(OPPh₂)₂}] (4)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 079MMD11.

Identification code	079mmd11
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₉ Cl Ni O ₂ P ₂
Formula weight	683.79
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 20.742(3) Å alpha = 90 deg. b = 11.4110(17) Å beta = 125.307(2) deg. c = 17.394(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3359.7(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.352 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.785 mm ⁻¹
F(000)	1432
Crystal size	0.36 x 0.10 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.15 to 25.35 deg.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	13238
Independent reflections	3077 [R(int) = 0.0825]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3077 / 0 / 204
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0696, wR ₂ = 0.1467
R indices (all data)	R ₁ = 0.1064, wR ₂ = 0.1598
Largest diff. peak and hole	1.184 and -0.342 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 079MMD11. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni	0	9869(1)	2500	37(1)
Cl	0	11768(2)	2500	79(1)
P(1)	954(1)	9607(1)	2362(1)	37(1)
O(1)	1014(2)	8212(2)	2253(2)	37(1)
C(1)	0	8216(6)	2500	39(2)
C(2)	503(3)	7556(4)	2372(3)	30(1)
C(3)	511(3)	6357(4)	2344(3)	31(1)
C(4)	0	5764(5)	2500	30(2)
C(5)	1027(3)	5656(4)	2118(4)	38(1)
C(6)	1895(3)	5985(6)	2790(5)	70(2)
C(7)	726(4)	5922(5)	1110(4)	63(2)
C(8)	960(4)	4346(4)	2204(5)	70(2)
C(9)	1911(3)	9976(4)	3443(4)	43(1)
C(10)	2406(4)	9126(6)	4063(4)	63(2)
C(11)	3098(5)	9465(8)	4895(5)	80(2)
C(12)	3306(4)	10584(8)	5111(5)	79(2)
C(13)	2821(5)	11443(7)	4512(6)	81(2)
C(14)	2105(4)	11144(5)	3653(5)	60(2)
C(15)	988(3)	10180(4)	1416(4)	41(1)
C(16)	1168(4)	9494(5)	918(4)	52(2)
C(17)	1201(4)	9970(6)	210(4)	68(2)
C(18)	1074(4)	11120(6)	22(4)	63(2)
C(19)	898(4)	11817(6)	504(5)	70(2)
C(20)	838(4)	11342(5)	1191(4)	61(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 079MMD11.

Ni-C(1)	1.886(6)
Ni-P(1)#1	2.1479(13)
Ni-P(1)	2.1480(13)
Ni-Cl	2.167(2)
P(1)-O(1)	1.616(3)
P(1)-C(15)	1.809(5)
P(1)-C(9)	1.827(6)
O(1)-C(2)	1.407(5)
C(1)-C(2)	1.405(5)
C(1)-C(2)#1	1.406(5)
C(2)-C(3)	1.370(6)
C(3)-C(4)	1.410(5)
C(3)-C(5)	1.557(6)
C(4)-C(3)#1	1.410(5)
C(5)-C(7)	1.514(7)
C(5)-C(8)	1.516(7)
C(5)-C(6)	1.521(8)
C(9)-C(10)	1.371(8)
C(9)-C(14)	1.379(7)
C(10)-C(11)	1.379(9)
C(11)-C(12)	1.330(9)
C(12)-C(13)	1.360(10)
C(13)-C(14)	1.410(9)
C(15)-C(20)	1.368(7)
C(15)-C(16)	1.369(7)
C(16)-C(17)	1.383(8)
C(17)-C(18)	1.341(8)
C(18)-C(19)	1.351(8)
C(19)-C(20)	1.381(8)
C(1)-Ni-P(1)#1	82.01(4)
C(1)-Ni-P(1)	82.01(4)
P(1)#1-Ni-P(1)	164.02(7)
C(1)-Ni-Cl	180.000(1)
P(1)#1-Ni-Cl	97.99(4)
P(1)-Ni-Cl	97.99(4)
O(1)-P(1)-C(15)	101.7(2)
O(1)-P(1)-C(9)	103.7(2)
C(15)-P(1)-C(9)	105.3(2)
O(1)-P(1)-Ni	106.76(12)
C(15)-P(1)-Ni	125.03(17)
C(9)-P(1)-Ni	112.04(16)
C(2)-O(1)-P(1)	113.0(3)
C(2)-C(1)-C(2)#1	115.2(6)
C(2)-C(1)-Ni	122.4(3)
C(2)#1-C(1)-Ni	122.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	124.5(4)
C(3)-C(2)-O(1)	120.1(4)
C(1)-C(2)-O(1)	115.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	116.5(4)
C(2)-C(3)-C(5)	123.1(4)
C(4)-C(3)-C(5)	120.3(4)
C(3)-C(4)-C(3)#1	122.7(6)
C(7)-C(5)-C(8)	108.1(5)
C(7)-C(5)-C(6)	110.7(5)
C(8)-C(5)-C(6)	107.6(5)

C (7) -C (5) -C (3)	107.8 (4)
C (8) -C (5) -C (3)	111.5 (4)
C (6) -C (5) -C (3)	111.1 (4)
C (10) -C (9) -C (14)	120.3 (6)
C (10) -C (9) -P (1)	121.4 (4)
C (14) -C (9) -P (1)	118.2 (4)
C (9) -C (10) -C (11)	118.6 (6)
C (12) -C (11) -C (10)	122.4 (7)
C (11) -C (12) -C (13)	120.0 (7)
C (12) -C (13) -C (14)	119.8 (7)
C (9) -C (14) -C (13)	118.8 (6)
C (20) -C (15) -C (16)	118.3 (5)
C (20) -C (15) -P (1)	119.2 (4)
C (16) -C (15) -P (1)	122.5 (4)
C (15) -C (16) -C (17)	120.7 (5)
C (18) -C (17) -C (16)	119.9 (6)
C (17) -C (18) -C (19)	120.6 (6)
C (18) -C (19) -C (20)	119.9 (6)
C (15) -C (20) -C (19)	120.6 (6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, y, -z+1/2$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 079MMD11.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	44 (1)	25 (1)	60 (1)	0	40 (1)	0
Cl	106 (2)	33 (1)	161 (3)	0	113 (2)	0
P (1)	41 (1)	29 (1)	52 (1)	0 (1)	34 (1)	-3 (1)
O (1)	46 (2)	25 (2)	59 (2)	0 (2)	41 (2)	-3 (1)
C (1)	44 (4)	27 (4)	49 (5)	0	29 (4)	0
C (2)	31 (2)	30 (3)	37 (3)	2 (2)	25 (2)	-1 (2)
C (3)	33 (3)	31 (2)	33 (3)	-3 (2)	22 (2)	-2 (2)
C (4)	36 (4)	26 (3)	29 (4)	0	20 (3)	0
C (5)	52 (3)	26 (2)	53 (4)	-2 (2)	40 (3)	1 (2)
C (6)	47 (4)	80 (5)	88 (5)	-8 (4)	42 (4)	14 (3)
C (7)	88 (5)	64 (4)	62 (4)	-10 (3)	58 (4)	0 (3)
C (8)	94 (5)	39 (3)	121 (6)	4 (3)	88 (5)	13 (3)
C (9)	48 (3)	43 (3)	54 (4)	-6 (3)	39 (3)	-5 (3)
C (10)	68 (4)	67 (4)	51 (4)	-3 (3)	33 (4)	3 (3)
C (11)	66 (5)	116 (7)	55 (5)	0 (4)	33 (4)	8 (4)
C (12)	53 (5)	132 (7)	56 (5)	-29 (5)	34 (4)	-14 (5)
C (13)	81 (5)	85 (5)	99 (6)	-54 (5)	65 (5)	-42 (5)
C (14)	67 (4)	53 (4)	70 (5)	-7 (3)	46 (4)	-4 (3)
C (15)	29 (3)	49 (3)	46 (3)	2 (3)	23 (3)	-6 (2)
C (16)	69 (4)	40 (3)	65 (4)	-2 (3)	49 (4)	-10 (3)
C (17)	88 (5)	73 (5)	61 (4)	-18 (4)	54 (4)	-25 (4)
C (18)	55 (4)	90 (5)	37 (4)	10 (3)	23 (3)	-17 (4)
C (19)	72 (5)	62 (4)	80 (5)	30 (4)	47 (4)	9 (3)
C (20)	71 (4)	57 (4)	75 (5)	16 (3)	54 (4)	13 (3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 079MMD11.

	x	y	z	U (eq)
H(4)	0	4949	2500	35
H(6A)	2203	5507	2663	105
H(6B)	2065	5861	3428	105
H(6C)	1963	6795	2704	105
H(7A)	794	6741	1050	94
H(7B)	175	5725	699	94
H(7C)	1017	5469	942	94
H(8A)	1274	3939	2046	104
H(8B)	418	4111	1781	104
H(8C)	1147	4159	2839	104
H(10)	2278	8337	3926	76
H(11)	3431	8890	5321	96
H(12)	3783	10778	5672	95
H(13)	2960	12226	4668	98
H(14)	1770	11724	3235	71
H(16)	1268	8700	1057	62
H(17)	1311	9494	-134	82
H(18)	1107	11441	-446	76
H(19)	817	12615	374	83
H(20)	694	11818	1503	73

Compuesto [NiCl(C₆H(3,5-Bu^t)₂){2,6-(OPPrⁱ)₂}] (5)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 351MMD10.

Identification code	351mmd10
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₇ Cl Ni O ₂ P ₂
Formula weight	547.74
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 10.5037(10) Å alpha = 90 deg. b = 14.1230(13) Å beta = 101.218(2) deg. c = 20.5779(19) Å gamma = 90 deg.
Volume	2994.3(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.215 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.863 mm ⁻¹
F(000)	1176
Crystal size	0.28 x 0.19 x 0.17 mm
Theta range for data collection	1.76 to 25.35 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -16<=k<=17, -24<=l<=24
Reflections collected	24353
Independent reflections	5473 [R(int) = 0.0424]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8873 and 0.8152
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5473 / 0 / 303
Goodness-of-fit on F ²	0.918
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0733
R indices (all data)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0771
Largest diff. peak and hole	0.442 and -0.196 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 351MMD10. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni	2876 (1)	6816 (1)	5630 (1)	46 (1)
Cl	1399 (1)	6161 (1)	6098 (1)	88 (1)
P (1)	2113 (1)	6363 (1)	4637 (1)	44 (1)
P (2)	3937 (1)	7508 (1)	6491 (1)	46 (1)
O (1)	5095 (1)	8110 (1)	6248 (1)	51 (1)
O (2)	3189 (1)	6681 (1)	4196 (1)	50 (1)
C (1)	5130 (2)	7958 (2)	5577 (1)	41 (1)
C (2)	4152 (2)	7386 (1)	5224 (1)	40 (1)
C (3)	4165 (2)	7256 (2)	4554 (1)	41 (1)
C (4)	5068 (2)	7663 (1)	4228 (1)	40 (1)
C (5)	6027 (2)	8197 (1)	4630 (1)	43 (1)
C (6)	6113 (2)	8364 (1)	5307 (1)	41 (1)
C (7)	5029 (2)	7529 (2)	3483 (1)	47 (1)
C (8)	5263 (3)	6490 (2)	3337 (1)	71 (1)
C (9)	3718 (2)	7850 (2)	3077 (1)	67 (1)
C (10)	6066 (3)	8124 (2)	3244 (1)	75 (1)
C (11)	7216 (2)	8957 (2)	5714 (1)	50 (1)
C (12)	6662 (3)	9831 (2)	5992 (2)	85 (1)
C (13)	7974 (3)	8356 (2)	6280 (1)	87 (1)
C (14)	8181 (2)	9295 (2)	5300 (1)	74 (1)
C (15)	4869 (2)	6818 (2)	7173 (1)	52 (1)
C (16)	5759 (3)	6143 (2)	6897 (1)	76 (1)
C (17)	4002 (3)	6285 (2)	7554 (1)	92 (1)
C (18)	3057 (2)	8411 (2)	6861 (1)	61 (1)
C (19)	3889 (3)	8998 (2)	7395 (1)	90 (1)
C (20)	2312 (3)	9042 (2)	6319 (2)	109 (1)
C (21)	1905 (2)	5113 (2)	4443 (1)	49 (1)
C (22)	3105 (2)	4573 (2)	4784 (1)	74 (1)
C (23)	1560 (2)	4907 (2)	3702 (1)	61 (1)
C (24)	662 (2)	6975 (2)	4206 (1)	53 (1)
C (25)	-568 (2)	6610 (2)	4406 (1)	73 (1)
C (26)	834 (3)	8046 (2)	4324 (1)	75 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 351MMD10.

Ni-C(2)	1.891(2)
Ni-P(2)	2.1380(6)
Ni-P(1)	2.1428(7)
Ni-Cl	2.1859(7)
P(1)-O(2)	1.6434(14)
P(1)-C(21)	1.814(2)
P(1)-C(24)	1.824(2)
P(2)-O(1)	1.6397(15)
P(2)-C(18)	1.826(2)
P(2)-C(15)	1.827(2)
O(1)-C(1)	1.405(2)
O(2)-C(3)	1.400(2)
C(1)-C(6)	1.389(3)
C(1)-C(2)	1.394(3)
C(2)-C(3)	1.393(3)
C(3)-C(4)	1.390(3)
C(4)-C(5)	1.394(3)
C(4)-C(7)	1.536(3)
C(5)-C(6)	1.398(3)
C(6)-C(11)	1.539(3)
C(7)-C(8)	1.528(3)
C(7)-C(10)	1.531(3)
C(7)-C(9)	1.534(3)
C(11)-C(12)	1.522(3)
C(11)-C(14)	1.524(3)
C(11)-C(13)	1.533(3)
C(15)-C(17)	1.513(3)
C(15)-C(16)	1.521(3)
C(18)-C(19)	1.512(3)
C(18)-C(20)	1.520(3)
C(21)-C(22)	1.523(3)
C(21)-C(23)	1.525(3)
C(24)-C(25)	1.521(3)
C(24)-C(26)	1.536(3)
C(2)-Ni-P(2)	82.63(7)
C(2)-Ni-P(1)	82.64(6)
P(2)-Ni-P(1)	164.86(3)
C(2)-Ni-Cl	179.84(7)
P(2)-Ni-Cl	97.35(3)
P(1)-Ni-Cl	97.37(3)
O(2)-P(1)-C(21)	102.19(9)
O(2)-P(1)-C(24)	101.62(10)
C(21)-P(1)-C(24)	107.52(10)
O(2)-P(1)-Ni	105.96(5)
C(21)-P(1)-Ni	120.44(8)
C(24)-P(1)-Ni	116.37(8)
O(1)-P(2)-C(18)	103.33(11)
O(1)-P(2)-C(15)	101.08(9)
C(18)-P(2)-C(15)	106.99(11)
O(1)-P(2)-Ni	106.36(6)
C(18)-P(2)-Ni	116.11(9)
C(15)-P(2)-Ni	120.50(8)
C(1)-O(1)-P(2)	112.56(12)
C(3)-O(2)-P(1)	112.29(12)

C(6)-C(1)-C(2)	124.08(19)
C(6)-C(1)-O(1)	119.63(18)
C(2)-C(1)-O(1)	116.29(18)
C(3)-C(2)-C(1)	116.37(18)
C(3)-C(2)-Ni	121.62(16)
C(1)-C(2)-Ni	122.01(16)
C(4)-C(3)-C(2)	124.22(19)
C(4)-C(3)-O(2)	118.95(18)
C(2)-C(3)-O(2)	116.82(18)
C(3)-C(4)-C(5)	114.80(19)
C(3)-C(4)-C(7)	122.88(19)
C(5)-C(4)-C(7)	122.32(18)
C(4)-C(5)-C(6)	125.59(19)
C(1)-C(6)-C(5)	114.85(19)
C(1)-C(6)-C(11)	123.07(19)
C(5)-C(6)-C(11)	122.09(19)
C(8)-C(7)-C(10)	108.2(2)
C(8)-C(7)-C(9)	109.8(2)
C(10)-C(7)-C(9)	106.3(2)
C(8)-C(7)-C(4)	109.93(18)
C(10)-C(7)-C(4)	111.78(18)
C(9)-C(7)-C(4)	110.74(18)
C(12)-C(11)-C(14)	107.5(2)
C(12)-C(11)-C(13)	110.2(2)
C(14)-C(11)-C(13)	107.1(2)
C(12)-C(11)-C(6)	110.09(19)
C(14)-C(11)-C(6)	112.16(19)
C(13)-C(11)-C(6)	109.72(19)
C(17)-C(15)-C(16)	110.9(2)
C(17)-C(15)-P(2)	112.10(17)
C(16)-C(15)-P(2)	108.96(16)
C(19)-C(18)-C(20)	110.8(2)
C(19)-C(18)-P(2)	114.71(18)
C(20)-C(18)-P(2)	109.55(18)
C(22)-C(21)-C(23)	112.2(2)
C(22)-C(21)-P(1)	109.47(16)
C(23)-C(21)-P(1)	113.64(16)
C(25)-C(24)-C(26)	111.8(2)
C(25)-C(24)-P(1)	112.43(17)
C(26)-C(24)-P(1)	109.19(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 351MMD10.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	43 (1)	60 (1)	38 (1)	-4 (1)	12 (1)	-13 (1)
Cl	76 (1)	130 (1)	64 (1)	-7 (1)	29 (1)	-51 (1)
P (1)	40 (1)	53 (1)	40 (1)	-3 (1)	9 (1)	-10 (1)
P (2)	47 (1)	57 (1)	36 (1)	-5 (1)	12 (1)	-7 (1)
O (1)	55 (1)	62 (1)	37 (1)	-8 (1)	12 (1)	-19 (1)
O (2)	48 (1)	66 (1)	37 (1)	-10 (1)	11 (1)	-20 (1)
C (1)	43 (1)	45 (1)	34 (1)	-1 (1)	7 (1)	-2 (1)
C (2)	38 (1)	45 (1)	39 (1)	0 (1)	10 (1)	-5 (1)
C (3)	40 (1)	43 (1)	40 (1)	-3 (1)	7 (1)	-5 (1)
C (4)	40 (1)	43 (1)	38 (1)	0 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (5)	39 (1)	44 (1)	47 (1)	4 (1)	13 (1)	-4 (1)
C (6)	41 (1)	40 (1)	43 (1)	2 (1)	9 (1)	-3 (1)
C (7)	49 (1)	54 (2)	39 (1)	-1 (1)	14 (1)	-4 (1)
C (8)	92 (2)	70 (2)	58 (2)	-13 (1)	29 (2)	6 (2)
C (9)	69 (2)	88 (2)	41 (2)	1 (1)	8 (1)	6 (2)
C (10)	80 (2)	104 (2)	45 (2)	3 (2)	26 (1)	-24 (2)
C (11)	46 (1)	53 (1)	50 (1)	-1 (1)	7 (1)	-14 (1)
C (12)	84 (2)	70 (2)	105 (2)	-34 (2)	27 (2)	-27 (2)
C (13)	68 (2)	99 (2)	79 (2)	23 (2)	-21 (2)	-28 (2)
C (14)	62 (2)	88 (2)	74 (2)	-7 (2)	14 (2)	-36 (2)
C (15)	55 (2)	58 (2)	42 (1)	-1 (1)	11 (1)	-2 (1)
C (16)	81 (2)	71 (2)	79 (2)	0 (2)	20 (2)	13 (2)
C (17)	85 (2)	122 (3)	72 (2)	38 (2)	26 (2)	1 (2)
C (18)	63 (2)	71 (2)	51 (2)	-8 (1)	16 (1)	8 (1)
C (19)	112 (3)	87 (2)	63 (2)	-26 (2)	-1 (2)	28 (2)
C (20)	123 (3)	104 (3)	85 (2)	-17 (2)	-16 (2)	52 (2)
C (21)	44 (1)	51 (1)	54 (2)	1 (1)	10 (1)	-7 (1)
C (22)	70 (2)	70 (2)	75 (2)	1 (2)	0 (2)	7 (2)
C (23)	56 (2)	62 (2)	64 (2)	-16 (1)	11 (1)	-6 (1)
C (24)	50 (1)	55 (2)	50 (1)	-1 (1)	5 (1)	-5 (1)
C (25)	44 (2)	80 (2)	94 (2)	8 (2)	10 (2)	1 (1)
C (26)	78 (2)	55 (2)	90 (2)	7 (2)	11 (2)	3 (2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 351MMD10.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	6665	8464	4431	51
H(8A)	6102	6300	3576	107
H(8B)	5228	6410	2871	107
H(8C)	4607	6106	3472	107
H(9A)	3039	7458	3182	100
H(9B)	3731	7796	2613	100
H(9C)	3562	8497	3181	100
H(10A)	5931	8781	3327	112
H(10B)	6007	8028	2777	112
H(10C)	6911	7935	3476	112
H(12A)	6061	9640	6263	127
H(12B)	6221	10216	5633	127
H(12C)	7354	10189	6253	127
H(13A)	8671	8724	6528	130
H(13B)	8322	7809	6099	130
H(13C)	7404	8158	6566	130
H(14A)	7745	9695	4949	111
H(14B)	8543	8758	5114	111
H(14C)	8864	9645	5575	111
H(15)	5410	7256	7478	62
H(16A)	6271	5791	7254	114
H(16B)	6322	6497	6672	114
H(16C)	5247	5713	6592	114
H(17A)	3396	5906	7253	137
H(17B)	3536	6729	7774	137
H(17C)	4522	5884	7877	137
H(18)	2415	8082	7066	74
H(19A)	4581	9285	7222	135
H(19B)	4246	8598	7763	135
H(19C)	3367	9483	7540	135
H(20A)	1767	9467	6507	164
H(20B)	1784	8657	5987	164
H(20C)	2913	9401	6121	164
H(21)	1177	4891	4637	59
H(22A)	2966	3906	4711	110
H(22B)	3265	4702	5250	110
H(22C)	3840	4769	4604	110
H(23A)	2216	5166	3488	91
H(23B)	736	5189	3519	91
H(23C)	1510	4234	3633	91
H(24)	586	6860	3730	63
H(25A)	-496	6679	4876	110
H(25B)	-686	5954	4288	110
H(25C)	-1300	6967	4180	110
H(26A)	106	8374	4067	113
H(26B)	1617	8251	4191	113
H(26C)	886	8180	4785	113

Compuesto [NiCl(C₆H(3,5-Bu^t₂){2,6-(OPBu^t₂)₂)] (6)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 155MMD11.

Identification code	155mmd11
Empirical formula	C30 H55 Cl Ni O2 P2
Formula weight	603.84
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/m
Unit cell dimensions	a = 11.4428(12) Å alpha = 90 deg. b = 12.9266(14) Å beta = 107.543(2) deg. c = 11.9873(13) Å gamma = 90 deg.
Volume	1690.7(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.770 mm ⁻¹
F(000)	652
Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.13 mm
Theta range for data collection	1.78 to 25.35 deg.
Index ranges	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -14<=l<=14
Reflections collected	14105
Independent reflections	3244 [R(int) = 0.0417]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3244 / 234 / 270
Goodness-of-fit on F ²	0.957
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0893
R indices (all data)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.0932
Largest diff. peak and hole	0.405 and -0.232 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 155MMD11. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni (1)	7221 (1)	2500	6171 (1)	39 (1)
Cl (1)	5300 (1)	2500	6168 (1)	78 (1)
P (1)	8043 (1)	2500	8051 (1)	36 (1)
P (2)	6892 (1)	2500	4290 (1)	45 (1)
O (1)	9532 (2)	2500	8270 (2)	38 (1)
O (2)	8248 (2)	2500	4101 (2)	45 (1)
C (1)	9848 (3)	2500	7228 (3)	35 (1)
C (2)	8881 (3)	2500	6186 (3)	34 (1)
C (3)	9206 (3)	2500	5155 (3)	41 (1)
C (5)	11307 (3)	2500	6208 (3)	54 (1)
C (6)	11082 (3)	2500	7282 (3)	40 (1)
C (7)	12141 (3)	2500	8431 (3)	45 (1)
C (8)	13385 (3)	2500	8230 (4)	89 (2)
C (9)	12066 (3)	1541 (3)	9145 (3)	87 (1)
C (4)	10407 (3)	2500	5119 (3)	53 (1)
C (10)	10726 (12)	2254 (16)	3971 (8)	62 (3)
C (11)	12121 (12)	2031 (16)	4218 (15)	65 (4)
C (12)	10010 (20)	1320 (20)	3300 (20)	68 (5)
C (13)	10430 (20)	3230 (20)	3227 (18)	71 (4)
C (10A)	10729 (12)	2313 (18)	3961 (8)	62 (3)
C (11A)	12132 (11)	2410 (40)	4146 (15)	67 (5)
C (12A)	10310 (20)	1240 (20)	3420 (16)	64 (4)
C (13A)	10100 (20)	3170 (20)	3125 (13)	68 (4)
C (14)	7868 (2)	1296 (2)	8832 (2)	45 (1)
C (15)	8774 (3)	1218 (2)	10061 (2)	69 (1)
C (16)	6564 (2)	1170 (3)	8898 (3)	75 (1)
C (17)	8133 (3)	420 (2)	8080 (3)	73 (1)
C (18)	6232 (3)	1301 (3)	3514 (3)	89 (1)
C (19)	6509 (13)	1194 (15)	2333 (7)	85 (3)
C (20)	6660 (15)	386 (7)	4290 (10)	129 (3)
C (21)	4807 (5)	1466 (13)	3244 (12)	132 (4)
C (19A)	6165 (13)	1198 (16)	2209 (6)	91 (3)
C (20A)	7256 (11)	498 (7)	4208 (9)	105 (3)
C (21A)	5018 (11)	899 (14)	3688 (14)	151 (4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 155MMD11.

Ni (1)-C (2)	1.894 (3)
Ni (1)-P (1)	2.1650 (9)
Ni (1)-P (2)	2.1702 (10)
Ni (1)-Cl (1)	2.1971 (10)
P (1)-O (1)	1.645 (2)
P (1)-C (14) #1	1.858 (2)
P (1)-C (14)	1.858 (2)
P (2)-O (2)	1.634 (2)
P (2)-C (18)	1.848 (3)
P (2)-C (18) #1	1.848 (3)
O (1)-C (1)	1.401 (3)
O (2)-C (3)	1.401 (4)
C (1)-C (6)	1.395 (4)
C (1)-C (2)	1.397 (4)
C (2)-C (3)	1.394 (4)
C (3)-C (4)	1.389 (4)
C (5)-C (6)	1.387 (4)
C (5)-C (4)	1.397 (5)
C (6)-C (7)	1.536 (4)
C (7)-C (8)	1.514 (5)
C (7)-C (9) #1	1.523 (3)
C (7)-C (9)	1.523 (3)
C (4)-C (10A) #1	1.558 (8)
C (4)-C (10A)	1.558 (8)
C (4)-C (10) #1	1.559 (8)
C (4)-C (10)	1.559 (8)
C (10)-C (13)	1.518 (12)
C (10)-C (12)	1.542 (12)
C (10)-C (11)	1.560 (8)
C (10A)-C (13A)	1.518 (12)
C (10A)-C (12A)	1.541 (12)
C (10A)-C (11A)	1.559 (8)
C (14)-C (16)	1.526 (3)
C (14)-C (15)	1.528 (3)
C (14)-C (17)	1.534 (4)
C (18)-C (20)	1.493 (6)
C (18)-C (19)	1.548 (6)
C (18)-C (19A)	1.549 (7)
C (18)-C (21A)	1.554 (6)
C (18)-C (21)	1.578 (6)
C (18)-C (20A)	1.598 (7)
C (2)-Ni (1)-P (1)	82.53 (10)
C (2)-Ni (1)-P (2)	82.50 (10)
P (1)-Ni (1)-P (2)	165.03 (4)
C (2)-Ni (1)-Cl (1)	179.55 (10)
P (1)-Ni (1)-Cl (1)	97.02 (4)
P (2)-Ni (1)-Cl (1)	97.95 (4)
O (1)-P (1)-C (14) #1	100.57 (9)
O (1)-P (1)-C (14)	100.57 (9)
C (14) #1-P (1)-C (14)	113.79 (16)
O (1)-P (1)-Ni (1)	105.69 (8)
C (14) #1-P (1)-Ni (1)	116.46 (8)
C (14)-P (1)-Ni (1)	116.47 (8)
O (2)-P (2)-C (18)	101.04 (11)

O(2)-P(2)-C(18)#1	101.04(11)
C(18)-P(2)-C(18)#1	114.0(2)
O(2)-P(2)-Ni(1)	105.65(8)
C(18)-P(2)-Ni(1)	116.06(11)
C(18)#1-P(2)-Ni(1)	116.06(11)
C(1)-O(1)-P(1)	113.00(18)
C(3)-O(2)-P(2)	113.09(19)
C(6)-C(1)-C(2)	124.1(3)
C(6)-C(1)-O(1)	119.2(3)
C(2)-C(1)-O(1)	116.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	116.2(3)
C(3)-C(2)-Ni(1)	121.7(2)
C(1)-C(2)-Ni(1)	122.1(2)
C(4)-C(3)-C(2)	124.0(3)
C(4)-C(3)-O(2)	119.0(3)
C(2)-C(3)-O(2)	117.0(3)
C(6)-C(5)-C(4)	125.2(3)
C(5)-C(6)-C(1)	115.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.1(3)
C(1)-C(6)-C(7)	123.8(3)
C(8)-C(7)-C(9)#1	107.7(2)
C(8)-C(7)-C(9)	107.7(2)
C(9)#1-C(7)-C(9)	108.9(4)
C(8)-C(7)-C(6)	112.5(3)
C(9)#1-C(7)-C(6)	109.94(19)
C(9)-C(7)-C(6)	109.94(19)
C(3)-C(4)-C(5)	115.4(3)
C(3)-C(4)-C(10A)#1	122.0(6)
C(5)-C(4)-C(10A)#1	121.8(5)
C(3)-C(4)-C(10A)	122.0(6)
C(5)-C(4)-C(10A)	121.8(5)
C(10A)#1-C(4)-C(10A)	17.8(17)
C(3)-C(4)-C(10)#1	121.7(6)
C(5)-C(4)-C(10)#1	121.5(5)
C(10A)#1-C(4)-C(10)#1	2.9(15)
C(10A)-C(4)-C(10)#1	20.7(7)
C(3)-C(4)-C(10)	121.7(6)
C(5)-C(4)-C(10)	121.5(5)
C(10A)#1-C(4)-C(10)	20.7(7)
C(10A)-C(4)-C(10)	2.9(15)
C(10)#1-C(4)-C(10)	23.5(16)
C(13)-C(10)-C(12)	110.5(7)
C(13)-C(10)-C(4)	106.3(8)
C(12)-C(10)-C(4)	112.9(8)
C(13)-C(10)-C(11)	107.2(8)
C(12)-C(10)-C(11)	108.1(8)
C(4)-C(10)-C(11)	111.6(6)
C(13A)-C(10A)-C(12A)	110.6(7)
C(13A)-C(10A)-C(4)	106.6(8)
C(12A)-C(10A)-C(4)	112.9(7)
C(13A)-C(10A)-C(11A)	107.0(9)
C(12A)-C(10A)-C(11A)	107.9(9)
C(4)-C(10A)-C(11A)	111.7(6)
C(16)-C(14)-C(15)	109.5(2)
C(16)-C(14)-C(17)	108.8(2)
C(15)-C(14)-C(17)	108.7(2)
C(16)-C(14)-P(1)	111.75(18)
C(15)-C(14)-P(1)	113.34(18)

C (17) -C (14) -P (1)	104.56 (17)
C (20) -C (18) -C (19)	112.3 (6)
C (20) -C (18) -C (19A)	117.9 (11)
C (19) -C (18) -C (19A)	14.0 (9)
C (20) -C (18) -C (21A)	77.9 (5)
C (19) -C (18) -C (21A)	122.1 (9)
C (19A) -C (18) -C (21A)	109.4 (6)
C (20) -C (18) -C (21)	111.1 (4)
C (19) -C (18) -C (21)	107.9 (5)
C (19A) -C (18) -C (21)	94.1 (7)
C (21A) -C (18) -C (21)	33.2 (5)
C (20) -C (18) -C (20A)	27.1 (4)
C (19) -C (18) -C (20A)	95.6 (7)
C (19A) -C (18) -C (20A)	105.9 (5)
C (21A) -C (18) -C (20A)	105.0 (5)
C (21) -C (18) -C (20A)	138.1 (5)
C (20) -C (18) -P (2)	110.1 (5)
C (19) -C (18) -P (2)	111.7 (7)
C (19A) -C (18) -P (2)	117.9 (8)
C (21A) -C (18) -P (2)	117.3 (6)
C (21) -C (18) -P (2)	103.3 (5)
C (20A) -C (18) -P (2)	99.1 (4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 x, -y+1/2, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 155MMD11.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	27 (1)	59 (1)	31 (1)	0	9 (1)	0
Cl (1)	31 (1)	153 (1)	50 (1)	0	14 (1)	0
P (1)	30 (1)	48 (1)	31 (1)	0	11 (1)	0
P (2)	30 (1)	73 (1)	31 (1)	0	8 (1)	0
O (1)	30 (1)	56 (1)	26 (1)	0	7 (1)	0
O (2)	30 (1)	74 (2)	29 (1)	0	7 (1)	0
C (1)	32 (2)	41 (2)	34 (2)	0	11 (1)	0
C (2)	28 (2)	42 (2)	32 (2)	0	9 (1)	0
C (3)	31 (2)	56 (2)	35 (2)	0	7 (2)	0
C (5)	30 (2)	91 (3)	43 (2)	0	14 (2)	0
C (6)	30 (2)	54 (2)	34 (2)	0	10 (1)	0
C (7)	31 (2)	65 (2)	36 (2)	0	7 (2)	0
C (8)	35 (2)	172 (5)	55 (3)	0	8 (2)	0
C (9)	59 (2)	109 (3)	80 (2)	36 (2)	0 (2)	8 (2)
C (4)	31 (2)	94 (3)	35 (2)	0	14 (2)	0
C (10)	37 (4)	112 (7)	41 (4)	-1 (4)	17 (4)	8 (4)
C (11)	39 (4)	119 (12)	48 (7)	8 (7)	31 (4)	-2 (6)
C (12)	42 (8)	117 (9)	45 (7)	-16 (6)	11 (7)	17 (7)
C (13)	35 (9)	131 (9)	51 (7)	16 (7)	19 (6)	0 (7)
C (10A)	36 (4)	112 (7)	41 (4)	0 (4)	17 (3)	9 (5)
C (11A)	39 (4)	120 (13)	50 (6)	0 (11)	22 (4)	5 (7)
C (12A)	31 (8)	120 (8)	46 (7)	-14 (6)	18 (6)	16 (6)
C (13A)	41 (8)	126 (9)	46 (6)	15 (6)	25 (6)	4 (7)
C (14)	45 (1)	51 (2)	40 (1)	6 (1)	14 (1)	-4 (1)
C (15)	76 (2)	75 (2)	49 (2)	20 (2)	7 (2)	-8 (2)
C (16)	55 (2)	87 (2)	89 (2)	24 (2)	31 (2)	-9 (2)
C (17)	98 (2)	53 (2)	73 (2)	0 (2)	32 (2)	-2 (2)
C (18)	84 (2)	128 (3)	62 (2)	-46 (2)	34 (2)	-58 (2)
C (19)	66 (6)	138 (7)	45 (3)	-40 (4)	7 (3)	-27 (6)
C (20)	206 (9)	93 (5)	105 (5)	-25 (4)	73 (6)	-100 (5)
C (21)	89 (4)	208 (11)	120 (8)	-86 (6)	63 (4)	-107 (4)
C (19A)	63 (7)	149 (8)	62 (4)	-35 (5)	20 (4)	-21 (6)
C (20A)	194 (7)	56 (5)	70 (4)	-14 (3)	48 (5)	-68 (5)
C (21A)	161 (6)	187 (11)	136 (9)	-63 (8)	92 (6)	-139 (6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 155MMD11.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	12121	2500	6212	65
H(8)	14002	2500	8971	106
H(8A)	13505	1868	7714	106
H(9A)	12767	1516	9830	131
H(9B)	12050	934	8680	131
H(9C)	11332	1569	9376	131
H(11A)	12333	1405	4665	97
H(11B)	12588	2596	4652	97
H(11C)	12300	1955	3490	97
H(12A)	10193	718	3787	102
H(12B)	10233	1207	2602	102
H(12C)	9143	1462	3095	102
H(13A)	10839	3807	3677	107
H(13B)	9564	3340	2981	107
H(13C)	10711	3144	2552	107
H(11D)	12569	1947	4751	101
H(11E)	12389	3111	4370	101
H(11F)	12304	2248	3431	101
H(12D)	10659	714	3986	96
H(12E)	10590	1147	2746	96
H(12F)	9437	1201	3192	96
H(13D)	10400	3828	3461	103
H(13E)	9235	3130	2989	103
H(13F)	10283	3086	2397	103
H(15A)	8773	525	10348	104
H(15B)	8537	1690	10573	104
H(15C)	9582	1390	10035	104
H(16A)	5990	1289	8139	113
H(16B)	6422	1661	9444	113
H(16C)	6458	482	9151	113
H(17A)	8070	-234	8437	110
H(17B)	8946	500	8019	110
H(17C)	7550	446	7313	110
H(19A)	6204	1791	1858	128
H(19B)	6117	585	1935	128
H(19C)	7378	1141	2473	128
H(20A)	6441	472	4997	193
H(20B)	7534	325	4477	193
H(20C)	6280	-229	3894	193
H(21A)	4551	2045	2727	198
H(21B)	4621	1597	3961	198
H(21C)	4382	855	2880	198
H(19D)	6944	1379	2115	137
H(19E)	5545	1654	1746	137
H(19F)	5966	497	1958	137
H(20D)	7306	503	5021	157
H(20E)	8035	693	4123	157
H(20F)	7043	-184	3895	157
H(21D)	5073	933	4503	226
H(21E)	4883	196	3423	226
H(21F)	4348	1321	3246	226